



ΕΘΝΙΚΟ ΜΕΤΣΟΒΙΟ ΠΟΛΥΤΕΧΝΕΙΟ
ΣΧΟΛΗ ΧΗΜΙΚΩΝ ΜΗΧΑΝΙΚΩΝ
ΤΟΜΕΑΣ ΧΗΜΙΚΩΝ ΕΠΙΣΤΗΜΩΝ
ΕΡΓΑΣΤΗΡΙΟ ΑΝΟΡΓΑΝΗΣ ΚΑΙ ΑΝΑΛΥΤΙΚΗΣ ΧΗΜΕΙΑΣ

ΔΙΔΑΚΤΟΡΙΚΗ ΔΙΑΤΡΙΒΗ

**ΕΠΙΔΡΑΣΗ ΤΩΝ ΚΥΡΙΩΝ ΣΥΣΤΑΤΙΚΩΝ
ΣΥΝΘΕΤΩΝ ΤΣΙΜΕΝΤΩΝ ΣΤΗ
ΣΥΜΠΕΡΙΦΟΡΑ ΤΟΥΣ ΣΕ ΥΨΗΛΕΣ
ΘΕΡΜΟΚΡΑΣΙΕΣ**

ΒΑΣΙΛΕΙΟΣ Κ. ΜΠΕΝΕΚΗΣ

ΔΙΠΛ. ΧΗΜΙΚΟΣ ΜΗΧΑΝΙΚΟΣ Ε.Μ.Π.

ΑΘΗΝΑ 2013



ΕΘΝΙΚΟ ΜΕΤΣΟΒΙΟ ΠΟΛΥΤΕΧΝΕΙΟ
ΣΧΟΛΗ ΧΗΜΙΚΩΝ ΜΗΧΑΝΙΚΩΝ
ΤΟΜΕΑΣ ΧΗΜΙΚΩΝ ΕΠΙΣΤΗΜΩΝ
ΕΡΓΑΣΤΗΡΙΟ ΑΝΟΡΓΑΝΗΣ ΚΑΙ ΑΝΑΛΥΤΙΚΗΣ ΧΗΜΕΙΑΣ

ΔΙΔΑΚΤΟΡΙΚΗ ΔΙΑΤΡΙΒΗ

**ΕΠΙΔΡΑΣΗ ΤΩΝ ΚΥΡΙΩΝ ΣΥΣΤΑΤΙΚΩΝ
ΣΥΝΘΕΤΩΝ ΤΣΙΜΕΝΤΩΝ ΣΤΗ
ΣΥΜΠΕΡΙΦΟΡΑ ΤΟΥΣ ΣΕ ΥΨΗΛΕΣ
ΘΕΡΜΟΚΡΑΣΙΕΣ**

ΒΑΣΙΛΕΙΟΣ Κ. ΜΠΕΝΕΚΗΣ

ΔΙΠΛ. ΧΗΜΙΚΟΣ ΜΗΧΑΝΙΚΟΣ Ε.Μ.Π.

ΑΘΗΝΑ 2013

Στην Κέλλο

ΣΥΜΒΟΥΛΕΥΤΙΚΗ ΕΠΙΤΡΟΠΗ

Γ. Κακάλη, Αν. Καθ. ΕΜΠ, Σχολή Χημ. Μηχ.

Σ. Τσιβιλής, Καθ. ΕΜΠ, Σχολή Χημ. Μηχ.

Σ. Τσίμας, Καθ. ΕΜΠ, Σχολή Χημ. Μηχ.

ΕΞΕΤΑΣΤΙΚΗ ΕΠΙΤΡΟΠΗ

Γ. Μπατής, Καθ. ΕΜΠ, Σχολή Χημ. Μηχ.

Θ. Περράκη, Καθ. ΕΜΠ, Μ. Μ. -Μ.

Κ. Τσακαλάκης, Καθ. ΕΜΠ, Μ. Μ. -Μ.

Σ. Τσιβιλής, Καθ. ΕΜΠ, Σχολή Χημ. Μηχ.

Σ. Τσίμας, Καθ. ΕΜΠ, Σχολή Χημ. Μηχ.

Γ. Κακάλη, Αν. Καθ. ΕΜΠ, Σχολή Χημ. Μηχ.

Ε. Μπαδογιάννης, Λέκτορας ΕΜΠ, Σχολή Πολ. Μηχ.

«Η έγκριση της διδακτορικής διατριβής από την Ανωτάτη Σχολή Χημικών Μηχανικών του Ε. Μ. Πολυτεχνείου δεν υποδηλώνει αποδοχή των γνώμων του συγγραφέα. (Ν.5343/1932, Άρθρο 202)»

ΠΡΟΛΟΓΟΣ

Η παρούσα διδακτορική διατριβή, αντικείμενο της οποίας είναι η επίδραση των κύριων συστατικών σύνθετων τσιμέντων στη συμπεριφορά τους σε υψηλές θερμοκρασίες, πραγματοποιήθηκε στο Εργαστήριο Ανόργανης και Αναλυτικής Χημείας της Σχολής Χημικών Μηχανικών του Εθνικού Μετσόβιου Πολυτεχνείου, από τον Μάρτιο του 2003 έως τον Φεβρουάριο του 2013.

Με την ολοκλήρωσή της νιώθω την ανάγκη να εκφράσω τις ευχαριστίες μου σε όλους όσους συνέβαλαν και βοήθησαν σε αυτή.

Καταρχήν, θα ήθελα να ευχαριστήσω ιδιαίτερα την επιβλέπουσα Αν. Καθηγήτρια κα. Γλυκερία Κακάλη για την ανάθεση του θέματος, την εποπτεία της έρευνας, την αμέριστη συμπαράσταση, την εμπιστοσύνη και την αγαστή συνεργασία καθ' όλη τη διάρκεια της εκπόνησης της διατριβής.

Ιδιαίτερες ευχαριστίες οφείλω στα μέλη της συμβουλευτικής επιτροπής Καθηγητή ΕΜΠ Σωτήριο Τσιβιλίη και Καθηγητή ΕΜΠ Σταμάτιο Τσίμα που με τις πολύτιμες παρατηρήσεις τους και τις πολύπλευρες γνώσεις τους διευκόλυναν την ολοκλήρωση της παρούσας διατριβής. Επιπροσθέτως, ευχαριστώ τους Καθηγητές ΕΜΠ Γεώργιο Μπατή, Θεοδώρα Περράκη, Κωνσταντίνο Τσακαλάκη, και τον Λέκτορα ΕΜΠ Ευστράτιο Μπαδογιάννη για την τιμή που μου έκαναν να αποτελέσουν μέλη της εξεταστικής επιτροπής.

Εν συνεχεία ευχαριστώ την TITAN A.E. και το προσωπικό της για τη σημαντική βοήθεια που προσέφεραν στα πρώτα στάδια της παρούσας εργασίας.

Επιπλέον, ευχαριστώ ιδιαίτερα όλους τους συνεργάτες του εργαστηρίου Ανόργανης και Αναλυτικής Χημείας για την εποικοδομητική συνεργασία όλα αυτά τα χρόνια, όπως και φοιτητές προπτυχιακούς και μεταπτυχιακούς που βοήθησαν σημαντικά σε διάφορες περιόδους της διατριβής κατά τη διάρκεια των πειραμάτων της.

Από βάθους καρδιάς οφείλω να ευχαριστήσω ιδιαιτέρως την Υ.Δ. Καλλιόπη Χατζηζαχαριά για την ανιδιοτελή αγάπη της και τη συνεχή βοήθειά της σε όλη τη διάρκεια της εκπόνησης της διατριβής. Τέλος ένα πολύ μεγάλο ευχαριστώ στην οικογένειά μου για την αγάπη και την ηθική και όχι μόνο στήριξή της.

ΠΕΡΙΛΗΨΗ

Τις τελευταίες δεκαετίες παρατηρείται μια συνεχώς αυξανόμενη τάση για τη χρησιμοποίηση και άλλων υλικών στην παραγωγή τσιμέντου, εκτός από τα βασικά στοιχεία του, το κλίνκερ και το γύψο, καθώς τα σύνθετα τσιμέντα παρουσιάζουν αναμφισβήτητα βελτιωμένες ιδιότητες. Το Ευρωπαϊκό Πρότυπο EN 197-1 (2000) ορίζει ως σύνθετα τσιμέντα, τα τσιμέντα Τύπου II τα οποία μπορεί να περιέχουν διάφορα πρόσθετα υλικά σε συγκεντρώσεις 6% έως 35%, όπως ποζολάνες, ιπτάμενη τέφρα, σκωρία υψικαμίνου και ασβεστόλιθος. Ένα θέμα που προέκυψε, κυρίως μετά την εκδήλωση μεγάλων πυρκαγιών σε κτίρια και τούνελ, είναι κατά πόσο τα σύνθετα τσιμέντα παρουσιάζουν βελτιωμένη ανθεκτικότητα σε ακραίες θερμικές καταστάσεις, όπου λαμβάνουν χώρα φυσικοχημικές μεταβολές με αποτέλεσμα την εμφάνιση ρωγμών και την μερική ή ολική καταστροφή του υλικού.

Το μέχρι τώρα δημοσιευμένο έργο ασχολείται κυρίως με την επίδραση της υψηλής θερμοκρασίας στη συμπεριφορά του σκυροδέματος που αφορά κυρίως σε αμιγή τσιμέντα. Ωστόσο η μελέτη της συμπεριφοράς και ανθεκτικότητας του σκυροδέματος σε συνθήκες πυρκαγιάς απαιτεί την πλήρη γνώση της συμπεριφοράς κάθε συστατικού του σε υψηλή θερμοκρασία. Στην παρούσα διατριβή εξετάζεται η συμπεριφορά των σύνθετων τσιμέντων και των αντίστοιχων κονιαμάτων κατά την έκθεση τους σε θερμοκρασίες μέχρι 1000°C. Ως κύρια συστατικά χρησιμοποιούνται ιπτάμενη τέφρα, φυσική ποζολάνη, ασβεστόλιθος, σκωρία υψικαμίνου και μετακαολίνης. Αρχικά γίνεται καταγραφή των χημικών και ορυκτολογικών μεταβολών που προκαλούνται στις πάστες τσιμέντου, καθώς και των μεταβολών στη μικροδομή, για τις οποίες υπάρχει σχετικά περιορισμένη βιβλιογραφία. Στη συνέχεια εξετάζεται η συμπεριφορά κονιαμάτων με ασβεστολιθική και πυριτική άμμο σε υψηλή θερμοκρασία. Στόχος της διατριβής είναι να διερευνηθεί η επίδραση των κυρίων συστατικών και του είδους της άμμου στη θερμική ανθεκτικότητα συνθέτων τσιμέντων και κονιαμάτων.

Η πειραματική διαδικασία περιλαμβάνει εκτός από την επιλογή των πρώτων υλών, την παρασκευή σύνθετων τσιμέντων και δοκιμίων παστών και κονιαμάτων, τη συντήρησή τους και τη θερμική κατεργασία τους σε μια σειρά από διαφορετικές θερμοκρασίες. Με το πέρας της θερμικής καταπόνησης μετρώνται οι αντοχές σε θλίψη, η απώλεια μάζας, (με ζύγιση και θερμοζυγό TG-SDTA), η ταχύτητα υπερήχων, ταυτοποιούνται οι χημικές ενώσεις με ακτινανάλυση XRD

και συλλέγονται πληροφορίες για τη δομή των δοκιμίων και φυσικοχημικών μεταβολών τους με ηλεκτρονικό μικροσκόπιο SEM. Τέλος, έλαβαν χώρα η οπτική επιθεώρηση των δοκιμίων και η ποροσιμετρία αζώτου με την οποία υπολογίστηκε το μέγεθος των πόρων.

Από την παραπάνω έρευνα αποδείχθηκε ότι οι φυσικοχημικές μεταβολές κατά τη θερμική κατεργασία παστών συνθέτων τσιμέντων, εξαρτώνται άμεσα από τον τύπο των άλλων κύριων συστατικών που έχουν προστεθεί στο τσιμέντο Portland. Αρχικά, κατά το στάδιο της απομάκρυνσης του χημικά συνδεδεμένου νερού (100-600°C), καταγράφεται σημαντική απώλεια βάρους, αύξηση του πορώδους και δημιουργία μικρορωγμών. Σε υψηλότερες θερμοκρασίες καταγράφεται σχηματισμός νέων ανύδρων φάσεων, το είδος των οποίων εξαρτάται από τη χημική σύσταση των πρόσθετων. Ο γελενίτης ($\text{Ca}_2\text{Al}_2\text{SiO}_7$) είναι η κύρια φάση στα δείγματα με μετακαολίνη, ο οποίος έχει υψηλό ποσοστό SiO_2 και Al_2O_3 . Η μεγαλύτερη απώλεια βάρους στις πάστες των συνθέτων τσιμέντων καταγράφεται μέχρι τους 600°C αλλά η μεγαλύτερη φθορά παρατηρείται μετά τους 600°C και σχετίζεται με την υψηλή περιεκτικότητα σε ελεύθερο CaO το οποίο μετατρέπεται σε Ca(OH)_2 κατά τη διάρκεια της ψύξης.

Σημειώνεται ότι τα τσιμέντα που περιέχουν ποζολανικά υλικά παρουσιάζουν καλύτερη συνεκτικότητα μετά τη θερμική κατεργασία. Επίσης, τα δοκίμια κονιαμάτων παρουσιάζουν καλύτερη συμπεριφορά από τις αντίστοιχες πάστες, με μικρότερη απώλεια βάρους μέχρι τους 600°C λόγω της μικρής συμμετοχής του τσιμέντου στη σύνθεση των κονιαμάτων. Τέλος, παρατηρείται ότι η προσθήκη ποζολανικών κύριων συστατικών βελτιώνει την ανθεκτικότητα των κονιαμάτων, καθώς τα δοκίμια διατηρούν το 38-47% των αρχικών τους αντοχών στους 600°C. Την καλύτερη συμπεριφορά παρουσιάζει το τσιμέντο με μετακαολίνη, ενώ τη χειρότερη το ασβεστολιθικό.

ABSTRACT

In the recent decades a growing trend has been observed in cement production in the use of other materials, apart from clinker and gypsum, and composite cements undoubtedly improve their properties. The European standard EN 197-1 (2000) defines as composite cements, cements Type II which may contain various additives at concentrations of 6% to 35%, such as pozzolanic materials, fly ash, blast furnace slag and limestone. An issue that arose, especially after the outbreak of extensive fires in buildings and tunnels, is whether the composite cements exhibit improved durability under extreme thermal conditions, where physicochemical changes occur resulting in cracking and partial or total destruction.

The published work so far mainly focuses on the effect of high temperature on the behavior of concrete mainly in ordinary cement. However, the study of the behavior and durability of concrete under fire conditions requires complete knowledge of the behavior of each component at high temperature. This thesis examines the behavior of composite cements and mortars after their exposure to temperatures up to 1000°C. The main components used were fly ash, natural pozzolanas, limestone, blast furnace slag and metakaolin. Initially chemical and mineralogical changes caused in cement pastes are identified, as well as changes in the microstructure. Then the behavior of mortars with limestone and blast furnace slag at high temperature is examined. The aim of this study is to investigate the influence of the main ingredients and the type of sand on the thermal resistance of composite cements and mortars.

The experimental procedure involves apart from the selection of raw materials, the manufacture of blended cement pastes and mortar specimens, maintenance and heat treatment in a range of different temperatures. The results include measurements of compressive strength, mass loss calculations (TG-SDTA), ultrasonic pulse velocity measurements for the identification of chemical compounds with XRD, Scan Electron Microscopy (SEM) measurements for mineralogical information on the structure of the specimens and their physicochemical changes. Finally, visual inspection of samples took place and N₂ porosimetry was used to calculate the pore size.

The above research revealed that the physicochemical changes during the heat treatment of the composite cement pastes are directly dependent on the type

of the other main components that have been added to the Portland cement. Specifically, during the removal of chemically bound water (100-600°C), significant weight loss, increased porosity and microcracks were observed. At higher temperatures the formation of new anhydrous phases was recorded. The gehlenite ($\text{Ca}_2\text{Al}_2\text{SiO}_7$) is the main phase in the specimens with metakaolin which has the highest content of SiO_2 and Al_2O_3 . The greater weight loss in the composite cement pastes was recorded up to 600°C but the greatest external cracking was observed after 600°C and is associated with the high content of free CaO which is converted to $\text{Ca}(\text{OH})_2$ during the cooling process. It is noted that cements containing pozzolanic materials show better consistency after the heat treatment. Also, the mortar specimens exhibit better behavior from the respective pastes, with less weight loss up to 600°C due to the small contribution of cement in the composition of the mortar. Finally it is observed that the addition of pozzolanic main components improves the durability of the cement mortars, which maintain their initial strength at 38-47% at 600°C. The best behavior showed the cement with metakaolin, while the worst the one with limestone.

ΠΕΡΙΕΧΟΜΕΝΑ

ΕΥΡΕΤΗΡΙΟ ΣΧΗΜΑΤΩΝ.....	V
ΕΥΡΕΤΗΡΙΟ ΠΙΝΑΚΩΝ.....	XI
1 Σύνθετα Τσιμέντα Portland.....	1
1.1 Εισαγωγή.....	1
1.2 Προτυποποίηση Τσιμέντου.....	3
1.2.1 Ευρωπαϊκό Πρότυπο EN 197-1.....	3
1.3 Σύσταση του Τσιμέντου.....	4
1.3.1 Κύρια συστατικά.....	4
1.3.2 Δευτερεύοντα συστατικά.....	5
1.3.3 Θεικό ασβέστιο.....	5
1.3.4 Πρόσθετα.....	5
1.3.5 Κωδικοποίηση του τσιμέντου.....	6
1.3.6 Μηχανικές, Φυσικές και Χημικές Προδιαγραφές.....	10
1.4 Παραγωγή Σύνθετων Τσιμέντων.....	11
1.4.1 Σύνθετα Τσιμέντα με Βιομηχανικά Παραπροϊόντα.....	11
1.4.2 Ποζολανικά υλικά.....	13
1.4.3 Ιπτάμενη τέφρα (Fly ash).....	15
1.4.4 Σκωρία υψικαμίνων (Ground granulated blastfurnace slag).....	19
1.4.5 Μετακαολίνης (Metakaolin).....	21
1.4.6 Ασβεστολιθικά τσιμέντα (Limestone cements).....	25
1.5 Χαρακτηριστικές Ιδιότητες (Παστών και Κονιαμάτων) Τσιμέντου και Σκυροδέματος.....	26
1.5.1 Αντοχή.....	26
1.5.2 Πορώδες.....	27
1.5.3 Διαπερατότητα.....	30
1.5.4 Ανθεκτικότητα.....	30
1.6 Επίδραση της Θερμοκρασίας στα Επιμέρους Υλικά.....	31
1.6.1 Επίδραση της θερμοκρασίας στο τσιμέντο.....	31
1.6.2 Επίδραση της θερμοκρασίας στα αδρανή.....	31
2 Βιβλιογραφική Ανασκόπηση.....	33
3 Τοποθέτηση του Προβλήματος.....	47
4 Πειραματική Διαδικασία.....	49
4.1 Εισαγωγή.....	49
4.2 Πρώτες Ύλες.....	51

4.3	Παρασκευή Τσιμέντων	54
4.4	Παρασκευή Παστών.....	56
4.5	Παρασκευή Κονιαμάτων.....	57
4.6	Θερμική Κατεργασία	58
4.7	Μετρήσεις	60
4.7.1	Οπτική επιθεώρηση	60
4.7.2	Καταγραφή αντιδράσεων κατά την έψηση	60
4.7.3	Μετρήσεις μάζας.....	61
4.7.4	Μετρήσεις ταχύτητας υπερήχων	62
4.7.5	Μετρήσεις αντοχών.....	62
4.7.6	Ορυκτολογική ανάλυση με περίθλαση ακτίνων Χ (XRD).....	63
4.7.7	Εξέταση μικροδομής με ηλεκτρονικό μικροσκόπιο σάρωσης (SEM) ..	64
4.7.8	Ποροσιμετρία αζώτου (N ₂)	65
5	Αποτελέσματα - Συζήτηση Αποτελεσμάτων	67
5.1	Συμπεριφορά Παστών σε Υψηλές Θερμοκρασίες	67
5.1.1	Οπτική επιθεώρηση	67
5.1.2	Αντιδράσεις κατά τη θερμική κατεργασία (TG-DTG).....	71
5.1.3	Μετρήσεις μάζας.....	78
5.1.4	Μετρήσεις ταχύτητας υπερήχων	82
5.1.5	Ορυκτολογική ανάλυση (XRD)	85
5.1.6	Εξέταση μικροδομής με ηλεκτρονικό μικροσκόπιο σάρωσης (SEM) ..	91
5.1.7	Ποροσιμετρία αζώτου (N ₂)	96
5.1.8	Συμπεράσματα.....	107
5.2	Συμπεριφορά Κονιαμάτων με Ασβεστολιθική Άμμο σε Υψηλές Θερμοκρασίες.....	109
5.2.1	Οπτική επιθεώρηση	109
5.2.2	Μετρήσεις μάζας.....	112
5.2.3	Μετρήσεις ταχύτητας υπερήχων	114
5.2.4	Μετρήσεις αντοχών σε θλίψη	115
5.2.5	Συμπεράσματα.....	117
5.3	Συμπεριφορά Κονιαμάτων με Πυριτική Άμμο σε Υψηλές Θερμοκρασίες 119	
5.3.1	Οπτική επιθεώρηση	119
5.3.2	Μετρήσεις μάζας.....	123
5.3.3	Μετρήσεις ταχύτητας υπερήχων	124

5.3.4	Μετρήσεις αντοχών σε θλίψη	126
5.3.5	Εξέταση μικροδομής με ηλεκτρονικό μικροσκόπιο σάρωσης (SEM)	129
5.3.6	Συμπεράσματα.....	141
6	Συμπεράσματα	143
	Βιβλιογραφία	145

ΕΥΡΕΤΗΡΙΟ ΣΧΗΜΑΤΩΝ

Σχήμα 1-1: Ονοματολογία τσιμέντου EN 197-1	6
Σχήμα 1-2: Σχετικές θέσεις τσιμέντου Portland και βιομηχανικών παραπροϊόντων σε τριμερές διάγραμμα CaO , Al_2O_3 , Fe_2O_3	12
Σχήμα 1-3: Αντοχές θλίψης σύνθετων τσιμέντων με μετακαολίνη σε ποσοστά 10% (MK-10) και 20% (MK-20)	24
Σχήμα 1-4: Αντοχή σε θλίψη και διαπερατότητα συναρτήσει του πορώδους	29
Σχήμα 4-1: Διαγραμματικά η πειραματική διαδικασία	50
Σχήμα 4-2: Διάγραμμα XRD της μηλαϊκής γης	52
Σχήμα 4-3: Διάγραμμα XRD της ιπτάμενης τέφρας	53
Σχήμα 4-4: Διάγραμμα XRD της σκωρίας υψικαμίνων	53
Σχήμα 4-5: Διάγραμμα XRD του μετακαολίνη	54
Σχήμα 4-6: Μίξερ για την παρασκευή παστών και κονιαμάτων	57
Σχήμα 4-7: Εργαστηριακός ηλεκτρικός φούρνος	59
Σχήμα 4-8: Πορεία θερμικής επεξεργασίας	59
Σχήμα 4-9: Θερμοζυγός διαφορικής θερμικής ανάλυσης	61
Σχήμα 4-10: Πρέσσα θλιπτικών αντοχών	62
Σχήμα 4-11: Συσκευή περίθλασης ακτινών X	64
Σχήμα 4-12: Ηλεκτρονικό μικροσκόπιο σάρωσης	64
Σχήμα 4-13: Ποροσίμετρο αζώτου	65
Σχήμα 5-1: Δοκίμια παστών μετά από θερμική κατεργασία στους 200°C	68
Σχήμα 5-2: Δοκίμια παστών μετά από θερμική κατεργασία στους 400°C	68
Σχήμα 5-3: Δοκίμια παστών έπειτα από θερμική κατεργασία στους 600°C	69
Σχήμα 5-4: Δοκίμια παστών μετά από θερμική κατεργασία στους 800°C	69
Σχήμα 5-5: Δοκίμια παστών μετά από θερμική κατεργασία στους 1000°C	70
Σχήμα 5-6: Γράφημα TG-DTG της πάστας αμιγούς τσιμέντου OPC_P	72
Σχήμα 5-7: Γράφημα TG- DTG πάστας με τσιμέντο ιπτάμενης τέφρας PFC_P	72
Σχήμα 5-8: Γράφημα TG- DTG πάστας με τσιμέντο μηλαϊκής γης PPC_P	73
Σχήμα 5-9: Γράφημα TG- DTG πάστας με ασβεστολιθικό τσιμέντο PLC_P	73
Σχήμα 5-10: Γράφημα TG- DTG πάστας με τσιμέντο σκωρίας υψικαμίνων PSC_P	74
Σχήμα 5-11: Γράφημα TG- DTG πάστας με τσιμέντο μετακαολίνη PMC_P	74
Σχήμα 5-12: Ποσοστό απώλειας μάζας των δοκιμίων παστών σύνθετων τσιμέντων ανά δείγμα	76

Σχήμα 5-13: % Απώλεια μάζας δοκιμίων σύνθετων παστών σε θερμοκρασιακές περιοχές.....	78
Σχήμα 5-14: % Απώλεια μάζας των δοκιμίων παστών σύνθετων τσιμέντων ανά δείγμα.....	80
Σχήμα 5-15: % Απώλεια βάρους των δοκιμίων σε δύο θερμοκρασιακές περιοχές	82
Σχήμα 5-16: Ταχύτητα υπερήχων παστών σύνθετων τσιμέντων ανά θερμοκρασία	83
Σχήμα 5-17: Ταχύτητα υπερήχων παστών σύνθετων τσιμέντων ανά δείγμα.....	84
Σχήμα 5-18: Εναπομένουσα ταχύτητα υπερήχων ανά θερμοκρασία	84
Σχήμα 5-19: Διαγράμματα XRD δείγματος πάστας αμιγούς τσιμέντου στις θερμοκρασίες έψησης.....	86
Σχήμα 5-20: Διαγράμματα XRD πάστας με ιπτάμενη τέφρα (PFC_P) στις θερμοκρασίες έψησης.....	87
Σχήμα 5-21: Διαγράμματα XRD πάστας με μηλαϊκή γη (PPC_P) στις θερμοκρασίες έψησης.....	88
Σχήμα 5-22: Διαγράμματα XRD πάστας με ασβεστόλιθο (PLC_P) στις θερμοκρασίες έψησης.....	88
Σχήμα 5-23: Διαγράμματα XRD πάστας με σκωρία υψικαμίνων (PSC_P) στις θερμοκρασίες έψησης.....	89
Σχήμα 5-24: Διαγράμματα XRD παστών με μετακαολίνη (PMC_P) στις θερμοκρασίες έψησης.....	89
Σχήμα 5-25: Διαγράμματα XRD δειγμάτων παστών σύνθετων τσιμέντων στους 1000°C	90
Σχήμα 5-26: Εικόνες SEM των παστών OPC μετά την περίοδο ωρίμανσης (25°C)	92
Σχήμα 5-27: Πάστα αμιγούς τσιμέντου με μικροανάλυση μετά την περίοδο ωρίμανσης.....	93
Σχήμα 5-28: Εικόνες SEM παστών OPC μετά από θερμική κατεργασία στους 200°C	94
Σχήμα 5-29: Εικόνες SEM παστών OPC μετά από θερμική κατεργασία στους 1000°C	95
Σχήμα 5-30: Πάστα αμιγούς τσιμέντου με μικροανάλυση μετά την θερμική κατεργασία στους 1000°C	96

Σχήμα 5-31: Καμπύλες προσρόφησης – εκρόφησης για την πάστα OPC σε όλες τις θερμοκρασίες έψησης.....	98
Σχήμα 5-32: Καμπύλες προσρόφησης – εκρόφησης για την πάστα PFC σε όλες τις θερμοκρασίες έψησης.....	99
Σχήμα 5-33: Καμπύλες προσρόφησης – εκρόφησης για την πάστα PPC σε όλες τις θερμοκρασίες έψησης.....	100
Σχήμα 5-34: Καμπύλες προσρόφησης – εκρόφησης για την πάστα PLC σε όλες τις θερμοκρασίες έψησης.....	101
Σχήμα 5-35: Καμπύλες προσρόφησης – εκρόφησης για την πάστα PSC σε όλες τις θερμοκρασίες έψησης.....	102
Σχήμα 5-36: Καμπύλες προσρόφησης – εκρόφησης για την πάστα PMC σε όλες τις θερμοκρασίες έψησης.....	103
Σχήμα 5-37: Ειδική επιφάνεια των παστών ανά θερμοκρασία έψησης.....	104
Σχήμα 5-38: Όγκος πόρων ανά θερμοκρασία έψησης.....	105
Σχήμα 5-39: Μέση διάμετρος των πόρων ανά θερμοκρασία έψησης.....	106
Σχήμα 5-40: Δοκίμια κονιαμάτων με ασβεστολιθική άμμο μετά από θερμική κατεργασία στους 200°C.....	109
Σχήμα 5-41: Δοκίμια κονιαμάτων με ασβεστολιθική άμμο μετά από θερμική κατεργασία στους 400°C.....	110
Σχήμα 5-42: Δοκίμια κονιαμάτων με ασβεστολιθική άμμο μετά από θερμική κατεργασία στους 600°C.....	110
Σχήμα 5-43: Δοκίμια κονιαμάτων με ασβεστολιθική άμμο μετά από θερμική κατεργασία στους 800°C.....	111
Σχήμα 5-44: % Απώλεια μάζας κονιαμάτων με ασβεστολιθική άμμο ανά θερμοκρασία.....	113
Σχήμα 5-45: % Απώλεια μάζας κονιαμάτων με ασβεστολιθική άμμο ανά δείγμα.....	113
Σχήμα 5-46: Ταχύτητες υπερήχων κονιαμάτων με ασβεστολιθική άμμο ανά δείγμα.....	114
Σχήμα 5-47: Εναπομένουσα ταχύτητα υπερήχων κονιαμάτων με ασβεστολιθική άμμο ανά θερμοκρασία.....	115
Σχήμα 5-48: Αντοχές κονιαμάτων με ασβεστολιθική άμμο ανά θερμοκρασία...	116
Σχήμα 5-49: Ποσοστιαία μεταβολή των αντοχών κονιαμάτων με ασβεστολιθική άμμο σε σχέση με τη θερμοκρασία.....	117

Σχήμα 5-50: Δοκίμια κονιαμάτων με πυριτική άμμο μετά από θερμική κατεργασία στους 200°C	119
Σχήμα 5-51: Δοκίμια κονιαμάτων με πυριτική άμμο μετά από θερμική κατεργασία στους 400°C	120
Σχήμα 5-52: Δοκίμια κονιαμάτων με πυριτική άμμο μετά από θερμική κατεργασία στους 600°C	120
Σχήμα 5-53: Δοκίμια κονιαμάτων με πυριτική άμμο μετά από θερμική κατεργασία στους 800°C	121
Σχήμα 5-54: Δοκίμια κονιαμάτων με πυριτική άμμο μετά από θερμική κατεργασία στους 1000°C	121
Σχήμα 5-55: Απώλεια μάζας κονιαμάτων με πυριτική άμμο σε σχέση με τη θερμοκρασία	123
Σχήμα 5-56: Ταχύτητες υπερήχων κονιαμάτων με πυριτική άμμο ανά δείγμα ...	125
Σχήμα 5-57: Εναπομένουσα ταχύτητα υπερήχων κονιαμάτων με πυριτική άμμο ανά θερμοκρασία	125
Σχήμα 5-58: Διάγραμμα αντοχών κονιαμάτων με πυριτική άμμο ανά θερμοκρασία	127
Σχήμα 5-59: Διάγραμμα των ποσοστιαίων αντοχών κονιαμάτων με πυριτική άμμο ανά θερμοκρασία	128
Σχήμα 5-60: Αναλύσεις SEM των κονιαμάτων PFC μετά την περίοδο ωρίμανσης (25°C).....	130
Σχήμα 5-61: Φωτογραφία κονιάματος PFC μετά την περίοδο ωρίμανσης με μικροανάλυση	130
Σχήμα 5-62: Εικόνες SEM κονιαμάτων PFC μετά από θερμική κατεργασία στους 200°C	131
Σχήμα 5-63: Εικόνες SEM κονιαμάτων PFC μετά από θερμική κατεργασία στους 600°C	132
Σχήμα 5-64: Εικόνες SEM κονιαμάτων PPC μετά την περίοδο ωρίμανσης (25°C)	133
Σχήμα 5-65: Φωτογραφία κονιάματος PPC μετά την περίοδο ωρίμανσης με μικροανάλυση	133
Σχήμα 5-66: Εικόνες SEM κονιαμάτων PPC μετά τη θερμική κατεργασία στους 600°C	134
Σχήμα 5-67: Εικόνες SEM κονιαμάτων PLC μετά την περίοδο ωρίμανσης (25°C)	135

Σχήμα 5-68: Εικόνες SEM κονιαμάτων PLC μετά τη θερμική κατεργασία στους 600°C	136
Σχήμα 5-69: Εικόνα SEM κονιαμάτων PSC μετά την περίοδο ωρίμανσης (25°C)	137
Σχήμα 5-70: Εικόνα κονιάματος PSC μετά την περίοδο ωρίμανσης με μικροανάλυση	137
Σχήμα 5-71: Εικόνες SEM κονιαμάτων PSC μετά τη θερμική κατεργασία στους 600°C	138
Σχήμα 5-72: Αναλύσεις SEM κονιάματος με μετακαολίνη μετά την περίοδο ωρίμανσης.....	139
Σχήμα 5-73: Αναλύσεις SEM κονιαμάτων PMC μετά την περίοδο ωρίμανσης (25°C).....	140
Σχήμα 5-74: Εικόνες SEM κονιαμάτων PMC μετά τη θερμική κατεργασία στους 600°C	140

ΕΥΡΕΤΗΡΙΟ ΠΙΝΑΚΩΝ

Πίνακας 1-1: Τύποι τσιμέντου σύμφωνα με το ευρωπαϊκό πρότυπο EN 197-1.....	7
Πίνακας 1-2: Μηχανικές και φυσικές προδιαγραφές τσιμέντων στο EN 197-1	8
Πίνακας 1-3: Προβλεπόμενες χημικές προδιαγραφές προτύπου EN 197-1	9
Πίνακας 1-4: Χαρακτηριστικά βιομηχανικών παραπροϊόντων που χρησιμοποιούνται στα σύνθετα τσιμέντα	13
Πίνακας 1-5: Αντιπροσωπευτικές χημικές συστάσεις φυσικών ποξολανών (%)..	14
Πίνακας 1-6: Περιεκτικότητα κυριότερων οξειδίων στις ιπτάμενες τέφρες	17
Πίνακας 4-1: Χημική σύσταση των πρόσθετων υλικών (% w/w).....	51
Πίνακας 4-2: Χημική και ορυκτολογική σύσταση του κλίνκερ	52
Πίνακας 4-3: Ονοματολογία και σύσταση των σύνθετων τσιμέντων.....	55
Πίνακας 4-4: Ονοματολογία δοκιμίων παστών και κονιαμάτων σύνθετων τσιμέντων	56
Πίνακας 4-5: Χημική ανάλυση ασβεστολιθικής άμμου	58
Πίνακας 4-6: Κοκκομετρική ανάλυση λεπτόκοκκου αδρανούς υλικού (ασβεστολιθική άμμος).....	58
Πίνακας 5-1: Φθορά των δοκιμίων παστών σε κλίμακα από 0 - 5.....	71
Πίνακας 5-2: Απώλεια μάζας δοκιμίων σε κάθε θερμοκρασία (% κ.β.)	76
Πίνακας 5-3: Απώλεια μάζας των δοκιμίων ανά θερμοκρασιακή περιοχή (% κ.β.)	77
Πίνακας 5-4: % Απώλεια μάζας δοκιμίων σε κάθε θερμοκρασία (% κ.β.).....	79
Πίνακας 5-5: % Απώλεια μάζας των δοκιμίων σε δύο θερμοκρασιακές περιοχές	81
Πίνακας 5-6: Ταχύτητες υπερήχων σε πάστες σύνθετων τσιμέντων (km/s)	82
Πίνακας 5-7: Φθορά κονιαμάτων με ασβεστολιθική άμμο σε κλίμακα από 0 - 5	111
Πίνακας 5-8: % Απώλεια μάζας των δοκιμίων κονιαμάτων με ασβεστολιθική άμμο ανά θερμοκρασία	112
Πίνακας 5-9: Ταχύτητες υπερήχων κονιαμάτων με ασβεστολιθική άμμο (km/s)	114
Πίνακας 5-10: Αντοχές σε θλίψη κονιαμάτων με ασβεστολιθική άμμο (MPa) ..	116
Πίνακας 5-11: Φθορά κονιαμάτων με πυριτική άμμο σε κλίμακα από 0 - 5.....	122
Πίνακας 5-12: % Απώλεια μάζας των δοκιμίων κονιαμάτων με πυριτική άμμο ανά θερμοκρασία	123
Πίνακας 5-13: Ταχύτητες υπερήχων κονιαμάτων με πυριτική άμμο (km/s).....	124
Πίνακας 5-14: Αντοχές σε θλίψη κονιαμάτων με πυριτική άμμο ανά θερμοκρασία	127

1 Σύνθετα Τσιμέντα Portland

1.1 Εισαγωγή

Ανάμεσα στα σημαντικά επιτεύγματα που χαρακτηρίζουν τη βιομηχανία τσιμέντου το τελευταίο τέταρτο του προηγούμενου αιώνα, ξεχωριστή θέση έχει η ευρύτατη μελέτη, διάδοση και χρήση διάφορων χημικών παραπροϊόντων τόσο στην ανάπτυξη νέων τύπων τσιμέντου, όσο και στη βελτίωση των ιδιοτήτων των υφιστάμενων τύπων. Έτσι προέκυψαν τα σύνθετα τσιμέντα Portland (CEM II) και οι άλλες κατηγορίες τσιμέντων (CEM III, IV και V) που προβλέπονται στο prEN 197-1, όπως θα αναφερθεί παρακάτω [1]. Σύνθετο τσιμέντο, ορίζεται το υδραυλικό τσιμέντο που συντίθεται από τσιμέντο Portland και ένα ή περισσότερα ανόργανα υλικά που λαμβάνουν μέρος στη διαδικασία της ενυδάτωσης και άρα συνεισφέρουν σημαντικά στα προϊόντα ενυδάτωσης. Ο ορισμός εξαιρεί ενώσεις όπως το CaCl_2 , που επηρεάζουν τη διαδικασία της ενυδάτωσης αλλά δεν συνεισφέρουν στο προϊόν. Αυτά τα ανόργανα υλικά ονομάζονται ορυκτά πρόσθετα [2].

Τα σύνθετα τσιμέντα Portland είναι πολύ διαδεδομένα και στις περισσότερες χώρες η παραγωγή τους υπερβαίνει σημαντικά την παραγωγή των κοινών τσιμέντων. Αυτό οφείλεται κυρίως στη θετική συμβολή τους σε πολλές από τις ιδιότητες του σκυροδέματος αλλά και στο ότι πολλά από τα χρησιμοποιούμενα υλικά αποτελούν παραπροϊόντα άλλων βιομηχανικών διαδικασιών που αξιοποιούνται σημαντικά με τον τρόπο αυτό. Έτσι, μειώνονται σημαντικά τα περιβαλλοντικά προβλήματα που δημιουργεί η απόρριψή τους. Παράλληλα, υπάρχει και η οικονομική διάσταση της προσθήκης των υλικών αυτών, που γίνεται στη φάση της τελικής άλεσης του τσιμέντου και συνεπάγεται μερική υποκατάσταση του ενεργειακά αναβαθμισμένου κλίνκερ (προϊόν που προκύπτει από έψηση στους 1400°C) με σημαντικά φθηνότερα υλικά. Συνεπώς, τα σύνθετα τσιμέντα κατά κανόνα έχουν μικρότερο κόστος παραγωγής και επιπλέον, με τη χρήση τους εξοικονομείται τόση ενέργεια όσο και πρώτες ύλες.

Ο μεγάλος αριθμός των υλικών που μπορούν να χρησιμοποιηθούν στα σύνθετα τσιμέντα δικαιολογείται από το γεγονός ότι αυτά υποκαθιστούν ή συμπληρώνουν απλά οξείδια, όπως αυτά που επικρατούν στις φάσεις του τσιμέντου (CaO , SiO_2 , Al_2O_3 και Fe_2O_3). Άρα δεν είναι δύσκολο να βρεθούν στα παραπροϊόντα συνηθισμένων βιομηχανικών δραστηριοτήτων όπως αυτές της

παραγωγής ενέργειας, τα χαλυβουργεία κτλ. Το κάθε κράτος μέλος της CEN, κατά τη σύνταξη του προτύπου, ενδιαφέρθηκε για την ενσωμάτωση των παραπροϊόντων που είχαν οικονομικό ενδιαφέρον γι' αυτό και την προσθήκη των οποίων είχε δοκιμάσει στο παρελθόν, γνωρίζοντας την επίδρασή τους στις ιδιότητες του τσιμέντου και του σκυροδέματος.

Επιπλέον, η ανάπτυξη των σύνθετων τσιμέντων στηρίχθηκε και στο γεγονός ότι εκτός των συμβατικών δομικών χρήσεων των τσιμέντων και των απαιτήσεών τους, υπάρχει πληθώρα άλλων συνθετότερων εφαρμογών. Οι υποθαλάσσιες και σε μεγάλο βάθος κατασκευές, τα λιμενικά έργα και οι προβλήτες, οι γέφυρες μεγάλου μήκους και ανοίγματος, τα ογκώδη φράγματα, οι πίστες αεροδρομίων, οι σήραγγες και πολλές άλλες χρήσεις έχουν ειδικές απαιτήσεις τόσο σε βασικές ιδιότητες (αντοχές, χρόνος πήξης, θερμότητα ενυδάτωσης κτλ.) όσο και σε περισσότερο εξειδικευμένες ιδιότητες, όπως η ανθεκτικότητα στην επίδραση ειδικών συνθηκών περιβάλλοντος. Για όλες αυτές τις περιπτώσεις αναπτύχθηκαν τα διμερή μίγματα (κλίνκερ και κάποιο άλλο υλικό), αλλά ο σχεδιασμός παραγωγής των τσιμεντοβιομηχανιών αλλά και η ανάπτυξη ειδικών έργων Πολιτικού Μηχανικού οδήγησαν στην αναγκαιότητα εισαγωγής τρίτου ή και περισσότερων συστατικών. Έτσι, η τελευταία σύνθετη κατηγορία των σύνθετων τσιμέντων Portland (CEM II/A-M και CEM II/B-M, πίνακας 1) προδιαγράφει συμμετοχή πολλών κύριων συστατικών ταυτόχρονα εκτός από το κλίνκερ. Τέλος, σημειώνεται ότι στην περίπτωση χρησιμοποίησης τριμερών ή πολυμερών μιγμάτων για εντελώς εξειδικευμένες χρήσεις και μετά από σχεδιασμό τσιμέντων ειδικών προδιαγραφών, δεν ισχύει η παράμετρος μείωσης του κόστους.

Εκτός από την προσθήκη των υλικών αυτών κατά την άλεση του τσιμέντου, ορισμένα από αυτά μπορούν να προστεθούν σε ελεγχόμενα ποσοστά και για ειδικές χρήσεις κατά την παρασκευή του σκυροδέματος στον αναμκτήρα. Το νέο ευρωπαϊκό πρότυπο για σκυρόδεμα EN 206 προβλέπει την κατηγορία των πρόσθετων συστατικών για ανόργανα υλικά, όπως αλεσμένες σκωρίες υψικαμίνων, οι ιπτάμενες τέφρες και άλλα, τα οποία σε λεπτοαλεσμένη μορφή μπορούν να προστεθούν ως τέταρτο συστατικό του σκυροδέματος (μαζί με το τσιμέντο, τα αδρανή και το νερό) απευθείας στον αναμκτήρα. Η κύρια διαφορά από τη χρήση των υλικών αυτών ως συστατικών των τσιμέντων είναι ότι στην περίπτωση αυτή το σύνθετο τσιμέντο στο σύνολό του θα πρέπει να συμμορφώνεται με τις απαιτήσεις του προτύπου prEN 197-1, χωρίς να είναι απόλυτα ξεκαθαρισμένες οι απαιτήσεις για τα επιμέρους υλικά. Η αποδοχή της

ποιότητας δηλαδή γίνεται βάσει το τσιμέντο και όχι τα συστατικά του. Η χωριστή προσθήκη των υλικών στο σκυρόδεμα όμως προϋποθέτει ότι θα καλύπτουν τις απαιτήσεις καταλληλότητας που προβλέπει το EN 206 [3].

1.2 Προτυποποίηση Τσιμέντου

1.2.1 Ευρωπαϊκό Πρότυπο EN 197-1

Στα πλαίσια της έκδοσης κοινών ευρωπαϊκών κανονισμών για όλες τις χώρες της CEN (Comité Européen de Normalisation) στην οποία μετέχει και η Ελλάδα, έχουν διαμορφωθεί σειρές προτύπων που αφορούν στο τσιμέντο. Το ευρωπαϊκό πρότυπο δίνει τον παρακάτω ορισμό για το τσιμέντο:

Τσιμέντο είναι μια υδραυλική συνδετική ύλη (κονία), δηλαδή ένα λεπτοαλεσμένο ανόργανο υλικό, το οποίο όταν αναμειχθεί με νερό σχηματίζει μια πάστα που λόγω αντιδράσεων ενυδάτωσης πήζει και σκληρύνεται έχοντας έκτοτε τη ικανότητα να διατηρεί τις αντοχές της και τη σταθερότητά της ακόμα και κάτω απ' το νερό.

Το τσιμέντο που καλύπτεται από το πρότυπο EN 197-1, ονομάζεται CEM. Όταν αναμειχθεί με την κατάλληλη αναλογία νερού και αδρανών μπορεί να δώσει σκυρόδεμα ή κονίαμα που διατηρεί την εργασιμότητά του για συγκεκριμένο χρονικό διάστημα και στην συνέχεια αποκτά συγκεκριμένα επίπεδα αντοχών σε συνάρτηση με το χρόνο, ενώ έχει μακρόχρονη σταθερότητα όγκου.

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 περίπου από 75% ασβεστολιθικά και 25% αργιλοπυριτικά υλικά και συνάλεση του προκύπτοντος προϊόντος, που καλείται κλίνκερ, με την κατάλληλη ποσότητα γύψου. Πρέπει να σημειωθεί ότι ως τσιμέντα Portland χαρακτηρίζονται αυτά των δύο τύπων CEM I και II, όπου το κλίνκερ συμμετέχει σε ποσοστό μεγαλύτερο του 65%.

Ο υδραυλικός χαρακτήρας του CEM οφείλεται κυρίως στην ενυδάτωση των ασβεστοπυριτικών ενώσεων (C_2S και C_3S), οι οποίες είναι τα κύρια ορυκτολογικά συστατικά του κλίνκερ και αποτελούν τα 2/3 της μάζας του. Άλλες χημικές ενώσεις που συμμετέχουν στον υδραυλικό χαρακτήρα του τσιμέντου είναι οι αργλικές ενώσεις (C_3A και C_4AF). Το άθροισμα των

συγκεντρώσεων του δραστικού οξειδίου του ασβεστίου CaO και του δραστικού διοξειδίου του πυριτίου SiO₂ πρέπει να είναι τουλάχιστον 50% κατά βάρος, όταν προσδιορίζονται σύμφωνα με το πρότυπο 196-2. Επιπλέον, στο κλίνκερ του τσιμέντου Portland η αναλογία CaO/ SiO₂ δεν πρέπει να είναι μικρότερη του 2, ενώ η περιεκτικότητα σε οξείδιο του μαγνησίου MgO δεν πρέπει να ξεπερνάει το 5% κατά βάρος. Τέλος, υπάρχουν και τσιμέντα των οποίων ο υδραυλικός χαρακτήρας οφείλεται κυρίως σε άλλες ενώσεις όπως για παράδειγμα το αργιλικό ασβέστιο στα ασβεσταργιλικά τσιμέντα.

1.3 Σύσταση του Τσιμέντου

Το τσιμέντο συνίσταται από τα κύρια συστατικά του (main constituents), τα δευτερεύοντα (minor additional components), το θειϊκό ασβέστιο και τα πρόσθετα (additives).

1.3.1 Κύρια συστατικά

Τα κύρια συστατικά είναι επιλεγμένα ανόργανα υλικά που προστίθενται στη παραγωγική διαδικασία του τσιμέντου σε αναλογία που ξεπερνά το 5% κ.β. της συνολικής ποσότητας κυρίων και δευτερευόντων συστατικών. Ως κύρια συστατικά, εκτός του κλίνκερ του τσιμέντου Portland (K), χρησιμοποιούνται η κοκκοποιημένη σκωρία υψικαμίνων (S), διάφορα ποζολανικά υλικά φυσικά (P) ή τεχνητά (Q), διάφορες τέφρες πυριτικές (V) ή ασβεστούχες (W), ψημένος σχιστόλιθος (burnt shale) (T), ασβεστόλιθος (L ή LL) και πυριτική παιπάλη (silica fume) (D).

Κλίνκερ τσιμέντου Portland (K)

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

1.3.2 Δευτερεύοντα συστατικά

Τα δευτερεύοντα συστατικά είναι επιλεγμένα ανόργανα φυσικά ορυκτά υλικά, που προκύπτουν κατά τη διαδικασία παραγωγής του κλίνκερ ή συστατικά που ορίζονται στη προηγούμενη παράγραφο. Όπως και στην περίπτωση των κύριων συστατικών, προστίθενται κατά την παραγωγική διαδικασία του τσιμέντου (συνήθως κατά την φάση της τελικής αλέσεως). Στα δευτερεύοντα συστατικά, τα οποία επιτρέπεται να προστεθούν σε ποσοστό έως 5% κ.β. στο τσιμέντο, περιλαμβάνονται και υλικά που ονομάζονται γεμιστικά (fillers). Αυτά είναι λεπτόκοκκα ανόργανα υλικά, αδρανή ή μη, που στοχεύουν στη βελτίωση των φυσικών ιδιοτήτων του τσιμέντου.

Τα δευτερεύοντα συστατικά, ύστερα από κατάλληλη προετοιμασία και εξαιτίας της κοκκομετρικής τους κατανομής, βελτιώνουν τις φυσικές ιδιότητες του τσιμέντου (όπως την εργασιμότητα ή τη συγκράτηση του νερού). Τα συστατικά αυτά μπορεί να είναι αδρανή ή να έχουν ελαφρώς υδραυλικές, λανθάνουσες υδραυλικές ή ποζολανικές ιδιότητες. Τα δευτερεύοντα συστατικά πρέπει να πληρούν προδιαγραφές που αφορούν την ποιότητα του τσιμέντου. Δεν πρέπει να αυξάνουν αισθητά την απαίτηση σε νερό του τσιμέντου, να προκαλούν την καταστροφή του σκυροδέματος ή του κονιάματος με οποιοδήποτε τρόπο και να μειώνουν την προστασία του οπλισμού από τη διάβρωση.

1.3.3 Θεικό ασβέστιο

Το θεικό ασβέστιο προστίθενται στα άλλα συστατικά του τσιμέντου κατά την ταλική άλεση του κλίνκερ, με σκοπό να ρυθμίσει την πήξη του τσιμέντου. Το θεικό ασβέστιο μπορεί να είναι φυσική γύψος, διυδρίτης ($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$), ημιυδρίτης ($\text{CaSO}_4 \cdot 1/2\text{H}_2\text{O}$) ή ανυδρίτης (CaSO_4) ή οποιοδήποτε μίγμα αυτών. Η γύψος και ο ανυδρίτης υπάρχουν στη φύση. Το θεικό ασβέστιο διατίθεται επίσης ως παραπροϊόν ορισμένων βιομηχανικών διεργασιών.

1.3.4 Πρόσθετα

Τα πρόσθετα είναι υλικά που δεν ανήκουν ούτε στα κύρια ούτε στα δευτερεύοντα συστατικά του τσιμέντου και προστίθενται για να βελτιώσουν είτε την παραγωγική διαδικασία είτε τις φυσικές και μηχανικές ιδιότητες του τσιμέντου. Η ολική τους ποσότητα δεν πρέπει να ξεπερνά σε ξηρή βάση, το 1.0% της μάζας του τσιμέντου (εξαιρούνται οι χρωστικές). Στην περίπτωση των οργανικών πρόσθετων, η ποσότητά τους σε ξηρή βάση δεν πρέπει να υπερβαίνει

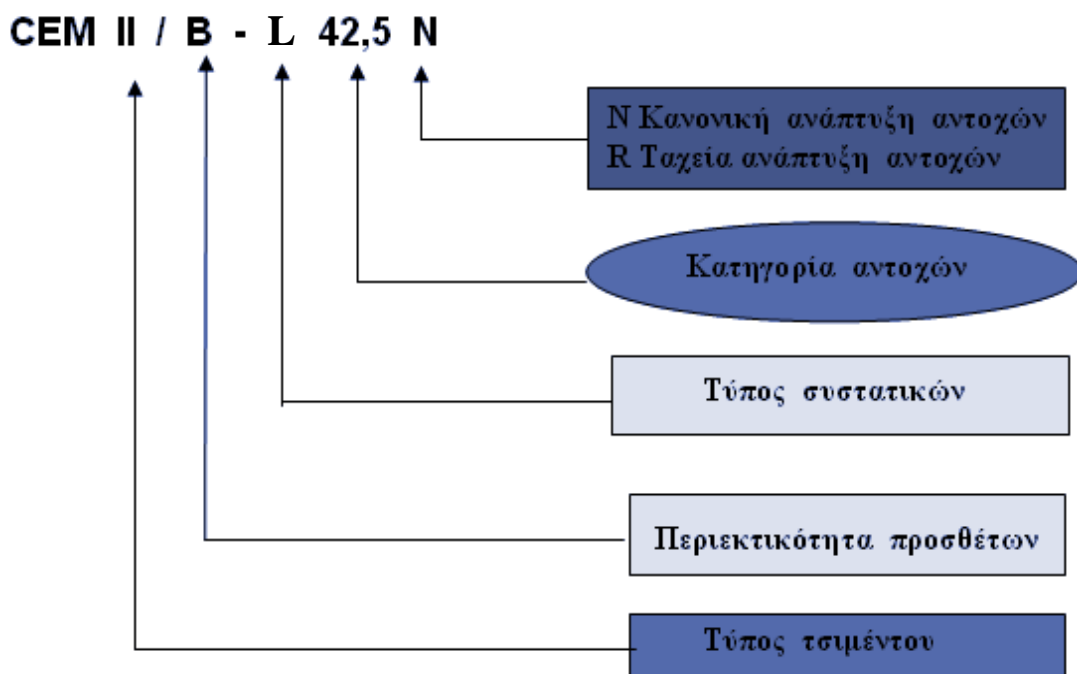
το 0.5% της μάζας του τσιμέντου. Αυτά τα πρόσθετα δεν πρέπει να προκαλούν τη διάβρωση του οπλισμού ή να βλάπτουν τις ιδιότητες του κονιάματος ή του σκυροδέματος που παράγεται από το τσιμέντο [1–3].

1.3.5 Κωδικοποίηση του τσιμέντου

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

- τον κύριο τύπο τσιμέντου,
- το ποσοστό clinker,
- τον τύπο του δεύτερου κύριου συστατικού,
- την κατηγορία αντοχής,
- το επίπεδο της πρώιμης αντοχής,

όπως παραστατικά φαίνεται στο Σχήμα 1-1



Σχήμα 1-1: Ονοματολογία τσιμέντου EN 197-1

Στο σχετικό πρότυπο EN 197-1, που αναφέρεται στην ενοποίηση των επιμέρους τύπων τσιμέντου που παράγονται στις ευρωπαϊκές χώρες, προβλέπονται πέντε κύριοι τύποι κοινών τσιμέντων: CEM I (τσιμέντα Portland),

CEM II (Σύνθετα τσιμέντα Portland), CEM III (Σκωριοτσιμέντα), CEM IV (Ποζολανικά) και CEM V (Σύνθετα τσιμέντα).

Από τους πέντε αυτούς τύπους τον χαρακτηρισμό Portland έχουν οι δύο πρώτοι όπου το κλίνκερ, που είναι το βασικό συστατικό, συμμετέχει τουλάχιστον κατά 65%. Στην κατηγορία τύπου II, διακρίνονται δύο ομάδες A και B ανάλογα με το ποσοστό προσθήκης του κύριου συστατικού μετά το κλίνκερ, από το οποίο έχει πάρει και την ονομασία της η κατηγορία. Στην A το ποσοστό κλίνκερ δεν μπορεί να είναι μικρότερο του 80% και στην B του 65%. Τα ποσοστά αυτά διαφοροποιούνται στους τρεις τελευταίους τύπους τσιμέντου, σε πολλούς από τους οποίους το κλίνκερ δεν είναι το κύριο συστατικό.

Οι παραπάνω τύποι τσιμέντου και οι υποδιαίρεσεις τους, όπως προδιαγράφονται από το πρότυπο ΕΛΟΤ EN 197-1, παρουσιάζονται στον Πίνακα 1-1. Τα ποσοστά αναφέρονται στο άθροισμα των κύριων και δευτερευόντων συστατικών. Ο Πίνακας 1-2 παρουσιάζει τις φυσικές και μηχανικές απαιτήσεις των τσιμέντων που υπόκεινται στο παραπάνω πρότυπο.

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

Τύπος	Ονομασία	Κύρια συστατικά									Δευτ. Συσ/κά	
		K	S	D	P	Q	V	W	T	L, LL		
ΤΣΙΜΕΝΤΑ PORTLAND¹												
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	-	-	-	-	-	-	-	-	
	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	-	-	-	-	-	-	
	II/A-Q	80-94	-	-	-	-	-	-	-	-	-	
	II/B-Q	65-79	-	-	-	-	-	-	-	-	-	
	II/A-V	80-94	-	-	-	-	-	6-20	-	-	-	
	II/B-V	65-79	-	-	-	-	-	21-35	-	-	-	
	II/A-W	80-94	-	-	-	-	-	-	6-20	-	-	0-5
II/B-W	65-79	-	-	-	-	-	-	21-35	-	-		

¹ Η σύνθεση είναι % κ.β. χωρίς να λαμβάνεται υπόψη η γύψος.

ΣΥΝΘΕΤΑ ΤΣΙΜΕΝΤΑ PORTLAND

	II/A-T	80-94	-	-	-	-	-	-	6-20	-	0-5
	II/B-T	65-79	-	-	-	-	-	-	21-35	-	
	II/A-L	80-94	-	-	-	-	-	-	-	6-20	0-5
	II/B-L	65-79	-	-	-	-	-	-	-	21-35	
	II/A-LL	80-94	-	-	-	-	-	-	-	6-20	
	II/B-LL	65-79	-	-	-	-	-	-	-	21-35	
	II/A-M	80-94	6-20							0-5	
	II/B-M	65-79	21-35								
ΣΚΩΡΙΟΤΣΙΜΕΝΤΑ											
CEM III	III/A	35-64	36-65	-	-	-	-	-	-	-	0-5
	III/B	20-34	66-80	-	-	-	-	-	-	-	
	III/C	5-19	81-95	-	-	-	-	-	-	-	
ΠΟΖΟΛΑΝΙΚΑ ΤΣΙΜΕΝΤΑ											
CEM IV	IV/A	65-89	-	11-35			-	-	-	0-5	
	IV/B	45-64	-	36-55			-	-	-		
ΣΥΝΘΕΤΑ ΤΣΙΜΕΝΤΑ											
CEM V	V/A	40-64	18-30	-	18-30		-	-	-	0-5	
	V/B	20-39	31-50	-	31-50		-	-	-		

Πίνακας 1-2: Μηχανικές και φυσικές προδιαγραφές τσιμέντων στο 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 N	-	≥16	32,5-52,5	≥75	≤10
32,5 R	≥10	-	32,5-52,5		
42,5 N	≥10	-	32,5-52,5	≥60	
42,5 R	≥20	-	32,5-52,5		
52,5 N	≥20	-	≥52,5	≥45	
52,5 R	≥30	-	≥52,5		

Πίνακας 1-3: Προβλεπόμενες χημικές προδιαγραφές προτύπου EN 197-1

Ιδιότητα	Πρότυπο	Τύπος τσιμέντου	Κατηγορία αντοχών	Απαιτήση ²
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 ³ CEM IV CEM V	32,5	≤3,5%
			32,5 R	
			42,5	
		42,5 R	≤4,0%	
		52,5		
52,5 R				
CEM III ⁴	Όλες			
Χλωριόντα	EN 196-21	Όλοι οι τύποι ⁵	Όλες	≤0.10%
Ποζολανικότητα	EN 196-5	CEM IV	Όλες	Ικανοποίηση της δοκιμής

Το πρότυπο αυτό έχει τεθεί σε ισχύ στην Ελλάδα από το 2001 (EN 197-1). Κάθε χώρα έχει συμπεριλάβει εκτός του κλίνκερ, τα δικά της κύρια συστατικά (main constituents) τα οποία είναι υποπροϊόντα βασικών βιομηχανικών δραστηριοτήτων της ή αποτελούν μέρος του ορυκτού της πλούτου και βελτιώνουν κατά περίπτωση ορισμένες από τις ιδιότητες του τσιμέντου. Όπως φαίνεται από τον πίνακα, προβλέπονται για τα σύνθετα τσιμέντα Portland (II) για καθένα συνείσακτο δύο διακεκριμένα ποσοστά προσθήκης, (A: 6-20%, B: 21-35%), εκτός της πυριτικής παιπάλης (silica fume), θέτοντας παράλληλα και τις αντίστοιχες απαιτήσεις.

Φαίνεται ότι ο τύπος του τσιμέντου που θα επικρατήσει σταδιακά στην Ευρώπη είναι τα σύνθετα τσιμέντα Portland όπου οι διάφορες βιομηχανίες

² Οι απαιτήσεις δίνονται ως ποσοστό κατά μάζα του τελικού τσιμέντου

³ Το τσιμέντο τύπου CEM II/B-T μπορεί να περιέχει έως 4.5% θειικά σε όλες τις κατηγορίες αντοχής

⁴ Το τσιμέντο τύπου CEM III/C μπορεί να περιέχει έως 4.5 % θειικά

⁵ Το τσιμέντο τύπου CEM III μπορεί να περιέχει περισσότερο από 0.10% χλωριόντα αλλά στην περίπτωση αυτή η μέγιστη περιεκτικότητα σε χλωριόντα πρέπει να αναγράφεται στην συσκευασία ή/και το δελτίο παράδοσης

μπορούν να χρησιμοποιήσουν περισσότερα από ένα συστατικά που αναφέρονται στον πίνακα, αρκεί το άθροισμά τους να είναι εντός των ορίων του Α ή του Β και βέβαια να καλύπτουν τις απαιτήσεις του προτύπου. Αν και στο πρότυπο δεν καθορίζεται σαφώς το σημείο που θα γίνει η προσθήκη των επιμέρους συστατικών που απαρτίζουν τα τσιμέντα και τα διαφοροποιούν μεταξύ τους, εν τούτοις λόγω της καλύτερης ομοιογένειας που επιτυγχάνεται κατά την συνάλεσή τους, όσο και για ενεργειακούς λόγους, προτιμάται η προσθήκη να γίνεται κατά την φάση της τελικής άλεσης με συνάλεση όλων των συστατικών. Έτσι, η ενσωμάτωση των άλλων κύριων συστατικών οδηγεί σε τύπους CEM II - CEM V, που πρέπει να συμμορφώνονται με τις απαιτήσεις των Πινάκων 1-2 και 1-3.

Τονίζεται ότι, όπως προβλέπεται από το πρότυπο EN 206-1 που αναφέρεται στο σκυροδέμα, τα κύρια συστατικά π.χ. ιπτάμενη τέφρα και σκωρία υψικαμίνων, μπορούν να χρησιμοποιηθούν και απευθείας στον αναμικτήρα κατά την παρασκευή σκυροδέματος [4]. Στην περίπτωση αυτή θα πρέπει να καλύπτονται οι απαιτήσεις του προτύπου του σκυροδέματος.

1.3.6 Μηχανικές, Φυσικές και Χημικές Προδιαγραφές

Οι κανονικές αντοχές του τσιμέντου (standard strength) είναι οι θλιπτικές που προσδιορίζονται σύμφωνα με το EN 196-1 στις 28 ημέρες και θα πρέπει να συμμορφώνονται με τις απαιτήσεις του Πίνακα 1-2. Έχουν θεσπιστεί τρεις κατηγορίες αντοχών: $32,5\text{N/mm}^2$, $42,5\text{N/mm}^2$ και $52,5\text{N/mm}^2$.

Οι πρώιμες αντοχές μετρώνται στις 2 ημέρες εκτός από την κατηγορία 32,5 όπου και μετρώνται σε 7 ημέρες. Για κάθε κατηγορία προβλέπονται δύο τάξεις πρώιμων αντοχών, η πρώτη αναφέρεται στις κανονικές πρώιμες αντοχές (συμβολισμός: N) και η άλλη στις μεγάλες πρώιμες αντοχές (συμβολισμός: R) ή αλλιώς, σε τσιμέντα ταχείας ανάπτυξης αντοχών. Όσον αφορά στις φυσικές ιδιότητες, προβλέπεται ο έλεγχος μόνο της αρχής χρόνου πήξης και σταθερότητας όγκου. Και τα δύο αυτά μεγέθη πρέπει να καλύπτουν τις απαιτήσεις του Πίνακα 1-2.

Όσον αφορά στις χημικές απαιτήσεις, ελέγχονται μόνο η απώλεια πύρωσης, το αδιάλυτο υπόλειμμα, τα SO_3 , τα χλωριόντα και η ποζολανικότητα. Οι έλεγχοι αυτοί γίνονται στους τύπους και στις κατηγορίες τσιμέντου που αναφέρονται στον Πίνακα 1-2, όπου δίνονται και τα όρια που πρέπει να καλύπτονται.

1.4 Παραγωγή Σύνθετων Τσιμέντων

Όπως αναφέρθηκε στο Κεφάλαιο 1.2, στο Ευρωπαϊκό Πρότυπο EN 197-1 προβλέπεται η κατηγορία CEM II, που αναφέρεται στα σύνθετα τσιμέντα Portland, όπου εκτός του κλίνκερ, ως κύρια συστατικά προστίθενται υλικά όπως η σκωρία υψικαμίνων, φυσικά και τεχνητά ποζολανικά υλικά, η ιπτάμενη τέφρα, ο ασβεστόλιθος και η πυριτική παιπάλη σε περιοχές ποσοστών που αναγράφονται στον Πίνακα 1-1. Γενικές πληροφορίες για τα υλικά αυτά έχουν ήδη δοθεί στο Κεφάλαιο 1.3.2.

1.4.1 Σύνθετα Τσιμέντα με Βιομηχανικά Παραπροϊόντα

Τα περισσότερα βιομηχανικά παραπροϊόντα των οποίων προβλέπεται η προσθήκη στο EN 197-1, προέρχονται από παραγωγική διαδικασία που περιλαμβάνει διεργασίες μετασχηματισμού σε υψηλές θερμοκρασίες. Ο ασβεστόλιθος είναι το μόνο υλικό που δεν περιέχει πυρίτιο, δράση του οποίου κατά την ενυδάτωση θεωρείται ιδιαίτερα σημαντική για την εκδήλωση της συμπεριφοράς των επιμέρους τσιμέντων.

Τα πυριτικά παραπροϊόντα που χρησιμοποιούνται στο τσιμέντο και στο σκυρόδεμα ταξινομούνται στις εξής κατηγορίες:

Υλικά με υδραυλικές ιδιότητες

Περιλαμβάνονται λεπτόκοκκα υλικά με υαλώδη πυριτική φάση η οποία έχει σημαντικά τροποποιηθεί από την παρουσία σε αξιοσημείωτες ποσότητες ιόντων ασβεστίου, μαγνησίου και αργιλίου. Τα υλικά αυτά απαιτούν μικρές ποσότητες τσιμέντου Portland ή άλλων διεγερτών για να επιταχύνουν την ενυδάτωσή τους. Η ταχέως ψυχθείσα σκωρία υψικαμίνων και μερικές υψηλού ασβεστίου ($\text{CaO} > 20\%$) ιπτάμενες τέφρες ανήκουν στην κατηγορία αυτή.

Υλικά με ποζολανικές και υδραυλικές ιδιότητες

Περιλαμβάνονται υλικά με μίγμα αργιλοπυριτικής και πυριτικής υαλώδους φάσης που περιέχουν μεγάλες ποσότητες ασβεστίου και μαγνησίου. Στην κατηγορία αυτή, όπου τα υλικά εμφανίζουν τόσο υδραυλική όσο και ποζολανική δράση, ανήκουν οι υψηλού ασβεστίου ιπτάμενες τέφρες με περιεκτικότητα σε CaO 10-20%.

Οι κανονικές ποζολάνες

Περιλαμβάνονται υλικά που συνίστανται από πυριτική υαλώδη φάση τροποποιημένη με αργίλιο ή σίδηρο. Στην κατηγορία αυτή ανήκουν οι χαμηλού ασβεστίου ιπτάμενες τέφρες.

Υλικά με ισχυρές ποζολανικές ιδιότητες

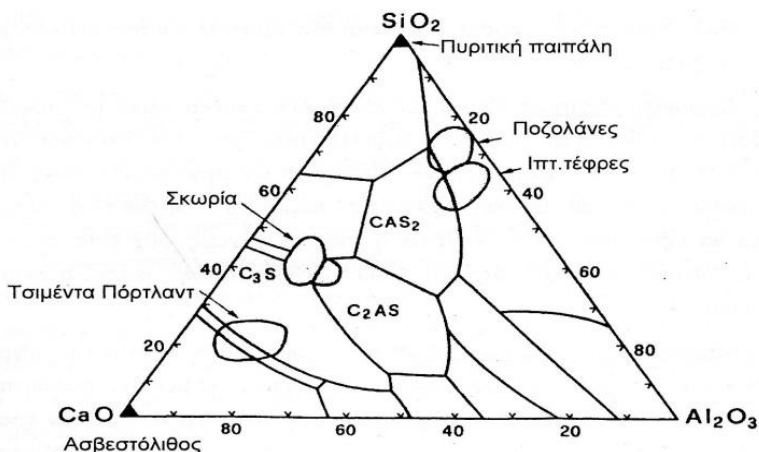
Περιλαμβάνονται λεπτόκοκκα υλικά με πολύ μεγάλη λεπτότητα που συνίστανται από SiO₂ σε μη κρυσταλλική φάση. Τα υλικά αυτά, όπως η πυριτική παιπάλη, έχουν μεγάλη ποζολανική δραστηριότητα.

Υλικά μικρής δραστηριότητας

Τέτοια υλικά είναι η σκωρία υψικαμίνων που ψύχθηκε με αργό ρυθμό ή τέφρες βάσης (bottom ashes). Τα υλικά αυτά πρέπει να αλεσθούν σε πολύ μεγάλη λεπτότητα για να αποκτήσουν αποδεκτές ιδιότητες, κυρίως αντοχές, όταν συνεργάζονται με το τσιμέντο.

Οι ιδιότητες των τριών πρώτων κατηγοριών ενισχύονται σημαντικά αν τα υλικά αυτά αλεσθούν σε μεγάλες λεπτότητες. Στο Σχήμα 1-2 φαίνεται η σχετική θέση των υλικών και του τσιμέντου Portland στο τριμερές διάγραμμα CaO, Al₂O₃, Fe₂O₃.

Στον Πίνακα 1-4 συνοψίζονται τα βασικά χαρακτηριστικά τεσσάρων από τα περισσότερο χρησιμοποιούμενα υλικά στην παραγωγή σύνθετων τσιμεντών.



Σχήμα 1-2: Σχετικές θέσεις τσιμέντου Portland και βιομηχανικών παραπροϊόντων σε τριμερές διάγραμμα CaO, Al₂O₃, Fe₂O₃.

Πίνακας 1-4: Χαρακτηριστικά βιομηχανικών παραπροϊόντων που χρησιμοποιούνται στα σύνθετα τσιμέντα

	Σκωρία	Κανονική ΙΤ	ΙΤ υψηλού ασβεστίου	Πυριτική παιπάλη
SiO₂ (%)	27-40	34-60	25-40	>80
Al₂O₃ (%)	5-33	17-31	8-17	0,1-0,5
Fe₂O₃ (%)	1	2-25	5-10	0,1-5
CaO (%)	30-50	0,5-10	10-38	<1
C (%)	-	<10	<10	-
Βασικότητα	1,2-1,8	0,2-0,7	1,0-1,8	0,1
Κρυσταλλική φάση(%)	<30	10-50	10-50	<5
Άμορφη φάση	Si-Al-Ca-O	Si-Al-(Ca)-O	Si-Al-Ca-O	Si-O
Διαλυτό CaO	150-300	30-70	30-70	Ίχνη
Διαλυτό SO₃	20-150	0,5-1400	0,5-1400	10-15
Σχήμα σωματιδίων	Με αιχμές	Σφαιρικό	Σφαιρικό	Σφαιρικό
Λεπτότητα (Blaine) (cm²/g)	3000-6000	2500-4000	2500-4000	Πολύ Μεγάλη ⁶
Λεπτότητα (BET) (m²/g)	0,5-2	0,5-2	0,5-2	20
Ποικνότητα (g/cm³)	2,9	2,0-2,7	2,0-2,7	2,3

1.4.2 Ποζολανικά υλικά

Τα ποζολανικά υλικά είναι φυσικά ή βιομηχανικά υλικά πυριτικής, αργιλοπυριτικής σύστασης ή συνδυασμού τους. Αν και οι ιπτάμενες τέφρες και η πυριτική παιπάλη έχουν ποζολανικές ιδιότητες ταξινομούνται σε διαφορετικές κατηγορίες στο EN 197-1.

Τα ποζολανικά υλικά δεν σκληρύνονται μόνα τους όταν αναμειγνύονται με το νερό, αλλά όταν είναι λεπτοαλεσμένα, παρουσία νερού, αντιδρούν σε θερμοκρασία περιβάλλοντος με το Ca(OH)₂ που προκύπτει από την ενυδάτωση των συστατικών του κλίνκερ και σχηματίζουν αργιλοπυριτικές ενώσεις που

⁶ Δεν μπορεί να μετρηθεί με ακρίβεια με τη συσκευή Blaine

αναπτύσσουν αντοχές. Οι ενώσεις αυτές είναι όμοιες με εκείνες που σχηματίζονται κατά την σκλήρυνση των υδραυλικών υλικών. Οι ποζολάνες συνίστανται κυρίως από δραστικό διοξείδιο του πυριτίου SiO_2 που πρέπει να είναι μεγαλύτερο από 25% κ.β., περίπου (50-70%) και από οξείδιο του αργιλίου Al_2O_3 σε ποσοστό 10-20% κ.β.. Το υπόλοιπο περιέχει οξείδιο του σιδήρου Fe_2O_3 και άλλα οξείδια με μικρή συμμετοχή δραστικού CaO . Η ορυκτολογική σύνθεση των ποζολανικών υλικών αποτελείται κυρίως από υαλώδη φάση, καθώς και ποσότητες χαλαζία, καολινίτη, λευκίτη, ιλλίτη και άλλων φάσεων.

Οι φάσεις στις οποίες διακρίνονται τα ποζολανικά υλικά είναι οι παρακάτω:

Φυσικές ποζολάνες

Οι φυσικές ποζολάνες είναι φυσικά αποθέματα ηφαιστειογενών πηγών ή ιζηματογενή πετρώματα με υψηλή περιεκτικότητα σε πυριτικά, τα οποία πιθανόν είναι υπολείμματα ορυκτών που έχουν υποστεί χημική προσβολή και πυριτικά υλικά που προέρχονται από σκελετούς οργανισμών. Αλεθόμενες συμπεριφέρονται ως επί το πλείστον όπως οι ιπτάμενες τέφρες. Περιλαμβάνουν ένα ευρύ φάσμα υλικών όπως τόφρους, ζεόλιθους, θηραϊκή γη, μηλαϊκή γη και oil shales. Οι επιμέρους απαιτήσεις που θέτει το EN 197-1 για τα υλικά αυτά είναι αντίστοιχες με αυτές της ιπτάμενης τέφρας. Όπως είναι φυσικό, η χημική σύνθεση των ποζολανών ποικίλλει ανάλογα με την περιοχή εξόρυξής τους, γενικά όμως περιέχουν SiO_2 (50-70%), Al_2O_3 (10-20%) και μικρότερες ποσότητες άλλων οξειδίων. Στον παρακάτω Πίνακα 1-5 παρουσιάζονται οι χημικές συστάσεις ποζολανών από τις περιοχές της Βαυαρίας, Αυστρίας, Ιταλίας και Ελλάδας. Η ορυκτολογική τους σύνθεση αποτελείται κυρίως από υαλώδη φάση και ποσότητες χαλαζία, καολινίτη, λευκίτη, ιλλίτη και άλλων φάσεων [1], [3], [5].

Πίνακας 1-5: Αντιπροσωπευτικές χημικές συστάσεις φυσικών ποζολανών (%)

Προέλευση	SiO_2	Al_2O_3	TiO_2	Fe_2O_3	CaO
Βαυαρία	62,70	15,20	-	4,30	5,60
Αυστρία	57,13	17,51	0,80	3,28	0,22
Ιταλία	48,13	16,25	0,73	7,30	9,96
Θήρα	60,75	15,92	0,5-1	5,05	5,97
Νίσυρος	71,79	12,57	0,5-1	1,00	1,65
Πέλλα	59,57	18,52	0,5-1	4,85	3,82

Βαυαρία	MgO	Na ₂ O	K ₂ O	SO ₃	LOI
Αυστρία	1,85	1,95	2,00	-	7,40
Ιταλία	0,08	0,44	2,74	1,96	15,29
Θήρα	5,70	0,88	4,41	-	4,32
Νίσυρος	2,29	3,87	2,73	-	4,14
Πέλλα	0,74	1,87	4,25	-	5,23
Βαυαρία	1,85	2,30	1,93	-	5,75

Φυσικές ψημένες ποζολάνες (τεχνητές ποζολάνες)

Είναι υλικά ηφαιστειογενούς προέλευσης, άργιλοι, σχιστόλιθοι ή ιζηματογενή πετρώματα που έχουν ενεργοποιηθεί με θερμική κατεργασία και πρέπει να συμμορφώνονται με τις απαιτήσεις του ευρωπαϊκού προτύπου. Στην κατηγορία αυτή ανήκουν επίσης οι ψυχθείσες στον αέρα σκωρίες από βιομηχανίες μολύβδου, χαλκού, ψευδαργύρου, καθώς και προϊόντων από βιομηχανίες σιδηροκραμάτων. Οι βιομηχανικές ή τεχνητές αυτές ποζολάνες δεν θα πρέπει να αυξάνουν αισθητά την απαίτηση του τσιμέντου σε νερό, να μην εξασθενούν την ανθεκτικότητα του σκυροδέματος ή του κονιάματος και να μη μειώνουν την προστασία έναντι της διάβρωσης του οπλισμού [3].

1.4.3 Ιπτάμενη τέφρα (Fly ash)

Ιπτάμενη τέφρα είναι η τέφρα που διαχωρίζεται από τα απαέρια των βιομηχανιών που καίνε κονιορτοποιημένο άνθρακα. Πρέπει να διαχωρίζεται από την τραχεία τέφρα που συγκεντρώνεται στην βάση των κλιβάνων. Η πιο ομοιόμορφη και υψηλότερης ποιότητας τέφρα, είναι πιθανό να παραχθεί από αποδοτικές base-load βιομηχανικές μονάδες [2]. Το πρότυπο EN 197-1 προβλέπει τη χρησιμοποίηση δύο διαφορετικών τύπων ιπτάμενων τεφρών. Είναι: α) Οι αργιλοπυριτικές, που περιέχονται από την καύση ανθρακίτων ή γαιανθράκων πλούσιων σε οργανικό μέρος και οι οποίες έχουν ποζολανικές ιδιότητες και β) οι ασβεστοπυριτικές, προερχόμενες από την καύση κατώτερης γεωλογικής περιόδου ανθράκων και λιγνιτών και οι οποίες έχουν και υδραυλικές ιδιότητες που αποδίδονται στο ελεύθερο CaO που περιέχουν. Όλες οι τέφρες που θα χρησιμοποιηθούν ως συστατικά του τσιμέντου πρέπει να ληφθούν με ηλεκτροστατικά ή μηχανικά φίλτρα που θα συλλέξουν την παρασυρόμενη από τα

καυσαέρια σκόνη που προέρχεται από τις διατάξεις της καύσης του κονιοποιημένου καυσίμου. Δεν πρέπει να χρησιμοποιείται τέφρα που να λαμβάνεται με οποιονδήποτε άλλο τρόπο. Οι προδιαγραφές EN 450 για την τέφρα στο σκυρόδεμα, προδιαγράφουν τη μέγιστη απώλεια πύρωσης στο 5% και επιτρέπουν με υπόλοιπο στο κόσκινο των 45μm έως 40%. Κάτω από ορισμένες προϋποθέσεις (έλεγχος ανθεκτικότητας και ιδίως αντίσταση σε παγετό), μπορεί να χρησιμοποιηθεί και να γίνει αποδεκτή τέφρα με απώλεια πύρωσης έως 7%.

Οι χημικές και φυσικές συστάσεις εξαρτώνται από αυτές των ορυκτών που συνδέονται με τον άνθρακα και από τις συνθήκες καύσης. Ειδικότερα, η χημική σύσταση των ιπτάμενων τεφρών (ΙΤ) εξαρτάται από τη σύσταση σε ανόργανα συστατικά του ανθρακοφόρου κοιτάσματος. Τα γενικότερα χαρακτηριστικά τους όμως, που έχουν και άμεση επίδραση στην εκδήλωση των ιδιοτήτων τους ως πρόσθετων στο τσιμέντο ή στο σκυρόδεμα, επιπλέον εξαρτώνται από τις συνθήκες καύσης (θερμοκρασία φλογοθαλάμων, ατμόσφαιρα μέσα στον χώρο καύσης κτλ.), τη λειτουργική κατάσταση των διατιθέμενων μέσων συλλογής τους (φίλτρα) καθώς και από άλλους παράγοντες που σχετίζονται με τη λειτουργία των μονάδων και είναι δεδομένοι για κάθε περίπτωση. Οι τέφρες διακρίνονται στις παρακάτω δυο μεγάλες κατηγορίες.

Πυριτική ιπτάμενη τέφρα (siliceous fly ash)

Η πυριτική ιπτάμενη τέφρα (κανονική ιπτάμενη τέφρα) είναι μια λεπτή σκόνη από σφαιρικά κυρίως σωματίδια που έχουν ποζολανικές ιδιότητες. Το EN 197 ορίζει ότι πρέπει να αποτελείται κυρίως από δραστικά SiO_2 και Al_2O_3 καθώς και μικρότερα ποσοστά από Fe_2O_3 και άλλα οξειδία. 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% όταν ελέγχεται κατά EN 451-1, ενώ η διόγκωση θα πρέπει να είναι μικρότερη των 10mm, όταν ελέγχεται σε μίγμα 30% τέφρας και 70% τσιμέντου αναφοράς CEM I σύμφωνα με το πρότυπο EN 196-3 (μέθοδος Le Chatelier).

Ασβεστούχος ιπτάμενη τέφρα (calcareous fly ash)

Η ασβεστούχος ιπτάμενη τέφρα (τέφρα υψηλού περιεχομένου σε ασβέστιο – ΤΥΑ) είναι μια λεπτή κονία με υδραυλικές και ποζολανικές ιδιότητες. Οι υδραυλικές τους ιδιότητες αποδίδονται στο ελεύθερο CaO που περιέχουν. Αποτελείται κυρίως από δραστικό οξείδιο του ασβεστίου (CaO) σε ποσοστό όχι χαμηλότερο από 10% κ.β., δραστικό οξείδιο του πυριτίου (SiO_2) και οξείδιο του

αργιλίου (Al_2O_3) επικρατούν δηλαδή ενώσεις ασβεσταργλικής και ασβεστοπυριτικής σύστασης ($3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$, $\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$, $4\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2$) ή ενίοτε και θειασβεσταργλικής σύστασης. Το υπόλοιπο περιέχει οξείδιο του σιδήρου (Fe_2O_3).

Η διαστολή της ασβεστόχου ιπτάμενης τέφρας δεν πρέπει να υπερβαίνει τα 10mmόταν προσδιορίζεται με το πρότυπο EN 196-3 χρησιμοποιώντας μίγμα 30% τέφρας και 70% τσιμέντου αναφοράς CEM I.

Στον Πίνακα 1-6 παρουσιάζονται συνοπτικά οι περιεκτικότητες των κυρίων οξειδίων στις ιπτάμενες τέφρες.

Πίνακας 1-6: Περιεκτικότητα κυριότερων οξειδίων στις ιπτάμενες τέφρες

	SiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	CaO	MgO
Κανονικές IT	34-60	17-31	2-25	0,5-10	1,5
TYA	25-40	8-17	5-10	10-35	1-3

Χαρακτηριστικά και ιδιότητες ιπτάμενων τεφρών

Κατά κανόνα, τα μικρότερου μεγέθους σωματίδια των IT έχουν μεγαλύτερη ποσοστιαία αναλογία CaO , αλκαλίων και SO_3 , ενώ τα μεγαλύτερου μεγέθους σωματίδια περιέχουν περισσότερο Al_2O_3 . Οι τέφρες περιέχουν ακόμη P_2O_5 , TiO_2 , MnO , BaO και SrO σε ποσοστά μικρότερα από 3,0, 3,5, 1,0, 1,0 και 0,5% αντίστοιχα. Ο άκαυστος άνθρακας, που επηρεάζει την δράση των IT παρουσία του κλίνκερ, συνήθως κυμαίνεται από 2-4% αλλά ενίοτε φτάνει και 10%.

Οι IT συνίστανται από απλές και συνθετότερες σφαίρες που περιέχουν μικρότερους σφαιρικούς κόκκους μέσα τους. Οι κενές κοίλες σφαίρες ονομάζονται κενόσφαιρες ενώ οι σφαίρες που περιέχουν μικρότερα σωματίδια ονομάζονται πλερόσφαιρες. Περίπου το 20% των σωματιδίων IT έχουν οπές (κενόσφαιρα). Αν και το μέγεθός τους είναι μικρότερο από μερικές εκατοντάδες μικρά (μm), υπάρχουν μεμονωμένα σωματίδια τεφρών με μεγέθη μεγαλύτερα του 1mm, όπως και μεγέθη μικρότερα του $1\mu\text{m}$. Για τη χρήση της στη βιομηχανία τσιμέντου επιδιώκεται η πλειονότητα των σωματιδίων να διέρχεται από το κόσκινο των $45\mu\text{m}$, ενώ η ειδική επιφάνεια κατά Blaine να κυμαίνεται μεταξύ 2000 και $4000 \text{ cm}^2/\text{g}$. Η συνάλεσή της με το τσιμέντο βελτιώνει την συνεισφορά της στις αντοχές. Μεγαλύτερος βαθμός άλεσης μειώνει το μέγεθος των

σωματιδίων, σπάει τις κενόσφαιρες και απελευθερώνει τα μικρότερα σωματίδια που υπάρχουν στις πλερόσφαιρες. Η επιφάνειά τους είναι λεία όταν προέρχονται από έψηση σε υψηλή θερμοκρασία κατά κανόνα ομογενοποιημένου καυσίμου. Όσο η θερμοκρασία μειώνεται, το ακανόνιστο σχήμα του χαλαζία επηρεάζει τη σφαιρικότητα των τερφών που καλύπτονται από Fe_2O_3 , CaSO_4 και θειικά αλκάλια. Σε βιομηχανικές μονάδες όπου χρησιμοποιούνται μηχανικοί διαχωριστές, η ΙΤ εμφανίζεται τραχύτερη από ότι σε μονάδες με σύγχρονα συστήματα αποκονίωσης με ηλεκτροστατικά φίλτρα ή σακόφιλτρα.

Ο κρυσταλλικός και ο άμορφος άκαυστος C που υπάρχει στις ΙΤ, μπορεί να έχει σφαιρικό ή ακανόνιστο σχήμα με ειδική επιφάνεια λίγο μεγαλύτερη από $100 \text{ m}^2/\text{g}$. Τα CaO , SiO_2 , Al_2O_3 , Na_2O , SO_3 και P_2O_5 των τερφών διαλύονται μερικώς στο καθαρό νερό.

Το ποσοστό της υαλώδους φάσης των τερφών εξαρτάται από τη χημική τους σύσταση και από τη θερμοκρασία καύσης των γαιανθράκων. Το σημείο τήξης της τέφρας στο σύστημα $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ είναι $1300\text{-}1500^\circ\text{C}$ ενώ στο σύστημα $\text{CaO-SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ είναι $1100\text{-}1300^\circ\text{C}$. Όταν ψύχεται απότομα από τις υψηλές θερμοκρασίες, η ΙΤ υαλοποιείται.

Η κανονική ΙΤ που έχει εκτεθεί σε υψηλές θερμοκρασίες, περιέχει μικρά ποσοστά κρυσταλλικού χαλαζία και μουλίτη. Όπως φαίνεται στο σχήμα 5, ο μουλίτης σχηματίζει μια ακτινωτά αναπτυσσόμενη δομή που προϋποθέτει κρυσταλλοποίηση από τηγμένη μάζα. Όσο η θερμοκρασία που εκτίθεται η τέφρα μειώνεται, συνυπάρχουν με τον χαλαζία και τον μουλίτη, μαγνητίτης (Fe_3O_4), αιματίτης (Fe_2O_3) και ανυδρίτης (CaSO_4). Πολλές φορές παρατηρείται μεταλλικός Fe στην επιφάνεια των Fe_3O_4 και Fe_2O_3 . Στις περιπτώσεις που στους φλογοθαλάμους δεν αναπτύσσονται θερμοκρασίες μεγαλύτερες των 1000°C , η τέφρα δεν τήκεται, οπότε δεν παράγεται μουλίτης και τα αργιλικά ορυκτά του γαιάνθρακα παραμένουν χωρίς να έχουν πλήρως αφυδατωθεί ή διασπαστεί.

Η υψηλού ασβεστίου ιπτάμενη τέφρα (TYA), που εκτίθεται σε υψηλές θερμοκρασίες, περιέχει εκτός του χαλαζία και του μουλίτη και C_3A . Σε μικρότερες θερμοκρασίες συνυπάρχουν επίσης fCaO, C_3A_3 και CaSO_4 .

Η δομή της υαλώδους φάσης στις κανονικές τέφρες είναι παρόμοια με αυτή του χριστοβαλίτη, ενώ στις TYA με αυτή του μελίτη. Εάν η κατά βάρος αναλογία $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ είναι μεγαλύτερη του 2,6, τότε ο αριθμός ένταξης στην υαλώδη φάση είναι 4.

Για τα σύνθετα τσιμέντα επιδιώκεται τέφρα με υψηλό ποσοστό υαλώδους φάσης. Κατά μέσο όρο η υαλώδης φάση πρέπει να είναι 60% ή και περισσότερο. Τα μικρού μεγέθους σωματίδια της τέφρας είναι πλουσιότερα σε υαλώδη φάση, ενώ τα μεγαλύτερα περιέχουν περισσότερο κρυσταλλικές φάσεις που οφείλονται στην αργή ψύξη. Η χημική σύσταση της υαλώδους φάσης στις κανονικές τέφρες είναι 27-70% SiO₂, 7-31% Al₂O₃, 0,5-30% Fe₂O₃ και 1-35% CaO. Η βασικότητα, προσδιοριζόμενη ως ο λόγος των βασικών προς τα όξινα οξειδία, κυμαίνεται μεταξύ 0,45-0,90, ενώ στις τέφρες υψηλού ασβεστίου η βασικότητα έχει τιμή 1,65 και είναι παρόμοια με αυτή των σκωριών. Στον Πίνακα 1-4 που προηγήθηκε, δίνονται συγκεντρωτικά τα βασικά χαρακτηριστικά των ΙΤ σε σύγκριση με τα άλλα χρησιμοποιούμενα βιομηχανικά παραπροϊόντα [3].

1.4.4 Σκωρία υψικαμίνων (Ground granulated blastfurnace slag)

Η σκωρία υψικαμίνων είναι το μη μεταλλικό υλικό, που κατά κανόνα συνίσταται από πυριτικές και αργιλοπυριτικές ενώσεις του ασβεστίου και άλλων βασικών οξειδίων, που δημιουργούνται σε συνθήκες τήξης του σιδήρου μέσα στην υψικάμνο. Ειδικότερα η κοκκοποιημένη σκωρία υψικαμίνων παράγεται από ταχεία ψύξη τηγμένης σκωρίας κατάλληλης σύνθεσης, που λαμβάνεται από την τήξη σιδηρομεταλλεύματος στις υψικαμίνους και διαθέτει υδραυλικές ιδιότητες, όταν ενεργοποιηθεί κατάλληλα. Η σκωρία έχει διάφορα πλεονεκτήματα έναντι άλλων προσθέτων. Η σκωρία έχει μια σχετικά σταθερή χημική σύσταση εν συγκρίσει με την ιπτάμενη τέφρα, την πυριτική παιπάλη και τις φυσικές ποζολάνες. Επιπλέον παρουσιάζει χαμηλή θερμότητα ενυδάτωσης, υψηλή αντοχή έναντι θειικών ιόντων και οξέων, καλύτερη εργασιμότητα και υψηλότερη τελική αντοχή. Οι ιδιότητες αυτές κάνουν τα σύνθετα τσιμέντα με σκωρία υψικαμίνων χρήσιμα για την κατασκευή φραγμάτων, σταθμών παραγωγής ισχύος, συστημάτων μετρό, αυτοκινητοδρόμων και λιμανιών.

Οι απαιτήσεις για τη χρησιμοποίηση της ως συστατικού του τσιμέντου είναι να περιέχει υαλώδη σκωρία τουλάχιστον κατά τα 2/3 κ.β., ενώ πρέπει να απαρτίζεται κατά τα 2/3 τουλάχιστον κ.β. από το άθροισμα οξειδίου του ασβεστίου (CaO), οξειδίου του μαγνησίου (MgO) και οξειδίου του πυριτίου (SiO₂). Το υπόλοιπο 1/3 περιέχει οξείδιο του αργιλίου (Al₂O₃) μαζί με μικρές ποσότητες άλλων ενώσεων. Ο λόγος κατά βάρος (CaO+MgO)/(SiO₂) πρέπει να υπερβαίνει το 1.0.

Το μη σιδηρούχο περιεχόμενο της σκωρίας οριοθετείται στο 15% κατά βάρος και σε αυτή την περίπτωση πρέπει να ελέγχεται η ύπαρξη τοξικών μετάλλων. Η χημική σύσταση των σκωριών εξαρτάται από τις προσμίξεις στα σιδηρομεταλλεύματα, το βαθμό καθαρότητας του ασβεστολίθου ή του δολομίτη που θα χρησιμοποιηθεί για τα συλλιπάσματα και τέλος από την περιεκτικότητα σε ανόργανα συστατικά του κωκ που θα χρησιμοποιηθεί ως μέσο αναγωγής. Η σύσταση των κύριων συστατικών CaO , SiO_2 , Al_2O_3 και MgO κυμαίνεται αντιστοίχως μεταξύ 30-50%, 27-40%, 5-33% και 1-21% αντίστοιχα. Επιπλέον οι σκωρίες εμπεριέχουν Fe_2O_3 : <1%, TiO_2 : <3%, MnO : <2%, S: <3%, $\text{Na}_2\text{O}+\text{K}_2\text{O}$: 1-3% και Cl: 0.20-0.25%.

Η χημική τους σύσταση και το ποσοστό της υαλώδους φάσης είναι τα δύο κύρια χαρακτηριστικά που προσδιορίζουν τις υδραυλικές ιδιότητες των σκωριών. Σε σχέση με τη χημική τους σύσταση, εκτός από τον τύπο $(\text{CaO}+\text{MgO})/(\text{SiO}_2)>1.0$, η ποιότητα των σκωριών εκφράζεται και από τον εμπειρικό τύπο που ακολουθεί:

$$I_h = \text{CaO} + 1,4\text{MgO} + 0,56(\text{Al}_2\text{O}_3 / \text{SiO}_2) \quad \text{Σχέση 1-1}$$

όπου για	$I_h < 1,65$	μη αποδεκτή ποιότητα
	$1,65 < I_h < 1,85$	κανονική ποιότητα
	$1,85 < I_h < 2,10$	πολύ καλή ποιότητα

Η σκωρία υψικαμίνων είναι με αιχμές και περιέχει ακανόνιστου σχήματος αμμόδη υλικά με μέγεθος σωματιδίων τάξης μερικών mm. Η υδραυλική δραστηριότητά τους αυξάνεται, όταν η σκωρία αλέθεται σε μέγεθος κόκκων μικρότερο των 45 μm , ενώ παρουσιάζει την ιδιομορφία να αλέθεται σχετικά εύκολα μέχρι μεγεθών κόκκων 100-150 μm , αλλά πολύ δύσκολα στη συνέχεια. Για το λόγο αυτό, η σκωρία θα πρέπει να αλέθεται χωριστά από τα υπόλοιπα υλικά των σύνθων τσιμέντων.

Σε καθαρό νερό τα ιόντα ασβεστίου και πυριτίου διαλύονται ανάλογα με τη σχέση C/S της σκωρίας και το διάλυμα αποκτά pH περίπου 10. Σε αλκαλικό διάλυμα με pH = 13 το ποσό των διαλυμένων ιόντων Ca, Al, Si μεγαλώνει στα πρώτα 10 min για να μειωθεί στη συνέχεια, μετά την καταβύθιση των ένυδρων φάσεων. Το ποσοστό της υαλώδους φάσης ποικίλει σε σχέση με τη χημική σύσταση, τη θερμοκρασία έναρξης ψύξης και το ρυθμό ψύξης. Για να έχει υδραυλικές ιδιότητες η σκωρία, πρέπει να ψυχθεί απότομα.

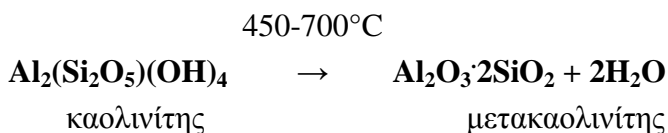
Όταν η τιμή του λόγου $(\text{CaO} + \text{MgO}) / (\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{SiO}_2)$ αυξηθεί σε τιμές μεγαλύτερες του 1,15 η περιεχόμενη υαλώδης φάση μειώνεται λόγω του ότι μειώνονται τα Al_2O_3 και SiO_2 , που είναι οι βασικοί δομικοί παράγοντες των πυριτικών πλεγμάτων. Η υαλώδης φάση έχει εσωτερική ενέργεια 200J/g και παρουσιάζεται περισσότερο δραστική σε σχέση με την κρυσταλλική. Γι' αυτό επιδιώκεται το ποσοστό της υαλώδους φάσης να είναι τουλάχιστον 70%. Η διαφορά στη χημική σύσταση των δύο φάσεων είναι μικρή. Η υαλώδης φάση τείνει να έχει λιγότερο Al_2O_3 και περισσότερο MgO . Εξεταζόμενη στο μικροσκόπιο, σκωρία με υψηλό περιεχόμενο υαλώδους φάσης δείχνει πιο ομοιογενής απ' ότι σκωρία με υψηλό ποσοστό κρυσταλλικής φάσης. Η βασική δομική μονάδα της υαλώδους φάσης είναι το $(\text{SiO}_4)^{4-}$ όπου υπάρχουν οι τροποποιητές πλέγματος, όπως τα 6 διατεταγμένα ιόντα ασβεστίου, νατρίου και καλίου που υπάρχουν στα κενά του δομικού πλέγματος εξισορροπώντας τα φορτία. Έχει βρεθεί ότι το αργίλιο και το μαγνήσιο δρουν τόσο στο βασικό δομικό πλέγμα όσο και ως τροποποιητές. Στον Πίνακα 1-7 παρουσιάζονται τα χαρακτηριστικά της σκωρίας υψικαμίνων σε σύγκριση με τα άλλα χρησιμοποιούμενα βιομηχανικά παραπροϊόντα [1], [3].

1.4.5 Μετακαολίνης (Metakaolin)

Σύμφωνα με το πρότυπο EN 197-1, ο μετακαολίνης ανήκει στην κατηγορία των φυσικών ψημένων ποζολάνων και είναι ένα από τα νεώτερα τσιμεντοειδή υλικά που χρησιμοποιούνται ως πρόσθετα για την παραγωγή σύνθετων τσιμέντων. Ο μετακαολίνης (MK) είναι εμπορικά διαθέσιμος από τα μέσα της δεκαετίας του 1990 και έχει μελετηθεί λόγω των πολύ καλών ποζολανικών ιδιοτήτων του.

Ο μετακαολίνης είναι μια πολύ δραστική αργιλοπυριτική ένωση, η οποία περιέχει τυπικά 50-55% SiO_2 και 40-45% Al_2O_3 . Ο χημικός του τύπος είναι $(\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ ή $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2)$ και αποτελεί ένα λευκό, πολύ άμορφο, θερμικώς ενεργοποιημένο αργιλοπυριτικό υλικό, που λαμβάνεται, ως προϊόν από την αφυδάτωση του καολίνης. Πιο συγκεκριμένα καολίνης υψηλής καθαρότητας υφίσταται επεξεργασία με ελεγχόμενη θερμική ενεργοποίηση στο θερμοκρασιακό εύρος των 450-700°C, για αποβληθεί το νερό, που είναι χημικά δεσμευμένο στον καολινίτη του καολίνης. Με αυτό τον τρόπο, η κρυσταλλική δομή των αργιλωδών υλικών καταρρέει με αποτέλεσμα τον σχηματισμό άμρφης αργιλοπυριτικής

φάσης, που αποτελεί μια άτακτη δομή με ενεργοποιημένο Al και Si, και έτσι το υλικό μετετρέπεται στη φάση του μετακαολίνιτη. Το τελικό αποτέλεσμα είναι μια σχεδόν 100% δραστική ποζολάνη, η οποία θα συνδυαστεί χημικά με το υδροξείδιο του ασβεστίου προς σχηματισμό επιπροσθέτων τσιμεντοειδών υλικών. Η αντίδραση της θερμικής κατεργασίας του καολίνιτη δίνεται από την ακόλουθη αντίδραση:



Θα πρέπει να τονισθεί ότι η ορυκτολογική σύνθεση του καολίνιτη είναι αυτή η οποία προσδιορίζει τις συνθήκες της θερμικής του επεξεργασίας και τελικά την ποζολανική δραστηριότητα του παραγόμενου μετακαολίνιτη.

Ο προερχόμενος από τις φυσικές πηγές καολίνιτη μπορεί να είναι σημαντικά ακάθαρτος, ακόμα και μετά από εμπλουτισμό. Κατά τη διάρκεια της θέρμανσης, είναι θεμιτό να μετατραπεί ο καολίνιτη σε δραστικό μετακαολίνιτη. Οι ακαθαρσίες, που είναι παρούσες στον πρόδρομο καολίνιτη, μπορούν να ενεργοποιηθούν, όσον αφορά στη διάλυση στο αλκαλικό υγρό των πόρων του τσιμέντου. Οι πιο σημαντικές ακαθαρσίες σε αυτό το γενικό πλαίσιο είναι ο μοσχοβίτης $[\text{KAl}_2(\text{AlSi}_3)\text{O}_{10}(\text{OH})_2]$ και ο πλούσιος σε κάλιο άστριος (KAlSi_3O_8). Σε μια έρευνα ο καλιούχος άστριος και ο μοσχοβίτης, με και χωρίς θερμική επεξεργασία, αναμείχθηκαν με $\text{Ca}(\text{OH})_2$ και νερό περίπου στους 22°C για έως 28 ημέρες. Προέκυψε ότι απελευθερώθηκαν σημαντικές ποσότητες αλκαλίου, ακόμα και από τα χωρίς θερμική επεξεργασία ορυκτά. Όμως, η έκταση της απελευθέρωσης αυξάνεται με την αύξηση της θερμοκρασίας αφυδάτωσης στο εύρος των $500-700^{\circ}\text{C}$. Τα αποτελέσματα υποδηλώνουν ότι τα υποτιθέμενα «αδρανή» ορυκτά μπορούν να γίνουν δραστικά προς το τσιμέντο. Στα μίγματα τσιμέντου-μετακαολίνιτη, μεγάλο μέρος των αλκαλίων, που ελευθερώνονται από τις ορυκτολογικές ακαθαρσίες, πιθανώς ενσωματώθηκε στα στερεά του τσιμέντου, αλλά τότε η συνολική αποτελεσματικότητα του μετακαολίνιτη στη μείωση της περιεκτικότητας σε αλκάλιατου ρευστού των πόρων του τσιμέντου ελαττώνεται. Όμως, η απελευθέρωση των αλκαλίων μπορεί να είναι επωφελής αφού ο μετακαολίνιτη μπορεί να απελευθερώσει επαρκή αλκάλια προς αύξηση της ενυδάτωσης της σκωρίας στα μίγματα σκωρίας- $\text{Ca}(\text{OH})_2$ -μετακαολίνιτη.

Ο μετακαολίνης παρουσία H_2O αντιδρά με το $Ca(OH)_2$ και παράγονται ενυδατωμένες ενώσεις ασβεστίου, αργιλίου και πυριτίου. Η αντίδραση του μετακαολίνης (AS_2) με το $Ca(OH)_2$ (CH), μπορεί να αποδοθεί σύμφωνα με την ακόλουθη γενικευμένη αντίδραση. Η αντίδραση αυτή έχει νόημα ως προς το είδος των προϊόντων και των αντιδρώντων και όχι ως προς τους συντελεστές τους.



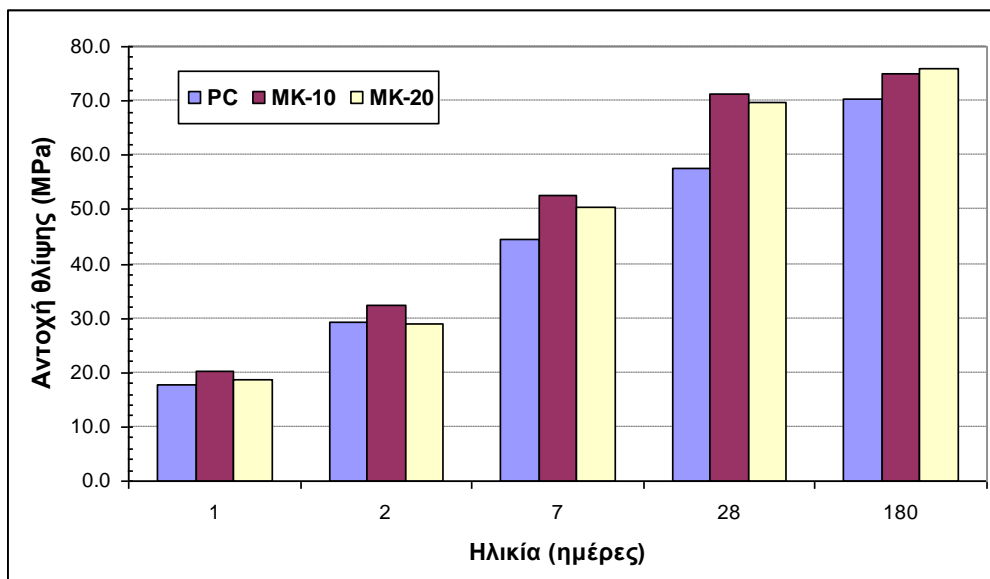
Η παραπάνω αντίδραση έχει μεγάλη σημασία για την αξιοποίηση του μετακαολίνης, αφού όπως είναι γνωστό το $Ca(OH)_2$ (πορτλαντίτης) είναι προϊόν της αντίδρασης ενυδάτωσης των κύριων ορυκτολογικών συστατικών του τσιμέντου (κλίνκερ) και πρακτικά αποτελεί το 16-20% του τσιμεντοπολλτού (28 ημερών). Η αντίδραση του $Ca(OH)_2$ με το μετακαολίνη παράγει προϊόντα παρόμοια με τα προϊόντα ενυδάτωσης του τσιμέντου ενώ παρατηρείται και αύξηση του βαθμού ενυδάτωσής του. Η αύξηση αυτή μπορεί να αποδοθεί στην απομάκρυνση του CH με αποτέλεσμα η ισορροπία της αντίδρασης ενυδάτωσης του τσιμέντου να μετατοπίζεται προς τα δεξιά, επιταχύνοντας έτσι το σχηματισμό του C-S-H.

Η δραστηριότητα του μετακαολίνης εξαρτάται από πολλούς παράγοντες, όπως ενδεικτικά την ορυκτολογική του σύνθεση, την κρυσταλλικότητα του καολινίτη και την κοκκομετρία του (χαρακτηριστικό μέσο μέγεθος κόκκων μετακαολίνης: 5 μm). Η ποζολανικότητα του μετακαολίνης συνδέεται με τις συνθήκες θερμικής κατεργασίας του και αποτελεί το σημαντικότερο τεχνολογικό κριτήριο βελτιστοποίησης των συνθηκών θερμικής ενεργοποίησης του καολίνης. Μεγάλη σημασία έχει και ο λόγος μετακαολίνης/ $Ca(OH)_2$ όπου μια τιμή περίπου στο 2, θεωρείται η πλέον κατάλληλη.

Ο μετακαολίνης χρησιμοποιείται ολοένα και περισσότερο για την παραγωγή σκυροδέματος υψηλής αντοχής με βελτιωμένη ανθεκτικότητα. Υπάρχουν μελέτες όπου έχει προκύψει ότι η αντικατάσταση του τσιμέντου σε ποσοστό 5-20% από μετακαολίνη, οδηγεί σε σημαντική αύξηση της θλιπτικής αντοχής για τα σκυροδέματα και κονιάματα υψηλής απόδοσης έως τις 28 ημέρες. Η αντικατάσταση με μετακαολίνη οδηγεί επίσης σε βελτιωμένες ιδιότητες ανθεκτικότητας, συμπεριλαμβανομένης της αντίστασης στη διείσδυση χλωριόντων, της ανθεκτικότητας σε ψύξη/απόψυξη και της αντοχής σε σταδιακή τήξη αλάτων.

Η επίδρασή του μετακαολίνη στις ιδιότητες των σύνθετων τσιμέντων συνοψίζεται στα παρακάτω:

- Τα τσιμέντα με μετακαολίνη σε ποσοστό συμμετοχής 10% και 20%, παρουσιάζουν σαφέστατα βελτιωμένες μηχανικές ιδιότητες σε σχέση με το αμιγές τσιμέντο (Σχήμα 1-3).
- Τα σύνθετα τσιμέντα με μετακαολίνη, εξαιτίας της μεγαλύτερης λεπτότητάς τους, απαιτούν γενικά περισσότερο νερό από το αμιγές τσιμέντο. Το φαινόμενο αυτό γίνεται εντονότερο για ποσοστό προσθήκης του μετακαολίνη 20%.
- Οι χρόνοι πήξης των σύνθετων τσιμέντων με μετακαολίνη είναι παραπλήσιοι των αντίστοιχων αμιγών τσιμέντων για ποσοστό συμμετοχής του μετακαολίνη 10% και σαφώς μεγαλύτεροι, αλλά εντός αποδεκτών ορίων, για ποσοστό συμμετοχής 20%.
- Η εφαρμογή του μετακαολίνη σε ποσοστό 10% εμφανίζεται ελκυστικότερη έναντι του 20%, τόσο από πλευράς αντοχών θλίψης (Σχήμα 1-3) όσο και από πλευράς φυσικών ιδιοτήτων.



Σχήμα 1-3: Αντοχές θλίψης σύνθετων τσιμέντων με μετακαολίνη σε ποσοστά 10% (MK-10) και 20% (MK-20)

1.4.6 Ασβεστολιθικά τσιμέντα (Limestone cements)

Με το ευρωπαϊκό πρότυπο EN 197-1 (Πίνακας 1-1) προδιαγράφονται οι τύποι του τσιμέντου Π/Α-L, Π/Α-LL (80-94% κλίνκερ, 6-20% ασβεστόλιθος) και Π/Β-L, Π/Β-LL (65-79% κλίνκερ, 21-35% ασβεστόλιθος).

Για τη χρησιμοποίηση του ασβεστόλιθου ως filler, επιπροσθέτως των βασικών απαιτήσεων όπου το ποσοστό προσθήκης δεν πρέπει να υπερβαίνει το 5% όταν αυτός χρησιμοποιείται ως κύριο συστατικό, πρέπει να καλύπτει τις παρακάτω απαιτήσεις:

- Το περιεχόμενο CaCO_3 , υπολογιζόμενο μέσω του αναλυτικού προσδιορισμού του Ca, πρέπει να είναι τουλάχιστον 75% κ.β.
- Η περιεχόμενη άργιλος, προσδιοριζόμενη με το τεστ του κυανού του μεθυλενίου, πρέπει να είναι μικρότερη του 1,2g/100g όταν ο ασβεστόλιθος είναι αλεσμένος στα 5000cm²/g.
- Ο περιεχόμενος ολικός οργανικός άνθρακας (TOC) δεν πρέπει να ξεπερνάει το 0,5% για τους ασβεστόλιθους με την κωδικοποίηση L και το 0,2% για τους ασβεστόλιθους LL.

Τα πλεονεκτήματα της παραγωγής ασβεστολιθικών τσιμέντων, είναι η μείωση του κόστους παραγωγής, η εξοικονόμηση καυσίμου, η αύξηση της παραγωγικής ικανότητας των βιομηχανικών μονάδων, η αξιοποίηση των υψηλών αποθεμάτων ασβεστόλιθου στην Ελλάδα και η περιβαλλοντική ελάφρυνση (μείωση εκπομπών CO₂).

Ειδικότερα, όταν παράγεται ένα σύνθετο τσιμέντο με 20% ασβεστόλιθο, είναι προφανές ότι για 1t προϊόντος, χρειάζεται παραγωγή μόνο 750kg κλίνκερ (5% γύψος) και, επομένως σημαντικά μικρότερη κατανάλωση καυσίμου. Λαμβάνοντας υπ' όψη και τη μεγαλύτερη ενέργεια άλεσης που απαιτείται, όπως και το πρόσθετο κόστος μεταφοράς του ασβεστόλιθου στις διατάξεις άλεσης του τσιμέντου, τελικά προκύπτει ότι π.χ. προσθήκη 20% ασβεστόλιθου οδηγεί σε εξοικονόμηση ενέργειας της τάξης του 16-17%. Επίσης, η χρήση ασβεστόλιθου για την παραγωγή ασβεστολιθικών τσιμέντων Portland, έχει ως αποτέλεσμα την αύξηση της παραγωγικής δυναμικότητας των τσιμεντοβιομηχανιών. Έτσι, σε 1% προσθήκη ασβεστόλιθου αντιστοιχεί περίπου 1% αύξηση παραγωγής. Ακόμη, η παραγωγή ασβεστολιθικών τσιμέντων Portland οδηγεί στη μείωση των εκπομπών CO₂, ο οποίες είναι περίπου 0,81-0,85t/t τσιμέντου. Η προσθήκη 15% ασβεστόλιθου έχει ως αποτέλεσμα τη μείωση των εκπομπών του CO₂, κατά περίπου από 12%. Η μείωση αυτή είναι σημαντική, αν ληφθεί υπ' όψη η

επικείμενη θεσμοθέτηση περιβαλλοντικού φόρου CO₂. Τέλος, με την παραγωγή ασβεστολιθικών τσιμέντων Portland επιτυγχάνεται η μείωση των εκπομπών NO_x, που σήμερα είναι στο επίπεδο των 2kg/t κλίνκερ.

Ο απαιτούμενος πάγιος εξοπλισμός για την παραγωγή ασβεστολιθικών τσιμέντων συνίσταται στην εγκατάσταση συστήματος μεταφοράς του ασβεστόλιθου από τον χώρο διαχείρισης των πρώτων υλών στους μύλους της τελικής άλεσης του τσιμέντου. Στις περισσότερες βιομηχανικές μονάδες, η διάταξη αυτή υπάρχει αφού ο ασβεστόλιθος με βάση τους ελληνικούς κανονισμούς μπορεί να χρησιμοποιείται ως filler σε ποσοστό ως 3%. Η ανταγωνιστική συμπεριφορά των ασβεστολιθικών τσιμέντων αποδίδεται στη δράση του ασβεστόλιθου ως filler, στη βελτίωση του ρυθμού ενυδάτωσης του τσιμέντου, στον σχηματισμό των carboaluminates και σε διαφοροποιήσεις της μικροδομής του τσιμέντου [1], [3], [5], [6].

1.5 Χαρακτηριστικές Ιδιότητες (Παστών και Κονιαμάτων) Τσιμέντου και Σκυροδέματος

Τα διάφορα υλικά, των οποίων η προσθήκη στα σύνθετα τσιμέντα προβλέπεται από τους κανονισμούς, έχουν ως τελική επιδίωξη τη βελτίωση των ιδιοτήτων των παραγόμενων προϊόντων του σύνθετου τσιμέντου, όπως είναι οι πάστες και τα κονιάματά του καθώς και το σκυρόδεμα.

Οι μηχανισμοί με τους οποίους τα διάφορα βιομηχανικά παραπροϊόντα επιδρούν ως πρόσθετα και βελτιώνουν τις ρεολογικές ιδιότητες (π.χ. συνεκτικότητα, συνάφεια) και τις μηχανικές ιδιότητες (π.χ. αντοχές, δείκτης ελαστικότητας, αδιαπερατότητα, ανθεκτικότητα), εξηγούνται μέσα από φυσικές ή φυσικοχημικές διεργασίες και ιδιότητες.

1.5.1 Αντοχή

Η αντοχή είναι η πιο σημαντική μηχανική ιδιότητα που μπορούν να αναπτύξουν τα τσιμεντοειδή υλικά αλλά και να χαρακτηριστούν από αυτή. Η μηχανική αντοχή ορίζεται ως *το μέγιστο της καμπύλης τάσης-καταπόνησης, η οποία προκύπτει από την έκθεση του δοκιμίου σε εξωτερική και σταδδιακά*

αυξανόμενη δύναμη. Ανάλογα με την κατεύθυνση της εξασκούμενης δύναμης, μπορούν να μετρηθούν οι αντοχές σε θλίψη, κάμψη και στρέψη.

Ως αντοχές τσιμέντου ορίζονται οι αντοχές δοκιμίων τσιμέντου που έχουν παρασκευασθεί, διατηρηθεί και μετρηθεί σε συνθήκες που καθορίζονται από διεθνείς κανονισμούς (EN 197-1), έτσι ώστε να ελαχιστοποιείται η επίδραση όλων των άλλων παραγόντων πλην της ποιότητας του τσιμέντου.

Οι αντοχές του τσιμέντου οφείλονται στον σχηματισμό ενός συνεχούς, τρισδιάστατου πλέγματος ενυδατωμένων προϊόντων, το οποίο μπορεί να απορροφάει εξωτερικές δυνάμεις χωρίς να αποσαθρώνεται. Γενικά, οι πάστες τσιμέντου θεωρείται ότι αποτελούνται από τρεις φάσεις, τις ενυδατωμένες ενώσεις, τα άνυδρα συστατικά του τσιμέντου και τους πόρους. Οι ενυδατωμένες φάσεις είναι οι υπεύθυνες για την ανάπτυξη των αντοχών ενώ τα άνυδρα συστατικά δρουν κυρίως ως πληρωτικό υλικό.

Η αντοχή δίνει μια συνολική εικόνα της ποιότητας του σκυροδέματος και του τσιμεντοκονιάματος, αφού συνδέεται άμεσα με τη δομή της ενυδατωμένης τσιμεντόπαστας. Οι αντοχές που αναπτύσσονται σε συγκεκριμένη ηλικία, συντήρηση και θερμοκρασία θεωρείται ότι εξαρτώνται κατά βάση από το λόγο νερού προς τσιμέντο (W/C), ο οποίος καθορίζει το πορώδες της πάστας. Για συγκεκριμένο βαθμό ενυδάτωσης, η ελάττωση του λόγου W/C προκαλεί αύξηση των αντοχών.

Εδικότερα, η επίδραση των ποζολανικών υλικών που αντικαθιστούν μέρος του τσιμέντου για την παραγωγή παστών, κονιαμάτων και σκυροδέματος, εξαρτάται από:

- Το ποσοστό αντικατάστασης του τσιμέντου από το ποζολανικό υλικό
- Τον τύπο της ποζολάνης (φυσική, τεχνητή, βιομηχανικό παραπροϊόν κ.λ.π.)
- Την ειδική επιφάνεια του ποζολανικού υλικού

Γενικά, οι αρχικές αντοχές καθορίζονται κυρίως από τη λεπτότητα του τσιμέντου, όπου αυξάνονται όσο αυξάνεται η λεπτότητα και το ποσοστό μικρών κόκκων. Αντίθετα, σε μεγαλύτερες ηλικίες και για σταθερό λόγο W/C, η ανάπτυξη αντοχών εξαρτάται κυρίως από τη σύσταση του τσιμέντου [3], [7].

1.5.2 Πορώδες

Για δεδομένο πορώδες πάστας, οι αντοχές αυξάνονται καθώς αυξάνεται ο βαθμός ενυδάτωσης. Το πορώδες της πάστας έχει αρνητική επίδραση στην

ανάπτυξη των αντοχών, η οποία εξαρτάται από το μέγεθος των πόρων. Οι μεγάλοι πόροι είναι περισσότερο επιζήμιοι από τους μικρούς. Το πορώδες επηρεάζει τα ποζολανικά τσιμέντα τις πάστες, τα κονιάματα και το σκυρόδεμα, κυρίως επιδρώντας στην αντοχή και τη διαπερατότητά τους (Σχήμα 1-4). Το ολικό πορώδες που χαρακτηρίζει την έκταση του πορώδους, εκφράζει το % ποσοστό ή το κλάσμα του όγκου ενός υλικού που καταλαμβάνουν οι πόροι του και δίνεται από την ακόλουθη γενική σχέση:

$$p = \frac{V_k}{V} = \frac{\rho - \rho_\phi}{\rho} \quad \text{Σχέση 1-2}$$

όπου: p : το ολικό πορώδες του υλικού,
 V_k : ο όγκος των πόρων (κενών),
 V : ο φαινόμενος όγκος του υλικού,
 ρ_ϕ : το φαινόμενο ειδικό βάρος του υλικού,
 ρ : το ειδικό βάρος του υλικού.

Στην ανάλυση κατά *Griffith* για την αστοχία εύθραυστων υλικών η παρακάτω σχέση αναπτύχθηκε, όπου η αντοχή σε εφελκυσμό σ_t και το μέγεθος ατέλειας a , το μέτρο ελαστικότητας Young modulus E και η ενέργεια ανά μονάδα επιφάνειας G_c , συνδέονται (θ είναι σταθερά).

$$\sigma_t = \theta \sqrt{\frac{EG_c}{a}} \quad \text{Σχέση 1-3}$$

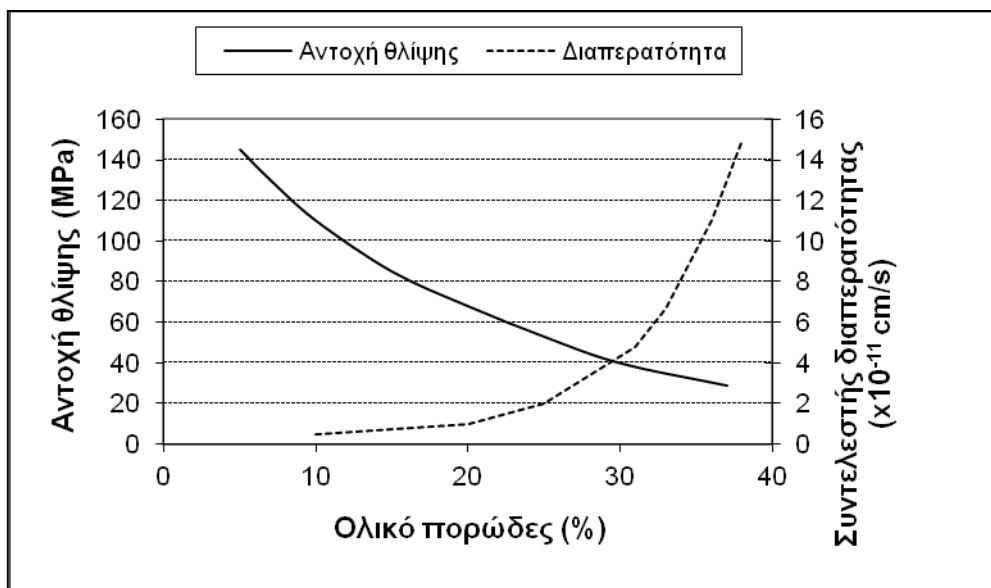
Πολλές μελέτες παρουσίασαν αρκετές εμπειρικές σχέσεις μεταξύ αντοχών και πορώδους παστών τσιμέντου έχουν αναπτυχθεί. Οι μελέτες αυτές δείχνουν ότι οι μικροί πόροι στο εσωτερικό των παστών αλληλεπιδρούν μεταξύ τους, ή και με την εξωτερική επιφάνεια των δειγμάτων, συντελώντας στην μείωση των αντοχών σε τιμές χαμηλότερες από αυτές που θα προσδιορίζονταν από το μέγεθος μεμονωμένων πόρων, σύμφωνα με τη σχέση του *Griffith*.

Οι *Powers* και *Brownyard* μετά από μετρήσεις σε κονιάματα τσιμέντου παρουσίασαν την ακόλουθη εμπειρική σχέση μεταξύ πορώδους και αντοχής:

$$S = S_0 e^{-bP} \quad \text{Σχέση 1-4}$$

με σταθερές $S_0 = 391\text{MPa}$ και $b = 4.3$, όπου S είναι η αντοχή σε θλίψη και P το πορώδες. Πρέπει να σημειωθεί ότι S_0 είναι η θεωρητική αντοχή σε θλίψη των

κονιαμάτων σε συνθήκες μηδενικής αστοχίας του υλικού, άρα και σε μηδενικό πορώδες.



Σχήμα 1-4: Αντοχή σε θλίψη και διαπερατότητα συναρτήσεως του πορώδους

Πρακτικά όλες οι μετρήσεις που αφορούν το πορώδες σε τσιμεντοειδή προϊόντα στηρίζονται στη μέτρηση της απώλειας του νερού κατά τη διαδικασία ελεγχόμενης ξήρανσης. Οι περισσότερες από τις ιδιότητες των τσιμεντοειδών προϊόντων βελτιώνονται όταν, για το ίδιο ολικό πορώδες, το μέγεθος των πόρων είναι μικρότερο (επομένως το πλήθος των πόρων, για τον ίδιο όγκο, είναι μεγαλύτερο), είναι περισσότερο ομοιόμορφα κατανεμημένοι μέσα στο υλικό και το σχήμα τους πλησιάζει το σφαιρικό. Στη μείωση του πορώδους συντείνουν:

- Η ελάττωση του νερού και επομένως, η ελάττωση των πόρων που δημιουργούνται από την εξάτμιση του νερού που περισσεύει.
- Η κοκκομετρική διαβάθμιση των αδρανών, που πλησιάζει στην άριστη περιοχή, δηλαδή η πυκνότερη δομή των αδρανών.
- Η καλή ποιότητα και καθαρότητα των αδρανών.
- Η καλή συντήρηση για την αποφυγή ρηγματώσεων κατά τη διάρκεια της πήξης [2], [7], [8]

1.5.3 Διαπερατότητα

Η διαπερατότητα των παστών, κονιαμάτων τσιμέντου και του σκυροδέματος επηρεάζεται από τη σύσταση του τσιμέντου, από το λόγο W/C, από το πορώδες, από τη συντήρηση, από την ύπαρξη ρωγμών και από την αντικατάσταση μέρους του τσιμέντου από ποζολάνες. Η διαπερατότητα στις πάστες ποζολανικών τσιμέντων αρχικά είναι υψηλότερη από αυτή των παστών του αμιγούς τσιμέντου Portland και έχει την τάση να μικραίνει καθώς ο χρόνος ωρίμανσής τους μεγαλώνει. Αντιθέτως, το πορώδες των παστών από ποζολανικά τσιμέντα πάντα παραμένει υψηλό σε σύγκριση με αυτό του αμιγούς.

Όσον αφορά την διαπερατότητα των κονιαμάτων ποζολανικών τσιμέντων, και σε αυτή την περίπτωση το ποσοστό αντικατάστασης του τσιμέντου από ποζολάνες παίζει μεγάλο ρόλο στη διαφοροποίησή της. Επίσης, ο χρόνος ωρίμανσης είναι καθοριστικός παράγοντας, όπου για παράδειγμα, όταν ο χρόνος είναι μικρός, η διαπερατότητα των ποζολανικών κονιαμάτων παραμένει σημαντικά υψηλή. Εξίσου σημαντικός παράγοντας είναι και ο λόγος νερού προς τσιμέντο W/C, όπου η τιμή του πρέπει να παραμένει περίπου στο 0.5 [7].

1.5.4 Ανθεκτικότητα

Η ανθεκτικότητα, αφορά κυρίως στο σκυρόδεμα ως ιδιότητα και καθορίζει την καταλληλότητά του, ως κατασκευαστικό υλικό. Επιπλέον, καθορίζει το χρόνο ζωής οποιασδήποτε κατασκευής. Εξαρτάται από τις ιδιότητες του σκυροδέματος και τις περιβαλλοντικές συνθήκες. Η χημική σύσταση του τσιμέντου (σύνθετο ή αμιγές) και των αδρανών, η δομή των τσιμεντοπαστών, η χημική σύσταση του αέρα, του νερού και του εδάφους που περιβάλλουν το σκυρόδεμα, καθώς και οι ενδεχόμενες θερμοκρασιακές διαφορές είναι κρίσιμοι παράγοντες που επιδρούν στην ανθεκτικότητα του σκυροδέματος.

1.6 Επίδραση της Θερμοκρασίας στα Επιμέρους Υλικά

1.6.1 Επίδραση της θερμοκρασίας στο τσιμέντο

Το σκληρωμένο τσιμέντο Portland διαστέλλεται αρχικά με τη θέρμανση, αλλά αυτή η διαστολή είναι αντίθετη με τη συρρίκνωση, που τείνει να γίνει ισχυρότερη σε υψηλότερες θερμοκρασίες. Αν η εφαρμογή της θερμικής κατεργασίας δεν είναι ομοιόμορφη σε όλη την έκταση του τσιμέντου, θα επέλθει σπάσιμο του τσιμέντου.

Κατά τη θέρμανση του ενυδατωμένου τσιμέντου πραγματοποιούνται φυσικές και χημικές αλλαγές. Μεταξύ 20°C και 110°C υπάρχει απώλεια του νερού που εξατμίζεται. Σε θερμοκρασίες από 250°C ως 300°C διασπώνται οι ενυδατωμένες ενώσεις του τσιμέντου, ενώ σε υψηλότερες θερμοκρασίες διασπάται το υδροξείδιο ασβεστίου ($\text{Ca}(\text{OH})_2$) και το ανθρακικό ασβέστιο (CaCO_3).

Στην παραγωγή του οξειδίου του ασβεστίου από τη διάσπαση του $\text{Ca}(\text{OH})_2$ ή CaCO_3 , παρουσιάζεται ένα σοβαρό πρόβλημα που γίνεται έκδηλο μετά την ψύξη του τσιμέντου. Αν το ψυχρό σκυρόδεμα έρθει σε επαφή με νερό, το CaO ξαναενυδατώνεται και διαστέλλεται. Αυτό μπορεί να προκαλέσει ακόμα και την αποσύνθεση του τσιμέντου, που έχει ανταπεξέλθει σχετικά ικανοποιητικά στη θερμική καταπόνηση. Το πρόβλημα αυτό είναι μικρότερο σε τσιμέντο με προσθήκες από σκωρία υψικαμίνου. Το γεγονός αυτό οφείλεται στην απομάκρυνση $\text{Ca}(\text{OH})_2$ από τη σκωρία κατά τις αντιδράσεις εκκίνησης.

Κατά τη θέρμανση, μια πάστα αμιγούς τσιμέντου Portland αρχικά διαστέλλεται. Το γεγονός όμως αυτό έρχεται σε αντίθεση με τη συστολή του υλικού καθώς απομακρύνεται το νερό. Η συστολή λόγω ξήρανσης γίνεται πολύ μεγαλύτερη από τη συνήθη θερμική εκτόνωση και το υλικό αρχίζει να συρρικνώνεται. Η θερμοκρασία κατά την οποία σημειώνεται η μέγιστη συρρίκνωση ποικίλει με το μέγεθος του δείγματος και τις συνθήκες θέρμανσης.

1.6.2 Επίδραση της θερμοκρασίας στα αδρανή

Τα αδρανή που επεξεργάστηκαν σε υψηλή θερμοκρασία κατά το σχηματισμό τους ή την κατασκευή τους παρουσιάζουν την μεγαλύτερη αντοχή κατά τη θερμική καταπόνηση. Τα πιο ανθεκτικά απ' όλα τα σκυροδέματα κατά τη θερμική καταπόνηση είναι αυτά που περιέχουν ως αδρανές σκωρία υψικαμίνου,

αν και ο σκωριόπλινθος παρουσιάζει καλή αντοχή όταν δεν υπάρχει quartz. Τα λιγότερο ανθεκτικά αδρανή μπορούν να θεωρηθούν αυτά που αποσυντίθενται καθώς η θερμοκρασία αυξάνει (όπως ο ασβεστόλιθος), αλλά σ' αυτή την περίπτωση η αποσύνθεση του πυκνού υλικού δεν γίνεται πριν τους 900°C. Επίσης έλεγχοι έδειξαν ότι η φθορά πραγματοποιείται στην επιφάνεια του αδρανούς, εκτός από παρατεταμένες συνθήκες έκθεσης σε θερμική καταπόνηση. Υπάρχει διάσταση απόψεων για το αν το quartz δημιουργεί πρόβλημα, αφού σε υψηλές θερμοκρασίες υφίσταται απότομη διαστολή, εξαιτίας της αλλαγής φάσης από α σε β.

Η εκτίμηση της συμπεριφοράς των αδρανών σε θερμική καταπόνηση μπορεί να γίνει με μέτρηση (με ντιλατόμετρο) της θερμικής τους διαστολής ή συρρίκνωσης εξαιτίας της θερμοκρασίας, ενώ οι θερμοκρασίες στις οποίες πραγματοποιούνται φυσικές ή χημικές αλλαγές μπορούν να προσδιοριστούν με διαφορική θερμική ανάλυση και διαφορική βαρυμετρική ανάλυση.

Το σκυρόδεμα είναι γενικά πολύ ανθεκτικό στη θερμική καταπόνηση. Αυτό οφείλεται κυρίως στις θερμικές ιδιότητες των αδρανών που αποτελούν περίπου το 70% του σκυροδέματος. Ο ασβεστόλιθος και ο δολομίτης είναι σταθεροί ως τους 850°C, όπου τα ανθρακικά αρχίζουν να αποσυντίθενται και να σχηματίζονται οξείδια ασβεστίου και μαγνησίου, με μεγάλη ελάττωση σε όγκο. Τα αδρανή με quartz υφίστανται μεγάλη θερμική διαστολή στους 573°C, όπου στο quartz πραγματοποιείται μετάπτωση φάσης προς την «υψηλής θερμοκρασίας» μορφή του. Αυτή η αλλαγή προκαλεί μια αύξηση όγκου της τάξης του 5%, γεγονός που μπορεί να οδηγήσει σε θρυμματισμό του σκυροδέματος.

Στους 800°C περίπου, το υδροξείδιο του ασβεστίου έχει μετατραπεί σε οξείδιο του ασβεστίου και το C-S-H σε ένα άνυδρο πυριτικό ασβέστιο-αργίλιο. Και οι δύο αντιδράσεις προκαλούν μείωση του όγκου, γεγονός που οδηγεί σε σπάσιμο του κονιάματος. Σε ένα τσιμέντο που περιέχει αδρανές δολομιτικό ασβεστόλιθο, δημιουργούνται ρωγμές και στο κονίαμα και στο αδρανές, μετά την έκθεσή του σε θερμική καταπόνηση. Η μελέτη με XRD έδειξε ότι ο δολομιτικός ασβεστόλιθος μετατράπηκε σε MgO και Ca(OH)₂. Το Ca(OH)₂ πιθανώς σχηματίστηκε από την ενυδάτωση του CaO, όταν το νερό ψεκάστηκε στο θερμό σκυρόδεμα. Η πάστα αποτελείται από Ca(OH)₂ και άνυδρο Ca₂Si₂O₈. Η πετρογραφική εξέταση των πυρήνων των θερμικά καταπονημένων σκυροδεμάτων εντοπίζει το βάθος της φθοράς.

2 Βιβλιογραφική Ανασκόπηση

Η κατάρρευση πρόσφατων κατασκευών από εκτεταμένες πυρκαγιές λόγω χρήσης σκυροδέματος όπως π.χ. στη σήραγγα της Μάγχης (μεταξύ της Γαλλίας και Αγγλίας) το 1996, σημειώνεται ότι έχει σοβαρές οικονομικές και κοινωνικές επιπτώσεις. Όταν η φωτιά έρχεται σε επαφή με το σκυρόδεμα, προκαλεί μείωση της αντοχής του. Το σκυρόδεμα είναι πολύ γνωστό για την ικανότητά του να αντέχει στις υψηλές θερμοκρασίες και στις πυρκαγιές λόγω χαμηλής θερμικής αγωγιμότητας και υψηλής ειδικής θερμότητας [9]. Ως εκ τούτου, έχει χρησιμοποιηθεί ευρέως ως ένα εξαιρετικά πυρίμαχο υλικό, όμως δεν έχει εξεταστεί ο θρυμματισμός του κατά τη διάρκεια της έκθεσης του σε υψηλές θερμοκρασίες. Ο θρυμματισμός πραγματοποιείται μεταξύ 15 και 30 λεπτών μετά την έναρξη της πυρκαγιάς, μια κρίσιμη περίοδος για τον έλεγχο της φωτιάς και τη διαφυγή από αυτή [10]. Οι υψηλές θερμοκρασίες προκαλούν μείωση του δεσμού μεταξύ της πάστας τσιμέντου και των αδρανών και προοδευτική κατάρρευση της δομής της γέλης στο τσιμέντο και την επακόλουθη απώλεια αντοχών και αυξημένη τάση συρρίκνωσης λόγω ξήρανσης και διαρθρωτικών ρωγμών.

Η επιδείνωση του σκυροδέματος που εκτίθεται σε υψηλές θερμοκρασίες μπορεί να επηρεαστεί και από διάφορους μηχανικούς και περιβαλλοντικούς παράγοντες: υγρασία, ρυθμό θέρμανσης, επίπεδο θερμοκρασίας, χρόνο θέρμανσης, ψύξης, μέθοδο μετά από θέρμανση, εφαρμοζόμενο φορτίο, τον τύπο του τσιμέντου και τον τύπο του ορυκτού πρόσθετου. Εξάλλου, για την εξήγηση του θρυμματισμού εξετάζονται οι θερμομηχανικές ιδιότητες [11], η θερμική ασυμβατότητα μεταξύ της πάστας τσιμέντου και αδρανών υλικών [12], οι φυσικοχημικές αλλαγές των αδρανών υλικών (π.χ. πολυμορφική αναστροφή του χαλαζία) [13] και η επίδραση του μεγέθους αδρανών υλικών [14]. Οι ερευνητές σε αυτόν τον τομέα δεν έχουν ακόμη επιτύχει την πλήρη συσχέτιση της συμβολής του καθενός από αυτούς τους παράγοντες στον θρυμματισμό του σκυροδέματος με την πυρκαγιά. Συνεπώς, έχουν γίνει αρκετές μελέτες που αφορούν στην κατανόηση και την πρόληψη αυτής της ψαθυρής συμπεριφοράς του σκυροδέματος και την αναστολή της δημιουργίας και ανάπτυξης των ρωγμών με σκοπό την πρόληψη της απώλειας ικανότητάς του.

Περίπου 870 κιλά CO₂ εκπέμπονται στην παραγωγή 1 τόνου τσιμέντου Portland. Η παραγωγή των συνήθων τσιμέντων Portland (OPC), που είναι το κύριο υλικό του σκυροδέματος, καταναλώνει πολλούς πόρους και ενέργεια και

επίσης έχει ως αποτέλεσμα την εκπομπή αερίων θερμοκηπίου, όπως CO₂, SO₂, NO_x, που προκαλούν υπερθέρμανση του πλανήτη και έχουν το πρόσθετο πρόβλημα εξάντλησης των πόρων. Ειδικά, η βιομηχανία τσιμέντου παράγει το 4,4% της παγκόσμιας εκπομπής CO₂, και άρα είναι κύριος στόχος για τη μείωση των αερίων θερμοκηπίου.

Οι χώρες μέλη του Οργανισμού για την Οικονομική Συνεργασία και Ανάπτυξη (*Organization for Economic Cooperation and Development-OECD*) έχουν δεσμευτεί να μειώσουν τις εκπομπές αερίων θερμοκηπίου στο πλαίσιο του πρωτοκόλλου του Κιότο, που τέθηκε σε ισχύ το 2005. Σύμφωνα την επέκταση του Πρωτοκόλλου του Κιότο, ο στόχος για μείωση των αερίων θερμοκηπίου τέθηκε σε σημαντική μείωση χωρίς συγκεκριμένους στόχους. Για τον λόγο αυτό, η κατασκευαστική βιομηχανία μελετά εναλλακτικά υλικά για την αντικατάσταση του OPC. Για παράδειγμα, προσθέτοντας σκωρία υψικαμίνων στο μίγμα μειώνεται η ανάγκη για OPC και επομένως μειώνεται η εκπομπή διοξειδίου του άνθρακα, η θερμότητα ενυδάτωσης και βελτιώνεται η στεγανότητα στο νερό [12], [15–25].

Ένας κοινός τρόπος διερεύνησης αυτών των φυσικών και χημικών μετασηματισμών μελετάται σε τρία στάδια: συμπεριφορά αμιγών, σύνθετων τσιμεντοπαστών καθώς και τσιμεντοκονιαμάτων (ασβεστολιθικής και πυριτικής άμμου) σε θερμική κατεργασία, όπως παρουσιάζονται παρακάτω.

Συμπεριφορά των παστών τσιμέντου σε υψηλές θερμοκρασίες

Το τσιμέντο δεν είναι καλός αγωγός της θερμότητας αλλά μπορεί να υποστεί σημαντική ζημιά όταν εκτεθεί στη φωτιά. Η επίδραση των θερμοκρασιών στις τσιμεντόπαστες ποικίλλουν:

- Φυσικο-χημικές μεταβολές και μετακίνηση υγρασίας στο εσωτερικό της πάστας.
- Εμφάνιση μικρο-ρωγμών αλλά και διόγκωση των πόρων λόγω της αφυδάτωσης των ενυδατωμένων φάσεων του τσιμέντου [26]
- Εμφάνιση ρωγμών που προκαλείται από την αυξανόμενη πίεση των αερίων στους πόρους των παστών.
- Θρυμματισμός λόγω της διάσπασης των προϊόντων ενυδάτωσης.

Τα παραπάνω φαινόμενα γίνονται εντονότερα με την άνοδο των θερμοκρασιών έψησης.

Οι αντιδράσεις που λαμβάνουν χώρα με την αύξηση της θερμοκρασίας στις τσιμεντόπαστες και στο σκυρόδεμα περιγράφονται ως εξής:

- 30-120°C: Η υγρασία και το δεσμευμένο νερό εξατμίζονται εντελώς από το εσωτερικό των δοκιμίων.
- 120-170°C: Διάσπαση της γύψου και διάσπαση του εττρινγκίτη.
- 180-300°C: Απώλεια του δεσμευμένου νερού στη C-S-H φάση.
- 450-550°C: Αποϋδροξυλίωση του πορτλαντίτη (CH).
- 700-900°C: Διάσπαση του ανθρακικού ασβεστίου (CaCO_3)

Η πάστα τσιμέντου ως προϊόν ενυδάτωσης του τσιμέντου αποτελείται από τέσσερις κύριες χημικές ενώσεις: πυριτικό τριασβέστιο (C_3S), πυριτικό διασβέστιο (C_2S), αργιλικό τριασβέστιο (C_3A) και σιδηραργιλικό τετρασβέστιο (C_4AF). Το πιο σημαντικό προϊόν της ενυδάτωσης είναι η ένυδρη ασβεστοπυριτική φάση (C-S-H) και ο πορτλαντίτης (CH).

Πιο συγκεκριμένα, βασικό προϊόν ενυδάτωσης της πάστας κοινού τσιμέντου Portland (OPC), είναι το υδροξείδιο του ασβεστίου Ca(OH)_2 . Η ένωση αποσυντίθεται περίπου στους 400°C σε οξείδιο του ασβεστίου (CaO) και νερό. Η υψηλή απώλεια νερού που λαμβάνει χώρα μεταξύ 300 και 500°C οφείλεται στην αφυδάτωση-διάσπαση του Ca(OH)_2 . Αν και αρχικά δεν υπήρχαν ορατά σημάδια ρωγμών σε OPC πάστες, όταν θερμάνθηκαν στους 400°C ή παραπάνω και ψύχθηκαν σε θερμοκρασία δωματίου όλα τα δείγματα εμφάνισαν σοβαρές ρωγμές μετά από λίγες ημέρες. Ο λόγος εμφάνισης των ρωγμών είναι η εκ νέου ενυδάτωση (που οφείλεται σε αντίδραση με αερομεταφερόμενους υδρατμών) του προηγουμένως διαχωρισμένου Ca(OH)_2 [27–37]. Μια καθιερωμένη μέθοδος για την ανίχνευση της ενυδάτωσης είναι η μέτρηση πορώδους. Η ενυδάτωση του τσιμέντου αρχίζει όταν έρχεται σε επαφή με το νερό και τα κενά που είναι γεμάτα με νερό καταλαμβάνονται από τα προϊόντα ενυδάτωσης. Οι πόροι στην ενυδατωμένη πάστα τσιμέντου είναι σε νανο-μικρο-μετρικές κλίμακες και είναι ο κρίσιμος παράγοντας που επηρεάζει την αντοχή και την απόδοση του σκυροδέματος [38].

Αναφορικά με τις τεχνικές πειραματικών μετρήσεων, η θερμική ανάλυση με τη χρησιμοποίηση θερμοζυγού με δυνατότητα διαφορικής θερμικής ανάλυσης, είναι μια πολύ καλή τεχνική για την μελέτη της επίδρασης της θερμοκρασίας στη χημική και ορυκτολογική σύσταση των προϊόντων ενυδάτωσης του τσιμέντου, τις συνθήκες πυρκαγιάς καθώς και την αναμενόμενη αλλοίωση των τσιμεντοπαστών

[30]. Η οπτική επιθεώρηση επικεντρώνεται στην μικροδομή της πάστας τσιμέντου, αδρανών και ρωγμών, καθώς και στην ποσοτικοποίηση των ρωγμών που βρίσκονται στα δείγματα που έχουν υποστεί θερμική κατεργασία. Η εκτίμηση των δομών αυτών συνήθως ξεκινά με οπτική επιθεώρηση των δειγμάτων που περιλαμβάνει χρωματικές αλλαγές, ρωγμές και θρυμματισμό των δοκιμίων. Μερικές πειραματικές μελέτες αποκάλυψαν ότι το χρώμα σκυροδέματος εκτεθειμένου σε υψηλή θερμοκρασία έδειξε σημαντικές μεταβολές. Για παράδειγμα, εάν το χρώμα είναι ροζ ή κόκκινο, η θερμοκρασία αυξήθηκε σε 300-600°C, αν είναι γκρι, η θερμοκρασία αυξήθηκε σε 600-900°C [39]. Επίσης, η οπτική επιθεώρηση δείχνει σημαντικές παράλληλες ρωγμές, γεγονός που υποδεικνύει μεγάλης κλίμακας εσωτερικές ρωγμές λόγω εσωτερικής συρρίκνωσης που προκαλείται από υπερθέρμανση που ακολουθείται από ταχεία ψύξη (λόγω κατασβέσεως πυρκαγιάς) [40]. Τέλος, το περιεχόμενο C₃S, που συνδέεται με την αντοχή της ενυδατωμένης τσιμεντόπαστας, καθορίζεται από την επεξεργασία των αναλύσεων με XRD σύμφωνα με τη μέθοδο Rietveld. Αποδείχθηκε ότι για την πρότυπη αντοχή στις 28 ημέρες τσιμέντα πλούσια σε C₃S παράγουν ισχυρότερες πάστες. Αυτό επιβεβαιώνει το γεγονός ότι τα προϊόντα ενυδάτωσης είναι κυρίως υπεύθυνα για την αντοχή του προϊόντος [41]. Επιπλέον, ρόλο στην ελάττωση των αντοχών κατά τη θερμική κατεργασία των παστών τσιμέντου παίζει και ο λόγος νερού προς τσιμέντο (W/C).

Συμπεριφορά των παστών στη θερμοκρασιακή περιοχή 25-200°C

Μια πρώτη απώλεια βάρους εντοπίζεται στη θερμοκρασιακή περιοχή 100-200°C όπου έχουμε την αφυδάτωση ένυδρων φάσεων (C-S-H, ετρινγκίτη) [15], [34–37]. Γενικά, κατά την θερμική καταπόνηση τσιμεντοπαστών, οι αντοχές σε θλίψη αυξάνονται μέχρι τη θερμοκρασία των 200°C. Η δομή και το μέγεθος των πόρων μέχρι αυτή τη θερμοκρασία δεν αλλάζουν σημαντικά [32], [42].

Συμπεριφορά των παστών στη θερμοκρασιακή περιοχή 200-700°C

Σε θερμοκρασίες από τους 200°C μέχρι τους 400°C οι αντοχές μειώνονται σε μικρό βαθμό. Σε θερμοκρασίες πάνω από 400°C οι μηχανικές ιδιότητες των παστών αλλά και των κονιαμάτων επηρεάζονται αρνητικά (μείωση θλιπτικών αντοχών). Σε αυτό συμβάλλει και η φύση του ηλεκτρικού φούρνου, όπου η θερμοκρασία αυξάνεται με γρηγορότερο ρυθμό μετά τους 400°C, προσομοιώνοντας καλύτερα τις συνθήκες πυρκαγιάς [32], [42]. Η εμφάνιση ρωγμών και η διόγκωση της δομής των πόρων έχει αρνητική επιρροή στις

μηχανικές ιδιότητες των παστών, ειδικά όταν η θερμοκρασία καταπόνησης είναι κάτω από τους 400°C, όπου ουσιαστικά καμία σημαντική χημική μεταβολή δεν συμβαίνει. Η σημαντικότερη μείωση στις αντοχές εμφανίζεται μετά τους 400°C όπου επίσης σημαντικές αλλαγές παρατηρούνται στη δομή και κατανομή των πόρων στο εσωτερικό των παστών [31]. Συμπεραίνεται, ότι σκυρόδεμα μεγάλης πυκνότητας έχει προβλήματα θραύσης που συνήθως επέρχεται σε θερμοκρασίες περίπου 400°C. Για σκυρόδεμα πολύ υψηλής πυκνότητας, τα περιεχόμενα κρυσταλλικά νερά από μόνα τους είναι ικανά να προκαλέσουν εκτεταμένη καταστροφή σε αυτό, χωρίς να χρειάζεται να εφαρμοστούν άλλες εξωτερικές δυνάμεις [43].

Μια δεύτερη μεγάλη απώλεια βάρους φαίνεται στην περιοχή των 450-500°C λόγω της διάσπασης του πορτλαντίτη [34–37]. Η απώλεια αντοχών στις πάστες κάτω από τους 600°C οφείλεται στις αλλαγές στη δομή των πόρων τους [31]. Επιπροσθέτως, η διάσπαση του υδροξειδίου του ασβεστίου και του ανθρακικού ασβεστίου, που λαμβάνει χώρα στη θερμοκρασιακή περιοχή των 430°C-600°C, είναι ένας επιπλέον παράγοντας για τη μείωση των αντοχών των τσιμεντοπαστών. Επίσης, παρατηρείται αρκετά γρήγορη μείωση της αντοχής του σκυροδέματος μετά τους 500°C. Για να επιτευχθεί η καλύτερη δυνατή κατανόηση των αλλαγών στη δομή των παστών σύνθετων τσιμεντών που έχουν υποστεί θερμική καταπόνηση, χρησιμοποιούνται ποιοτικές και ποσοτικές αναλυτικές μέθοδοι, όπως η ακτινανάλυση (XRD), η ποροσιμετρία και η ηλεκτρονική μικροσκοπία (SEM) [33].

Η διάσπαση της φάσης CSH ξεκινάει στους 560°C αλλά ο ρυθμός της γίνεται εντονότερος μόλις η θερμοκρασία ξεπεράσει τους 600°C. Άλλωστε, η διάσπαση αυτής της φάσης είναι ο κύριος λόγος της απώλειας αντοχών στις πάστες. Η ποροσιμετρία μαζί με την ηλεκτρονική μικροσκοπία χρησιμοποιούνται για την απεικόνιση του εσωτερικού των δειγμάτων παστών. Οι ρωγμές που παρατηρούνται είναι υπεύθυνες για την μείωση των μηχανικών ιδιοτήτων (αντοχές σε θλίψη) των παστών. Οι αλλαγές στη φυσική κατάσταση των δειγμάτων επίσης μελετώνται με τη μέτρηση της ταχύτητας υπερηχητικών παλμών (UPV) και συμπεραίνουν επιδείνωση της αντοχής σε θλίψη των δειγμάτων με την αύξηση της θερμοκρασίας, ιδιαίτερα μεταξύ των θερμοκρασιών 300°C και 700°C [33].

Συμπεριφορά των παστών στη θερμοκρασιακή περιοχή 700-1000°C

Παρατηρείται ότι ο θρυμματισμός περιορίζεται κοντά στην επιφάνεια που εκτίθεται στη φωτιά περίπου στους 600°C. Τα αποτελέσματα της δοκιμής θλιπτικών αντοχών δείχνουν ότι οι υπολειπόμενες θλιπτικές αντοχές είναι πολύ χαμηλές, με μείωση ως 70%. Το γεγονός αυτό υποδεικνύει έκθεση σε θερμοκρασία που υπερβαίνει τους 700°C [32, 39]. Η τρίτη απώλεια βάρους παρουσιάζεται στους 750°C και οφείλεται στη διάσπαση του CaCO_3 . Οι καμπύλες που εξάγονται από τα αποτελέσματα του θερμοζυγού, δείχνουν ότι οι αντιδράσεις αφυδάτωσης και απανθράκωσης είναι μη αναστρέψιμες κατά τη διάρκεια της θερμικής κατεργασίας. Αντίθετα, η διάσπαση του πορτλαντίτη (απουδροξυλίωση) είναι αναστρέψιμη. Επιπρόσθετα, ο πορτλαντίτης ενυδατώνεται ξανά με το πέρας της θέρμανσης των δειγμάτων [34–37].

Λαμβάνοντας υπόψη ότι η επιφάνεια που έχει εκτεθεί στη φωτιά αλλάζει σε γκρι, η θερμοκρασία υπολογίζεται να υπερβαίνει τους 800°C. Μικροσκοπική επιθεώρηση στην επιφάνεια κοντά στην προέλευση της φωτιάς έδειξε ότι τα ανθρακούχα αδρανή έχουν μετατραπεί σε CaO , γεγονός που δείχνει ότι η θερμοκρασία έχει πλησιάσει στους 900°C. Η αντίδραση ενανθράκωσης έχει αναπτυχθεί πλήρως στην πάστα του τσιμέντου, στην επιφάνεια κοντά στην εκτεθειμένη πλευρά, σε αντίθεση με την εσωτερική πλευρά του δείγματος, όπου κρύσταλλοι του Ca(OH)_2 έχουν ανιχνευθεί. Ο μεγάλος αριθμός των κενών που παρατηρείται σχετίζεται είτε με τον κόκκο των αδρανών υλικών ή με τον θρυμματισμό της πάστας τσιμέντου σε θερμοκρασία περίπου 900°C [33], [40].

Συμπεριφορά των παστών σύνθετων τσιμέντων σε υψηλές θερμοκρασίες

Το σκυρόδεμα είναι ένα σύνθετο ετερογενές υλικό που αποτελείται από συστατικά με διαφορετικές θερμικές ιδιότητες. Εσωτερικές πιέσεις δημιουργούνται όταν δοκίμια σκυροδέματος υπόκεινται σε ταχεία ή παρατεταμένη θέρμανση, οι οποίες προκαλούν ρωγμές ορατές και μη [43, 44]. Η ευεργετική επίδραση των πρόσθετων υλικών, όπως ιπτάμενη τέφρα, μετακαολίνη και σκωρία υψικαμίνου στην αντίσταση σε υψηλή θερμοκρασία προκύπτει από τη σταθεροποίηση του Ca(OH)_2 που απελευθερώνεται κατά τη διάρκεια της ενυδάτωσης του τσιμέντου κατά την ποζολανική αντίδραση. Τα επιζήμια αποτελέσματα του Ca(OH)_2 είναι ότι εμφανίζονται μικρορωγμές πρώτα στις περιοχές συγκέντρωσης του Ca(OH)_2 περίπου στους 300°C [46] και στη συνέχεια

λόγω της αποσύνθεσης του υδροξειδίου του ασβεστίου προς άσβεστο και υδρατμούς πάνω από τους 350°C. Η αποσύνθεση του υδροξειδίου του ασβεστίου δεν είναι κρίσιμη όσον αφορά στην απώλεια αντοχής κατά τη θέρμανση. Ωστόσο, αυτό μπορεί να έχει αρνητικές επιπτώσεις λόγω διαστολής της άσβεστου κατά τη διάρκεια της περιόδου ψύξης [47]. Τέτοιες επιπτώσεις παρατηρούνται κατά τη διάρκεια της διαδικασίας πυρόσβεσης, όπου το CaO αντιδρά με το νερό και μετατρέπεται σε Ca(OH)₂ οδηγώντας σε μια σημαντική διαστολή [48].

Οι παράγοντες που επηρεάζουν τις αντοχές των τσιμεντοκονιαμάτων μπορούν να διαχωριστούν σε ιδιότητες των υλικών και περιβαλλοντικούς παράγοντες. Στην πρώτη κατηγορία ανήκουν οι ιδιότητες της πάστας και του αδρανούς καθώς και η θερμική συμβατότητα μεταξύ τους. Στη δεύτερη κατηγορία ανήκουν η διάρκεια έκθεσης στις υψηλές θερμοκρασίες και ο ρυθμός θέρμανσης/ψύξης των δοκιμίων [49], [50].

Σκωρία υψικαμίνων

Η κοκκοποιημένη σκωρία υψικαμίνου είναι φιλικότερη προς το περιβάλλον από το OPC επειδή η κατανάλωση ενέργειας είναι μικρότερη. Η βέλτιστη αναλογία μίγματος για φιλικό προς το περιβάλλον, υψηλής αντοχής πυρίμαχο σκυρόδεμα με βελτιωμένα χαρακτηριστικά πυρασφαλείας προέρχεται από μελέτες με υποκατάσταση ενός μέρους του OPC με κοκκοποιημένη σκωρία υψικαμίνου [15].

Αναφορικά με την επίδραση των αυξημένων θερμοκρασιών ωρίμανσης στις ιδιότητες των κονιαμάτων τσιμέντου, η προσθήκη σκωρίας υψικαμίνων αυξάνει την αντοχή στη θερμότητα. Τα αποτελέσματα ερευνών δείχνουν ότι οι υψηλές θερμοκρασίες ωρίμανσης βελτιώνουν την αντοχή σε πρώιμη ηλικία σε δείγματα κονιαμάτων. Τα αποτελέσματα επίσης έδειξαν ότι υψηλότερες τιμές θλιπτικών και καμπτικών αντοχών τσιμέντων που περιέχουν σκωρία υψικαμίνων δόθηκαν στο διάστημα 35-100°C. Οι υψηλές θερμοκρασίες βελτιώνουν την αντοχή σε θλίψη και κάμψη σε πρώιμη ηλικία μικτών κονιαμάτων τσιμέντου [51]. Η αφυδάτωση του Ca(OH)₂ και η ενυδάτωση του CaO (όπως στην περίπτωση της αμιγούς πάστας) δεν είχαν καμία επίδραση σε πάστες όπου το OPC αντικαταστάθηκε εν μέρει με κόκκους σκωρίας υψικαμίνου. Κατά τη διάρκεια της ενυδάτωσης η σκωρία καταναλώνει το περισσότερο από το διαθέσιμο Ca(OH)₂, με συνέπεια τη μείωση ή ακόμη και εξάλειψη των αρνητικών αποτελεσμάτων που προκαλούνται

από την αφυδάτωση $\text{Ca}(\text{OH})_2$ και επακόλουθη επανυδάτωση CaO όταν η πάστα τσιμέντου υποβάλλεται σε υψηλές θερμοκρασίες [27].

Αναφορικά με την επίδραση των αναλογιών νερού (W)/συνδεδετικού υλικού (B) (W/B) και των διαφορετικών περιεκτικοτήτων σε σκωρία υψικαμίνων σε υψηλή θερμοκρασία, σημειώνεται ότι σε θερμοκρασία 1050°C εμφανίζονται ρωγμές σε χαμηλά ποσοστά περιεχόμενης σκωρίας υψικαμίνων, ενώ η ρωγμωση μειώνεται σημαντικά όταν αυξάνεται η περιεχόμενη σκωρία. Ωστόσο, περαιτέρω αύξησή της μειώνει την ικανότητα ρόφησης όταν η θερμοκρασία είναι μεγαλύτερη από 580°C . Παρατηρείται ότι όσο υψηλότερη είναι η αναλογία W/B τόσο μικρότερη είναι η αύξηση των θλιπτικών αντοχών. Επίσης, διαπιστώνεται ότι η αυξημένη θερμοκρασία κατεργασίας μπορεί να αυξήσει την ικανότητα απορρόφησης για χαμηλές αναλογίες W/B με κατάλληλο ποσοστό αντικατάστασης με σκωρία υψικαμίνων [45].

Ιπτάμενη τέφρα

Η ιπτάμενη τέφρα, ένα υποπροϊόν της ηλεκτρικής καύσης άνθρακα σε σταθμούς παραγωγής ηλεκτρικής ενέργειας, είναι το πιο ευρέως χρησιμοποιούμενο συμπληρωματικό υλικό λόγω της ανώτερης απόδοσης σε μπετόν και του χαμηλού κόστους του. Με αυτό το υλικό το σκυρόδεμα ενισχύει την ανθεκτικότητα και την αντοχή του, ενώ μειώνει και την τιμή του. Η χρήση ιπτάμενης τέφρας στο σκυρόδεμα ξεκίνησε στον Καναδά στις αρχές της δεκαετίας του 1980, όπου η ιπτάμενη τέφρα χρησιμοποιείται για αντικατάσταση μέχρι 55-60% του τσιμέντου Portland κατά τη διαδικασία παραγωγής. Πειραματικές έρευνες έδειξαν ότι η αντικατάσταση έως 30% του τσιμέντου έχουν αποτελέσματα συγκρίσιμης ή και αυξημένης ισχύος, ενώ μεγαλύτερα ποσοστά αντικατάστασης μειώνουν την αντοχή του [38], [52].

Σημειώνεται ότι η αντοχή σε θλίψη των κονιαμάτων που περιέχουν ιπτάμενη τέφρα επηρεάζονται λιγότερο από την υψηλή θερμοκρασία από τα δείγματα ελέγχου (αμιγές τσιμέντο). Οι απώλειες αντοχών σε θλίψη των κονιαμάτων αυξάνονται με την αύξηση του επιπέδου θερμοκρασίας, ενώ στις υψηλές θερμοκρασίες δεν μεταβάλλονται σημαντικά με τον υπολειπόμενο χρόνο ωρίμανσης [24].

Η χρήση ποζολανικών υλικών, όπως η ιπτάμενη τέφρα, μπορεί να βοηθήσει στη μείωση των ρωγμών κατά την ψύξη, διότι τα ποζολανικά υλικά καταναλώνουν το υδροξείδιο του ασβεστίου στην πάστα τσιμέντου κατά την

ποζολανική αντίδραση μεταξύ υδροξειδίου ασβεστίου στο ενυδατωμένο τσιμέντο και ενεργού SiO_2 στα ανόργανα πρόσθετα. Λόγω αυτού του σχηματισμού, τα ποζολανικά σκυροδέματα επηρεάζονται λιγότερο από την υψηλή θερμοκρασία [24], [35], [53], [54].

Το ενδιαφέρον εστιάζεται στους 900°C με τη βοήθεια μετρήσεων XRD και SEM, όπου παρατηρείται η δημιουργία γκελενίτη (gehlenite) αντί της φάσης C-S-H, όπως επίσης και η εμφάνιση πορτλαντίτη. Τα δοκίμια που υπέστησαν τη θερμική κατεργασία, διαρκώς αυξανόμενων θερμοκρασιών, επέδειξαν μικρή απώλεια αντοχών σε θλίψη και μεγαλύτερη απώλεια αντοχών σε κάμψη λόγω της ύπαρξης εσωτερικών μικρορωγμών οι οποίες είναι περισσότερο καταστρεπτικές κατά τον εφελκυσμό. Επίσης, οι μηχανικές ιδιότητες των κονιαμάτων επηρεάζονται και από τη μέθοδο ψύξης. Είναι σημαντικό να σημειωθεί ότι η ψύξη μπορεί να γίνει σε νερό ή στον ατμοσφαιρικό αέρα. Στη δεύτερη περίπτωση οι αντοχές διατηρούνται σε καλύτερο επίπεδο [49].

Συνολικά από τη μελέτη τσιμεντοπαστών και κονιαμάτων σκωρίας υψικαμίνων και ιπτάμενης τέφρας, εξάγονται τα εξής:

- Όσο μεγαλύτερο είναι το ποσοστό αντικατάστασης του τσιμέντου από ιπτάμενη τέφρα και σκωρία υψικαμίνων, τόσο χαμηλότερος μετράται ο συντελεστής θερμικής διαστολής. Η μέγιστη μείωση παρατηρείται στην περίπτωση αντικατάστασης από ιπτάμενη τέφρα, ενώ η μέγιστη θλιπτική αντοχή παρατηρείται σε αντικατάσταση από σκωρία υψικαμίνων. Η ελάττωση της θερμικής αγωγιμότητας λόγω της ύπαρξης σκωρίας υψικαμίνων είναι χαμηλότερη απ' ότι εκείνη της ιπτάμενης τέφρας.
- Μέσω ποσοτικών μετρήσεων στις πάστες, όπως το πορώδες και η ποσότητα του πορτλαντίτη (CH), συμπεραίνεται ότι το υψηλό πορώδες ταυτόχρονα με την ύπαρξη χαμηλού ποσού πορτλαντίτη οδηγούν σε χαμηλές τιμές θερμικής διαστολής [44].

Τέλος, η ιπτάμενη τέφρα επιδρά στη μείωση των αντοχών σε θλίψη του σκυροδέματος σε όλα τα επίπεδα της αντικατάστασης και σε όλες τις περιόδους ωρίμανσης, εκτός από την περίπτωση όπου η αντικατάσταση είναι μικρότερη του 20%. Ο ρυθμός μείωσης των αντοχών σε θλίψη λόγω της ιπτάμενης τέφρας σε πρώιμο στάδιο ωρίμανσης είναι πολύ υψηλός και μειώνεται με την αύξηση της περιόδου ωρίμανσης. Η σκωρία υψικαμίνων μείωσε την αντοχή σε θλίψη σε πρώιμες ηλικίες. Ωστόσο, σε 28 και 120 ημέρες ωρίμανσης η θλιπτική αντοχή του

σκυροδέματος που περιέχει σκωρία είναι υψηλότερη από εκείνη των δειγμάτων αμιγούς τσιμέντου [52], [54], [55], [56].

Φυσικές και τεχνητές ποζολάνες

Οι φυσικές και τεχνητές ποζολάνες έχουν χρησιμοποιηθεί ως υδραυλικά συνδετικά πρόσθετα για πάνω από χίλια χρόνια. Η σκλήρυνση των σύνθετων παστών μπορεί να οδηγήσει σε αντίδραση μεταξύ της ποζολάνης και του ασβέστη που προστίθεται στο μίγμα ως ένυδρος ή που παράγεται μετά την ενυδάτωση των πυριτικών αλάτων του τσιμέντου Portland. Η ποζολανική αντίδραση δεν μεταβάλλει την ενυδάτωση του κλίνκερ, αντίθετα συμπληρώνει και ενσωματώνει τη διαδικασία της ενυδάτωσης, γιατί οδηγεί σε λιγότερο περιεχόμενο πορτλαντίτη και αύξηση του ενυδατωμένου πυριτικού ασβεστίου C-S-H. Οι ιδιότητες του τσιμέντου Portland μπορούν να υποβληθούν σε πολλές ποιοτικές αλλαγές, η έκταση των οποίων ουσιαστικά εξαρτάται από την αναλογία ποζολάνης/κλίνκερ, που συνοψίζονται στα εξής: η θερμότητα ενυδάτωσης μειώνεται ενώ το ποσοστό ενυδάτωσης του κλίνκερ αυξάνεται, το πορώδες της πάστας αυξάνεται και η διαπερατότητα μειώνεται, ο περιεχόμενος πορτλαντίτης και η αναλογία Ca/Si στο CSH μειώνεται και το περιεχόμενο CSH αυξάνεται. Οι χημικές και φυσικές ιδιότητες των σύνθετων τσιμέντων επηρεάζουν και τις μηχανικές. Οι πρώιμες αντοχές των παστών και σκυροδεμάτων μειώνονται ενώ οι τελικές αντοχές συχνά υπερβαίνουν αυτές του τσιμέντου αναφοράς Portland. Αν τα τσιμέντα περιέχουν μικρές ποσότητες πολύ ενεργής ποζολάνης, τόσο οι πρώιμες όσο και οι τελικές αντοχές μπορεί να είναι υψηλότερες από του τσιμέντου αναφοράς. Τα αποτελέσματα διαφόρων μελετών που αφορούν στη σύγκριση τσιμέντων που περιέχουν ποζολάνη και των αντίστοιχων τσιμέντων Portland δείχνουν ότι τσιμέντα με σημαντικό περιεχόμενο ποζολάνης έχουν καλύτερες αποδόσεις μακροπρόθεσμα και όχι σε πρώιμη ηλικία. Στις περισσότερες περιπτώσεις ωστόσο, οι διαφορές μεταξύ των δύο τύπων τσιμέντων δεν είναι τόσο έντονες και κατά συνέπεια και τα δύο τσιμέντα μπορούν να χρησιμοποιηθούν ειδικά στους πιο κοινούς τύπους κτιρίων. Συμπερασματικά, σε σύγκριση με τα τσιμέντα Portland, τα ποζολανικά τσιμέντα παρουσιάζουν:

- χαμηλότερες πρώιμες αντοχές
- υψηλότερες τελικές αντοχές
- παρόμοια συρρίκνωση
- μεγαλύτερο πορώδες

- χαμηλότερη διαπερατότητα

Αυτές οι ιδιότητες συνδέονται με διαφορές που αφορούν στη χημική και ορυκτολογική σύνθεση του τσιμέντου, τον μηχανισμό ενυδάτωσης, τη σύνθεση και τη μικροδομή της πάστας. Τελικά, προτιμώνται τα τσιμέντα Portland όταν η ταχεία επίτευξη υψηλών αντοχών κρίνεται χρήσιμη ή αναγκαία, ενώ ποζολανικά τσιμέντα βρίσκουν καλύτερες εφαρμογές όταν η ανθεκτικότητα θεωρείται ως προτεραιότητα [57].

Οι μεταβολές στις ιδιότητες του σκυροδέματος οφείλονται στις παρακάτω διεργασίες που λαμβάνουν χώρα κατά τη διάρκεια της θερμικής κατεργασίας:

- Απώλεια της υγρασίας στους 100°C, διάσπαση του πορτλαντίτη (CH) στους 450°C και μετασχηματισμό της κρυσταλλικής δομής quartz από α σε β μορφή στους 573°C.
- Ο όγκος και η επιφάνεια των πόρων αυξάνονται περίπου στους 500°C και μειώνονται με την περαιτέρω αύξηση της θερμοκρασίας [58].

Συγκεκριμένα, συμπεραίνεται ότι η αύξηση της αντοχής των δειγμάτων είναι προφανής όταν η ποζολάνη χρησιμοποιείται ως πρόσθετο. Η ποσοστιαία αύξηση της αντοχής σε θλίψη του σκυροδέματος των 28 ημερών σε σχέση με το δείγμα ελέγχου είναι υψηλότερη για την περίπτωση προσθήκης μετακαολίνη, ελαφρώς χαμηλότερη για την σκωρία υψικαμίνων ενώ η μικρότερη σημειώνεται στην ιπτάμενη τέφρα [59].

Η θερμική κατεργασία του καολινίτη σε θερμοκρασίες περίπου 700-800°C, είναι η κύρια αιτία για την παραγωγή του μετακαολίνη. Η θερμική καταπόνηση της πάστας, που περιέχει θερμικά κατεργασμένο καολινίτη, επιταχύνει τη διαδικασία ενανθράκωσης του $\text{Ca}(\text{OH})_2$ [58, 59]. Μετά τους 400°C παρατηρούνται στα σκυροδέματα με μετακαολίνη σοβαρές ρωγμές και θρυμματισμός με συχνότητα που αυξάνεται ανάλογα με την υψηλότερη περιεκτικότητα σε μετακαολίνη. Στο θερμοκρασιακό εύρος 400-800°C το σκυρόδεμα με μετακαολίνη υφίσταται μεγαλύτερη απώλεια και κατέχει τις χαμηλότερες υπολειπόμενες αντοχές από τα υπόλοιπα. Σημαντικός θρυμματισμός παρατηρείται ιδιαίτερα μεταξύ των θερμοκρασιών 450 και 500°C, ενώ η συχνότητά του αυξάνεται με την υψηλότερη περιεκτικότητα σε μετακαολίνη. Αυτό οφείλεται προφανώς στη συσσώρευση πίεσης ατμού από την πυκνή μικροδομή και το χαμηλό πορώδες του σκυροδέματος με μετακαολίνη. Ακόμα, παρουσιάζει μεγαλύτερη απώλεια στεγανότητας (impermeability) σε σχέση με τη μηχανική αντοχή, γεγονός που δείχνει ότι ακόμη και μετά από μια πυρκαγιά, αν

το σκυρόδεμα διατηρεί ένα υψηλό ποσοστό της αρχικής αντοχής του, πρέπει να γίνει εξέταση και της ανθεκτικότητάς του. Η απώλεια στεγανότητας οφείλεται αρχικά στην εσωτερική ρηγμάτωση και στη συνέχεια αυξάνεται με την διεύρυνση του πορώδους. Επίσης, το σκυρόδεμα με χαμηλή αντικατάσταση από μετακαολίνη παρουσιάζει καλύτερη απόδοση από την αντίστοιχη του σκυροδέματος με ιπτάμενη τέφρα και του αμιγούς τσιμέντου σε όλες τις ελεγχόμενες θερμοκρασίες [53].

Τέλος, βελτιώνεται η θερμική σταθερότητα της πάστας μέχρι τους 600°C και αυξάνονται οι θλιπτικές αντοχές. Έως τους 600°C παρατηρείται αρκετή ποσότητα της φάσης CSH λόγω της αντίδρασης του θερμικά ενεργοποιημένου καολινίτη με την ελευθέρα άσβεστο που είχε δημιουργηθεί κατά την διάσπαση του CH [58, 59]. Στους 600°C, το δείγμα αμιγούς τσιμέντου διατηρεί περίπου το 64% των αντοχών του σε θλίψη την 28η ημέρα, ενώ τα δείγματα που περιέχουν ποζολάνη διατηρούν ένα σημαντικό μέρος των αντοχών αυτών [59]. Το σκυρόδεμα με μετακαολίνη στους 800°C δείχνει μία σαφή συμπεριφορά αύξησης και μετά απώλειας αντοχών [53].

Στη περίπτωση χρησιμοποίησης φυσικής ποζολάνης (π.χ. ποζολανικό υλικό Homra) σημειώνεται ότι:

- 20 %κ.β. φυσικής ποζολάνης (Homra) είναι το κατάλληλο ποσό που βελτιώνει την αντοχή σε θλίψη της πάστας OPC κατά 25%.
- Οι πάστες που περιέχουν φυσική ποζολάνη (Homra) είναι θερμικά σταθερές σε θερμοκρασία μεταξύ 100 και 400°C.
- Οι φάσεις CSH εναποτίθενται στο σύστημα των πόρων, γεγονός που οδηγεί σε σχετικά υψηλές τιμές αντοχής σε θλίψη της ποζολανικής πάστας τσιμέντου στους 300°C [62].

Η επίδραση του είδους της άμμου στα κονιάματα σε υψηλές θερμοκρασίες

Η συμπεριφορά του σκυροδέματος σε υψηλές θερμοκρασίες συνδέεται άμεσα με τις ιδιότητες της πάστας τσιμέντου. Άλλωστε, στην πάστα λαμβάνουν χώρα σημαντικά φαινόμενα όπως η διάσπαση των ένυδρων φάσεων και κατά συνέπεια η αποβολή της υγρασίας όπου οδηγεί στην αλλοίωση των ιδιοτήτων του σκυροδέματος. Αλλά αυτό δεν σημαίνει ότι τα αδρανή είναι αμελητέος παράγοντας στη διαμόρφωση των χαρακτηριστικών ιδιοτήτων του σκυροδέματος. Τα αδρανή αντιπροσωπεύουν ένα σημαντικό ποσοστό του όγκου του σκυροδέματος και η θερμική αγωγιμότητα του σκυροδέματος επηρεάζεται

σημαντικά από τη θερμική αγωγιμότητα των αδρανών υλικών. Επιπροσθέτως, εξαιτίας της ορυκτολογικής σύστασης των αδρανών, είναι πολύ πιθανό να έχουν πολύ διαφορετικές τιμές θερμικής αγωγιμότητας. Η ποιότητα του δεσμού πάστας-αδρανούς εξαρτάται κυρίως από τη γεωμετρία και την φύση του αδρανούς. Γενικά στα κονιάματα παρατηρείται εμφάνιση μικρορωγμών εξαιτίας της ύπαρξης των αδρανών αλλά και των προϊόντων ενυδάτωσης. Τα αδρανή που χρησιμοποιούνται στην παρασκευή κονιαμάτων τσιμέντου αλλά και σκυροδέματος, επιδρούν σημαντικά στην ανθεκτικότητά τους αφού καταλαμβάνουν τα $\frac{3}{4}$ του συνολικού όγκου τους. Άλλωστε οι μηχανικές, φυσικές, θερμικές και χημικές ιδιότητες των αδρανών επηρεάζουν τις επιδόσεις του σκυροδέματος σε διάφορες συνθήκες. Για την παρασκευή καλής ποιότητας σκυροδέματος προτείνεται η χρήση αδρανών δύο μεγεθών: με διάμετρο κόκκου μικρότερη των 5mm (άμμος) και μεγαλύτερη των 5mm (χαλίκι). Τα αδρανή κατηγοριοποιούνται σε διάφορες ομάδες ανάλογα με την ορυκτολογική τους σύσταση. Όσον αφορά στη συμπεριφορά των αδρανών σε υψηλές θερμοκρασίες, μελετώνται οι θερμικές (συντελεστής θερμικής διαστολής, θερμοχωρητικότητα και θερμική αγωγιμότητα) όπως και οι φυσικο-μηχανικές ιδιότητές τους [63].

Τα δύο κύρια αδρανή που εξετάζονται στην παρούσα βιβλιογραφική ανασκόπηση είναι η ασβεστολιθική και η πυριτική άμμος.

Ασβεστολιθική άμμος

Η ελάττωση των θλιπτικών αντοχών στο σκυρόδεμα με ασβεστολιθικά αδρανή συμβαίνει σε υψηλότερες θερμοκρασίες από ότι σε αυτό με πυριτικά. Αυτό αποδίδεται γενικά στην υψηλότερη θερμική διαστολή των πυριτικών αδρανών και στην αύξηση του όγκου λόγω της μετάτροπής (στους 573°C), από α -quartz σε β -quartz. Επίσης, η θερμοχωρητικότητα των ασβεστολιθικών αδρανών είναι μεγαλύτερη των πυριτικών. Με αυτό τον τρόπο η χρησιμοποίηση ασβεστολιθικών αδρανών αυξάνει την αντοχή του σκυροδέματος σε μεγαλύτερο βαθμό συγκριτικά με τη χρησιμοποίηση πυριτικών αδρανών. Εξάλλου, τα προϊόντα διάσπασης του ανθρακικού ασβεστίου κατά τη θέρμανση ενυδατώνονται κατά την ψύξη και έτσι προκαλούν μέχρι και 44% αύξηση του όγκου του σκυροδέματος. Το γεγονός αυτό εξηγεί την θραύση του ασβεστολιθικού σκυροδέματος μετά την ψύξη του.

Στο ασβεστολιθικό σκυρόδεμα, η άσβεστος που προέρχεται από την αφαίρεση ανθρακικών αλάτων του ασβεστίτη (μεταξύ 600°C και 750°C), αντιδρά

με την υγρασία του περιβάλλοντος και τις μορφές πορτλαντίτη πολλαπλασιάζοντας τον τελικό όγκο του. Αυτή η αύξηση του όγκου οδηγεί σε αποσύνθεση του τσιμέντου. Οι τιμές μετά την θέρμανση στους 750°C είναι χαμηλότερες για το ασβεστολιθικό σκυρόδεμα αρκετές ώρες μετά την ψύξη. Χαμηλότερος λόγος νερού/σκυροδέματος οδηγεί σε μείωση του πορώδους της επιφάνειας διεπαφής πάστας και πρόσθετων και βελτίωση της αντοχής του δεσμού τους [64–67]. Ακόμα, παρατηρείται μείωση της αντοχής σε θερμοκρασίες πάνω από 300°C, η οποία είναι υψηλότερη για σκυροδέματα με ασβεστολιθικά αδρανή. Στους 600°C, η αντοχή των δειγμάτων μειώνεται περίπου στο μισό και στους 750°C η μείωση είναι από 75% σε 93%. Οι θερμοκρασίες μεταξύ 300°C και 750°C μπορεί να θεωρηθούν ζωτικής σημασίας για την απώλεια αντοχής του σκυροδέματος [68].

Πυριτική άμμος

Μελέτες δείχνουν ότι σκυρόδεμα παρασκευασμένο από πυριτικά αδρανή έχει χειρότερη συμπεριφορά από το αντίστοιχό του με ασβεστολιθικά αδρανή. Το χαμηλό πορώδες των πυριτικών αδρανών οδηγεί σε πίεση από συσσώρευση υδρατμών, ως αποτέλεσμα κακής αποστράγγισης του όγκου των πόρων. Μεταξύ 100 και 300°C η αρχική αντοχή του σκυροδέματος αυξάνεται. Η αύξηση αυτή είναι υψηλότερη για πυριτικά σκυροδέματα σε σχέση με τα ασβεστολιθικά [68]. Τα πυριτικά αδρανή παρουσιάζουν σημαντικές ζημιές μετά τους 450°C (ρωγμές, θρυμματισμός). Η κρυστάλλωση και η μικροδομή του χαλαζία φαίνεται να διαδραματίζουν σημαντικό ρόλο στη θερμική σταθερότητα των αδρανών πυριτικών υλικών. Η αύξηση του όγκου του πρόσθετου χαλαζίτη λόγω μετασχηματισμού α-quartz σε β-quartz, εμφανίζεται στους 573°C και οδηγεί σε ρωγμές της επιφάνειας διεπαφής πάστας και πρόσθετων [64], [66], [69].

3 Τοποθέτηση του Προβλήματος

Τις τελευταίες δεκαετίες παρατηρείται μια συνεχώς αυξανόμενη τάση για τη χρησιμοποίηση και άλλων υλικών στην παραγωγή τσιμέντου, εκτός από τα βασικά στοιχεία του, το κλίνκερ και το γύψο. Τα σύνθετα αυτά τσιμέντα σε διάφορους τύπους παράγονται ανάλογα με τις απαιτήσεις που υπάρχουν σε κάθε χώρα. Τα πρόσθετα που χρησιμοποιούνται, τα οποία εμφανίζουν υδραυλικές ή ποζολανικές ιδιότητες ή είναι αδρανή, μπορεί να είναι είτε φυσικά υλικά, όπως ο ασβεστόλιθος και οι φυσικές ποζολάνες, είτε βιομηχανικά παραπροϊόντα, όπως η σκωρία υψικαμίνου, η πυριτική παιπάλη και οι ιπτάμενες τέφρες είτε τεχνητά υλικά, όπως ο μετακαολίνης.

Η παραγωγή και χρήση σύνθετων τσιμέντων Portland είναι πολύ διαδεδομένη, γεγονός που οφείλεται στην θετική συμβολή τους σε πολλές από τις ιδιότητες του σκυροδέματος, αλλά και στο ότι πολλά από τα χρησιμοποιούμενα υλικά αποτελούν παραπροϊόντα άλλων βιομηχανικών διαδικασιών, που έτσι αξιοποιούνται σημαντικά και μειώνονται τα περιβαλλοντικά προβλήματα που δημιουργεί η απόρριψή τους. Επίσης, τα σύνθετα τσιμέντα έχουν κατά κανόνα, μικρότερο κόστος παραγωγής, ενώ με τη χρήση τους εξοικονομούνται ενέργεια, φυσικοί πόροι και πρώτες ύλες, ενώ συγχρόνως μειώνεται η έκλυση CO₂ κατά την παραγωγή κλίνκερ.

Τα σύνθετα τσιμέντα Portland παρουσιάζουν αναμφισβήτητα βελτιωμένες ιδιότητες, οι κυριότερες από τις οποίες είναι: βελτιωμένη αντοχή έναντι θεικών και άλλων διαλυμάτων οξέων, χαμηλή θερμότητα ενυδάτωσης, βελτίωση χαρακτηριστικών σκυροδέματος (ανθεκτικότητα, προστασία οπλισμού), ανάπτυξη αντοχών κ.α.

Η ανάπτυξη σύνθετων τσιμέντων Portland, στην οποία χρησιμοποιούνται παραδοσιακά αλλά και σύγχρονα ορυκτά πρόσθετα, θεωρείται μια καινοτόμος πρακτική στη βιομηχανία παραγωγής τσιμέντου. Ο αρχικός σκοπός της χρήσης τους ήταν η μείωση του κόστους παραγωγής και του εκλυόμενου CO₂. Με την πάροδο του χρόνου όμως η βελτίωση της αποτελεσματικότητάς τους, η εκμετάλλευση των συμβατικών ορυκτών πρώτων υλών ή βιομηχανικών παραπροϊόντων καθώς και η μείωση του ενεργειακού κόστους σε συνδυασμό με την πράσινη ανάπτυξη έγιναν ο κύριος σκοπός παραγωγής τους [1–3]. Το Ευρωπαϊκό Πρότυπο EN 197 – 1 (2000) ορίζει ως σύνθετα τσιμέντα, τα τσιμέντα Τύπου II τα οποία μπορεί να περιέχουν διάφορα πρόσθετα υλικά σε

συγκεντρώσεις 6% έως 35%, όπως ποζολάνες, ιπτάμενη τέφρα, σκωρία υψικαμίνου και ασβεστόλιθος [4], [70], [17].

Ένα θέμα που προέκυψε, κυρίως μετά την εκδήλωση μεγάλων πυρκαγιών σε κτίρια και τούνελ, είναι κατά πόσο τα σύνθετα τσιμέντα παρουσιάζουν βελτιωμένη ανθεκτικότητα σε ακραίες θερμοκές καταστάσεις. Κατά την θερμοκή καταπόνηση τόσο του τσιμέντου όσο και του σκυροδέματος, λαμβάνουν χώρα φυσικοχημικές μεταβολές, όπως εξάτμιση ελεύθερου νερού, αφυδάτωση των ένυδρων συστατικών, διάσπαση ενύδρων φάσεων κ.ά., με αποτέλεσμα την εμφάνιση ρωγμών και την μερική ή ολική καταστροφή του υλικού.

Το μέχρι τώρα δημοσιευμένο έργο ασχολείται κυρίως με την επίδραση της υψηλής θερμοκρασίας στην συμπεριφορά του σκυροδέματος [3], [1], [7], [17], [68], [71–76] ή την ανάπτυξη μαθηματικών μοντέλων για τον υπολογισμό της αντίστασης του σκυροδέματος έναντι πυρκαγιών [71], [77–79] και αφορά κυρίως αμιγή τσιμέντα. Ωστόσο η μελέτη της συμπεριφοράς και ανθεκτικότητας του σκυροδέματος σε συνθήκες πυρκαγιάς απαιτεί την πλήρη γνώση της συμπεριφοράς κάθε συστατικού του σκυροδέματος σε υψηλή θερμοκρασία.

Στην παρούσα διατριβή εξετάζεται η συμπεριφορά των σύνθετων τσιμέντων και των αντίστοιχων κονιαμάτων στις υψηλές θερμοκρασίες. Ως κύρια συστατικά των συνθέτων τσιμέντων χρησιμοποιούνται ιπτάμενη τέφρα, φυσική ποζολάνη, ασβεστόλιθος, σκωρία υψικαμίνου και μετακαολίνης. Αρχικά γίνεται μια καταγραφή των χημικών και ορυκτολογικών μεταβολών που προκαλούνται στις πάστες τσιμέντου κατά την έκθεσή τους σε υψηλές θερμοκρασίες. Καταγράφονται, επίσης, οι μεταβολές στη μικροδομή, για τις οποίες υπάρχει σχετικά περιορισμένη βιβλιογραφία [80–82]. Στη συνέχεια εξετάζεται η συμπεριφορά κονιαμάτων με ασβεστολιθική και πυριτική άμμο, σε υψηλή θερμοκρασία. Στόχος της διατριβής είναι να διερευνηθεί η επίδραση των κυρίων συστατικών και του είδους της άμμου στη θερμοκή ανθεκτικότητα συνθέτων τσιμέντων και κονιαμάτων. Τα αποτελέσματα της έρευνας αναμένεται να συμβάλλουν στην κατανόηση του μεγέθους της φθοράς, που μπορεί να υποστεί ένα κτίριο μετά από μια πυρκαγιά. Επιπλέον, η κατάσταση των υλικών μετά, είναι πολύ κρίσιμη στην απόφαση για επισκευή ή κατεδάφιση του κτιρίου.

4 Πειραματική Διαδικασία

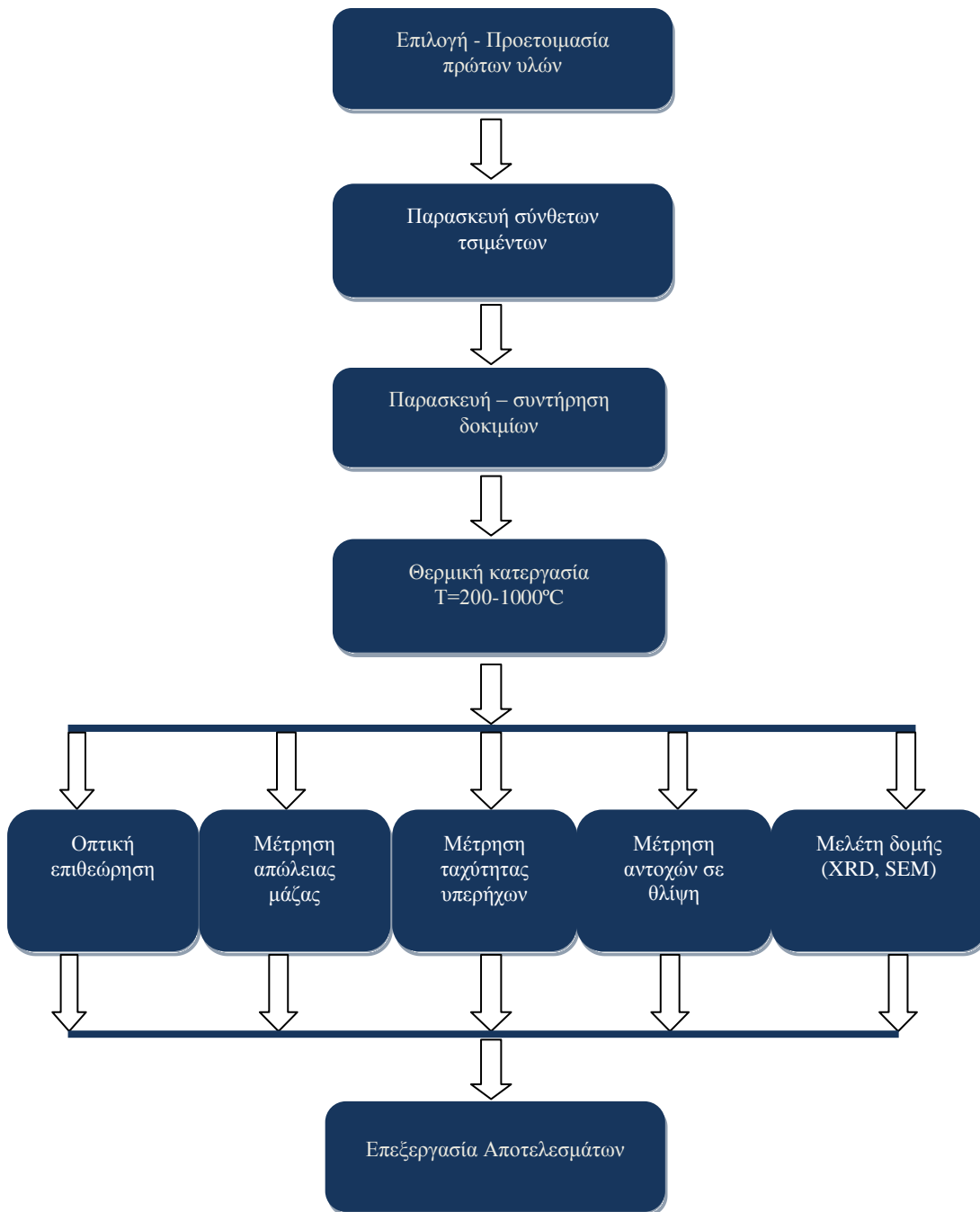
4.1 Εισαγωγή

Στην παρούσα διδακτορική διατριβή μελετάται η συμπεριφορά των παστών και κονιαμάτων σύνθετων τσιμέντων κατά την έκθεση τους σε θερμοκρασίες μέχρι 1000 °C. Για το σκοπο αυτό παρασκευάστηκαν 5 διαφορετικά είδη σύνθετου τσιμέντου και ένα αναφοράς (αμιγές τσιμέντο Portland) από τα οποία προήλθαν δοκίμια παστών και κονιαμάτων. Αυτά με τη σειρά τους μετά το τέλος της ενυδάτωσής τους υποβλήθηκαν σε θερμική κατεργασία, που περιλαμβάνει τη σταδιακή έψηση τους σε θερμοκρασίες από 200 °C μέχρι 1000 °C. Με το πέρας της θερμικής καταπόνησης των δοκιμίων μια σειρά από μετρήσεις έλαβαν χώρα. Οι μετρήσεις κατέγραψαν τη συμπεριφορά των δοκιμίων σε αυτές τις θερμοκρασίες με κύριο άξονα την μελέτη των φυσικό – μηχανικών και χημικών μεταβολών που συντελούνται. Οι μετρήσεις περιλαμβάνουν πρώτα από όλα αυτές των αντοχών σε θλίψη και κατόπιν υπολογισμούς της απώλειας μάζας, με ζύγιση και με τη βοήθεια του θερμοζυγού (TG – SDTA), κατά τη θερμική κατεργασία, καθώς και χρήση συσκευής μέτρησης υπερήχων στα δοκίμια πριν και μετά τις εψήσεις. Ακόμα, χρήση του XRD κρίθηκε επιβεβλημένη για την ταυτοποίηση των χημικών ενώσεων που δημιουργούνται ή αποδομούνται κατά τη διάρκεια της θερμικής καταπόνησης. Επιπροσθέτως, με τη χρήση ηλεκτρονικού μικροσκοπίου SEM αντλήθηκαν πληροφορίες για τη δομή των δοκιμίων, όπως και για τις φυσικοχημικές μεταβολές που έλαβαν χώρα κατά τη διάρκεια των εψήσεων. Με την ποροσιμετρία αζώτου υπολογίστηκε το μέγεθος των πόρων στις πάστες με προσροφούμενο μέσο υγρό άζωτο. Τέλος, είναι σημαντικό να αναφερθεί ότι έλαβε χώρα οπτική επιθεώρηση των δοκιμίων, με τη βοήθεια ψηφιακής φωτογραφικής μηχανής κατά τη διάρκεια της πειραματικής διαδικασίας.

Η πειραματική διαδικασία που ακολουθήθηκε έχει ως σκοπό την καταγραφή των μεταβολών που συμβαίνουν όταν πάστες και κονιάματα σύνθετων τσιμέντων εκτεθούν σε υψηλές θερμοκρασίες. Η διαδικασία αυτή περιλαμβάνει εκτός από την επιλογή των πρώτων υλών, όπως αυτή αναφέρθηκε στο προηγούμενο κεφάλαιο, την παρασκευή σύνθετων τσιμέντων και δοκιμίων παστών και κονιαμάτων από αυτά, τη συντήρησή τους και τη θερμική κατεργασία τους σε μια σειρά από διαφορετικές θερμοκρασίες. Επίσης τα παραχθέντα δοκίμια

υποβάλλονται σε μετρήσεις που λαμβάνουν χώρα πριν και μετά τη θερμική καταπόνηση τους.

Στο παρακάτω Σχήμα 4-1, παρουσιάζεται διαγραμματικά η πειραματική διαδικασία που ακολουθήθηκε.



Σχήμα 4-1: Διαγραμματικά η πειραματική διαδικασία

4.2 Πρώτες Ύλες

Οι πρώτες ύλες που χρησιμοποιήθηκαν για την παρασκευή των 6 διαφορετικών τύπων σύνθετων τσιμέντων αποκτήθηκαν από την βιομηχανία τσιμέντου TITAN A.E. και έχουν συγκεκριμένη χημική και ορυκτολογική σύσταση. Οι πρώτες ύλες περιλαμβάνουν βιομηχανικό κλίνκερ, ασβεστόλιθο (L), ιπτάμενη τέφρα (F), σκωρία υψικαμίνου (S), φυσική ποζολάνη (μηλαϊκή γη) (P) και τεχνητή ποζολάνη (μετακαολίνης) (M). Η χημική σύστασή τους φαίνεται στον Πίνακα 4-1, ενώ η χημική, ορυκτολογική σύσταση καθώς και οι χαρακτηριστικοί δείκτες του κλίνκερ παρουσιάζονται στον Πίνακα 4-2. Η ιπτάμενη τέφρα προέρχεται από τη Μεγαλόπολη, ενώ η σκωρία υψικαμίνων από την Ιταλία. Ο μετακαολίνης είναι εμπορικό προϊόν. Στα Σχήματα 4-2, 4-3, 4-4 και 4-5 παρουσιάζονται τα διαγράμματα XRD των παραπάνω υλικών.

Πίνακας 4-1: Χημική σύσταση των πρόσθετων υλικών (% w/w)

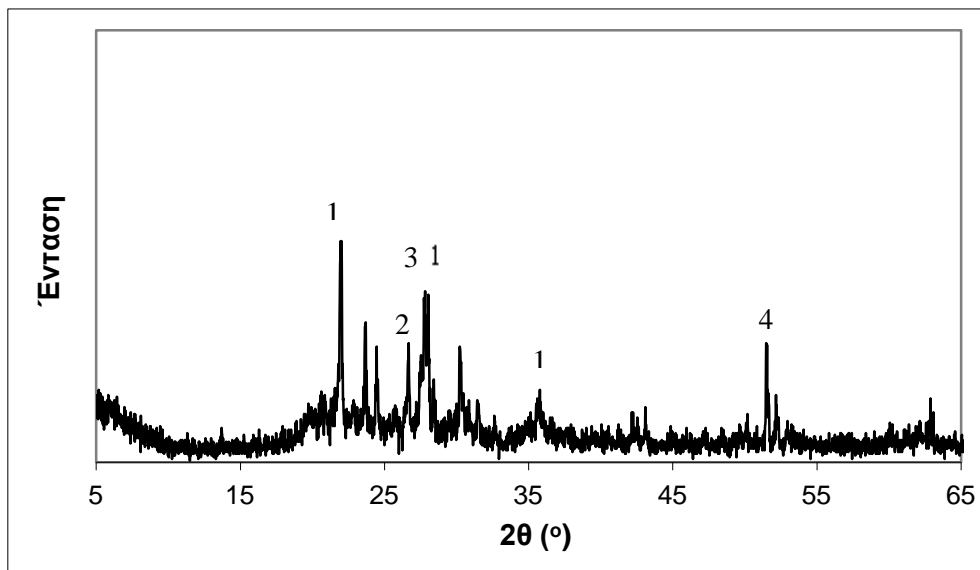
Οξείδιο	Ασβεστόλιθος	Μηλαϊκή Γη	Ιπτάμενη Τέφρα	Σκωρία Υψικαμίνων	Μετακαολίνης
SiO₂	0.54	59.18	49.33	36.74	54.41
Al₂O₃	0.43	16.12	20.72	10.44	43.94
Fe₂O₃	0.20	6.14	7.98	1.20	0.35
CaO	53.61	4.92	10.26	40.32	0.37
MgO	1.29	1.96	2.19	7.60	-
K₂O	0.06	2.15	1.94	0.31	0.31
LOI	43.73	4.78	2.02	0.44	-
TOTAL	99.86	95.25	94.44	97.05	99.38

Πίνακας 4-2: Χημική και ορυκτολογική σύσταση του κλίνκερ

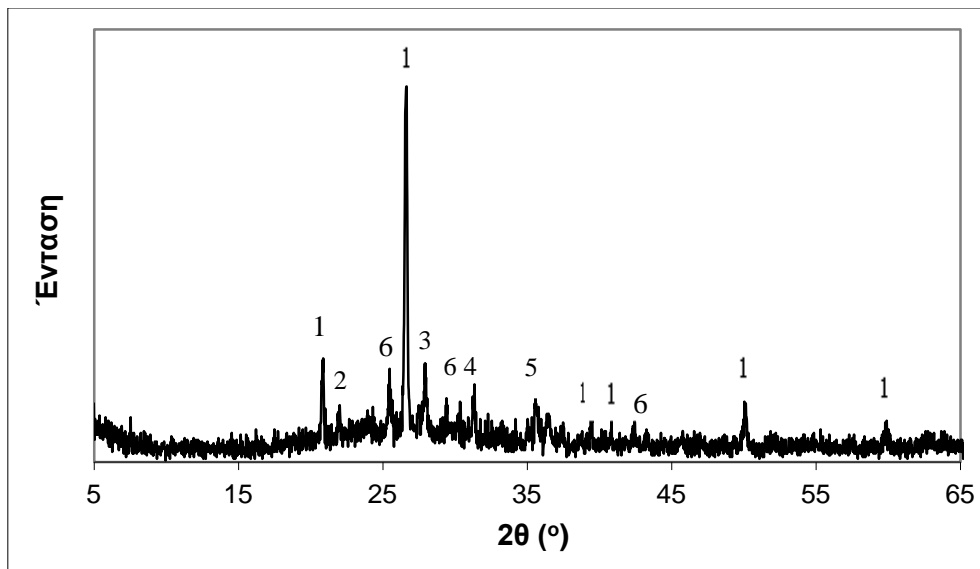
Χημική Σύσταση (%w/w)		Ορυκτολογική Σύσταση (%w/w)	
SiO ₂	21.47	C ₃ S *	65.0
Al ₂ O ₃	5.00	C ₂ S	12.6
Fe ₂ O ₃	3.89	C ₃ A	6.7
CaO	65.67	C ₄ AF	11.8
MgO	1.89		
K ₂ O	0.68	Δείκτες	
Na ₂ O	0.16	Βαθμός κορεσμού σε άσβεστο (LSF)	95.79
SO ₃	1.04	Πυριτικός δείκτης (AR)	1.29
fCaO	1.15	Υδραυλικός δείκτης (HM)	2.18

* Συντομογραφία Χημείας Τσιμέντου: C: CaO, S: SiO₂, A: Al₂O₃, F: Fe₂O₃

Στο Σχήμα 4-2, φαίνεται ότι η μηλαϊκή γη αποτελείται κυρίως από χριστοβαλίτη (d=4.04Å), χαλαζία (d=3.34Å) και άστριους (d=3.19Å). Περιέχει και μικρές ποσότητες Κ-αλουνίτη (d=1.77Å). Στο Σχήμα 4-3, η ιπτάμενη τέφρα, αποτελείται από χαλαζία (d=3.34Å), χριστοβαλίτη (d=4.04Å), άστριους (d=3.19Å), καθώς και από γκελενίτη (d=2.85Å), μαγγεμίτη (d=2.52Å) και ανυδρίτη (d=3.49Å).

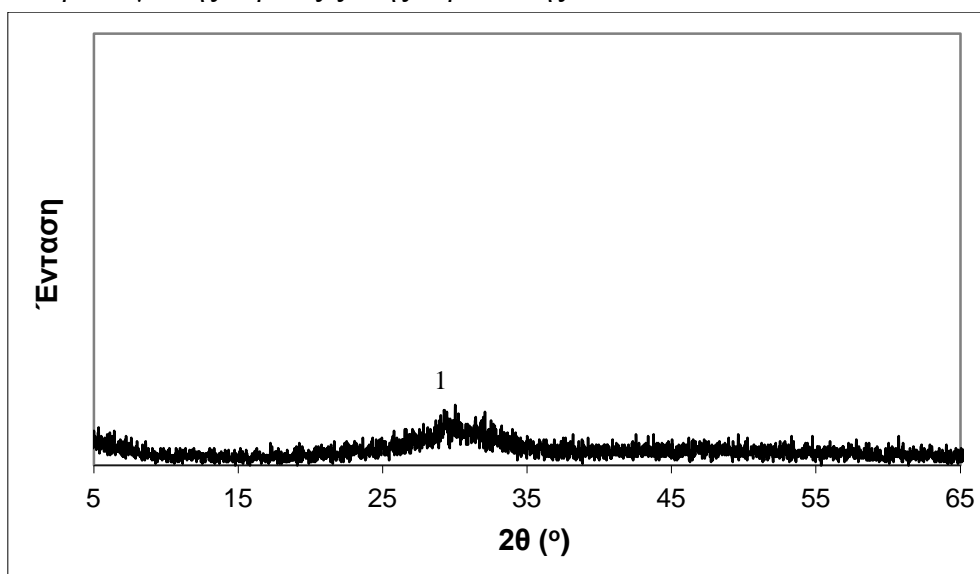


Σχήμα 4-2: Διάγραμμα XRD της μηλαϊκής γης
(1: χριστοβαλίτης, 2: χαλαζίας, 3: άστριοι, 4: Κ-αλουνίτης)



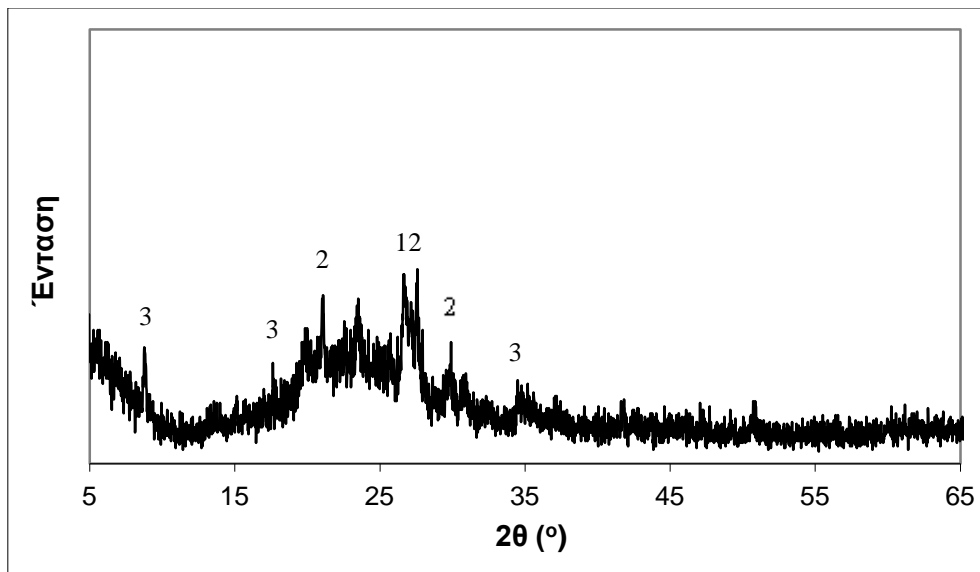
Σχήμα 4-3: Διάγραμμα XRD της ιπτάμενης τέφρας
(1: χαλαζίας, 2: χριστοβαλίτης, 3: άστριοι, 4: γκελενίτης, 5: μαγγελμίτης, 6: ανυδρίτης)

Στο Σχήμα 4-4 φαίνεται το διάγραμμα XRD της σκωρίας υψικαμίνων. Η μοναδική κορυφή του διαγράμματος ανιχνεύεται στις 29° και υποδηλώνει τον ασβεστίτη ($d=3.04\text{\AA}$). Η σκωρία υψικαμίνων είναι άμορφο υλικό και αυτό είναι ξεκάθαρο λόγω της ευρείας ζώνης περίθλασης.



Σχήμα 4-4: Διάγραμμα XRD της σκωρίας υψικαμίνων
(1: ασβεστίτης)

Τέλος στο Σχήμα 4-5 παρουσιάζεται το διάγραμμα XRD του μετακαολίνης. Αποτελείται από χαλαζία ($d=3.34\text{\AA}$), άστριους ($d=3.19\text{\AA}$) και ιλλίτη ($d=10.0\text{\AA}$, $d=3.33\text{\AA}$). Η άμορφη φύση του μετακαολίνης είναι αντιληπτή εξαιτίας της μεγάλης ζώνης περίθλασης μεταξύ 15° και 40° .



Σχήμα 4-5: Διάγραμμα XRD του μετακαολίνης
(1: χαλαζίας, 2: άστριοι, 3: ιλλίτης)

4.3 Παρασκευή Τσιμέντων

Για την παρασκευή δειγμάτων σύνθετων τσιμέντων απαιτείται η συνάλωση τριών διαφορετικών υλικών: του κλίνκερ, το οποίο μετέχει στη διαδικασία με το μεγαλύτερο ποσοστό, του δευτερεύοντος συστατικού, το οποίο μετέχει σε ποσοστό 20% (στην περίπτωση του μετακαολίνης έχουμε μικρότερο ποσοστό υποκατάστασης 10%) και του γύψου. Η συνάλωση πραγματοποιήθηκε σε σφαιρόμυλο pro-pilot και παρασκευάστηκαν οι παρακάτω ποσότητες σύνθετων τσιμέντων:

- 20 kg αμιγούς τσιμέντου Portland (OPC)
- 10 kg τσιμέντου με ασβεστόλιθο (PLC)
- 10 kg τσιμέντου με μηλαϊκή γη (PPC)
- 10 kg τσιμέντου με ιπτάμενη τέφρα (PFC)
- 10 kg τσιμέντου με σκωρία υψικαμίνου (PSC)

➤ 10 kg τσιμέντου με μετακαολίνη (PMC)

Οι χρόνοι που κρατήθηκαν για την συνάλεση κάθε τσιμέντου ξεχωριστά στο μύλο είναι:

- 1) 45 min για το OPC
- 2) 70 min για το PLC
- 3) 55 min για το PPC
- 4) 50 min για το PFC
- 5) 50 min για το PSC

Τα σύνθετα τσιμέντα παρασκευάστηκαν με τη συνάλεση του κλίνκερ, του άλλου κύριου συστατικού που υποκαθιστά ένα ποσοστό του τσιμέντου (20% w/w) και της γύψου σε pro-pilot plant σφαιρόμυλο δυναμικότητας 5kg. Ο μετακαολίνης είναι υψηλής ποιότητας τεχνητό εμπορικό προϊόν με ισχυρές ποζολανικές ιδιότητες, και αντικαθιστά το τσιμέντο σε ποσοστό μόνο 10%. Η αναλογία των μιγμάτων όπως και η ονοματολογία των σύνθετων τσιμέντων, που προκύπτουν δίνονται στον Πίνακα 2-3.

Η ονοματολογία που αφορά στις πάστες και τα κονιάματα σύνθετων τσιμέντων, ακολουθεί την ονοματολογία των σύνθετων τσιμέντων που δίνεται στον Πίνακα 4-3, προσαρμοσμένη στις κατηγορίες των παστών και του είδους της άμμου στα τσιμεντοκονιάματα. Στον Πίνακα 4-4 παρουσιάζεται συγκεντρωμένη η κωδικοποίηση των δοκιμίων σε αντιπαραβολή με αυτή των σύνθετων τσιμέντων.

Πίνακας 4-3: Ονοματολογία και σύσταση των σύνθετων τσιμέντων

Ονοματολογία	Σύσταση (%w/w)
OPC	Κλίνκερ: 100% (γύψος: 5% κλίνκερ w/w)
PFC	Κλίνκερ: 80%., Ιπτάμενη Τέφρα (F): 20% (γύψος: 5% κλίνκερ w/w)
PPC	Κλίνκερ: 80%., Μηλαϊκή Γη (P): 20% (γύψος: 5% κλίνκερ w/w)
PLC	Κλίνκερ: 80%, Ασβεστόλιθος (L): 20% (γύψος: 5% κλίνκερ w/w)
PSC	Κλίνκερ: 80%., Σκωρία Υψικαμίνων (S): 20% (γύψος: 5% κλίνκερ w/w)
PMC	PC: 90%, Μετακαολίνης (M): 10% (γύψος: 5% κλίνκερ w/w)

Πίνακας 4-4: Ονοματολογία δοκιμίων παστών και κονιαμάτων σύνθετων τσιμέντων

Σύνθετα Τσιμέντα	Πάστες	Κονιάματα με ασβεστολιθική άμμο	Κονιάματα με πυριτική άμμο
OPC	OPC_P	OPC_C	OPC_S
PFC	PFC_P	PFC_C	PFC_S
PPC	PPC_P	PPC_C	PPC_S
PLC	PLC_P	PLC_C	PLC_S
PSC	PSC_P	PSC_C	PSC_S
PMC	PMC_P	PMC_C	PMC_S

4.4 Παρασκευή Παστών

Τα δοκίμια παστών τσιμέντου παρασκευάστηκαν με την ανάμιξη, των ήδη παραχθέντων σύνθετων τσιμέντων, με νερό σε ανάλογια νερού (W) προς τσιμέντο (C) $W/C=0.45$. Η ανάμιξη έλαβε χώρα σε μίξερ (Σχήμα 4-6) και χρησιμοποιήθηκε απιονισμένο νερό. Στην περίπτωση και μόνο του μετακαολίνη, η αναλογία νερού προς τσιμέντο άλλαξε σε 0.5 ($W/C=0.5$).

Μετά από ανάμιξη 5min το ρευστό ακόμα μίγμα τοποθετήθηκε σε ανοξείδωτες μήτρες, όπου παρέμεινε για 24h.

Με την πάροδο των 24h, τα συμπαγή πλέον δοκίμια μεγέθους (4 X 3.9 X 4.5)cm αφαιρέθηκαν από τις μήτρες και τοποθετήθηκαν σε λεκάνες γεμάτες με απιονισμένο νερό. Η περίοδος ωρίμανσής τους ήταν 6 μήνες. Στο διάστημα αυτό οι λεκάνες σκεπάστηκαν με πλάκες από πλαστικό υλικό ώστε να διατηρείται η υγρασία σε σταθερά επίπεδα.

Αφού πέρασε η περίοδος ωρίμανσης, στα δοκίμια εφαρμόστηκε διαδικασία ξήρανσης στους 105°C, για 24h. Στο τέλος τα δοκίμια αποθηκεύτηκαν σε αεροστεγώς κλειστές πλαστικές σακούλες.



Σχήμα 4-6: Μίξερ για την παρασκευή παστών και κονιαμάτων

4.5 Παρασκευή Κονιαμάτων

Τα κονιάματα σύνθετων τσιμέντων παρασκευάστηκαν με την ανάμιξη ποσότητας τσιμέντου με άμμο και νερό. Η αναλογία ανάμιξης νερού (W) προς τσιμέντο (C) είναι $W/C=0.5$, ενώ η αναλογία άμμου (S) προς τσιμέντο (C) είναι $S/C=3/1$. Ο χρόνος παραμονής τους στο μίξερ καθορίστηκε στα 5min. Έπειτα το μίγμα τοποθετείται σε ανοξείδωτες μήτρες όπου και παρέμεινε για 24h. Στην παρούσα διδακτορική διατριβή χρησιμοποιήθηκαν δύο ειδών άμμου, ασβεστολιθική και πυριτική.

Με την έλευση των 24h τα συμπαγή δοκίμια με μέγεθος (4 X 3.9 X 4.5)cm αφαιρέθηκαν από τις μήτρες και τοποθετήθηκαν σε λεκάνες με απιονισμένο νερό, όπου και παρέμειναν για 6 μήνες. Οι λεκάνες καλύφθηκαν με πλάκες από φελιζόλ ώστε να διατηρείται η υγρασία σε υψηλά επίπεδα.

Όταν η περίοδος ωρίμανσης έλαβε τέλος, τα δοκίμια ξηράνθηκαν σε πυριαντήριο σε θερμοκρασία 105°C, για 24h. Τέλος, αποθηκεύτηκαν αεροστεγώς, σε πλαστικές σακούλες.

Η σύσταση της ασβεστολιθικής άμμου που χρησιμοποιήθηκε παρουσιάζεται στον Πίνακα 4-5 ενώ η κοκκομετρική ανάλυσή της δίνεται στον Πίνακα 4-6.

Πίνακας 4-5: Χημική ανάλυση ασβεστολιθικής άμμου

Συστατικό	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	K ₂ O	LOI
Περιεκτικότητα (%)	1.40	0.64	0.48	54.60	0.34	0.08	42.2

Πίνακας 4-6: Κοκκομετρική ανάλυση λεπτόκοκκου αδρανούς υλικού (ασβεστολιθική άμμος)

Άνοιγμα κοσκίνου (mm)	Αθροιστικά συγκρατούμενη μάζα (%)	Αθροιστικά ποσοστά % διερχόμενων μαζών
8	0.0	100
4	5	95
2	28	72
1	50	50
0.5	65	35
0.25	75	25
0.063	87	

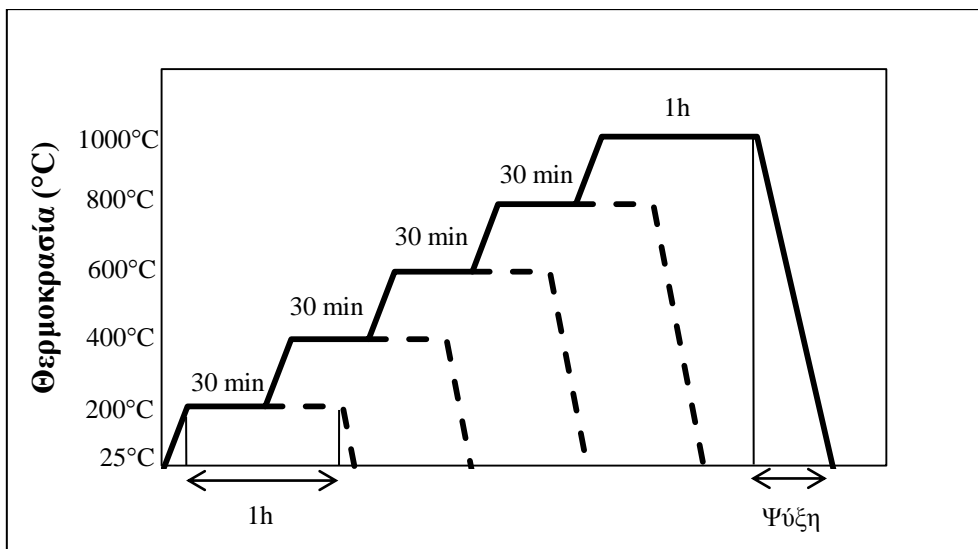
4.6 Θερμική Κατεργασία

Η θερμική κατεργασία των δοκιμίων παστών και κονιαμάτων, περιλαμβάνει τη σταδιακή έκθεση των δοκιμίων σε αυξανόμενες θερμοκρασίες. Για τη θερμική κατεργασία χρησιμοποιήθηκε εργαστηριακός ηλεκτρικός φούρνος (Σχήμα 4-7).



Σχήμα 4-7: Εργαστηριακός ηλεκτρικός φούρνος

Η διαδικασία που ακολουθήθηκε είναι η εξής: Τα δοκίμια τοποθετούνται στο εσωτερικό του φούρνου σε θερμοκρασία δωματίου 25°C. Κατόπιν ρυθμίζεται η θερμοκρασία έκθεσης του δοκιμίου στην επιθυμητή τιμή. Η θερμοκρασία ανέρχεται σταδιακά μέχρι την τελική θερμοκρασία έκθεσης όπου τα δοκίμια παραμένουν επί 1h. Στη συνέχεια, τα δοκίμια ψύχονται μέσα στο φούρνο όπου παραμένουν επί 24h. Οι θερμοκρασίες στις οποίες εκτέθηκαν τα δοκίμια είναι: 200°C, 400°C, 600°C, 800°C και 1000°C. Η περιγραφόμενη θερμική κατεργασία φαίνεται διαγραμματικά στο Σχήμα 4-7.



Σχήμα 4-8: Πορεία θερμικής επεξεργασίας

4.7 Μετρήσεις

Η πειραματική διαδικασία περιλαμβάνει μετρήσεις οι οποίες πραγματοποιήθηκαν στα δοκίμια των παστών τσιμέντου, πριν και μετά την θερμική κατεργασία τους. Οι μετρήσεις αυτές έλαβαν χώρα με τη βοήθεια εργαστηριακών οργάνων και αναλυτικά είναι οι εξής:

4.7.1 Οπτική επιθεώρηση

Η οπτική επιθεώρηση στηρίζεται στην παρατήρηση των δοκιμίων μετά το τέλος της θερμικής καταπόνησής τους και στην αποτύπωσή τους με ψηφιακή φωτογραφική μηχανή. Η παρατήρηση γίνεται ώστε να σημειωθούν και να καταγραφούν σημαντικές διαφοροποιήσεις αν υπάρχουν στο εξωτερικό των δοκιμίων, όπως αλλαγές στο χρώμα και την υφή της επιφάνειάς τους, εμφάνιση ρωγμών ή ακόμα και αποκόλληση ολόκληρων τμημάτων.

4.7.2 Καταγραφή αντιδράσεων κατά την έψηση

Η ανάλυση με θερμοζυγό (θερμοσταθμική) εφαρμόζεται σε αναλύσεις στερεών δειγμάτων, που θερμαινόμενα εμφανίζουν φυσικά ή χημικά φαινόμενα που συνοδεύονται με μείωση ή αύξηση βάρους. Κατά τη θερμοσταθμική ανάλυση το δείγμα θερμαίνεται σε ελεγχόμενες συνθήκες (περιβάλλον αερίου, ρυθμός αύξησης θερμοκρασίας, τελική θερμοκρασία) και καταγράφεται συνεχώς το βάρος του, η θερμοκρασία του και ο χρόνος ανάλυσής του. Από τα αποτελέσματα της θερμοσταθμικής ανάλυσης είναι δυνατόν να εξαχθούν συμπεράσματα σχετικά με τη θερμοκρασία που πραγματοποιήθηκε μια αντίδραση, το χρόνο που πραγματοποιήθηκε μια αντίδραση και τις ποσότητες των ουσιών που αντέδρασαν. Από τις δύο πρώτες παρατηρήσεις είναι δυνατόν να εξαχθούν ποιοτικά συμπεράσματα, ενώ από την τελευταία ποσοτικοί υπολογισμοί.

Οι μετρήσεις έλαβαν χώρα σε σύστημα θερμοζυγού (Σχήμα 4-9) με δυνατότητα διαφορικής θερμικής ανάλυσης (TG-STDA) (851 Mettler Toledo Star^e System). Το αέριο που χρησιμοποιήθηκε είναι άζωτο N₂ και η ποσότητα του δείγματος που εισάγεται κάθε φορά είναι 5 mg σε δειγματοφορέα από πλατίνα. Ο ρυθμός αύξησης της θερμοκρασίας είναι 15°C/min και ως τελική θερμοκρασία ρυθμίζεται αυτή της έψησης.



Σχήμα 4-9: Θερμοζυγός διαφορικής θερμικής ανάλυσης

4.7.3 Μετρήσεις μάζας

Ο προσδιορισμός της απώλειας μάζας στηρίζεται στη ζύγιση των δοκιμίων πριν και μετά την έψησή τους και στον υπολογισμό της διαφοράς βάρους. Πρέπει να σημειωθεί ότι τα δοκίμια αμέσως μετά την εψησή τους μεταφέρονται στο ζυγό ώστε να ελαχιστοποιηθούν οι πιθανότητες να απορροφήσουν υγρασία.

Και σε αυτή την περίπτωση η απώλεια μάζας υπολογίζεται με τη ζύγιση των δοκιμίων πριν και μετά την θερμική τους κατεργασία. Πιο συγκεκριμένα, υπολογίζεται και καταγράφεται το αρχικό βάρος του δοκιμίου m_o (πριν την έψηση) και ακολούθως, με το πέρας της διαδικασίας της θερμικής καταπόνησης, υπολογίζεται και καταγράφεται το βάρος του ίδιου δοκιμίου m_T (μετά την έψηση), όπου T η εκάστοτε θερμοκρασία έψησης ($T = 200^\circ\text{C}, 400^\circ\text{C}, 600^\circ\text{C}, 800^\circ\text{C}, 1000^\circ\text{C}$). Στη συνέχεια, υπολογίζεται η διαφορά του βάρους Δm , πριν και μετά τις εψήσεις. Τέλος, η επί τοις εκατό διαφορά βάρους $\% \Delta m$ (απώλεια μάζας) των δοκιμίων υπολογίζεται. Η παραπάνω διαδικασία με τη βοήθεια του παρακάτω τυπολόγιου έχει την εξής μορφή:

$$\Delta m = m_o - m_T \quad \text{Σχέση 4-1}$$

$$\% \Delta m = \frac{m_o - m_T}{m_o} \quad \text{Σχέση 4-2}$$

4.7.4 Μετρήσεις ταχύτητας υπερήχων

Μέτρηση της ταχύτητας υπερήχων (ultrasonic pulse velocity) στα δοκίμια πριν και μετά τη θερμική κατεργασία έλαβε χώρα, με σκοπό να εκτιμηθεί η συνεκτικότητα των δοκιμίων και ο σχηματισμός μικρορωγμών. Για το λόγο αυτό χρησιμοποιήθηκε η συσκευή: *58-E48 Controls Testing Equipments Ltd*. Η κατάσταση αυτή συνδέεται για παράδειγμα με την ύπαρξη ρωγμών στο εσωτερικό ή οτιδήποτε θα μπορούσε να μεταβάλλει τον χρόνο που απαιτείται για τη διέλευση της ακτίνας των υπερήχων.

Όπως και στην περίπτωση της απώλειας μάζας, έτσι και στις ταχύτητες υπερήχων, υπολογίζεται και καταγράφεται η ταχύτητα υπερήχων πριν την έψηση v_0 , καθώς και η ταχύτητα υπερήχων μετά την έψηση v_T , όπου T η θερμοκρασία έψησης στι ίδιο δοκίμιο. Έχοντας υπόψιν ότι η συσκευή υπερήχων αρχικά μετράει το χρόνο διέλευσης (μs) του υπέρηχου, από τη μία άκρη του δείγματος στην άλλη, θα πρέπει πρωτίστως να μετατραπεί ο χρόνος, στο μέγεθος της ταχύτητας (km/s).

4.7.5 Μετρήσεις αντοχών

Μετά την ολοκλήρωση της περιόδου ωρίμανσης (6 μήνες), τα δοκίμια των κονιαμάτων υποβλήθηκαν σε μέτρηση των αντοχών τους σε θλίψη.



Σχήμα 4-10: Πρέσσα θλιπτικών αντοχών

Οι μετρήσεις πραγματοποιήθηκαν στο εργαστήριο αντοχών της TITAN A.E. σύμφωνα με τον Ευρωπαϊκό κανονισμό EN 196-1 [83] σε πρέσσα θλιπτικών αντοχών όπως αυτή του Σχήματος 4-10).

4.7.6 Ορυκτολογική ανάλυση με περίθλαση ακτινών X (XRD)

Σκοπός της μεθόδου είναι η ταυτοποίηση των κρυσταλλικών φάσεων στα δείγματα. Βασίζεται στην περίθλαση μονοχρωματικής ακτινοβολίας ακτινών X, γνωστού μήκους κύματος λ , πάνω στα επίπεδα του κρυσταλλικού πλέγματος των εξεταζόμενων ενώσεων και στη συνέχεια στον προσδιορισμό, μέσω της αντίστοιχης γωνίας θ , των εσωτερικών διαστημάτων d των επιπέδων με εφαρμογή του γνωστού τύπου του Bragg:

$$n \cdot \lambda = 2d \cdot \sin\theta \quad \text{Σχέση 4-3}$$

όπου $n = 1, 2, 3, \dots$, η τάξη περίθλασης.

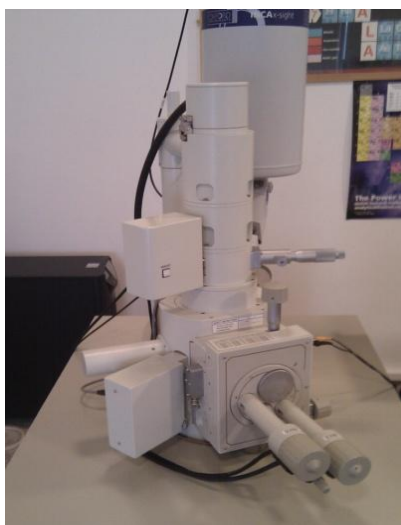
Μετρήσεις με τη βοήθεια συσκευής περίθλασης ακτίνων X (XRD) έλαβαν χώρα, πριν και μετά το τέλος της θερμικής καταπόνησης των δοκιμίων, για την ταυτοποίηση των νέων φάσεων που δημιουργήθηκαν κατά τη διάρκεια της θέρμανσης. Η συσκευή που χρησιμοποιήθηκε είναι η *Siemens D-5000 X-ray diffractometer*, με λυχνία Cu και χαρακτηριστική ακτινοβολία $K\alpha_1$ μήκους κύματος $\lambda=1.5405 \text{ \AA}$, όπως φαίνεται στο Σχήμα 4-11 [84]. Πριν τις μετρήσεις απαιτείται πολύ καλή προετοιμασία του δείγματος (σωστή κοκκομετρία και πάχος) με σκοπό την καλύτερη διαχωριστικότητα της έντασης στα ακτινοδιαγράμματα. Επίσης, ρυθμίζεται και η ταχύτητα του γωνιομέτρου για περισσότερο λεπτομερή τελικά διαγράμματα. Στην παρούσα διατριβή ο χρόνος παραμονής του δείγματος είναι 60 min με βήμα 0.01 μοίρες ανά δευτερόλεπτο για ακτινοδιαγράμματα με 2θ (άξονας x) 5-65 μοίρες.



Σχήμα 4-11: Συσκευή περίθλασης ακτίνων X

4.7.7 Εξέταση μικροδομής με ηλεκτρονικό μικροσκόπιο σάρωσης (SEM)

Με τη χρήση του Ηλεκτρονικού Μικροσκοπίου Σάρωσης έγινε εξέταση της μορφολογίας του δείγματος. Η επεξεργασία των δειγμάτων περιλαμβάνει λεπτές τομές ώστε να διαπιστωθεί η συνάφεια-συνεκτικότητα πάστας και αδρανών όπως και την παραλαβή αντιπροσωπευτικών εικόνων (Σχήμα 4-12) [84].



Σχήμα 4-12: Ηλεκτρονικό μικροσκόπιο σάρωσης

Από τα προς μελέτη με οπισθοσκεδαζόμενα ηλεκτρόνια (backscattered electron) δείγματα παστών και κονιαμάτων παρασκευάσθηκαν στυλινές τομές οι οποίες στη συνέχεια επιπλατινώθηκαν για την αύξηση της αγωγιμότητάς τους. Οι μετρήσεις έγιναν σε συνθήκες υψηλού κενού με στόχο να γίνει ταυτόχρονη μικροανάλυση για την καλύτερη μελέτη της συνάφειας πάστας-αδρανών. Οι συνθήκες μέτρησης ρυθμίστηκαν ώστε η τάση επιτάχυνσης να είναι 20 kV, το ρεύμα νήματος στα 80-82 μA και η απόσταση του ανιχνευτή από το δείγμα να είναι 15 mm.

4.7.8 Ποροσιμετρία αζώτου (N_2)

Η ποροσιμετρία αζώτου είναι μια ποσοτική μέθοδος με την οποία υπολογίζεται το μέγεθος των πόρων σε ένα υλικό με το προσροφούμενο μέσο να είναι το υγρό άζωτο. Έτσι, τα δείγματα των παστών μετά τη ζύγισή τους τοποθετήθηκαν στους δειγματοφορείς του ποροσιμέτρου για την δημιουργία κενού. Έπειτα, υποθέτοντας ως αρχική πίεση του αζώτου την p_0 και την πίεση του αζώτου στο δειγματοφορέα ως p , υπολογίζονται οι καμπύλες προσρόφησης-εκρόφησης στο δείγμα, σε διαφορετικές τιμές του λόγου p/p_0 από 0.005 μέχρι 0.995. Επιπλέον, λαμβάνονται τιμές που αφορούν στην ειδική επιφάνεια, τον όγκο πόρων και τη διάμετρο των πόρων της πάστας με βάση το ποσοστό του αζώτου που προσροφήθηκε. Η μέθοδος που χρησιμοποιείται για τον υπολογισμό του όγκου και της μέσης διάμετρου των πόρων είναι η BJH για, ενώ η μέθοδος BET για τον υπολογισμό της ειδικής επιφάνειας [85–87]. Το μοντέλο του οργάνου είναι το NOVA 2200e Surface Area & Pore Size Analyzer 21CFR της εταιρείας Quantachrome (Σχήμα 4-13).



Σχήμα 4-13: Ποροσίμετρο αζώτου

5 Αποτελέσματα - Συζήτηση Αποτελεσμάτων

5.1 Συμπεριφορά Παστών σε Υψηλές Θερμοκρασίες

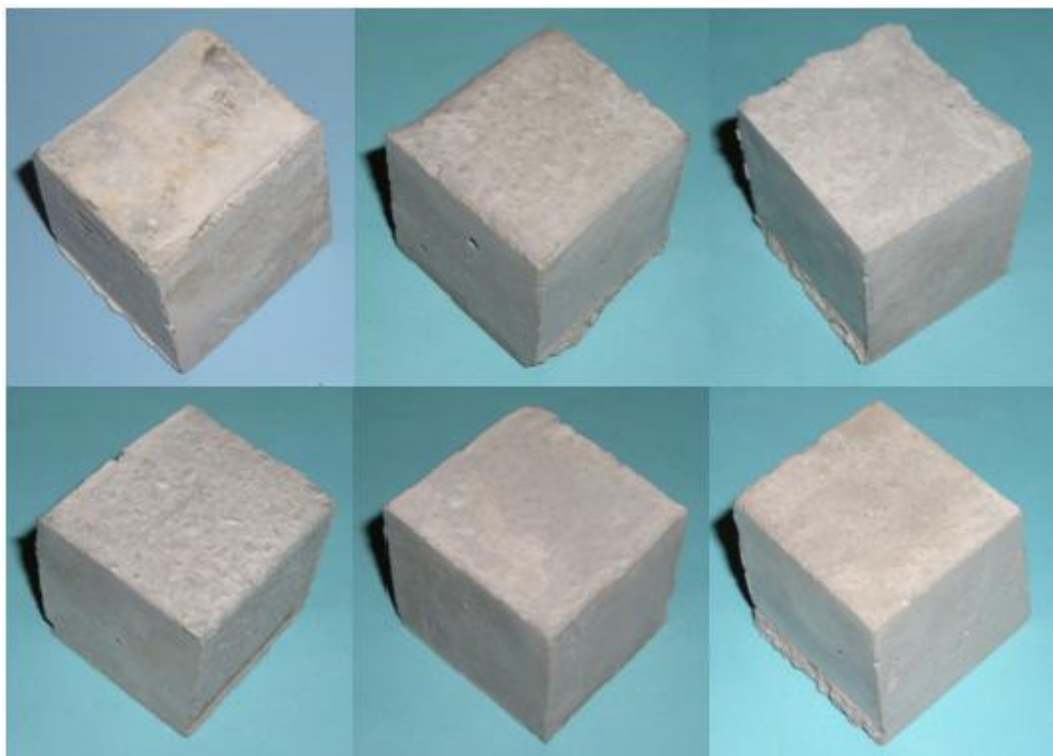
Οι συνθήκες παρασκευής, συντήρησης και θερμικής κατεργασίας των δοκιμίων παστών περιγράφονται στα Κεφάλαια 4.2 και 4.5. Για την μελέτη της συμπεριφοράς των παστών σύνθετων τσιμέντων σε υψηλές θερμοκρασίες πραγματοποιήθηκαν μετρήσεις που αναλύονται διεξοδικά στα παρακάτω κεφάλαια και έχουν ως σκοπό την καταγραφή των φυσικών, χημικών και μεταβολών κατά τη θερμική επεξεργασία.

5.1.1 Οπτική επιθεώρηση

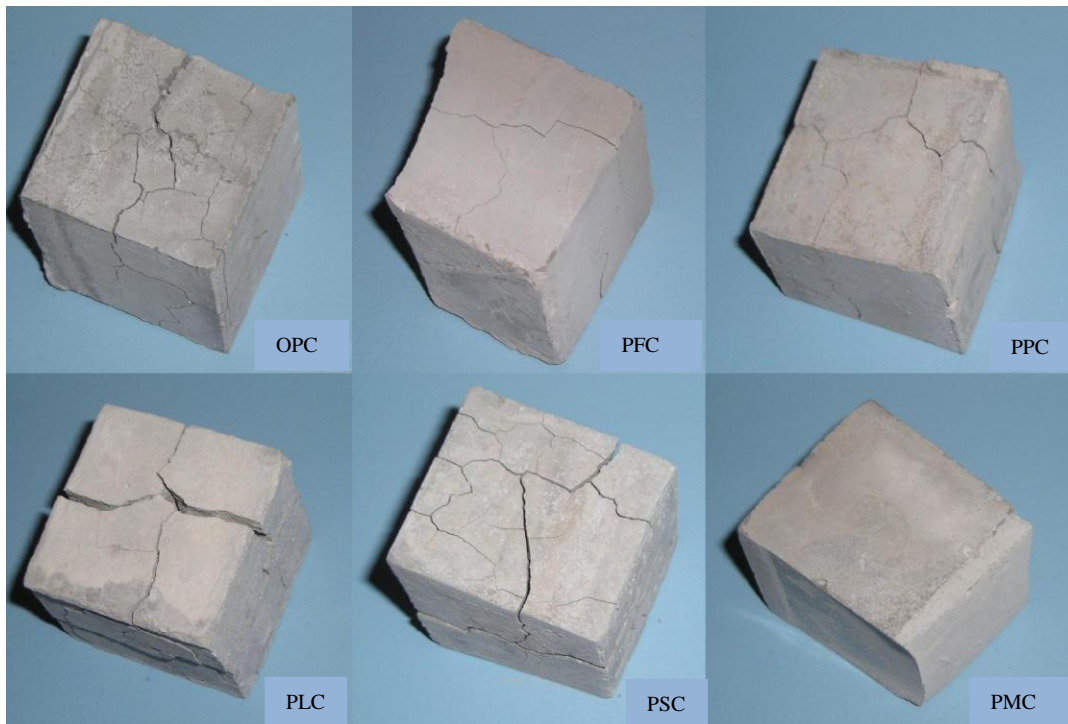
Η οπτική επιθεώρηση των δοκιμίων παστών σύνθετων τσιμέντων, περιλαμβάνει την αποτύπωση της κατάστασης τους, με τη βοήθεια ψηφιακής φωτογραφικής μηχανής. Με αυτόν τον τρόπο παρέχονται, πληροφορίες για την μακροσκοπική κατάσταση των δοκιμίων και το επίπεδο φθοράς τους. Οι φωτογραφίες τραβήχτηκαν έπειτα από κάθε θερμική καταπόνηση. Στα παρακάτω Σχήματα 5-1, 5-2, 5-3, 5-4 και 5-5 παρουσιάζονται οι φωτογραφίες των δοκιμίων σε ομάδες με βάση την θερμοκρασία έψησης.



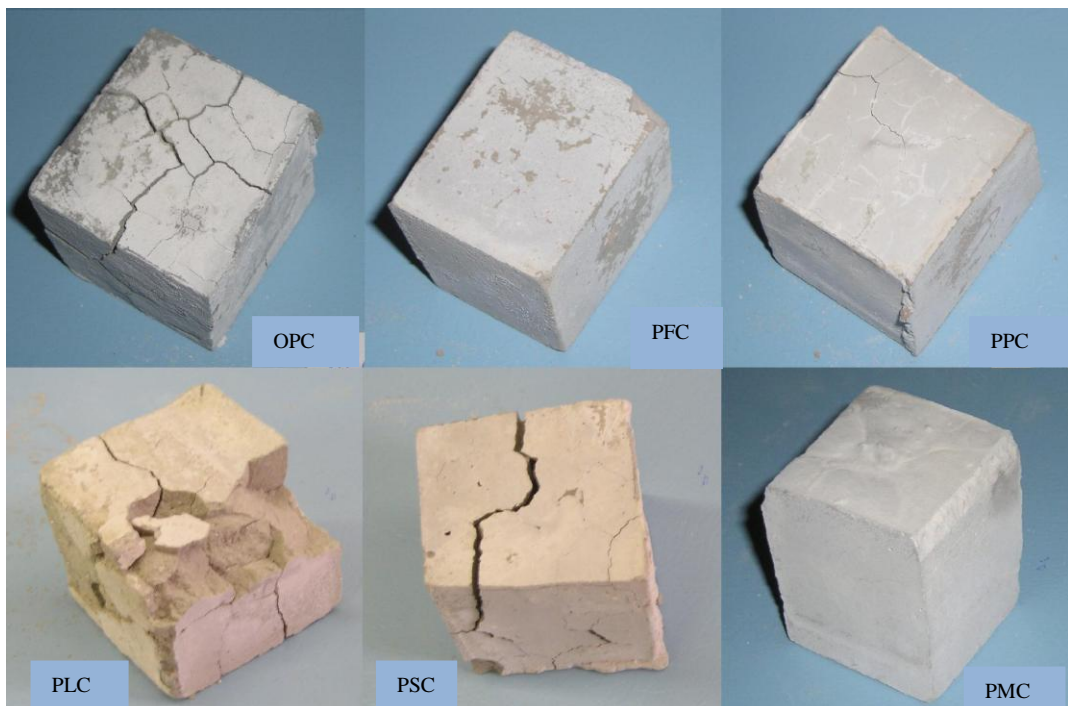
Σχήμα 5-1: Δοκίμια παστών μετά από θερμική κατεργασία στους 200°C



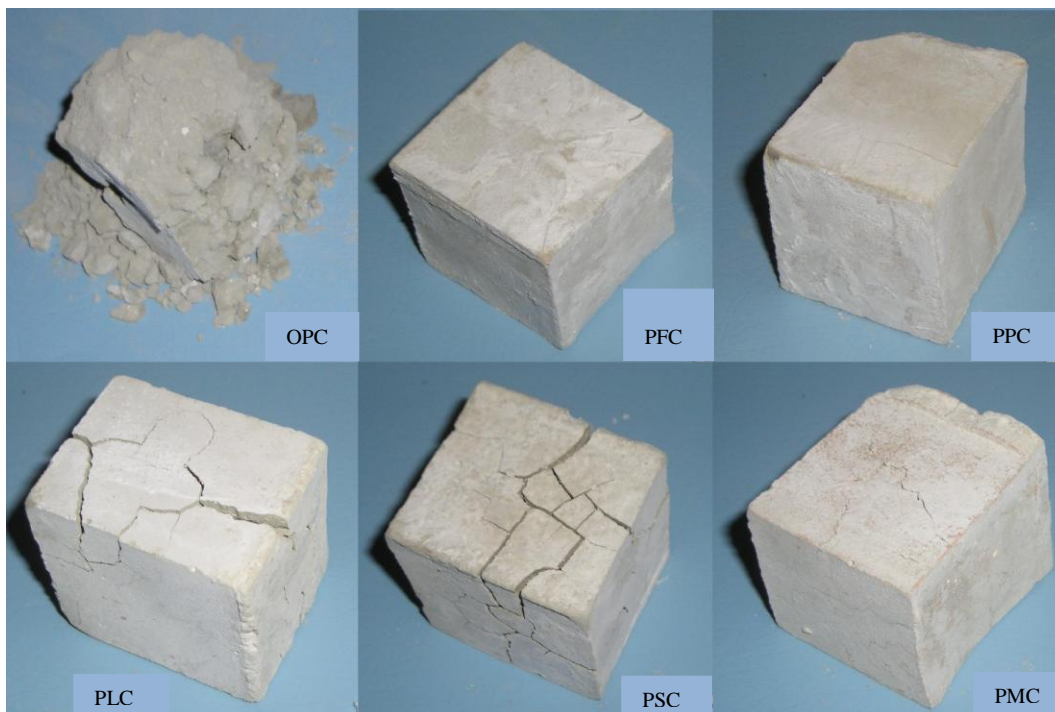
Σχήμα 5-2: Δοκίμια παστών μετά από θερμική κατεργασία στους 400°C



Σχήμα 5-3: Δοκίμια παστών έπειτα από θερμική κατεργασία στους 600°C



Σχήμα 5-4: Δοκίμια παστών μετά από θερμική κατεργασία στους 800°C



Σχήμα 5-5: Δοκίμια παστών μετά από θερμική κατεργασία στους 1000°C

Μετά την έψηση στους 200°C, δεν παρατηρήθηκε καμία μεταβολή ή φθορά στην κατάσταση των δοκιμίων. Η εικόνα τους έμεινε ίδια όπως και πριν την έψηση. Ύστερα από την έψηση στους 400°C, παρατηρήθηκε ελάχιστη επιφανειακή φθορά στο OPC. Η κατάσταση των υπόλοιπων δοκιμίων παρέμεινε όπως είχε και πριν την έψηση. Κατά την έψηση στους 600°C, παρατηρήθηκε σχηματισμός ρωγμών στο δοκίμιο του αμιγούς τσιμέντου και στο δοκίμιο με σκωρία υψικαμίνου. Σε όλη την επιφάνεια παρατηρήθηκαν μικρές ρωγμές στα δοκίμια με ιπτάμενη τέφρα και με μηλαϊκή γη. Μεγαλύτερες ρωγμές ως και το εσωτερικό του δοκιμίου εμφανίστηκαν στο τσιμέντο που περιείχε ασβεστόλιθο. Καμία μεταβολή δεν παρατηρήθηκε στο δοκίμιο με μετακαολίνη. Μετά τη θερμική κατεργασία στους 800°C, το δοκίμιο του αμιγούς τσιμέντου παρουσίασε μεγάλες ρωγμές ως και το εσωτερικό του, ενώ αυτό με την ιπτάμενη τέφρα είχε ανάλογες ρωγμές με αυτές της θερμοκρασίας των 600°C, με μόνη διαφορά την αποκόλληση ενός μικρού τμήματος του δοκιμίου. Το δοκίμιο με τη μηλαϊκή γη παρουσίασε μικρές ρωγμές στην επιφάνειά του. Το δοκίμιο με τον ασβεστόλιθο έσπασε και αποσπάστηκαν μεγάλα τμήματά του. Αυτό με τη σκωρία υψικαμίνου

παρουσίασε μεγάλες ρωγμές σε όλο τον όγκο του. Το δοκίμιο με το μετακαολίνη παρέμεινε ίδιο όπως και πριν την έψηση.

Μετά τους 1000°C, το δοκίμιο του αμιγούς τσιμέντου παρουσίασε πλήρη κατάρρευση. Μεγάλες ρωγμές και απόσπαση τμημάτων εμφανίστηκαν στο δοκίμιο με τον ασβεστόλιθο και σε αυτό με τη σκωρία υφικαμίνου. Μικρές επιφανειακές ρωγμές και αλλαγή χρώματος σε κάποια σημεία της επιφάνειας εμφανίστηκαν στο δοκίμιο με τη μηλαϊκή γη. Η αλλαγή χρώματος παρουσιάστηκε και στις ακμές του δοκιμίου με τον μετακαολίνη. Το δοκίμιο με την ιπτάμενη τέφρα παρουσίασε πολύ μικρές ρωγμές στην επιφάνειά του.

Οι παραπάνω παρατηρήσεις συνοψίζονται στον Πίνακα 5-1.

Πίνακας 5-1: Φθορά των δοκιμίων παστών σε κλίμακα από 0 - 5

Δείγμα	200°C	400°C	600°C	800°C	1000°C
OPC_P	0	0*	2	3	5
PFC_P	0	0	1	1	1
PPC_P	0	0	1	1	1
PLC_P	0	0	3	4	4
PSC_P	0	0	2	3	3
PMC_P	0	0	0	0	1

0: καμία ορατή φθορά

0*: ελάχιστη επιφανειακή φθορά

1: μικρές επιφανειακές ρωγμές

2: σχηματισμός ρωγμών

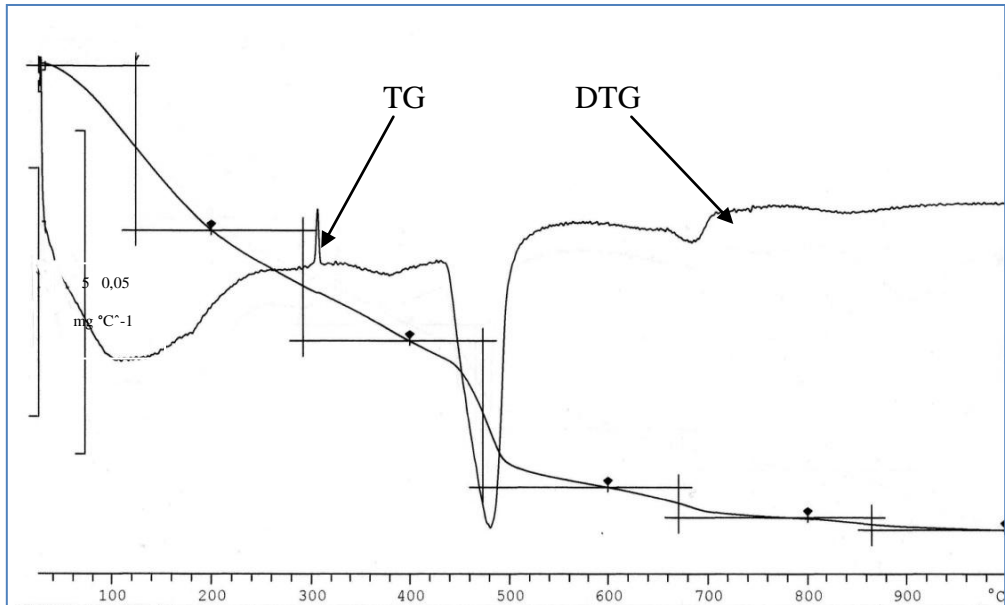
3: μεγάλες ρωγμές

4: σπάσιμο – απόσπαση τμημάτων

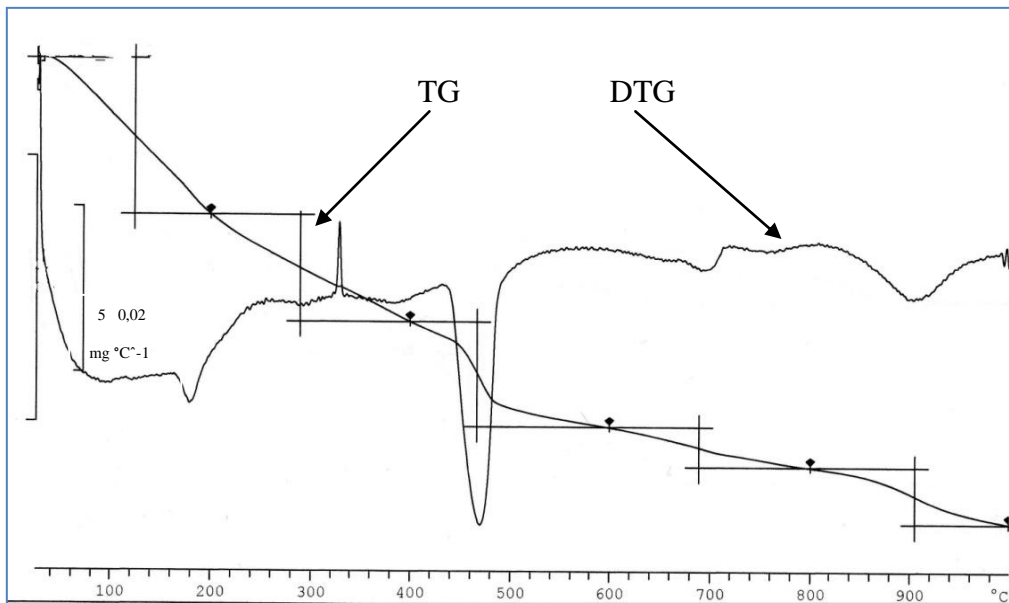
5: πλήρης θραύση – αποσάρθρωση

5.1.2 Αντιδράσεις κατά τη θερμική κατεργασία (TG-DTG)

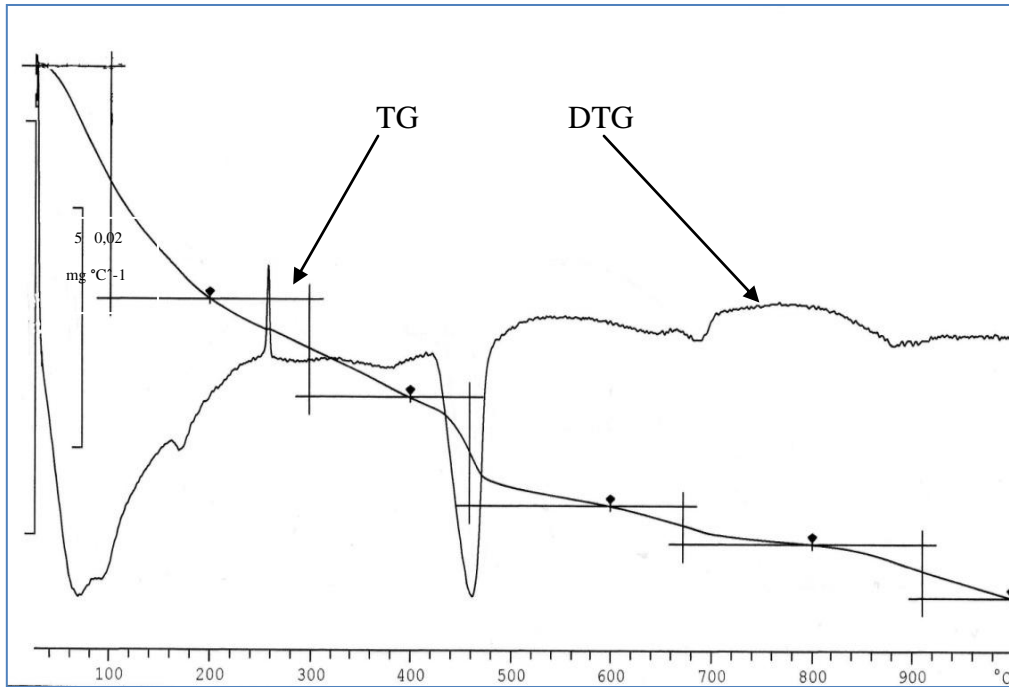
Οι αντιδράσεις κατά τη θερμική κατεργασία καταγράφηκαν με θερμοβαρομετρική ανάλυση. Ακολουθούν τα Σχήματα 5-6 έως 5-11 με τα γραφήματα TG-DTG, όπου φαίνονται οι αντιδράσεις που πραγματοποιούνται στο υλικό σε σχέση με τη θερμοκρασία.



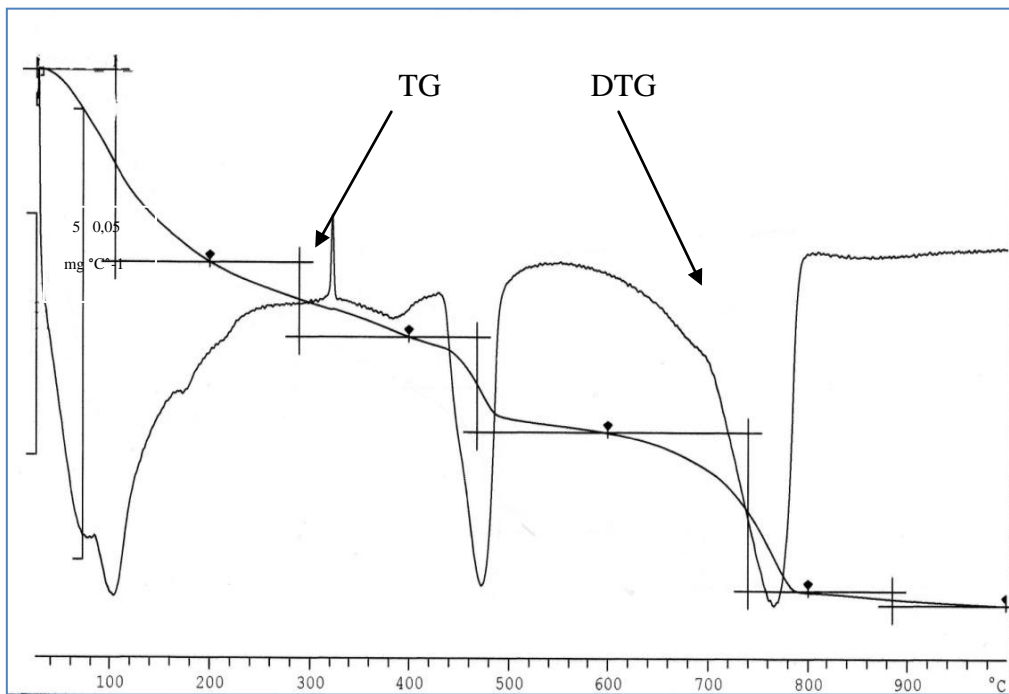
Σχήμα 5-6: Γράφημα TG-DTG της πάστας αμιγούς τσιμέντου OPC_P



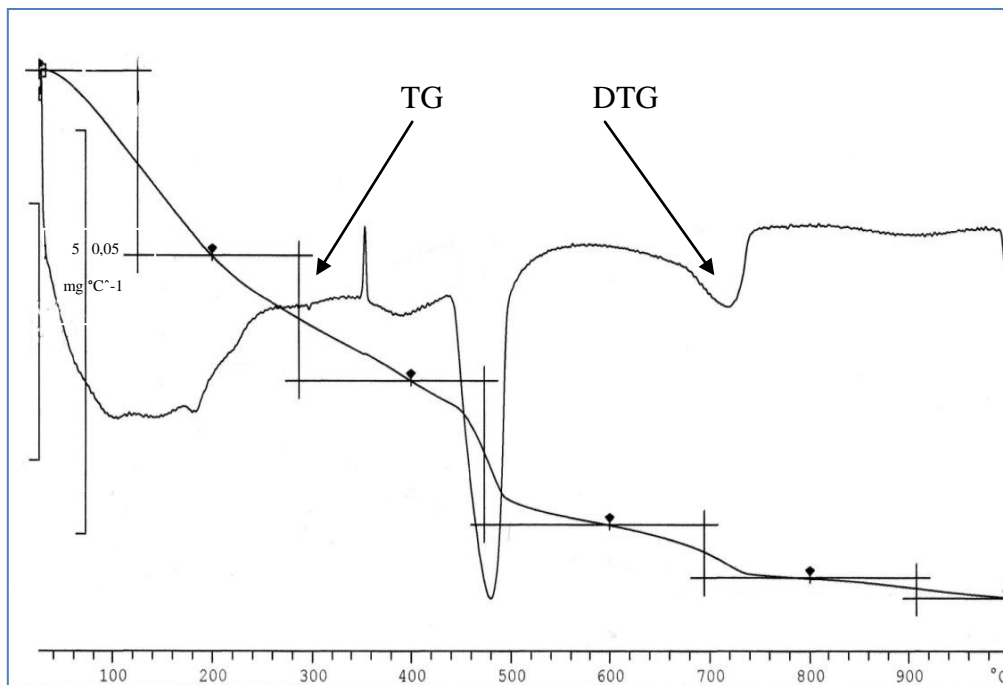
Σχήμα 5-7: Γράφημα TG- DTG πάστας με τσιμέντο ιπτάμενης τέφρας PFC_P



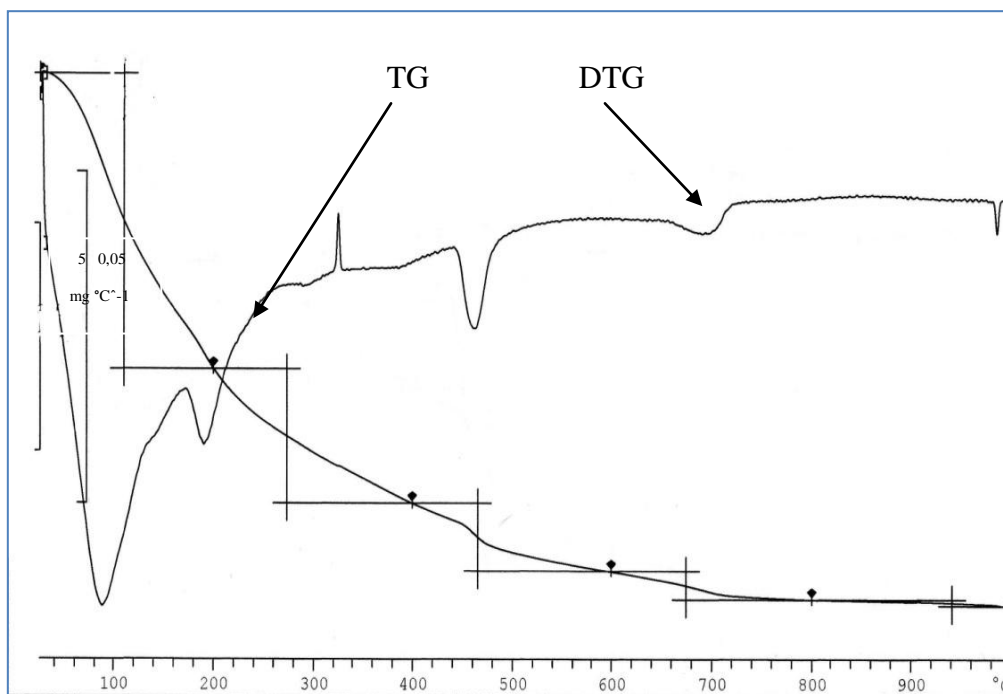
Σχήμα 5-8: Γράφημα TG- DTG πάστας με τσιμέντο μηλαϊκής γης PPC_P



Σχήμα 5-9: Γράφημα TG- DTG πάστας με ασβεστολιθικό τσιμέντο PLC_P



Σχήμα 5-10: Γράφημα TG- DTG πάστας με τσιμέντο σκωρίας υψικαμίνων PSC_P



Σχήμα 5-11: Γράφημα TG- DTG πάστας με τσιμέντο μετακαολίνη PMC_P

Στα παραπάνω τυπικά γραφήματα TG-DTG παστών σύνθετων τσιμέντων, διακρίνονται η καμπύλη απώλειας βάρους TG και η πρώτη παράγωγος της καμπύλης βάρους DTG που απεικονίζει το ρυθμό μείωσης του βάρους του δείγματος. Έτσι, μπορούν να διακριθούν οι εξής θερμοκρασιακές περιοχές:

- $T < 100^{\circ}\text{C}$: απομάκρυνση υγρασίας
- $100 < T < 300^{\circ}\text{C}$: απομάκρυνση του χημικά συνδεδεμένου νερού από τις ένυδρες ενώσεις
- $300 < T < 600^{\circ}\text{C}$: διάσπαση και απομάκρυνση νερού από τα υδροξείδια Mg ($\approx 350^{\circ}\text{C}$) και Ca ($\approx 450^{\circ}\text{C}$)
- $600 < T < 1000^{\circ}\text{C}$: διάσπαση ανθρακικών αλάτων των Ca και Mg. Τα άλατα αυτά προέρχονται είτε από τις πρώτες ύλες είτε από ενανθράκωση των υδροξειδίων.

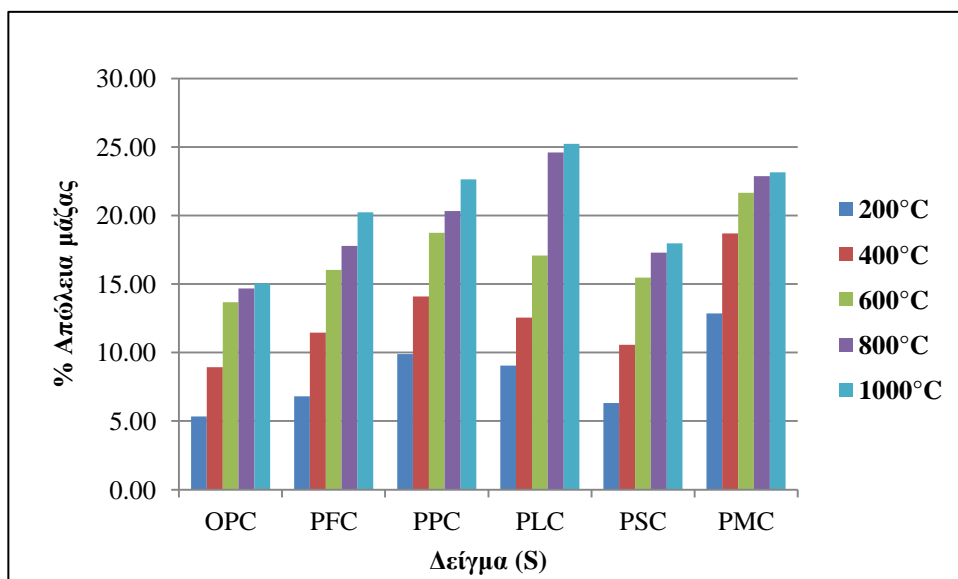
Πιο συγκεκριμένα, η πρώτη κορυφή που εμφανίζεται περίπου στους 100°C σχηματίζεται εξαιτίας της απομάκρυνσης του απορροφημένου νερού αμέσως μετά την ενυδάτωση των δειγμάτων και εμφανίζεται έντονα στις πάστες PPC, PLC και PMC. Η κορυφή που εμφανίζεται περίπου στους 200°C αφορά στην αφυδροξυλίωση των ένυδρων φάσεων και είναι έντονη στα δείγματα PFC και PMC, ενώ στα υπόλοιπα είναι μικρής έντασης. Επίσης, στους 470°C δημιουργείται κορυφή λόγω της διάσπασης του $\text{Ca}(\text{OH})_2$.

Ο Πίνακας 5-2 παρουσιάζει την απώλεια μάζας των δειγμάτων στις διάφορες θερμοκρασίες, ενώ στο Σχήμα 5-12 παρουσιάζεται το διάγραμμα της % απώλειας μάζας ανά δείγμα.

Όπως αναφέρθηκε, στο Σχήμα 5-12 φαίνεται η συνολική απώλεια βάρους των δειγμάτων σε σχέση με το είδος του προσθέτου και την τελική θερμοκρασία της θερμικής κατεργασίας. Το ασβεστολιθικό δείγμα εμφανίζει τη μεγαλύτερη συνολική απώλεια βάρους εξαιτίας της διάσπασης του ασβεστολίθου, ενώ το αμιγές έχει τη μικρότερη απώλεια βάρους, η οποία οφείλεται αποκλειστικά στην απομάκρυνση του χημικά συνδεδεμένου νερού.

Πίνακας 5-2: Απώλεια μάζας δοκιμίων σε κάθε θερμοκρασία (% κ.β.)

Δείγμα	200°C	400°C	600°C	800°C	1000°C
OPC_P	5.34	8.93	13.67	14.68	15.06
PFC_P	6.80	11.45	16.04	17.77	20.23
PPC_P	9.89	14.10	18.73	20.33	22.63
PLC_P	9.04	12.56	17.08	24.61	25.23
PSC_P	6.31	10.56	15.47	17.29	17.97
PMC_P	12.86	18.70	21.66	22.87	23.15



Σχήμα 5-12: Ποσοστό απώλειας μάζας των δοκιμίων παστών σύνθετων τσιμέντων ανά δείγμα

Επίσης, στις χαμηλές θερμοκρασίες η μεγαλύτερη απώλεια βάρους καταγράφεται στο δείγμα με το μετακαολίνη ενώ στις υψηλότερες θερμοκρασίες στο δείγμα με τον ασβεστόλιθο.

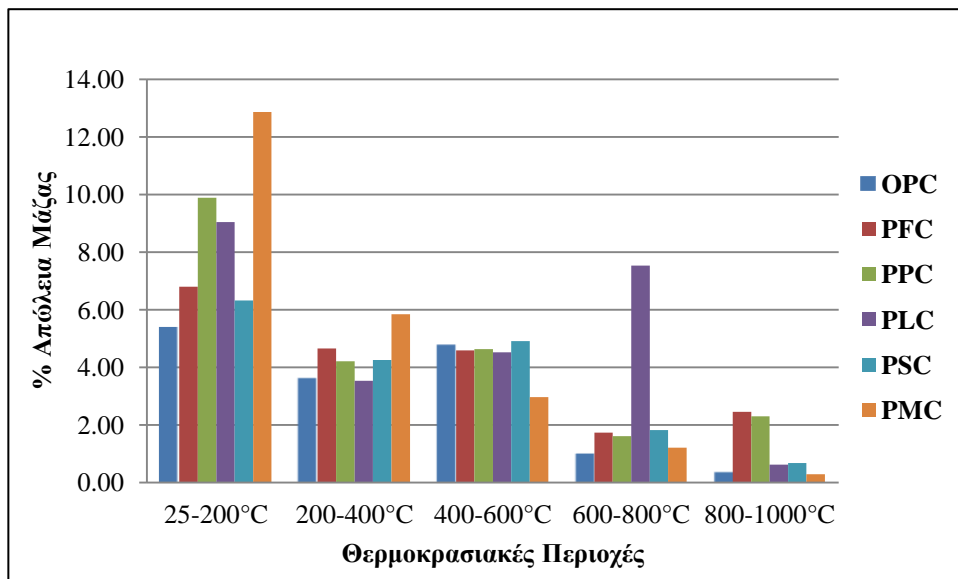
Στο Σχήμα 5-13 παρουσιάζονται οι απώλειες βάρους των δοκιμίων σε συγκεκριμένες θερμοκρασιακές περιοχές, όπως υπολογίσθηκαν με βάση τον Πίνακα 5-3 και προσδιορίστηκαν από τα προηγούμενα TG-DTG θερμογραφήματα.

Όπως προκύπτει, όλα τα δοκίμια εκτός του ασβεστολιθικού έχουν απώλεια βάρους κυρίως σε θερμοκρασίες μικρότερες των 600°C. Οι απώλειες αυτές οφείλονται στην απομάκρυνση του χημικά συνδεδεμένου νερού η οποία ολοκληρώνεται μέχρι τους 600°C. Εδώ πρέπει να σημειωθούν οι σημαντικές διαφοροποιήσεις που παρατηρούνται στο δείγμα με το μετακαολίνη, το οποίο παρουσιάζει τη μεγαλύτερη απώλεια βάρους μέχρι τους 400°C και τη μικρότερη στους 600°C.

Πίνακας 5-3: Απώλεια μάζας των δοκιμίων ανά θερμοκρασιακή περιοχή (% κ.β.)

Δείγμα	25-200°C	200-400°C	400-600°C	600-800°C	800-1000°C
OPC_P	5.34	3.60	4.74	1.01	0.37
PFC_P	6.80	4.65	4.59	1.73	2.45
PPC_P	9.89	4.21	4.63	1.60	2.30
PLC_P	9.04	3.52	4.52	7.53	0.62
PSC_P	6.31	4.25	4.91	1.81	0.68
PMC_P	12.86	5.84	2.96	1.21	0.28

Όπως είναι γνωστό, η απώλεια βάρους των παστών μέχρι τους 400°C οφείλεται στη διάσπαση των ενυδατωμένων ασβεσταργιλικών, ασβεστοπυριτικών και ασβεστοαργιλοπυριτικών ενώσεων και την απομάκρυνση του περιεχομένου νερού. Ο μετακαολίνης που χρησιμοποιήθηκε στα πειράματα είναι ένας εμπορικός μετακαολίνης υψηλής καθαρότητας. Η ημιποσοτική ορυκτολογική ανάλυση του αντίστοιχου καολίνης έδειξε ότι το δείγμα περιέχει 96% καολινίτη και 3% ιλλίτη, με αποτέλεσμα ο αντίστοιχος μετακαολίνης να είναι μία σχεδόν καθαρή ποζολάνη υψηλής δραστηριότητας. Επομένως, είναι αναμενόμενο να σχηματίζονται περισσότερα ενυδατωμένα προϊόντα και να αυξάνεται και η αντίστοιχη απώλεια βάρους.



Σχήμα 5-13: % Απώλεια μάζας δοκιμίων σύνθετων παστών σε θερμοκρασιακές περιοχές

Η απώλεια βάρους στην περιοχή 400-600°C οφείλεται στη διάσπαση της υδρασβέστου. Όλα τα δείγματα που περιέχουν ποζολανικά πρόσθετα, εμφανίζουν μία τάση μείωσης της υδρασβέστου, εξαιτίας της κατανάλωσης της κατά την ποζολανική αντίδραση. Το δείγμα με το μετακαολίνη έχει σημαντική μείωση της υδρασβέστου, εξαιτίας της υψηλής ποζολανικότητας του. Τέλος, το δείγμα με τον ασβεστόλιθο παρουσιάζει μεγάλη απώλεια βάρους στις υψηλές θερμοκρασίες όπως ήταν αναμενόμενο εξαιτίας της διάσπασης του ασβεστόλιθου.

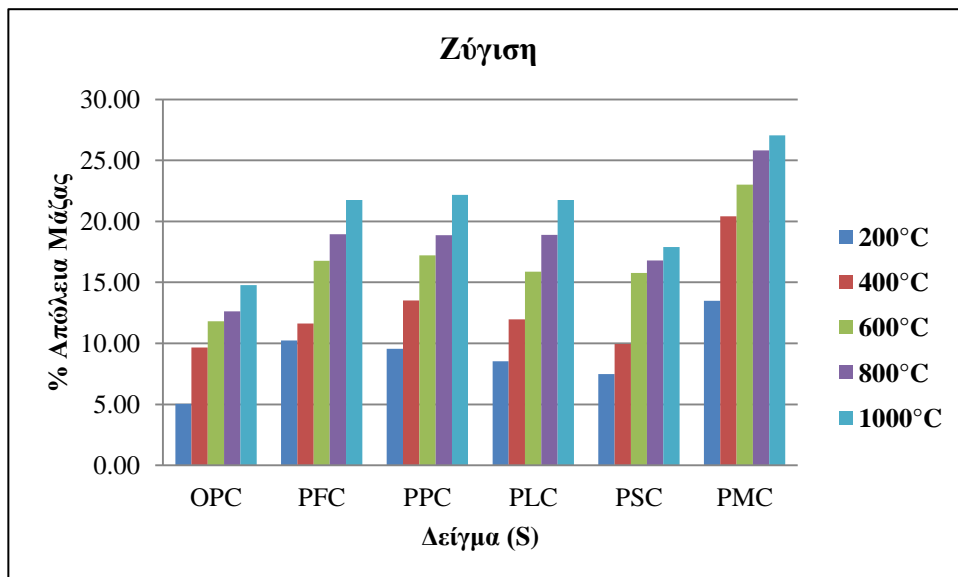
5.1.3 Μετρήσεις μάζας

Οι απώλειες βάρους, όπως αυτές υπολογίστηκαν από τις ζυγίσεις πριν και μετά τη θέρμανση, δίνονται στον Πίνακα 5-4 και παριστάνονται γραφικά στο Σχήμα 5-14 ανά θερμοκρασία και ανά δείγμα.

Πίνακας 5-4: % Απώλεια μάζας δοκιμίων σε κάθε θερμοκρασία (% κ.β.)

Δείγμα	200°C	400°C	600°C	800°C	1000°C
OPC_P	5.03	9.66	11.81	12.62	14.76
PFC_P	10.23	11.63	16.76	18.95	21.75
PPC_P	9.57	13.51	17.21	18.88	22.18
PLC_P	8.53	11.96	15.89	18.88	21.75
PSC_P	7.47	9.94	15.77	16.78	17.89
PMC_P	13.48	20.41	23.01	25.82	27.05

Στο Σχήμα 5-14 παρουσιάζονται οι ίδιες μετρήσεις ομαδοποιημένες ανάλογα με το δείγμα θερμικής καταπόνησης. Όπως προκύπτει, οι διαφορές στους 200°C είναι μικρές, στους 400 και 600°C τα δοκίμια με το μετακαολίνη παρουσιάζουν τη μεγαλύτερη απώλεια βάρους, ενώ στους 800 και 1000°C η μεγαλύτερη απώλεια βάρους εμφανίζεται στα δοκίμια με τον ασβεστόλιθο για το λόγο που αναφέρθηκε παραπάνω. Όπως είναι αναμενόμενο, τα δοκίμια παρουσιάζουν μία αυξανόμενη απώλεια βάρους με την άνοδο της θερμοκρασίας. Οι σημαντικότερες διαφοροποιήσεις εντοπίζονται στις υψηλότερες θερμοκρασίες, όπου το ασβεστολιθικό δοκίμιο εμφανίζει τη μεγαλύτερη συνολική απώλεια βάρους εξαιτίας της διάσπασης του ασβεστολίθου, ενώ το αμιγές δοκίμιο έχει τη μικρότερη απώλεια βάρους, η οποία οφείλεται αποκλειστικά στην απομάκρυνση του χημικά συνδεδεμένου νερού.



Σχήμα 5-14: % Απόλεια μάζας των δοκιμίων παστών συνθετών τσιμεντών ανά δείγμα

Πρέπει να σημειωθεί ότι η τάση που καταγράφεται στις παραπάνω μετρήσεις με θερμοζυγό, συμφωνεί απόλυτα με αυτή, που καταγράφεται στις μετρήσεις μάζας μετά τη θερμική κατεργασία (ζύγιση). Οι αποκλίσεις στις απόλυτες τιμές της απώλειας βάρους οφείλονται στη διαφορά των πειραματικών συνθηκών. Στο θερμοζυγό έχουμε μεγάλη ακρίβεια στη ζύγιση και στον έλεγχο της θερμοκρασίας, αλλά πολύ μικρή μάζα δείγματος, ενώ στις υπόλοιπες μετρήσεις έχουμε μεγάλη μάζα δείγματος, αλλά μικρότερη ακρίβεια στη ζύγιση και στον έλεγχο της θερμοκρασίας. Η κύρια αιτία της απόκλισης όμως, πρέπει να είναι η χρονική στιγμή της καταγραφής του βάρους. Στο θερμοζυγό, η καταγραφή γίνεται κατά τη διάρκεια της θερμικής κατεργασίας, ενώ στις υπόλοιπες μετρήσεις γίνεται μετά την αργή ψύξη των δοκιμίων.

Από τα παραπάνω προκύπτει ότι υπάρχουν δύο διακριτά στάδια μείωσης βάρους κατά τη θερμική κατεργασία των δοκιμίων: το πρώτο στάδιο ($T < 600^{\circ}\text{C}$) οφείλεται στη διάσπαση των ενυδατωμένων φάσεων και εξαρτάται από την πορεία της ενυδάτωσης και συγκεκριμένα την ποσότητα και το είδος των ενυδατωμένων ενώσεων, ενώ το δεύτερο ($600 < T < 1000^{\circ}\text{C}$) οφείλεται στη θερμική διάσπαση διαφόρων ορυκτολογικών φάσεων των προσθέτων και εξαρτάται από το είδος και το ποσοστό προσθήκης των προσθέτων στο τσιμέντο.

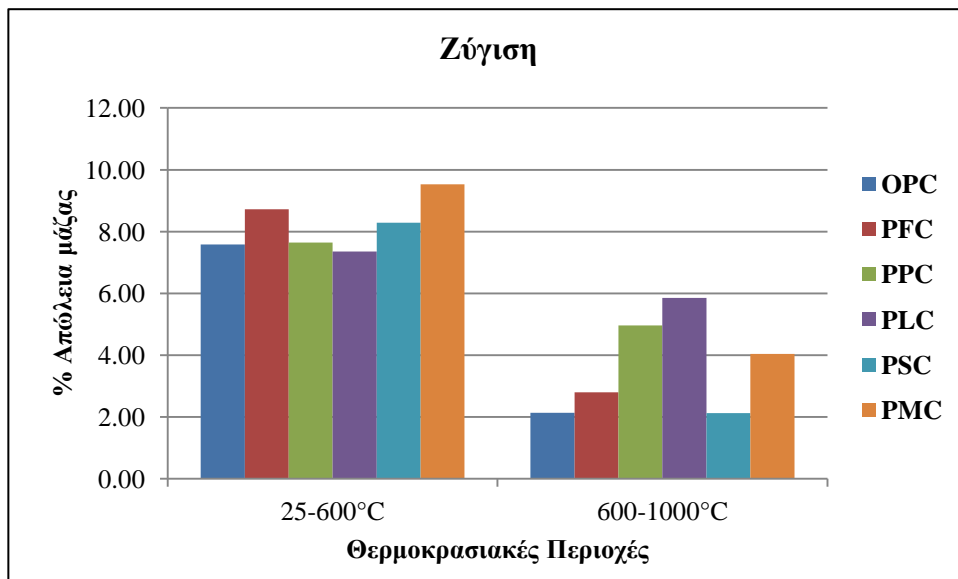
Έτσι, στη πρώτη θερμοκρασιακή περιοχή μεγαλύτερη απώλεια βάρους παρουσιάζει το δοκίμιο με το μετακαολίνη, ενώ στη δεύτερη το δοκίμιο με τον ασβεστόλιθο και αμέσως μετά το δοκίμιο με την ιπτάμενη τέφρα. Το δοκίμιο με το αμιγές τσιμέντο έχει και στις δύο περιοχές τη μικρότερη απώλεια βάρους.

Οι απώλειες βάρους κάθε είδους δοκιμίων σε δύο κύριες θερμοκρασιακές περιοχές φαίνονται στον παρακάτω Πίνακα 5-5 και παριστάνονται γραφικά στο Σχήμα 5-15 που ακολουθεί.

Πίνακας 5-5: % Απώλεια μάζας των δοκιμίων σε δύο θερμοκρασιακές περιοχές

Δείγμα	25-600°C	600-1000°C
OPC_P	5.34	3.60
PFC_P	6.80	4.65
PPC_P	9.89	4.21
PLC_P	9.04	3.52
PSC_P	6.31	4.25
PMC_P	12.86	5.84

Όπως προκύπτει από το Σχήμα 5-15, όλα τα δοκίμια, εκτός του ασβεστολιθικού, έχουν απώλεια βάρους κυρίως σε θερμοκρασίες μικρότερες των 600°C. Οι απώλειες αυτές οφείλονται στην απομάκρυνση του χημικά συνδεδεμένου νερού, η οποία ολοκληρώνεται μέχρι τους 600°C. Το ασβεστολιθικό δοκίμιο παρουσιάζει τη μεγαλύτερη απώλεια στην περιοχή 800-1000°C, εξαιτίας της διάσπασης του ασβεστόλιθου.



Σχήμα 5-15: % Απώλεια βάρους των δοκιμίων σε δύο θερμοκρασιακές περιοχές

5.1.4 Μετρήσεις ταχύτητας υπερήχων

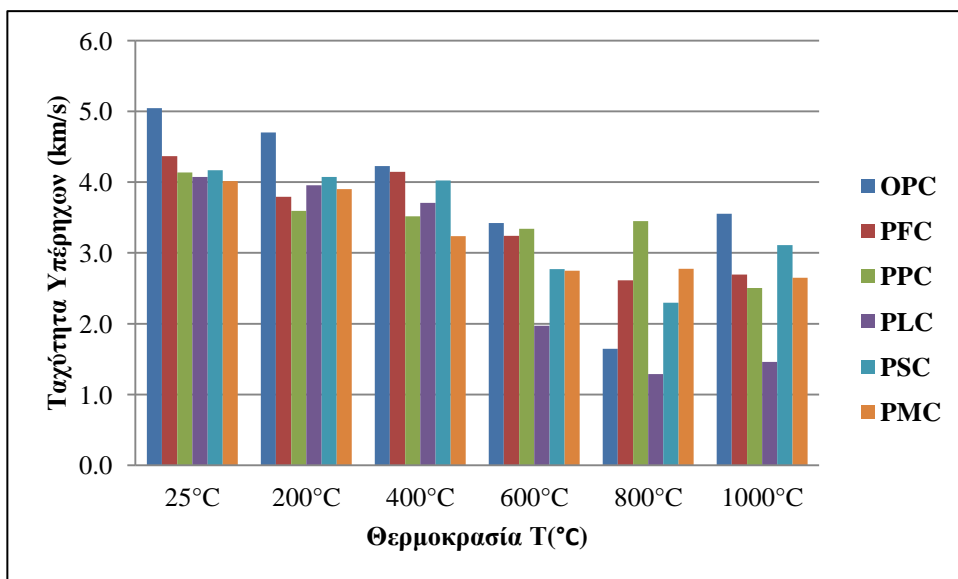
Ο προσδιορισμός της ταχύτητας υπερήχων στα δοκίμια παστών σύνθετων τσιμεντών έγινε μετά από κάθε κύκλο θερμικής κατεργασίας. Όπως προαναφέρθηκε στο Κεφάλαιο 4 το μετρούμενο μέγεθος, μέσω της συσκευής υπερήχων, είναι ο χρόνος. Αύξηση του χρόνου διέλευσης των υπερήχων στο δοκίμιο, συνεπάγεται μείωση της ταχύτητάς του. Η μείωση της ταχύτητας υπερήχων είναι ενδεικτική της δημιουργίας μικρορωγμών στο εσωτερικό των δοκιμίων. Στον Πίνακα 5-6 παρατίθενται οι ταχύτητες υπερήχων ανά είδος πάστας και θερμοκρασίας.

Πίνακας 5-6: Ταχύτητες υπερήχων σε πάστες σύνθετων τσιμεντών (km/s)

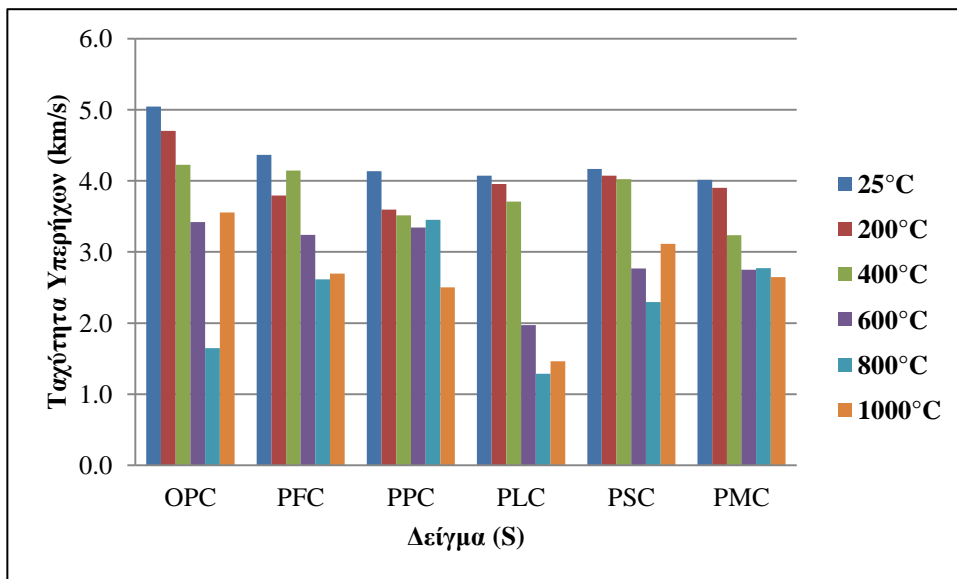
Δείγμα	25°C	200°C	400°C	600°C	800°C	1000°C
OPC_P	5.0	4.7	4.2	3.4	1.6	3.6
PFC_P	4.4	3.8	4.1	3.2	2.6	2.7
PPC_P	4.1	3.6	3.5	3.3	3.5	2.5
PLC_P	4.1	4.0	3.7	2.0	1.3	1.5
PSC_P	4.2	4.1	4.0	2.8	2.3	3.1
PMC_P	4.0	3.9	3.2	2.7	2.8	2.6

Στο Σχήμα 5-16 παρουσιάζεται ραβδόγραμμα που αφορά στις ταχύτητες υπερήχων σε σχέση με τις θερμοκρασίες καταπόνησης. Η ομαδοποίηση των μετρήσεων έγινε με βάση την θερμοκρασία, ώστε να υπάρχει συνολική εικόνα για την πορεία τους κατά τη διάρκεια της πειραματικής διαδικασίας. Με αυτό τον τρόπο παρακολουθούμε μέσα από την αυξανόμενη θερμοκρασία, την εξέλιξη της φθοράς των δοκιμίων.

Στο Σχήμα 5-17 το ραβδόγραμμα στηρίζεται στην ομαδοποίηση των μετρήσεων με βάση το είδος των δοκιμίων των παστών. Έτσι για κάθε δείγμα ξεχωριστά αποκτούμε εικόνα της πορείας της συνεκτικότητάς του καθ' όλη τη θερμική κατεργασία.

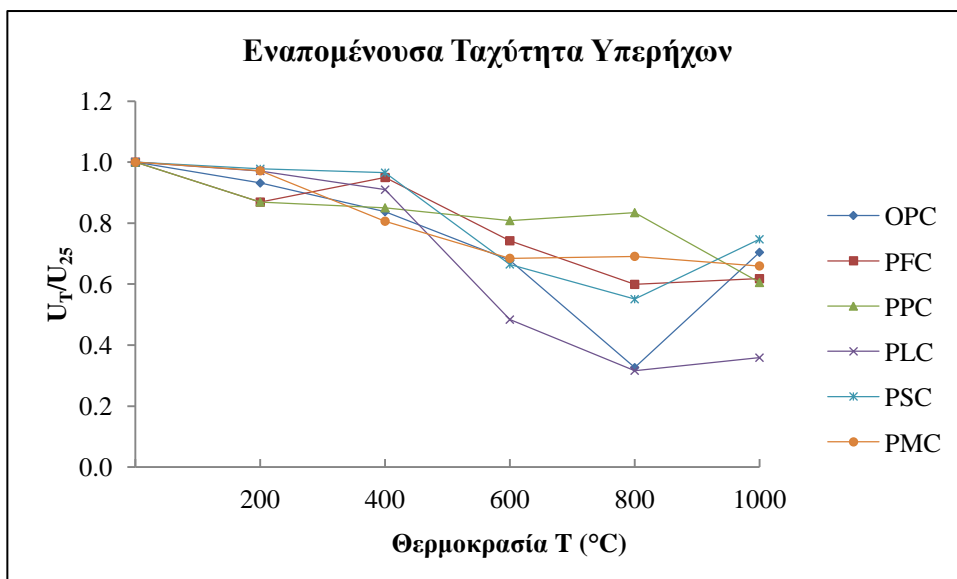


Σχήμα 5-16: Ταχύτητα υπερήχων παστών σύνθετων τσιμεντών ανά θερμοκρασία



Σχήμα 5-17: Ταχύτητα υπερήχων παστών σύνθετων τσιμέντων ανά δείγμα

Στο Σχήμα 5-18 που ακολουθεί, για λόγους σύγκρισης, οι μετρήσεις παρουσιάζονται ως εναπομένονσα ταχύτητα υπερήχων (residual pulse velocity), που είναι ο λόγος U_T/U_{25} , με U_T την ταχύτητα υπερήχων μετά από θερμική κατεργασία σε $T^\circ\text{C}$ και U_{25} είναι η αρχική ταχύτητα υπερήχων του δείγματος.



Σχήμα 5-18: Εναπομένονσα ταχύτητα υπερήχων ανά θερμοκρασία

Παρατηρείται ότι σε όλα τα δοκίμια η ταχύτητα μετάδοσης των υπερήχων δεν έχει σημαντικές διακυμάνσεις μέχρι και τους 400°C, γεγονός που επιβεβαιώνει ότι η διάσπαση των προϊόντων ενυδάτωσης δεν προκαλεί σημαντικές μικρορωγμές στο εσωτερικό του δείγματος.

Στη θερμοκρασιακή περιοχή 400-600°C παρατηρείται πτώση της εναπομένουσας ταχύτητας υπερήχων σε όλα τα δείγματα, γεγονός που συνδέεται με τη διάσπαση του Ca(OH)_2 και την απομάκρυνση του νερού. Όσο δραστικότερο είναι το ποζολανικό υλικό που προστίθεται, τόσο μικρότερη είναι η περιεκτικότητα σε Ca(OH)_2 , γεγονός που οδηγεί σε μικρότερη πτώση της ταχύτητας υπερήχων.

Στη θερμοκρασιακή περιοχή 600-800°C στα περισσότερα δείγματα η εναπομένουσα ταχύτητα υπερήχων σταθεροποιείται, ενώ στα δείγματα OPC και PLC παρατηρείται σημαντική πτώση. Τα δείγματα αυτά έχουν και την υψηλότερη περιεκτικότητα σε CaO . Σε αυτά φαίνεται ότι δημιουργούνται περισσότερες μικρορωγμές τόσο στο στάδιο της έψησης (απομάκρυνση H_2O από Ca(OH)_2 και CO_2 από CaCO_3), όσο και στο στάδιο της ψύξης (δέσμευση H_2O και CO_2 , σχηματισμός Ca(OH)_2 και CaCO_3).

Στη θερμοκρασιακή περιοχή 800-1000°C παρατηρείται αύξηση της εναπομένουσας ταχύτητας υπερήχων στο δοκίμιο του αμιγούς και σε αυτό με τη σκωρία υψικαμίνων. Το γεγονός αυτό αποδίδεται στην κρυστάλλωση νέων ανύδρων φάσεων που σχηματίζονται κατά την έψηση και οι οποίες αφενός καλύπτουν τα κενά, αφετέρου καταναλώνουν το ελεύθερο CaO και επομένως προλαμβάνουν την εμφάνιση των ρωγμών. Τα δοκίμια αυτά έχουν το υψηλότερη περιεκτικότητα σε CaO και επομένως είναι και μεγαλύτερη η ποσότητα των ασβεστοπυριτικών και ασβεσταργιλικών ενώσεων που σχηματίζονται κατά τη θερμική κατεργασία.

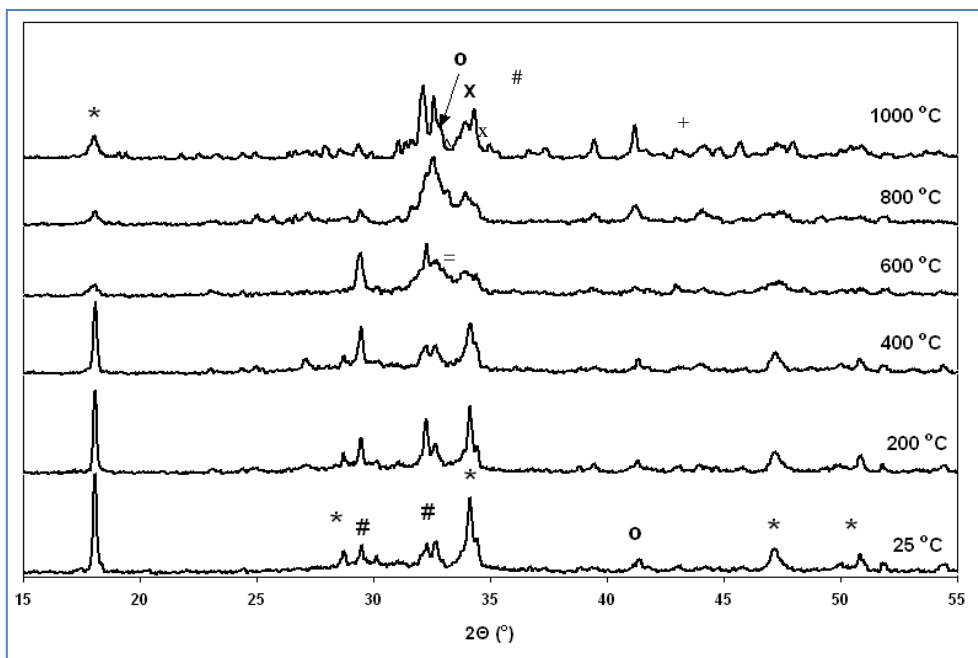
5.1.5 Ορυκτολογική ανάλυση (XRD)

Ο προσδιορισμός των προϊόντων - ενώσεων που σχηματίστηκαν κατά τη θερμική κατεργασία, βασίστηκε σε μετρήσεις με την βοήθεια της ακτινανάλυσης XRD. Στο Σχήμα 5-19 φαίνονται τα ακτινοδιαγράμματα XRD του δείγματος OPC_P στις θερμοκρασίες 25, 200, 400, 600, 800 και 1000°C.

Στο αρχικό δείγμα διακρίνονται οι χαρακτηριστικές κορυφές της υδρασβέστου και του $\beta\text{-C}_2\text{S}$, το οποίο και ενυδατώνεται με τον πιο αργό ρυθμό.

Μεταξύ 28 και 35 μοιρών, παρατηρείται μια αύξηση του background, η οποία αποδίδεται στη φάση C-S-H, που προκύπτει από την ενυδάτωση των ασβεστοπυριτικών φάσεων του κλίνκερ και η οποία έχει μικρή κρυσταλλικότητα.

Στο διάγραμμα των 200°C, παρατηρείται η ύπαρξη της υδρασβέστου και του β-C₂S. Είναι εμφανής επίσης μια πτώση στο background, η οποία οφείλεται στη σταδιακή διάσπαση των ενυδατωμένων προϊόντων.



Σχήμα 5-19: Διαγράμματα XRD δείγματος πάστας αμιγούς τσιμέντου στις θερμοκρασίες έψησης

*: $Ca(OH)_2$, #: C_2S , o: C_3A , +: CaO , x: γκελενίτης $Ca_2Al_2SiO_7$, ^: CAS_2 (Ανορθίτης), =: $CaCO_3$

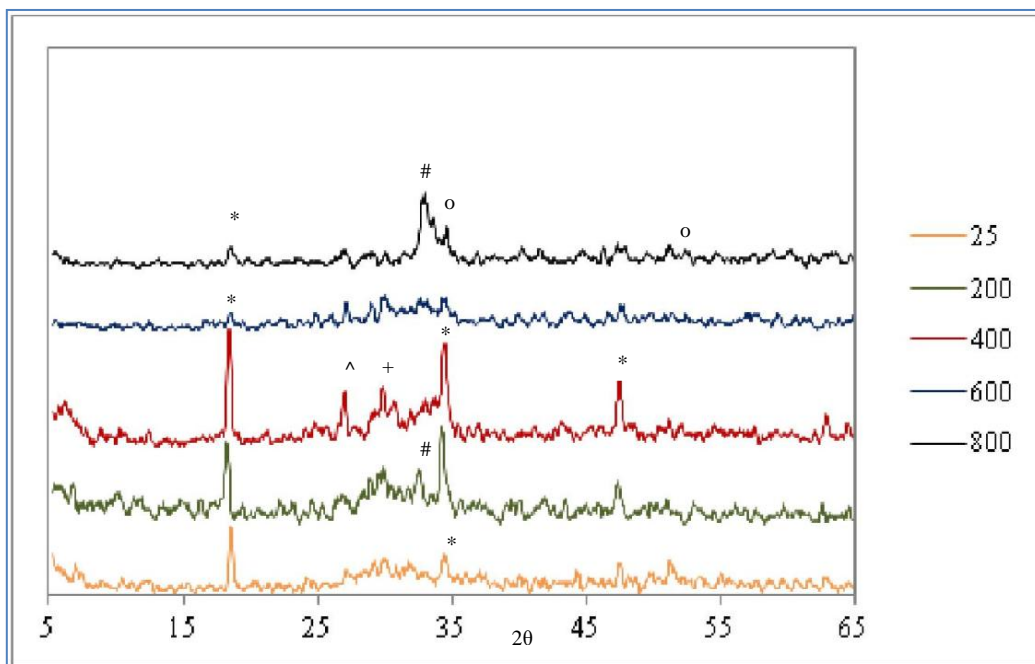
Το διάγραμμα των 400°C έχει παρόμοια μορφή με αυτό των 200°C. Η ένταση των κορυφών είναι μικρότερη και δεν υπάρχουν ενδείξεις για παρουσία ενυδατωμένων φάσεων.

Στο διάγραμμα των 600°C, παρατηρείται ότι μετά τη διάσπαση των ενυδατωμένων ενώσεων και της υδρασβέστου, αρχίζει ο σχηματισμός άνυδρων φάσεων, που έχουν σύσταση όμοια ή παραπλήσια με του αρχικού κλίνκερ. Είναι εμφανείς οι κορυφές των C_2S και C_3A τα οποία σχηματίζονται από τις αντιδράσεις μεταξύ των ελεύθερων οξειδίων, που έχουν προκύψει από τη θερμική

κατεργασία. Η υδράσβεστος που εμφανίζεται, οφείλεται στην προσβολή του CaO από την υγρασία κατά την ψύξη των δειγμάτων.

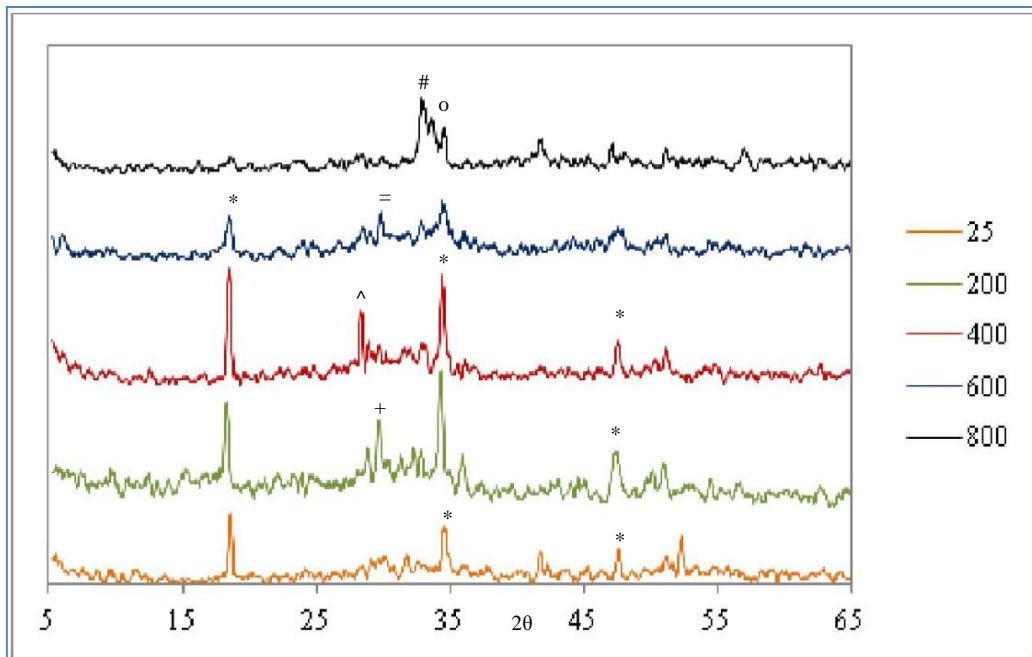
Όσον αφορά στους 800°C, τα προϊόντα εμφανίζονται όμοια με αυτά του διαγράμματος των 600°C. Οι κορυφές είναι περισσότερο διακριτές, γεγονός που φανερώνει καλύτερη κρυσταλλικότητα των ενώσεων.

Τα διαγράμματα των υπόλοιπων δειγμάτων παστών από 25°C μέχρι και 800°C φαίνονται στα Σχήματα 5-20 έως 5-25.



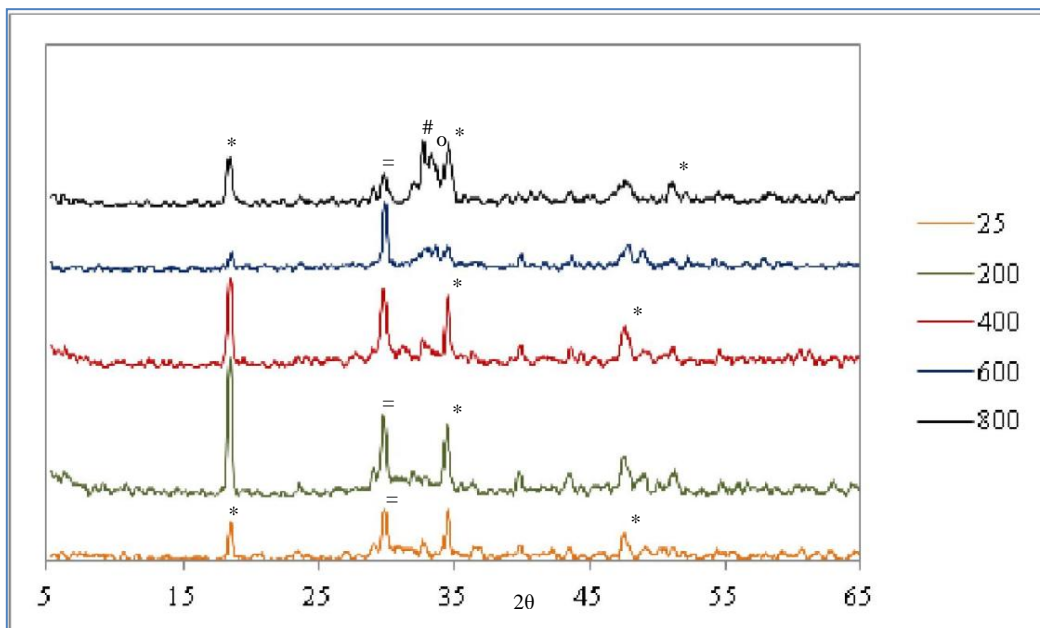
Σχήμα 5-20: Διαγράμματα XRD πάστας με ιπτάμενη τέφρα (PFC_P) στις θερμοκρασίες έψησης

*: $Ca(OH)_2$, #: C_2S , +: CS , ^: CAS_2 (Ανορθίτης), ο: C_3A



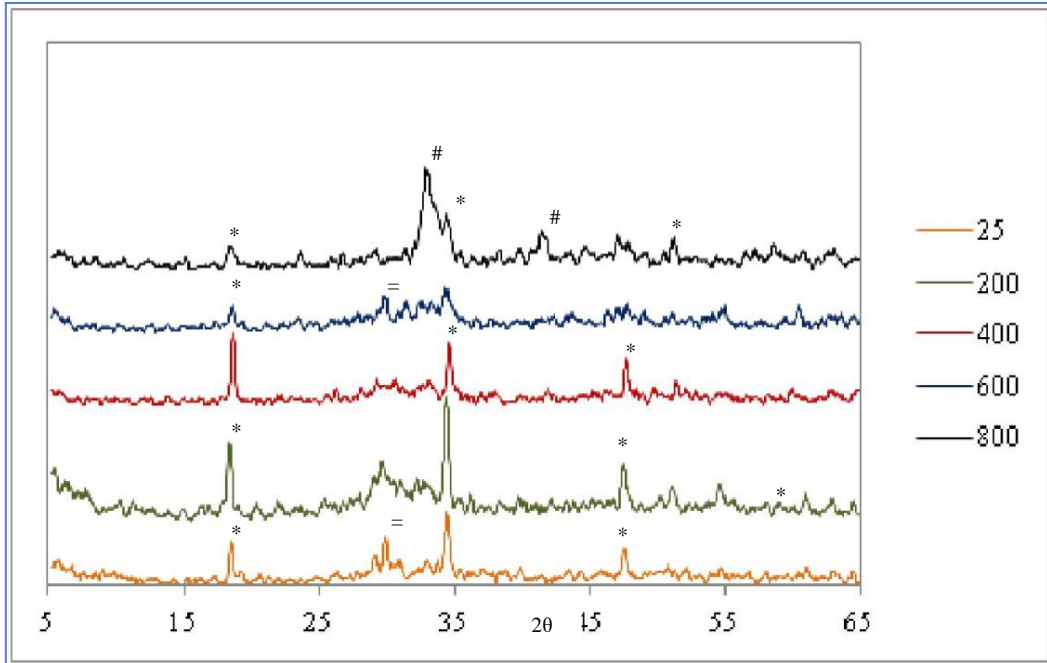
Σχήμα 5-21: Διαγράμματα XRD πάστας με μηλαϊκή γη (PPC_P) στις θερμοκρασίες έψησης

*: $Ca(OH)_2$, +: CS, ^: CAS_2 , o: C_3A , =: $CaCO_3$, #: C_2S



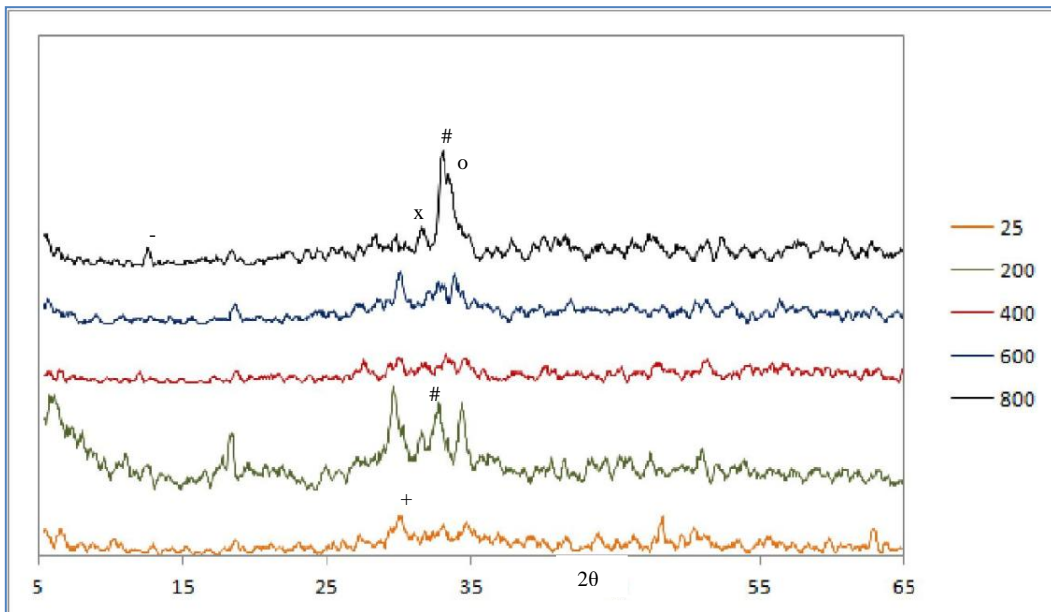
Σχήμα 5-22: Διαγράμματα XRD πάστας με ασβεστόλιθο (PLC_P) στις θερμοκρασίες έψησης

*: $Ca(OH)_2$, =: $CaCO_3$, o: C_3A , #: C_2S



Σχήμα 5-23: Διαγράμματα XRD πάστας με σκωρία υψικαμίνων (PSC_P) στις θερμοκρασίες έψησης

*: $Ca(OH)_2$, =: $CaCO_3$, #: C_2S

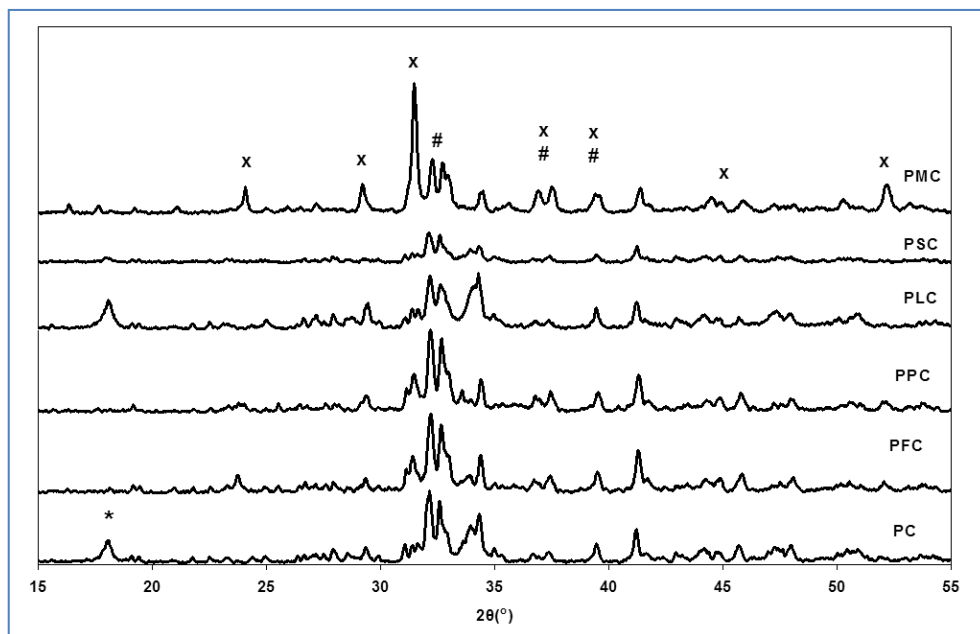


Σχήμα 5-24: Διαγράμματα XRD παστών με μετακαολίνη (PMC_P) στις θερμοκρασίες έψησης

-: C_4AF , +: CS , #: C_2S , x: γκελενίτης $Ca_2Al_2SiO_7$, o: C_3A

Όπως στα δείγματα παστών αμιγούς τσιμέντου, έτσι και σε αυτά με ιπτάμενη τέφρα (PFC_P), μηλαϊκή γη (PPC_P) και σκωρία υψικαμίνων (PSC_P) σημειώνεται υψηλή περιεκτικότητα σε ελεύθερα άσβεστο fCaO η οποία προέρχεται από τη διάσπαση του πορτλαντίτη $\text{Ca}(\text{OH})_2$ κατά τη θερμική κατεργασία. Στην περίπτωση του δείγματος πάστας με ασβεστόλιθο (PLC_P) η υψηλή περιεκτικότητα σε ελεύθερα άσβεστο οφείλεται στη διάσπαση του καλσίτη CaCO_3 κατά τη διάρκεια της θερμικής κατεργασίας. Ο καλσίτης που παρατηρείται στα περισσότερα δείγματα, οφείλεται στη μερική ενανθράκωση του $\text{Ca}(\text{OH})_2$. Πρέπει να σημειωθεί ότι στην πάστα με μετακαολίνη (PMC_P) το ποσοστό fCaO σε όλες τις θερμοκρασίες είναι πολύ χαμηλό λόγω της κατανάλωσης του $\text{Ca}(\text{OH})_2$ κατά την ποζολανική αντίδραση. Το γεγονός αυτό επιβεβαιώνει τα συμπεράσματα που προέκυψαν στις προηγούμενες μετρήσεις.

Στο Σχήμα 5-25 δίνονται τα ακτινογραφήματα όλων των παστών μετά από θερμική επεξεργασία στους 1000°C . Όπως φαίνεται σε όλα τα δείγματα έχει σχηματισθεί C_2S , C_3A και γκελενίτης ($\text{Ca}_2\text{Al}_2\text{SiO}_7$). Ο γκελενίτης είναι η κύρια φάση στο δείγμα με μετακαολίνη που έχει την υψηλότερη περιεκτικότητα σε SiO_2 και Al_2O_3 .



Σχήμα 5-25: Διαγράμματα XRD δειγμάτων παστών σύνθετων τσιμέντων στους 1000°C

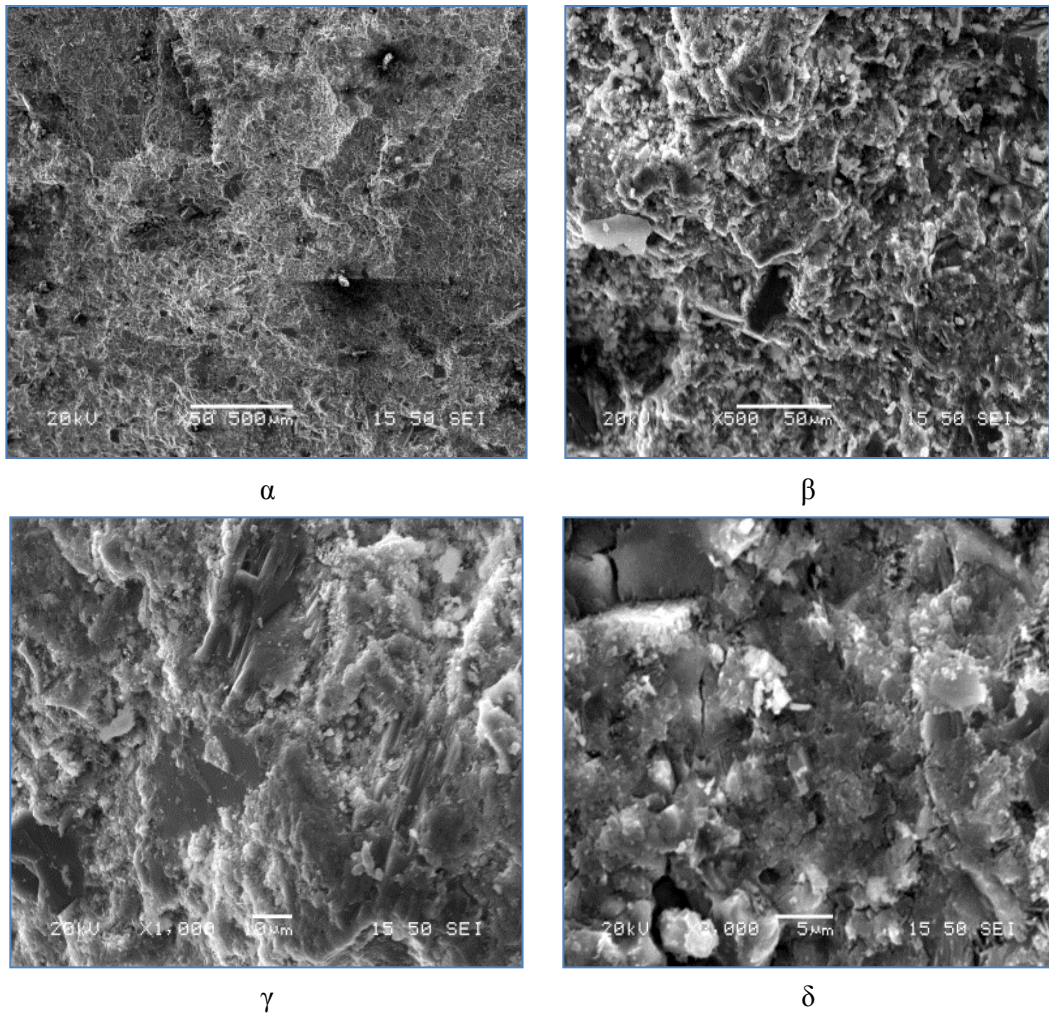
*: $\text{Ca}(\text{OH})_2$, #: C_2S , x: γκελενίτης $\text{Ca}_2\text{Al}_2\text{SiO}_7$

5.1.6 Εξέταση μικροδομής με ηλεκτρονικό μικροσκόπιο σάρωσης (SEM)

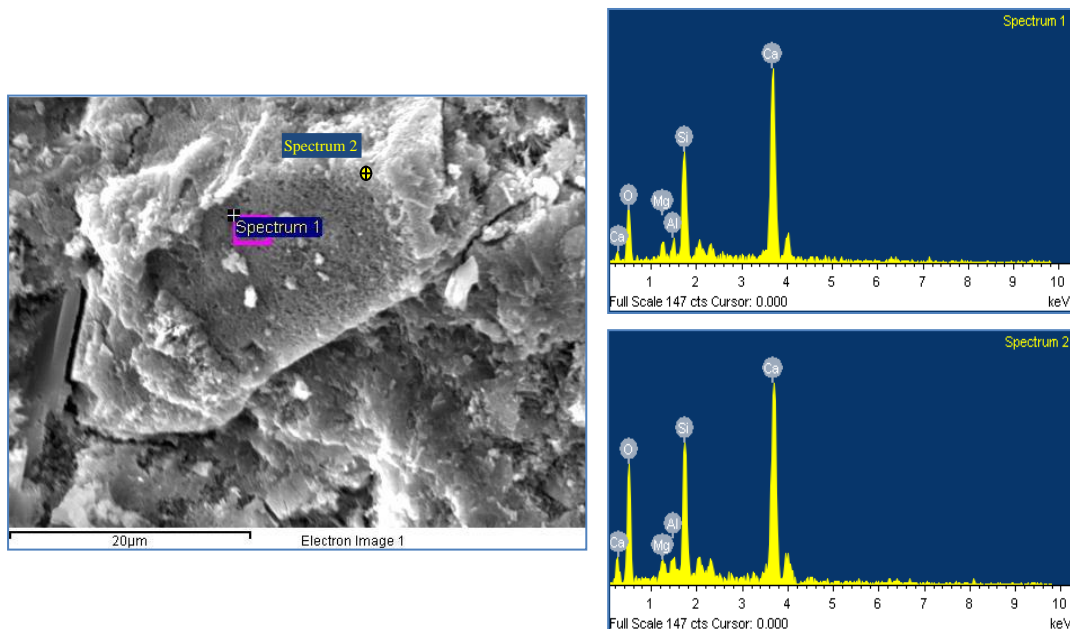
Δείγματα δοκιμίων παστών αμιγούς τσιμέντου εξετάστηκαν με τη βοήθεια του ηλεκτρονικού μικροσκοπίου σάρωσης (SEM). Επιλέχθησαν δείγματα μετά την περίοδο ωρίμανσης (25°C) καθώς και σε συγκεκριμένες θερμοκρασίες έψησης (200 και 1000°C). Παρακάτω παρουσιάζονται τα αποτελέσματα των αναλύσεων. Οι φωτογραφίες των παστών στις προαναφερθείσες θερμοκρασίες φαίνονται στα Σχήματα 5-26, 5-28, 5-29. Οι μεγεθύνσεις τους απεικονίζονται στο κάτω μέρος των φωτογραφιών.

Οι φωτογραφίες 5-26-α και 5-26-β αποτελούν τυπική απεικόνιση ομοιόμορφης και συνεκτικής πάστας. Στις φωτογραφίες 5-26-γ και 5-26-δ απεικονίζονται η ενυδατωμένη ασβεστοπυριτική φάση (CSH) και οι κόκκοι πορτλαντίτη (κρυσταλλική μορφή-CH). Πιο συγκεκριμένα στην εικόνα 5-26-γ φαίνονται οι πλάκες πορτλαντίτη ανάμεσα στις ενυδατωμένες φάσεις. Συνολικά, παρατηρούνται τρεις διαφορετικοί τύποι CSH gel: i) Βελονοειδής μορφή (Τύπος I) που αναπτύσσεται στους πόρους του υλικού (εικόνα 5-26-δ – πάνω δεξιά), ii) Σπογγώδης μορφή (Τύπος II) (εικόνα 5-26-γ και 5-26-δ) και iii) Συμπαγής μορφή (Τύπος III) που περιβάλλει τον πορτλαντίτη στην εικόνα 5-26-γ [2], [88].

Στο Σχήμα 5-27 παρουσιάζεται ακόμα μια φωτογραφία πάστας αμιγούς τσιμέντου χωρίς θερμική κατεργασία μαζί με την μικροανάλυση του SEM στα σημεία spectrum 1 και 2. Καταδεικνύεται το γεγονός της ύπαρξης των κύριων συστατικών Ca, Si και O καθώς και αρκετά μικρές ποσότητες από Mg και Al. Ο κόκκος στον οποίο γίνεται η μικροανάλυση είναι άνυδρη πάστα (σημείο 1) που περιβάλλεται από την ενυδατωμένη φάση (σημείο 2). Ουσιαστικά πρόκειται για C₂S το οποίο ενυδατώνεται με αργό ρυθμό, με αναλογία Ca/Si περίπου 2/1. Η ενυδατωμένη φάση παρουσιάζει αναλογία Ca/Si περίπου 1.5/1.

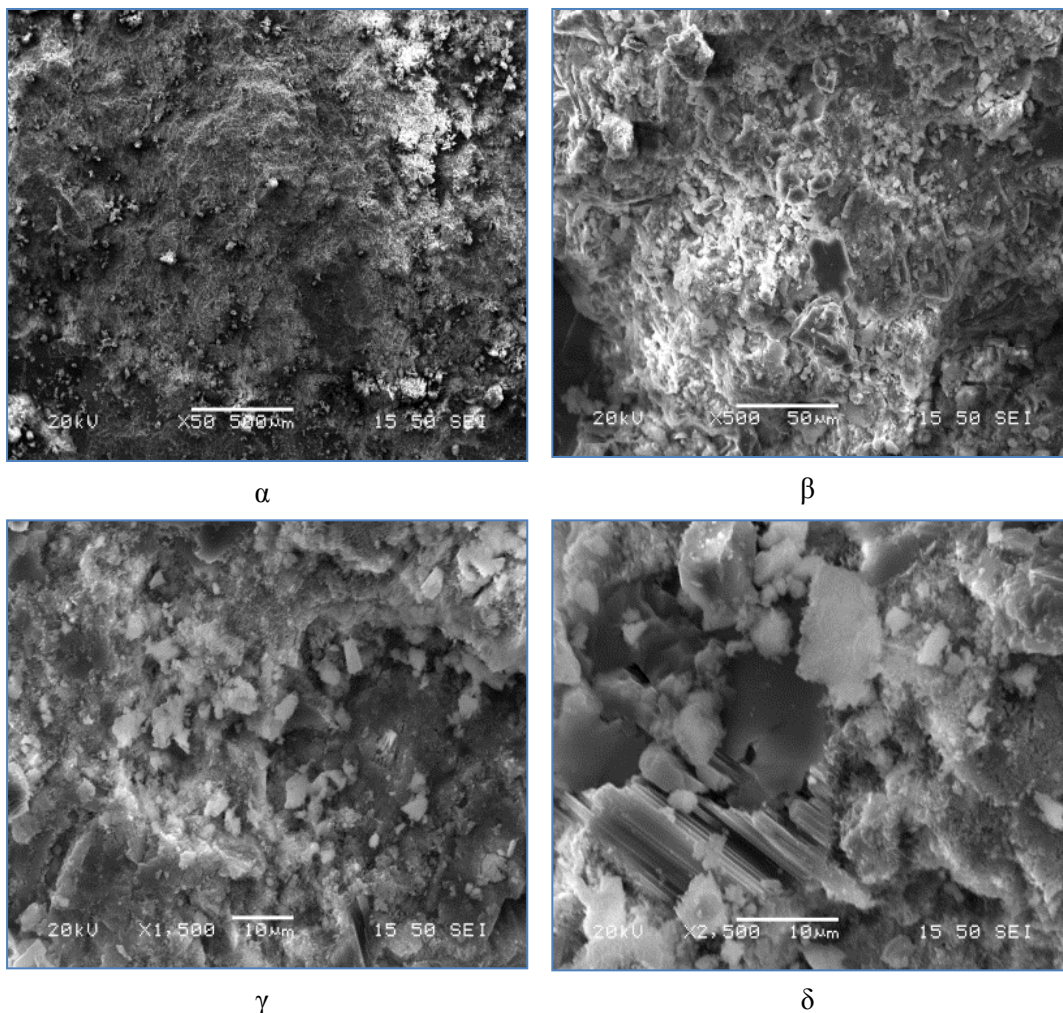


Σχήμα 5-26: Εικόνες SEM των παστών OPC μετά την περίοδο ωρίμανσης (25°C)



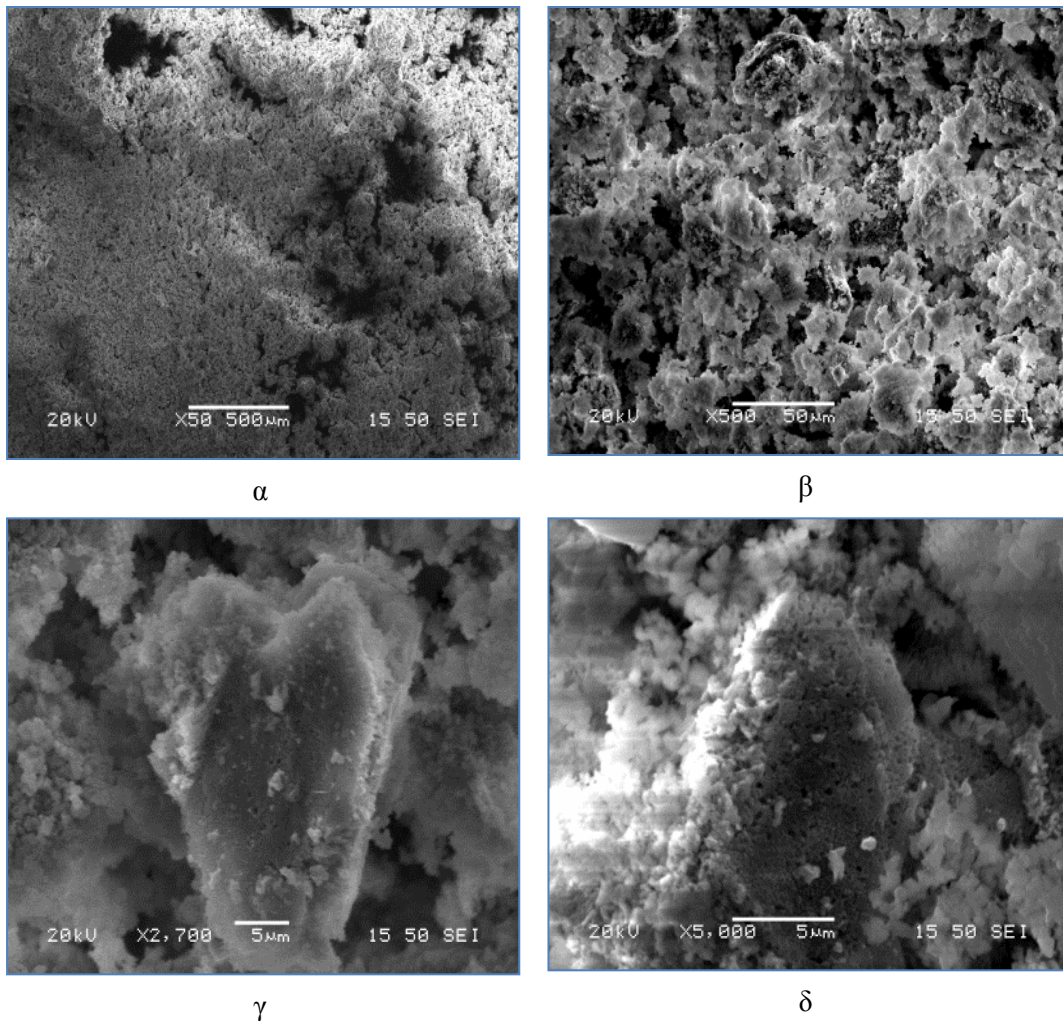
Σχήμα 5-27: Πάστα αμιγούς τσιμέντου με μικροανάλυση μετά την περίοδο ωρίμανσης

Από τις εικόνες των δειγμάτων των 200°C (Σχήμα 5-28) και πιο συγκεκριμένα της 5-28-α φαίνεται η μικρή αύξηση του πορώδους από την παρουσία περισσότερων μαύρων περιοχών σε σχέση με αυτή των 25°C. Επίσης, απεικονίζεται ο πορτλαντίτης καθώς και η ένυδρη ασβεστοπυριτική φάση (CSH). Χαρακτηριστική εικόνα αποτελεί η 5-28-δ όπου το υδροξείδιο του ασβεστίου $\text{Ca}(\text{OH})_2$ επιδεικνύει κρυσταλλική μορφή μαζί με το CSH gel. Στους 200°C η μορφολογία των ενυδατωμένων φάσεων όπως και των κύριων προϊόντων (πορτλαντίτης – CH) δεν έχει επηρεαστεί σημαντικά, όπως άλλωστε αναμενόταν.



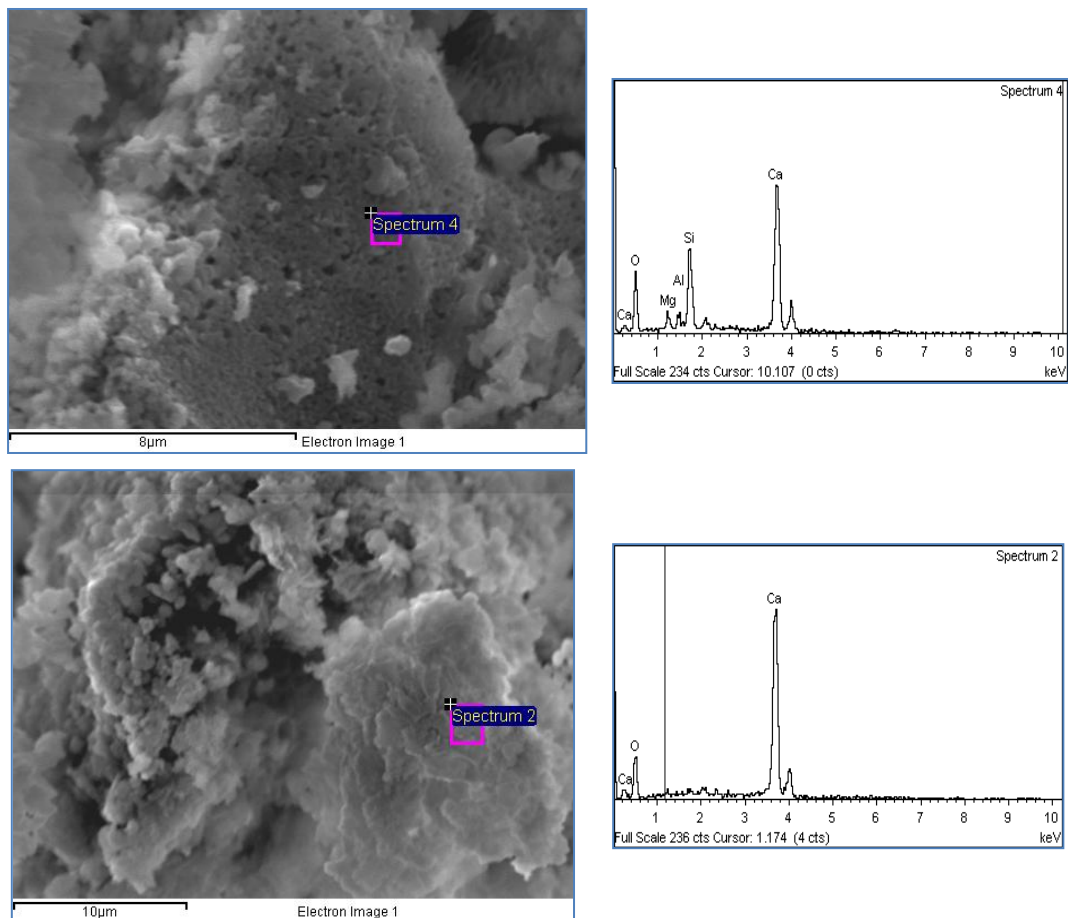
Σχήμα 5-28: Εικόνες SEM παστών OPC μετά από θερμική κατεργασία στους 200°C

Στο Σχήμα 5-29 παρατίθενται φωτογραφίες των παστών αμιγούς τσιμέντου μετά τη θερμική κατεργασία στους 1000°C. Από την εικόνα 5-29-α παρατηρείται σημαντική αλλαγή στη συνολική εικόνα της πάστας. Στη φωτογραφία 5-29-β είναι πλέον ξεκάθαρο ότι έπειτα από τη θερμική κατεργασία στους 1000°C το πορώδες αυξάνεται σημαντικά όπως και ο σχηματισμός νέων ασβεστοπυριτικών άνυδρων φάσεων (φωτογραφίες 5-29-γ και 5-29-δ) πράγμα που επιβεβαιώνεται από την ακτινανάλυση XRD. Επίσης, από τις εικόνες 5-29-α και 5-29-β επιβεβαιώνεται η διάσπαση του Ca(OH)_2 σε CaO με την εμφάνιση πλήθους λευκών κρυστάλλων.



Σχήμα 5-29: Εικόνες SEM παστών OPC μετά από θερμική κατεργασία στους 1000°C

Στο Σχήμα 5-30 φαίνεται η φωτογραφία τσιμεντόπαστας μετά την κατεργασία της στους 1000°C, όπου η μικροανάλυση του SEM στο σημείο spectrum 4 αποδεικνύει την ύπαρξη μεγάλης ποσότητας Ca αρκετά μικρότερης Si και O και αποτελεί χαρακτηριστικό κόκκο C_2S όπου η αναλογία Ca/Si είναι περίπου 2/1. Η μικροανάλυση στο σημείο 2 (δεύτερη εικόνα) επιβεβαιώνει την ύπαρξη $Ca(OH)_2$ που προέκυψε από την εκ νέου ενυδάτωση της ασβέστου CaO λόγω της υγρασίας που ανακτά το δείγμα αμέσως μετά τη θερμική κατεργασία.

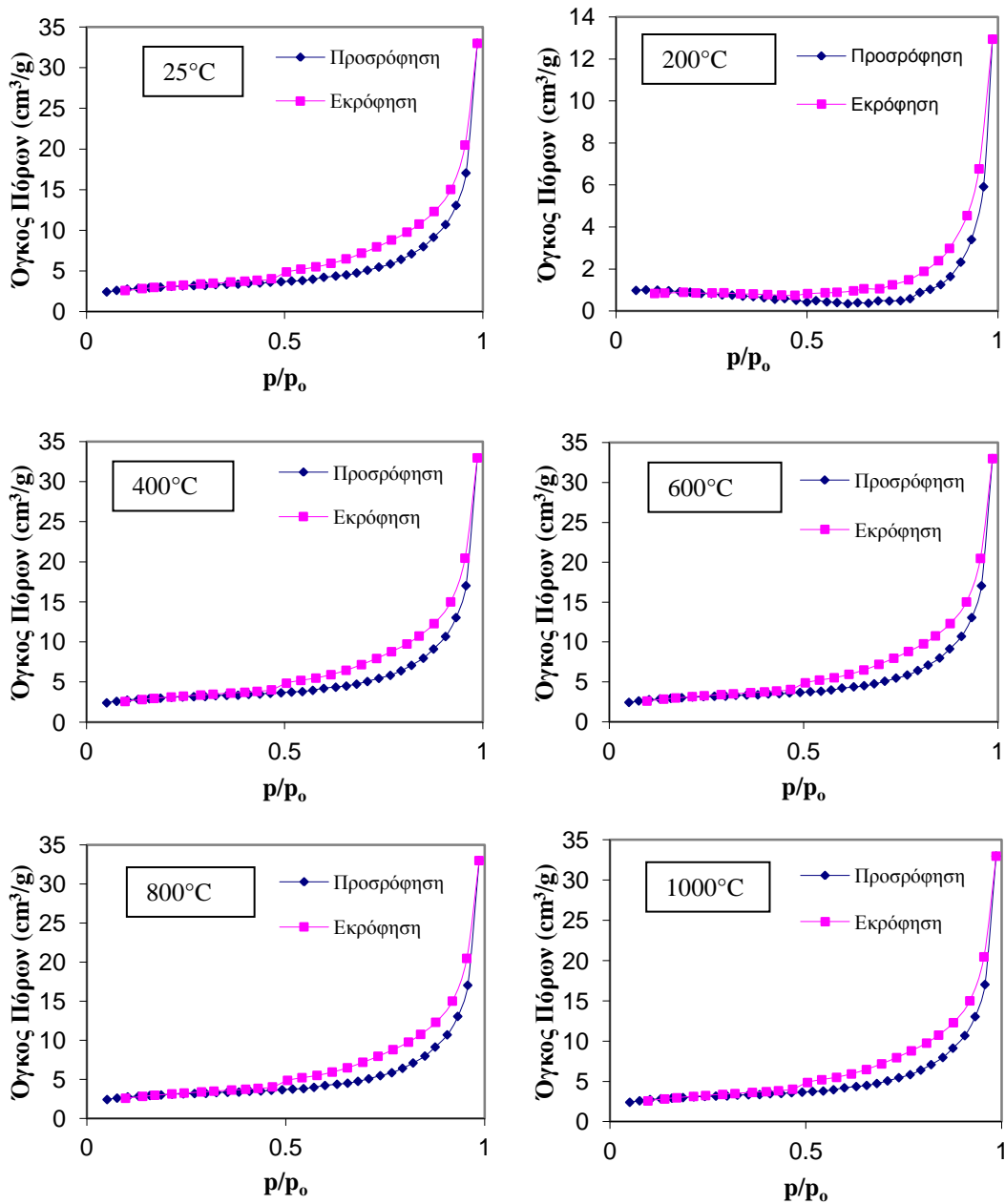


Σχήμα 5-30: Πάστα αμιγούς τσιμέντου με μικροανάλυση μετά την θερμική κατεργασία στους 1000°C

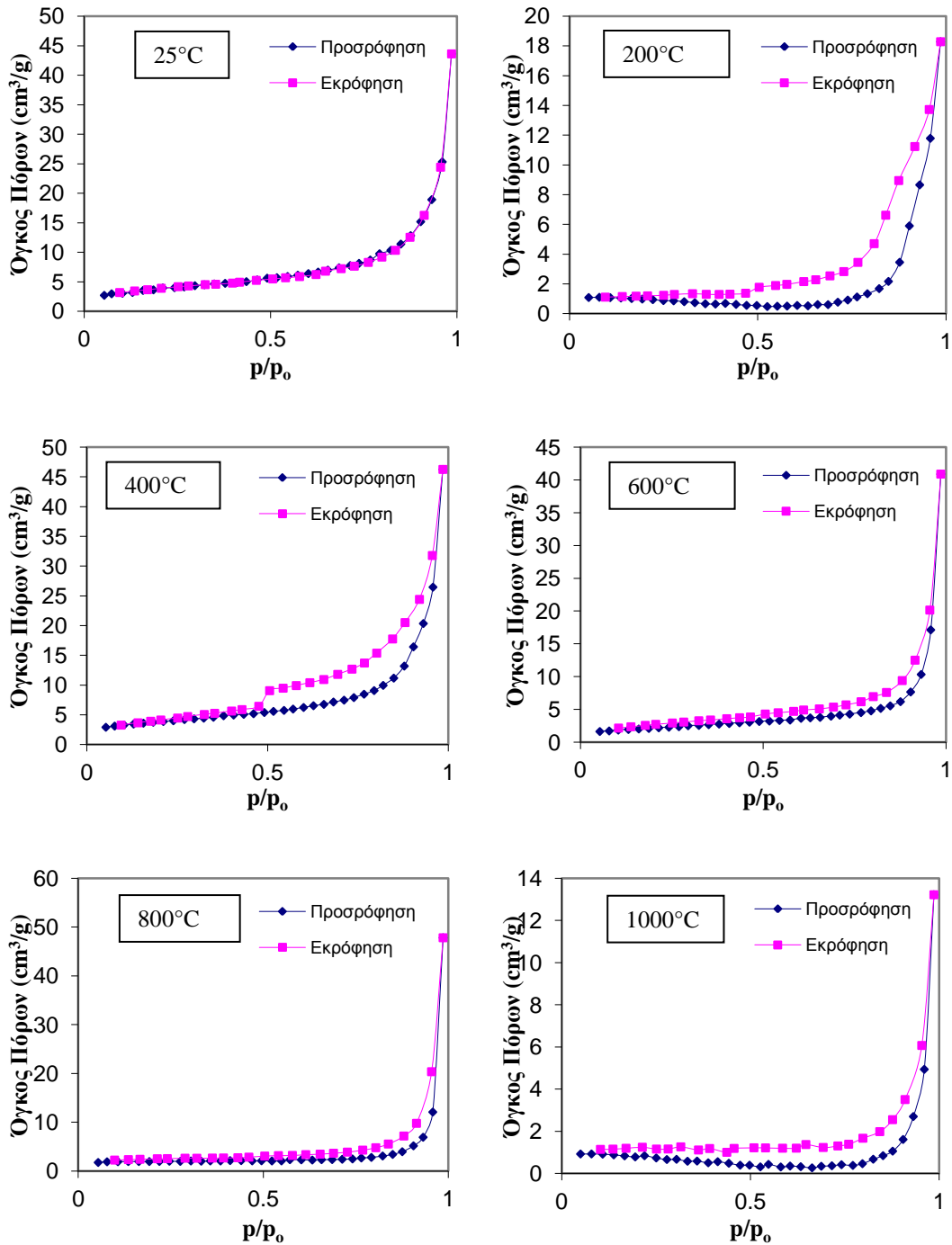
5.1.7 Ποροσιμετρία αζώτου (N₂)

Η πάστα τσιμέντου είναι υλικό που αποτελείται από πόρους διαφόρων μεγεθών. Οι ισόθερμες καμπύλες προσρόφησης – εκρόφησης παρουσιάζονται στα παρακάτω Σχήματα 5-31 έως 5-36. Οι ισόθερμες καμπύλες προσροφήσεως N₂ είναι τύπου II κατά IUPAC 1985 [89] ο οποίος υποδεικνύει μακροπορώδη υλικά. Το πολύ μικρό αρχικό κυρτό τμήμα των ισοθέρμων με σχετική πίεση ($p/p_0 \leq 0.1$) είναι ενδεικτικό του μικροπορώδους. Στα χαμηλά επίπεδα σχετικής πίεσης, η καμπύλη προσρόφησης αφορά σε όλες τις ενυδατωμένες φάσεις της πάστας. Η απότομη αύξηση του προσροφούμενου όγκου αζώτου ($p/p_0 \geq 0.8$) καταδεικνύει υψηλό μακροπορώδες. Η υστέρηση που παρατηρείται στις καμπύλες εκροφήσεως αποτελεί ένδειξη της ύπαρξης πόρων σε μορφή σχισμών. Κατά τη διάρκεια της

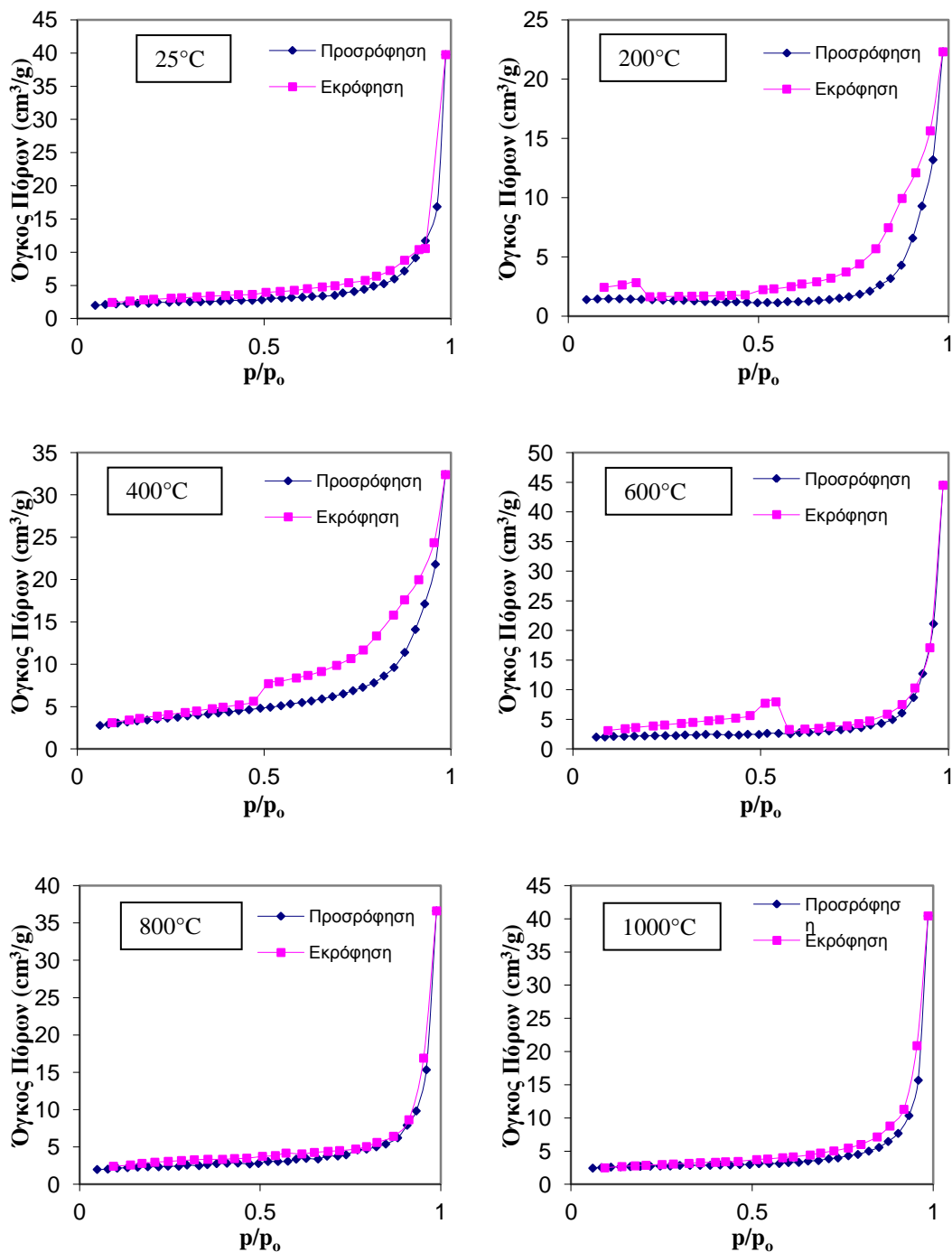
προσρόφησης N_2 στο δίκτυο των πόρων, πρώτα γεμίζουν οι μικροί πόροι και έπειτα οι μεγάλοι. Ωστόσο, σε κάποιους από τους μεγάλους πόρους ποτέ δεν επιτυγχάνεται πλήρης προσρόφηση του υγρού αζώτου και γι αυτό το λόγο η μέγιστη σχετική πίεση πλησιάζει τη μονάδα [90], [91]. Παρατηρείται πως ο συνολικός όγκος του προσροφούμενου αζώτου στους πόρους των δειγμάτων είναι αθροιστικά μικρότερος μέχρι τους $400^{\circ}C$. Οι μεγαλύτερες ποσότητες αζώτου στους πόρους εμφανίζονται στη θερμοκρασιακή περιοχή $600-800^{\circ}C$. Στους $1000^{\circ}C$ η συγκέντρωση του αζώτου μετράται ίση ή/και μικρότερη από την προηγούμενη. Η παρατηρούμενη διαφοροποίηση στις ισόθερμες καμπύλες προκαλείται από τις αλλαγές στη δομή των πόρων αφού το προσροφούμενο άζωτο αναφέρεται στον όγκο των πόρων.



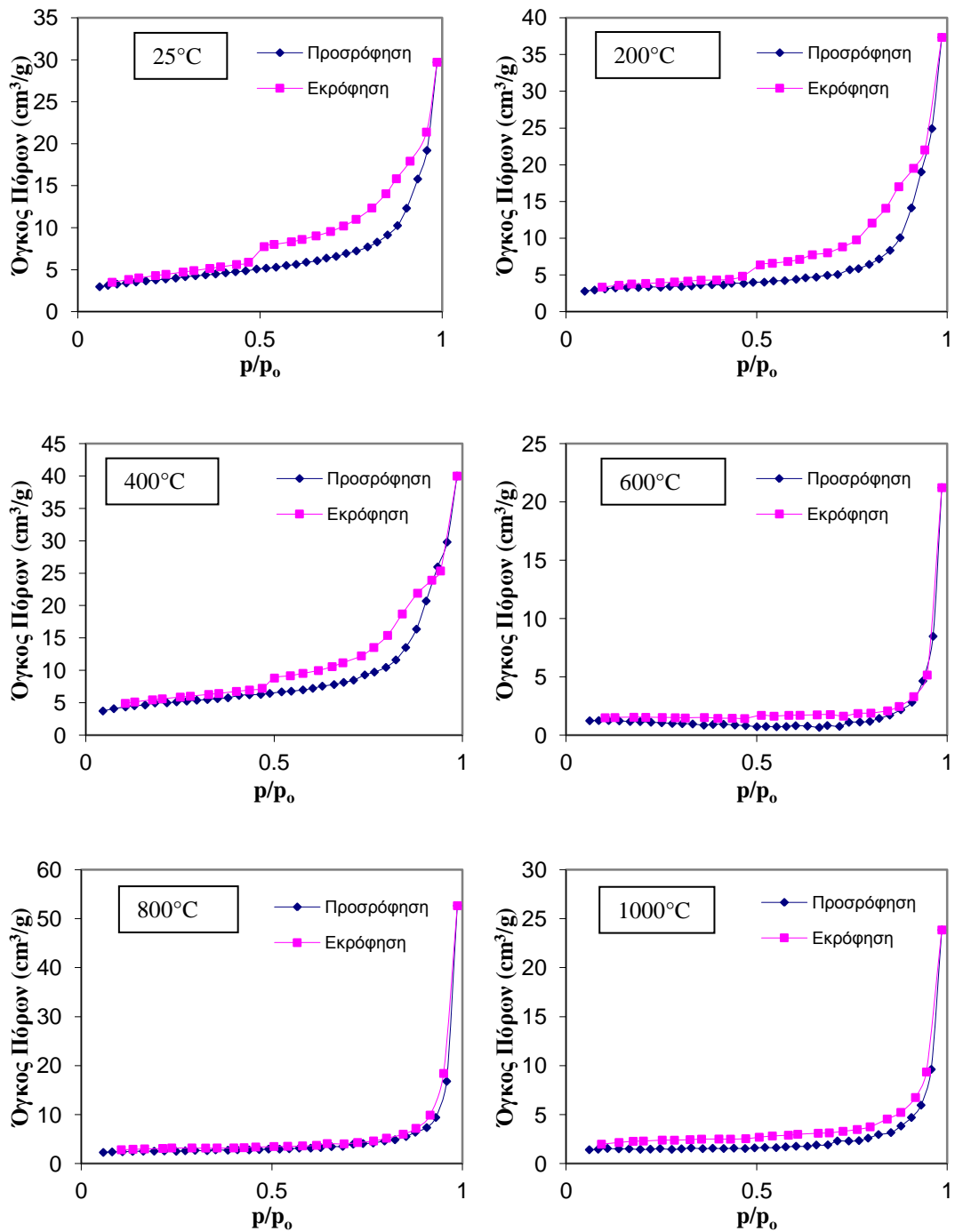
Σχήμα 5-31: Καμπύλες προσρόφησης – εκρόφησης για την πάστα OPC σε όλες τις θερμοκρασίες έψησης



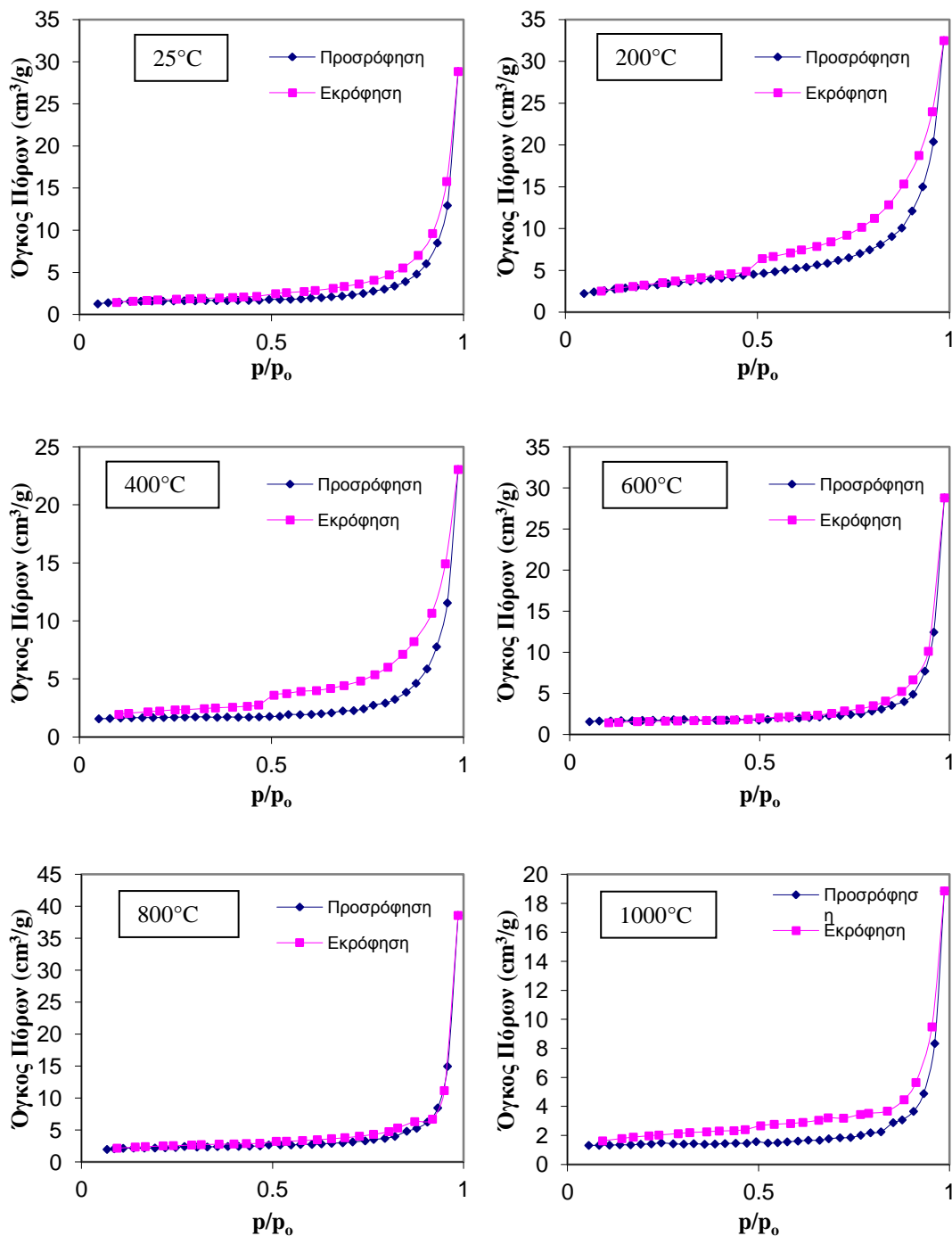
Σχήμα 5-32: Καμπύλες προσρόφησης – εκρόφησης για την πάστα PFC σε όλες τις θερμοκρασίες έψησης



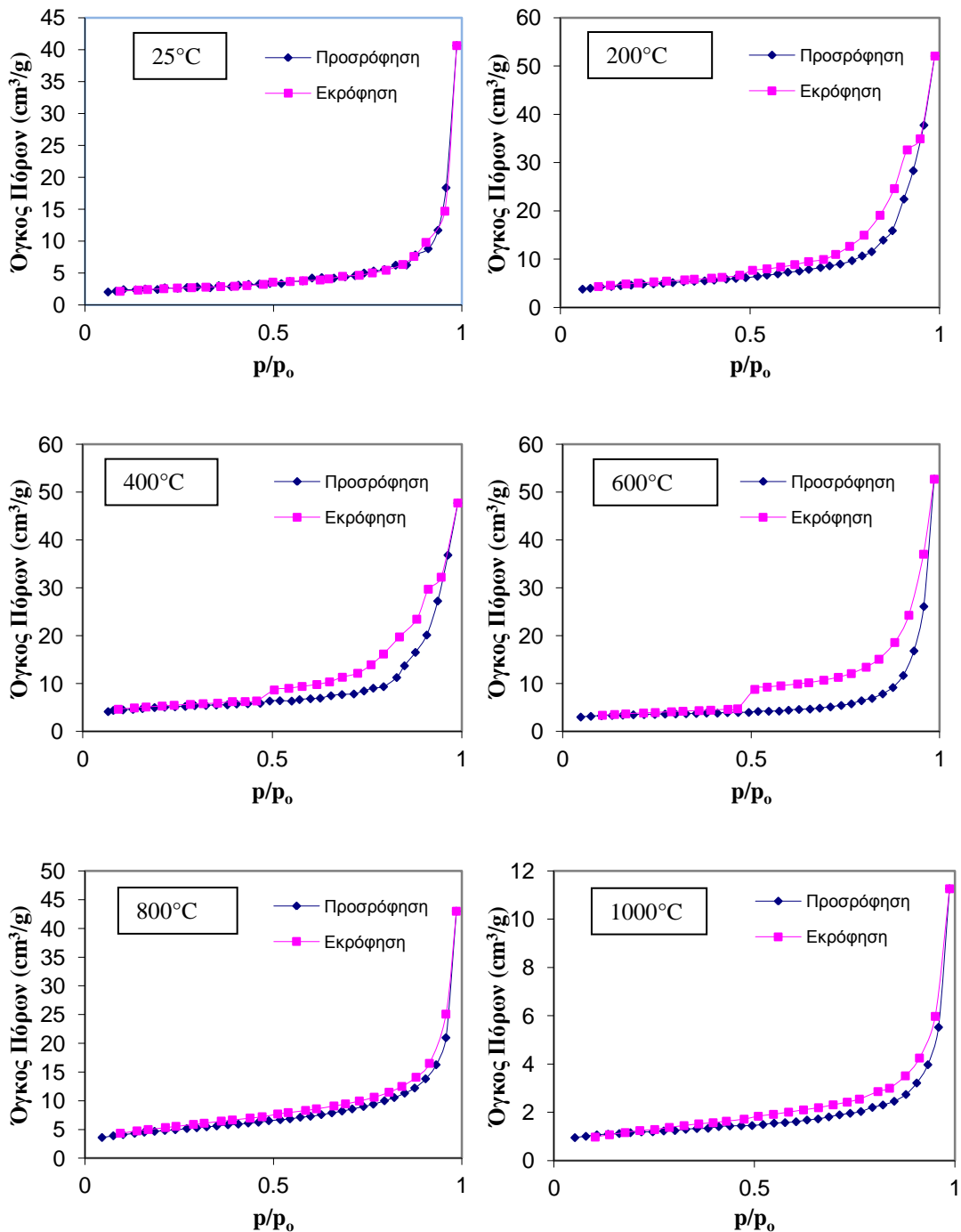
Σχήμα 5-33: Καμπύλες προσρόφησης – εκρόφησης για την πάστα PPC σε όλες τις θερμοκρασίες έψησης



Σχήμα 5-34: Καμπύλες προσρόφησης – εκρόφησης για την πάστα PLC σε όλες τις θερμοκρασίες έψησης

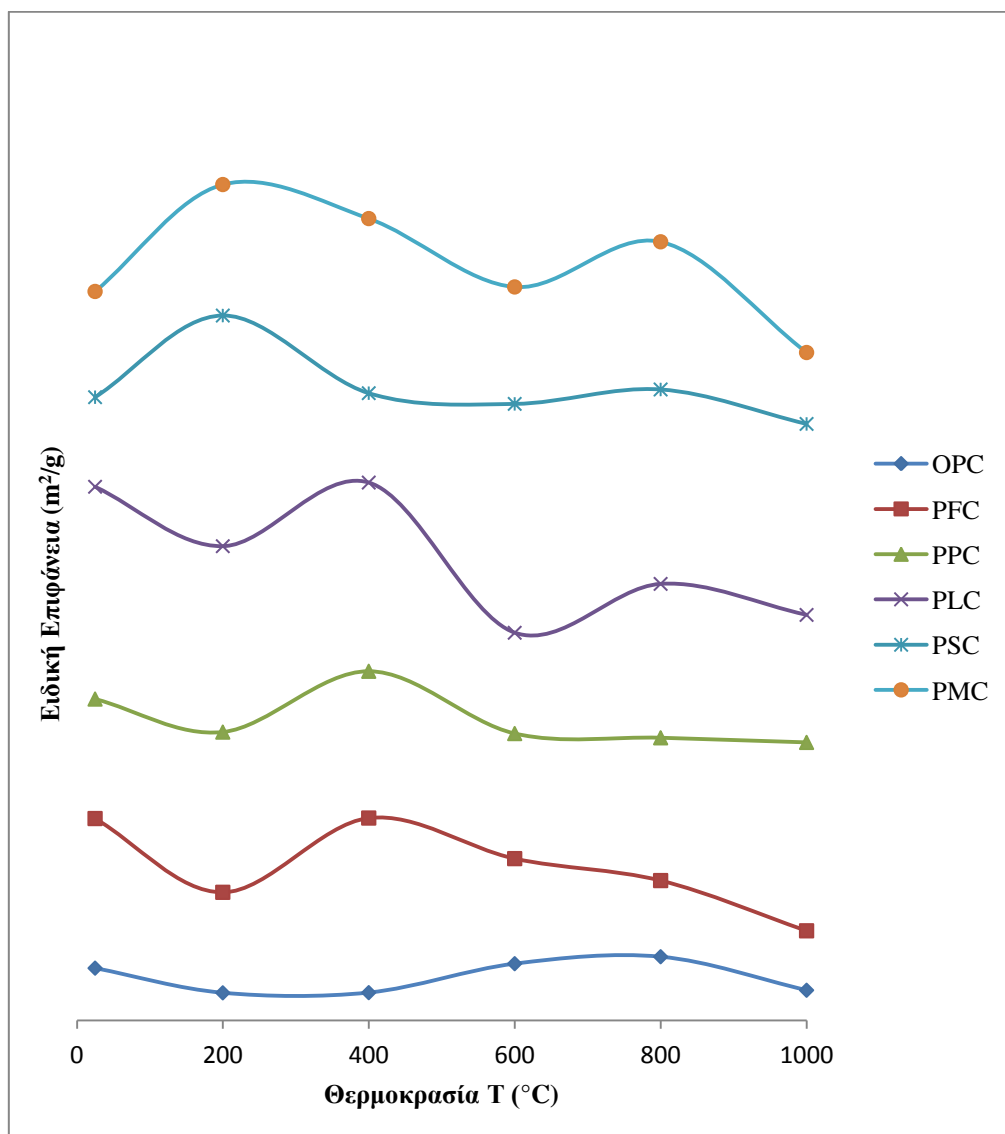


Σχήμα 5-35: Καμπύλες προσρόφησης – εκρόφησης για την πάστα PSC σε όλες τις θερμοκρασίες έψησης

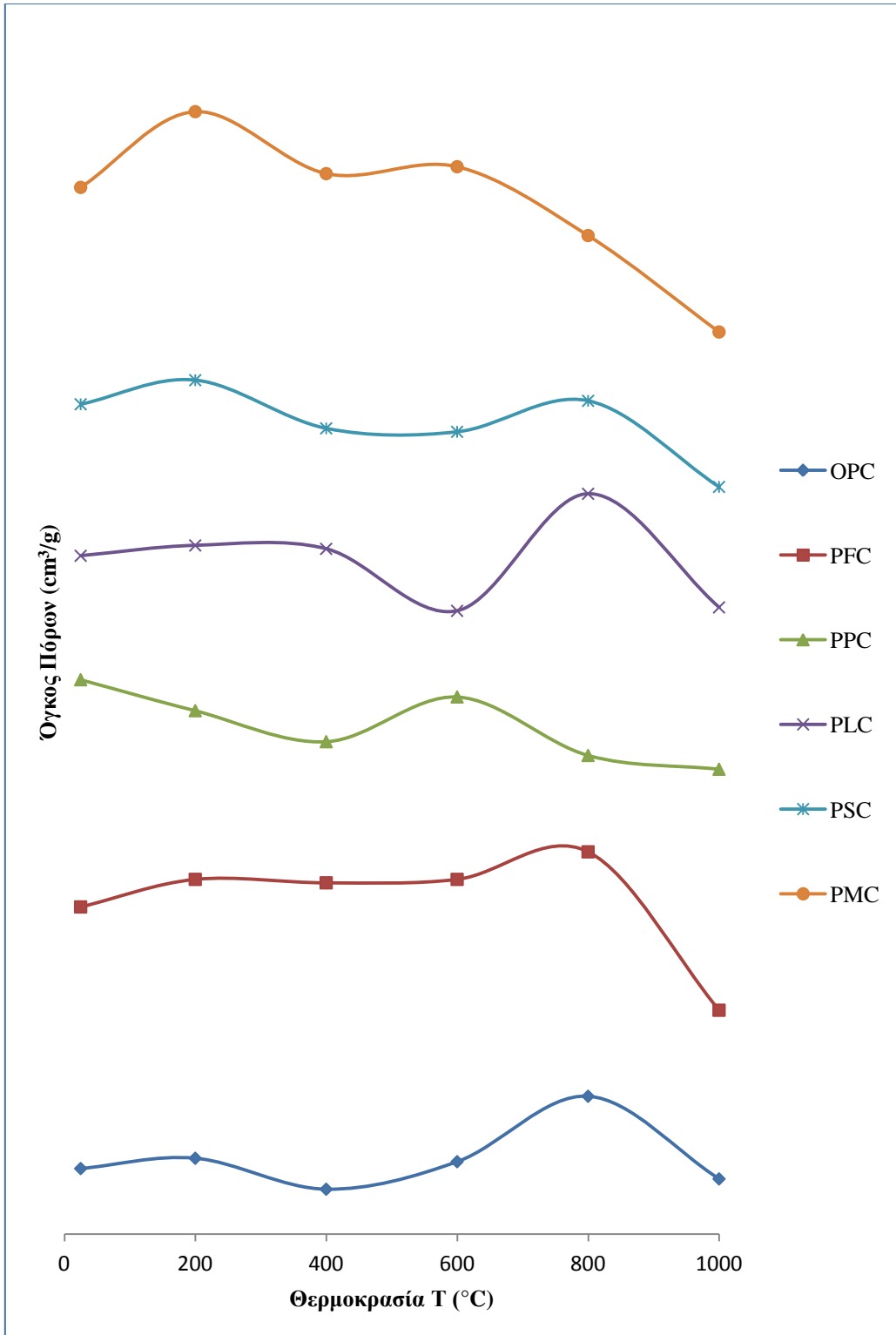


Σχήμα 5-36: Καμπύλες προσρόφησης – εκρόφησης για την πάστα PMC σε όλες τις θερμοκρασίες έψησης

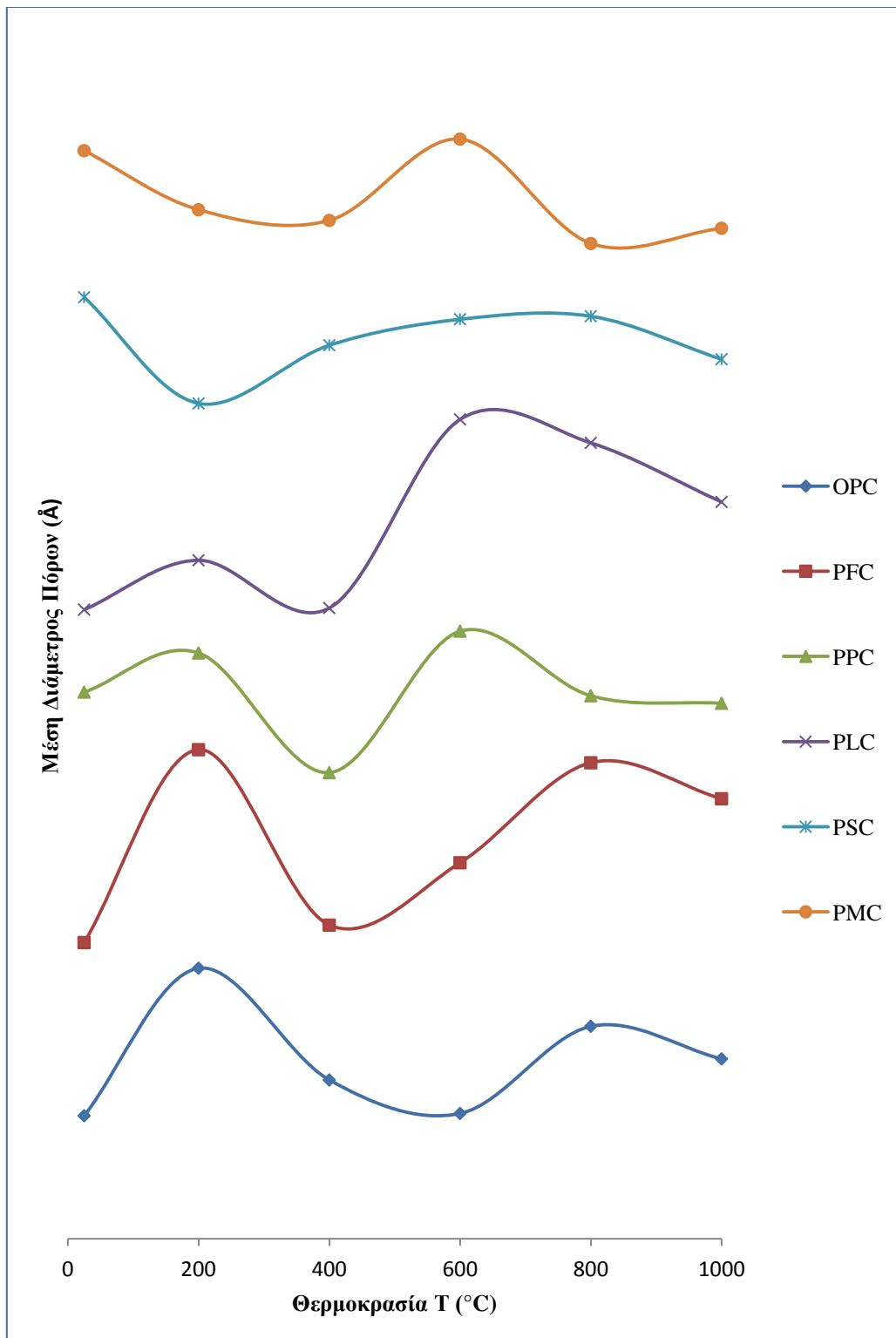
Από τις καμπύλες προσρόφησης – εκρόφησης υπολογίζονται η ειδική επιφάνεια των παστών, ο όγκος των πόρων και η μέση διάμετρός τους. Έτσι, προκύπτουν τα παρακάτω Σχήματα 5-37, 5-38 και 5-39 όπου τα μετρούμενα μεγέθη παρουσιάζονται συναρτήσει της θερμοκρασίας έψησης. Το μεγαλύτερο ποσοστό της υπολογιζόμενης ειδικής επιφάνειας προέρχεται από την ενυδατωμένη πάστα που αποτελείται κυρίως από πορτλαντίτη (CH) και CSH gel. Η ειδική επιφάνεια (m^2/g) των παστών υπολογίζεται με την μέθοδο BET ενώ ο όγκος πόρων (cm^3/g) και η μέση διάμετρός τους (\AA) από τη μέθοδο BJH [92–96].



Σχήμα 5-37: Ειδική επιφάνεια των παστών ανά θερμοκρασία έψησης



Σχήμα 5-38: Όγκος πόρων ανά θερμοκρασία έψησης



Σχήμα 5-39: Μέση διάμετρος των πόρων ανά θερμοκρασία έψησης

Όπως είναι αναμενόμενο η μεταβολή της ειδικής επιφάνειας (Σχήμα 5-37) είναι ανάλογη της μεταβολής του όγκου πόρων (Σχήμα 5-38). Το δείγμα με μετακαολίνη και εμφανίζει μία αύξηση του όγκου πόρων στους 200°C, ενώ στα υπόλοιπα δείγματα υπάρχει μία σχετική σταθερότητα. Η αύξηση του όγκου πόρων στο δείγμα με μετακαολίνη μπορεί να αποδοθεί στο διαφορετικό είδος των προϊόντων ενυδάτωσης. Όπως φαίνεται και από τα αντίστοιχα XRD, στο δείγμα με μετακαολίνη, τα άμορφα προϊόντα ενυδάτωσης αντικαθίστανται από κρυσταλλικές φάσεις ήδη από τους 200°C, γεγονός που προκαλεί την αύξηση του όγκου πόρων. Η μείωση της μέσης διαμέτρου πόρων (Σχήμα 5-39) δείχνει ότι σχηματίζονται πολλοί και μικροί πόροι. Στα δείγματα OPC, PFC, PPC και PLC καταγράφεται μία σχετική σταθερότητα του όγκου πόρων αλλά μία αύξηση της μέσης διαμέτρου, γεγονός που υποδηλώνει ότι η αφυδροξυλίωση των προϊόντων ενυδάτωσης προκαλεί διασύνδεση των πόρων. Όταν έχει απομακρυνθεί όλο το χημικά συνδεδεμένο νερό, τόσο ο όγκος πόρων όσο και η μέση διάμετρος έχουν αυξηθεί. Η αύξηση της θερμοκρασίας στους 1000°C προκαλεί μείωση του όγκου και του μεγέθους των πόρων, η οποία οφείλεται στο σχηματισμό νέων ανύδρων φάσεων, όπως διαπιστώνεται από τα XRD.

5.1.8 Συμπεράσματα

Ο συνδυασμός των τεχνικών που χρησιμοποιήθηκαν οδήγησε στην πλήρη περιγραφή των φυσικοχημικών μεταβολών που γίνονται κατά την θερμική επεξεργασία των παστών. Οι μεταβολές αυτές μπορούν να ομαδοποιηθούν σε τρία διακριτά στάδια:

- 25°C < T < 400°C Διάσπαση ενυδατωμένων φάσεων – Απομάκρυνση νερού
- 400°C < T < 600°C Διάσπαση του Ca(OH)₂ – Σχηματισμός CaO - Απομάκρυνση νερού
- 600°C < T < 1000°C Σχηματισμός άνυδρων ασβεσταργλικών ή/και ασβεστοπυριτικών φάσεων

Η μεγαλύτερη απώλεια βάρους καταγράφεται μέχρι τους 600°C και οφείλεται στη διάσπαση των ένυδρων φάσεων και την απομάκρυνση του χημικά

συνδεδεμένου νερού. Η μεγαλύτερη φθορά όμως παρατηρείται μετά τους 600 °C και σχετίζεται με την υψηλή περιεκτικότητα σε ελεύθερο CaO το οποίο μετατρέπεται σε Ca(OH)₂ κατά τη διάρκεια της ψύξης. Αυτός είναι και ο λόγος που εμφανίζεται εκτεταμένη φθορά στα δείγματα που έχουν υψηλή περιεκτικότητα σε CaO (PC, PLC και PSC). Το δείγμα με τον μετακαολίνη, το οποίο έχει τη μικρότερη περιεκτικότητα σε ελεύθερο CaO (η μεγαλύτερη ποσότητα από το Ca(OH)₂ που περιέχεται σε αυτό το δείγμα καταναλώθηκε κατά την ποζολανική αντίδραση, στην οποία συμμετέχει ο μετακαολίνης), έδειξε την καλύτερη συμπεριφορά.

Στους 1000°C τα ελεύθερα οξείδια και οι άνυδρες φάσεις αντιδρούν και πάλι σχηματίζοντας νέες ασβεσταργλικές (C₃A), ασβεστοπυριτικές (C₂S) και ασβεστοαργιλοπυριτικές (γελενίτης Ca₂Al₂SiO₇) φάσεις. Ο σχηματισμός και η ανάπτυξη των νέων φάσεων κλείνει τους πόρους και τις εσωτερικές μικρορωγμές με αποτέλεσμα να βελτιώνεται η συνεκτικότητα των δοκιμίων. Το είδος των φάσεων που σχηματίζεται καθορίζεται από το είδος του προστιθέμενου κύριου συστατικού. Ο γελενίτης είναι η κύρια φάση στα δείγματα με μετακαολίνη ο οποίος έχει υψηλό ποσοστό SiO₂ και Al₂O₃.

Οι μεταβολές του όγκου πόρων και της μέσης διαμέτρου πόρων κατά τη διάρκεια της θερμικής κατεργασίας, μπορούν να αποδοθούν στα διαφορετικά προϊόντα ενυδάτωσης και στη διαφορετική τους συμπεριφορά κατά την αφυδροξυλίωσή τους

Η φθορά των δοκιμίων οφείλεται κυρίως στη μετατροπή του CaO σε Ca(OH)₂ και συντελείται κυρίως κατά την ψύξη των δοκιμίων. Η φθορά των δοκιμίων συνδέεται περισσότερο με το ποσοστό του ελευθέρου CaO το οποίο κατά την ψύξη μετατρέπεται πάλι σε Ca(OH)₂ με αποτέλεσμα τη διόγκωση και την εμφάνιση ρωγμών, και λιγότερο με την απώλεια βάρους κατά την έψηση. Όταν η θερμοκρασία είναι αρκετά υψηλή, ώστε να γίνουν αντιδράσεις σύνθεσης ασβεσταργλικών και ασβεστοπυριτικών φάσεων και να μειωθεί η περιεκτικότητα του ελευθέρου CaO, η συνεκτικότητα των δοκιμίων βελτιώνεται.

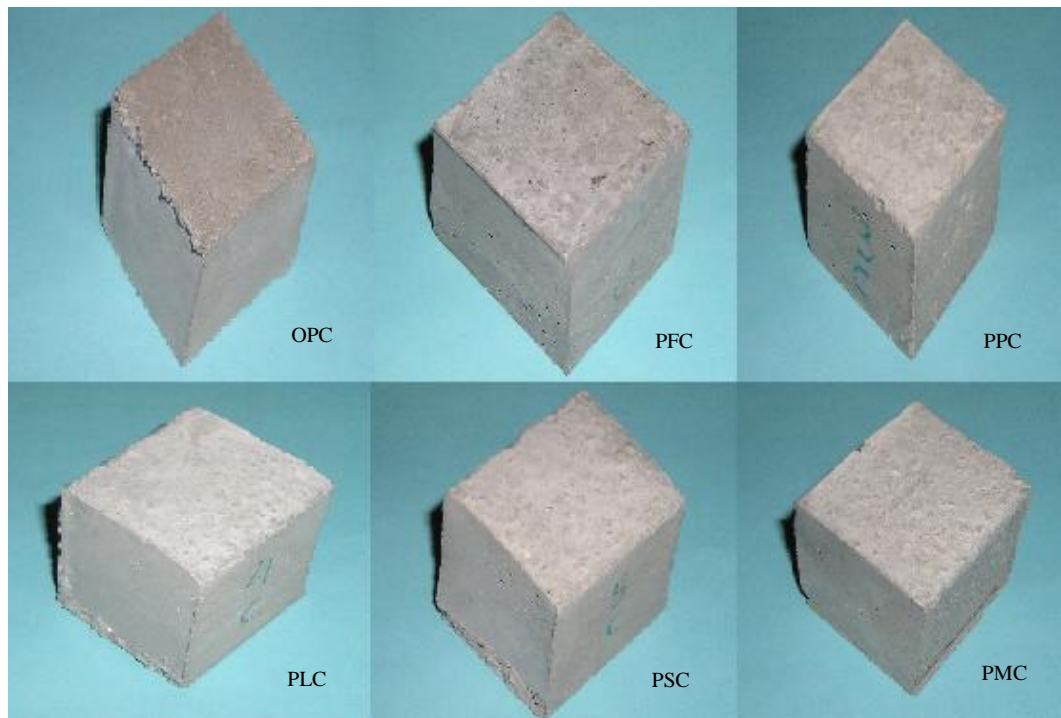
Συνοψίζοντας, οι φυσικοχημικές μεταβολές κατά τη θερμική καταπόνηση συνθέτων τσιμέντων, εξαρτώνται άμεσα από τον τύπο των άλλων κύριων συστατικών που έχουν προστεθεί στο τσιμέντο Portland. Τα τσιμέντα που περιέχουν ποζολανικά υλικά, παρουσιάζουν γενικά καλύτερη συνεκτικότητα μετά τη θερμική κατεργασία. Την καλύτερη συμπεριφορά παρουσιάζει το τσιμέντο με μετακαολίνη, ενώ τη χειρότερη το ασβεστολιθικό.

5.2 Συμπεριφορά Κονιαμάτων με Ασβεστολιθική Άμμο σε Υψηλές Θερμοκρασίες

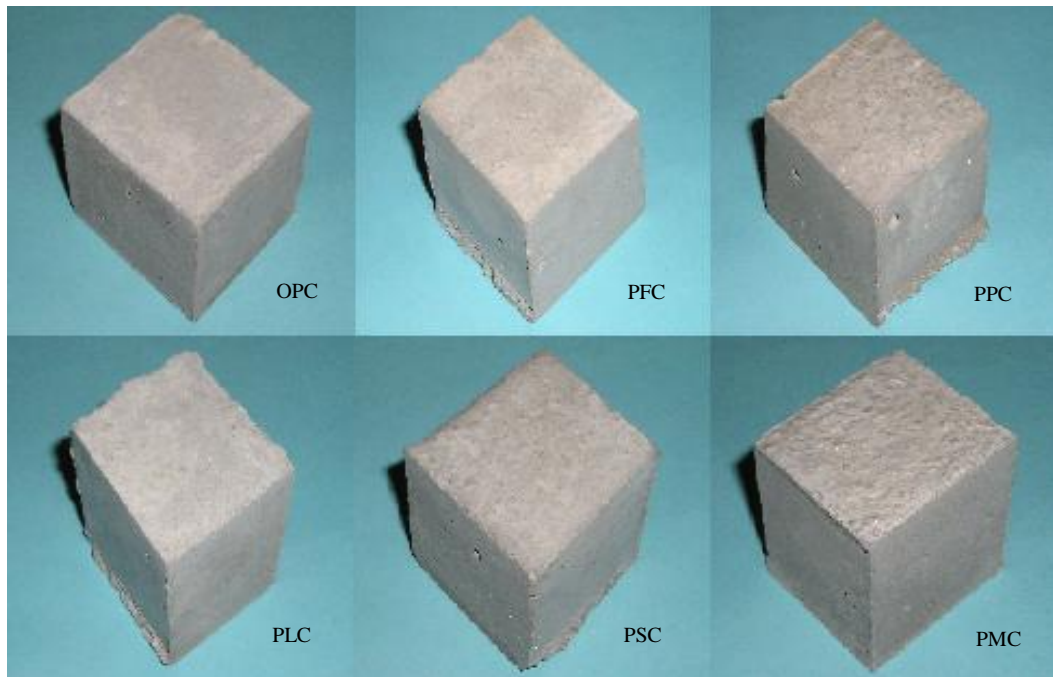
Οι συνθήκες παρασκευής, συντήρησης και θερμικής κατεργασίας των δοκιμίων των κονιαμάτων περιγράφονται στα Κεφάλαια 4.2 και 4.5

5.2.1 Οπτική επιθεώρηση

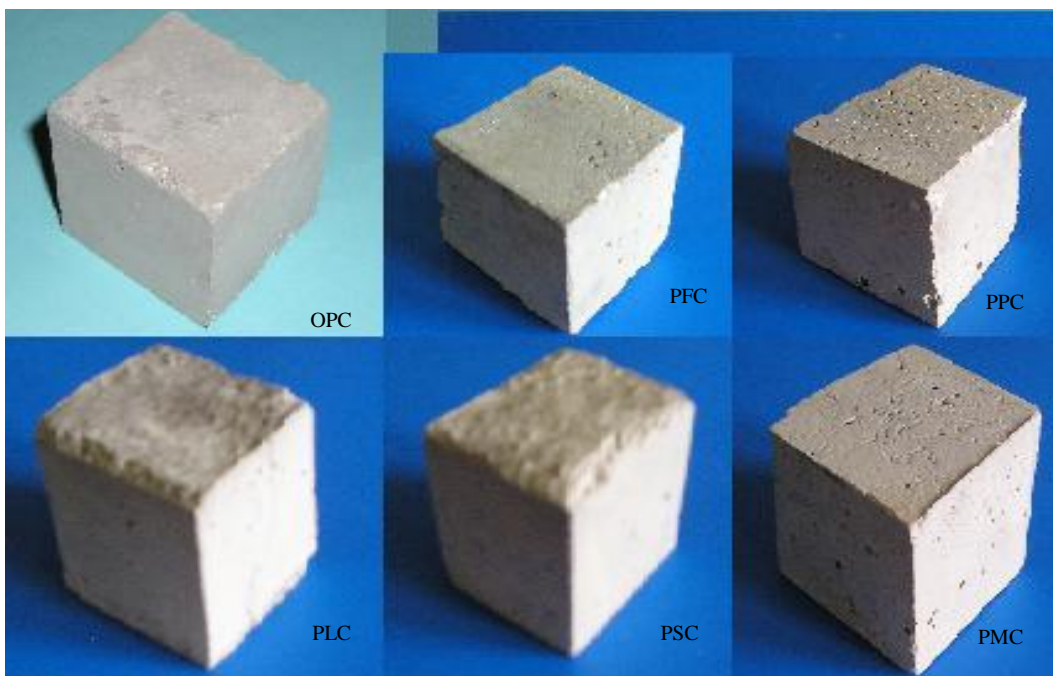
Στα Σχήματα 5-40 έως 5-43, παρατίθενται οι φωτογραφίες των τσιμεντοκονιαμάτων με ασβεστολιθική άμμο μετά από τη θερμική κατεργασία σε κάθε θερμοκρασία.



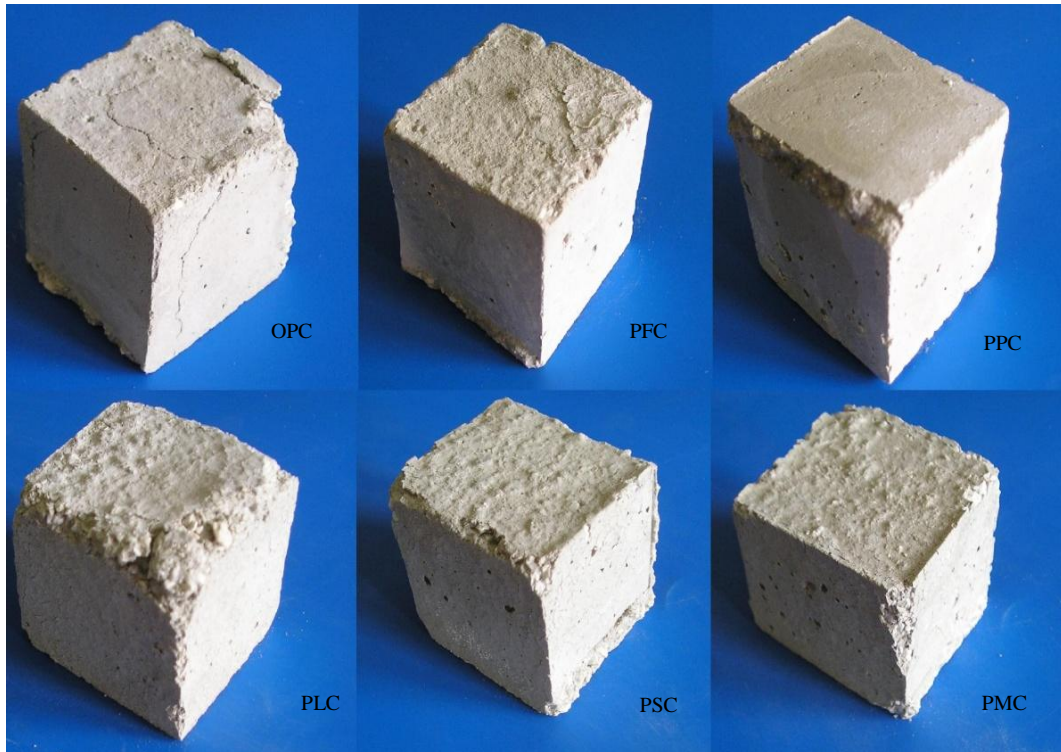
Σχήμα 5-40: Δοκίμια κονιαμάτων με ασβεστολιθική άμμο μετά από θερμική κατεργασία στους 200°C



Σχήμα 5-41: Δοκίμια κονιαμάτων με ασβεστολιθική άμμο μετά από θερμική κατεργασία στους 400°C



Σχήμα 5-42: Δοκίμια κονιαμάτων με ασβεστολιθική άμμο μετά από θερμική κατεργασία στους 600°C



Σχήμα 5-43: Δοκίμα κονιαμάτων με ασβεστολιθική άμμο μετά από θερμική κατεργασία στους 800°C

Οι παρατηρήσεις που προκύπτουν από τις παραπάνω φωτογραφίες καταγράφονται στον Πίνακα 5-8.

Πίνακας 5-7: Φθορά κονιαμάτων με ασβεστολιθική άμμο σε κλίμακα από 0 - 5

Δείγμα	200°C	400°C	600°C	800°C
OPC_C	0	0	0	2
PFC_C	0	0	0	1
PPC_C	0	0	0	1
PLC_C	0	0	2	3
PSC_C	0	0	0	1
PMC_C	0	0	0	1

0: καμία ορατή φθορά

1: μικρές επιφανειακές ρωγμές

2: σχηματισμός ρωγμών

3: μεγάλες ρωγμές

4: σπάσιμο – απόσπαση τμημάτων

5: πλήρης θραύση – αποσάρθρωση

Έως και τη θερμοκρασία των 400°C, τα τσιμεντοκονιάματα δεν παρουσιάζουν καμμία φθορά. Γενικά, μέχρι και τους 600°C, τα δοκίμια των κονιαμάτων παρουσιάζουν καλύτερη συμπεριφορά από τα αντίστοιχα των παστών. Αυτό οφείλεται στην παρουσία της άμμου, που λειτουργεί ανασχετικά στη δημιουργία και την ανάπτυξη των ρωγμών. Ωστόσο, στις υψηλές θερμοκρασίες, τα δοκίμια παρουσιάζουν εκτεταμένες φθορές μέχρι και μερική αποκόλληση τμημάτων τους. Ο λόγος της ραγδαίας επιδείνωσης της κατάστασης των δοκιμίων είναι η διάσπαση της ασβεστολιθικής άμμου και η έκλυση CO₂. Στους 1000°C τα δοκίμια έχουν καταρρεύσει τελείως, γεγονός που κάνει αδύνατη οποιαδήποτε μέτρηση.

5.2.2 Μετρήσεις μάζας

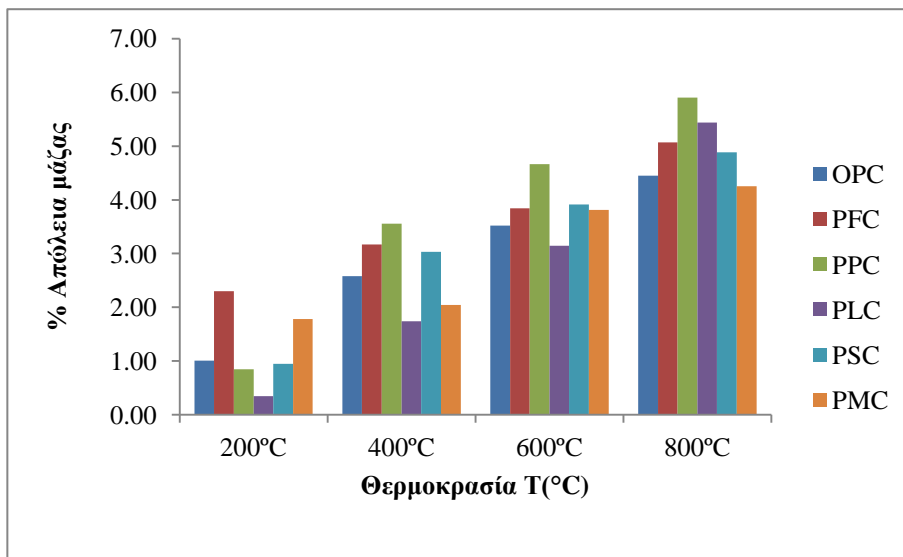
Στον Πίνακα 5-9 δίνεται η επί τοις εκατό απώλεια μάζας των τσιμεντοκονιαμάτων με τη θερμοκρασία έψησης.

Πίνακας 5-8: % Απώλεια μάζας των δοκιμίων κονιαμάτων με ασβεστολιθική άμμο ανά θερμοκρασία

Δείγμα	200°C	400°C	600°C	800°C
OPC_C	1.01	2.58	3.52	4.45
PFC_C	2.30	3.17	3.84	5.07
PPC_C	0.85	3.55	4.66	5.90
PLC_C	0.35	1.74	3.14	5.44
PSC_C	0.95	3.03	3.92	4.89
PMC_C	1.78	2.04	3.81	4.25

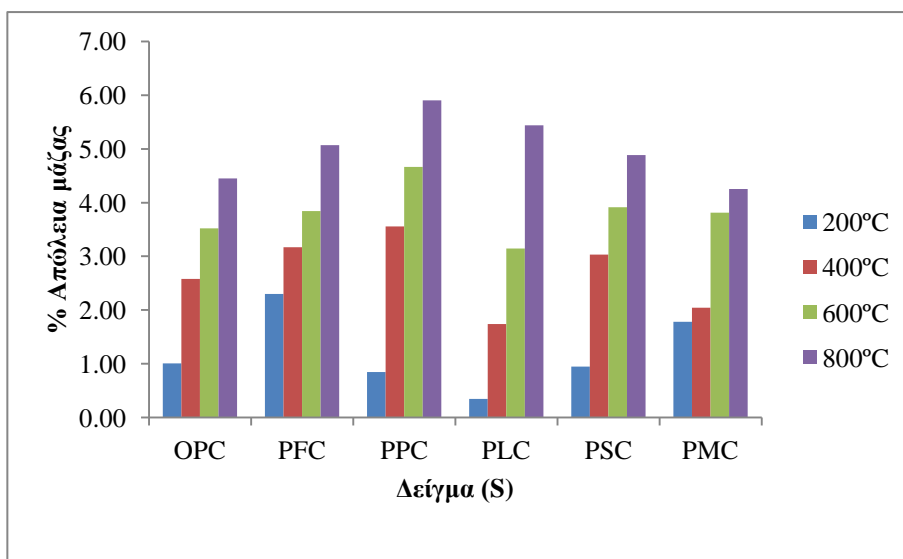
Όπως φαίνεται, στον Πίνακα 5-9, στους 1000°C δεν υπάρχουν τιμές απώλειας βάρους, παρά μόνο στα δοκίμια κονιαμάτων αμιγούς τσιμέντου Portland. Δεν ήταν δυνατόν να μετρηθούν λόγω της ολικής καταστροφής και αποδόμησης των δοκιμίων μετά την θερμική κατεργασία τους σε αυτή τη θερμοκρασία. Άλλωστε, κάτι τέτοιο έγινε αντιληπτό στο προηγούμενο κεφάλαιο, όπου επίσης δεν ήταν δυνατό να πραγματοποιηθούν μετρήσεις στις αντοχές των δοκιμίων στους 1000°C.

Στο Σχήμα 5-44 παρατίθενται με ραβδόγραμμα οι απώλειες μάζας των δοκιμίων κονιάματος σε σχέση με τη θερμοκρασία.



Σχήμα 5-44: % Απώλεια μάζας κονιαμάτων με ασβεστολιθική άμμο ανά θερμοκρασία

Εν συνεχεία, στο Σχήμα 5-45 παρουσιάζεται με τον ίδιο τρόπο η ποσοστιαία απώλεια μάζας των δοκιμών κονιαμάτων σε σχέση με το είδος τους.



Σχήμα 5-45: % Απώλεια μάζας κονιαμάτων με ασβεστολιθική άμμο ανά δείγμα

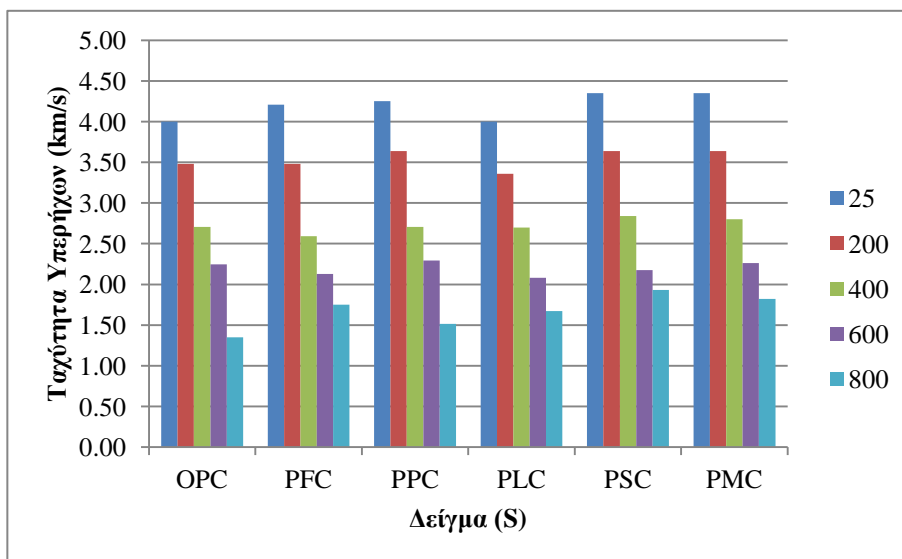
5.2.3 Μετρήσεις ταχύτητας υπερήχων

Στον Πίνακα 5-10 παρουσιάζονται οι ταχύτητες υπερήχων σε σχέση με τις θερμοκρασίες κατεργασίας. Οι μετρήσεις έγιναν πριν και μετά τη θερμική κατεργασία, στις θερμοκρασίες 200, 400, 600, 800, και 1000°C.

Πίνακας 5-9: Ταχύτητες υπερήχων κονιαμάτων με ασβεστολιθική άμμο (km/s)

Δείγμα	25°C	200°C	400°C	600°C	800°C
OPC_C	4.00	3.48	2.71	2.24	1.35
PFC_C	4.21	3.48	2.59	2.13	1.75
PPC_C	4.25	3.64	2.71	2.29	1.52
PLC_C	4.00	3.36	2.70	2.08	1.67
PSC_C	4.35	3.64	2.84	2.18	1.93
PMC_C	4.35	3.64	2.80	2.26	1.82

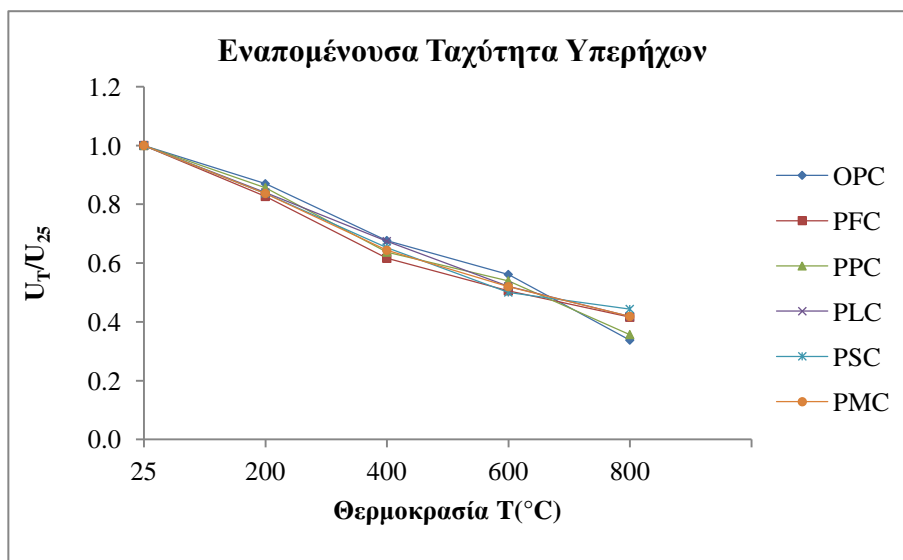
Στο Σχήμα 5-46 το διάγραμμα στηρίζεται στις μετρήσεις με βάση το είδος των δοκιμίων των κονιαμάτων. Έτσι για κάθε δείγμα ξεχωριστά αποκτούμε εικόνα της πορείας της δομής του καθ' όλη τη πορεία της θερμικής κατεργασίας τους.



Σχήμα 5-46: Ταχύτητες υπερήχων κονιαμάτων με ασβεστολιθική άμμο ανά δείγμα

Στο Σχήμα 5-47 που ακολουθεί, για λόγους σύγκρισης, οι μετρήσεις παρουσιάζονται ως εναπομένονσα ταχύτητα υπερήχων (residual pulse velocity),

που είναι ο λόγος U_T/U_{25} , με U_T την ταχύτητα υπερήχων μετά από θερμική κατεργασία σε $T^{\circ}\text{C}$ και U_{25} είναι η αρχική ταχύτητα υπερήχων του δείγματος.



Σχήμα 5-47: Εναπομένονσα ταχύτητα υπερήχων κονιαμάτων με ασβεστολιθική άμμο ανά θερμοκρασία

Όπως φαίνεται, ο σχηματισμός μικρορωγμών συμβαίνει ταχύτερα στα κονιάματα από ότι στις πάστες, ειδικά σε χαμηλές θερμοκρασίες έψησης. Ωστόσο, τα δοκίμια κονιαμάτων διατηρούνται σε καλύτερη κατάσταση, από τα αντίστοιχα δοκίμια των παστών, στην ίδια θερμοκρασία έψησης. Οι μικρο-ρωγμές που κάνουν την εμφάνισή τους στις χαμηλές θερμοκρασίες, δημιουργούνται κυρίως λόγω της ύπαρξης της διεπιφάνειας μεταξύ πάστας και αδρανούς. Έτσι, προκαλείται μείωση της ταχύτητας των υπερήχων, ενώ ταυτόχρονα δεν προκαλείται καμία φθορά στο εξωτερικό των δοκιμίων.

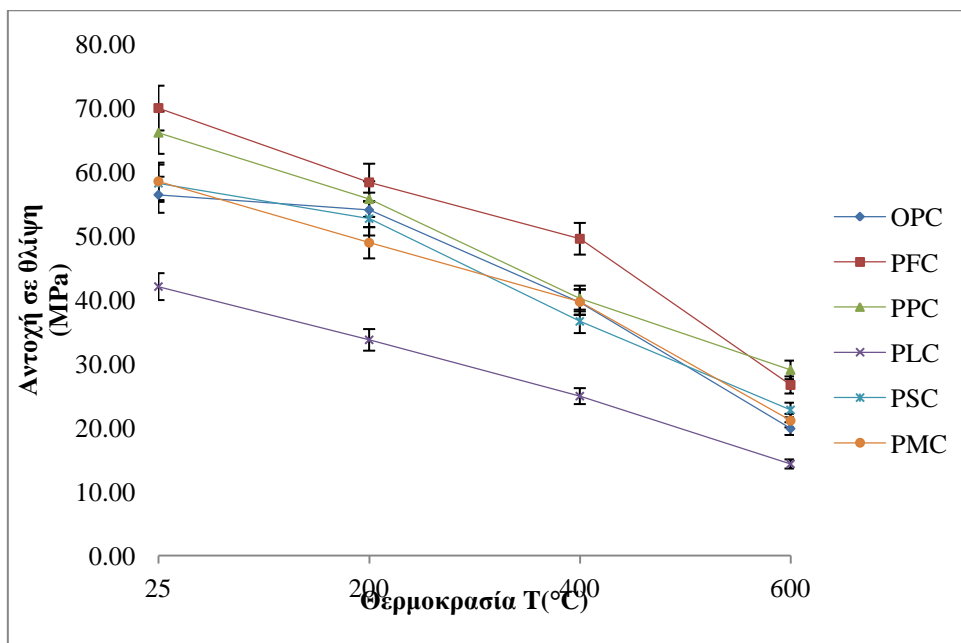
5.2.4 Μετρήσεις αντοχών σε θλίψη

Σε όλα τα δοκίμια μετρήθηκαν οι αντοχές σε θλίψη πριν και μετά τη θερμική κατεργασία. Στον Πίνακα 5-11 παρουσιάζονται οι τιμές των αντοχών σε θλίψη των δοκιμίων κονιαμάτων στις διάφορες θερμοκρασίες, ενώ στο Σχήμα 5-48 φαίνεται η μεταβολή των αντοχών σε σχέση με τη θερμοκρασία. Οι τιμές που δίνονται είναι ο μέσος όρος τριών διαφορετικών μετρήσεων. Στο Σχήμα 5-49

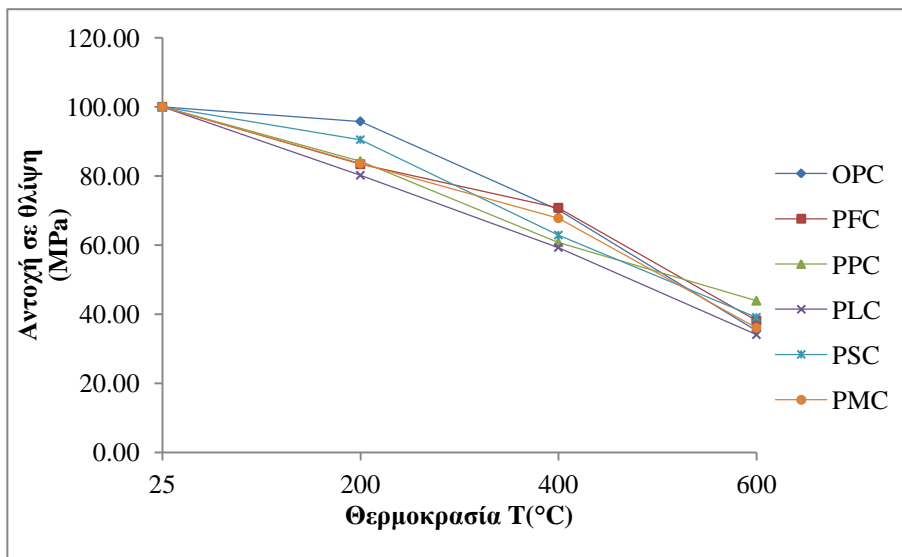
παρουσιάζεται η ποσοστιαία μεταβολή των αντοχών των κονιαμάτων με ασβεστολιθική άμμο σε σχέση με τη θερμοκρασία. Τα δοκίμια κατέρρευσαν μετά από τη θερμική κατεργασία σε 800°C και 1000°C, εξαιτίας της διάσπασης της ασβεστολιθικής άμμου.

Πίνακας 5-10: Αντοχές σε θλίψη κονιαμάτων με ασβεστολιθική άμμο (MPa)

Δείγμα	25°C	200°C	400°C	600°C
OPC_C	56.40	54.03	39.59	19.86
PFC_C	69.95	58.34	49.52	26.68
PPC_C	66.10	55.72	40.19	29.03
PLC_C	42.05	33.72	24.94	14.33
PSC_C	58.20	52.67	36.62	22.77
PMC_C	58.50	48.91	39.66	21.11



Σχήμα 5-48: Αντοχές κονιαμάτων με ασβεστολιθική άμμο ανά θερμοκρασία



Σχήμα 5-49: Ποσοστιαία μεταβολή των αντοχών κονιαμάτων με ασβεστολιθική άμμο σε σχέση με τη θερμοκρασία

Όπως φαίνεται, οι αρχικές αντοχές (μέσος όρος) όλων των δοκιμίων εκτός του PLC_C κυμαίνονται περίπου από 55 MPa μέχρι 70 MPa, και κρίνονται ικανοποιητικές. Τα κονιάματα με ασβεστόλιθο έχουν τις χαμηλότερες αντοχές (42 MPa). Με την άνοδο της θερμοκρασίας υπάρχει μία γραμμική πτώση των αντοχών, χωρίς σημαντικές διαφοροποιήσεις μεταξύ των δειγμάτων. Στους 600°C τα δοκίμια διατηρούν 35-44% των αρχικών τους αντοχών. Τα δοκίμια με αμιγές και ασβεστολιθικό τσιμέντο παρουσιάζουν τη μεγαλύτερη ποσοστιαία πτώση. Την καλύτερη συμπεριφορά ως προς τις αντοχές, παρουσιάζει το δείγμα με φυσική ποζολάνη.

5.2.5 Συμπεράσματα

Γενικά, τα δοκίμια κονιαμάτων παρουσιάζουν καλύτερη συμπεριφορά από τις αντίστοιχες πάστες. Όπως είναι αναμενόμενο, η συνολική απώλεια βάρους στα κονιάματα είναι πολύ μικρότερη από την απώλεια βάρους των αντίστοιχων παστών (~6% έναντι ~22%) εξαιτίας της μικρής συμμετοχής του τσιμέντου στη σύνθεση των κονιαμάτων. Αυτό βελτιώνει την εικόνα και την συνεκτικότητα των δοκιμίων κονιαμάτων.

Ο σχηματισμός μικρορωγμών συμβαίνει ταχύτερα στα κονιάματα από ότι στις πάστες, ειδικά σε χαμηλές θερμοκρασίες έψησης. Ωστόσο, τα δοκίμια κονιαμάτων διατηρούνται σε καλύτερη κατάσταση, από τα αντίστοιχα δοκίμια των παστών, στην ίδια θερμοκρασία έψησης. Μέχρι και τους 600°C, η συμπεριφορά των κονιαμάτων φαίνεται να καθορίζεται από τη διεπιφάνεια αδρανών-πάστας η οποία ευνοεί τη δημιουργία μικρορωγμών αλλά συγχρόνως εμποδίζει την ανάπτυξή τους. Έτσι διατηρείται η εξωτερική συνεκτικότητα των δοκιμίων και περιορίζεται η πτώση των αντοχών. Σε μεγαλύτερες θερμοκρασίες η αύξηση του ελεύθερου CaO, που προέρχεται από την αφυδροξυλίωση της υδρασβέστου αλλά κυρίως από τη διάσπαση του ασβεστολίθου των αδρανών, οδηγεί στην σταδιακή κατάρρευση των δοκιμίων. Πρέπει να σημειωθεί ότι η κατάρρευση αυτή δεν προέρχεται άμεσα από τις υψηλές θερμοκρασίες αλλά από τον σχηματισμό Ca(OH)₂ κατά την ψύξη και την προκαλούμενη διόγκωση.

Με την άνοδο της θερμοκρασίας υπάρχει μία γραμμική πτώση των αντοχών, χωρίς σημαντικές διαφοροποιήσεις μεταξύ των δειγμάτων. Στους 600°C τα δοκίμια διατηρούν 35-44% των αρχικών τους αντοχών. Τα δοκίμια με αμιγές και ασβεστολιθικό τσιμέντο παρουσιάζουν την μεγαλύτερη ποσοστιαία πτώση.

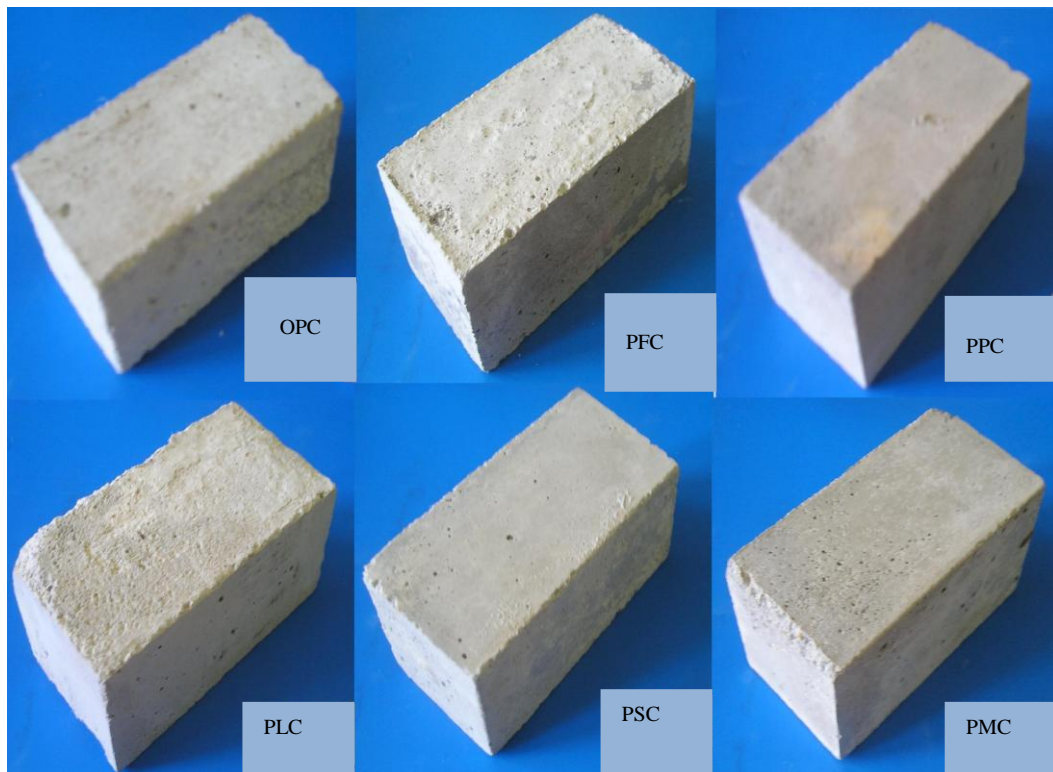
Η προσθήκη ποζολανικών κύριων συστατικών βελτιώνει την ανθεκτικότητα των δοκιμίων, μέχρι τους 600°C, επειδή μειώνει την ποσότητα της υδρασβέστου και του παραγόμενου CaO. Σε υψηλότερες θερμοκρασίες η συμπεριφορά όλων των κονιαμάτων καθορίζεται από την παρουσία των ασβεστολιθικών αδρανών τα οποία διασπώνται προς CaO και CO₂, γεγονός που οδηγεί στην πλήρη κατάρρευση των δοκιμίων.

5.3 Συμπεριφορά Κονιαμάτων με Πυριτική Άμμο σε Υψηλές Θερμοκρασίες

Οι συνθήκες παρασκευής, συντήρησης και θερμικής κατεργασίας των δοκιμίων των κονιαμάτων περιγράφονται στα Κεφάλαια 4.2 και 4.5.

5.3.1 Οπτική επιθεώρηση

Η οπτική επιθεώρηση των δοκιμίων κονιαμάτων σύνθετων τσιμέντων, περιλαμβάνει την αποτίμηση της φυσικής τους κατάστασης, μέσω λήψεως ψηφιακών φωτογραφιών. Με αυτό τον τρόπο παρέχονται οπτικές πληροφορίες για την κατάσταση τους και το επίπεδο φθοράς τους. Οι φωτογραφίες τραβήχτηκαν έπειτα την θερμική κατεργασία στις διάφορες θερμοκρασίες. Στα παρακάτω Σχήματα 5-50, 5-51, 5-52, 5-53 και 5-54 παρουσιάζονται ομαδοποιημένα οι φωτογραφίες των τσιμεντοκονιαμάτων με βάση την θερμοκρασία έψησης.



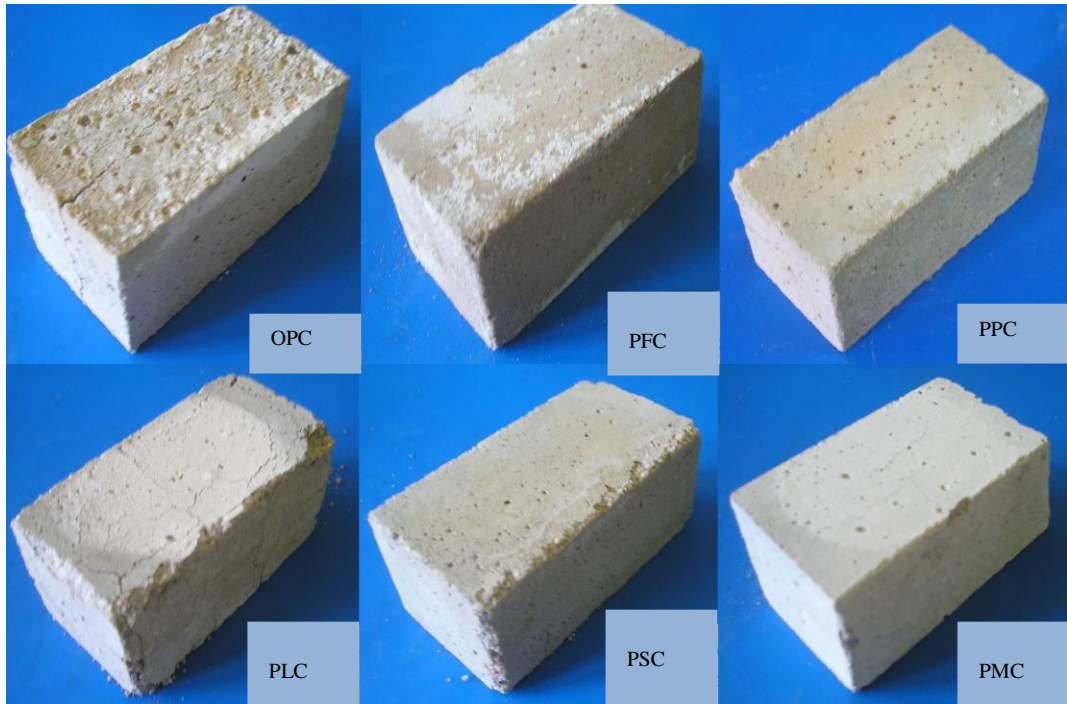
Σχήμα 5-50: Δοκίμια κονιαμάτων με πυριτική άμμο μετά από θερμική κατεργασία στους 200°C



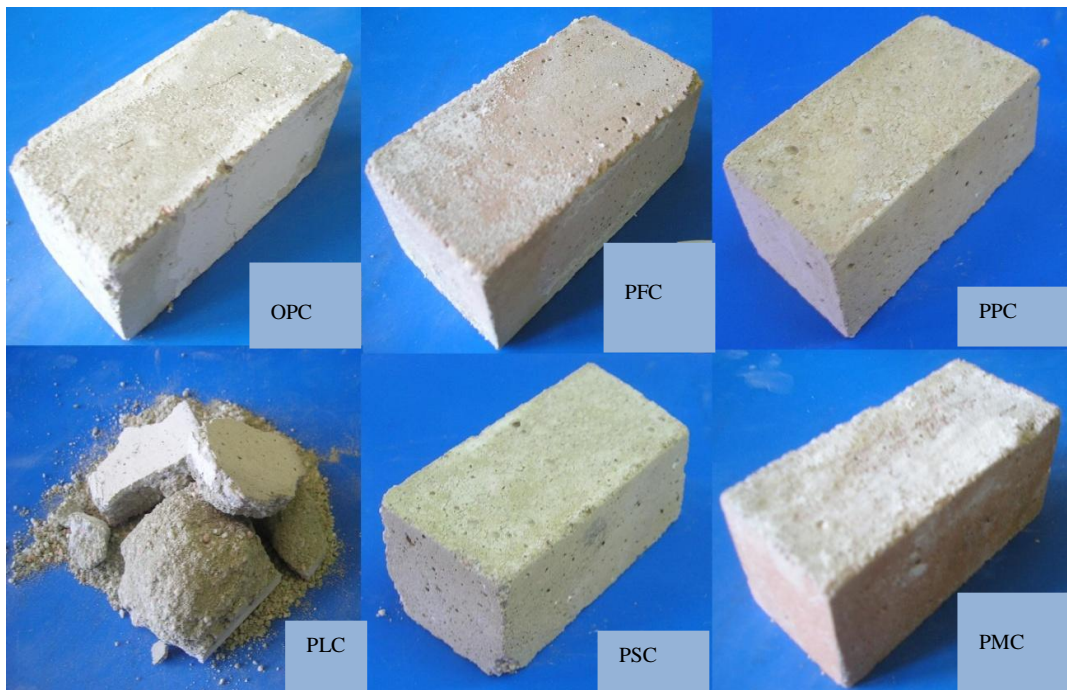
Σχήμα 5-51: Δοκίμια κονιαμάτων με πυριτική άμμο μετά από θερμική κατεργασία στους 400°C



Σχήμα 5-52: Δοκίμια κονιαμάτων με πυριτική άμμο μετά από θερμική κατεργασία στους 600°C



Σχήμα 5-53: Δοκίμια κονιαμάτων με πυριτική άμμο μετά από θερμική κατεργασία στους 800°C



Σχήμα 5-54: Δοκίμια κονιαμάτων με πυριτική άμμο μετά από θερμική κατεργασία στους 1000°C

Μετά την έψηση στους 200°C, δεν παρατηρήθηκε καμία μεταβολή ή φθορά στην κατάσταση των δοκιμίων. Η εικόνα τους έμεινε ίδια όπως και πριν την έψηση. Μετά την έψηση στους 400°C, όπως και στη προηγούμενη θερμοκρασία, η κατάσταση των δοκιμίων παρέμεινε αναλόγιωτη. Στην έψηση στους 600°C, παρατηρήθηκε σχηματισμός ρωγμών στο δοκίμιο του αμιγούς τσιμέντου και στο δοκίμιο με ασβεστόλιθο. Στα δοκίμια με μηλαϊκή γη και σκωρία υψικαμίνων παρατηρήθηκαν μικρές ρωγμές στην επιφάνειά τους. Με τη θερμική κατεργασία των 800°C, το δοκίμιο του αμιγούς τσιμέντου παρουσίασε μεγάλες ρωγμές ως και το εσωτερικό του, ενώ αυτό με την ιπτάμενη τέφρα παρουσιάζεται χωρίς ιδιαίτερες φθορές. Το δοκίμιο με τη μηλαϊκή γη παρουσίασε ρωγμές στην επιφάνειά του και το δοκίμιο με ασβεστόλιθο εμφάνισε αποκόλληση τμημάτων του. Αυτό με τη σκωρία υψικαμίνου παρουσίασε μεγάλες ρωγμές σε όλο τον όγκο του ενώ το δοκίμιο με το μετακαολίνη παρουσίασε μικρορωγμές. Μετά τους 1000°C, το δοκίμιο του αμιγούς τσιμέντου παρουσίασε ρωγμώσεις παρόμοιες με αυτές που εμφάνισαν τα δοκίμια με μηλαϊκή γη και μετακαολίνη. Μικρο-ρωγμές εμφανίστηκαν στο δοκίμιο με την ιπτάμενη τέφρα. Αλλάξη χρώματος σε κάποια σημεία της επιφάνειας εμφανίστηκαν στο δοκίμιο με την ιπτάμενη τέφρα, τη μηλαϊκή γη και τον μετακαολίνη. Το δοκίμιο με τον ασβεστόλιθο παρουσίασε πλήρη αποσάρθρωση ενώ από αυτό με τη σκωρία υψικαμίνων αποκολλήθηκαν μικρά τμήματα στις γωνίες του. Οι παραπάνω παρατηρήσεις συνοψίζονται στον Πίνακα 5-12.

Πίνακας 5-11: Φθορά κονιαμάτων με πυριτική άμμο σε κλίμακα από 0 - 5

Δείγμα	200°C	400°C	600°C	800°C	1000°C
OPC_S	0	0	2	3	3
PFC_S	0	0	0	0	1
PPC_S	0	0	1	2	2
PLC_S	0	0	2	4	5
PSC_S	0	0	1	2	3
PMC_S	0	0	0	1	2

0: καμία ορατή φθορά

1: μικρές επιφανειακές ρωγμές

2: σχηματισμός ρωγμών

3: μεγάλες ρωγμές

4: σπάσιμο – απόσπαση τμημάτων

5: πλήρης θραύση – αποσάρθρωση

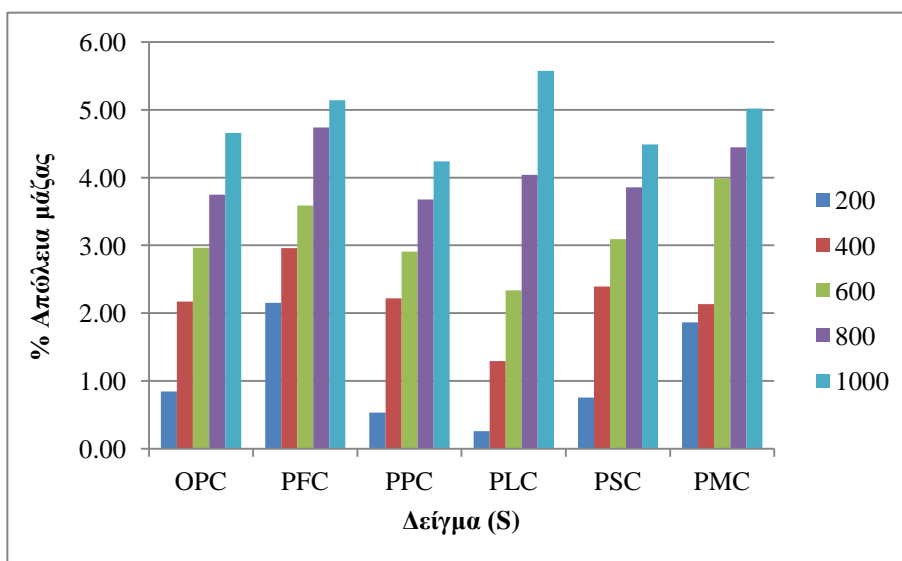
5.3.2 Μετρήσεις μάζας

Στον Πίνακα 5-14, παρουσιάζεται η % απώλεια μάζας των δοκιμίων μετά την θερμική κατεργασία τους στις προαναφερθείσες θερμοκρασίες.

Πίνακας 5-12: % Απώλεια μάζας των δοκιμίων κονιαμάτων με πυριτική άμμο ανά θερμοκρασία

Δείγμα	200°C	400°C	600°C	800°C	1000°C
OPC_S	0.85	2.17	2.96	3.75	4.66
PFC_S	2.15	2.96	3.59	4.74	5.14
PPC_S	0.53	2.22	2.91	3.68	4.24
PLC_S	0.26	1.29	2.34	4.04	5.57
PSC_S	0.75	2.39	3.09	3.86	4.49
PMC_S	1.86	2.13	3.98	4.45	5.02

Στο Σχήμα 5-55 παρουσιάζονται οι ίδιες μετρήσεις ομαδοποιημένες ανάλογα με το είδος των δοκιμίων (είδος σύνθετου τσιμέντου).



Σχήμα 5-55: Απώλεια μάζας κονιαμάτων με πυριτική άμμο σε σχέση με τη θερμοκρασία

Όπως προκύπτει, οι διαφορές στους 200°C είναι μικρές, στους 400 και 600°C τα δοκίμια με το μετακαολίνη παρουσιάζουν τη μεγαλύτερη απώλεια

βάρους, ενώ στους 800 και 1000 °C η μεγαλύτερη απώλεια βάρους εμφανίζεται στα δοκίμια με τον ασβεστόλιθο. Όλα τα δοκίμια, εκτός του ασβεστολιθικού, έχουν απώλεια βάρους κυρίως σε θερμοκρασίες μικρότερες των 600°C. Οι απώλειες αυτές οφείλονται στην απομάκρυνση του χημικά συνδεδεμένου νερού, η οποία ολοκληρώνεται μέχρι τους 600°C. Το ασβεστολιθικό δοκίμιο παρουσιάζει τη μεγαλύτερη απώλεια στην περιοχή 800-1000°C, εξαιτίας της διάσπασης του ασβεστόλιθου.

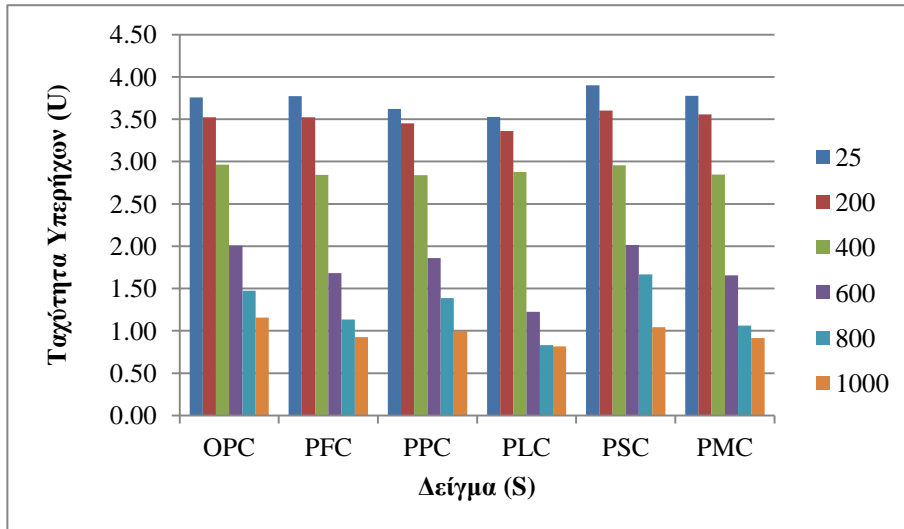
5.3.3 Μετρήσεις ταχύτητας υπερήχων

Στον Πίνακα 5-15 παρατίθενται οι ταχύτητες υπερήχων ανά είδος κονιάματος και θερμοκρασίας καταπόνησης.

Πίνακας 5-13: Ταχύτητες υπερήχων κονιαμάτων με πυριτική άμμο (km/s)

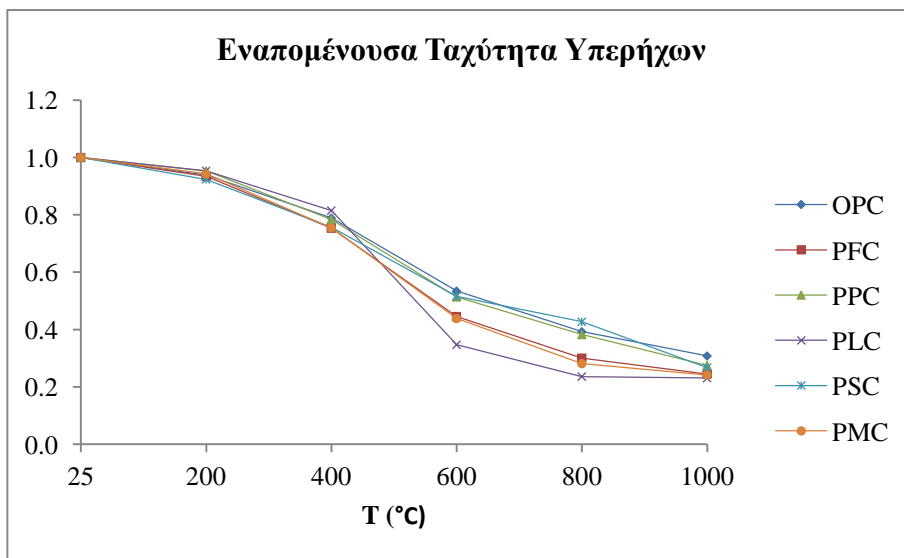
Δείγμα	25°C	200°C	400°C	600°C	800°C	1000°C
OPC_S	3.76	3.52	2.96	2.01	1.47	1.16
PFC_S	3.77	3.52	2.84	1.68	1.13	0.93
PPC_S	3.62	3.45	2.84	1.86	1.39	1.00
PLC_S	3.53	3.36	2.88	1.22	0.83	0.81
PSC_S	3.90	3.60	2.95	2.01	1.67	1.04
PMC_S	3.77	3.56	2.85	1.66	1.06	0.91

Στο Σχήμα 5-56 παρουσιάζονται με τη βοήθεια διαγραμμάτων οι παραπάνω τιμές της ταχύτητας υπερήχων με σκοπό την απεικόνιση της πορείας της φθοράς των δοκιμίων.



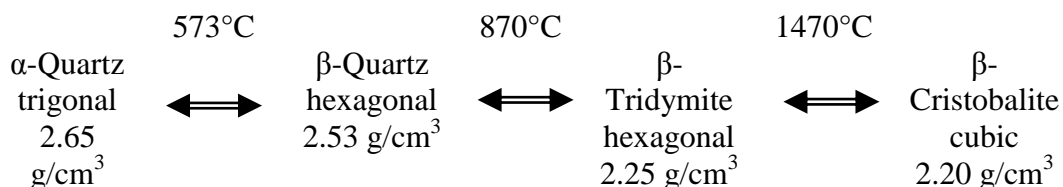
Σχήμα 5-56: Ταχύτητες υπερήχων κονιαμάτων με πυριτική άμμο ανά δείγμα

Στο Σχήμα 5-57 που ακολουθεί, για λόγους σύγκρισης, οι μετρήσεις παρουσιάζονται ως εναπομένονσα ταχύτητα υπερήχων (residual pulse velocity), που είναι ο λόγος U_T/U_{25} , με U_T την ταχύτητα υπερήχων μετά από θερμική κατεργασία σε $T^{\circ}\text{C}$ και U_{25} είναι η αρχική ταχύτητα υπερήχων του δείγματος.



Σχήμα 5-57: Εναπομένονσα ταχύτητα υπερήχων κονιαμάτων με πυριτική άμμο ανά θερμοκρασία

Όπως φαίνεται από το Σχήμα 5-57, μέχρι τους 400°C, τα δοκίμια με πυριτική άμμο εμφανίζουν παρόμοια συμπεριφορά με τα δοκίμια με ασβεστολιθική άμμο. Καταγράφεται μία σταδιακή μείωση της ταχύτητας υπερήχων η οποία αποδίδεται στη δημιουργία μικρορωγμών στην διεπιφάνεια πάστας-αδρανών. Τα αδρανή λειτουργούν ως φράγματα στην ανάπτυξη των ρωγμών και έτσι περιορίζουν την επίπτωση στην συνεκτικότητα των δοκιμίων. Μεταξύ 400°C και 600°C εμφανίζεται μία σημαντική πτώση της ταχύτητας υπερήχων, η οποία δεν παρατηρείται στα δοκίμια με ασβεστολιθική άμμο. Όπως είναι γνωστό, κατά την έκθεση σε υψηλές θερμοκρασίες το οξείδιο του πυριτίου εμφανίζει τις παρακάτω κρυσταλλικές μετατροπές:



Έτσι, στους 573°C το α-quartz μετατρέπεται σε β-quartz και, εξαιτίας της διαφορετικής πυκνότητας, εμφανίζει μία διόγκωση κατά 4.7%, η οποία προκαλεί την εμφάνιση επιπλέον ρωγμών στο σώμα των αδρανών. Η επόμενη μετατροπή του quartz που συμβαίνει στους 870°C, παρόλο που συνοδεύεται από μεγαλύτερη αύξηση όγκου, δεν έχει σημαντικές επιπτώσεις στην συνεκτικότητα των δοκιμίων, ίσως επειδή ήδη το πορώδες έχει αυξηθεί σημαντικά εξαιτίας της απομάκρυνσης όλου του συνδεδεμένου νερού.

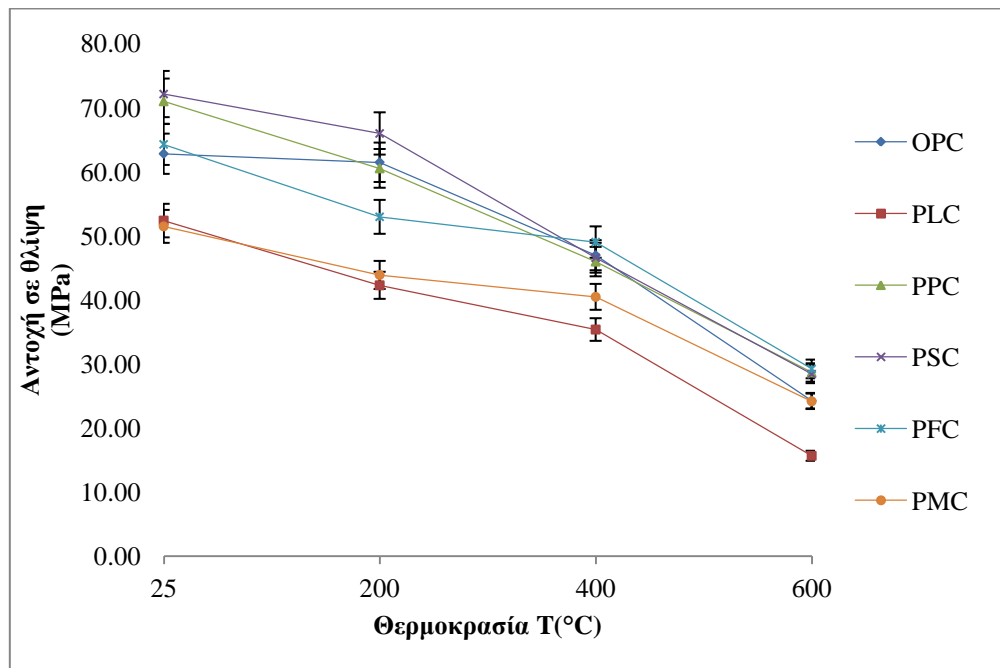
5.3.4 Μετρήσεις αντοχών σε θλίψη

Στον Πίνακα 5-15 , παρουσιάζονται οι τιμές των αντοχών σε θλίψη μετά από τη θερμική κατεργασία τους στις αναγραφόμενες θερμοκρασίες.

Πίνακας 5-14: Αντοχές σε θλίψη κονιαμάτων με πυριτική άμμο ανά θερμοκρασία

Δείγμα	25°C	200°C	400°C	600°C
OPC_S	62.78	61.45	46.95	24.25
PFC_S	64.25	52.93	49.00	29.20
PPC_S	70.97	60.50	45.95	28.40
PLC_S	52.35	42.25	35.35	15.65
PSC_S	72.10	65.95	46.55	28.40
PMC_S	51.45	43.87	40.45	24.15

Στο Σχήμα 5-58, φαίνεται η πορεία των αντοχών των δοκιμίων (απόλυτες τιμές) σε κάθε θερμοκρασία έψησης και η τυπική απόκλιση τους.

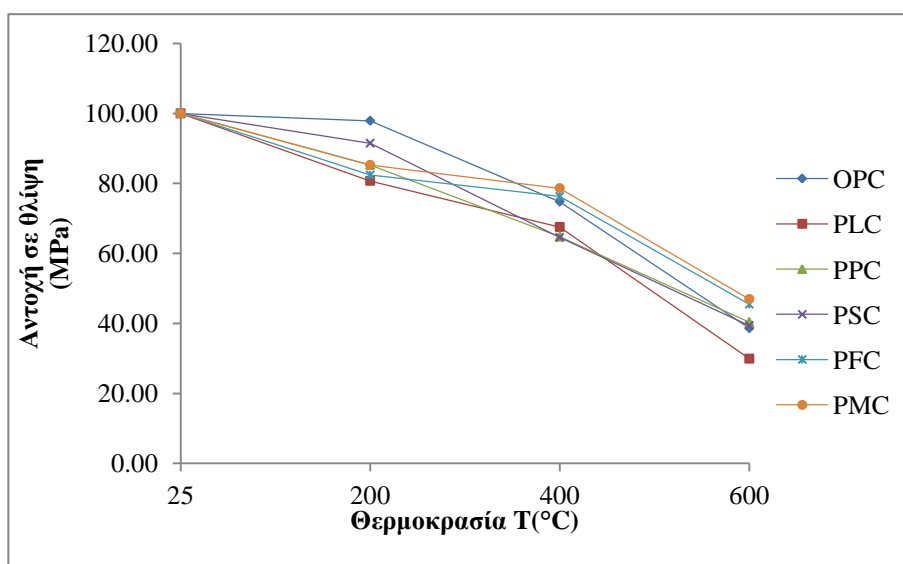


Σχήμα 5-58: Διάγραμμα αντοχών κονιαμάτων με πυριτική άμμο ανά θερμοκρασία

Όπως γίνεται αντιληπτό από τον Πίνακα 5-15 τα δοκίμια των τσιμεντοκονιαμάτων δεν μπόρεσαν να δώσουν μετρήσιμες αντοχές μετά την θερμική τους καταπόνηση στους 800 και 1000°C. Στους 200°C, όπου λαμβάνει χώρα η αφυδάτωση των δοκιμίων, τις υψηλότερες αντοχές έχουν τα δοκίμια με σκωρία και ιπτάμενη τέφρα, ενώ τις χαμηλότερες τα δοκίμια με τον ασβεστόλιθο.

Στους 400°C, τα δοκίμια με την σκωρία και την ιπτάμενη τέφρα εξακολουθούν να έχουν τις υψηλότερες αντοχές ενώ τα δοκίμια με τον μετακαολίνη παρουσιάζουν τις μικρότερες αντοχές. Στους 600°C, όπου πλέον έχουμε διάσπαση του $\text{Ca}(\text{OH})_2$, οι αντοχές έχουν πέσει αισθητά. Όπως ήταν αναμενόμενο, τα δοκίμια που περιέχουν σκωρία υψικαμίνου και ιπτάμενη τέφρα έχουν τις υψηλότερες αντοχές ενώ τα δοκίμια με τον ασβεστόλιθο έχουν τις χαμηλότερες αντοχές.

Στο Σχήμα 5-59, με βάση τις τιμές του προηγούμενου πίνακα, παρουσιάζεται η ποσοστιαία απώλεια αντοχών.



Σχήμα 5-59: Διάγραμμα των ποσοστιαίων αντοχών κονιαμάτων με πυριτική άμμο ανά θερμοκρασία

Όπως φαίνεται, στους 600°C τα δοκίμια διατηρούν το 39-47%, με εξαίρεση το δοκίμιο με το ασβεστολιθικό τσιμέντο που διατηρεί το 30%. Την καλύτερη συμπεριφορά παρουσιάζουν τα δοκίμια με μετακαολίνη και ιπτάμενη τέφρα που διατηρούν το 45-47% των αντοχών τους.

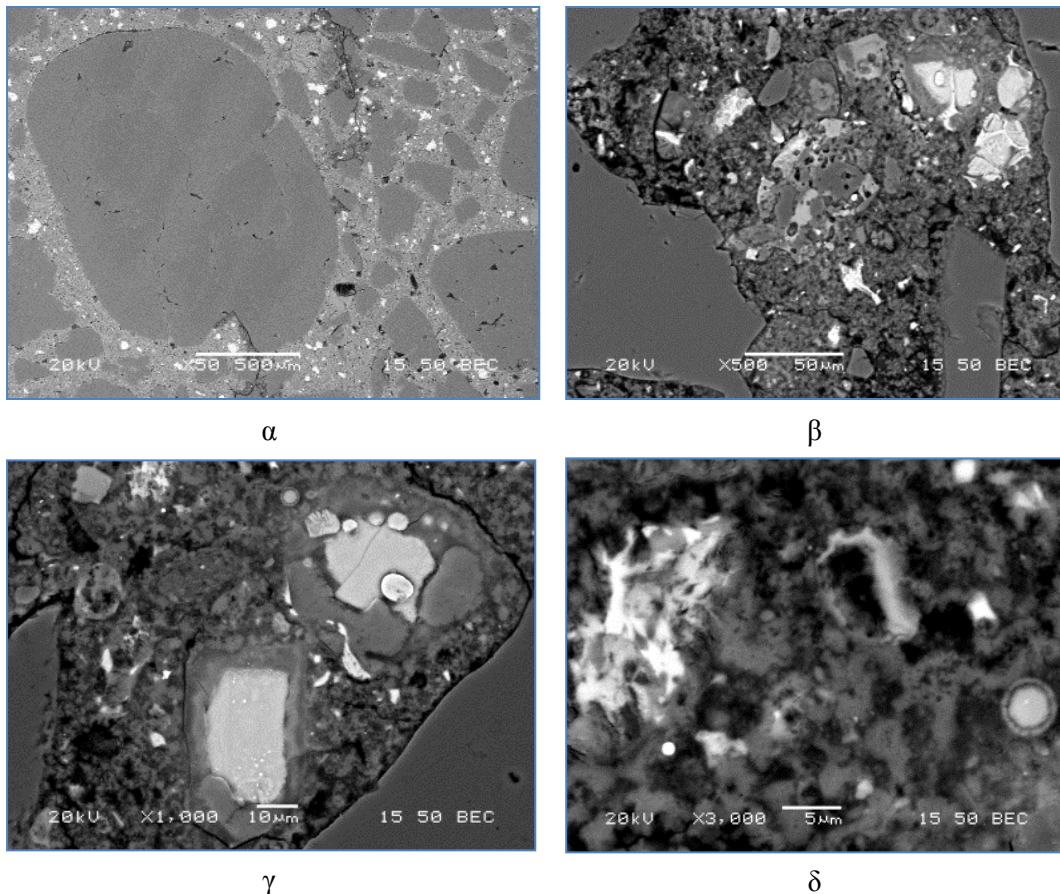
5.3.5 Εξέταση μικροδομής με ηλεκτρονικό μικροσκόπιο σάρωσης (SEM)

Τα δοκίμα με πυριτική άμμο εξετάσθηκαν με Ηλεκτρονικό Μικροσκόπιο Σάρωσης για να διαπιστωθεί η επίδραση της θερμοκρασίας στη μικροδομή τους. Η προετοιμασία των δειγμάτων περιελάμβανε την παρασκευή λεπτών τομών έτσι ώστε να μπορούν να παρατηρηθούν καλύτερα οι μεταβολές στη διεπιφάνεια πάστας-αδρανών. Τα δείγματα εξετάσθηκαν με την τεχνική της οπισθοσκέδασης ηλεκτρονίων (backscattered electron image) και οι διαφορετικές αποχρώσεις παραπέμπουν σε φάσεις διαφορετικού βάρους. Οι ακραίες καταστάσεις αφορούν στο τσιμέντο που δεν έχει ενυδατωθεί (λευκές περιοχές) και τους πόρους (μαύρες περιοχές). Παρακάτω παρουσιάζονται αντιπροσωπευτικές φωτογραφίες των δειγμάτων.

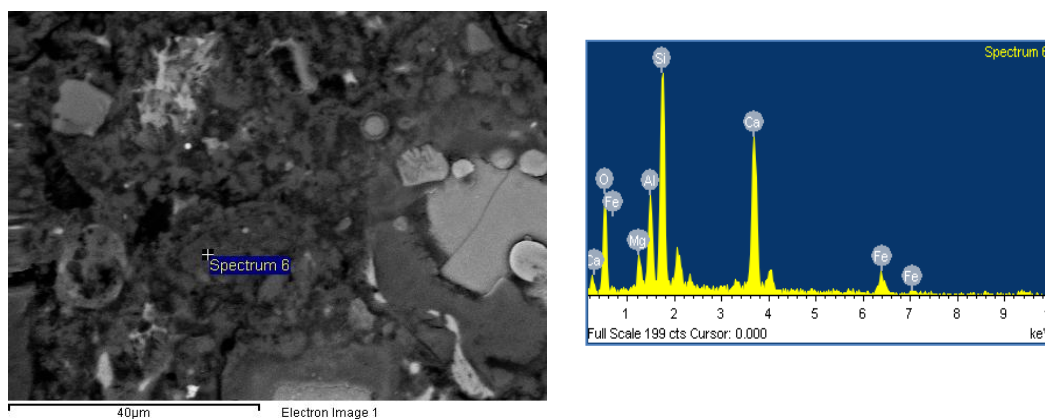
Κονίαμα με ιπτάμενη τέφρα (PFC)

Στα Σχήματα 5-60, 5-62 και 5-63 παρουσιάζονται εικόνες του δείγματος με ιπτάμενη τέφρα στους 25, 200 και 1000°C, αντίστοιχα. Στην εικόνα 5-60-α φαίνεται η πολύ καλή συνάφεια αδρανούς και πάστας. Οι υπόλοιπες φάσεις γίνονται αντιληπτές από τις αποχρώσεις του γκρι, όπου οι εκτεταμένες περιοχές ανάμεσα στους κόκκους του αδρανούς προδίδουν το σχηματισμό του πορτλαντίτη (CH) και της ασβεστοπυριτικής φάσης (CSH). Γενικά, οι φωτογραφίες που αφορούν στα κονιάματα μετά την ωρίμανσή τους και ιδιαίτερα η 5-60-β επιδεικνύουν κόκκους της ασβεσταργιλοπυριτικής φάσης που ενυδατώνονται σταδιακά και περιβάλλονται από ένυδρες φάσεις (CSH). Άλλωστε, η ενυδάτωση της ιπτάμενης τέφρας είναι πιο αργή λόγω ποζολανικής αντίδρασης. Επιπροσθέτως, στην εικόνα 5-60-δ φαίνεται καθαρά και σφαιρικός κόκκος ιπτάμενης τέφρας.

Στο Σχήμα 5-61 παρουσιάζεται η μικροανάλυση ενυδατωμένης φάσης. Η υψηλή συγκέντρωση Al πιστοποιεί πως πρόκειται για ενυδατωμένη φάση που έχει προκύψει με τη συμμετοχή της ιπτάμενης τέφρας.

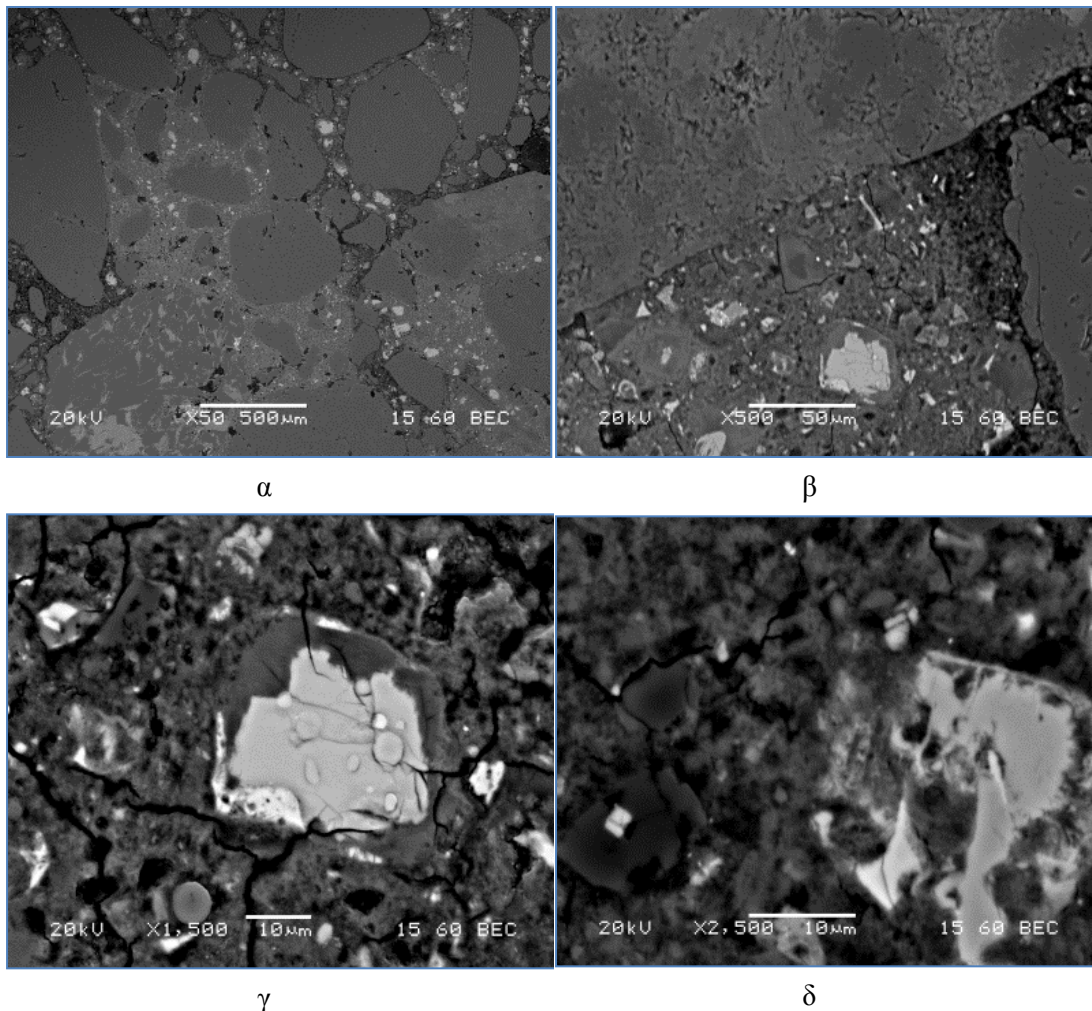


Σχήμα 5-60: Αναλύσεις SEM των κονιμάτων PFC μετά την περίοδο ωρίμανσης (25°C)



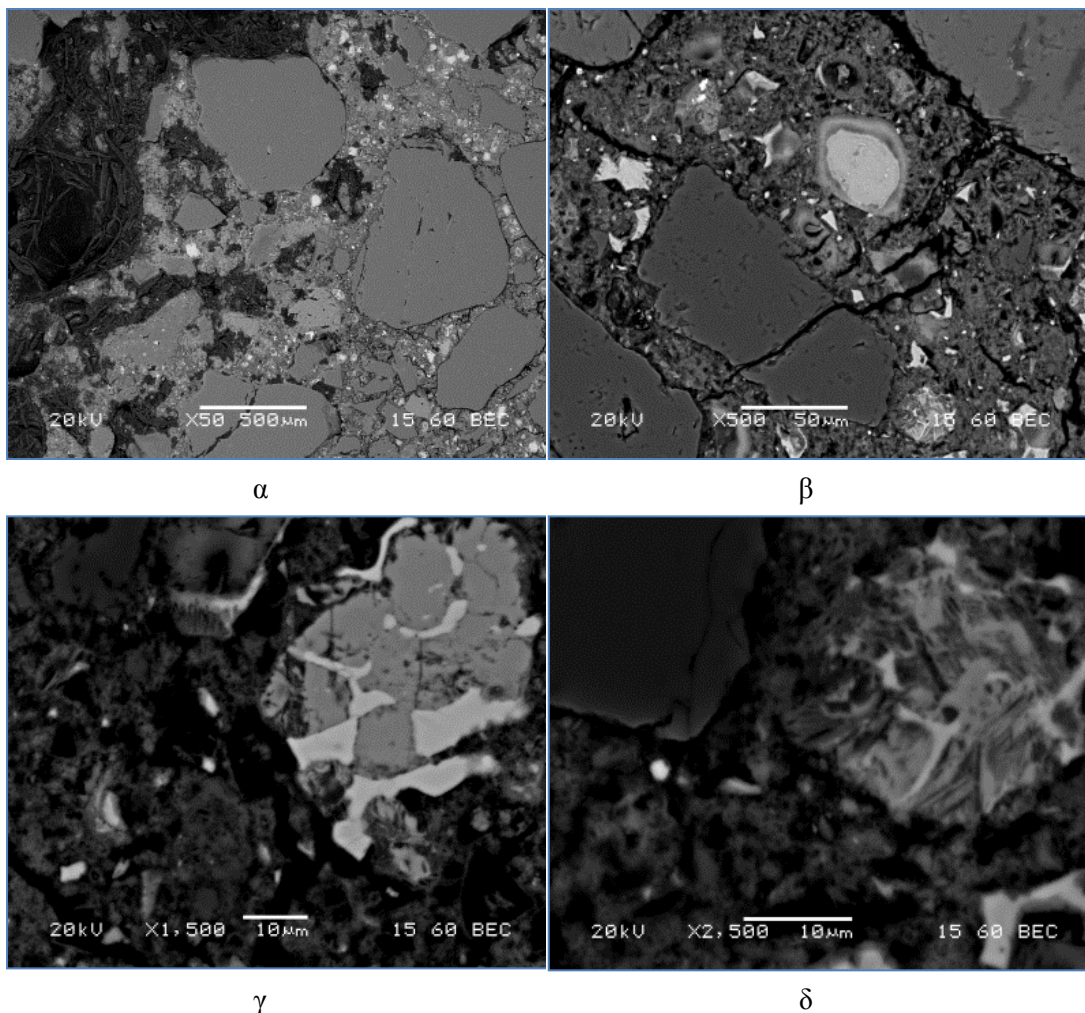
Σχήμα 5-61: Φωτογραφία κονιάματος PFC μετά την περίοδο ωρίμανσης με μικροανάλυση

Στους 200°C (Σχήμα 5-62) φαίνεται η δημιουργία περισσότερων πόρων στην ενυδατωμένη πάστα, ενώ συγχρόνως φαίνεται μία επίδραση στη συνάφεια πάστας-αδρανών με την εμφάνιση ρωγμών στη διεπιφάνειά τους.



Σχήμα 5-62: Εικόνες SEM κονιαμάτων PFC μετά από θερμική κατεργασία στους 200°C

Μετά τους 600°C (Σχήμα 5-63) είναι φανερή η αύξηση του πορώδους της πάστας που προκαλείται από την απομάκρυνση όλου του συνδεδεμένου νερού. Επίσης, οι κόκκοι του αδρανούς εμφανίζουν ρωγμές εξαιτίας της συστολοδιαστολής και της μετατροπής του α-quartz σε β-quartz (573°C). Τέλος, στη φωτογραφία 5-63-β γίνεται αντιληπτό ότι τα αδρανή παύουν να λειτουργούν ως φράγματα στην ανάπτυξη των ρωγμών οι οποίες τα διαπερνούν με αποτέλεσμα την καταστροφή της συνεκτικότητας των δοκιμίων.

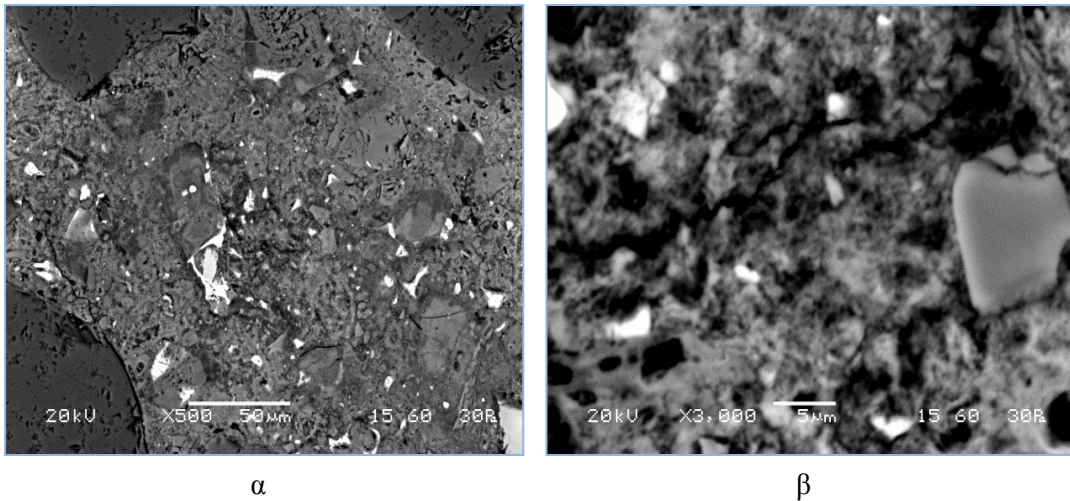


Σχήμα 5-63: Εικόνες SEM κονιαμάτων PFC μετά από θερμική κατεργασία στους 600°C

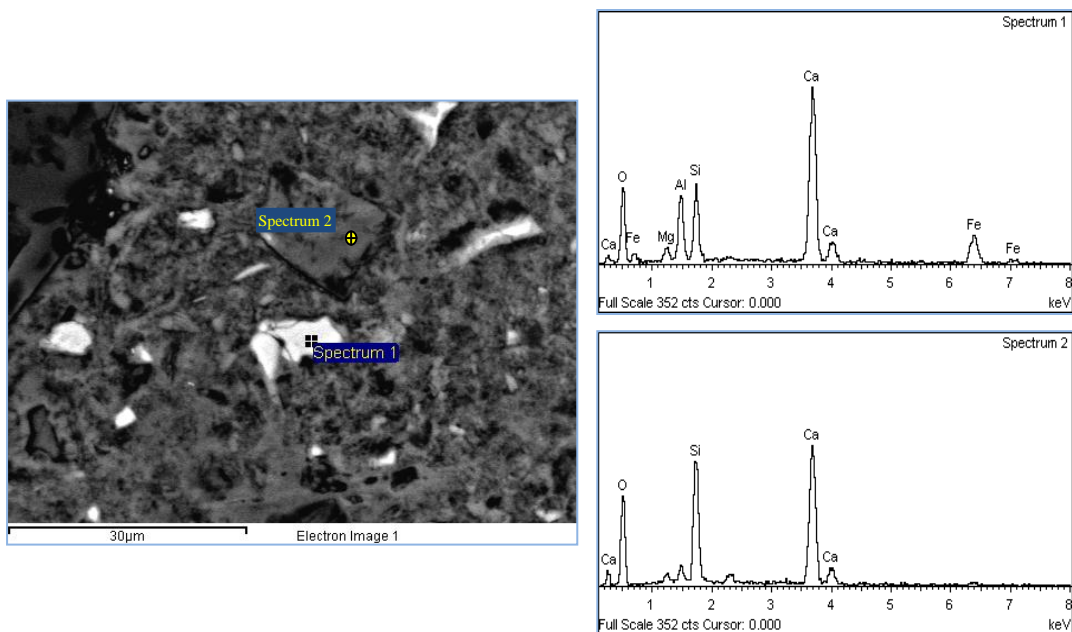
Κονίαμα με μηλαϊκή γη (PPC)

Στα Σχήματα 5-64 και 5-66 φαίνονται οι φωτογραφίες των δοκιμίων με μηλαϊκή γή πριν και μετά την κατεργασία στους 600°C, αντίστοιχα. τους σε ποικίλες μεγεθύνσεις. Η εικόνα 5-64-α είναι αντιπροσωπευτική κονιαμάτος πριν τη θερμική κατεργασία, όπου με το σκούρο γκρι απεικονίζεται το αδρανές και το με το ανοιχτό γκρι η ενυδατωμένη πάστα. Οι λευκές περιοχές αποτελούν περιοχές μη-ενυδατωμένου τσιμέντου μηλαϊκής γης. Οι διαφορετικής απόχρωσης, γκρι περιοχές που περιβάλλουν τις άνυδρες φάσεις, είναι οι ενυδατωμένες φάσεις που προέρχονται τόσο από την ενυδάτωση του τσιμέντου όσο και από την ποζολανική

αντίδραση της μηλαϊκής γής. Η φωτογραφία 5-64-β παρουσιάζει με μεγαλύτερη λεπτομέρεια τις προηγούμενες παρατηρήσεις. Οι μαύρες παριοχές απεικονίζουν τους πόρους του υλικού.



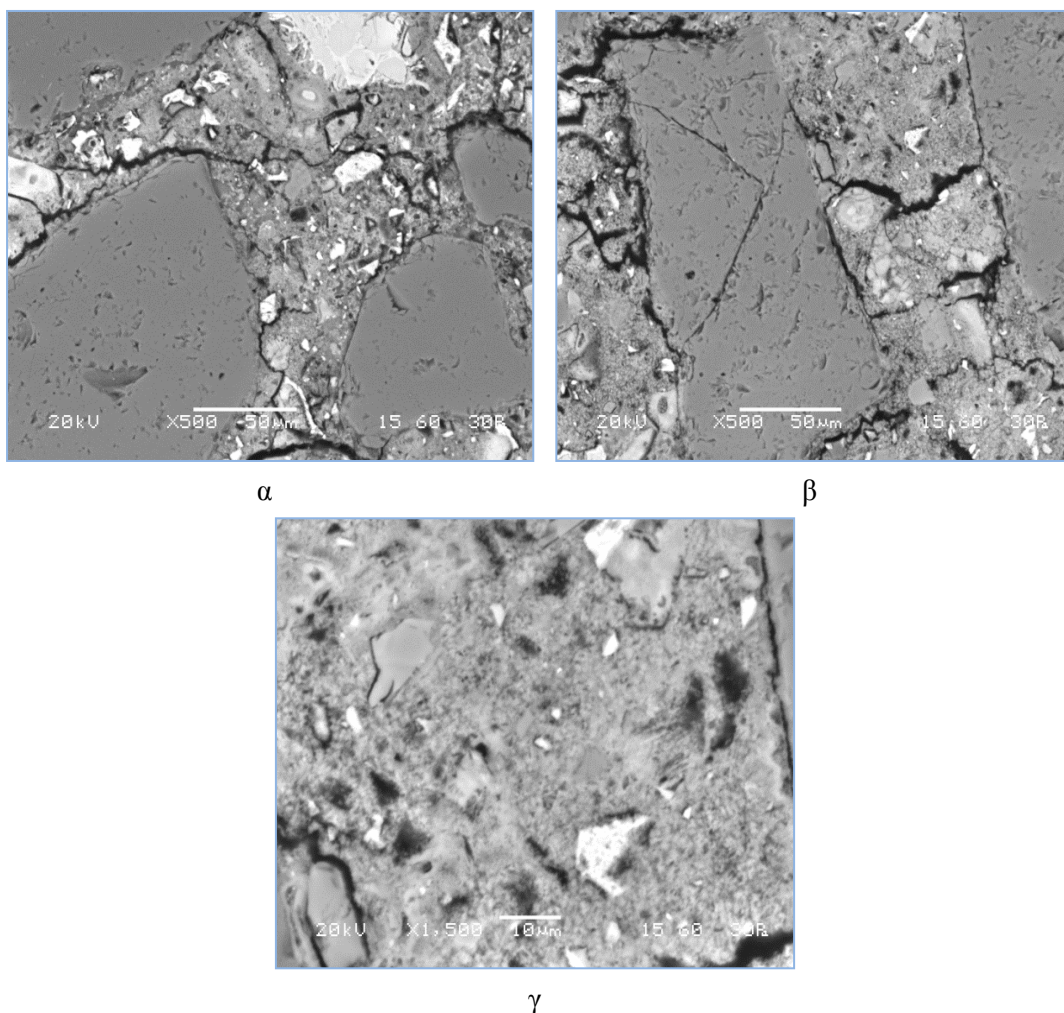
Σχήμα 5-64: Εικόνες SEM κονιαμάτων PPC μετά την περίοδο ωρίμανσης (25°C)



Σχήμα 5-65: Φωτογραφία κονιαμάτος PPC μετά την περίοδο ωρίμανσης με μικροανάλυση

Στο Σχήμα 5-65 παρουσιάζεται χαρακτηριστική περιοχή του κονιάματος με μικροανάλυση στα σημεία 1 και 2. Η μικροανάλυση στο σημείο 1 φανερώνει λόγο Ca/Si να είναι 2/1 με αρκετή ποσότητα Al και Si. Πρόκειται μάλλον για άνυδρο κόκκο μηλαϊκής γής. Η μικροανάλυση στο σημείο 2 είναι χαρακτηριστική της ενυδατωμένης πάστας CSH με λόγο Ca/Si περίπου 1/1.

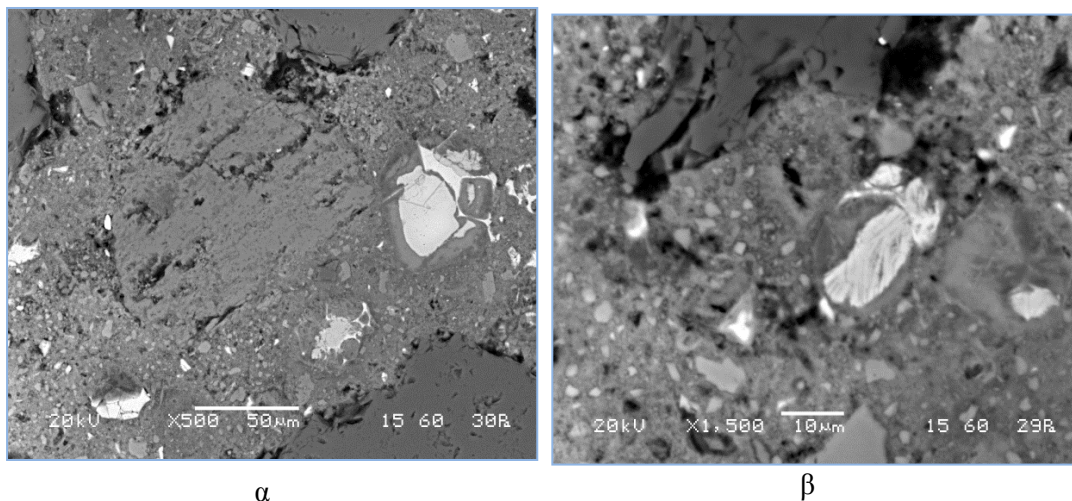
Στις εικόνες 5-66-α και 5-66-β παρατηρείται μεταβολή στη δομή του δείγματος με την εμφάνιση ρωγμών (επιδείνωση συνεκτικότητας) μεταξύ αδρανούς και ένυδρων φάσεων (πάστας) αλλά και στο ίδιο το αδρανές. Επίσης, το πορώδες παρουσιάζεται αυξημένο όπως μαρτυρά και η εικόνα 5-66-γ.



Σχήμα 5-66: Εικόνες SEM κονιαμάτων PPC μετά τη θερμική κατεργασία στους 600°C

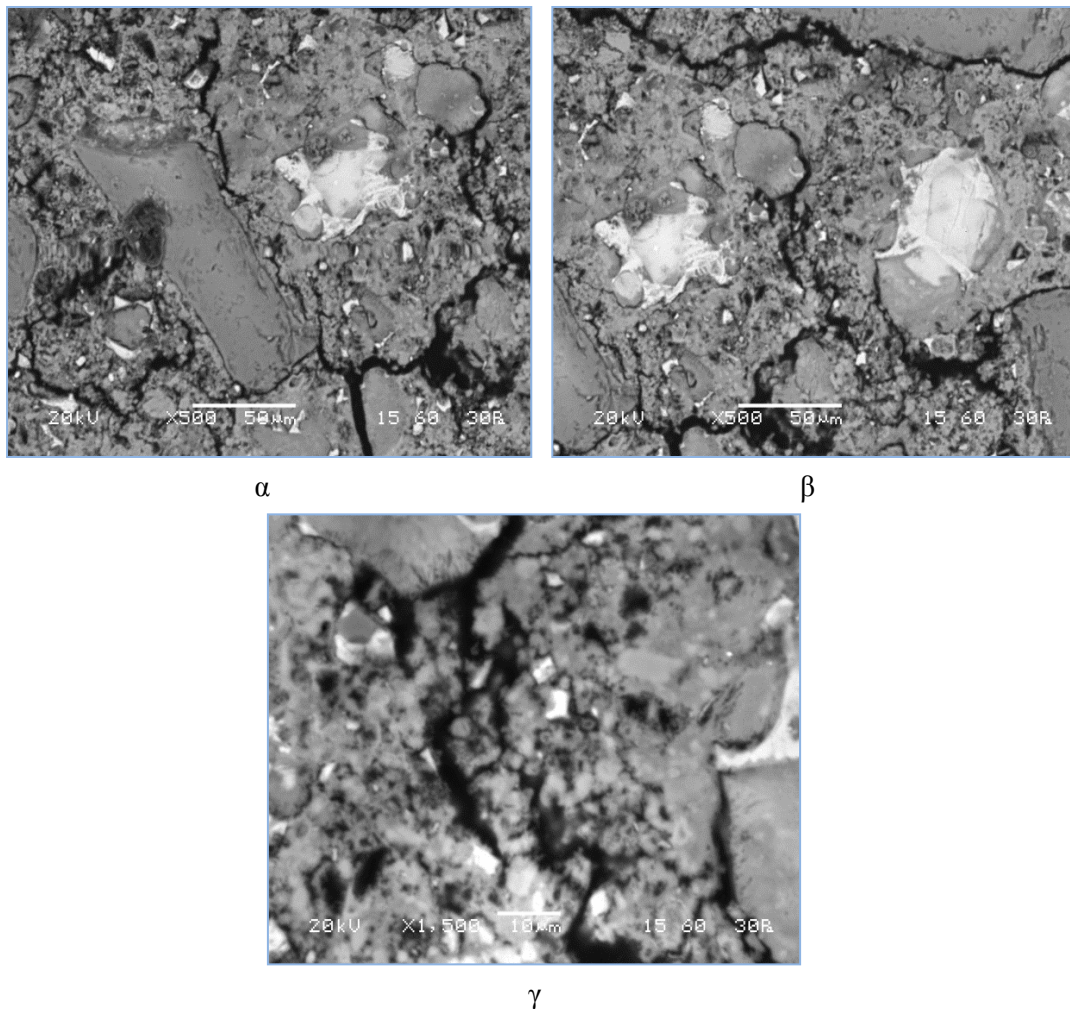
Κονίαμα με ασβεστόλιθο (PLC)

Στο Σχήμα 5-67 απεικονίζεται το κονίαμα ασβεστολιθικού τσιμέντου με πυριτική άμμο πριν υποβληθεί σε θερμική κατεργασία. Εμφανίζονται οι μεγάλοι κόκκοι πυριτικού αδρανούς, η πάστα που τους περιβάλλει καθώς και οι λευκοί κόκκοι που αντιστοιχούν στον ασβεστόλιθο.



Σχήμα 5-67: Εικόνες SEM κονιαμάτων PLC μετά την περίοδο ωρίμανσης (25°C)

Στο Σχήμα 5-68 φαίνονται φωτογραφίες από το κονίαμα PLC μετά την έψησή του στους 600°C. Οι εικόνες 5-68-α και 5-68-β απεικονίζουν μια τυπική περιοχή κονιάματος όπου συνυπάρχουν τα αδρανή με την πάστα. Όμως, είναι σαφής η απώλεια που επιδεικνύει η συνάφεια των ενυδατωμένων φάσεων με τα αδρανές, με την εμφάνιση μικρορωγμών κατά μήκος της διεπιφάνειας των αδρανών και της πάστας. Το πλήθος των πόρων του υλικού έχει αυξηθεί σημαντικά, γεγονός που έρχεται σε πλήρη συμφωνία με τις μετρήσεις που έλαβαν χώρα στα κονιάματα PLC τα οποία παρουσίασαν τις χειρότερες αντοχές και την μικρότερη ταχύτητα υπερήχων.

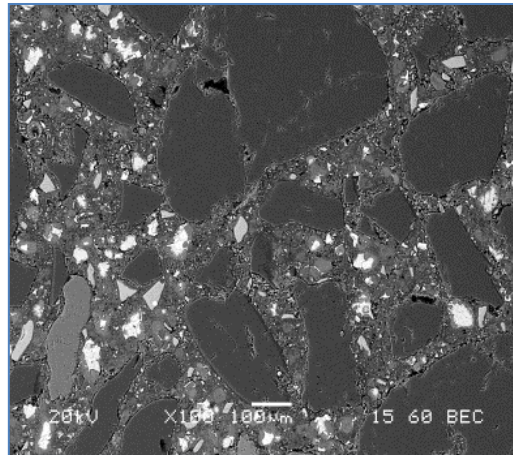


Σχήμα 5-68: Εικόνες SEM κονιαμάτων PLC μετά τη θερμική κατεργασία στους 600°C

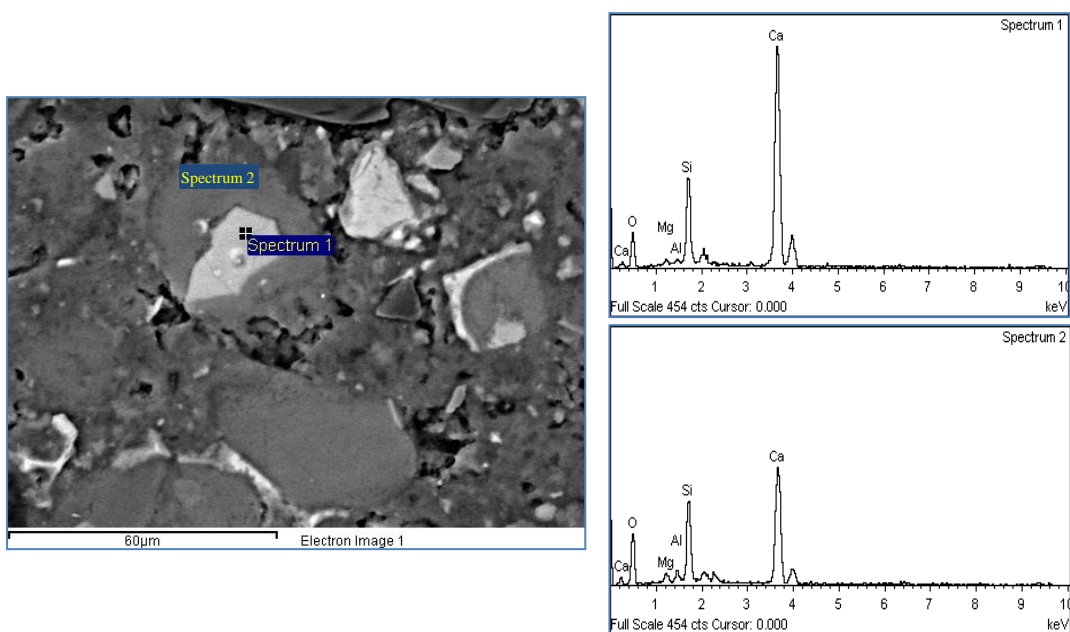
Άλλωστε, η ύπαρξη μεγαλύτερης ποσότητας $\text{Ca}(\text{OH})_2$ άρα και μεγαλύτερης απώλειας νερού λόγω διάσπασής του, συντείνει στην επιδείνωση της κατάστασης του υλικού μέχρι τους 600°C. Η φωτογραφία 5-68-γ παρουσιάζει σε μεγαλύτερη μεγέθυνση τις μικρορωγμές και τους πόρους του δείγματος. Επίσης, η φωτογραφία 5-68-γ αποτυπώνει κλειστούς πόρους που έχουν ενωθεί εξαιτίας της ανάπτυξης μικρορωγμών στο δείγμα.

Κονιάμα με σκωρία υψικαμίνων (PSC)

Στο Σχήμα 5-69 που ακολουθεί παρατίθεται εικόνα του κονιάματος με σκωρία υψικαμίνων (PSC_S) μετά την περίοδο ωρίμανσης στους 25°C. Η εικόνα αποτελεί τυπικό παράδειγμα κονιάματος. Έτσι, παρατηρούνται οι κόκκοι αδρανούς (σκούρο γκρι), άνυδροι κόκκοι (λευκές περιοχές) καθώς και περιοχές ενυδατωμένων φάσεων.

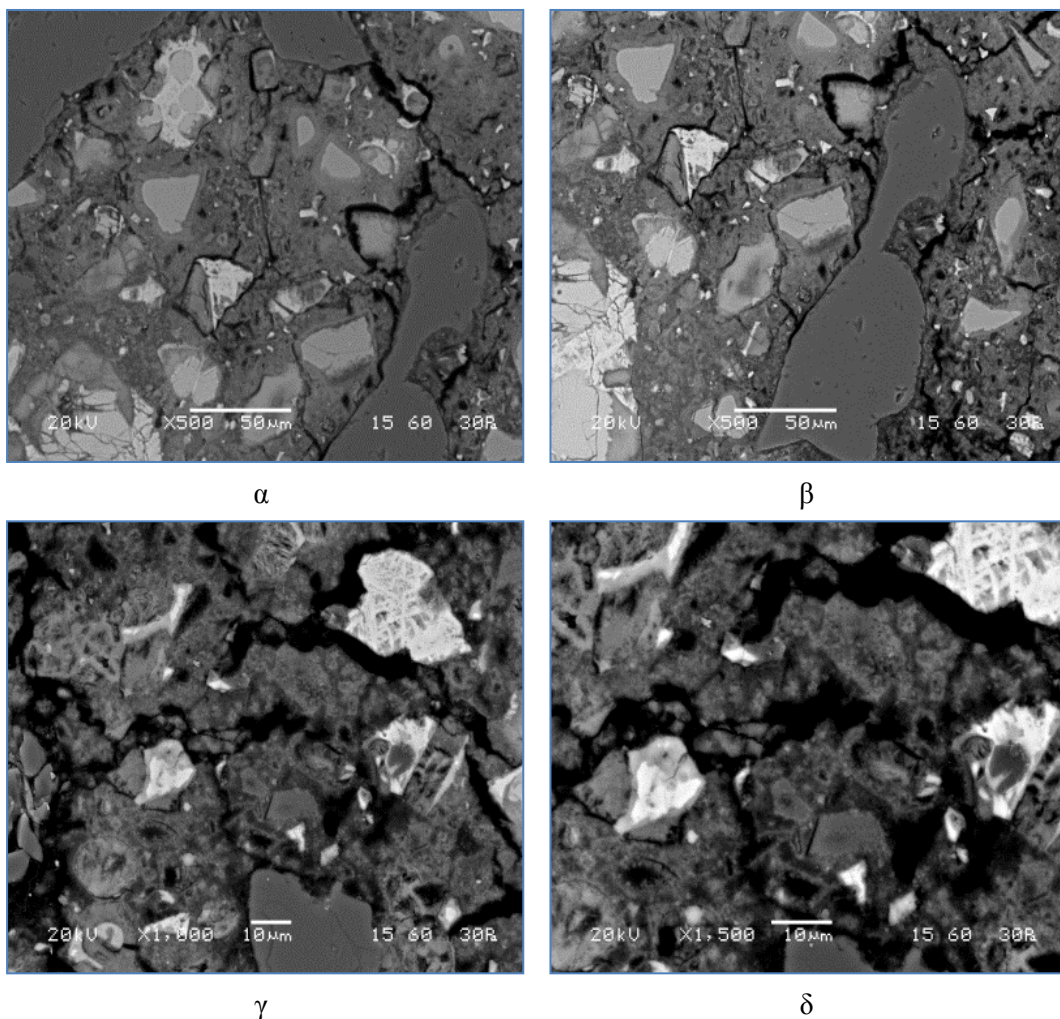


Σχήμα 5-69: Εικόνα SEM κονιαμάτων PSC μετά την περίοδο ωρίμανσης (25°C)



Σχήμα 5-70: Εικόνα κονιάματος PSC μετά την περίοδο ωρίμανσης με μικροανάλυση

Στο Σχήμα 5-70 εμφανίζεται η μικροανάλυση σε δύο χαρακτηριστικές περιοχές του δείγματος. Το σημείο 1 αντιστοιχεί σε άνυδρο κόκκο με αναλογία Ca/Si περίπου 2, που πρόκειται μάλλον για κόκκο βελίτη ο οποίος ενυδατώνεται αργά. Ο κόκκος περιβάλλεται από ενυδατωμένη φάση στην οποία η αναλογία Ca/Si έχει μειωθεί σε 1.



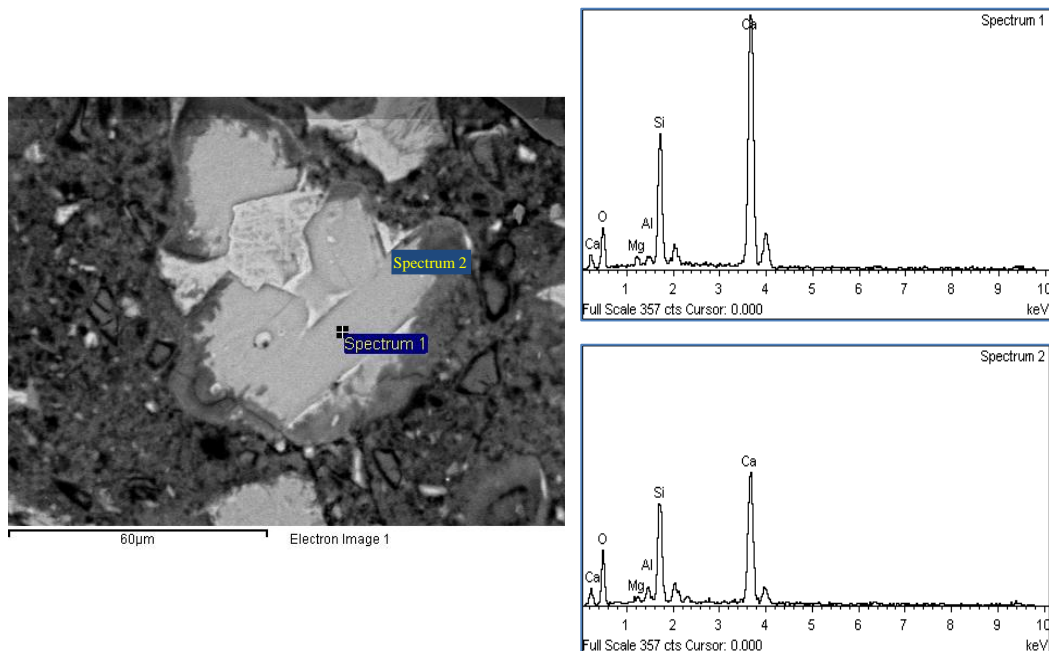
Σχήμα 5-71: Εικόνες SEM κονιαμάτων PSC μετά τη θερμική κατεργασία στους 600°C

Στο Σχήμα 5-71 παρουσιάζονται οι εικόνες σε δείγματα κονιαμάτων μετά τη θερμική κατεργασία τους στους 600°C. Σε αυτές απεικονίζεται η αύξηση του πορώδους (περισσότερες μαύρες περιοχές) συγκρινόμενη με το Σχήμα 5-69,

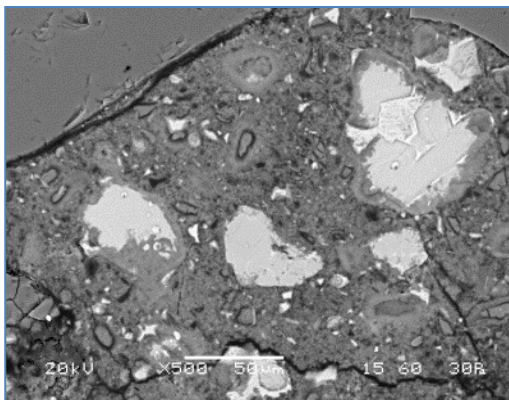
καθώς και η επιδείνωση της συνάφειας πάστας και αδρανούς μαζί με την εμφάνιση μικρορωγμών στην πάστα. Η εικόνα 5-71-γ απεικονίζει ευκρινέστερα την απώλεια της συνάφειας μεταξύ πάστας και αδρανούς και την δημιουργία ρωγμών στις ενυδατωμένες φάσεις αλλά και στο αδρανές εξαιτίας της κρυσταλλικής μετατροπής από α σε β -quartz. Ιδιαίτερα, η εικόνα 5-71-δ αποτυπώνει την ραγδαία αύξηση του μέγεθους των πόρων της πάστας και τον κατακερματισμό του συνδετικού υλικού.

Κονίαμα με μετακαολίνη (PMC)

Στα Σχήματα 5-73 και 5-74 παρουσιάζονται φωτογραφίες του δείγματος με μετακαολίνη στις θερμοκρασίες 25 και 600°C, αντίστοιχα. Στην εικόνα 5-72 φαίνονται άνυδρες περιοχές (Ca/Si περίπου 2) που περιβάλλονται από ενυδατωμένες φάσεις (Ca/Si περίπου 1). Από τις εικόνες 5-73-α και 5-74-α είναι φανερή η αύξηση του πορώδους με την αύξηση της θερμοκρασίας (μαύρες περιοχές) και η αλλοίωση της σύνδεσης πάστας και αδρανούς.



Σχήμα 5-72: Αναλύσεις SEM κονιάματος με μετακαολίνη μετά την περίοδο ωρίμανσης

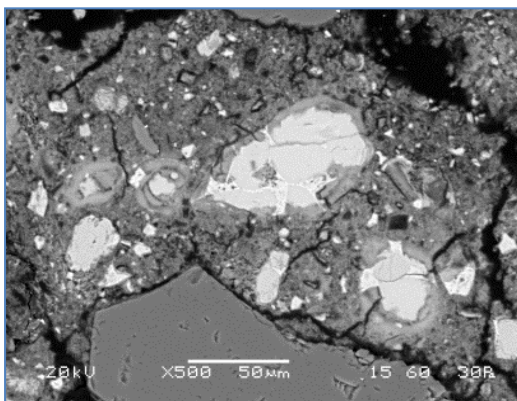


α

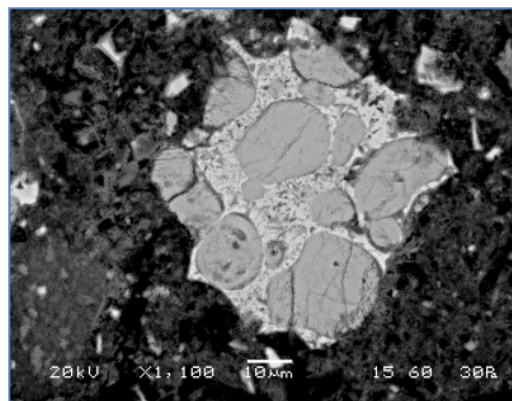


β

Σχήμα 5-73: Αναλύσεις SEM κονιαμάτων PMC μετά την περίοδο ωρίμανσης (25°C)



α



β



γ

Σχήμα 5-74: Εικόνες SEM κονιαμάτων PMC μετά τη θερμική κατεργασία στους 600°C

Στις εικόνες 5-74-α έως και 5-74-γ παρουσιάζεται η κατάσταση του δείγματος με μετακαολίνη μετά από θερμική επεξεργασία στους 600°C. Είναι εμφανής η αύξηση του πορώδους και η καταστροφή της συνάφειας πάστας-αδρανούς.

5.3.6 Συμπεράσματα

Γενικά, τα δοκίμια κονιαμάτων με πυριτική άμμο παρουσιάζουν καλύτερη συμπεριφορά από τις αντίστοιχες πάστες. Όπως είναι αναμενόμενο, η συνολική απώλεια βάρους στα κονιάματα αυτά είναι πολύ μικρότερη από την απώλεια βάρους των αντίστοιχων παστών (~5.5% έναντι ~22%) εξαιτίας της μικρής συμμετοχής του τσιμέντου στη σύνθεση των κονιαμάτων. Αυτό βελτιώνει την εικόνα και την συνεκτικότητα των δοκιμίων κονιαμάτων. Όπως και στην περίπτωση των κονιαμάτων με ασβεστολιθική άμμο, η εμφάνιση των ρωγμών δεν είναι ανάλογη της απώλειας βάρους. Μέχρι τη θερμοκρασία των 400°C, παρόλο που τα δείγματα έχουν ήδη παρουσιάσει τη μισή της συνολικής απώλειας βάρους, δεν παρατηρήθηκε εμφάνιση ρωγμών. Οι ρωγμές αρχίζουν να εμφανίζονται μετά τους 600°C σε όλα τα δείγματα εκτός αυτών με ιπτάμενη τέφρα και μετακαολίνη.

Ο σχηματισμός μικρορωγμών συμβαίνει ταχύτερα στα κονιάματα από ότι στις πάστες, ειδικά σε χαμηλές θερμοκρασίες έψησης. Ωστόσο, τα δοκίμια κονιαμάτων διατηρούνται σε καλύτερη κατάσταση, από τα αντίστοιχα δοκίμια των παστών, στην ίδια θερμοκρασία έψησης. Αυτό οφείλεται στη διεπιφάνεια αδρανών-πάστας η οποία ευνοεί τη δημιουργία μικρορωγμών αλλά συγχρόνως εμποδίζει την ανάπτυξή τους. Έτσι διατηρείται η εξωτερική συνεκτικότητα των δοκιμίων και περιορίζεται η πτώση των αντοχών. Ωστόσο στους 600°C το α-quartz μετατρέπεται σε β-quartz γεγονός που συνοδεύεται από την εμφάνιση ρωγμών και στο σώμα των αδρανών. Αυτό έχει ως αποτέλεσμα την μείωση των αντοχών και την εμφάνιση εξωτερικών ρωγμών στα δοκίμια. Παρόλα αυτά τα δοκίμια, πλην του δείγματος με ασβεστόλιθο, διατηρούν το 39-47%, των αρχικών τους αντοχών.

Γενικά, η προσθήκη ποζολανικών κύριων συστατικών βελτιώνει την θερμική ανθεκτικότητα των δοκιμίων. Την καλύτερη συμπεριφορά παρουσιάζει το δοκίμιο με μετακαολίνη και ιπτάμενη τέφρα ενώ τη χειρότερη το δοκίμιο με το ασβεστολιθικό τσιμέντο.

6 Συμπεράσματα

- ✚ Οι φυσικοχημικές μεταβολές κατά τη θερμική κατεργασία παστών συνθέτων τσιμέντων, εξαρτώνται άμεσα από τον τύπο των άλλων κύριων συστατικών που έχουν προστεθεί στο τσιμέντο Portland.
- ✚ Κατά το στάδιο της απομάκρυνσης του χημικά συνδεδεμένου νερού (100°C - 600°C), καταγράφεται σημαντική απώλεια βάρους, αύξηση του πορώδους και δημιουργία μικρορωγμών. Οι διαφοροποιήσεις στη συμπεριφορά των δειγμάτων οφείλονται στην ποζολανική δράση των προσθέτων και στις διαφορές της στοιχειομετρίας και της δομής των προϊόντων ενυδάτωσης.
- ✚ Σε υψηλότερες θερμοκρασίες καταγράφεται σχηματισμός νέων ανύδρων φάσεων, το είδος των οποίων εξαρτάται από τη χημική σύσταση των προσθέτων. Ο σχηματισμός και η ανάπτυξη των νέων φάσεων κλείνει τους πόρους και τις εσωτερικές μικρορωγμές με αποτέλεσμα να βελτιώνεται η συνεκτικότητα των δοκιμίων. Το είδος των φάσεων που σχηματίζεται καθορίζεται από το είδος του προστιθέμενου κύριου συστατικού. Ο γελενίτης ($\text{Ca}_2\text{Al}_2\text{SiO}_7$) είναι η κύρια φάση στα δείγματα με μετακαολίνη ο οποίος έχει υψηλό ποσοστό SiO_2 και Al_2O_3 .
- ✚ Η μεγαλύτερη απώλεια βάρους στις πάστες των συνθέτων τσιμέντων καταγράφεται μέχρι τους 600°C αλλά η μεγαλύτερη φθορά παρατηρείται μετά τους 600°C και σχετίζεται με την υψηλή περιεκτικότητα σε ελεύθερο CaO το οποίο μετατρέπεται σε $\text{Ca}(\text{OH})_2$ κατά τη διάρκεια της ψύξης.
- ✚ Τα τσιμέντα που περιέχουν ποζολανικά υλικά, παρουσιάζουν γενικά καλύτερη συνεκτικότητα μετά τη θερμική κατεργασία. Την καλύτερη συμπεριφορά παρουσιάζει το τσιμέντο με μετακαολίνη, ενώ τη χειρότερη το ασβεστολιθικό.
- ✚ Γενικά, τα δοκίμια κονιαμάτων παρουσιάζουν καλύτερη συμπεριφορά από τις αντίστοιχες πάστες. Η απώλεια βάρους μέχρι τους 600°C στα κονιάματα είναι πολύ μικρότερη από την απώλεια βάρους των αντίστοιχων παστών εξαιτίας της μικρής συμμετοχής του τσιμέντου στη σύνθεση των κονιαμάτων. Αυτό βελτιώνει την εικόνα και την συνεκτικότητα των δοκιμίων κονιαμάτων.
- ✚ Η διεπιφάνεια πάστας - αδρανών ευνοεί το σχηματισμό μικρορωγμών κατά την αφυδροξυλίωση των προϊόντων ενυδάτωσης, αλλά συγχρόνως δρα ως

φράγμα στην ανάπτυξή τους, με αποτέλεσμα τα κονιάματα να παρουσιάζουν καλύτερη συνεκτικότητα, συγκρινόμενα με τις αντίστοιχες πάστες

- ✚ Τα κονιάματα με ασβεστολιθικά αδρανή παρουσιάζουν πλήρη κατάρρευση μετά τους 800°C, εξαιτίας της διάσπασης του ασβεστολίθου. Τα κονιάματα με πυριτικά αδρανή παρουσιάζουν πτώση των αντοχών και μειωμένη συνεκτικότητα μετά τους 600°C εξαιτίας της μετατροπής του α-quartz σε β-quartz.
- ✚ Η κύρια αιτία της φθοράς των παστών και των κονιαμάτων είναι η μετατροπή του CaO σε Ca(OH)₂ που προκαλεί διόγκωση και ρωγμάτωση των δοκιμίων. Έτσι η φθορά δεν είναι άμεσο αποτέλεσμα των υψηλών θερμοκρασιών αλλά συντελείται κυρίως κατά την ψύξη των δοκιμίων.
- ✚ Η προσθήκη ποζολανικών κύριων συστατικών βελτιώνει την ανθεκτικότητα των κονιαμάτων. Ανεξάρτητα από το είδος των αδρανών, τα δοκίμια με ποζολανικά υλικά διατηρούν το 38-47% των αρχικών τους αντοχών στους 600°C. Την καλύτερη συμπεριφορά παρουσιάζει το τσιμέντο με μετακαολίνη, ενώ τη χειρότερη το ασβεστολιθικό.

Βιβλιογραφία

- [1] ΕΛΟΤ EN 197-1, “Τσιμέντο –Μέρος 1 : Σύνθεση, προδιαγραφές και κριτήρια συμμόρφωσης για τα κοινά τσιμέντα,” Αθήνα, 2000.
- [2] H. F. W. Taylor, *Cement Chemistry*, 2nd ed. 2004.
- [3] Σ Τσίμας and Σ Τσιβιλής, *Επιστήμη και Τεχνολογία Τσιμέντου*. Αθήνα: ΕΜΠ, 2004.
- [4] EN 206-1, “Concrete - Part 1: Specification, performance, production and conformity,” pp. 1–72, 2000.
- [5] P. Hawkins, P. Tennis, and R. Detwiler, *The Use of Limestone in Portland Cement : A State-of-the-Art Review*. .
- [6] G. Kakali, S. Tsivilis, E. Aggeli, and M. Bati, “Hydration products of C3A, C3S and Portland cement in the presence of CaCO₃,” *Cement and Concrete Research*, vol. 30, no. 7, pp. 1073–1077, 2000.
- [7] H. P, *Lea’s Chemistry of Cement and Concrete*, 4th ed. John Wiley & sons, 1997.
- [8] Σ. Τσίμας, “Δομικά Υλικά (Τσιμέντο-Ασβέστης-Σκυρόδεμα-Κονιάματα),” 2001.
- [9] P. Bamonte, P. G. Gambarova, and P. Meda, “Today’s concretes exposed to fire-test results and sectional analysis,” *Structural Concrete*, vol. 9, no. 1, pp. 19–29, 2008.
- [10] J. G. Sanjayan and L. Stocks, “Spalling of high strength silica fume concrete in fire,” *ACI Materials Journal*, vol. 90, no. 2, pp. 170–173, 1993.
- [11] Z. P. Bazant, “Analysis of pore pressure, thermal stresses and fracture in rapidly heated concrete,” *International Workshop on Fire Performance of High Strength Concrete, Gaithersburg (Md): NIST Special, Publication*, vol. 919, pp. 155–164, 1997.
- [12] L. T. Phan and N. J. Carino, “Fire performance of high strength concrete: Research needs,” *International Workshop on Fire Performance of High-Strength Concrete, NIST, Gaithersburg, MD, February 13-14, 1997*.

- [13] T. Z. Harmathy, “Fire safety design in concrete,” *Essex: Longman Scientific and Technical*, 1993.
- [14] Z. Pan, J. G. Sanjayan, and D. L. Y. Kong, “Effect of aggregate size on spalling of geopolymer and Portland cement concretes subjected to elevated temperatures,” *Construction and Building Materials*, vol. 36, pp. 365–372, Nov. 2012.
- [15] S. J. Choi, S.-H. Kim, S.-J. Lee, R. Won, and J.-P. Won, “Mix proportion of eco-friendly fireproof high-strength concrete,” *Construction and Building Materials*, vol. 38, no. x, pp. 181–187, Jan. 2013.
- [16] G.-F. Peng, W.-W. Yang, J. Zhao, Y.-F. Liu, S.-H. Bian, and L.-H. Zhao, “Explosive spalling and residual mechanical properties of fiber-toughened high-performance concrete subjected to high temperatures,” *Cement and Concrete Research*, vol. Volume 36, no. Issue 4, pp. 723–727.
- [17] P. Kalifa, G. Chénéb, and C. Gallé, “High-temperature behaviour of HPC with polypropylene fibres: From spalling to microstructure,” *Cement and Concrete Research*, vol. 31, no. 10, pp. 1487–1499.
- [18] H. Ingason and A. Lönnermark, “Recent Achievements Regarding Measuring of Time-Heat and Time-Temperature Development in Tunnels,” *Safe & Reliable Tunnels. Innovative European Achievements*, pp. 87–96, 2004.
- [19] D. Mai, “Cement-based mineral-containing passive fire protection for underground structures,” in *Fourth International Symposium on sprayed concrete*, 2002.
- [20] M. . Gibbs, P. Soyka, and D. Conneely, “Good Practice Guidance and Uncertainty Management in National Greenhouse Gas Inventories,” 2001.
- [21] “Korea Institute of Energy Technology Evaluation and Planning (KIETEP), CO2 minimum cement manufacturing using slag,” 2010.
- [22] United Nations Framework Convention on Climate Change (UNFCCC), “Strategy for Post Kyoto Protocol Agreement,” 2009.

- [23] G. A. Khoury, “Effect of fire on concrete and concrete structures,” *Progress in Structural Engineering and Materials*, vol. 2, pp. 429–447, 2000.
- [24] Ş. Yazıcı, G. İ. Sezer, and H. Şengül, “The effect of high temperature on the compressive strength of mortars,” *Construction and Building Materials*, vol. 35, pp. 97–100, Oct. 2012.
- [25] C. Karakurt and İ. B. Topçu, “Effect of blended cements with natural zeolite and industrial by-products on rebar corrosion and high temperature resistance of concrete,” *Construction and Building Materials*, vol. 35, pp. 906–911, Oct. 2012.
- [26] Q. Zeng, K. Li, T. Fen-Chong, and P. Dangla, “Effect of porosity on thermal expansion coefficient of cement pastes and mortars,” *Construction and Building Materials*, vol. 28, no. 1, pp. 468–475, Mar. 2012.
- [27] A. Mendes, J. G. Sanjayan, W. P. Gates, and F. Collins, “The influence of water absorption and porosity on the deterioration of cement paste and concrete exposed to elevated temperatures, as in a fire event,” *Cement and Concrete Composites*, vol. 34, no. 9, pp. 1067–1074, Oct. 2012.
- [28] W. P. S. Dias, G. A. Khoury, and P. J. E. Sullivan, “Mechanical Properties of Hardened Cement Paste Exposed to Temperatures up to 700 C (1292 F),” *Materials Journal*, vol. 87, no. 2, pp. 160–166, 1990.
- [29] A. Petzold and M. Rohrs, *Concrete for High Temperatures* [. Elsevier Science Ltd, 1970, p. 232.
- [30] A. Mendes, J. Sanjayan, and F. Collins, “Phase transformations and mechanical strength of OPC/Slag pastes submitted to high temperatures,” *Materials and Structures*, vol. 41, no. 2, pp. 345–350, 2008.
- [31] G.-F. Peng and Z.-S. Huang, “Change in microstructure of hardened cement paste subjected to elevated temperatures,” *Construction and Building Materials*, vol. 22, no. 4, pp. 593–599, Apr. 2008.

- [32] M. Fall and S. S. Samb, “Effect of high temperature on strength and microstructural properties of cemented paste backfill,” *Fire Safety Journal*, vol. 44, no. 4, pp. 642–651, May 2009.
- [33] S. K. Handoo, S. Agarwal, and S. K. Agarwal, “Physicochemical, mineralogical, and morphological characteristics of concrete exposed to elevated temperatures,” *Cement and Concrete Research*, vol. 32, no. 7, pp. 1009–1018, Jul. 2002.
- [34] L. Alarcon-Ruiz, G. Platret, E. Massieu, and A. Ehrlacher, “The use of thermal analysis in assessing the effect of temperature on a cement paste,” *Cement and Concrete Research*, vol. 35, no. 3, pp. 609–613, Mar. 2005.
- [35] Q. Zhou and F. P. Glasser, “Thermal stability and decomposition mechanisms of ettringite at $<120^{\circ}\text{C}$,” *Cement and Concrete Research*, vol. 31, no. 9, pp. 1333–1339, Sep. 2001.
- [36] E. Nonnet, N. Lequeux, and P. Boch, “Elastic properties of high alumina cement castables from room temperature to 1600°C ,” *Journal of the European Ceramic Society*, vol. 19, no. 8, pp. 1575–1583, Jun. 1999.
- [37] G. A. Khoury, “Compressive strength of concrete at high temperatures: a reassessment,” *Magazine of Concrete Research*, vol. 44, no. 161, pp. 291–309, 1992.
- [38] R. K. Ibrahim, R. Hamid, and M. R. Taha, “Fire resistance of high-volume fly ash mortars with nanosilica addition,” *Construction and Building Materials*, vol. 36, pp. 779–786, Nov. 2012.
- [39] N. Yüzer, F. Aköz, and L. D. Öztürk, “Compressive strength-color change relation in mortars at high temperature,” *Cement and Concrete Research*, vol. 31, pp. 1803–1807, 2001.
- [40] B. Georgali and P. E. Tsakiridis, “Microstructure of fire-damaged concrete. A case study,” *Cement and Concrete Composites*, vol. 27, no. 2, pp. 255–259, Feb. 2005.

- [41] J.-M. Mechling, A. Lecomte, and C. Diliberto, "Relation between cement composition and compressive strength of pure pastes," *Cement and Concrete Composites*, vol. 31, no. 4, pp. 255–262, Apr. 2009.
- [42] M. Li, C. Qian, and W. Sun, "Mechanical properties of high-strength concrete after fire," *Cement and Concrete Research*, vol. 34, no. 6, pp. 1001–1005, Jun. 2004.
- [43] K. D. Hertz, "Limits of spalling of fire-exposed concrete," *Fire Safety Journal*, vol. 38, no. 2, pp. 103–116, Mar. 2003.
- [44] Z. Shui, R. Zhang, W. Chen, and D. Xuan, "Effects of mineral admixtures on the thermal expansion properties of hardened cement paste," *Construction and Building Materials*, vol. 24, no. 9, pp. 1761–1767, Sep. 2010.
- [45] H. Y. Wang, "The effects of elevated temperature on cement paste containing GGBFS," *Cement and Concrete Composites*, vol. 30, no. 10, pp. 992–999, Nov. 2008.
- [46] O. Arioz, "Effects of elevated temperatures on properties of concrete," *Fire Safety Journal*, vol. 42, pp. 516–522, 2007.
- [47] W. M. Lin, T. D. Lin, and L. J. Powers, "Microstructures of fire damaged concrete," *ACI Materials Journal*, vol. 93, pp. 199–205, 1996.
- [48] M. S. Morsy, Y. a. Al-Salloum, H. Abbas, and S. H. Alsayed, "Behavior of blended cement mortars containing nano-metakaolin at elevated temperatures," *Construction and Building Materials*, vol. 35, pp. 900–905, Oct. 2012.
- [49] S. Aydın and B. Baradan, "Effect of pumice and fly ash incorporation on high temperature resistance of cement based mortars," *Cement and Concrete Research*, vol. 37, no. 6, pp. 988–995, Jun. 2007.
- [50] A. M. Rashad and S. R. Zeedan, "A preliminary study of blended pastes of cement and quartz powder under the effect of elevated temperature," *Construction and Building Materials*, vol. 29, pp. 672–681, Apr. 2012.
- [51] M. a. Abd-El.Aziz, S. Abd.El.Aleem, and M. Heikal, "Physico-chemical and mechanical characteristics of pozzolanic cement pastes and mortars hydrated

at different curing temperatures,” *Construction and Building Materials*, vol. 26, no. 1, pp. 310–316, Jan. 2012.

[52] M. J. McCarthy and R. K. Dhir, “Development of high volume fly ash cements for use in concrete construction,” *Fuel*, vol. 84, no. 11, pp. 1423–1432, 2005.

[53] C.-S. Poon, S. Azhar, M. Anson, and Y.-L. Wong, “Performance of metakaolin concrete at elevated temperatures,” *Cement and Concrete Composites*, vol. 25, no. 1, pp. 83–89, Jan. 2003.

[54] X. Y. Y. L. Wong, C. S. Poon, and M. Anson, “Impact of high temperature on PFA concrete,” *Cement and Concrete Research*, vol. 31, no. 7, pp. 1065–1073, 2001.

[55] Y. Xu, Y. L. Wong, C. S. Poon, and M. Anson, “Influence of PFA on cracking of concrete and cement paste after exposure to high temperatures,” *Cement and Concrete Research*, vol. 33, no. 12, pp. 2009–2016, 2003.

[56] R. Demirboğa, “Thermal conductivity and compressive strength of concrete incorporation with mineral admixtures,” *Building and Environment*, vol. 42, no. 7, pp. 2467–2471, Jul. 2007.

[57] F. Massazza, “Pozzolanic Cements,” *Cement & Concrete Composites*, vol. 15, no. 1993, pp. 185–214, 1994.

[58] H. E. H. Seleem, A. M. Rashad, and T. Elsokary, “Effect of elevated temperature on physico-mechanical properties of blended cement concrete,” *Construction and Building Materials*, vol. 25, no. 2, pp. 1009–1017, Feb. 2011.

[59] C.-S. Poon, S. Azhar, M. Anson, and Y.-L. Wong, “Comparison of the strength and durability performance of normal- and high-strength pozzolanic concretes at elevated temperatures,” *Cement and Concrete Research*, vol. 31, no. 9, pp. 1291–1300, Sep. 2001.

[60] M. S. Morsy, A. F. Galal, and S. A. Abo-El-Enein, “Effect of Temperature on Phase Composition and Microstructure of Artificial Pozzolana-Cement Pastes

Containing Burnt Kaolinite Clay,” *Cement and Concrete Research*, vol. 28, no. 8, pp. 1157–1163, 1998.

[61] H. Lindgreen, M. Geiker, H. Kroyer, N. Springer, and J. Skibsted, “Microstructure engineering of Portland cement pastes and mortars through addition of ultrafine layer silicates,” *Cement & Concrete Composites*, vol. 30, pp. 686–699, 2008.

[62] M. Heikal, “Effect of temperature on the physico-mechanical and mineralogical properties of Homra pozzolanic cement pastes,” *Cement and Concrete Research*, vol. 30, no. 11, pp. 1835–1839, Nov. 2000.

[63] A. M. Neville, “Properties of concrete Fourth and Final Edition.”

[64] Z. Xing, A.-L. Beaucour, R. Hebert, A. Noumowe, and B. Ledesert, “Influence of the nature of aggregates on the behaviour of concrete subjected to elevated temperature,” *Cement and Concrete Research*, vol. 41, no. 4, pp. 392–402, Apr. 2011.

[65] I. N. Erik, “Background Documents to EN 1992-1-2 Eurocode 2 : Design of concrete structures – Part 1-2 : General rules – Structural fire design,” no. May 2003, 2004.

[66] D. Matesov and B. Surendra, “Factors affecting the resistance of cementitious materials at high temperatures and medium [0] heating rates,” pp. 455–469, 2006.

[67] E. Annerel and L. Taerwe, “Revealing the temperature history in concrete after fire exposure by microscopic analysis,” *Cement and Concrete Research*, vol. 39, no. 12, pp. 1239–1249, Dec. 2009.

[68] a. Savva, P. Manita, and K. K. Sideris, “Influence of elevated temperatures on the mechanical properties of blended cement concretes prepared with limestone and siliceous aggregates,” *Cement and Concrete Composites*, vol. 27, no. 2, pp. 239–248, Feb. 2005.

- [69] I. Janotka and T. Nürnbergerová, “Effect of temperature on structural quality of the cement paste and high-strength concrete with silica fume,” *Nuclear Engineering and Design*, vol. 235, no. 17–19, pp. 2019–2032, Aug. 2005.
- [70] K. Sakr and E. El –Hakim, “Effect of high temperature or fire on heavy weight concrete properties,” *Cement and Concrete Research*, vol. 35/3, pp. 590–596, 2005.
- [71] I. Papayianni and T. Valiasis, “Heat deformations of fly ash concrete. Cement and Concrete Composites,” *Cement and Concrete Composites*, vol. 27/2, pp. 249–254, 2005.
- [72] V. K. R. Kodur, T. C. Wang, and F. P. Cheng, “Predicting the fire resistance behavior of high strength concrete columns,” *Cement and Concrete Composites*, vol. 26, pp. 141–153, 2004.
- [73] R. Felicetti and P. G. Gambarova, “Effects of high temperature on the residual compressive strength of high strength siliceous concretes,” *ACI Materials Journal*, vol. 95, pp. 395–406, 1998.
- [74] V. Vydra, F. Vodak, O. Kapickova, and H. S., “Effect of temperature on porosity of concrete for nuclear-safety structures,” *Cement and Concrete Research*, vol. 31, pp. 1023–1026, 2001.
- [75] C. Alonso, C. Andrade, M. Castellone, and G. A. Khoury, “CISM Workshop on Effect of Heat on Concrete, Udine,” 2003.
- [76] G. A. Khoury and C. E. Majorana, “CISM Workshop on Effect of Heat on Concrete, Udine,” 2003.
- [77] S. Y. N. Chan, X. Luo, and W. Sun, “Effect of high temperature and cooling regimes on the compressive strength and pore properties of high performance concrete,” *Construction and Building Materials*, vol. 14, pp. 261–266, 2000.
- [78] B. Zhang, N. Bicanic, C. J. Pearce, and D. V. Philips, “Relationship between brittleness and moisture loss of concrete exposed to high temperatures,” *Cement and Concrete Research*, vol. 32, no. 3, pp. 363–371, 2002.

- [79] L. Min, Q. ChunXiang, and S. Wei, “Mechanical properties of high – strength concrete after fire,” *Cement and Concrete Research*, vol. 34, no. 6, pp. 1001–1005, 2004.
- [80] R. H. Haddad and L. G. Shannis, “Post – fire behavior of bond between high strength pozzolanic concrete and reinforcing steel,” *Construction and Building Materials*, vol. 18, pp. 425–435, 2004.
- [81] W. Nechnech, F. Meftah, and J. M. Reynouard, “An elasto–plastic damage model for plain concrete subjected to high temperatures,” *Engineering Structures*, vol. 24, pp. 597–611, 2002.
- [82] J. Ghojel, “Experimental and analytical technique for estimating interface thermal conductance in composite structural elements under simulated fire conditions,” *Experimental Thermal and Fluid Science*, vol. 28, pp. 347–354, 2004.
- [83] ΕΛΟΤ, “EN 196-1,” 2005.
- [84] “Συλλογική έκδοση Εργαστηρίου Ανόργανης και Αναλυτικής Χημείας, Φυσικές Μέθοδοι Ανάλυσης – Εργαστηριακές Ασκήσεις, ΕΜΠ,” *Αθήνα*, 2009.
- [85] I. Odler, “The BET-specific surface area of hydrated Portland cement and related materials,” *Cement and Concrete Research*, vol. 33, no. 12, pp. 2049–2056, Dec. 2003.
- [86] H. M. Jennings and J. J. Thomas, “A discussion of the paper ‘The BET-specific surface area of hydrated Portland cement and related materials’ by Ivan Odler,” *Cement and Concrete Research*, vol. 34, no. 10, pp. 1959–1960, Oct. 2004.
- [87] R. L. Rarick, J. J. Thomas, B. J. Christensen, and H. M. Jennings, “Deterioration of the Nitrogen BET Surface Area of Dried Cement Paste with Storage Time,” vol. 7355, no. 95, pp. 0–3.
- [88] “Hydraulic cement pastes: their structure and properties : proceedings of a conference held at Tapton Hall, University of Sheffield.”
- [89] K. S. W. Sing, D. H. Everett, R. A. W. Haul, L. Moscou, R. A. Pierotti, J. Rouquerol, and T. Siemieniewska, “International Union of Pure Commission on

Colloid and Surface Chemistry Including Catalysis * Reporting Physisorption Data for Gas / Solid Systems with Special Reference to the Determination of Surface Area and Porosity,” vol. 57, no. 4, pp. 603–619, 1985.

[90] W. Ranke, “Adsorption and desorption,” vol. 4, no. 1991, 2008.

[91] J. Kaufmann, R. Loser, and A. Leemann, “Analysis of cement-bonded materials by multi-cycle mercury intrusion and nitrogen sorption.,” *Journal of colloid and interface science*, vol. 336, no. 2, pp. 730–7, Aug. 2009.

[92] Q. Zhang, G. Ye, and E. Koenders, “Investigation of the structure of heated Portland cement paste by using various techniques,” *Construction and Building Materials*, vol. 38, pp. 1040–1050, Jan. 2013.

[93] R. S. Mikhail and S. A. Abo-El-Enein, “Studies on Water and Nitrogen Adsorption on Hardened Cement Pastes I Development of Surface in Low Porosity Pastes, Department of Chemistry , Faculty of Science , Ain Shams University Abbassia , Cairo , Egypt Commu,” vol. 2, pp. 401–414, 1972.

[94] R. L. Day, B. K. Marsh, and C. C. D. Pomeroy, “(Communicated by C.D. Pomeroy) (Received Aug. 4, 1987),” vol. 18, no. c, pp. 63–73, 1988.

[95] J. C. Groen, L. a. . Peffer, and J. Pérez-Ramírez, “Pore size determination in modified micro- and mesoporous materials. Pitfalls and limitations in gas adsorption data analysis,” *Microporous and Mesoporous Materials*, vol. 60, no. 1–3, pp. 1–17, Jun. 2003.

[96] R. Tišlova, A. Kozłowska, R. Kozłowski, and D. Hughes, “Porosity and specific surface area of Roman cement pastes,” *Cement and Concrete Research*, vol. 39, no. 10, pp. 950–956, Oct. 2009.

ΒΑΣΙΛΕΙΟΣ Κ. ΜΠΕΝΕΚΗΣ

ΠΡΟΣΩΠΙΚΑ ΣΤΟΙΧΕΙΑ

ΗΜΕΡΟΜΗΝΙΑ ΓΕΝΝΗΣΗΣ: 20 / 06/ 1977
ΟΙΚΟΓΕΝΕΙΑΚΗ ΚΑΤΑΣΤΑΣΗ: Άγαμος
ΤΑΧΥΔΡΟΜΙΚΗ ΔΙΕΥΘΥΝΣΗ: Λυσάνδρου 12
Κ. Ηλιούπολη
Τ.Κ.: 163 41 Αθήνα
ΤΗΛΕΦΩΝΑ: Οικ.: 2109924199
Κιν.: 6947534904
ΗΛΕΚΤΡΟΝΙΚΗ ΔΙΕΥΘΥΝΣΗ: vbenek@teemail.gr

ΣΠΟΥΔΕΣ

2003 - 2013: Εκπόνηση Διδακτορικής Διατριβής, Τμήμα Χημικών Μηχανικών, Εθνικό Μετσόβιο Πολυτεχνείο (Ε.Μ.Π.).

Θέμα Διατριβής: Επίδραση των κύριων συστατικών σύνθετων τσιμεντών στη συμπεριφορά τους σε υψηλές θερμοκρασίες

24/07/2002: Πτυχίο, Τμήμα Χημικών Μηχανικών, Ε.Μ.Π..
Βαθμός: **Καλώς (6.89/10)**

ΕΠΑΓΓΕΛΜΑΤΙΚΗ ΕΜΠΕΙΡΙΑ

01/10/2010 - 31/04/2011: «Έρευνα και ανάπτυξη σύνθετων τσιμεντών με μονωτικές ιδιότητες». Πανεπιστήμιο του Λιχτενστάιν, Σχολή Αρχιτεκτόνων
Ε.Υ: Καθ. D. Schwarz

1/11/2006 - 15/1/2007: «Χαρακτηρισμός, εργαστηριακές δοκιμές και αξιολόγηση υλικών του τομέα της δόμησης». Πρόγραμμα ΠΛΑΙΣΙΟ, Αρ. Προγράμματος: 62196100.
Ε.Υ.: Καθ. Σ. Τσιβιλής

1/06/2003 - 31/05/2006: «Ανθεκτικότητα σκυροδέματος σε μεταβαλλόμενες θερμοκρασίες 10 - 90°C. Εφαρμογή σκυροδέματος στην κατασκευή δεξαμενών νερού για αποθήκευση θερμικής ενέργειας». Αρ. Προγράμματος: 62166800.
Χρηματοδότηση: ΕΚΕΦΕ «ΔΗΜΟΚΡΙΤΟΣ», Ε.Υ.: Καθ. Σ. Τσιβιλής

11/07/2001 - 10/08/2001: Ασκούμενος φοιτητής στο Πολυτεχνείο της Κωνσταντινούπολης (I.T.U.) με θέμα την επεξεργασία τουρκικών πετρωμάτων και ειδικότερα κυανίτη και χρωμίτη (Kyanite and Chromite).

ΔΗΜΟΣΙΕΥΣΕΙΣ

Διεθνή Περιοδικά

1. G. Kakali, V. Benekis, O. Leventi, S. Tsvivilis, Behaviour of blended cement pastes at elevated temperature, Chemical Industry and Chemical Engineering Quarterly, 12, 2 (2006) 133-136.

Διεθνή Συνέδρια

1. G. Kakali, S. Tsvivilis, V. Benekis, Rietveld structure refinement of clinker compounds, Proc. of IMA 2001 - International Conference on Instrumental Methods of Analysis, Ioannina, Greece, (2001) 222.

2. G. Kakali, V. Benekis, O. Leventi, S. Tsvivilis, Behaviour of blended cement pastes at elevated temperature, 1st South East European Congress of Chemical Engineering SEECChE 1, Belgrade, Serbia and Montenegro, (2005), 257.

3. S. Tsvivilis, A. Skaropoulou, M. Fliska, O. Manouka, V. Benekis, Use of concrete tanks for seasonal thermal storage: Behavior of cement mortars cured in water at temperatures 20-80oC, The Sixth International Symposium on Cement & Concrete, CANMET/ACI International Symposium on Concrete Technology for Sustainable Development (6thiscc), Xi'an, P.R. China, (2006), V. II, 1188-1192

4. G. Kakali, S. Tsvivilis, V. Benekis, R. Leventi, The effect of elevated temperatures on the composition and structure of blended cement pastes and mortars, The Sixth International Symposium on Cement & Concrete, CANMET/ACI International Symposium on Concrete Technology for Sustainable Development (6thiscc), Xi'an, P.R. China, (2006), V. I, 465-471.

Πανελλήνια Συνέδρια

1. A. Σκαροπούλου, Μ. Φλίσκα, Ο. Μανούκα, Β. Μπενέκης, Σ. Τσιβιλής, Διερεύνηση της συμπεριφοράς κονιαμάτων τσιμέντου σε νερό θερμοκρασίας 20-80oC, 4ο Πανελλήνιο Συνέδριο Κεραμικών, (2005) σελίδες 7.

2. Σ. Τσιβιλής, Μ. Φλίσκα, Ο. Μανούκα, Β. Μπενέκης, Α. Σκαροπούλου, Ανθεκτικότητα κονιαμάτων τσιμέντου σε νερό θερμοκρασίας 20-80oC, 15ο Συνέδριο Σκυροδέματος, Αλεξανδρούπολη, Τόμος Γ', (2006) 702-710.

3. Β. Μπενέκης, Ο. Λεβέντη, Σ. Τσιβιλής, Γ. Κακάλη, Φυσικοχημικές μετατροπές παστών συνθέτων τσιμέντων σε υψηλές θερμοκρασίες, 6ο Πανελλήνιο Επιστημονικό Συνέδριο Χημικής Μηχανικής, Αθήνα, Τόμος Α, (2007), 489-492.

4. Α. Σκαροπούλου, Μ. Φλίσκα, Ο. Μανούκα, Β. Μπενέκης, Σ. Τσιβιλής, Διερεύνηση της ανθεκτικότητας κονιαμάτων τσιμέντου σε νερό θερμοκρασίας 20-80οC, 6ο Πανελλήνιο Επιστημονικό Συνέδριο Χημικής Μηχανικής, Αθήνα, Τόμος Α, (2007), 373-376.

ΣΥΝΕΠΙΚΟΥΡΙΑ ΔΙΠΛΩΜΑΤΙΚΩΝ ΕΡΓΑΣΙΩΝ

06/2007 - 02/2008: Πτυχιακή εργασία: Νέζης Π.: «Φυσικοχημικές Μεταβολές κατά τη Θέρμανση Κονιαμάτων Σύνθετων Τσιμέντων», Επιβλέπων καθηγητής Γ. Κακάλη, Τομέας χημικών επιστημών, ΕΜΠ.

06/2005 - 11/2005: Μεταπτυχιακή εργασία: Λεβέντη Ο.: «Ανθεκτικότητα σκυροδέματος σε θερμική καταπόνηση. Συμπεριφορά παστών σύνθετων τσιμέντων Portland σε υψηλές θερμοκρασίες», Επιβλέπων καθηγητής Γ. Κακάλη, Τομέας χημικών επιστημών, ΕΜΠ.

ΔΙΔΑΚΤΙΚΗ ΕΜΠΕΙΡΙΑ

10/2003 - 10/2006: Διδασκαλία και διεξαγωγή των εργαστηριακών ασκήσεων των μαθημάτων:

- «Προχωρημένη Ανόργανη Χημεία» του 7^{ου} εξαμήνου της σχολής Χημικών Μηχανικών Ε.Μ.Π.
- «Φυσικές Μέθοδοι Ανάλυσης» του 5^{ου} εξαμήνου της σχολής Χημικών Μηχανικών Ε.Μ.Π.
- «Διαδικασίες Υψηλών Θερμοκρασιών» του 8^{ου} εξαμήνου της σχολής Χημικών Μηχανικών Ε.Μ.Π.

ΥΠΟΤΡΟΦΙΕΣ - ΒΡΑΒΕΙΑ

01/10/2010 - 31/04/2011: Υποτροφία διάρκειας 7 μηνών με χρηματοδότηση από την ΕΕΑ FM (European Economical Area Financial Mechanism), με σκοπό την εκπόνηση ερευνητικής μελέτης. Η έρευνα έλαβε χώρα στο Τμήμα Αρχιτεκτονικής του Πανεπιστημίου του Λιχτενστάιν.

26/10/2005 - 25/10/2006: Υποτροφία για την ενίσχυση της εκπόνησης της διδακτορικής διατριβής. Απόφαση Πρυτανικού Συμβουλίου του Ε.Μ.Π. (Απόφ. Γ.Σ. 29/11/2006).

2006, 2007: Απονομή **Θωμαΐδιου Βραβείου** για τη δημοσίευση εργασιών σε έγκριτα επιστημονικά περιοδικά και σε πρακτικά Επιστημονικού Συνεδρίου με σύστημα κριτών.

ΕΙΔΙΚΑ ΣΤΟΙΧΕΙΑ

- **15/11/2003:** Μέλος του Τεχνικού Επιμελητηρίου της Ελλάδος.
Αριθμός Μητρώου: **96301**
- **Α.Φ.Μ.: 062115748**

ΣΕΜΙΝΑΡΙΑ

24/02/2004 - 30/09/2004 : «Στελέχη Ανάπτυξης Επικοινωνιακών Συστημάτων και Δικτύων – Μηχανικός Δικτύων»
Φορέας: Κ.Ε.Κ. Ανάλυσις
Διάρκεια Ωρών : 850

ΓΝΩΣΕΙΣ ΣΕ Η/Υ

Βεβαίωση παρακολούθησης (Αρ. Πρωτ. 1055) των μαθημάτων Πληροφορικής και χειρισμού Η/Υ:

- Μαθηματικά Ι (Γραμμική Άλγεβρα – Συναρτήσεις μίας Μεταβλητής)
- Προγραμματισμός Η/Υ
- Μαθηματικά ΙVB Αριθμητική Ανάλυση
- Ρύθμιση Διεργασιών και Συστημάτων

Εξειδικευμένα προγράμματα: Minitab, SuperPro, Gambit, ASPEN, FullProf (XRD Rietveld Refinement)

ΞΕΝΕΣ ΓΛΩΣΣΕΣ

- **Αγγλικά:** Πολύ Καλά
- **Ρωσικά:** Πτυχίο μέσου επιπέδου (Сертификат «Русский язык – Пороговый уровень»)

ΠΡΟΣΩΠΙΚΑ ΕΝΔΙΑΦΕΡΟΝΤΑ

- Ενασχόληση με τη μουσική και συμμετοχή σε μουσικές ομάδες
- Ενασχόληση με τη φωτογραφία (μέλος Κινηματογραφικής και Φωτογραφικής Λέσχης Ε.Μ.Π. κατά το ακαδημαϊκό έτος 1998 – 1999)