

2

ΤΣΙΜΕΝΤΟ

ΠΑΡΑΓΩΓΗ – ΙΔΙΟΤΗΤΕΣ – ΕΝΥΔΑΤΩΣΗ

1. ΠΑΡΑΓΩΓΗ ΤΣΙΜΕΝΤΟΥ ΠΟΡΤΛΑΝΤ

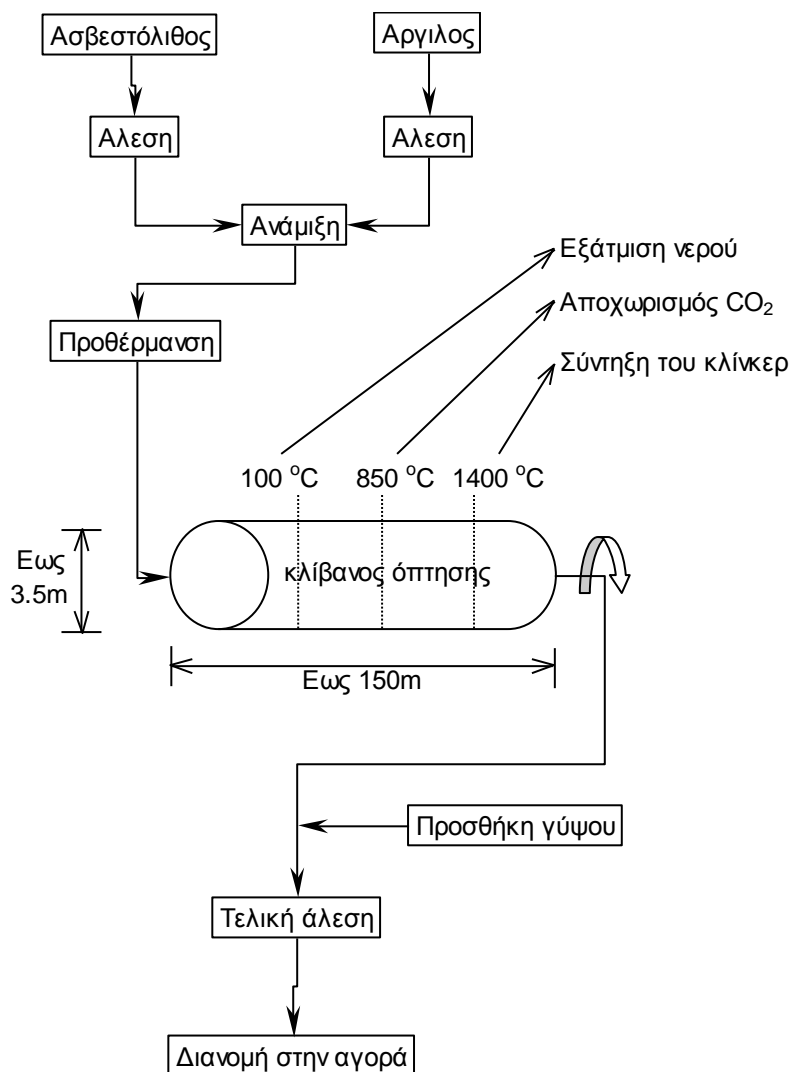
Το τσιμέντο είναι βιομηχανικό προϊόν το οποίο παρασκευάζεται από πρώτες ύλες που βρίσκονται σε αφθονία στη φύση, κυρίως ασβεστόλιθο και άργιλο (αργιλοπυριτικό υλικό). Τα υλικά αυτά θραύονται και αναμιγνύονται σε κατάλληλες αναλογίες μαζί με μικρές ποσότητες άλλων υλικών (π.χ. σιδηροπυρίτες, σχίστες κ.α. που προστίθενται για να βελτιώσουν τη χημική σύνθεση του μίγματος) και το μίγμα (που ονομάζεται "φαρίνα") εισάγεται σε περιστροφικό κλίβανο (διαμέτρου συνήθως 3,5 - 6 m και μήκους 100 - 180 m). Στον κλίβανο το μίγμα υφίσταται κατάλληλη όπτηση μέχρι 1400 - 1600 °C (Σχ.1) και εξάγεται υπό μορφή γκριζοπράσινων κόκκων διαμέτρου λίγων cm (6-50 mm συνήθως). Το προϊόν αυτό όπτησης ονομάζεται διεθνώς κλίνκερ (clinker) και αποτελεί ένα από τα κύρια συστατικά των τσιμέντων Portland. Το κλίνκερ αλέθεται σε ένσφαιρους μύλους μέχρι να γίνει πολύ λεπτή σκόνη με ειδική επιφάνεια που συνήθως κυμαίνεται ανάλογα με τον τύπο του τσιμέντου από 2600 cm²/gr έως 5000 cm²/gr. Κατά την άλεση προστίθεται γύψος σε μικρές ποσότητες για να ελεγχθεί η ταχύτητα πήξης και η κονία που προκύπτει ονομάζεται "τσιμέντο πόρτλαντ" (τύπος CEM I).

Η παραγωγή του τσιμέντου είναι μία πολύπλοκη διαδικασία, η οποία λόγω της φύσεως των πρώτων υλών αλλά και των χημικών αντιδράσεων που λαμβάνουν χώρα κατά τη διάρκειά της, απαιτεί συνεχή και λεπτομερή έλεγχο. Τα σύγχρονα εργοστάσια είναι εξοπλισμένα με συστήματα αυτοματισμού και ελέγχου σε όλες τις φάσεις της παραγωγής, ώστε να εξασφαλίζουν την σταθερότητα και ομοιομορφία της παραγωγής.

Ανάλογα με τη μέθοδο παραγωγής του ομογενοποιημένου μίγματος των πρώτων υλών (φαρίνα) που εισάγονται στον κλίβανο όπτησης, η παραγωγή του τσιμέντου διακρίνεται σε δύο μεθόδους: την υγρή και την ξηρή μέθοδο.

Στην υγρή μέθοδο συνήθως κάθε επιμέρους πρώτη ύλη μετασχηματίζεται σε πολτό με την προσθήκη νερού και η ανάμιξη γίνεται με ανάμιξη των διαφόρων πολτών. Το τελικό μίγμα εισάγεται στον κλίβανο υπό μορφή πολτού αλλά απαιτείται κατανάλωση μεγάλων ποσοτήτων θερμότητας για την εξάτμιση του νερού γεγονός, που καθιστά τη μέθοδο σήμερα αντιοικονομική σε σχέση με την ξηρή μέθοδο κατά την οποία η ανάμιξη των πρώτων υλών γίνεται σε ξηρή κατάσταση.

Το καύσιμο υλικό για τον κλίβανο όπτησης ήταν το πετρέλαιο αλλά μετά τις πετρελαϊκές κρίσεις οι περισσότερες βιομηχανίες χρησιμοποιούν σήμερα λειοτριβημένο άνθρακα, ορισμένες φυσικό αέριο και πρόσφατα retcoke (συντομογραφία του petroleum coke) που είναι κατάλοιπο της κατεργασίας του αργού πετρελαίου με τη μέθοδο cracking.



Σχ. 1: Απλοποιημένο διάγραμμα παραγωγής τσιμέντου Portland (CEM I).

2. ΤΥΠΟΙ ΤΣΙΜΕΝΤΟΥ ΠΟΡΤΛΑΝΤ – ΑΠΑΙΤΗΣΕΙΣ ΠΡΟΤΥΠΩΝ

Σύμφωνα με το πρότυπο ΕΛΟΤ/EN 197-1, το τσιμέντο είναι μία υδραυλική συνδετική ύλη, δηλαδή ένα λεπτότατα αλεσμένο ανόργανο υλικό, το οποίο όταν αναμειχθεί με νερό, σχηματίζει ένα πολτό που πήζει και σκληραίνει διαμέσου αντιδράσεων και μηχανισμών ενυδάτωσης και το οποίο, μετά τη σκλήρυνση διατηρεί την αντοχή και τη σταθερότητά του ακόμη και μέσα στο νερό.

Τα τσιμέντα που συμμορφώνονται με το πρότυπο EN 197-1 ονομάζονται CEM τσιμέντα. Το τσιμέντο αυτό, όταν αναμειχθεί στις κατάλληλες αναλογίες με αδρανή υλικά και νερό, πρέπει να παράγει σκυρόδεμα ή κονίαμα το οποίο να είναι ικανό να:

- διατηρεί το εργάσιμό του για επαρκές χρονικό διάστημα (απαραίτητη προϋπόθεση για να μπορεί να διαστρωθεί και να συμπυκνωθεί)
- επιτυγχάνει καθορισμένα επίπεδα αντοχής μετά από ορισμένα χρονικά διαστήματα μετά την ανάμιξή του με νερό
- έχει μακρόχρονη σταθερότητα όγκου

Η σκλήρυνση του τσιμέντου CEM οφείλεται κυρίως στην ενυδάτωση των ασβεστοπυριτικών ενώσεων αλλά και άλλες χημικές ενώσεις μπορούν να συμμετέχουν στον μηχανισμό σκλήρυνσης, όπως π.χ. αργιλικές ενώσεις. Το άθροισμα των ποσοτήτων του δραστικού¹ οξειδίου του ασβεστίου (CaO) και του δραστικού οξειδίου¹ του πυριτίου (SiO₂) πρέπει να είναι το 50 % της μάζας του τσιμέντου προκειμένου να χαρακτηριστεί αυτό ως τσιμέντο CEM. Οι περιεκτικότητες αυτές πρέπει να προσδιορίζονται σύμφωνα με το Πρότυπο ΕΛΟΤ/EN 196-2.

Τα τσιμέντα CEM αποτελούνται από διαφορετικά υλικά τα οποία όμως έχουν πλήρως ομογενοποιηθεί χάρις στις μεθόδους παραγωγής που χρησιμοποιούνται. Τα συστατικά των τσιμέντων διακρίνονται (ΕΛΟΤ/EN 197-1) σε **κύρια και δευτερεύοντα συστατικά** όταν η αναλογία τους κατά μάζα στο άθροισμα των υλικών (κύριων και δευτερευόντων) είναι μεγαλύτερη του 5 % και μικρότερη του 5 % αντίστοιχα. (Το Πρότυπο ΕΛΟΤ/EN 197-1 περιέχει τις απαιτήσεις και το Πρότυπο 196 περιέχει τις δοκιμές που πρέπει να γίνονται για τα υλικά αυτά).

Σύμφωνα με τον ορισμό αυτό (EN 197-1) **τα κύρια συστατικά** είναι:

1. **Κλίνκερ (Κ):** Είναι το προϊόν της επίτηξης ενός καθορισμένου μίγματος πρώτων υλών και περιέχει CaO, SiO₂, Al₂O₃, Fe₂O₃ και μικρές ποσότητες άλλων υλικών. Το μίγμα των πρώτων υλών προσάγεται στον κλίβανο ομογενοποιημένο ανάλογα με το χρησιμοποιούμενο από τη βιομηχανική μονάδα σύστημα, υπό μορφή ξηρού αλεσμένου υλικού ή πολτού ή λάσπης. Η σύσταση κ.μ. του κλίνκερ πρέπει να είναι κατά τα 2/3 από ασβεστοπυριτικές ενώσεις (3CaO.SiO₂ και 2CaOSiO₂) και το υπόλοιπο από φάσεις του κλίνκερ που περιέχουν αργίλιο, σίδηρο και άλλες ενώσεις. Ο λόγος των μαζών CaO/SiO₂ πρέπει να είναι μεγαλύτερος του 2, η δε περιεκτικότητα σε οξείδιο του μαγνησίου (MgO) δεν πρέπει να υπερβαίνει το 5 % κ.μ. .
2. **Ποζολανικά υλικά (P,Q):** (Φυσική P, φυσική ψημένη Q) Είναι φυσικές ουσίες με πυριτική ή αργιλοπυριτική ή με συνδυασμό των δύο, σύνθεση. Με την παρουσία νερού τα ποζολανικά υλικά, όταν είναι λεπτοαλεσμένα, αντιδρούν με διαλυμένο

¹ Δραστικό οξείδιο του ασβεστίου είναι το κλάσμα εκείνο το οποίο κάτω από κανονικές συνθήκες σκλήρυνσης μπορεί να σχηματίσει ενυδατωμένες ασβεστοπυριτικές ή ενυδατωμένες ασβεσταργιλικές ενώσεις. Δραστικό διοξείδιο του πυριτίου είναι το κλάσμα εκείνο το οποίο είναι διαλυτό ύστερα από κατεργασία με υδροχλωρικό οξύ (HCl) και ζέον διάλυμα υδροξειδίου του καλίου (KOH)

υδροξειδίου του ασβεστίου ($\text{Ca}(\text{OH})_2$) σε κανονική θερμοκρασία περιβάλλοντος και σχηματίζουν ασβεστοπυριτικές και ασβεσταργλικές ενώσεις, οι οποίες είναι παρεμφερείς με αυτές που σχηματίζονται κατά τη σκλήρυνση υδραυλικών υλικών και αναπτύσσουν αντοχή. Αποτελούνται κυρίως από διοξείδιο του πυριτίου (SiO_2) και από οξείδιο του αργιλίου (Al_2O_3). Τα ποζολανικά υλικά, πριν από την χρήση τους στην παραγωγή του τσιμέντου, πρέπει να προετοιμάζονται σωστά, δηλαδή να επιλέγονται, να ομογενοποιούνται, να ξηραίνονται ή να υφίστανται θερμική επεξεργασία και να αλέθονται, ανάλογα με το είδος τους.

- 3. Ιπτάμενες Τέφρες (V, W) :** (Πυριτική V, Ασβεστούχος W). Είναι τα αιωρούμενα υλικά στα καυσάερια κλιβάνων που χρησιμοποιούν κονιοποιημένο άνθρακα τα οποία συλλέγονται με ηλεκτροστατική ή μηχανική μέθοδο. Τα υλικά αυτά ανάλογα με το είδος του άνθρακα που χρησιμοποιείται είναι πυριτικής ή ασβεστούχου σύνθεσης. Η απώλεια πύρωσης όπως προσδιορίζεται με το Πρότυπο ΕΛΟΤ/EN196-2 δεν πρέπει να υπερβαίνει το 5 % κ.μ. Μπορεί υπό προϋποθέσεις να επιτραπεί χρήση τέφρας με απώλεια πύρωσης μέχρι 7% αλλά θα πρέπει επιπρόσθετα αυτό να αναγράφεται στο δελτίο αποστολής του τσιμέντου και να λαμβάνεται υπόψη για την εξακρίβωση της συμβατότητας ορισμένων προσμίκτων με το τσιμέντο.

3.1 Πυριτική Ιπτάμενη Τέφρα (V) : Διακρίνεται για τα σφαιρικά σωματίδια που περιέχει τα οποία διαθέτουν ποζολανικές ιδιότητες. Η περιεκτικότητά της σε δραστικό οξείδιο του πυριτίου πρέπει να είναι μεγαλύτερη από 25 % κ.μ. και δεν πρέπει να έχει ελευθέρα άσβεστο (CaO) πάνω από 1 % διαφορετικά παρουσιάζονται προβλήματα σταθερότητας όγκου. Η ανάμιξή της με τσιμέντο ελαττώνει την απαίτηση του μίγματος σε νερό για την ίδια εργασιμότητα, χάρις κυρίως στη σφαιρικότητα των κόκκων της γεγονός που δεν συμβαίνει συνήθως με την ασβεστούχο Ι.Τ.

3.2 Ασβεστούχος Ιπτάμενη Τέφρα (W) : Είναι λεπτή κονία με υδραυλικές ή / και ποζολανικές ιδιότητες. Αποτελείται κυρίως από δραστικό οξείδιο του ασβεστίου ($\text{CaO} > 10$ % κ.μ.), οξείδιο του πυριτίου (SiO_2), και οξείδιο του αργιλίου (Al_2O_3). Αν η ασβεστούχος ΙΤ περιέχει CaO μεταξύ 10 % και 15 % κ.μ τότε θα πρέπει να περιέχει SiO_2 όχι λιγότερο από 25 %. Περιορισμοί επίσης τίθενται σε ότι αφορά την περιεκτικότητα σε θειικά (SO_3) και την σταθερότητα όγκου.

- 4. Ασβεστόλιθος (L, LL) :** Είναι λεπτοαλεσμένος ασβεστόλιθος που ικανοποιεί τις ακόλουθες απαιτήσεις:
- α. Η περιεκτικότητα σε ανθρακικό ασβέστιο (CaCO_3) > 75 % κ.μ.
 - β. Η περιεκτικότητα σε άργιλο < 1.2 g /100 g (Προσδιορίζεται με τη μέθοδο του μπλε του μεθυλενίου)
 - γ. Η περιεκτικότητα σε ολικό οργανικό άνθρακα (TOC) πρέπει να είναι για
 - LL < 0.2 % κ.μ.
 - L < 0.5 % κ.μ.

- 5. Κοκκοποιημένη σκωρία υψικαμίνου (S):** Παράγεται κατά την ταχεία ψύξη τηγμένης σκωρίας που λαμβάνεται από την τήξη σιδηρομεταλλεύματος σε υψικάμινο. Πρέπει το

άθροισμα των μαζών των περιεχομένων CaO , MgO , και SiO_2 να είναι τουλάχιστον 75 % κ.μ. και ο λόγος $[\text{CaO}+\text{MgO}]/[\text{SiO}_2] > 1$.

6. **Πυριτική παιπάλη (D):** Είναι μία τεχνητή ποζολάνη με πολύ λεπτά σωματίδια (1/10 –1/100 του μέσου κόκκου του τσιμέντου) με περιεκτικότητα σε οξειδίο του πυριτίου (SiO_2) μεγαλύτερη από 75 %, η οποία δημιουργείται κατά την παραγωγή πυριτίου και κραμάτων σιδηροπυριτίου σε κλιβάνους ηλεκτρικού τόξου.
7. **Ψημένος σχιστόλιθος (T) :** Σε κατάσταση λεπτοαλεσμένης σκόνης ο ψημένος σχιστόλιθος παρουσιάζει έντονες υδραυλικές ιδιότητες και επιπλέον ποζολανικές ιδιότητες. Κατά την διαδικασία ψησίματος του σχιστόλιθου στους 800 °C, λόγω της σύνθεσής του, δημιουργούνται φάσεις κλίνκερ κυρίως πυριτικό διασβέστιο και αργιλικό ασβέστιο. Επίσης περιέχει διοξειδίο του πυριτίου και άλλες ενώσεις με ποζολανικές ιδιότητες.

Τα κοινά τσιμέντα Πόρτλαντ ή CEM Τσιμέντα, σύμφωνα με το Πρότυπο ΕΛΟΤ EN 197-1 ανάλογα με την περιεκτικότητά τους σε κλίνκερ (διακριτικό γράμμα Α ή διακριτικό γράμμα Β) διακρίνονται στους ακόλουθους τύπους:

Τύποι Τσιμέντου

- CEM I Τσιμέντο Πόρτλαντ ($K > 95$ %)
- CEM II Τσιμέντο Πόρτλαντ-σύνθετο (K,P,Q,V,W,T,L,S,D)
A: 80 % < K < 94 %, **B: 65 % < K < 79 %**
- CEM III Σκωριοτσιμέντο (K,S)
A: 35 % < K < 65 %, **B: 20 % < K < 34 %**, **C: 5 % < K < 19 %**
- CEM IV Ποζολανικό (K,P,Q,V,W,D)
A: 65% < K < 89 %, **B: 45 % < K < 64 %**
- CEM V Σύνθετο τσιμέντο (K,S,P,Q,V)
A: 40 % < K < 64 %, **B: 20 % < K < 39 %**

Κατηγορίες αντοχής

Σύμφωνα με το ίδιο Πρότυπο (ΕΛΟΤ EN197) ορίζονται 3 βασικές κατηγορίες αντοχής:

32,5 42,5 52,5 MPa

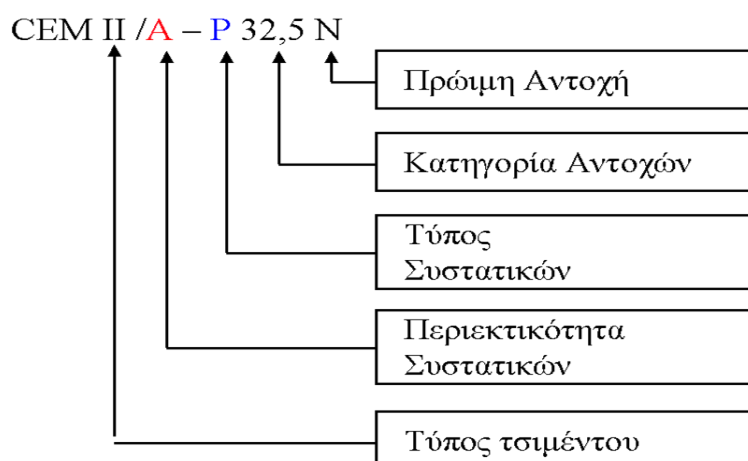
Οι τιμές αυτές είναι **χαρακτηριστικές τιμές** δηλ εξασφαλίζονται με ασφάλεια 95%.

Επιπλέον σε κάθε κατηγορία χαρακτηριστικής αντοχής εισάγονται και κατηγορίες ταχύτητας αύξησης αντοχής: κανονικής ταχύτητας **N** και αυξημένης ταχύτητας **R**, με αποτέλεσμα να δημιουργούνται συνολικά 6 κατηγορίες αντοχής (βλ Πίνακα 1).

Πίνακας 1: Μηχανικές και φυσικές απαιτήσεις για τα τσιμέντα CEM σύμφωνα με πρότυπο ΕΛΟΤ EN 197-1 (Οι αναγραφόμενες τιμές είναι χαρακτηριστικές τιμές 5 %).

Κατηγορία Αντοχής	Αντοχή σε Θλίψη [MPa]				Χρόνος αρχής πήξης [min]	Σταθερότητα όγκου (Διαστολή) [mm]
	Πρώιμη αντοχή		Τυπική αντοχή			
	2 ημέρες	7 ημέρες	28 ημέρες			
32,5 N	-	>16,0	>32,5	<52,5	>75	<10
32,5 R	>10,0	-				
42,5 N	>10,0	-	>42,5	<62,5	>60	
42,5 R	>20,0	-				
52,5 N	>20,0	-	>52,5	-	>45	
52,5 R	>30,0	-				

Σύμφωνα με τα παραπάνω ένα τσιμέντο με κύριο συστατικό, πλην του κλίνκερ, φυσική ποζολάνη (P), του οποίου η περιεκτικότητα σε κλίνκερ είναι $80 \% < K < 94 \%$ και έχει αντοχή σε 28 ημέρες > 32.5 , κανονικώς αυξανόμενη, θα συντομογραφείται CEM II /A – P 32.5 N (βλ. Σχ. 2).



Σχ. 2: Ονοματολογία τσιμέντου κατά ΕΛΟΤ EN 197-1

Από τον μεγάλο αριθμό κύριων συστατικών που μπορούν να χρησιμοποιηθούν προκύπτει και μεγάλος αριθμός, 27, τύπων τσιμέντου (στο πρότυπο EN 197 ονομάζονται «προϊόντα τσιμέντου») που μπορεί να παραχθούν σύμφωνα με το πρότυπο. Αυτό γίνεται διότι το πρότυπο προβλέπει (ενθαρρύνει) τη χρησιμοποίηση εκείνων των κύριων συστατικών πέραν του κλίνκερ που κάθε χώρα διαθέτει και έχει εμπειρία από τη χρήση τους. Με τον τρόπο αυτό επιδιώκεται η καλύτερη εκμετάλλευση των πρώτων υλών που έχει κάθε χώρα σε όφελος της οικονομίας αλλά και του περιβάλλοντος διότι εξοικονομείται κλίνκερ η παραγωγή του οποίου είναι ενεργειακόβροχος και μειώνονται οι επιβαρύνσεις του περιβάλλοντος λόγω μείωσης των εκπομπών του CO₂ ενώ ταυτόχρονα δίνεται η δυνατότητα αξιοποίησης παραπροϊόντων.

Στην Ελλάδα παράγονται συνήθως οι ακόλουθοι τύποι και κατηγορίες τσιμέντων:

- CEM I 42.5 52.5
- CEM II /A-M 42.5
- CEM II /B-M 32.5 42.5
- CEM II /A-L 42.5
- CEM IV /B 32.5

Εκτός από τα κοινά τσιμέντα Πόρτλαντ, των οποίων οι ιδιότητες και ο έλεγχος γίνονται με τα πρότυπα ΕΛΟΤ EN 197 και 196, παράγονται και διάφοροι άλλοι τύποι τσιμέντου όπως πχ τσιμέντα τοιχοποιίας (EN 413), τσιμέντα ανθεκτικά στα θειικά, τσιμέντα χαμηλής θερμοκρασίας ενυδάτωσης (EN 4216), τσιμέντα ή –ορθότερα- συνδετικές κονίες για οδοποιία (EN 13282) κ.α.

Μέχρις ότου οριστικοποιηθεί το Ευρωπαϊκό πρότυπο σχετικά με το ειδικό τσιμέντο που παρουσιάζει υψηλή ανθεκτικότητα στα θειικά (συμβολίζεται συχνά ως τσιμέντο SR) ισχύει (μόνο για την περίπτωση αυτή) ο παλαιός Ελληνικός Κανονισμός Τσιμέντου ΕΚΤ, (ΠΔ 244/1980, ΦΕΚ 69/Α/28-3-1980).

Εκτός από την αντοχή άλλα χαρακτηριστικά τα οποία πρέπει να ελέγχονται στο τσιμέντο είναι:

α. **Λεπτότητα** : Η λεπτότητα ελέγχεται κατ'αρχήν από το κόσκινο ανοίγματος 0.2mm για να διαπιστωθεί ότι δεν υπάρχουν συσσωματώματα ή ξένες ύλες και εν συνεχεία προσδιορίζεται η ειδική επιφάνεια με τη συσκευή Blaine. Η λειτουργία της συσκευής βασίζεται στη μέτρηση του χρόνου διέλευσης αέρα μέσα από ορισμένη ποσότητα τσιμέντου. Άλλη συσκευή που μετρά την ειδική επιφάνεια είναι το Turbidimeter Wagner (ASTM C115) του οποίου η λειτουργία στηρίζεται στον νόμο του Stokes κατά τον οποίο η οριακή ταχύτητα καθίζησης μιας σφαίρας μέσα σε ένα ιξώδες ρευστό είναι συνάρτηση της ακτίνας της σφαίρας, των πυκνοτήτων του υλικού της σφαίρας και του υγρού καθώς και του ιξώδους του υγρού. Η ειδική επιφάνεια μπορεί επίσης να μετρηθεί με τη μέθοδο της απορρόφησης αζώτου. Σημειώνεται ότι λόγω των διαφορετικών θεωριών και παραδοχών, στις οποίες βασίζονται οι παραπάνω μέθοδοι, οι μετρήσεις τους διαφέρουν σημαντικά και για το λόγο αυτό πρέπει να αναφέρεται πάντοτε η μέθοδος προσδιορισμού της ειδικής επιφάνειας.

Η ειδική επιφάνεια εκφράζεται σε cm^2/g και η ελάχιστη τιμή της για τα τσιμέντα πόρτλαντ είναι $2600 \text{ cm}^2 / \text{g}$ κατά τη μέθοδο Blaine, (σύμφωνα με τον παλαιό Ελληνικό Κανονισμό, ενώ το πρότυπο ΕΛΟΤ EN 197-1 δεν θέτει όρια).

Η λεπτότητα μπορεί επίσης να μετρηθεί με συσκευή ακτίνων Laser η λειτουργία της οποίας στηρίζεται στο γεγονός ότι η διάθλαση των ακτίνων laser είναι ανάλογη με το μέγεθος των κόκκων.

Η λεπτότητα αλέσεως του τσιμέντου επηρεάζει άμεσα την ταχύτητα ενυδάτωσης (και πήξης) διότι στα λεπτότερα τσιμέντα έρχεται σε επαφή με το νερό μεγαλύτερη επιφάνεια τσιμέντου. Έτσι τα μεγαλύτερης αντοχής τσιμέντα είναι συνήθως και λεπτότερα για να επιτυγχάνουν στις 28 ημέρες την απαιτούμενη αντοχή. Η συστολή κατά την πήξη επηρεάζεται από τη λεπτότητα του τσιμέντου και επομένως τα λεπτότερα τσιμέντα παρουσιάζουν μεγαλύτερο κίνδυνο μικρορηγματώσεως. Ορισμένες προδιαγραφές κατασκευής οδοστρωμάτων από σκυρόδεμα θέτουν για το λόγο αυτό άνω όρια στην λεπτότητα του τσιμέντου. Το κόστος άλεσης επιβαρύνει σημαντικά το κόστος παραγωγής του τσιμέντου.

Επίσης, θα πρέπει να αναφερθεί ότι τα λεπτότερα τσιμέντα αποκτούν το μέγιστο της αντοχής τους σε μικρότερη ηλικία, ενώ τα χονδρότερα (όπως ήταν τα τσιμέντα πριν από το 1960 περίπου) παρουσιάζουν αύξηση της αντοχής, ακόμη και σε μεγάλες ηλικίες.

Από την “τυπική” κοκκοδιαβάθμιση τσιμέντων από UK (Dewar & Anderson) που δίνεται στον Πίνακα 2 συμπεραίνεται ότι για μέγεθος κόκκου περίπου 15 μm το διερχόμενο ποσοστό είναι 50 % επομένως η μέση διάσταση κόκκων των τσιμέντων αυτών είναι 15 μm (0.015 mm). Η μέση διάσταση κόκκων είναι χρήσιμο μέγεθος για να εκτιμηθεί σύμφωνα με τις νεώτερες μεθόδους “σώρευσης υλικών” εάν η διαφορά μεγέθους κόκκων μεταξύ των στερεών που συνθέτουν το σκυρόδεμα (τσιμέντο, άλλα «τσιμεντοειδή» υλικά, άμμος, χαλίκια) είναι επαρκής για να επιτευχθεί η βέλτιστη σύνθεση δηλ. κάθε ομάδα μικρών κόκκων να εισχωρεί στα κενά που αφήνουν οι αμέσως μεγαλύτεροι κόκκοι.

Πίνακας 2 : Τυπική διαβάθμιση αγγλικών τσιμέντων

Μέγεθος κόκκου [μm]	300	125	63	32	16	8	4	2
% διερχόμενο	100	99	93	77	54	37	21	10

Η μέση διάσταση κόκκων του τσιμέντου μπορεί να εκτιμηθεί και από την ειδική επιφάνεια του τσιμέντου από την ακόλουθη σχέση [Dewar]:

$$\text{Μέση διάσταση } \delta_{\mu} = \frac{k_1}{(\Sigma \Gamma_k \cdot \text{EE})}, [\text{mm}]$$

Όπου:

$\Sigma \Gamma_k$ είναι η σχετική πυκνότητα της κονίας

EE είναι η ειδική επιφάνεια της κονίας

k είναι σταθερά εξαρτώμενη από το τσιμέντο = 14.4 ή 12.2 για αγγλικά και γερμανικά τσιμέντα αντίστοιχα.

β. **Χρόνος Πήξης.** Με τον όρο αυτό περιγράφεται το φαινόμενο της διαδοχικής μεταβολής του τσιμεντοπολτού από πλαστικό εργάσιμο υλικό σε ένα σφιχτό "μη εργάσιμο" υλικό που ακόμα δεν έχει αποκτήσει ουσιαστικά αντοχή ώστε να μπορεί να χαρακτηριστεί ως στερεό υλικό. Συμβατικά διακρίνονται δύο χρόνοι πήξης, οι οποίοι μετρώνται με τη συσκευή Vicat, σε τσιμεντοπολτό "**κανονικής**" **συνεκτικότητας** (περιεκτικότητα σε νερό του τσιμεντοπολτού για την οποία υπό τυποποιημένες συνθήκες παρατηρείται εισδοχή βελόνας ορισμένης διαμέτρου σε ορισμένο βάθος): **Η έναρξη πήξης** δηλ. ο χρόνος από την ανάμιξη με νερό για τον οποίο παρατηρείται ορισμένη εισδοχή βελόνας ορισμένης διαμέτρου και η **λήξη πήξης** για την οποία παρατηρείται ότι δεν υφίσταται εισδοχή. Για πρακτικούς λόγους ορίζεται από τους κανονισμούς ελάχιστος χρόνος έναρξης πήξης (βλ. Πίνακα 1) και δεν ορίζεται μέγιστος χρόνος λήξης πήξης (συνήθως όμως δεν υπερβαίνει τις 8 ώρες). Σημειώνεται ότι δεν ορίζονται χρόνοι έναρξης και λήξης πήξης για σκυροδέματα. Έχουν αναπτυχθεί ανάλογες συσκευές για τον προσδιορισμό αυτό, αλλά οι παράγοντες που επηρεάζουν αυτά τα μεγέθη στην πράξη είναι πολλοί και δεν μπορούν να ελεγχθούν (π.χ. θερμοκρασία σκυροδέματος, θερμοκρασία περιβάλλοντος, χημικά πρόσθετα). Για το λόγο αυτό μετρήσεις αυτού του είδους δεν έχουν μεγάλη πρακτική και ουσιαστική σημασία και αντ'αυτών γίνονται μετρήσεις της απώλειας εργασιμότητας σε συνάρτηση με το χρόνο από την έναρξη της ανάμιξης.

Κατά τη διαδικασία της πήξης είναι δυνατόν, υπό ορισμένες προϋποθέσεις, να παρατηρηθούν δύο "ανώμαλα" φαινόμενα που εμφανίζονται με ξαφνική μείωση της εργασιμότητας του τσιμεντοπολτού ("σφίξιμο" του τσιμεντοπολτού) δηλ. παρατηρείται ταχεία πήξη αμέσως μετά την ανάμιξη με το νερό, η **ψευδόπηξη** (false set) και η **ταχύπηξη** (flash set).

Η ψευδόπηξη δεν συνοδεύεται με έκλυση θερμότητας και εξαφανίζεται με επανάμιξη χωρίς ανάγκη προσθήκης νερού, ενώ αντιθέτως η ταχύπηξη συνοδεύεται με σημαντική έκλυση θερμότητας και δεν αντιμετωπίζεται με επανάμιξη χωρίς την προσθήκη νερού.

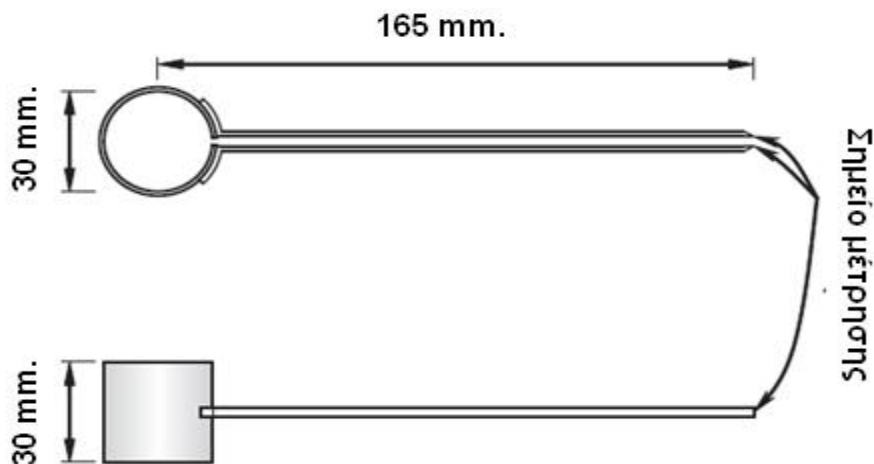
Η ψευδόπηξη αποδίδεται κυρίως σε ανάπτυξη υψηλών θερμοκρασιών κατά τη συνάλεση του κλίνκερ με γύψο αλλά και σε υπερβολική δημιουργία ετριγκίτη (θειοαργλικό ασβέστιο $3\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3\cdot 3\text{CaSO}_4\cdot 31\text{H}_2\text{O}$) σε συνδυασμό με χρήση ορισμένων επιβραδυντικών προσθέτων ή και στην ανθρακοποίηση των αλκαλίων (K_2O , Na_2O) του τσιμέντου. Το φαινόμενο δεν έχει σοβαρές συνέπειες πλην της πρακτικής δυσκολίας επανάμιξης διότι αντιμετωπίζεται χωρίς προσθήκη νερού. Η ταχύπηξη έχει πολύ σοβαρότερες συνέπειες και αποδίδεται σε μεγάλη δραστικότητα του αργλικού τριασβεστίου του τσιμέντου (C_3A) αλλά στα σύγχρονα εργοστάσια το πρόβλημα έχει εκμηδενισθεί με την ελεγχόμενη συνάλεση του κλίνκερ με γύψο. Ορισμένες περιπτώσεις ταχύπηξης έχουν αποδοθεί σε

επενέργεια των χημικών προσθέτων τα οποία μπορεί να αυξήσουν το ρυθμό ενυδάτωσης του C₃A.

γ. Σταθερότητα όγκου. Είναι απαραίτητο ο τσιμεντοπολτός να παρουσιάζει μετά την πήξη του σταθερότητα όγκου διαφορετικά υπάρχει κίνδυνος ρηγματώσεων. Αστάθεια όγκου στον τσιμεντοπολτό μπορεί να οφείλεται σε αντιδράσεις ελευθέρως ασβέστου (CaO) , μαγνησίας (MgO) και θειικού ασβεστίου. Αν στο τσιμέντο υπάρχει ελευθέρως ασβέστος (δεν είναι εύκολο να εντοπισθεί με χημική ανάλυση γιατί δεν μπορεί να γίνει διάκριση με το υδροξείδιο του ασβεστίου Ca(OH)₂ που παράγεται κατά την ενυδάτωση) τότε αντιδρά με το νερό και προκαλείται διόγκωση. Η μαγνησία αντιδρά με το νερό κατά παρόμοιο τρόπο, ενώ το θειικό ασβέστιο (που προέρχεται από τον γύψο που προστίθεται για τον έλεγχο του χρόνου πήξης) είναι δυνατόν σε περίπτωση περίσσειας γύψου να προκαλέσει διόγκωση λόγω σχηματισμού ετριγκίτη. Οι παραπάνω χημικές αντιδράσεις λαμβάνουν χώρα με πολύ αργό ρυθμό με αποτέλεσμα οι συνέπειες της αστάθειας όγκου του τσιμέντου να γίνουν εμφανείς μετά από μήνες ή ακόμη και χρόνια. Ο έλεγχος σταθερότητας όγκου είναι στην πραγματικότητα μία επιταχυνόμενη δοκιμή με την οποία επιδιώκεται η ανίχνευση αυτού του κινδύνου. Οι κυριότερες δοκιμές είναι : η δοκιμή Le Chatelier και η δοκιμή σε αυτόκλειστο (autoclave expansion test ASTM C151).

Κατά τη δοκιμή Le Chatelier παρασκευάζονται δοκίμια τσιμεντοπολτού "κανονικής" συνεκτικότητας σε κυλινδρικά λεπτά χάλκινα καλούπια τα οποία είναι κομμένα κατά μία γενέτειρα (βλ Σχ. 3) και έχουν κολλημένα σε κάθε πλευρά της σχισμής μεταλλικά ελάσματα ορισμένου μήκους. Το δοκίμιο μαζί με το καλούπι διατηρείται μέσα στο νερό θερμοκρασίας 20 °C επί 24 ώρες. Μετράται η απόσταση των άκρων των ελασμάτων και στη συνέχεια το δοκίμιο βράζεται επί 3 ώρες, εξάγεται και αφού ψυχθεί μετράται πάλι η απόσταση των δύο άκρων των ελασμάτων. Η διαφορά των δύο μετρήσεων χαρακτηρίζει την σταθερότητα όγκου του τσιμέντου και δεν πρέπει να υπερβαίνει τα 10 mm (βλ. Πίνακα 2). Η δοκιμή θεωρείται ότι ανιχνεύει την αστάθεια όγκου που οφείλεται κυρίως στην ελεύθερη ασβέστο.

Η δοκιμή σε αυτόκλειστο ανιχνεύει την παρουσία όχι μόνο της ελεύθερης ασβέστου (CaO) αλλά και της μαγνησίας MgO και είναι πιο αυστηρή από τη δοκιμή Le Chatelier. Παρασκευάζονται δοκίμια κανονικής συνεκτικότητας τα οποία συντηρούνται επί 24 ώρες. Στη συνέχεια τα δοκίμια ξεκαλουπώνονται, μετρούνται οι διαστάσεις τους και τοποθετούνται στο αυτόκλειστο επί 3 ώρες όπου η θερμοκρασία αυξάνεται έτσι ώστε η πίεση των υδρατμών να φθάσει σε 2 MPa. Το αυτόκλειστο στη συνέχεια ψύχεται κατά τυποποιημένο τρόπο και το δοκίμιο ψύχεται επιπλέον σε κρύο νερό ώστε η θερμοκρασία του να φθάσει τους 23 °C σε 15 min. Μετρούνται οι διαστάσεις του και η διόγκωση δεν πρέπει να υπερβαίνει το 0.80 %.



Σχ. 3: Δακτύλιος (καλούπι) Le Chatelier.

Πίνακας 2. Χημικές απαιτήσεις. Οι τιμές των χημικών απαιτήσεων που παρουσιάζονται νοούνται ως χαρακτηριστικές τιμές.

1	2	3	4	5
Ιδιότητα	Δοκιμή σύμφωνα με	Τύπος τσιμέντου	Κατηγορία αντοχής	Απαιτήσεις ^{α)}
Απώλεια πύρωσης	EN 196-2	CEM I CEM III	Όλες	≤ 5,0 %
Αδιάλυτο υπόλειμμα	EN 196-2 ^{β)}	CEM I CEM III	Όλες	≤ 5,0 %
Περιεκτικότητα σε Θειικά (ως SO ₃)	EN 196-2	CEM I CEM II ^{γ)}	32,5N 32,5R 42,5N	≤ 3,5 %
		CEM IV CEM V	42,5R 52,5N 52,5R	≤ 4,0 %
		CEM III ^{δ)}	Όλες	
Περιεκτικότητα σε Χλωριόντα	EN 196-21	Όλοι ^{ε)}	Όλες	≤ 0,10 % ^{στ)}
Ποζολανική ιδιότητα	EN 196-5	CEM IV	Όλες	Ικανοποιεί την δοκιμή

α) Οι απαιτήσεις δίνονται ως ποσοστό κατά μάζα του τελικού τσιμέντου και είναι χαρακτηριστικές τιμές
 β) Προσδιορισμός του αδιάλυτου υπολείμματος σε υδροχλωρικό οξύ και ανθρακικό νάτριο
 γ) Το τσιμέντο τύπου CEM II/B-T μπορεί να περιέχει έως 4.5 % θειικά σε όλες τις κατηγορίες αντοχής.
 δ) Το τσιμέντο τύπου CEM III/C μπορεί να περιέχει έως 4.5 % θειικά
 ε) 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 στη συσκευασία ή/και στο δελτίο παράδοσης.
 στ) Για προεντεταμένες εφαρμογές τα τσιμέντα μπορούν να παραχθούν σύμφωνα με μία χαμηλότερη απαίτηση. Στην περίπτωση αυτή η τιμή 0.10 % πρέπει να αντικατασταθεί από αυτή τη μικρότερη τιμή που πρέπει να αναγράφεται στο δελτίο παράδοσης.

Οι επιταχυνόμενοι χαρακτήρα δοκιμές αυτές δεν προσομοιάζουν τις πραγματικές συνθήκες που θα βρεθεί στη πράξη μία κατασκευή από σκυρόδεμα και επομένως μόνο ενδείξεις παρέχουν ως προς την πραγματική συμπεριφορά του τσιμέντου, εντούτοις

όμως, είναι πολύ χρήσιμες για τον έλεγχο της ποιότητάς του και των συνθηκών παραγωγής του.

Κατά τον Παλαιό Ελληνικό Κανονισμό Τσιμέντου (ΕΚΤ) απαιτείτο η περιεκτικότητα του τσιμέντου σε μαγνησία (MgO) να μην υπερβαίνει το 6 % και σε τριοξείδιο του θείου το 3.5 % εκτός αν η ειδική επιφάνεια είναι $> 4000 \text{ cm}^2/\text{gr}$ οπότε επιτρέπεται το SO₃ να φθάνει μέχρι 4 %.

Οι περιορισμοί που τίθενται από το Πρότυπο ΕΛΟΤ EN 197-1 δίνονται στον Πίνακα 2. Η περιεκτικότητα σε MgO καθορίζεται στο πρότυπο αυτό με την απαίτηση να είναι μικρότερη του 5 % κ.μ. στο κλίνκερ (k) (όχι στο σύνολο).

Χημική Σύσταση

Στον Πίνακα 3 δίνεται μία "τυπική" χημική σύσταση τσιμέντου πόρτλαντ, CEM I, μαζί με τη συντομογραφία των χημικών τύπων που επικράτησε στη χημική βιομηχανία .

ΠΙΝΑΚΑΣ 3 : Τυπική σύσταση τσιμέντου πόρτλαντ εκφρασμένη σε οξείδια και συντομογραφία των χημικών τύπων.

Οξείδιο	Συντομογραφία	Ονομασία	Περιεκτικότητα κ.β. %	
			Συνήθης τιμή	Εύρος τιμών
CaO	C	οξείδιο του ασβεστίου	63	60 ~ 67
SiO ₂	S	οξείδιο του πυριτίου	22	17 ~ 25
Al ₂ O ₃	A	οξείδιο του αργιλίου	6	3 ~ 8
Fe ₂ O ₃	F	οξείδιο του σιδήρου	2.5	0.5 ~ 6
MgO	M	οξείδιο του μαγνησίου	2.6	0.1 ~ 4
K ₂ O	K (αλκάλια)	οξείδιο του καλίου	0.6	
Na ₂ O	N (αλκάλια)	οξείδιο του νατρίου	0.3	
SO ₃	S	τριοξείδιο του θείου	2.0	1 ~ 3
CO ₂	C	διοξείδιο του άνθρακα		-
H ₂ O	H	Νερό		-

Τα οξείδια αυτά κατά την όπτηση και εν συνεχεία την ψύξη του κλίνκερ σχηματίζουν τις ενώσεις που παρουσιάζονται στον Πίνακα 4.

ΠΙΝΑΚΑΣ 4: Τυπικές ενώσεις τσιμέντου Πόρτλαντ.

Χημικό όνομα	Χημικός τύπος	Συντομογραφία	Περιεκτικότητα κ.β. [%]
πυριτικό τριασβέστιο	3CaO·SiO ₂	C ₃ S	50
πυριτικό διασβέστιο	2CaO·SiO ₂	C ₂ S	25
αργιλικό τριασβέστιο	3CaO·Al ₂ O ₃	C ₃ A	12
σιδηροαργιλικό τετρασβέστιο	4CaO·Al ₂ O ₃ ·Fe ₂ O ₃	C ₄ AF	8
Γύψος	CaSO ₄ ·2H ₂ O	CSH ₂	3.5

Εκτός από τις ενώσεις του Πίνακα 3 στο τσιμέντο υπάρχουν ακόμη:

- α. Μαγνησία MgO , της οποίας η περιεκτικότητα περιορίζεται από τους κανονισμούς γιατί η ενυδάτωσή της προκαλεί διόγκωση (βλ σταθερότητα όγκου). (Κατά το πρότυπο ΕΛΟΤ-ΕΝ 197-1 το κλίνκερ δεν επιτρέπεται να περιέχει MgO περισσότερο από 5 % κ.μ.)
- β. Αλκάλια (K_2O , Na_2O) τα οποία είναι δυνατόν να αντιδράσουν με ορισμένα αδρανή του σκυροδέματος προκαλώντας τη λεγόμενη αλκαλοπυριτική αντίδραση η οποία συνοδεύεται από διόγκωση και έτσι να προκαλέσουν αποσάθρωση του σκυροδέματος. Στην περίπτωση αυτή πρέπει να χρησιμοποιηθεί τσιμέντο με περιορισμένη περιεκτικότητα σε αλκάλια (< 0.6 %) ή, σε λιγότερο επικίνδυνες περιπτώσεις, τσιμέντα με ποζολάνη (τύπου II ή IV, βλ Σχ. 7).

3. ΕΝΥΔΑΤΩΣΗ

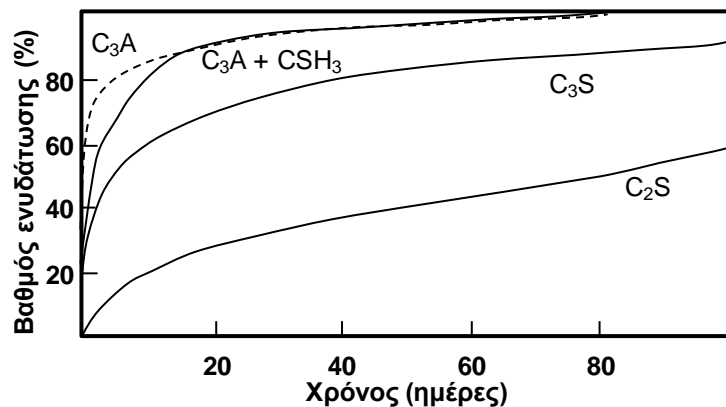
Αμέσως μετά την ανάμιξη του τσιμέντου με το νερό αρχίζει μια σειρά χημικών αντιδράσεων, η ακριβής φύση των οποίων αποτελεί ακόμη αντικείμενο έρευνας, οι οποίες έχουν σαν αποτέλεσμα την σκλήρυνση του τσιμεντοπολτού και τη μεταμόρφωσή του σε στερεό σώμα με σημαντική αντοχή σε θλίψη. Οι αντιδράσεις αυτές ονομάζονται γενικά "**ενυδάτωση**" και τα παραγόμενα στερεά σώματα ονομάζονται προϊόντα ενυδατώσεως ή **πήγμα** (gel). Η αντίδραση του τσιμέντου με το νερό είναι **εξώθερμη** και η ποσότητα της θερμότητας που εκλύεται ονομάζεται **θερμότητα ενυδάτωσης** μετρούμενη σε joules/g ή cal/g ανυδάτωτου τσιμέντου. Στον Πίνακα 5 δίνονται τα χαρακτηριστικά ενυδάτωσης των διαφόρων "καθαρών" συστατικών του τσιμέντου καθώς και η συμβολή τους στην ανάπτυξη της αντοχής.

ΠΙΝΑΚΑΣ 5: Χαρακτηριστικά ενυδάτωσης των συστατικών του τσιμέντου πόρτλαντ.

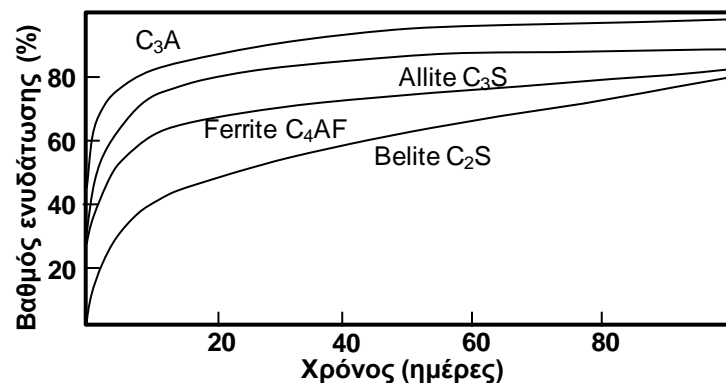
Συστατικό	Ταχύτητα αντίδρασης του μεμονωμένου συστατικού	Έκλυση θερμότητας	Συμβολή στην αντοχή του τσιμέντου	Συμβολή στην έκλυση θερμότητας του τσιμέντου
C_3S	Μέτρια	Μέτρια 502 J/g	Μεγάλη	Μεγάλη
C_2S	Χαμηλή	Μικρή 260 J/g	Αρχικά μικρή αργότερα μεγάλη	Μικρή
C_3A+CSH_2	Ταχεία	Πολύ μεγάλη 867 J/g	Μικρή	Πολύ μεγάλη
$C_4AF+CSH_2$	Μέτρια	Μέτρια 419 J/g	Μικρή	Μέτρια

Στο Σχ. 4 παρουσιάζονται οι ταχύτητες ενυδάτωσης των καθαρών συστατικών του τσιμέντου. Είναι φανερό ότι τη μικρότερη ταχύτητα παρουσιάζει το πυριτικό διασβέστιο C_2S ενώ τη μεγαλύτερη το αργιλικό τριασβέστιο C_3A , του οποίου η ταχύτητα μειώνεται αρχικά με την προσθήκη γύψου (πλήρης γραμμή). Στο πραγματικό τσιμέντο τα συστατικά του σπανίως είναι απολύτως καθαρά και το γεγονός αυτό έχει σημαντική επίδραση στη συμπεριφορά τους στο

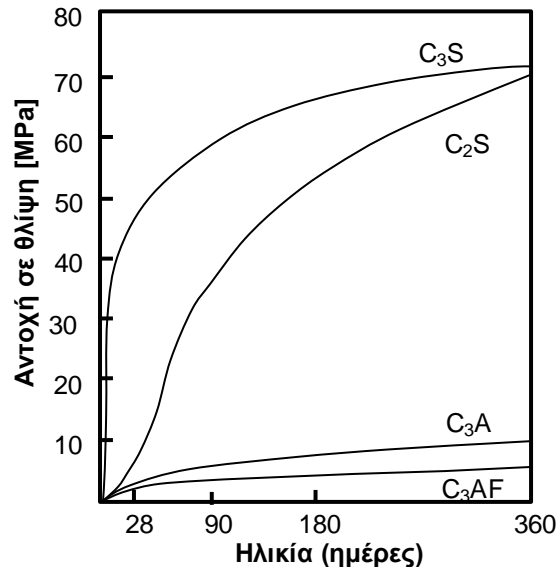
τσιμέντο. Στο Σχ. 5 παρουσιάζεται η ταχύτητα ενυδάτωσης των συστατικών σε πραγματικό τσιμέντο. Σημειώνεται ότι τα συστατικά του τσιμέντου σε "μη καθαρή" κατάσταση, ονομάζονται: το C_3S αλίτης (alite), το C_2S μπελίτης (belite) και το C_4AF φερρίτης (ferirte). Είναι φανερό ότι στην περίπτωση αυτή το C_2S αντιδρά με μεγαλύτερη ταχύτητα από την ταχύτητα του καθαρού C_2S . Οι ταχύτητες όμως αντίδρασης δεν έχουν άμεση σχέση με την τελική αντοχή που προσδίδει στο τσιμέντο κάθε "καθαρό" συστατικό, όπως φαίνεται στο Σχ. 5. Είναι φανερό ότι τη μεγαλύτερη συμβολή σε πρώιμη αντοχή έχει το C_3S ενώ στην τελική αντοχή η συμβολή του C_2S δεν διαφέρει σημαντικά από τη συμβολή του C_3S . Από τις τιμές του Πίνακα 5 συμπεραίνεται ότι για να ελαττωθεί η συνολική θερμότητα ενυδάτωσης ενός τσιμέντου θα πρέπει να ελαττωθεί η περιεκτικότητα του τσιμέντου σε C_3A και σε C_3S χωρίς κατ'ανάγκη να μειωθεί σημαντικά η τελική του αντοχή διότι θα αναπληρωθεί από την αυξημένη συμβολή του C_2S (βλ. Σχ. 6). Οι αντοχές βέβαια σε μικρή ηλικία θα είναι μειωμένες. Η λεπτότητα του τσιμέντου επηρεάζει επίσης την ταχύτητα ενυδάτωσης και την ταχύτητα έκλυσης θερμότητας αλλά όχι την ολική ποσότητα έκλυσης θερμότητας. Αυτό γίνεται γιατί όσο λεπτότεροι είναι οι κόκκοι του τσιμέντου τόσο μεγαλύτερη είναι η επιφάνεια των κόκκων που έρχεται σε επαφή με το νερό.



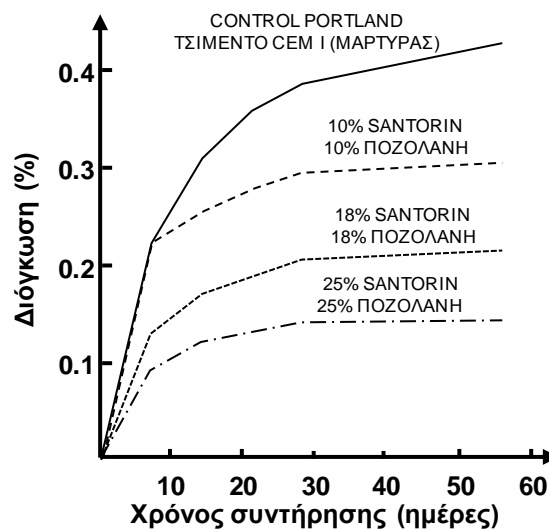
Σχ. 4: Ταχύτητα ενυδάτωσης καθαρών συστατικών τσιμέντων.



Σχ. 5: Ταχύτητα ενυδάτωσης μη καθαρών συστατικών τσιμέντων.



Σχ. 6: Αύξηση της αντοχής με τον χρόνο των καθαρών συστατικών των τσιμέντων.



Σχ. 7: Αλκαλοπυριτική αντίδραση διαφόρων τσιμέντων. [Mehta]

Η θερμοκρασία του περιβάλλοντος επηρεάζει γενικά τις χημικές αντιδράσεις και επομένως και την ενυδάτωση (υψηλή θερμοκρασία προκαλεί επιτάχυνση και αντιστρόφως).

Η ενυδάτωση του τσιμέντου αρχίζει από την επιφάνεια των κόκκων που έρχονται σε επαφή με το νερό και προχωρεί προς το εσωτερικό του κόκκου με ταχύτητα επιβραδυνόμενη διότι τα προϊόντα της ενυδάτωσης εμποδίζουν τη διείσδυση του νερού. Στα πρώτα κυρίως στάδια της ενυδάτωσης, το νερό διαλύει (υδρολύει) τα συστατικά του τσιμέντου παράγοντας ιόντα στο διάλυμα, τα οποία κατάλληλα συνδυαζόμενα σχηματίζουν στερεά προϊόντα ενυδάτωσης με καταβύθιση. Άλλες αντιδράσεις ενυδάτωσης είναι αντιδράσεις "στερεάς κατάστασης" ή "τοποχημικές" διότι γίνονται στην επιφάνεια του στερεού κόκκου του τσιμέντου χωρίς τα

συστατικά του να γίνουν πρώτα διάλυμα. Οι αντιδράσεις αυτές λαμβάνουν χώρα κυρίως στα επόμενα στάδια της ενυδάτωσης και ως προς την ταχύτητα διέπονται από τους νόμους της διάχυσης του νερού προς το εσωτερικό του ανυδάτωτου κόκκου μέσα από τα προϊόντα ενυδάτωσης που τον περιβάλλουν. Η ενυδάτωση επομένως μπορεί να συνεχιστεί σε μεγάλο χρονικό διάστημα (αρκετά χρόνια) αρκεί να υπάρχει στο μίγμα η απαιτούμενη ποσότητα νερού.

Οι βασικές αντιδράσεις ενυδατώσεως του τσιμέντου υπό απλοποιημένη μορφή είναι:

1/ ενυδάτωση ασβεστοπυριτικής φάσης

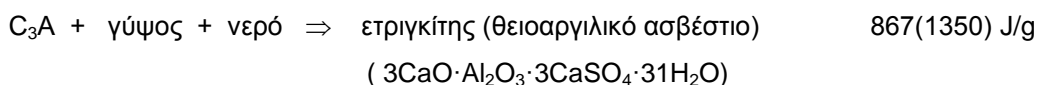


όπου C-S-H οι ένυδρες πυριτικές ενώσεις του ασβεστίου, ή ασβεστοπυριτικό gel (τομπερμορίτης). Το C-S-H είναι υλικό φτωχής κρυστάλλωσης κολλοειδούς μεγέθους (< 50 Å), άκαμπτο και πορώδες. Το σχήμα του είναι είτε πλακοειδές [CSH(I)] είτε νηματοιδές [CSH(II)].

Η δέσμευση του νερού ανέρχεται σε 24 % και 21 % του βάρους των συστατικών.

2/ ενυδάτωση αργιλικού τριασβεστίου

- χωρίς την παρουσία γύψου το C₃A θα αντιδράσει αμέσως δημιουργώντας μεγάλο αριθμό προϊόντων ενυδάτωσης που προκαλούν πήξη σε λίγα λεπτά
- με παρουσία γύψου που διαλύεται στο νερό



Ο ετριγκίτης έχει τη μορφή βελονοειδών κρυστάλλων, καλύπτει την επιφάνεια του C₃A και επιβραδύνει την ενυδάτωσή του. Με τον τρόπο αυτό ελέγχεται η ταχύτητα πήξης μέσα στα όρια που προβλέπονται από τα Πρότυπα.

Όσο υπάρχει γύψος ο ετριγκίτης παραμένει στην επιφάνεια του C₃A.

Όταν ο γύψος αναλωθεί τελείως ο ετριγκίτης διασπάται:



Το υπόλοιπο C₂A ενυδατώνεται σε C₄AH₁₉.

Η δέσμευση του νερού ανέρχεται σε 40 % του βάρους του C₃A.

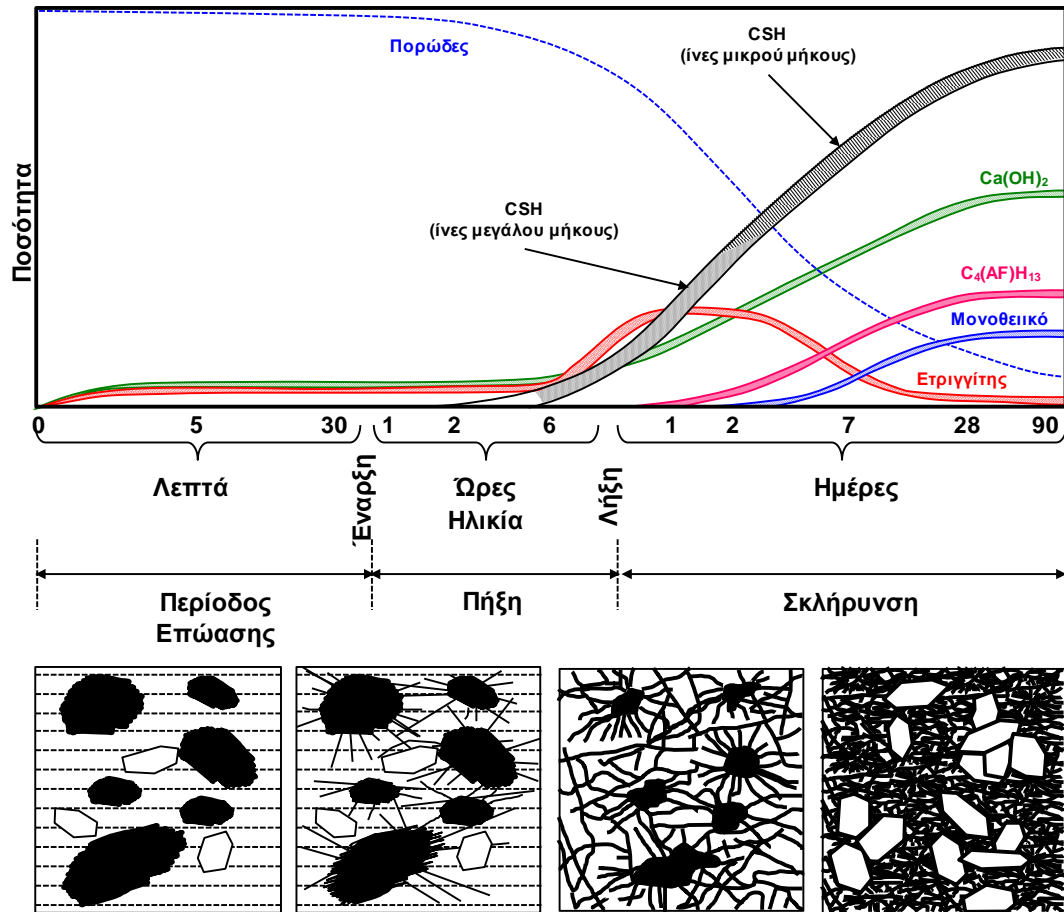
3 / Ενυδάτωση φερριτικής φάσης C₄AF

Γενικά ακολουθούνται παρόμοιες αντιδράσεις με το C₃A και τη γύψο με τη διαφορά ότι επειδή το C₄AF αντιδρά με πολύ μικρότερο ρυθμό δε φαίνεται να δεσμεύει σημαντικές ποσότητες γύψου.

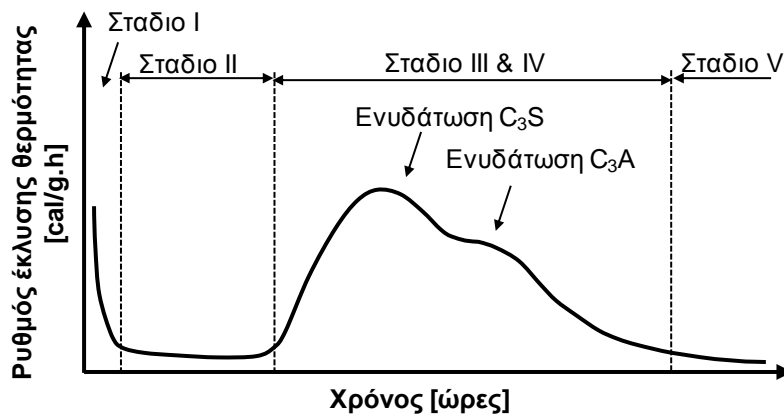
Διαδοχικές φάσεις ενυδατώσεως

Στο Σχ. 8 παρουσιάζονται σχηματικά οι διάφορες φάσεις ενυδατώσεως του τσιμέντου οι οποίες έχουν άμεση συσχέτιση με τις φάσεις έκλυσης θερμότητας που παρατηρούνται κατά τις πρώτες ώρες μετά την ανάμιξη με νερό, Σχ. 9.

Αμέσως μετά την ανάμιξη με νερό, υδρολύεται η ασβεστοπυριτική φάση και ελευθερώνεται **Ca(OH)₂** το οποίο σχηματίζει ένα υπέρκορο διάλυμα που περιέχει επίσης **ιόντα θειικών** από την περιεχόμενη γύψο ως και μικρά ποσοστά οξειδίων πυριτίου, αργιλίου και σιδήρου. Τα θειικά ιόντα αντιδρούν με το C₃A και σχηματίζουν ετριγγίτη (θειοαργιλικό ασβέστιο 3CaO·Al₂O₃·3CaSO₄·31H₂O) και επιβραδύνεται η αντίδραση του C₃A. Ομοίως γύρω από τους κόκκους των ασβεστοπυριτικών σχηματίζεται ένα λεπτό στρώμα από C-S-H που επιβραδύνει και αυτό την ενυδάτωση. Η περίοδος αυτή λέγεται περίοδος **επώασης** (ή dormant period) η οποία διαρκεί περίπου 1 ώρα (βλ. Σχ. 8). Στο διάστημα αυτό τα προϊόντα ενυδάτωσης δημιουργούν αντιστάσεις στην παραμόρφωση του μίγματος και ο πολτός αρχίζει να γίνεται λιγότερο εργάσιμος δηλ έχουμε την **έναρξη της πήξης**. Ακολουθεί ταχύτερη αύξηση σχηματισμού ετριγγίτη και σχηματισμού C-S-H με αποτέλεσμα ο πολτός να παρουσιάζει ακόμη μεγαλύτερη αντίσταση στην παραμόρφωση (σφίγγει) και γίνεται ένα στερεό με πολύ μικρή αντοχή (το υλικό δεν μπορεί να παραμορφωθεί χωρίς να ρηγματωθεί) δηλ έχουμε το **πέρας της πήξης** (περίπου μετά από 8 ώρες) και ουσιαστικά την **έναρξη της σκλήρυνσης** (του στερεού υλικού) η οποία θα προσδώσει σημαντική αντοχή στο υλικό χάρις στον σχηματισμό μεγάλων ποσοτήτων C-S-H (νηματοειδούς αρχικά και πλακοειδούς μορφής στη συνέχεια) και θα διαρκέσει πολύ χρόνο (βλ. Σχ. 8).



Σχ. 8: Σχηματική παράσταση της διαδικασίας ενυδάτωσης του τσιμεντοπολτού (Locher and Richartz).



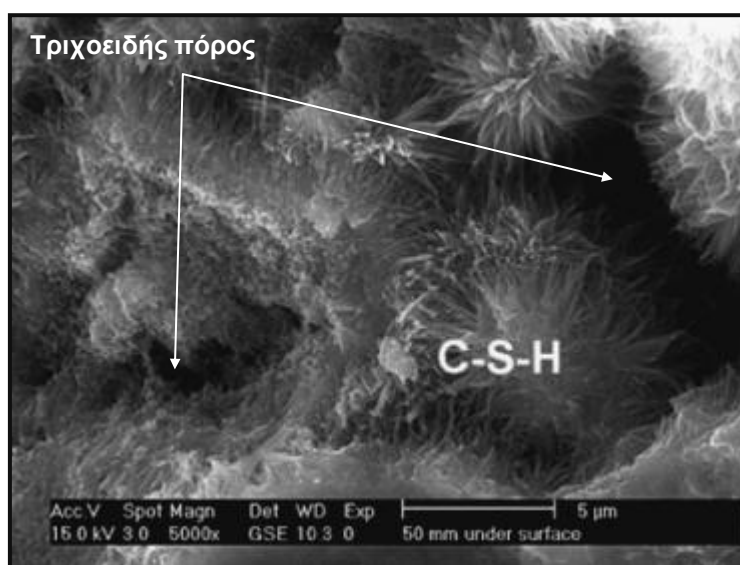
Σχ. 9: Ρυθμοί ανάπτυξης θερμότητας κατά την ενυδάτωση του τσιμέντου.

Τα παραπάνω επιβεβαιώνονται με νεώτερες μετρήσεις της μεταβολής της αγωγιμότητας ή της ηλεκτρικής αντίστασης συναρτήσει του χρόνου από την ανάμιξη με νερό, που παρουσιάζουν δείγματα τσιμεντοπολτού. Είναι γνωστό ότι η αγωγιμότητα εξαρτάται από την συγκέντρωση ιόντων του νερού, τη μικροδομή του πολτού και ιδιαίτερα των πόρων που

υπάρχουν και του βαθμού που οι πόροι αυτοί επικοινωνούν μεταξύ τους. Η ηλεκτρική αντίσταση ελαττώνεται λόγω της δημιουργίας των προϊόντων ενυδάτωσης και της ελάττωσης του νερού και των πόρων καθώς επίσης και της μείωσης της επικοινωνίας μεταξύ των πόρων (οι πόροι φράζουν με τη δημιουργία προϊόντων ενυδάτωσης). Με βάση αυτή την αρχή είναι δυνατόν σήμερα να καταγραφεί ο ρυθμός ενυδάτωσης των διαφόρων συστατικών του τσιμεντού [Li]. Οι μετρήσεις αυτές συνοδεύονται με μετρήσεις διαφορικής θερμικής ανάλυσης (DTA), διάθλασης ακτίνων Χ (XRD) και ηλεκτρονικού μικροσκοπίου (SEM) για να ανιχνευθούν οι διάφορες χημικές ενώσεις που δημιουργούνται.

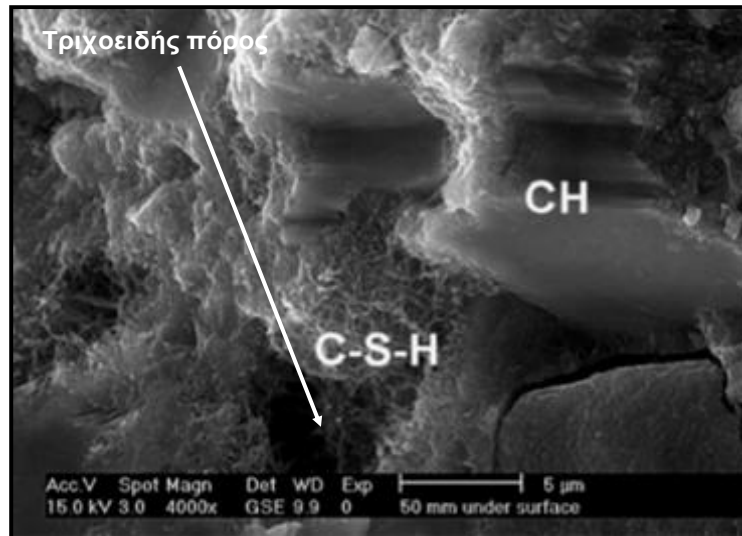
Μικροδομή

Στον Πίνακα 6 συνοψίζονται τα χαρακτηριστικά των προϊόντων ενυδάτωσης. Ιδιαίτερη σημασία πρέπει να δοθεί στις ιδιότητες των ένυδρων ασβεστοπυριτικών ενώσεων C-S-H οι οποίες επηρεάζουν καθοριστικά τη συμπεριφορά του σκληρυμένου τσιμεντοπολτού - και επομένως και του σκυροδέματος - στην επίδραση των φορτίων (αντοχή, ελαστικότητα, ερπυσμός), στην επίδραση των μεταβολών της περιεχόμενης υγρασίας (συρρίκνωση, ερπυσμός²) και στην διαπερατότητα (ανθεκτικότητα στις επιδράσεις του περιβάλλοντος). Η δομή των ενώσεων αυτών δεν είναι ακόμη καθορισμένη πλήρως, κυρίως διότι οι διαστάσεις των στερεών είναι κολλοειδούς μεγέθους, η σύνθεση δεν είναι σταθερή και δεν έχουν σαφή κρυσταλλική δομή αλλά περισσότερο άμορφη. Οι υπάρχουσες σήμερα μέθοδοι έρευνας (διάφορα είδη ηλεκτρονικών μικροσκοπίων, ρόφηση υγρών ή αερίων, πορομετρία κλπ) δεν είναι δυνατόν ακόμη να δώσουν μία σαφή εικόνα της δομής του C-S-H. Η μορφή του C-S-H των κρυστάλλων του $\text{Ca}(\text{OH})_2$ και του ετριγγίτη όπως αποκαλύπτονται στο ηλεκτρονικό μικροσκόπιο σ (SEM) παρουσιάζονται στις Φωτ. 1, Φωτ. 2, Φωτ. 3 και Φωτ. 4.

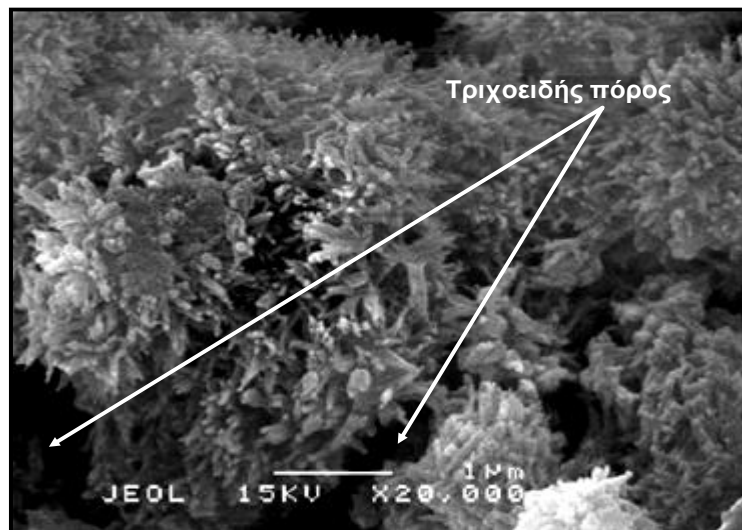


Φωτ. 1: Μορφή C-S-H με ηλεκτρονικό μικροσκόπιο (SEM)

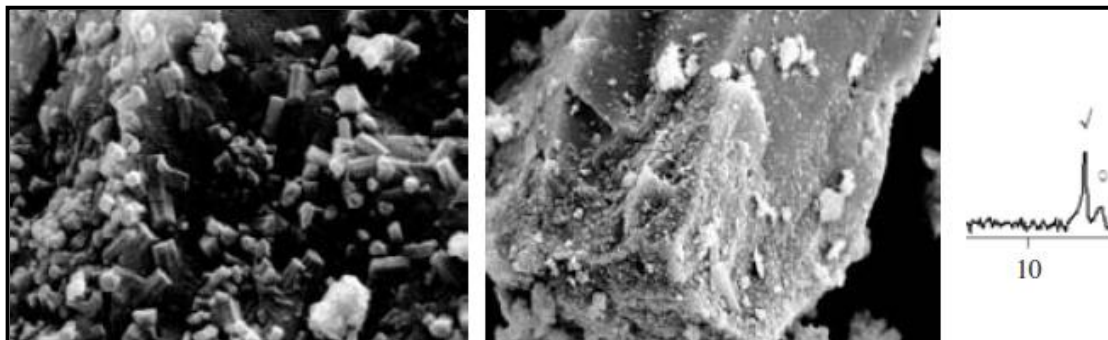
² Ο ερπυσμός, δηλαδή η υπό μόνιμο φορτίο παραμένουσα παραμόρφωση του σκυροδέματος, εξαρτάται σε μεγάλο βαθμό από την μεταβολή της περιεχόμενης υγρασίας.



Φωτ. 2: Μορφή C-S-H και κρυσταλλων $\text{Ca}(\text{OH})_2$ (CH) με ηλεκτρονικό μικροσκόπιο (SEM) [Pang, Chae and Chang 2009].



Φωτ. 3: Τριχοειδής πόρος – Μορφολογία C-S-H σε μεγαλύτερη μεγέθυνση.

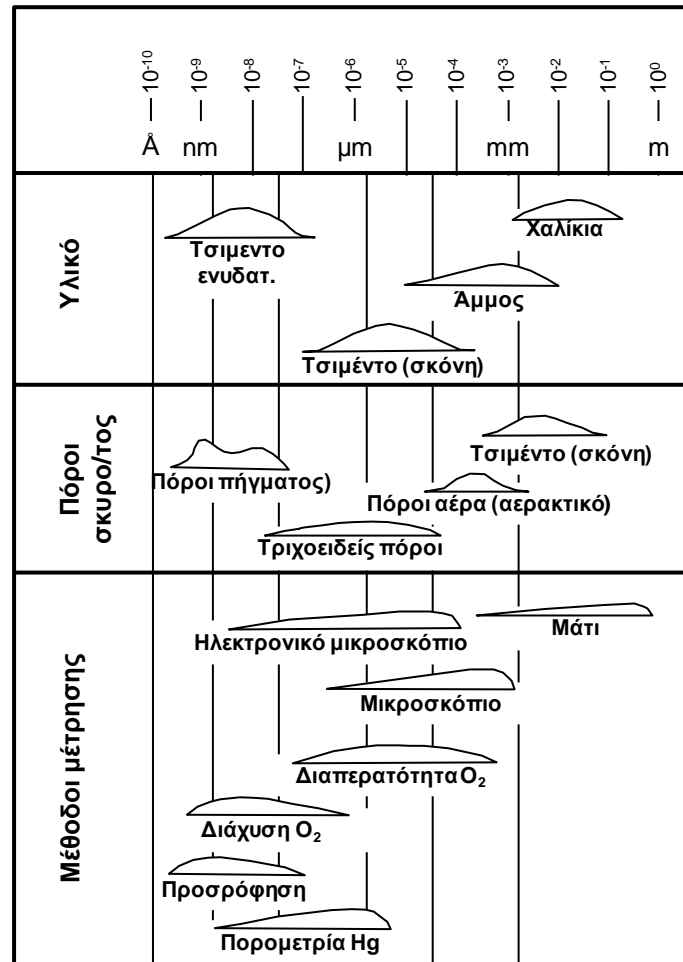


Φωτ. 4: Ετριγγίτης υπό μορφή εξαγωνικών μικρών ράβδων συγκεντρώνεται στην επιφάνεια κόκκων τσιμέντου [Li].

ΠΙΝΑΚΑΣ 6 : Χαρακτηριστικά προϊόντων ενυδάτωσης

ΥΛΙΚΟ	Περιεκτικότητα κατ'όγκο	Πυκνότητα (kg/m ³)	Διαστάσεις κόκκου (μm)	Ειδική επιφάνεια (m ² /g)	Μορφολογία κρυσταλλικότητα	Αντοχή	Παραμορφώσεις	Ανθεκτικότητα
C-S-H Φωτ. 1, Φωτ. 2, Φωτ. 3	65	2000	1 × 0,01 -1 κολλοειδές μέγεθος	400 750	Ακανόνιστα φύλλα άμορφα μικροπορώδη	Ο κύριος παράγων αντοχής $f_{ξηρό} > f_{υγρό}$	Απώλεια νερού → συρρίκνωση (υπό φορτίο) ↓ → ερπυσμός	Σχεδόν αδιάλυτο Το νερό στους μικροπόρους δεν μετακινείται εύκολα (μικρή διαπερατότητα)
CH Φωτ. 2	20	2250	100 × 10	0,5	Παχειές εξαγωνικές πλάκες που σχίζονται εύκολα κρυσταλλική	Μικρής αντοχής συμβάλλει στη συνολική αντοχή με τη μείωση του πορώδους	Δεν παραμορφώνεται με τις μεταβολές του νερού	Διαλύεται από το νερό. Δεσμεύεται από το CO ₂ ενανθράκωση συστολή
C ₄ ASH ₁₂ Μονοθειϊκό	10	1950	2 × 0,1	~ 2	Πολύ λεπτές πλάκες συσσωματωμένες υπό μορφή ροζέτας σχεδόν κρυσταλλική	Δεν συμβάλλει σημαντικά	Δεν επηρεάζει	Παρουσία θειϊκών αλάτων μετατρέπεται σε ετριγγίτη και προκαλεί διαστολή
Ανυδάτωτοι κόκκοι τσιμέντου	5	3150	~ 1	0,3		Συμβάλλει στα μίγματα με μικρό πορώδες	Εμποδίζει την παραμόρφωση του C-S-H	Παρουσία νερού ενυδατώνεται

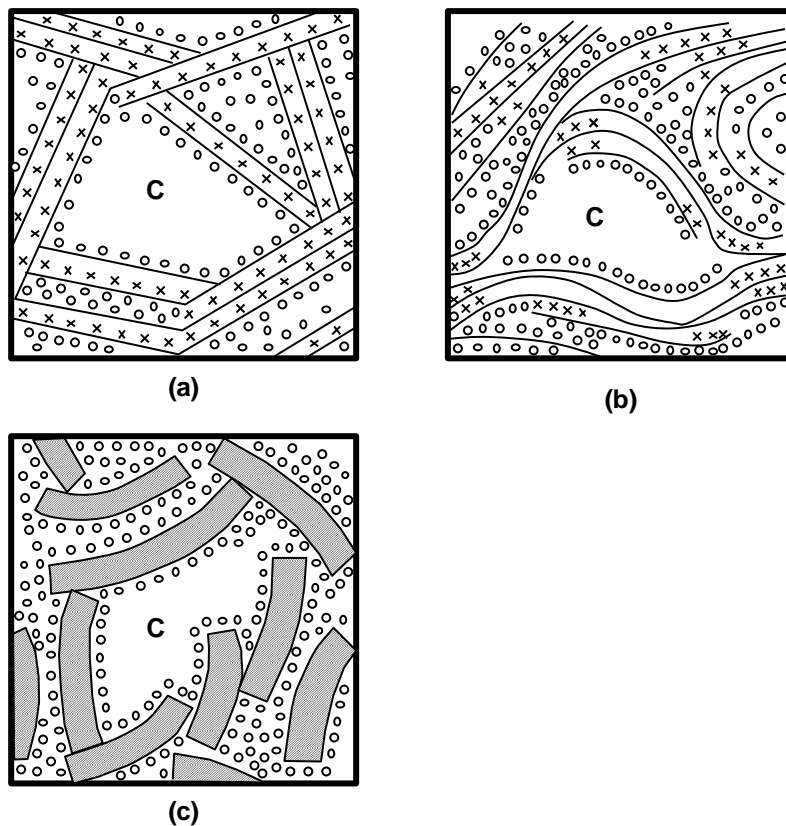
Στο Σχ. 10 συγκρίνονται τα μεγέθη των διαφόρων στερεών που χρησιμοποιούνται στη παραγωγή του σκυροδέματος από τα αδρανή έως τα στερεά προϊόντα ενυδάτωσης, τα διάφορα μεγέθη πόρων (κενών) που απαντώνται στο σκυρόδεμα και παρουσιάζεται το εύρος λειτουργίας των διαφόρων μεθόδων μέτρησης. Επισημαίνεται η μεγάλη διαφορά μεγέθους κόκκων ανυδάτωτου τσιμέντου (σκόνη) και των προϊόντων ενυδάτωσης (τσιμέντο ενυδατωμένο).



Σχ. 10: Σύγκριση των μεγεθών των διαφόρων στερεών που χρησιμοποιούνται στην παραγωγή του σκυροδέματος. Σύγκριση των διαφόρων μεγεθών πόρων που απαντώνται στο σκυρόδεμα. Εύρος λειτουργίας των διαφόρων μεθόδων μέτρησης.

Στο Σχ. 11 παρουσιάζονται τρία από τα επικρατέστερα προσομοιώματα του C-S-H γνωστά ως προσομοιώματα Powers-Brunauer, Feldman-Sereda, και Wittman ή μοντέλο Μονάχου. Γίνεται αποδεκτό ότι τα στερεά έχουν ακανόνιστο πλακοειδές κατά το πλείστον σχήμα με πάχος 0.01 μm περίπου και εξαιρετικά μεγάλη ειδική επιφάνεια (250 έως 450 m²/g από μετρήσεις προσρόφησης υδρατμών, ή 10 έως 100 m²/g από μετρήσεις προσρόφησης N₂). Η ειδική αυτή επιφάνεια είναι κατά πολύ μεγαλύτερη εκείνης του ανυδάτωτου τσιμέντου (0.260-0.500 m²/g) και καταδεικνύει, εκτός από το μικρό μέγεθος των στερεών του C-S-H,

την ακανόνιστη δομή τους και τον καθοριστικό ρόλο των επιφανειακών δυνάμεων στην συμπεριφορά του υλικού.



- | | | | |
|----------|-------------------------------------|---|--------------|
| ○ | Νερό στις διαστρωματικές επιφάνειες | — | C-S-H Φύλλα |
| × | Νερό επιφανειακά απορροφώμενο | ■ | C-S-H Κόκκοι |
| C | Τριχοειδείς πόροι | | |

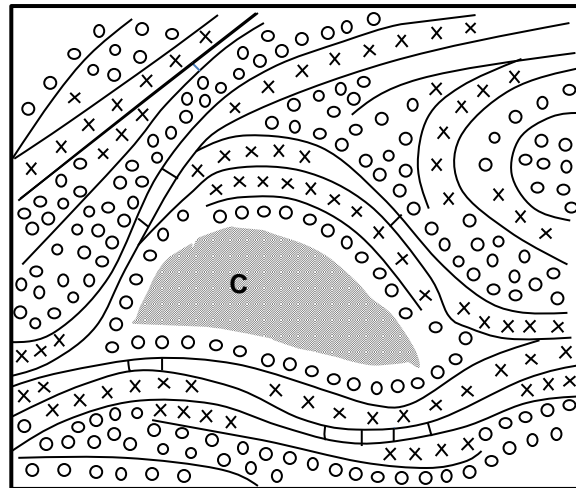
Σχ. 11: Σχηματική παράσταση προσομοιωμάτων C-S-H.

Στο Σχ. 12 παρουσιάζονται σχηματικά τα χαρακτηριστικά του C-S-H που έχουν σήμερα κατά το μάλλον ή ήττον κοινή αποδοχή. Αναπτύσσονται δεσμοί μεταξύ των στερεών που οφείλονται σε **δυνάμεις van der Waals**, οι οποίες είναι ανάλογες προς την ειδική επιφάνεια και την απόσταση μεταξύ των υλικών, **δεσμοί υδρογόνου**, σε περιπτώσεις που παρεμβάλλεται νερό μεταξύ των επιφανειών και ισχυροί **ομοιοπολικοί χημικοί δεσμοί**.

Διακρίνονται τα ακόλουθα είδη κενών (πόρων):

α/ **τριχοειδείς πόροι**

β/ **πόροι πήγματος** οι οποίοι μπορεί επίσης να χωρισθούν σε διάφορες κατηγορίες όπως μικροί τριχοειδείς πόροι πήγματος, μικροπόροι και πόροι διακένων μεταξύ των στερεών του C-S-H.



- Στερεά φύλλα C-H.
- ||||| Παρακείμενα στερεά με ομοιοπολικούς δεσμούς.
- Παρακείμενα στερεά με δεσμούς Van der Waals.
- XXXXX Παρακείμενα στερεά με δεσμούς από προσανατολισμένα μόρια μεταξύ τους.
- ○○○○ Παρακείμενα στερεά συγκρατούμενα μεταξύ τους από λεπτή στοιβάδα νερού.
- Νερό τριχοειδών C (κοινό).
- XXXXX Μόρια νερού στους μικροπόρους ή προσροφημένα στις εξωτερικές επιφάνειες, υπό επιφανειακές τάσεις, αλλά με δυνατότητα κίνησης.
- ○○○○ Νερό στους πολύ μικρούς μικροπόρους, στα διάκενα των στερεών (νερό διάκενων). Το νερό βρίσκεται υπό υψηλές επιφανειακές τάσεις και δεν έχει μεγάλες δυνατότητες κίνησης

Σχ. 12: Σχηματική παράσταση ένυδρων ασβεστοπυριτικών ενώσεων C-S-H.

Ο Πίνακας 7 παρέχει μία κατηγοριοποίηση των διαφόρων πόρων μέσα στον σκληρυμένο τσιμεντοπολτό.

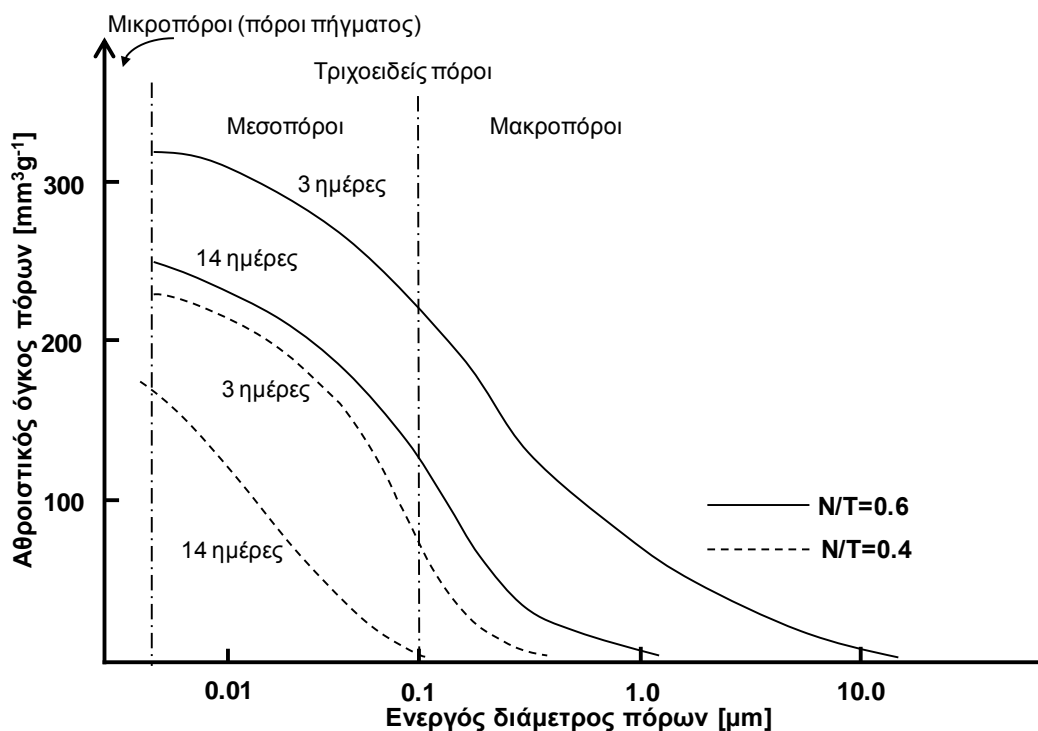
ΠΙΝΑΚΑΣ 7 : Οι πόροι μέσα στον σκληρυμένο τσιμεντοπολτό και η επιρροή τους στις ιδιότητες του υλικού.

Όνομασία	Διάμετρος	Περιγραφή	Συμπεριφορά νερού	Επηρεαζόμενες ιδιότητες
τριχοειδείς	10 ~ 0.5 μm	μεγάλα τριχοειδή	ως κοινό νερό	αντοχή διαπερατότητα
	50 ~ 10 nm	μέσα τριχοειδή	αναπτύσσονται μέτριες επιφανειακές τάσεις	αντοχή διαπερατότητα συστολή ξήρανσης σε υψηλές σχετ. Υγρασίες
πόροι πήγματος	10 ~ 2.5 nm	μικρά τριχοειδή πήγματος	υψηλές επιφανειακές τάσεις	συστολή ξήρανσης μέχρι 50% RH
	2.5 ~ 0.5 nm	μικροπόροι	ισχυρά προσροφημένο δεν αναπτύσσονται μηνίσκοι	συστολή ξήρανσης ερπυσμός
	< 0.5nm	πόροι διακένων	ισχυρότατοι επιφανειακοί δεσμοί	συστολή ξήρανσης ερπυσμός

Στο Σχ. 13 παρουσιάζονται τυπικά αποτελέσματα πορομετρίας υδραργύρου με την οποία είναι δυνατό να ερευνηθεί η κατανομή του μεγέθους των πόρων. Είναι φανερό ότι όσο η ηλικία μεγαλώνει ή ο λόγος N/T μικραίνει τόσο μικραίνουν οι πόροι .

Το νερό διακρίνεται σε :

- α/ νερό των τριχοειδών πόρων που υπακούει στους νόμους των τριχοειδών,
- β/ νερό φυσικά προσροφημένο στις επιφάνειες των στερεών ή στις επιφάνειες των μικροπόρων. Λόγω των ισχυρών επιφανειακών τάσεων το νερό αυτό δεν συμπεριφέρεται ως το ελεύθερο νερό, δεν μπορεί να δημιουργήσει μηνίσκους (δεν ακολουθεί τους νόμους των τριχοειδών) .
- γ/ νερό στα ενδιάμεσα διαστήματα μεταξύ των στερεών του C-S-H . Το νερό αυτό όπως και στην περίπτωση β δεν ακολουθεί τους νόμους των τριχοειδών και επιπλέον οι ισχυροί δεσμοί του με τις επιφάνειες δεν του επιτρέπουν μεγάλη κινητικότητα.
- δ/ νερό χημικά δεσμευμένο.



Σχ. 13: Μεταβολή της διαμέτρου των πόρων του σκληρυμένου τσιμεντοπολτού σε συνάρτηση με τον λόγο N/T και την ηλικία.

Όταν από κορεσμένο σκληρυμένο τσιμεντοπολτό εξατμίζεται το περιεχόμενο νερό λαμβάνουν χώρα σημαντικές μεταβολές στη δομή του οι οποίες σε ικανό ποσοστό είναι μη αναιρέσιμες. Εξάτμιση του νερού από τους τριχοειδείς πόρους προκαλεί ανάπτυξη θλιπτικών τάσεων στον στερεό σκελετό που έχουν ως αποτέλεσμα την παραμόρφωση-συστολή του σκληρυμένου τσιμεντοπολτού. Όταν το νερό απομακρύνεται από τους μικροπόρους ή ακόμα και από τα ενδιάμεσα διαστήματα μεταξύ των στερεών του C-S-H, τα στερεά πλησιάζουν μεταξύ τους και οι δεσμοί συγκράτησής τους ισχυροποιούνται. Η ύπαρξη νερού μεταξύ των στερεών του C-S-H κρατάει σε απόσταση τα στερεά αυτά επιβάλλοντας πίεση σε αυτά, η οποία ονομάζεται πίεση διαχωρισμού (disjoining pressure). Η πίεση αυτή μηδενίζεται όταν η σχετική υγρασία των πόρων γίνει μικρότερη από 50 %. Οι μεταβολές αυτές δημιουργούν ιδιαίτερα προβλήματα στον προσδιορισμό της περιεχόμενης υγρασίας, της ειδικής επιφάνειας, της πυκνότητας κλπ. Πειραματικά το νερό διακρίνεται σε **εξατμίσιμο** και σε μη **εξατμίσιμο** νερό. Το εξατμίσιμο νερό είναι εκείνο που απάγεται υπό συνθήκες κενού (<0.001 Pa) σε θερμοκρασία -78 °C που επιτυγχάνεται με ξηρό πάγο (στερεοποιημένο CO₂). (D-drying). Επειδή η διαδικασία αυτή είναι πολύ αργή και χρειάζονται αρκετές ημέρες για να ολοκληρωθεί ακόμη και όταν το δείγμα είναι λειοτριβημένο, συνήθως προτιμάται η ξήρανση σε 105 °C η οποία δίνει περίπου τα ίδια αποτελέσματα σε 24 ώρες. Το μη εξατμίσιμο νερό βρίσκεται μετά από πύρωση σε 1000 °C. Το χημικά δεσμευμένο νερό είναι μη εξατμίσιμο νερό και έχει αποδειχθεί ότι αποτελεί το 23 % - 25 % του βάρους του πλήρως ενυδατωμένου τσιμέντου. Αυτό σημαίνει ότι για να ενυδατωθεί πλήρως το τσιμέντο απαιτεί 23 % - 25 % του βάρους του νερό με το οποίο σχηματίζει νέες

χημικές ενώσεις (τις ένυδρες ασβεστοπυριτικές ενώσεις (C-S-H), το υδροξείδιο του ασβεστίου $\text{Ca}(\text{OH})_2$, μονοθειικό $3\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3\cdot\text{CaSO}_4\cdot 12\text{H}_2\text{O}$). Η ποσότητα του μη εξατμίσιμου νερού θεωρείται ότι είναι ανάλογη με το βαθμό ενυδάτωσης του τσιμέντου (βε) δηλ. όταν φθάσει τα προηγούμενα επίπεδα τότε $\text{βε} = 100\%$ ενώ όταν το μη εξατμίσιμο νερό είναι λιγότερο από 23% (πχ 11.5%) τότε $\text{βε} < 100\%$ (50%). Με πύρωση στους $1000\text{ }^\circ\text{C}$ επομένως του τσιμεντοπολτού (που έχει προηγουμένως ξηρανθεί στους $105\text{ }^\circ\text{C}$) μπορεί να εκτιμηθεί ο βαθμός ενυδάτωσης.

Συστολή ενυδάτωσης - Χημική συστολή

Για να ενυδατωθεί το τσιμέντο δεσμεύει χημικά νερό ίσο προς περίπου το $23\% - 25\%$ της μάζας του (Χημικά δεσμευμένο νερό **X.δ.N** δηλ νερό δ της προηγούμενης παραγράφου). Επίσης δεσμεύει επιφανειακά και μία ποσότητα ίση προς περίπου το 19% της μάζας του (νερό επιφανειακά δεσμευμένο **E.δ.N** δηλ το νερό β και γ της προηγούμενης παραγράφου).

Το X.δ.N μαζί με το τσιμέντο σχηματίζουν τη μάζα του **πήγματος (gel)** το οποίο συγκρατεί με ισχυρές επιφανειακές τάσεις το E.δ.N. Το νερό αυτό όπως ήδη αναφέρθηκε δεν συμπεριφέρεται όπως το κοινό νερό - δεν σχηματίζει μηνίσκους και έχει μειωμένη κινητικότητα. Το συνολικό νερό που απαιτείται για πλήρη ενυδάτωση του τσιμέντου είναι:

$$\text{X.δ.N} + \text{E.δ.N} \cong 42\% \text{ κατά μάζα τσιμέντου}$$

Αν κατά τη διάρκεια της ενυδάτωσης παρουσιαστεί έλλειψη νερού το τσιμέντο δεν μπορεί να "τραβήξει" νερό από το E.δ.N του ήδη ενυδατωμένου τσιμέντου και η **ενυδάτωση διακόπτεται**.

Το άθροισμα των όγκων των προϊόντων της πλήρους ενυδάτωσης είναι μικρότερο από το άθροισμα των όγκων τσιμέντου και νερού πριν από την ενυδάτωση.

Το φαινόμενο αυτό, το οποίο δεν οφείλεται σε εξωτερικά αίτια (εξάτμιση, μεταβολή θερμοκρασίας, επιβολή δύναμης), ονομάζεται **χημική συστολή ή συστολή ενυδάτωσης**.

Η χημική συστολή είναι ίση περίπου με το $1/4$ του X.δ.N.

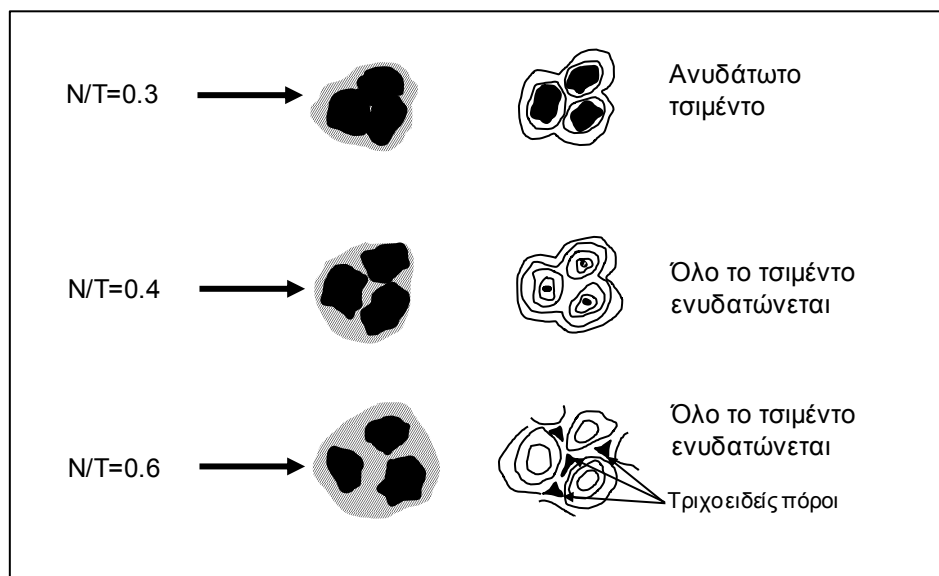
Επομένως εκφράζοντας τη χημική συστολή σε μάζα τσιμέντου θα έχουμε:

$$23\% \text{ κ.μ.} \cdot (1/4) = 5.75\% \text{ κ.μ. τσιμέντου.}$$

Για παράδειγμα, αν ενυδατωθούν πλήρως 100 g τσιμέντου (δηλ $100/3.15 = 31.75\text{ cm}^3$) θα χρειασθούν 23 cm^3 X.δ.N και το άθροισμα των όγκων των αρχικών υλικών θα είναι: $31.75 + 23 = 54.75\text{ cm}^3$. Το τελικό προϊόν θα έχει μειωμένο όγκο κατά $23 \cdot 1/4 = 5.75\text{ cm}^3$ δηλ. θα έχει όγκο 49 cm^3 . Η μείωση αυτή εκφρασμένη ως ποσοστό του αρχικού όγκου του

τσιμέντου (31.75 cm^3) ανέρχεται σε $5.75 \cdot 100 / 31.75 = 18.11 \%$ κ.ο. τσιμέντου ή 5.75% κ.μ τσιμέντου.

Για πλήρως ενυδατωμένο τσιμέντο χωρίς περίσσεια νερού πέραν αυτού που χρειάζεται για πλήρη ενυδάτωση η χημική συστολή, η οποία είναι ίση προς το 18.1% του όγκου του τσιμέντου, παίρνει τη μορφή τριχοειδών κενών τα οποία μπορεί στο τέλος της ενυδάτωσης να είναι άδεια ή πλήρως ή εν μέρει γεμάτα με νερό ανάλογα με την αρχική ποσότητα του νερού και τη δυνατότητα να εισέλθει νερό στη μάζα του τσιμεντοπολτού κατά τη διάρκεια της ενυδάτωσης. Επομένως αν το νερό της ανάμιξης είναι περισσότερο από το απαιτούμενο για πλήρη ενυδάτωση δηλ $> 40 \%$ κ.μ. τσιμέντου, το νερό που περισσεύει θα γεμίσει καταρχήν τα τριχοειδή της χημικής συστολής και αν περισσεύει ακόμη θα δημιουργήσει πρόσθετα κενά τα οποία θα είναι γεμάτα με νερό. Περίσσεια νερού επομένως αυξάνει τα κενά επομένως μειώνει την αντοχή (βλ. Σχ. 14).



Σχ. 14: Επίδραση του λόγου N/T στη δημιουργία τριχοειδών κενών (Σχηματικά).

Τονίζεται ότι το Ε.δ.Ν παραμένει πάντοτε αναλλοίωτο, ανεξάρτητα από όλους τους παράγοντες και ισούται περίπου με το 19% κ.μ. του ενυδατωμένου τσιμέντου.

4. ΠΟΣΟΤΙΚΟΣ ΠΡΟΣΔΙΟΡΙΣΜΟΣ ΠΡΟΪΟΝΤΩΝ ΕΝΥΔΑΤΩΣΗΣ

α. Συντήρηση με αποκλεισμό πρόσδοσης ή απώλειας νερού

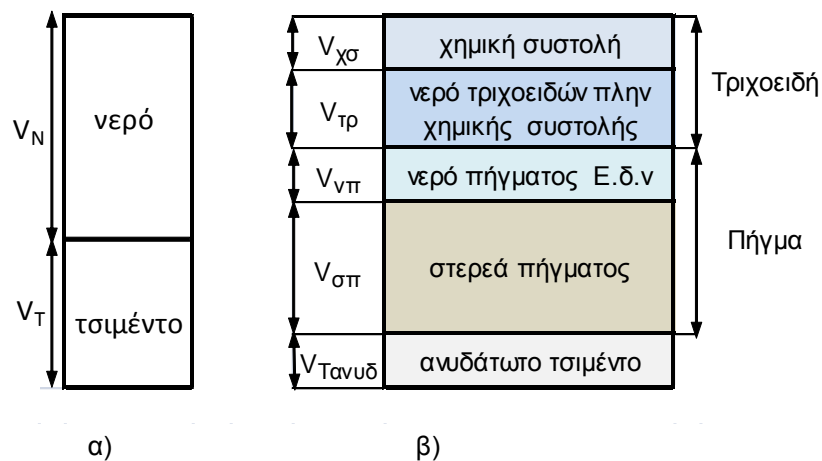
T η ποσότητα του τσιμέντου κατά μάζα (ή βάρος) [g]

V_T ο απόλυτος όγκος του τσιμέντου μάζας T [cm^3]

β_ε ο βαθμός ενυδάτωσης του τσιμέντου δηλ ο λόγος της μάζας του τσιμέντου που έχει πλήρως ενυδατωθεί (T_{ε_v}) προς την συνολική μάζα του τσιμέντου T ήτοι β_ε = T_{ε_v} / T

3.15 [g/cm³] η πυκνότητα του τσιμέντου

Στο Σχ. 15α παρουσιάζονται σχηματικά οι ποσότητες νερού και τσιμέντου που αναμιγνύονται για να σχηματίσουν τα προϊόντα ενυδάτωσης που δίνονται στο Σχ.15β υπό την προϋπόθεση ότι ο τσιμεντοπολτός έχει συμπυκνωθεί πλήρως. Υποτίθεται ακόμη ότι η συντήρηση του τσιμεντοπολτού δεν προσδίδει νερό στον πολτό ούτε επιτρέπει απώλεια νερού.



Σχ. 15: Σχηματική παρουσίαση των αναλογιών κατ'όγκο: α). Πριν την ενυδάτωση (Βαθμός ενυδάτωσης β_ε=0) και β). Κατά την ενυδάτωση (Βαθμός ενυδάτωσης β_ε).

Θεωρώντας ότι ο βαθμός ενυδάτωσης είναι β_ε < 1 η μάζα του ενυδατωμένου τσιμέντου είναι T·β_ε.

Ο όγκος του ενυδατωμένου τσιμέντου είναι:

$$V_{T_{εv}} = (1/3.15) \cdot T \cdot \beta_{ε} = 0.317 \cdot T \cdot \beta_{ε} \quad [cm^3]$$

Ο όγκος του μη ενυδατωμένου τσιμέντου είναι:

$$V_{T_{ανυδ}} = V_T - V_{T_{εv}} = T / 3.15 - T \cdot \beta_{ε} / 3.15 = (1-\beta_{ε}) \cdot T / 3.15 = 0.317 \cdot T \cdot (1-\beta_{ε}) \quad [cm^3]$$

Η μάζα του χημικά δεσμευμένου νερού είναι : X.δ.N = 0.23 · T · β_ε

Ο όγκος της χημικής συστολής η οποία εκφράζεται με την δημιουργία τριχοειδών είναι:

$$V_{χ_{συστ.}} = (1/4) \cdot X.δ.N = 0.23 \cdot T \cdot \beta_{ε} / 4 = 0.0575 \cdot T \cdot \beta_{ε} \quad [cm^3]$$

Ο όγκος των στερεών προϊόντων της ενυδάτωσης μπορεί να υπολογιστεί ως άθροισμα του όγκου του τσιμέντου V_T και του χημικά δεσμευμένου νερού από το οποίο πρέπει να αφαιρεθεί

ο όγκος της χημικής συστολής :

$$V_{σπ} = (1/3.15) \cdot T \cdot \beta_{ε} + 0.23 \cdot T \cdot \beta_{ε} - 0.0575 \cdot T \cdot \beta_{ε} = 0.489 \cdot T \cdot \beta_{ε} \quad [cm^3]$$

Ο όγκος του νερού πήγματος $V_{\nu\pi}$ δηλ ο όγκος του επιφανειακά δεσμευμένου νερού (ΕδΝ) υπολογίζεται από το γεγονός ότι το πορώδες του πήγματος είναι πάντοτε 0.28 δηλ:

$$\text{πορώδες πήγματος} = V_{\nu\pi} / (V_{\sigma\pi\pi} + V_{\nu\pi})$$

$$\text{ή } 0.28 = V_{\nu\pi} / (0.489 \cdot T \cdot \beta\epsilon + V_{\nu\pi}) \text{ οπότε προκύπτει:}$$

$$V_{\nu\pi} = 0.19 \cdot T \cdot \beta\epsilon \quad [\text{cm}^3]$$

Αρα ο συνολικός όγκος του πήγματος (προϊόντων ενυδάτωσης) είναι:

$$V_{\pi} = 0.19 \cdot T \cdot \beta\epsilon + 0.489 \cdot T \cdot \beta\epsilon = 0.679 \cdot T \cdot \beta\epsilon \quad [\text{cm}^3]$$

Μέχρι εδώ υπολογίστηκαν οι όγκοι των προϊόντων ενυδάτωσης, ήτοι τα στερεά πήγματος $V_{\sigma\pi\pi}$ το νερό του πήγματος $V_{\nu\pi}$, δηλ το ΕδΝ, και ο όγκος της χημικής συστολής $V_{\chi\sigma\sigma\sigma}$. Εντούτοις, αν το νερό που θα χρησιμοποιηθεί είναι περισσότερο από το απολύτως απαιτούμενο για πλήρη ενυδάτωση ($N=0.42 \cdot T=0.19 \cdot T \cdot \beta\epsilon + 0.23 \cdot T \cdot \beta\epsilon$), τότε, το πλεονάζον νερό θα σχηματίσει τριχοειδή κενά μέσα στη μάζα του τσιμεντοπολτού (βλ. Σχ. 14), τα οποία είναι κατ'αρχήν πλήρη με νερό. Τα κενά αυτά συμβολίζονται ως $V_{N\tau\rho 1}$ για να διακρίνονται από τα τριχοειδή της χημικής συστολής. Ο όγκος του νερού των τριχοειδών $V_{N\tau\rho 1}$ λόγω του πλεονάζοντος νερού, υπολογίζεται από τη σχέση (βλ Σχ. 15):

$$\begin{aligned} V_{N\tau\rho 1} &= V_N + - [V_{\tau\alpha\nu\upsilon\delta} + V_{\sigma\pi\pi} + V_{N\pi} + V_{\chi\sigma\sigma\sigma}] = \\ &= V_N + V_T - V_{\tau\alpha\nu\upsilon\delta} - 0.489 \cdot T \cdot \beta\epsilon - 0.19 \cdot T \cdot \beta\epsilon \cdot V_N - 0.419 \cdot T \cdot \beta\epsilon - 0.0575 \cdot T \cdot \beta\epsilon = \\ &= V_N + 0.317 \cdot T \cdot \beta\epsilon - 0.489 \cdot T \cdot \beta\epsilon - 0.19 \cdot T \cdot \beta\epsilon - 0.0575 \cdot T \cdot \beta\epsilon = V_N - 0.4195 \cdot T \cdot \beta\epsilon \end{aligned}$$

Άρα $V_{N\tau\rho 1} = V_N - 0.4195 \cdot T \cdot \beta\epsilon$ και εκφράζοντας τη σχέση ως προς N/T

$$V_{N\tau\rho 1} = \left(\frac{N}{T} - 0.42 \cdot \beta\epsilon \right) \cdot T \quad (\text{ισχύει για } \frac{N}{T} \geq 0.42 \cdot 2)$$

Ο συνολικός όγκος των τριχοειδών είναι:

$$V_{\tau\rho} = V_{N\tau\rho} + V_{\alpha.\tau\rho.} = V_N - 0.419 \cdot T \cdot \beta\epsilon + 0.0575 \cdot T \cdot \beta\epsilon = V_N - 0.36 \cdot T \cdot \beta\epsilon = [N/T - 0.36 \cdot \beta\epsilon] \cdot T$$

Από το συνολικό όγκο των τριχοειδών μπορεί να υπολογιστεί το **πορώδες των τριχοειδών**:

$$p_{\tau\rho.} = [N/T - 0.36 \cdot \beta\epsilon] \cdot T / (V_T + V_N) = [N/T - 0.36 \cdot \beta\epsilon] / [0.317 + N/T]$$

Το συνολικό πορώδες (δηλ. το πορώδες των τριχοειδών επαυξημένο με τους πόρους του πήγματος) υπολογίζεται από τη σχέση:

$$p_{\text{ολ}} = [0.19 \cdot T \cdot \beta\epsilon + \{N/T - 0.36 \cdot \beta\epsilon\}] / [0.317 + N/T] = [N/T - 0.17 \cdot \beta\epsilon] / [0.317 + N/T]$$

Από τις παραπάνω σχέσεις φαίνεται ότι το πορώδες (των τριχοειδών ή το ολικό) του σκληρυμένου τσιμεντοπολτού εξαρτάται από το λόγο N/T και από το βαθμό ενυδάτωσης. Επειδή η αντοχή γενικά των υλικών είναι συνάρτηση του πορώδους γίνεται φανερό ότι η αντοχή του τσιμεντοπολτού εξαρτάται άμεσα από το λόγο N/T και από το βαθμό ενυδάτωσης.

Υπενθυμίζεται ότι για πλήρη ενυδάτωση απαιτείται νερό ίσο προς $0.23 \cdot T + 0.19 \cdot T = 0.42 \cdot T$
 επομένως ο ελάχιστος λόγος N/T για πλήρη ενυδάτωση είναι: $\min N/T = 0.42$ με την
 προϋπόθεση ότι δεν προστίθεται ούτε αφαιρείται νερό κατά τη συντήρηση.

Σε περίπτωση που το νερό ανάμιξης N' είναι λιγότερο από το απολύτως απαιτούμενο για
 πλήρη ενυδάτωση του τσιμέντου T' , δηλ $N'/T' < 0.42$, θα ενυδατωθεί ένα μέρος μόνο του
 τσιμέντου ίσο προς:

ενυδ.τσιμ = $N' / 0.42 = 2.3809 N'$ [g] και το ανυδάτωτο τσιμέντο θα είναι:

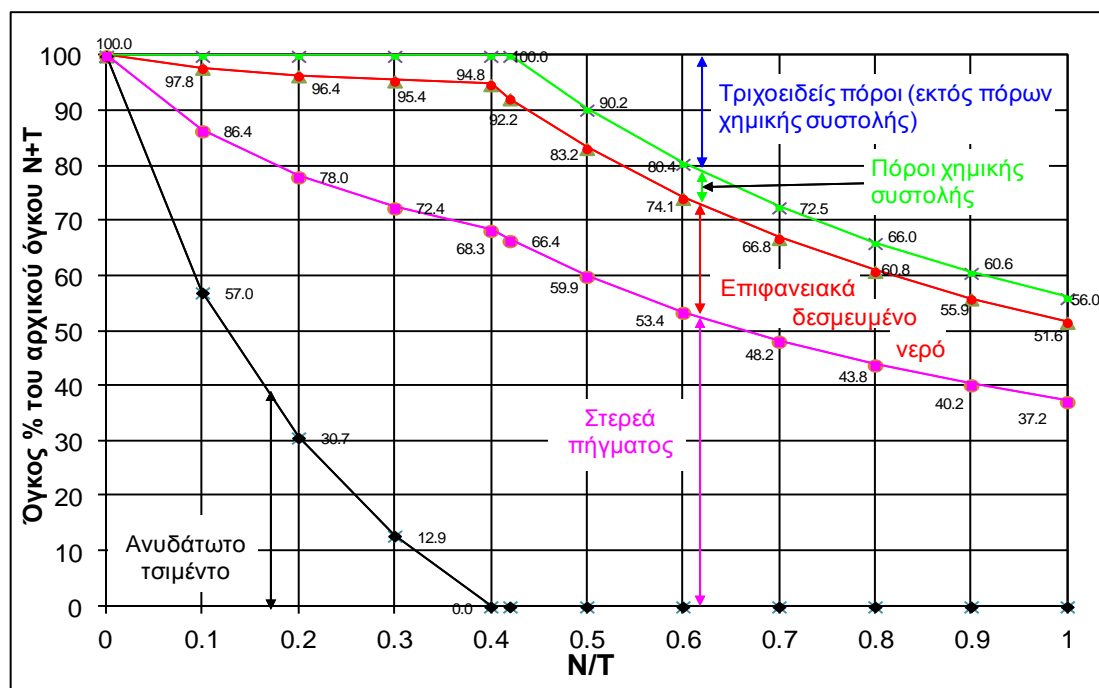
ανυδ τσιμ = $T' - 2.3809 \cdot N'$

Ο όγκος των τριχοειδών της χημικής συστολής θα είναι:

$V_{α.τρ} = 0.0575 \cdot T = 0.0575 \cdot 2.3809 \cdot N' = 0.1369 \cdot N'$.

Προφανώς πρόσθετοι τριχοειδείς πόροι δεν θα σχηματισθούν

Με τις παραπάνω σχέσεις είναι δυνατόν να υπολογιστεί η σύνθεση του τσιμεντοπολτού για
 διάφορους βαθμούς ενυδάτωσης και για διάφορες αναλογίες τσιμέντου και νερού ή για
 διάφορους λόγους N/T (βλ. Σχ. 16).



Σχ. 16: Επίδραση του λόγου N/T στη σύνθεση πλήρως ενυδατωμένου τσιμεντοπολτού, (οι σχέσεις υπολογισμού των συστατικών του τσιμεντοπολτού είναι λίγο διαφορετικές από εκείνες του κειμένου διότι στηρίζονται σε ελαφρώς διαφορετικές παραδοχές).

β. Συντήρηση με δυνατότητα πρόσδοσης νερού

Αν η συντήρηση γίνεται με συνεχή διαβροχή μπορεί να υποθέσουμε ότι κατά τη διάρκεια της σκλήρυνσης του τσιμεντοπολτού θα υπάρχει δυνατότητα να γεμίσουν τα τριχοειδή αυτά με

νερό οπότε μέρος του ανυδάτωτου τσιμέντου θα μπορέσει να ενυδατωθεί. Αν όγκος "α" (μάζα 3.15α) του τσιμέντου ενυδατωθεί καταυτόν τον τρόπο θα δημιουργήσει συνολικό όγκο πηγματος [Κουφόπουλος]:

$$V_{\pi} = 0.679 \cdot T = 0.679 \cdot 3.15 \cdot \alpha = 2.138 \cdot \alpha \quad \text{ήτοι θα υπάρξει αύξηση του όγκου}$$
$$2.138 \cdot \alpha - \alpha = 1.138 \cdot \alpha$$

Η αύξηση αυτή θα πρέπει να "χωρέσει" μέσα στον όγκο των τριχοειδών διότι διαφορετικά η ενυδάτωση θα σταματήσει. Επομένως θα πρέπει:

$$1.138 \cdot \alpha = 0.1369 \cdot N'$$

Άρα $\alpha = 0.1369 \cdot N' / 1.138 = 0.1203 \cdot N'$ και η μάζα του επιπρόσθετου τσιμέντου που ενυδατώνεται θα ισούται με $3.15 \cdot 0.1203 \cdot N'$

Το ανυδάτωτο τσιμέντο τελικά είναι ίσο προς $T' - 2.3809 \cdot N' - 0.3789 \cdot N'$.

Για να ενυδατωθεί πλήρως η ποσότητα T' του τσιμέντου θα πρέπει η ποσότητα του ανυδάτωτου τσιμέντου να μηδενισθεί. Επομένως:

$$T' - 2.3809 \cdot N' - 0.3789 \cdot N' = 0 \quad \text{Από την σχέση αυτή προκύπτει ότι } N'/T' = 0.362$$

Επομένως για συνθήκες συντήρησης που επιτρέπουν τη διεύθυνση πρόσθετου νερού κατά τη σκλήρυνση η ελάχιστη τιμή N/T για πλήρη ενυδάτωση είναι ίση με 0.36.

Πρέπει όμως να τονιστεί ότι τέτοιες συνθήκες κατά τις οποίες ο τσιμεντοπολτός έχει τη δυνατότητα να προσλαμβάνει από το περιβάλλον απρόσκοπτα νερό, μπορούν να υπάρξουν σε περιπτώσεις συνεχούς διαβροχής (πλημμύρισμα) και για σχετικώς πολύ μικρά πάχη ($< \sim 1-5$ cm). Για μεγαλύτερα πάχη (δηλ. στο εσωτερικό της μάζας του σκυροδέματος) τέτοιες συνθήκες στην πράξη δεν είναι δυνατόν να υπάρξουν, διότι το εξωτερικώς παρεχόμενο νερό (νερό συντήρησης) δεν είναι συνήθως δυνατόν να εισχωρήσει σε μεγάλα βάθη. Αυτό έχει μεγάλη σημασία για την ενυδάτωση του τσιμέντου γιατί έχει αποδειχθεί πειραματικά [Powers, Patel et al] ότι όταν η πίεση των υδρατμών μέσα στους πόρους του σκυροδέματος ελαττωθεί περισσότερο από 80 % της πίεσης κορεσμού, δηλ. όταν η σχετική υγρασία των πόρων κατέλθει κάτω του 80 %, τότε η ρυθμός ενυδάτωσης μειώνεται σημαντικά και πρακτικά εκμηδενίζεται όταν γίνει μικρότερη από 30 %. Αυτό σημαίνει ότι το σκυρόδεμα και επομένως ο τσιμεντοπολτός στο εσωτερικό της μάζας του όπου η τροφοδοσία με νερό από το περιβάλλον είναι πρακτικά αδύνατη θα σταματήσει πρακτικά όταν η σχετική υγρασία στους πόρους γίνει μικρότερη από 80 %. Επομένως το τσιμέντο σε ένα σκυρόδεμα με λόγο $N/T = 0.42$ θεωρητικά μεν θα ενυδατωθεί πλήρως πρακτικά όμως σε πολλά σημεία ένα ποσοστό του τσιμέντου θα παραμείνει ανυδάτωτο διότι σε ορισμένα σημεία ο λόγος N/T θα γίνει μικρότερος του 0.42, λόγω της εξίδρωσης και της αναπόφευκτης ανομοιομορφίας κατανομής του νερού μέσα στη μάζα του.

Το γεγονός της αναστολής πρακτικά της ενυδάτωσης, όταν η σχετική υγρασία στους πόρους του τσιμεντοπολτού (και επομένως και του σκυροδέματος) γίνει μικρότερη από 80 %, οδηγεί στη πληρέστερη κατανόηση της σημασίας της συντήρησης για την ποιότητα του σκληρυμένου σκυροδέματος. Όταν, λόγω της επίδρασης του περιβάλλοντος (υγρασία, θερμοκρασία, άνεμος), η επιφανειακή στρώση του σκυροδέματος αφηθεί να ξηραθεί σε βαθμό τέτοιο ώστε η υγρασία μέσα στους πόρους του σκυροδέματος γίνει μικρότερη από 80%, αναστέλλεται πρακτικά η ενυδάτωση του τσιμέντου. Αυτό μπορεί να συμβεί πολύ εύκολα και γρήγορα στο σχετικά νεαρό σκυρόδεμα, όπου η ενυδάτωση του τσιμεντοπολτού δεν έχει προχωρήσει αρκετά και επομένως οι πόροι (τριχοειδή) είναι σχετικώς μεγάλοι και η εξάτμιση είναι ταχύτερη (βλ κεφ. "Φαινόμενα τριχοειδών"). Το βάθος αυτής της ξήρανσης συνήθως δεν είναι μεγάλο και περιορίζεται σε μια περιοχή που δεν υπερβαίνει συνήθως τα 5 cm περίπου (φλοιός σκυροδέματος). Η περιοχή όμως αυτή έχει σημαντικά μειωμένη αντοχή αλλά και διαπερατότητα, γεγονός καθοριστικά σημαντικό για την ανθεκτικότητα του σκυροδέματος (βλ κεφ "Ανθεκτικότητα"). Η σημασία επομένως της συντήρησης δηλ της αποτροπής της ξήρανσης του σκυροδέματος είναι προφανής. Με ορισμένα συστήματα συντήρησης είναι δυνατόν όχι μόνο να αποφευχθεί η ξήρανση αλλά να προσδοθεί επιπλέον ποσότητα νερού στην επιφανειακή στρώση και να επιτευχθεί περαιτέρω ενυδάτωση του τσιμέντου.

Παράδειγμα:

Θεωρούμε την περίπτωση που ο βαθμός ενυδάτωσης είναι πλήρης, δηλ. $\beta_e=1$.

Έστω 100 g τσιμέντου (31.75 cm^3) αναμειγνύονται με 30 g νερού και ο τσιμεντοπολτός που προκύπτει καλύπτεται έτσι ώστε να μη μπορεί να απωλεσθεί, ούτε και να προστεθεί νερό $N/T = 30 / 100 = 0.3$.

Η ποσότητα T' του τσιμέντου που τελικά θα ενυδατωθεί θα είναι:

$$N/T' = 0.42, \text{ άρα } T' = N / 0.42 = 30 / 0.42 = 71.429 \text{ g } (71.429 / 3.15 = 22.676 \text{ cm}^3)$$

$$\text{Αρχική ποσότητα (όγκος) } N + T = 30 + 31.75 = 61.75 \text{ g}$$

$$\text{Ανυδάτωτο τσιμέντο : } 100 - 71.429 = 28.571 \text{ g ήτοι } 9.07 \text{ cm}^3$$

Όγκος στερεών πηγματος:

$$V_{\sigma\pi\pi} = 0.489 \cdot T' = 34.93 \text{ cm}^3 \quad 100 \cdot 34.93 / 61.75 = 56.6 \% \text{ του αρχικού όγκου } N+T$$

Όγκος νερού πηγματος (επιφανειακά δεσμευμένου νερού) :

$$V_{N\pi\pi} = 0.19 \cdot T' = 13.57 \text{ cm}^3 \quad \text{ήτοι } 21.98 \% \text{ του αρχικού } N+T.$$

$$\text{Συνολικός όγκος πηγματος : } 34.93 + 13.57 = 48.5 \text{ cm}^3 \text{ ήτοι } 78.5 \%$$

Επειδή $N/T < 0.42$ δεν θα δημιουργηθούν τριχοειδή ($V_{N\tau\phi} = 0$) εκτός των τριχοειδών της χημικής συστολής, τα οποία θα είναι άδεια. Ο όγκος των τριχοειδών της χημικής συστολής θα είναι:

$$V_{\text{τρχς}} = 0.0575 \cdot T' = 4.11 \text{ cm}^3 \text{ ήτοι } 4.11 / 61.75 \cdot 100 = 6.65 \% \text{ του αρχικού όγκου N+T}$$

Αν ο τσιμεντοπολτός είχε συνεχή παροχή νερού τότε:

Η ποσότητα του τσιμέντου που θα ενυδατώνονταν θα ήταν:

$$T' = N / 0.36 = 30 / 0.36 = 83.33 \text{ g ήτοι } 26.455 \text{ cm}^3$$

$$\text{Ανυδάτωτο τσιμέντο : } 100 - 83.33 = 16.67 \text{ g ήτοι } 5.292 \text{ cm}^3 \text{ ή } 8.57 \% \text{ του N+T}$$

Όγκος στερεών πήγματος:

$$V_{\text{σππ}} = 0.489 \cdot T' = 40.75 \text{ cm}^3 \text{ ήτοι } 65.99\% \text{ του αρχικού όγκου N+T}$$

Όγκος νερού πήγματος (επιφανειακά δεσμευμένο νερό):

$$V_{\text{Nπ}} = 0.19 \cdot T' = 15.83 \text{ cm}^3 \text{ ήτοι } 25.64\% \text{ του αρχικού όγκου N+T}$$

$$\text{Συνολικός όγκος πήγματος : } 56.58 \text{ cm}^3 \text{ ήτοι } 91.63\% \text{ του N+T}$$

Όγκος τριχοειδών χημικής συστολής:

$$V_{\text{τρχοσ}} = 0.0575 \cdot T' = 4.79 \text{ cm}^3 \text{ ήτοι } 7.76 \% \text{ του αρχικού όγκου N+T}$$

Άλλοι τριχοειδείς πόροι δεν θα δημιουργηθούν αφού $N/T < 0.36$

Επειδή, όμως, η παροχή νερού είναι ελεύθερη τα τριχοειδή κενά της χημικής συστολής θα είναι πλήρη νερού, σε αντίθεση με τα αντίστοιχα τριχοειδή στη πρώτη περίπτωση, όπου είχε αποκλειστεί κάθε απώλεια, αλλά και προσθήκη νερού.

Αν το νερό αναμείξεως ήταν 60 g τότε:

$$N/T = 0.6 \text{ Ολόκληρη η ποσότητα του τσιμέντου ενυδατώνεται.}$$

$$\text{Αρχικός όγκος N+T: } 60 + 31.75 = 91.75 \text{ cm}^3$$

Όγκος στερεών πήγματος:

$$V_{\text{σππ}} = 0.489 \cdot T = 48.9 \text{ cm}^3 \text{ ήτοι } 100 \cdot 48.9 / 91.75 = 53.297 \% \text{ του αρχικού N+T}$$

Όγκος νερού πήγματος (χημικά δεσμευμένου νερού) :

$$V_{\text{Nπ}} = 0.19 \cdot T = 19 \text{ cm}^3 \text{ ήτοι } 20.71 \%$$

$$\text{Συνολικός όγκος πήγματος: } 19 + 48.9 = 67.9 \text{ cm}^3 \text{ ήτοι } 74.0 \%$$

Όγκος νερού τριχοειδών :

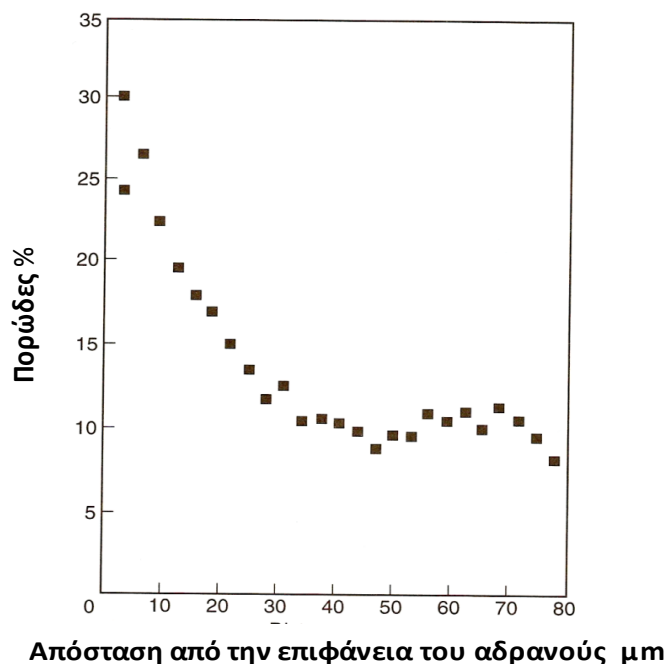
$$V_{N_{TP}} = 60 - 0.419 \cdot T = 60 - 41.9 = 18.1 \text{ cm}^3 \text{ ήτοι } 19.727 \% \text{ του αρχικού } N+T$$

Όγκος τριχοειδών χημικής συστολής:

$$V_{\text{TRΧΟ}} = 0.0575 \cdot T = 5.75 \text{ cm}^3 \text{ ήτοι } 6.267 \% \text{ του } N+T$$

5. ΔΙΕΠΙΦΑΝΕΙΑΚΗ ΜΕΤΑΒΑΤΙΚΗ ΖΩΝΗ ΤΣΙΜΕΝΤΟΠΟΛΤΟΥ ΚΑΙ ΑΔΡΑΝΩΝ

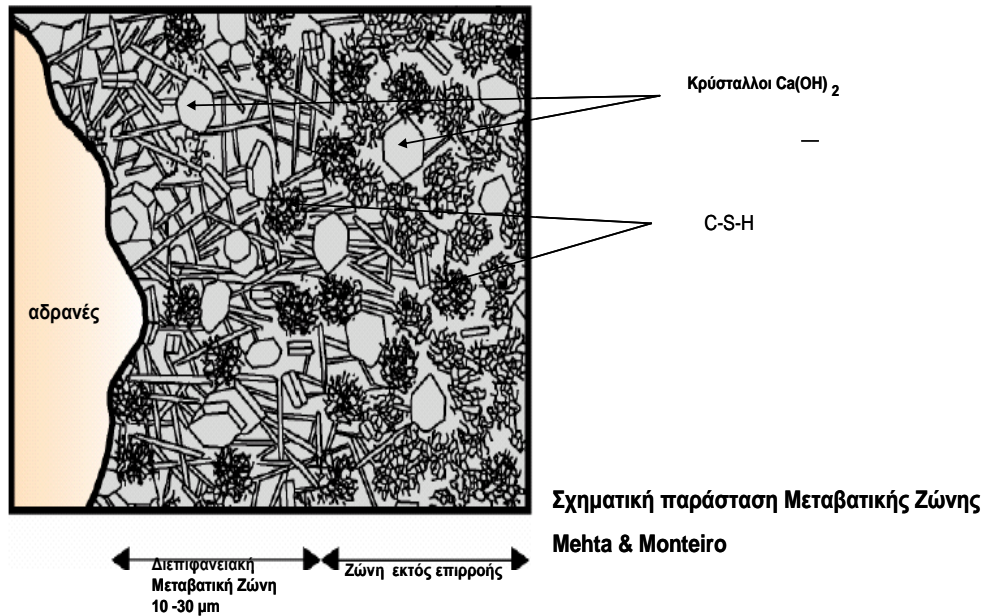
Έχει παρατηρηθεί ότι η δομή του σκληρυμένου τσιμεντοπολτού σε μία στενή ζώνη γύρω από τα αδρανή, είναι σημαντικά διαφορετική εκείνης που υπάρχει στο εσωτερικό της μάζας του τσιμεντοπολτού σχετικώς μακριά από τα αδρανή. Το πάχος της ζώνης αυτής εξαρτάται από το μέγεθος του αδρανούς αλλά συνήθως αναφέρεται ότι κυμαίνεται από 20 έως 50 μm περίπου. Συνήθως η περιοχή αυτή έχει μικρότερη πυκνότητα, μικρορηγματώσεις, μεγαλύτερο πορώδες (Σχ. 17), μεγαλύτερους και προσανατολισμένους κρύσταλλους Ca(OH)_2 . (Υπενθυμίζεται ότι οι κρύσταλλοι αυτοί του Ca(OH)_2 δεν συμβάλλουν σημαντικά στην αντοχή και στη συνάφεια). Εκτός από το μέγεθος των αδρανών το νερό της εξίδρωσης έχει σημαντική επιρροή στη δημιουργία αυτής της ζώνης. Η διεπιφανειακή μεταβατική ζώνη δεν έχει πλήρως ακόμη διερευνηθεί, λόγω κυρίως δυσκολιών που προκύπτουν από το πολύ μικρό πάχος αυτής και την αλληλεπίδραση των αδρανών διαφορετικού μεγέθους(βλ. Σχ. 18).



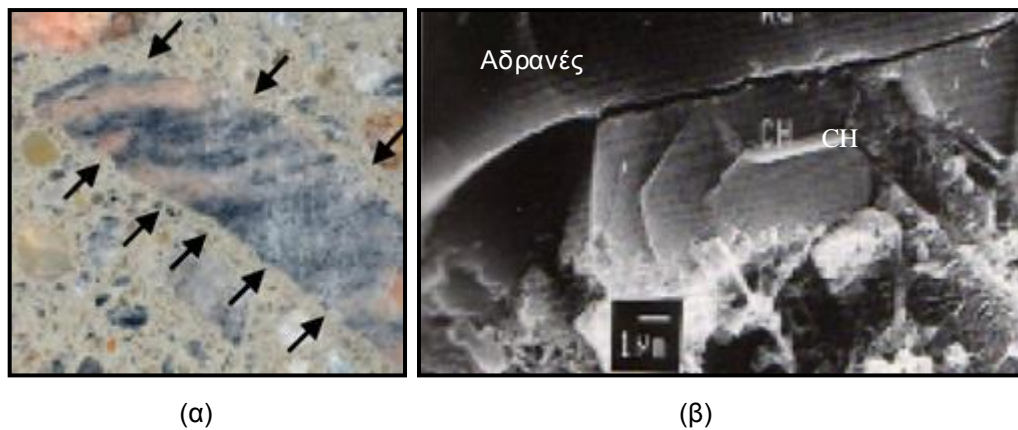
Σχ. 17: Μεταβολή του πορώδους σε σχέση με την απόσταση από την επιφάνεια του αδρανούς (Neville από Scrivener and Gariner)

Αποτέλεσμα της διαφορετικής δομής είναι η περιοχή αυτή να έχει μικρότερη αντοχή. Έχει όμως παρατηρηθεί ότι σε ορισμένες περιπτώσεις σε μεγαλύτερη ηλικία η αντοχή της ζώνης αυτής μπορεί να αυξηθεί (πχ λόγω δευτερεύουσας ποζολανικής δράσης πυριτικής παιπάλης

με το $\text{Ca}(\text{OH})_2$ ή με άλλες χημικές αντιδράσεις μεταξύ των αδρανών και των προϊόντων της ενυδάτωσης του τσιμέντου). Εκτός από το μέγεθος των κόκκων των αδρανών και η ορυκτολογική τους σύσταση καθώς και ο τύπος τους (ελαφρά, πορώδη, αδρανή) φαίνεται ότι επηρεάζει σημαντικά τη μεταβατική ζώνη και την επίδρασή της στις ιδιότητες του σκυροδέματος.



Σχ. 18: Σχηματική παράσταση μεταβατικής ζώνης [Mehta and Monteiro]



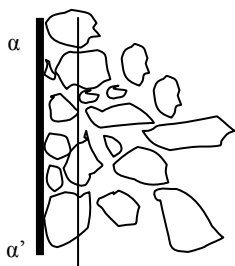
Φωτ. 5: (α) Τα βέλη δείχνουν την διεπιφανειακή μεταβατική ζώνη (DMZ) γύρω από ένα μεγάλο αδρανές. (β) DMZ όπως φαίνεται με ηλεκτρονικό μικροσκόπιο σάρωσης (SEM) Στο πάνω μέρος φαίνεται η επιφάνεια αδρανούς και κάτω από αυτή οι κρύσταλλοι του $\text{Ca}(\text{OH})_2$. Είναι επίσης εμφανής η μικρότερη πυκνότητα εναπόθεσης προϊόντων ενυδάτωσης (μεγάλα κενά) αμέσως κάτω από το αδρανές [K.Curtis]

Στην ύπαρξη της ασθενούς αυτής ζώνης γύρω από τα μεγαλύτερα κυρίως αδρανή αποδίδονται σήμερα [Mehta and Monteiro] ορισμένα ιδιαίτερα χαρακτηριστικά του σκυροδέματος όπως πχ:

- η σημαντικά μικρότερη αντοχή αλλά και παραμορφωσιμότητα του σκυροδέματος σε εφελκυσμό σε σχέση με τα αντίστοιχα μεγέθη σε θλίψη,
- η μεγαλύτερη αντοχή που παρουσιάζει το τσιμεντοκονίαμα για τον ίδιο λόγο N/T, την ίδια ποσότητα τσιμέντου και τον ίδιο βαθμό ενυδάτωσης, από το αντίστοιχο σκυροδέμα
- Η μείωση της αντοχής του σκυροδέματος που παρατηρείται για σταθερό λόγο N/T όσο το μέγεθος των αδρανών αυξάνει
- Η διαπερατότητα του σκυροδέματος με αδρανή ακόμη και σχετικά μεγάλης πυκνότητας (μικρής διαπερατότητας) είναι μεγαλύτερη από την διαπερατότητα του αντίστοιχου τσιμεντοπολλτού (με τον ίδιο N/T)

Η δημιουργία της μεταβατικής ζώνης αποδίδεται στο γεγονός ότι στο «αιώρημα» του τσιμεντοπολλτού παρεμβάλλονται τα αδρανή με πολύ μεγαλύτερες διαστάσεις από εκείνες των στερεών του «αιωρήματος του τσιμεντοπολλτού» (δηλ των κόκκων του τσιμέντου). Λόγω της παρεμβολής των επιφανειών των αδρανών δημιουργούνται «διαταραχές» στην ομοιογενή σύνθεση του αιωρήματος και η διάταξη αυτού κοντά στην επιφάνεια της παρεμβολής δηλ στην επιφάνεια των αδρανών γίνεται διαφορετική. Ο μηχανισμός πρέπει να είναι πολύπλοκος και να εξαρτάται από :

- την μηχανική συμπεριφορά (φαινόμενο παρειάς wall effect, effet de parois) δηλ στην αναδιάταξη των κόκκων του τσιμέντου και στην διαφοροποίηση των αναλογιών λόγω της παρεμβολής της επιφάνειας του αδρανούς. Το φαινόμενο είναι ίδιο με το “φαινόμενο παρειάς” των αδρανών στο σκυροδέμα δηλ με τη διαφοροποίηση στη σύνθεση του σκυροδέματος στην περιοχή κοντά στην πλευρική επιφάνεια του καλουπιού σε σχέση με τη σύνθεση μακριά από αυτή- πχ δοκίμια από καλούπι σε σύγκριση με δοκίμια από πυρήνες (βλ κεφ. ΑΔΡΑΝΗ).



Ορισμένοι κόκκοι (στην εξεταζόμενη περίπτωση οι κόκκοι του τσιμέντου) εξαναγκάζονται να μετακινηθούν και διαταχθούν έτσι ώστε οι επιφανείές τους να είναι σε επαφή με την παρεμβαλλόμενη παρειά αα' (επιφάνεια καλουπιού ή επιφάνεια αδρανούς). Η σύνθεση του μίγματος επομένως τοπικά ϵ αλλάζει.

Σχ. 19: “Φαινόμενο παρειάς” για μίγματα αδρανών επεκτεινόμενη σε μίγματα τσιμεντοπολλτού και αδρανών

- Ηλεκτροστατικές επιδράσεις ανάλογα με το πώς είναι φορτισμένοι ηλεκτρικά οι κόκκοι στο αιώρημα (χημικά πρόσθετα) σε σχέση με την παρεμβαλλόμενη επιφάνεια.
- Χημικές συγγένειες των οποίων η επιρροή δεν περιορίζεται μόνο κατά το διάστημα που το σκυρόδεμα είναι νωπό αλλά και αργότερα κατά τη φάση της σκλήρυνσης.
Έχει παρατηρηθεί ότι η συγκέντρωση κρυστάλλων $\text{Ca}(\text{OH})_2$ είναι μεγαλύτερη στη μεταβατική ζώνη και αυτό είναι ένας λόγος στον οποίο αποδίδουν την μικρότερη αντοχή της ζώνης. Με ποζολάνες η μεταβατική ζώνη μεταβάλλεται επειδή αντιδρούν με το $\text{Ca}(\text{OH})_2$. Η συνάφεια αυξάνει οπότε και η καμπυλότητα του διαγράμματος σ-ε μικραίνει (το υλικό γίνεται πιο ψαθυρό)
Είναι επίσης γνωστό ότι τα ασβεστολιθικά αδρανή δίνουν μεγαλύτερη αντοχή σε εφελκυσμό (καθαρό ή από κάμψη) από άλλου τύπου αδρανή γεγονός που αποδίδεται σε κάποια χημική δράση που αναπτύσσεται στη μεταβατική ζώνη.
- Από τον χώρο που είναι διαθέσιμος για την ανάπτυξη των προϊόντων της ενυδάτωσης. Πράγματι οι κόκκοι ανυδάτωτου τσιμέντου που βρίσκονται κοντά στο αδρανές έχουν διαφορετικό πεδίο ανάπτυξης κατά την κατεύθυνση του αδρανούς από εκείνο κατά την κατεύθυνση των άλλων κόκκων τσιμέντου και το γεγονός αυτό θεωρείται ότι δημιουργεί αλλοίωση των προϊόντων ενυδάτωσης των κόκκων μέσα στη μεταβατική ζώνη από εκείνων που είναι έξω από αυτήν.