

Ο ΖΕΟΛΙΘΟΣ ΩΣ ΚΥΡΙΟ ΣΥΣΤΑΤΙΚΟ ΤΟΥ ΤΣΙΜΕΝΤΟΥ

Ελένη Κοντόρη

Υ. Δ. Εθνικού Μετσόβιου Πολυτεχνείου, Σχολή Μηχανικών Μεταλλείων Μεταλλουργών

Θεοδώρα Περάκη

Αν. Καθ. Εθνικού Μετσόβιου Πολυτεχνείου, Σχολή Μηχανικών Μεταλλείων Μεταλλουργών

Σωτήριος Τσιβιλής

Αν. Καθ. Εθνικού Μετσόβιου Πολυτεχνείου, Σχολή Χημικών Μηχανικών

Γλυκερία Κακάλη

Αν. Καθ. Εθνικού Μετσόβιου Πολυτεχνείου, Σχολή Χημικών Μηχανικών

Λέξεις κλειδιά: Ζεόλιθος, Τσιμέντο, Ιδιότητες, Ενυδάτωση.

ΠΕΡΙΛΗΨΗ: Στην εργασία αυτή εξετάζεται η δυνατότητα αξιοποίησης Ελληνικών ζεολίθων ως κύριου συστατικού του τσιμέντου Portland. Αρχικά, προσδιορίστηκε η ποζολανικότητα ζεολίθου από τους Μεταξάδες Θράκης, με τη δοκιμή Charpelle. Στη συνέχεια παρασκευάστηκαν τσιμέντα που περιέχουν 0, 10 και 20% κ.β. ζεόλιθο και μετρήθηκαν οι φυσικές ιδιότητες και η ανάπτυξη των αντοχών, για διάστημα ενός έτους. Τέλος, μελετήθηκε η πορεία ενυδάτωσης των ζεολιθικών τσιμέντων με χρήση Θερμικής Ανάλυσης (TG/DTG/DTA) και Περιθλασιμετρίας Ακτίνων Χ (XRD). Όπως προέκυψε ο συγκεκριμένος ζεόλιθος αποτελείται κυρίως από χιουλαντίτη τύπου II και είναι ένα ποζολανικό υλικό το οποίο συμβάλλει στην κατανάλωση του $\text{Ca}(\text{OH})_2$ που σχηματίζεται κατά τη διάρκεια της ενυδάτωσης του τσιμέντου και στον σχηματισμό ενυδατωμένων προϊόντων παρόμοιων με αυτά του τσιμέντου. Η προσθήκη ζεολίθου έως και 20% στο τσιμέντο δε μεταβάλλει σημαντικά τις φυσικές και μηχανικές ιδιότητές του.

1. ΕΙΣΑΓΩΓΗ

Η χρήση βιομηχανικών ορυκτών και παραπροϊόντων, ως κύριων συστατικών του τσιμέντου, αποτελεί θέμα αιχμής στην τεχνολογία των δομικών υλικών. Τα κύρια πλεονεκτήματα των συνθέτων τσιμέντων είναι η ελάττωση του κόστους παραγωγής και της εκπομπής CO_2 , που προκύπτει από τη μείωση του κλίνκερ στο τελικό προϊόν, ενώ σε συγκεκριμένες περιπτώσεις βελτιώνεται και η ανθεκτικότητα του προϊόντος.

Οι ζεόλιθοι είναι αργιλοπυριτικά ορυκτά της ομάδας των τεκτοπυριτικών, των οποίων το κρυσταλλικό πλέγμα σχηματίζει ανοικτούς διαύλους. Η δραστηριότητα των ζεολίθων οφείλεται, κύρια, στη μεγάλη τους ειδική επιφάνεια. Οι ζεόλιθοι του τύπου Χιουλανδίτη είναι μεταξύ των πιο

διαδεδομένων ζεολίθων που απαντώνται στην φύση, με λόγο Si/Al που κυμαίνεται μεταξύ 3 και 5, ορίζοντας μια πλήρη σειρά μεταξύ του χιουλανδίτη ((Na,K)Ca₄(Al₉Si₂₇O₇₂).24H₂O), και του κλινοπτιλόλιθου ή “υψηλού πυριτίου” χιουλανδίτη ((Na,K)₆Al₆(Si₃₀O₇₂).20H₂O).

Μίγματα ζεολίθων και υδρασβέστου έχουν χρησιμοποιηθεί ως δομικά υλικά, ήδη από τους Ρωμαϊκούς χρόνους (Chan S., 1999) (Fragoulis D., 1997) (Martinez-Ramirez S., 2006) (Ortega E., 2000) (Poon C., 1999) (Shi C., 2000) (Turkmenoglu, A. C., 2002). Ο όρος «ποζολάνη» συνδέεται με όλα τα πυριτικά/αργιλικά υλικά, τα οποία σε λεπτομερή διαμερισμό και παρουσία νερού αντιδρούν χημικά με το Ca(OH)₂ ώστε να σχηματίσουν ενώσεις παρόμοιες με αυτές που προκύπτουν κατά την ενυδάτωση του τσιμέντου Portland. Προηγούμενες εργασίες για διαφόρους τύπους ζεολίθων (Χιουλανδίτης, Κλινοπτιλόλιθος, Μορντενίτης) έχουν δείξει ότι τα ζεολιθικά ορυκτά έχουν ποζολανικές ιδιότητες (Fragoulis D., 1997) (Perraki Th., 2005) (Perraki Th., 2003).

Σημαντικά ζεολιθικά αποθέματα με οικονομικό ενδιαφέρον εντοπίζονται στην περιοχή Μεταξάδων, στο νομό Εβρου, στο δυτικό τμήμα της λεκάνης της Ορεστιάδας. Είναι κυρίως τριτογενούς ηλικίας και έχουν αποτεθεί σε αβαθείς θαλάσσιες λεκάνες (Stamatakis M., 1996).

Στην παρούσα μελέτη, μελετήθηκε η ενυδάτωση και η ανάπτυξη των αντοχών τσιμέντων που περιέχουν μέχρι και 20% κ.β. ζεόλιθο, για διάστημα 1 έτους. Η εργασία αυτή αποτελεί τμήμα ερευνητικού προγράμματος που σκοπό έχει την αξιοποίηση ελληνικών ζεολίθων στην τεχνολογία των δομικών υλικών.

2. ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ

Ο ζεόλιθος που χρησιμοποιήθηκε στην παρούσα εργασία προέρχεται από φυσικά κοιτάσματα της περιοχής των Μεταξάδων της Θράκης. Τσιμέντο Portland (CEM I 42.5N και CEM I 52.5N κατά EN 197-1) βιομηχανικής προέλευσης χρησιμοποιήθηκε για την παρασκευή των μιγμάτων. Η χημική ανάλυση των υλικών δίνεται στον Πίνακα 1, ενώ η κοκκομετρία του ζεολίθου δίνεται στον Πίνακα 2. Η λεπτότητα των CEM I 42.5N και CEM I 52.5N είναι 3700 και 4100 Blaine, αντίστοιχα. Τα σύνθετα τσιμέντα παρήχθησαν με αντικατάσταση του τσιμέντου Portland από 10% κ.β. και 20% κ.β. ζεόλιθο.

Για να μελετηθεί η πορεία ενυδάτωσης παρασκευάστηκαν πάστες με αναλογία νερό:τσιμέντο=0.4. Οι πάστες διατηρήθηκαν σε νερό για 1, 2, 7, 28, 90, 180 και 360 ημέρες. Η διακοπή ενυδάτωσης έγινε με έκπλυση της πάστας με ακετόνη και ισοπρόπυλαιθέρα και ξήρανση υπό κενό επί 24 ώρες.

Ο ρυθμός ενυδάτωσης προσδιορίστηκε με χρήση Θερμικής Ανάλυσης (TG/DTG), ενώ τα προϊόντα ενυδάτωσης εξετάστηκαν με Περιθλασιμετρία Ακτίνων Χ (XRD).

Πίνακας 1. Χημική σύσταση ζεόλιθου και τσιμέντων (% κ.β.)

Οξείδιο	Ζεόλιθος	CEM I 42.5	CEM I 52.5
SiO ₂	70.61	19.6	19.8
Al ₂ O ₃	10.83	4.6	4.7
Fe ₂ O ₃	0.48	3.7	3.8
MgO	0.62	3.2	3.2
CaO	3.52	60.0	60.3
Na ₂ O	0.52	0.16	0.16
K ₂ O	1.95	0.55	0.55
TiO ₂	0.09	-	-
SO ₃	-	2.9	2.9

Πίνακας 2. Χαρακτηριστικά λεπτότητας ζεόλιθου

d ₂₀ (μm)*	d ₅₀ (μm)	d ₈₀ (μm)
1.7	8.9	31.0

* d_i: θεωρητικό άνοιγμα κοσκίνου από το οποίο διέρχεται το i % κ.β. του υλικού

Η ποζολανικότητα του ζεολίθου προσδιορίστηκε με τη δοκιμή Chapelle. 1 g ζεολίθου και 1 g Ca(OH)₂ προστίθενται σε 200 ml απεσταγμένου νερού και το αιώρημα ζέει επί 16 ώρες. Ακολουθεί διήθηση και τιτλοδότηση του διηθήματος με 1M HCl και δείκτη φαινολοφθαλείνη. Με τον τρόπο αυτό προσδιορίζεται η ποσότητα του Ca(OH)₂ που δεν συμμετέχει στην ποζολανική αντίδραση.

Τέλος, ο χρόνος πήξης, η απαίτηση σε νερό και η αντοχή σε θλίψη των συνθέτων τσιμέντων προσδιορίστηκαν σύμφωνα με τα EN 196-3 και EN 196-1, αντίστοιχα.

3. ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ ΚΑΙ ΣΥΖΗΤΗΣΗ

3.1. Χαρακτηρισμός ζεολίθου

Ο συνδυασμός διαφόρων τεχνικών ανάλυσης (XRD, DTA/TG/DTG, FTIR) επιτρέπει τον πλήρη χαρακτηρισμό των ζεολίθων (Perraki Th., 2003). Όπως βρέθηκε, ο συγκεκριμένος ζεόλιθος αποτελείται κυρίως από “χιουλαντίτη τύπου II”, με προσμίξεις αστριων, χαλαζία και χριστοβαλίτη (Perraki Th., 2005).

3.2. Ιδιότητες συνθέτων τσιμέντων

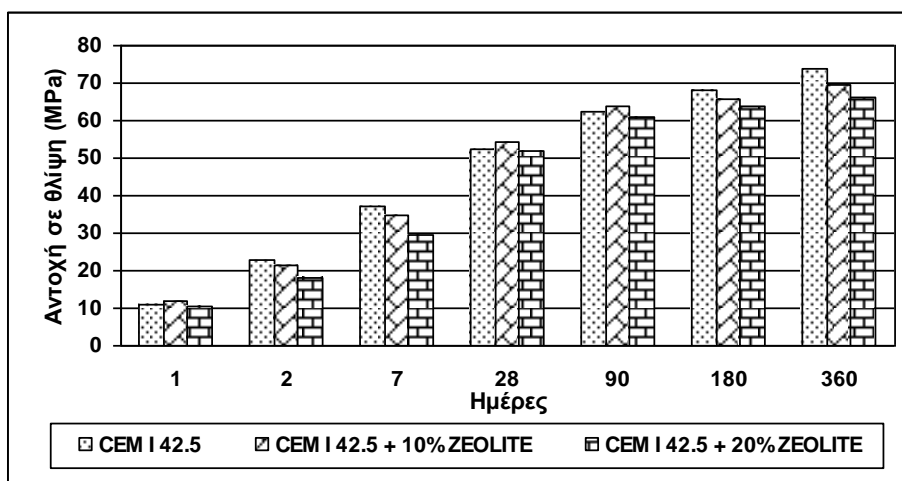
Στον Πίνακα 3 παρουσιάζεται η απαίτηση σε νερό και ο χρόνος πήξης των συνθέτων τσιμέντων. Όπως φαίνεται, τα σύνθετα τσιμέντα απαιτούν περισσότερο νερό σε σύγκριση με το αμιγές τσιμέντο, γεγονός που αποδίδεται κύρια στη λεπτότητα του ζεόλιθου (Πίν. 2, $d_{50}=8.9\mu\text{m}$). Ο χρόνος πήξης των ζεολιθικών τσιμέντων είναι παρόμοιος με τον χρόνο πήξης του αμιγούς τσιμέντου στην περίπτωση του CEM I 42.5N. Στην περίπτωση του CEM I 52.5N, η προσθήκη ζεόλιθου προκαλεί μικρή αύξηση του χρόνου πήξης.

Πίνακας 3. Φυσικές ιδιότητες τσιμέντων

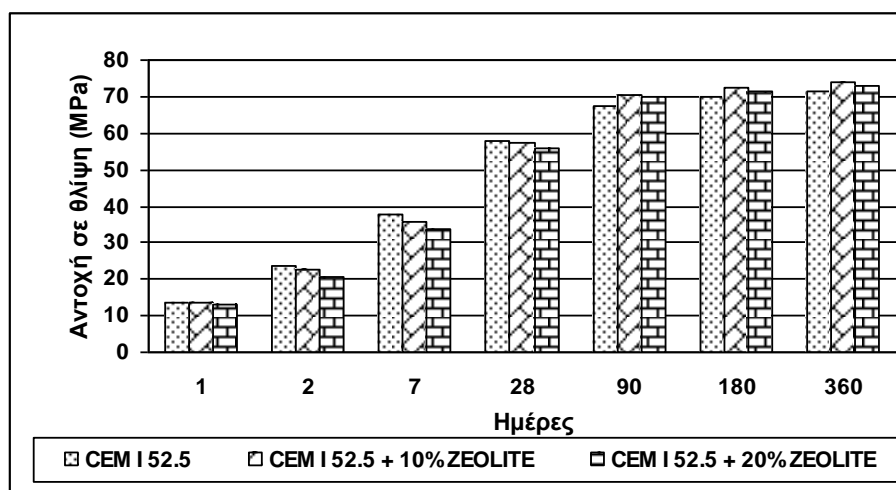
Δείγμα	Απαίτηση σε νερό (% κ.β.)	Χρόνος πήξης (min)	
		Αρχικός	Τελικός
CEM I 42.5	25.6	125	185
CEM I 42.5 +10% ζεόλιθος	27.4	120	180
CEM I 42.5 +20% ζεόλιθος	28.4	125	175
CEM I 52.5	28.6	135	175
CEM I 52.5 +10% ζεόλιθος	29.2	140	180
CEM I 52.5 +20% ζεόλιθος	29.8	150	190

Στις Εικόνες 1 και 2 φαίνεται η ανάπτυξη των αντοχών σε θλίψη των συνθέτων τσιμέντων που περιέχουν CEM I 42.5N και CEM I 52.5N, αντίστοιχα. Αναφορικά με τη χρήση του CEM I 42.5N, η προσθήκη 20% κ.β. ζεόλιθου οδηγεί σε χαμηλότερες αντοχές σε όλες τις ηλικίες, ενώ η προσθήκη 10% κ.β. ζεόλιθου φαίνεται να βελτιώνει της αντοχές των τσιμέντων στις 28 και 90 ημέρες (Εικόνα 1). Τα ζεολιθικά τσιμέντα με βάση το CEM I 52.5N αναπτύσσουν χαμηλότερες αντοχές από το αμιγές τσιμέντο σε ηλικίες μέχρι 28 ημέρες, ενώ σε ηλικίες 90, 180 και 360 ημερών αναπτύσσουν υψηλότερες αντοχές από το αμιγές τσιμέντο (Εικόνα 2).

Στην Εικόνα 3 παρουσιάζεται η σχετική αντοχή των ζεολιθικών τσιμέντων σε σχέση με την ηλικία και το ποσοστό ζεολίθου. Η σχετική αντοχή είναι ο λόγος της αντοχής του ζεολιθικού τσιμέντου προς την αντοχή του αντίστοιχου αμιγούς τσιμέντου Portland. Η ανάπτυξη αντοχών στο τσιμέντο Portland εξαρτάται κυρίως από το βαθμό ενυδάτωσης του κλίνκερ, ενώ στα σύνθετα τσιμέντα, εξαρτάται από τον συνδυασμό της ενυδάτωσης του κλίνκερ και της ποζολανικής δραστηριότητας του προσθέτου. Η διακύμανση της σχετικής αντοχής σε σχέση με το χρόνο, δίνει μία εικόνα της πορείας ενυδάτωσης στο σύνθετο τσιμέντο σε σχέση με το αντίστοιχο αμιγές (Badogiannis E., 2005).



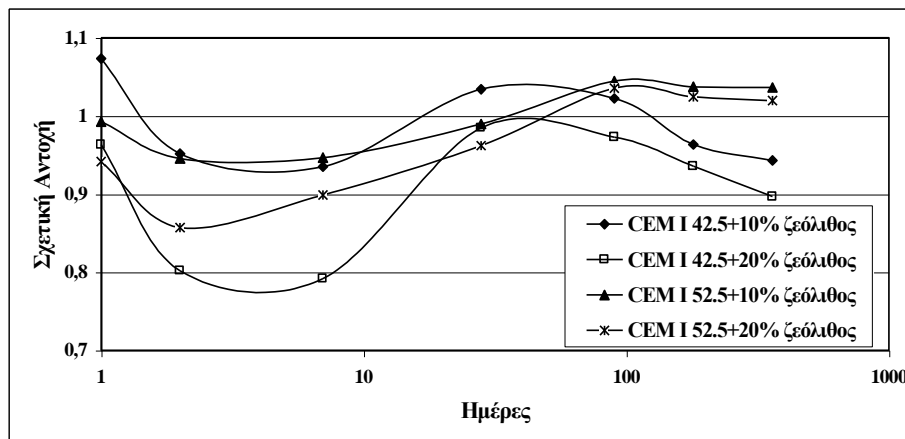
Εικόνα 1: Ανάπτυξη αντοχών ζεολιθικών τσιμέντων (CEM I 42.5N)



Εικόνα 2: Ανάπτυξη αντοχών ζεολιθικών τσιμέντων (CEM I 52.5N)

Γενικά, η ανάπτυξη αντοχών στα σύνθετα τσιμέντα επηρεάζεται από την κατά κανόνα μεγαλύτερη λεπτότητα του προστιθέμενου υλικού (filler effect), το βαθμό αραίωσης του κλίνκερ και την ποζολανική δραστηριότητα του προστιθέμενου υλικού. Για 10% κ.β. αντικατάσταση του τσιμέντου Portland από ζεόλιθο, η σχετική αντοχή μετά από 1 ημέρα είναι σχεδόν 1, παρά τη μειωμένη περιεκτικότητα σε τσιμέντο Portland, γεγονός που αποδίδεται στο ότι ο ζεόλιθος έχει σαφώς μικρότερο μέγεθος κόκκων από

το τσιμέντο με αποτέλεσμα αφενός μεν τη μείωση του πορώδους της τσιμεντόπαστας, αφετέρου δε την επιτάχυνση της ενυδάτωσης του κλίνκερ αφού οι μικροί κόκκοι λειτουργούν ως πυρήνες κρυστάλλωσης των ενυδατωμένων φάσεων. Για 20% κ.β. αντικατάσταση του τσιμέντου Portland από ζεόλιθο, η αραιώση του κλίνκερ είναι σημαντική, γεγονός που οδηγεί σε μείωση των αντοχών (σχετική αντοχή μικρότερη του 1). Η μείωση της σχετικής αντοχής μεταξύ 1 και 7 ημερών αποδίδεται στην αραιώση του κλίνκερ και για αυτό είναι ανάλογη του ποσοστού προσθήκης ζεολίθου. Μεταξύ 7 και 90 ημερών η σχετική αντοχή δείχνει σαφή αύξηση, εξαιτίας κυρίως της ποζολανικής αντίδρασης του ζεολίθου. Η αύξηση της σχετικής αντοχής είναι μεγαλύτερη στην περίπτωση των σύνθετων τσιμεντών που έχουν ως βάση το CEM I 52.5N. Μεταξύ 90 και 180 ημερών, διαπιστώνεται μείωση της σχετικής αντοχής, εξαιτίας της ολοκλήρωσης της ποζολανικής αντίδρασης. Στις 360 ημέρες, τα τσιμέντα που έχουν ως βάση το CEM I 42.5N έχουν αναπτύξει το 90-95% της αντοχής του αμιγούς τσιμέντου, ενώ στην περίπτωση των ζεολιθικών τσιμεντών που έχουν ως βάση το CEM I 52.5N, η αντοχή είναι ελαφρώς υψηλότερη από εκείνη του αμιγούς τσιμέντου.



Εικόνα 3: Σχετική αντοχή ζεολιθικών τσιμεντών

3.3. Ρυθμός και προϊόντα ενυδάτωσης

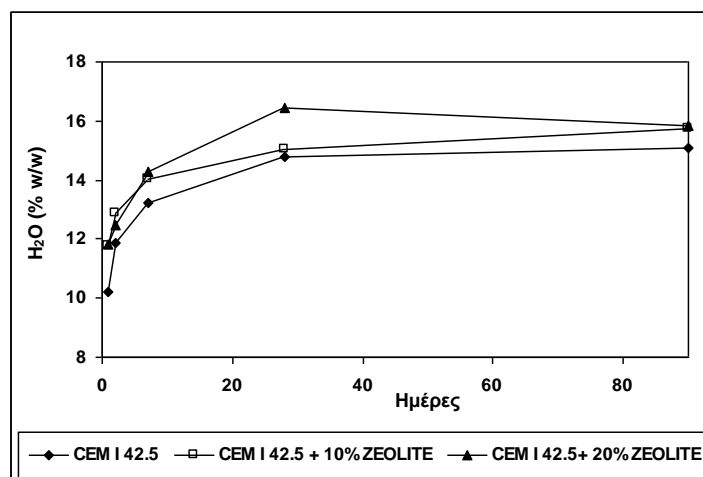
Η εκτίμηση του βαθμού ενυδάτωσης στις πάστες ζεόλιθου-τσιμέντου βασίστηκε στις καμπύλες TG/DTG και περιλαμβάνει τα ακόλουθα στάδια:

1. Προσδιορισμός του συνολικά συνδεδεμένου νερού: Αντιστοιχεί στην απώλεια βάρους μέχρι τους 550 °C. Η απώλεια βάρους στην περιοχή 600-700 °C, αν υπάρχει, αντιστοιχεί στο CO₂ του CaCO₃ (προερχόμενο από την ενανθράκωση του Ca(OH)₂) και θα πρέπει να μετατραπεί στο ισοδύναμο Ca(OH)₂ και στη συνέχεια στο ισοδύναμο H₂O.

2. Προσδιορισμός του $\text{Ca}(\text{OH})_2$: Βρίσκεται από την απώλεια βάρους στην περιοχή $400\text{-}550\text{ }^\circ\text{C}$, η οποία μετατρέπεται σε $\text{Ca}(\text{OH})_2$ και στη συνέχεια προστίθεται στο $\text{Ca}(\text{OH})_2$ που τυχόν έχει ενανθρακωθεί.
3. Προσδιορισμός του συνδεδεμένου H_2O στα ενυδατωμένα προϊόντα (εκτός του $\text{Ca}(\text{OH})_2$): Αντιστοιχεί στην απώλεια βάρους μέχρι τους $300\text{ }^\circ\text{C}$. Διαφοροποιήσεις του % νερού των ενυδατωμένων προϊόντων, μεταξύ των δειγμάτων υποδεικνύουν ότι το είδος και/ή η στοιχειομετρία των ενυδατωμένων ενώσεων έχουν αλλάξει.

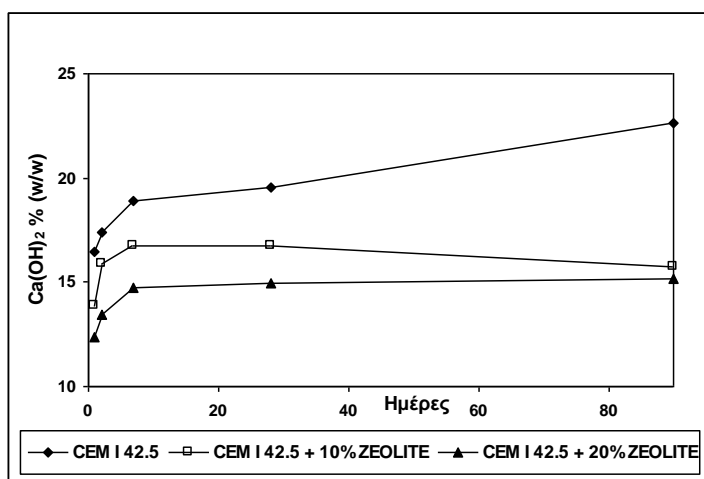
Στις Εικόνες 4-6 παρουσιάζεται το νερό στα ενυδατωμένα προϊόντα, το περιεχόμενο $\text{Ca}(\text{OH})_2$ και το συνολικά συνδεδεμένο νερό των παστών ζεόλιθου-τσιμέντου CEM I 42.5N, σε σχέση με την ηλικία ενυδάτωσης, αντίστοιχα. Οι πάστες ζεόλιθου-τσιμέντου CEM I 52.5N έχουν παρόμοια συμπεριφορά.

Στην περίπτωση της αντικατάστασης του τσιμέντου Portland από 10% ζεόλιθο, η μείωση του περιεχόμενου $\text{Ca}(\text{OH})_2$ μετά από 7 ημέρες υποδεικνύει ότι το $\text{Ca}(\text{OH})_2$ που καταναλώθηκε στην ποζολανική αντίδραση είναι περισσότερο από το $\text{Ca}(\text{OH})_2$ που σχηματίστηκε μέσω των αντιδράσεων ενυδάτωσης των ασβεστοπυριτικών ενώσεων του κλίνκερ. Στην περίπτωση της αντικατάστασης του τσιμέντου Portland από 20% ζεόλιθο, το περιεχόμενο $\text{Ca}(\text{OH})_2$ παραμένει πρακτικά σταθερό μετά τις 7 ημέρες, υποδεικνύοντας ότι σχεδόν όλο το $\text{Ca}(\text{OH})_2$ που σχηματίστηκε μετέπειτα, καταναλώθηκε στην ποζολανική αντίδραση. Το νερό στα ενυδατωμένα προϊόντα είναι ελαφρώς υψηλότερο στις πάστες ζεόλιθου-τσιμέντου, υποδεικνύοντας ότι δεν υπάρχει μεγάλη διαφοροποίηση όσον αφορά τα ενυδατωμένα προϊόντα. Όπως αναμενόταν το συνολικά συνδεδεμένο νερό είναι χαμηλότερο στις σύνθετες ζεολιθικές πάστες εξαιτίας του χαμηλότερου περιεχόμενου $\text{Ca}(\text{OH})_2$.

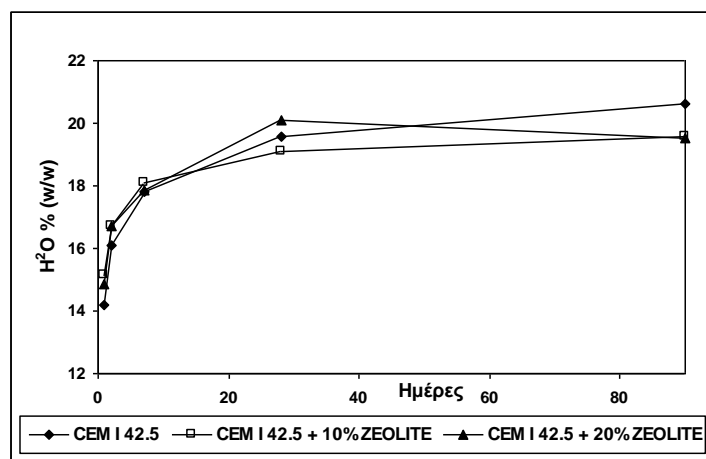


Εικόνα 4: Νερό ενυδατωμένων προϊόντων στις πάστες ζεολίθου - τσιμέντου

Όλες οι πάστες εξετάσθηκαν με περιθλασιμετρία ακτίνων Χ. Όπως είναι γνωστό, τα κύρια ενυδατωμένα προϊόντα στα σύνθετα τσιμέντα είναι ουσιαστικά παρόμοια με αυτά των αμιγών τσιμέντων Portland. Φυσικά στις σύνθετες πάστες τσιμέντου το περιεχόμενο $\text{Ca}(\text{OH})_2$ ελαττώνεται τόσο από την αραίωση του κλίνκερ όσο και από την ποζολανική αντίδραση. Οι ενυδατωμένα φάσεις του τσιμέντου Portland είναι ημικρυσταλλικές και δεν έχουν εμφανείς κορυφές περίθλασης. Διαφοροποιήσεις της σύνθεσης των ενυδατωμένων προϊόντων μπορεί να συμβούν στα σύνθετα τσιμέντα αλλά δεν μπορούν να εκτιμηθούν ξεκάθαρα με περιθλασιμετρία ακτίνων Χ.

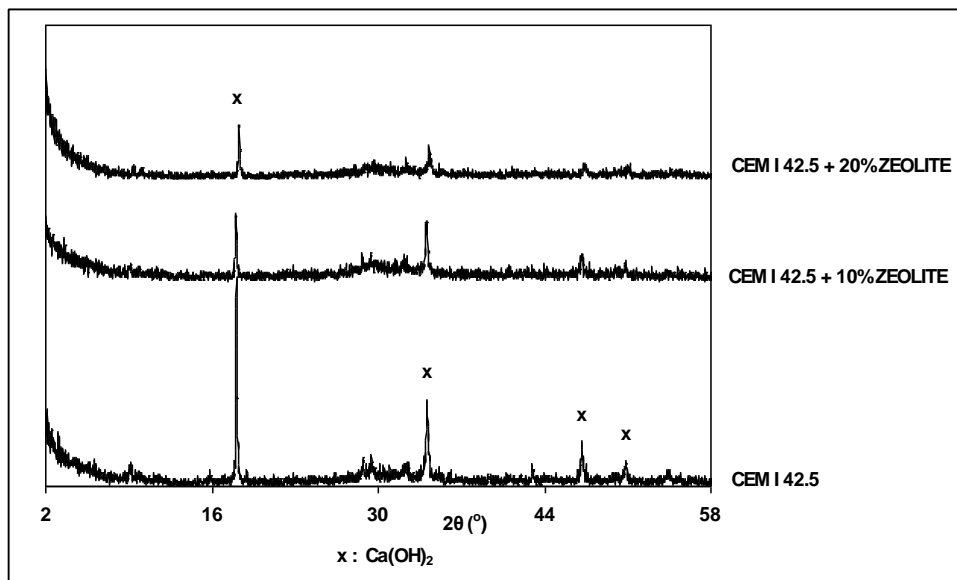


Εικόνα 5: $\text{Ca}(\text{OH})_2$ στις πάστες ζεολίθου - τσιμέντου



Εικόνα 6: Συνολικά συνδεδεμένο νερό στις πάστες ζεολίθου - τσιμέντου

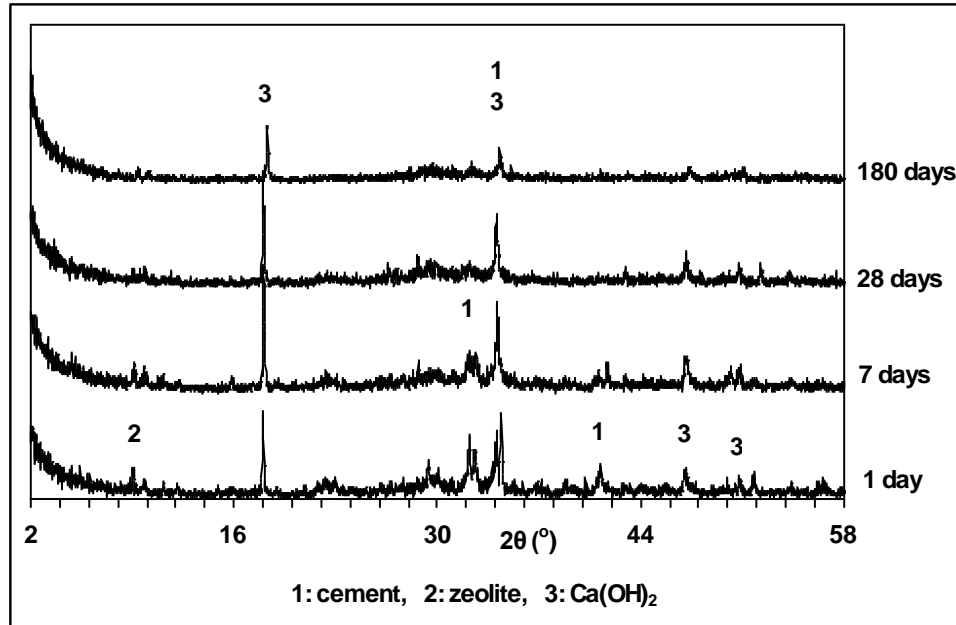
Στην Εικόνα 7 εμφανίζονται τα διαγράμματα XRD των σύνθετων παστών τσιμέντου μετά από 6 μήνες ενυδάτωσης. Σε όλα τα δείγματα, το μόνο κρυσταλλικό προϊόν είναι ο πορτλαντίτης, ενώ οι άνυδρες φάσεις του κλίνκερ έχουν σχεδόν πλήρως αντιδράσει. Όπως φαίνεται, οι χαρακτηριστικές κορυφές του ζεόλιθου έχουν εξαφανιστεί εντελώς ενώ η μείωση του περιεχόμενου $\text{Ca}(\text{OH})_2$ στις σύνθετες πάστες τσιμέντου είναι πολύ μεγαλύτερη από αυτή που δικαιολογείται από την αραίωση του κλίνκερ. Τα παραπάνω υποδεικνύουν ότι ο ζεόλιθος έχει αντιδράσει με το $\text{Ca}(\text{OH})_2$.



Εικόνα 7. XRD διαγράμματα των παστών ηλικίας 6 μηνών

Στην Εικόνα 8 παρουσιάζονται τα διαγράμματα XRD των ζεολιθικών παστών σε σχέση με την ηλικία ενυδάτωσης (δείγμα CEM I 52.5N + 20% ζεόλιθος). Κατά τη διάρκεια των πρώτων 7 ημερών ενυδάτωσης παρατηρείται βαθμιαία αύξηση του περιεχόμενου $\text{Ca}(\text{OH})_2$ ($d \sim 4.9, 3.1, 2.6, 1.9, 1.8 \text{ \AA}$), η οποία συνοδεύεται από αντίστοιχη μείωση των άνυδρων ασβεστοπυριτικών ενώσεων ($d \sim 5.9, 3.01, 2.8, 2.7, 2.6, 2.4, 2.3, 2.2 \text{ \AA}$). Σε μεγαλύτερη ηλικία, οι κορυφές των άνυδρων ενώσεων του τσιμέντου έχουν σχεδόν εξαφανιστεί. Η μείωση του περιεχόμενου $\text{Ca}(\text{OH})_2$, αποδίδεται στην ποζολανική αντίδραση του ζεόλιθου. Τούτο επιβεβαιώνεται επίσης από την μείωση των κύριων ζεολικών κορυφών, ιδιαίτερα μετά τις 28 ημέρες. Η βαθμιαία αύξηση του background στη περιοχή $2\theta: 25-35^\circ$ αποδίδεται στον σχηματισμό ένυδρων ασβεστοπυριτικών ενώσεων. Οι μικρές κορυφές που παρατηρούνται μετά τους 6 μήνες ενυδάτωσης ($d=3.39, 4.21$ and 7.29 \AA)

ενδεχομένως συνδέονται με τον γκισμοντίνη ($\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$), σύνηθες προϊόν της ποζολανικής αντίδρασης.



Εικόνα 8. XRD διαγράμματα παστών (δείγμα: CEM I 52.5N με 20% ζεόλιθο)

Όλες οι παραπάνω μετρήσεις επιβεβαιώνουν το γεγονός ότι ο φυσικός ζεόλιθος από τους Μεταξάδες είναι ένα ποζολανικό υλικό που συμβάλλει στην ανάπτυξη αντοχών στα μείγματα ζεόλιθου-τσιμέντου, στην κατανάλωση του $\text{Ca}(\text{OH})_2$ που σχηματίζεται κατά την ενυδάτωση του τσιμέντου Portland και στον σχηματισμό ενυδατωμένων προϊόντων παρόμοιων με αυτών του αμιγούς τσιμέντου.

4. ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ

- Ο φυσικός ζεόλιθος από τους Μεταξάδες Θράκης παρουσιάζει καλή ποζολανική δραστηριότητα ($0.64 \text{ g Ca}(\text{OH})_2$ ανά g ζεόλιθου, σύμφωνα με τη δοκιμή Chapelle).
- Τα σύνθετα ζεολιθικά τσιμέντα έχουν μεγαλύτερη απαίτηση σε νερό και παρόμοιους χρόνους πήξης σε σύγκριση με τα αντίστοιχα αμιγή τσιμέντα.
- Η προσθήκη ζεόλιθου μέχρι 20% κ.β. καθυστερεί την ανάπτυξη των αντοχών κατά την διάρκεια των πρώτων 28 ημερών. Παρόλα αυτά, στις

360 ημέρες, τα ζεολιθικά τσιμέντα που έχουν ως βάση το CEM I 42.5N, έχουν αναπτύξει το 90-95% της αντοχής του αμιγούς τσιμέντου ενώ στην περίπτωση των ζεολιθικών τσιμέντων που έχουν ως βάση το CEM I 52.5N, οι αντοχές είναι ελαφρώς μεγαλύτερες από εκείνες του αντίστοιχου αμιγούς τσιμέντου.

- Η χρήση του ζεόλιθου στα τσιμέντα συμβάλλει στην κατανάλωση του $\text{Ca}(\text{OH})_2$ που σχηματίζεται κατά τη διάρκεια της ενυδάτωσης του τσιμέντου και στον σχηματισμό ενυδατωμένων προϊόντων παρόμοιων με αυτά του τσιμέντου Portland.

5. ΑΝΑΦΟΡΕΣ

Badogiannis, E., Kakali, G., Dimopoulou, G., Chaniotakis, E., Tsvivilis, S. "Metakaolin as a main cement constituent. Exploitation of poor Greek kaolins". *Cem Conc Comp*, Vol. 27, No 2 (2005) 197-203.

Chan, S., Ji, X., "Comparative study of the initial surface absorption and chloride diffusion of high performance zeolite, silica fume and PFA concretes". *Cem Conc Comp*, Vol 21, No 4 (1999) 293-300.

Fragoulis, D., Chaniotakis, E., Stamatakis, M. "Zeolitic tuffs of Kimolos Island, Aegean Sea, Greece and their industrial potential". *Cem Conc Res*, Vol. 27, No 6 (1997) 889-905.

Martinez-Ramirez, S., Blanco-Varela, M. T., Erena, I., Gener, M. "Pozzolanic reactivity of zeolitic rocks from two different Cuban deposits: Characterization of reaction products". *Applied Clay Science*, Vol 32, No 1-2 (2006) 40-52.

Ortega, E., Cheeseman, C., Knight, J., Loizidou, M. "Properties of alkali-activated clinoptilolite". *Cem Conc Res*, Vol 30, No 10 (2000) 1641-1646.

Perraki, Th., Kakali, G., Kontoleon, F., "The effect of natural zeolites on the early hydration of Portland cement". *Microporous and Mesoporous Materials*, Vol. 61, No 1-3 (2003) 205-212.

Perraki, Th., Kakali, G., Kontori, E., "Characterization and pozzolanic activity of thermally treated zeolite". *J Therm Anal Cal*, Vol 82, No 1 (2005) 109-113.

Poon, C., Lam, L., Kou, S., Lin, Z. "A study on the hydration rate of natural zeolite blended cement pastes". *Construction and Building Materials*, Vol 13, No 8 (1999) 427-432.

Shi, C., Day, R. "Pozzolanic reaction in the presence of chemical activators: Part II. Reaction products and mechanism". *Cem Conc Res*, Vol 30, No 4 (2000) 607-613.

Stamatakis, M., Hall, A., Hein, J.R. "The zeolite deposits of Greece". *Miner Deposita*, Vol 31, No 6 (1996) 473-481.

Turkmenoglu, A. C., Tankut, A. "Use of tuffs from central Turkey as admixture in pozzolanic cements: Assessment of their petrographical properties" *Cem Conc Res*, Vol 32, No 4 (2002) 629-637.