

ΜΕΛΕΤΗ ΤΩΝ ΦΥΣΙΚΟΧΗΜΙΚΩΝ ΙΔΙΟΤΗΤΩΝ ΑΥΤΟΚΑΘΑΡΙΖΟΜΕΝΩΝ ΤΣΙΜΕΝΤΩΝ ΜΕ ΤΗ ΜΕΘΟΔΟ ΤΟΥ ΠΥΡΗΝΙΚΟΥ ΜΑΓΝΗΤΙΚΟΥ ΣΥΝΤΟΝΙΣΜΟΥ ΚΑΙ ΤΕΧΝΙΚΗΣ ΥΠΕΡΗΧΩΝ

Μάριος Κατσιώτης

Υπ. Δρ. Χημικός Μηχανικός, Ινστιτούτο Επιστήμης Υλικών, Ε.Κ.Ε.Φ.Ε. «ΔΗΜΟΚΡΙΤΟΣ»

Γεώργιος Διαμαντόπουλος

Δρ. Φυσικός, Ινστιτούτο Επιστήμης Υλικών, Ε.Κ.Ε.Φ.Ε. «ΔΗΜΟΚΡΙΤΟΣ»

Μιχάλης Φαρδής

Ερευνητής Β', Ινστιτούτο Επιστήμης Υλικών, Ε.Κ.Ε.Φ.Ε. «ΔΗΜΟΚΡΙΤΟΣ»

Μαρία Πρωτόπαππα

Πολιτικός Μηχανικός, ENDITECH S.A.

Γεώργιος Παπαβασιλείου

Ερευνητής Α', Ινστιτούτο Επιστήμης Υλικών, Ε.Κ.Ε.Φ.Ε. «ΔΗΜΟΚΡΙΤΟΣ»

Λέξεις κλειδιά: Φωτοκαταλυτικά Τσιμέντα Αυτοκαθαριζόμενα Δομικά Υλικά, Πυρηνικός Μαγνητικός Συντονισμός, Υπέρηχοι, Ενυδάτωση Τσιμέντου

ΠΕΡΙΛΗΨΗ: Στη παρούσα εργασία μελετήθηκαν μια σειρά φυσικοχημικών ιδιοτήτων φωτοκαταλυτικά αυτοκαθαριζόμενων τσιμέντων. Συγκεκριμένα, μελετήθηκε η διαδικασία της ενυδάτωσης με τεχνική Πυρηνικού Μαγνητικού Συντονισμού και τεχνική Υπερήχων, ενώ πραγματοποιήθηκε μελέτη της πήξης και μέτρηση των αντοχών σύμφωνα με το Ευρωπαϊκό Πρότυπο EN-196 για δείγμα λευκού τσιμέντου και δείγμα μίγματος λευκού τσιμέντου και τιτάνιας (TiO_2). Από τα αποτελέσματα των μετρήσεων εμφανίζεται ο χαρακτήρας που έχει η ενσωμάτωση της τιτάνιας στο τσιμέντο.

1. ΕΙΣΑΓΩΓΗ

Η έντονη φωτοκαταλυτική δράση της τιτάνιας (TiO_2) είναι γνωστή από τις αρχές του 1970 (Fujishima, 1972). Υπό την επίδραση του υπεριώδους φωτός διασπά το νερό και δημιουργεί δραστικές ρίζες υδροξυλίου και οξυγόνου, οι οποίες έχουν την ικανότητα να διασπούν ανόργανους και οργανικούς, αέριους και υγρούς ρύπους. Πρόσφατα, ξεκίνησε η διαδικασία

ενσωμάτωσης της τιτάνιας σε δομικά υλικά με σκοπό την παραγωγή φωτοκαταλυτικά αυτοκαθαριζόμενων κατασκευαστικών υλικών (Cassar 1998). Η τιτάνια αποτελεί ένα υλικό με χαμηλό κόστος παραγωγής το οποίο μπορεί να ενσωματωθεί στο τσιμέντο σε διάφορα ποσοστά και να του προσδώσει φωτοκαταλυτικές ιδιότητες (Papadopoulos, 2004). Ωστόσο, η επίδραση της τιτάνιας στις φυσικοχημικές ιδιότητες του τσιμέντου καθώς και ο τρόπος με τον οποίο τις επηρεάζει με την πάροδο του χρόνου, αποτελούν ένα σημαντικό κομμάτι της συνολικής μελέτης πάνω στα φωτοκαταλυτικά τσιμέντα. Δεδομένου του ρόλου που μπορούν να αποκτήσουν τα αυτοκαθαριζόμενα δομικά υλικά στις σημερινές ρυπογόνες κοινωνίες, είναι καθοριστικής σημασίας να χαρακτηρισθούν ακριβώς οι ιδιότητες των υλικών αυτών έτσι ώστε να βελτιωθούν τόσο ως δομικά όσο και ως φωτοκαταλυτικά υλικά.

Ένας μεγάλος αριθμός ερευνητών (Lackhoff, 2003) που έχουν μελετήσει τη φωτοκαταλυτική δράση λευκών τσιμέντων με τιτάνια, υποδεικνύουν ένα κοινό βέλτιστο στο ποσοστό ενσωμάτωσης τιτάνιας, το οποίο είναι το 5% κατά βάρος. Στην παρούσα εργασία, μελετήθηκαν δείγματα λευκού τσιμέντου Π-42,5 Μ με ποσοστό τιτάνιας 5% (Degussa P-25) συγκριτικά με δείγματα αναφοράς λευκού τσιμέντου χωρίς τιτάνια. Συγκεκριμένα, μελετήθηκε η διαδικασία της ενυδάτωσης για τις πρώτες 28 ημέρες με τη μέθοδο του Πυρηνικού Μαγνητικού Συντονισμού. Η ενυδάτωση μελετήθηκε επίσης με την μέτρηση της ταχύτητας του ήχου σε όλα τα δοκίμια και τα αποτελέσματα των δύο τεχνικών συγκρίθηκαν καταλήγοντας σε ενδιαφέροντα συμπεράσματα. Παράλληλα, μελετήθηκε και μια σειρά φυσικών και χημικών ιδιοτήτων των δειγμάτων, όπως αντοχή σε κάμψη και θλίψη, διόγκωση, αρχή και τέλος χρόνου πήξης, κρυσταλλογραφική ανάλυση με XRD και χημική ανάλυση.

1.1 Μελέτη Ενυδάτωσης με Φασματοσκοπία Πυρηνικού Μαγνητικού Συντονισμού.

Κατά την ενυδάτωση του τσιμέντου, το νερό μπορεί να βρεθεί εντός αυτού σε δύο μορφές. Ένα τμήμα του νερού εισέρχεται στη δομή των νεοσχηματισμένων κρυστάλλων και είναι γνωστό ως το χημικά δεσμευμένο νερό, ενώ το υπόλοιπο, το επιφανειακό νερό, παραμένει σε υγρή φάση και βρίσκεται σε επαφή με την επιφάνεια ενώ αποτελεί τη βάση για την συνέχιση της ενυδάτωσης και την περαιτέρω σκλήρυνση του τσιμέντου (Blinc, 1978, Milia, 1998). Με την πρόοδο της ενυδάτωσης και την πάροδο του χρόνου, τα ποσοστά των δύο αυτών φάσεων μεταβάλλονται υπέρ του χημικά δεσμευμένου νερού διότι το επιφανειακό νερό μειώνεται καθώς καταναλώνεται όλο και περισσότερο στην αντίδραση και την παραγωγή των φάσεων της ενυδάτωσης. Ωστόσο, οι δύο αυτές φάσεις χαρακτηρίζονται από τελείως διαφορετικούς χρόνους υστέρησης spin και επομένως μπορούν εύκολα να καταγραφούν από ένα φασματόμετρο πυρηνικού μαγνητικού συντονισμού.

Μετρώντας το χρόνο υστέρησης T1 του πρωτονίου ^1H , είναι δυνατόν να καθοριστεί η πορεία της ενυδάτωσης στο χρόνο. Δεδομένου ότι ο χρόνος υστέρησης του επιφανειακού νερού είναι κατα πολύ μεγαλύτερος του χημικά δεσμευμένου νερού, η μέτρηση ανιχνεύει τη παρουσία του ελεύθερου νερού σε κάθε δεδομένη στιγμή. Λαμβάνοντας μια σειρά μετρήσεων κατά τη διάρκεια της ενυδάτωσης για τις πρώτες 28 ημέρες, είναι δυνατόν να δημιουργηθεί μια καμπύλη της μεταβολής του χρόνου υστέρησης σε σχέση με το χρόνο, η οποία θα σκιαγραφεί την πορεία της ενυδάτωσης και θα ορίζει την αρχή και το τέλος των επιμέρους σταδίων αυτής (περίοδο εφησυχασμού, κ.λ.π.).

1.2 Μελέτη της Ενυδάτωσης μέσω Μέτρησης της Ταχύτητας Υπερήχων.

Όπως αναφέρθηκε προηγουμένως, κατά την ενυδάτωση το τσιμέντο αποκτά αυξημένες αντοχές και χαμηλή διαπερατότητα ως αποτέλεσμα του σχηματισμού στερεών κρυστάλλων και φάσεων. Η συνεκτικότητα των προϊόντων ενυδάτωσης είναι υπεύθυνη για την ανάπτυξη των αντοχών και την αύξηση της πυκνότητας του υλικού, από μία τιμή που αγγίζει αντίστοιχες τιμές υγρών σε τιμές που αντιστοιχούν σε στερεό.

Οι μετρήσεις της ταχύτητας των υπερήχων έχουν εφαρμογή στον μη-καταστρεπτικό έλεγχο των αντοχών και της ποιότητας του τσιμέντου και του σκυροδέματος (Neville, 1981). Θεωρητικά, δεν υπάρχει συσχέτιση μεταξύ των αντοχών του τσιμέντου και της ταχύτητας των υπερήχων, καθότι γενικά οι αντοχές αποτελούν συνάρτηση του μεγέθους και του σχήματος ενός υλικού. Ωστόσο, υπό συγκεκριμένες συνθήκες, τα δύο μεγέθη μπορούν να συσχετιστούν. Ο κοινός παράγοντας είναι η πυκνότητα του τσιμέντου. Αύξηση της πυκνότητας επιφέρει αύξηση των αντοχών αλλά και αύξηση της ταχύτητας των υπερήχων. Όμως όπως υποδεικνύουν οι Keating et al (Keating, 1989a), είναι η αύξηση της συνεκτικότητας των προϊόντων ενυδάτωσης, και όχι η αύξηση της πυκνότητας, που καθορίζει την αλλαγή στις αντοχές του τσιμέντου και στην ταχύτητα με την οποία το διαπερνούν οι υπέρηχοι. Ειδικά για τις πρώιμες ηλικίες ενυδάτωσης και άλλοι ερευνητές συμφωνούν ότι η δημιουργία στερεών φάσεων στο τσιμέντο συσχετίζεται με την αύξηση των αντοχών και της ταχύτητας των υπερήχων (Rao, 1982). Αντίστοιχα, το ποσοστό νερού στο τσιμέντο επηρεάζει το σχηματισμό των στερεών φάσεων και επομένως μεταβάλλει την ταχύτητα των υπερήχων.

Επίσης έχει παρατηρηθεί ότι η ύπαρξη αέρα στο τσιμέντο επηρεάζει τις μετρήσεις των υπερήχων. Σε πολλές περιπτώσεις, παρατηρείται μια μείωση της ταχύτητας κατά την πορεία της ενυδάτωσης, η οποία ακολουθείται από άμεση αύξηση αυτής (Keating 1989b). Περαιτέρω μελέτη του φαινομένου οδήγησε ορισμένους ερευνητές στο συμπέρασμα ότι το φαινόμενο σχετίζεται με το ποσοστό του αέρα και τον τρόπο ανάμιξης του τσιμέντου με το νερό (Sayers, 1993).

Σύμφωνα με τα παραπάνω είναι προφανές πως η μελέτη της ενυδάτωσης του τσιμέντου είναι εφικτή μέσω της μέτρησης της ταχύτητας των υπερήχων. Λαμβάνοντας μετρήσεις καθόλη τη διάρκεια της ενυδάτωσης, μια ολοκληρωμένη εικόνα της συνεκτικότητας που αναπτύσσει το υλικό θα είναι διαθέσιμη. Είναι ξεκάθαρο βέβαια, πως θα πρέπει να καθοριστούν ορισμένες σημαντικές παράμετροι για την εκτέλεση των μετρήσεων, όπως ο τρόπος παρασκευής (ανάμιξης) και το ποσοστό νερού. Για το λόγο αυτό και προκειμένου να υπάρξει άμεση συσχέτιση των αποτελεσμάτων με τις μετρήσεις των αντοχών, επιλέχθηκε τα δείγματα να παρασκευαστούν σύμφωνα με τις οδηγίες του Ευρωπαϊκού Προτύπου EN-196 για την παρασκευή δειγμάτων τσιμέντου για την μέτρηση αντοχών σε κάμψη και θλίψη.

Σε τελική ανάλυση, τα αποτελέσματα από τις μετρήσεις του χρόνου υστέρησης σε συνδυασμό με τα αποτελέσματα από την μέτρηση της ταχύτητας των υπερήχων θα δώσουν μια ολοκληρωμένη εικόνα της πορείας της ενυδάτωσης των δύο δειγμάτων και θα καθορίσουν το ρόλο που έχει η τιτάνια στην ενυδάτωση του τσιμέντου.

2. ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ

2.1 Χαρακτηρισμός Πρώτων Υλών

Η πειραματική διαδικασία ξεκίνησε με την χημική ανάλυση του λευκού τσιμέντου, η οποία εμφανίζεται στον Πίνακα 1. Το λευκό τσιμέντο που χρησιμοποιήθηκε, περιέχει CaO και SiO₂ σε υψηλά ποσοστά. Όσον αφορά την τιτάνια, σύμφωνα με τον κατασκευαστή, περιέχει 70% ανατάση (φωτοκαταλυτική κρυσταλλική φάση της τιτάνιας) και 30% ρουτίλιο κατά βάρος. Το μέγεθος κόκκου είναι 21 nm, ενώ η ειδική επιφάνεια της είναι 50 m²/g (BET). Η σύνθεση της τιτάνιας επιβεβαιώθηκε από την ορυκτολογική ανάλυση που έγινε.

Πίνακας 1. Χημική Ανάλυση του λευκού τσιμέντου CEM II-42,5.

Συστατικό	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	SO ₃	K ₂ O	Na ₂ O	TiO ₂	LOI
Ποσοστό (% κ.β.)	21,46	2,69	0,16	67,53	1,61	1,87	0,02	0,035	0,147	4,09

2.2 Προετοιμασία Δειγμάτων.

Παρασκευάστηκαν δύο σειρές δειγμάτων οι οποίες υποβλήθηκαν στις εξής αναλύσεις: Πυρηνικό Μαγνητικό Συντονισμό (NMR), Υπέρηχους, Ορυκτολογική Ανάλυση, Μέτρηση Αντοχών σε Κάμψη και Θλίψη, Μετρήσεις Πήξης. Η πρώτη σειρά περιείχε λευκό τσιμέντο CEM II-42,5 το οποίο παραχωρήθηκε από την ΑΓΕΤ ΗΡΑΚΛΗΣ (συμβολισμός C100). Η

δεύτερη σειρά περιείχε λευκό τσιμέντο σε ποσοστό 95% κ.β. και 5% τιτάνια P-25 της εταιρείας Degussa (συμβολισμός C95T5).

Τα δείγματα για τις μετρήσεις των αντοχών, της πήξης, του NMR και των μετρήσεων των υπέρηχων, παρασκευάστηκαν σύμφωνα με το πρότυπο ΕΛΟΤ EN-196.

2.3 Αποτελέσματα

2.3.1 Μετρήσεις Πήξης

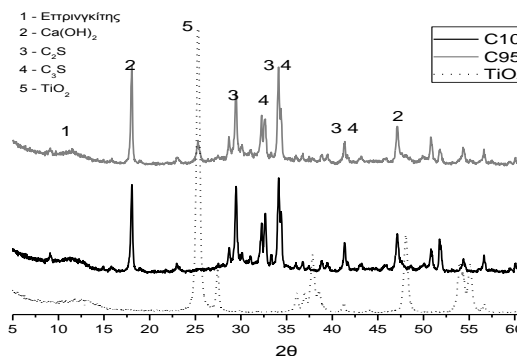
Οι μετρήσεις μελέτης της πήξης έγιναν σύμφωνα με το Πρότυπο EN-196. Τα αποτελέσματα για τα δύο δείγματα εμφανίζονται στον Πίνακα 2.

Πίνακας 2. Αποτελέσματα κατά EN-196 για τα δείγματα C100 και C95T5.

Δείγμα	Νερό Κανονικής Πλαστικότητας (%)	Χρόνος Πήξης min (αρχή / τέλος)	Διόγκωση (mm)	Εξάπλωση (%)
C100	25,6	83 / 125	1,16	98,75
C95T5	29,4	120 / 153	1,66	58,75

2.3.2 Ορυκτολογική Ανάλυση

Στα δύο μίγματα έγινε ορυκτολογική ανάλυση με Περίθλαση Ακτινών X (XRD) μετά από 28 ημέρες ενυδάτωσης (Διάγραμμα 1). Τα δείγματα παρασκευάστηκαν με τον αντίστοιχο λόγο νερού κανονικής πλαστικότητας. Τα δείγματα αφέθηκαν να ενυδατωθούν σε ελεγχόμενες συνθήκες υγρασίας (60 %) και θερμοκρασίας (20 ± 2 °C).

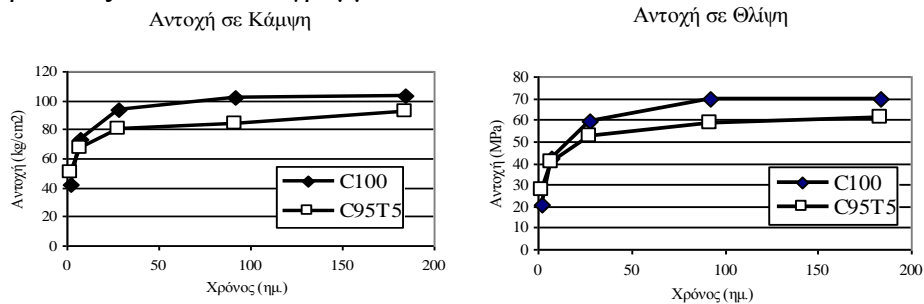


Διάγραμμα 1. Ορυκτολογική Ανάλυση των δειγμάτων C100 και C95T5 στις 28 ημέρες ενυδάτωσης.

2.3.2 Μετρήσεις Αντοχών

Τα δείγματα για την μέτρηση των αντοχών παρασκευάστηκαν σύμφωνα με το πρότυπο EN-196. Μετρήθηκαν οι αντοχές σε κάμψη και θλίψη σε

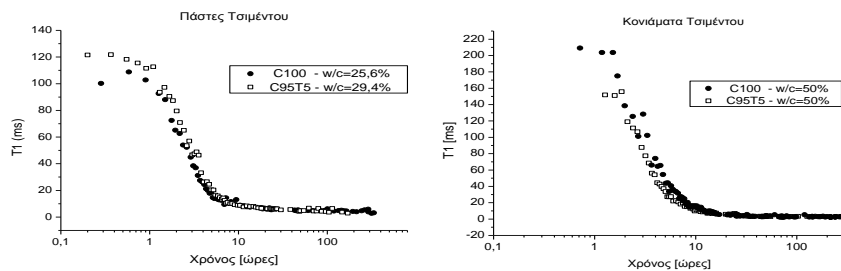
ηλικίες ενυδάτωσης 2, 7, 28, 90 και 180 ημερών. Τα αποτελέσματα παρουσιάζονται στο Διάγραμμα 2.



Διάγραμμα 2. Αντοχή σε Κάμψη και Θλίψη για τα δείγματα C100 και C95T5 σε διάφορες ηλικίες ενυδάτωσης.

2.3.3 Μετρήσεις NMR

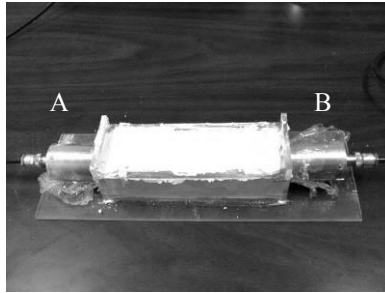
Οι μετρήσεις του χρόνου υστέρησης T_1 πραγματοποιήθηκαν σε φασματόμετρο πυρηνικού μαγνητικού συντονισμού (NMR) με υπεραγώγιμο μαγνήτη σε μαγνητικό πεδίο 2,35 Tesla. Μετρήθηκε το σήμα του πυρήνα του πρωτονίου 1H σε συχνότητα συντονισμού 100 MHz σε διάφορες χρονικές στιγμές για τις πρώτες 28 ημέρες της ενυδάτωσης. Οι μετρήσεις πραγματοποιήθηκαν σε πάστες τσιμέντου και τιτάνιας, αλλά και σε κονιάματα τσιμέντου και τιτάνιας. Οι μεν πάστες δημιουργήθηκαν αναμιγνύοντας μίγμα τσιμέντου με το αντίστοιχο ποσοστό νερού κανονικής πλαστικότητας, ενώ τα κονιάματα δημιουργήθηκαν αναμιγνύοντας ποσοστά μίγματος τσιμέντου, πρότυπης άμμου και νερού σύμφωνα με το πρότυπο EN-196 (λόγο νερού προς τσιμέντο ίσο με 50%). Και στις δύο περιπτώσεις, η ανάμιξη έγινε ακολουθώντας τις οδηγίες του πρότυπου. Τα δείγματα στην συνέχεια τοποθετήθηκαν σε ειδικούς δειγματοφορείς που δεν περιέχουν πυρήνες 1H . Τα αποτελέσματα από τις μετρήσεις του χρόνου υστέρησης παρουσιάζονται στα Διαγράμματα 3 και 4.



Διαγράμματα 3 και 4. Χρόνος υστέρησης για τα δείγματα C100 και C95T5 σε πάστα και κονίαμα αντίστοιχα.

2.3.3 Μετρήσεις Υπερήχων

Πραγματοποιήθηκαν μετρήσεις της ταχύτητας διάδοσης του ήχου μέσα στα υλικά. Η συσκευή που χρησιμοποιήθηκε ήταν η Steinkamp Ultrasound Tester με πιεζοκρυστάλλους συχνότητας συντονισμού στα 50 kHz. Οι μετρήσεις πραγματοποιήθηκαν στην διάταξη που φαίνεται στην Εικόνα 1.



Εικόνα 1. Διάταξη μέτρησης υπερήχων.

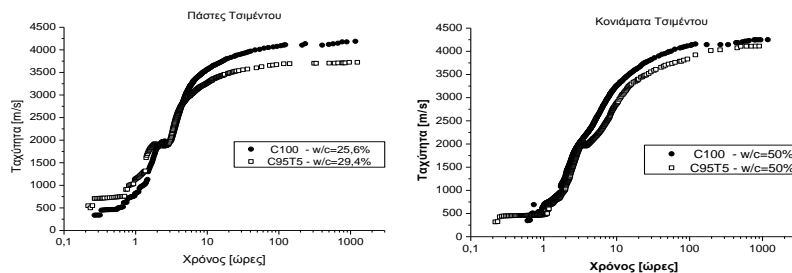
Ο ήχος εκπέμπεται από τον κρύσταλλο A διέρχεται από το υλικό και ανιχνεύεται στον κρύσταλλο B. Η χρονική διαφορά μεταξύ της εκπομπής και της ανίχνευσης καταγράφεται και στην συνέχεια υπολογίζεται η ταχύτητα του ήχου σύμφωνα με την εξίσωση 1:

$$u = x/t, \quad (1)$$

όπου u η διαμήκης ταχύτητα του ήχου σε m/s, x η διανυθείσα απόσταση του ήχου σε m (εδώ είναι σταθερή και ίση με 0,16m σύμφωνα με τις απαιτούμενες διαστάσεις δοκιμίου κατά το πρότυπο EN-196) και t η μετρούμενη χρονική διαφορά μεταξύ εκπομπής και λήψης του σήματος σε sec. Η ακρίβεια στην μέτρηση του χρόνου είναι της τάξης των μ s.

Οι μετρήσεις πραγματοποιήθηκαν σε πάστες τσιμέντου και τιτάνιας, αλλά και σε κονιάματα τσιμέντου και τιτάνιας. Και στις δύο περιπτώσεις, η ανάμιξη έγινε ακολουθώντας τις οδηγίες του πρότυπου EN-196. Τα δοκίμια είχαν πρισματικό σχήμα με διαστάσεις 4 x 4 x 16 cm. Ο δειγματοφορέας που φαίνεται στην Εικόνα 1 κατασκευάστηκε με τέτοιο τρόπο ώστε να εξασφαλίζεται η συνεχής επαφή των πιεζοκρυστάλλων με το δείγμα καθόλη την διάρκεια της ενυδάτωσης.

Η επανάληψη της παραπάνω διαδικασίας έγινε κατά όλη την διάρκεια της πήξης σε κατάλληλα χρονικά διαστήματα (αρχικά κάθε λεπτό). Τα αποτελέσματα φαίνονται στο σχήμα 2 όπου δίνεται η εξέλιξη της ταχύτητας του ήχου συναρτήσει του χρόνου πήξης των δειγμάτων. Παρατηρείται μια περίοδος εφησυχασμού (dormant period) μέχρι και τις πρώτες ώρες από την αρχή της ενυδάτωσης και στην συνέχεια απότομη αύξηση της ταχύτητας του ήχου καθώς εξελίσσεται το φαινόμενο της πήξης έως μία τελική τιμή της ταχύτητας του ήχου μετά την διέλευση 7 και πλέον ημερών.



Διαγράμματα 5 και 6. Ταχύτητα Υπερήχων για τα δείγματα C100 και C95T5 σε πάστα και κονίαμα αντίστοιχα.

3. ΣΥΖΗΤΗΣΗ ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΩΝ

Τα δείγματα του τσιμεντού αναφοράς και του μίγματος τσιμεντού και 5% τιτάνιας υποβλήθηκαν σε μια σειρά από αναλύσεις. Ξεκινώντας από τις μετρήσεις των αντοχών, παρατηρείται μια σημαντική μείωση στην αντοχή του δείγματος C95T5 σε κάμψη και θλίψη σε σχέση με το δείγμα του τσιμεντού αναφοράς. Η μείωση αυτή παρατηρείται σε όλες τις ηλικίες ενυδάτωσης εκτός από τις 2 ημέρες. Για την ηλικία αυτή, το δείγμα με τιτάνια έχει μεγαλύτερες τιμές αντοχών. Το γεγονός αυτό έρχεται σε συμφωνία με τα αποτελέσματα των μετρήσεων της πήξης.

Η μέτρηση της εξάπλωσης υποδηλώνει ότι το δείγμα με τιτάνια, είναι πιο πλαστικό από το δείγμα αναφοράς και αυτό αντικατοπτρίζεται στις πρώιμες αντοχές των δύο ημερών. Σε μεγαλύτερες ηλικίες, η παρουσία της τιτάνιας λειτουργεί αρνητικά στην ανάπτυξη των αντοχών. Αυτό υποδηλώνει ότι η τιτάνια δεν συμμετέχει στο σχηματισμό των κρυστάλλων της ενυδάτωσης και επομένως δεν συμβάλλει στην ανάπτυξη των αντοχών.

Η μη συμμετοχή της τιτάνιας στη πορεία της ενυδάτωσης εμφανίζεται και στην ορυκτολογική ανάλυση, όπου τα φάσματα που λαμβάνονται υποδεικνύουν ότι τα δύο δείγματα δεν έχουν ουσιαστικές διαφορές όσον αφορά το σχηματισμό των προϊόντων ενυδάτωσης.

Οι υπόλοιπες μετρήσεις πήξης αναδεικνύουν περαιτέρω την συμπεριφορά της τιτάνιας στο τσιμέντο. Η προσθήκη της τιτάνιας επιφέρει αύξηση του απαιτούμενου νερού κανονικής πλαστικότητας, ενώ παράλληλα καθυστερεί την αρχή και το τέλος της πήξης. Όσον αφορά τα αποτελέσματα της διόγκωσης, και τα δύο δείγματα δεν έδειξαν σημαντική μεταβολή στον όγκο τους λόγω της πήξης.

Η ιδιαίτερη συμπεριφορά της τιτάνιας αντικατοπτρίζεται και στην ανάλυση της ενυδάτωσης με το NMR και τους υπέρηχους. Στην περίπτωση της ενυδάτωσης των παστών παρατηρείται ότι στην αρχή της πήξης τα δείγματα με τιτάνια έχουν υψηλότερες τιμές στην ταχύτητα των υπέρηχων. Αυτό οφείλεται στο ότι τα δείγματα με τιτάνια είναι πιο συνεκτικά σε σχέση με τα δείγματα του τσιμεντού αναφοράς, όπως φάνηκε από τις μετρήσεις

πήξης. Αντίστοιχα στις μετρήσεις του χρόνου T1, το μεγαλύτερο ποσοστό νερού που αντιστοιχεί σε μεγαλύτερο ποσοστό επιφανειακού νερού στο δείγμα της τιτάνιας, δικαιολογεί τις αρχικά αυξημένες τιμές του χρόνου υστέρησης σε σχέση με το δείγμα του λευκού τσιμέντου. Από τα αποτελέσματα των υπερήχων, είναι ξεκάθαρο ότι το δείγμα με τιτάνια έχει χαμηλότερες τελικές τιμές ταχύτητας από το δείγμα του λευκού τσιμέντου, ενώ εμφανίζεται μια καθυστέρηση στην ανάπτυξη των τελικών ταχυτήτων. Η τιτάνια δεν συμβάλλει στην συνεκτικότητα του τσιμέντου μετά τις πρώτες ώρες της ενυδάτωσης. Αυτό πιθανότατα να οφείλεται στο ότι η τιτάνια δεν συμμετέχει στον σχηματισμό των στερεών φάσεων του τσιμέντου, και επομένως επιβεβαιώνεται περαιτέρω το συμπέρασμα που αναφέρθηκε προηγουμένως. Αντίστοιχα, από τις μετρήσεις του χρόνου T1, το δείγμα με τιτάνια παρουσιάζει μια καθυστέρηση στην ενυδάτωση, καθώς η πτώση του χρόνου T1 συμβαίνει αργότερα από ότι στο δείγμα αναφοράς.

Όσον αφορά τα δείγματα των κονιαμάτων, ο κοινός λόγος νερού (50%) και για τις δύο περιπτώσεις επιφέρει διαφορετικά αποτελέσματα, τα οποία όμως σκιαγραφούν ξεκάθαρα την επίδραση της τιτάνιας στο τσιμέντο. Στην περίπτωση των υπερήχων, παρατηρείται ότι στους αρχικούς χρόνους, το δείγμα με τιτάνια έχει μεγαλύτερες τιμές ταχύτητας από ότι το δείγμα του λευκού τσιμέντου. Το αποτέλεσμα αυτό συνάδει και με τις τιμές της εξάπλωσης για τα δύο δείγματα. Σε μεγαλύτερους χρόνους ενυδάτωσης, το δείγμα της τιτάνιας έχει χαμηλότερη ταχύτητα υπερήχων, ενδεικτικό της μη συμμετοχής της τιτάνιας στην ενυδάτωση. Τα αποτελέσματα αυτά έρχονται σε συμφωνία με τα αποτελέσματα των αντοχών, καθώς στα τελικά στάδια της ενυδάτωσης, η κατανομή των ταχυτήτων είναι όμοια με την κατανομή των αντοχών. Όσον αφορά τις μετρήσεις του χρόνου υστέρησης T1, παρατηρείται ότι το δείγμα με τιτάνια έχει πιο γρήγορη μεταβολή του T1 από ότι το δείγμα της αναφοράς. Το γεγονός αυτό οφείλεται πιθανώς στο ότι το νερό απορροφάται πάνω στα σωματίδια της τιτάνιας λόγω της μεγάλης ειδικής επιφάνειάς της. Για αυτό το λόγο δεν είναι ανιχνεύσιμο όπως το επιφανειακό νερό που υπάρχει στο δείγμα του λευκού τσιμέντου. Επομένως, η παρουσία της τιτάνιας δεν επιφέρει επιτάχυνση της διαδικασίας της ενυδάτωσης (όπως φαίνεται με τη πρώτη ματιά) αλλά προκαλεί τη ρόφηση του νερού πάνω στην επιφάνεια της, επιδρώντας αρνητικά στην πρόοδο της ενυδάτωσης – γεγονός που επιβεβαιώνεται και από τις υπόλοιπες μετρήσεις.

3.1 Μελέτη της Κινητικής της Ενυδάτωσης

Από τα αποτελέσματα των μετρήσεων της ενυδάτωσης με NMR και Υπερήχους, είναι δυνατόν να πραγματοποιηθεί μια πιο λεπτομερής κατανόηση της φύσης της ενυδάτωσης, αναλύοντας την χρονική μεταβολή του βαθμού της ενυδάτωσης, α . Οι αντιδράσεις του νερού με τα υλικά του τσιμέντου θεωρούνται ετερογενείς, και ο ρυθμός της αντίδρασης εξαρτάται κυρίως από από τις διεπιφάνειες της αντίδρασης και από τη διάχυση των

αντιδρώντων (Christensen, 1985) . Μια γενική εξίσωση κινητικής που προκύπτει από μια έκφραση τύπου Avrami (Gartner, 1978), είναι η εξής (εξίσωση 2):

$$[-\ln(1-\alpha)]^{1/n} = (k \cdot t) \quad (2)$$

όπου k είναι η σταθερά της κινητικής, t ο χρόνος και n ο βαθμός της κινητικής.

Όταν η αντίδραση προχωράει με σταθερό ρυθμό, η κινητική της ενυδάτωσης θεωρείται γραμμική (n=1) και εξαρτάται κυρίως από την διεπιφάνεια της αντίδρασης. Όταν η κινητική της αντίδρασης εξαρτάται από τη μεταφορά μάζας (διάχυση) των αντιδρώντων ανάμεσα στα σωματίδια, τότε η κινητική θεωρείται παραβολική (n=1/2). Η παραπάνω έκφραση μπορεί να γραφθεί ως (εξίσωση 3):

$$\ln[-\ln(1-\alpha)] = n \cdot \ln t + n \cdot \ln k \quad (3)$$

όπου ο χρόνος t μετριέται από το τέλος του αντίστοιχου χρόνου εφησυχασμού.

Από την παραπάνω έκφραση, είναι δυνατός ο υπολογισμός του βαθμού και της σταθεράς του ρυθμού της κινητικής, n, από τα πειραματικά αποτελέσματα. Συγκεκριμένα, από την εξίσωση 4 φαίνεται η συσχέτιση του α με το 1/T1.

$$\alpha_{NMR} = [(1/T1) - (1/T1)_{dom}] / (1/T1)_f \quad (4)$$

όπου (1/T1)_f είναι η τελική τιμή του χρόνου υστέρησης σε μεγάλες ηλικίες ενυδάτωσης και (1/T1)_{dom} η αρχική τιμή κατά την περίοδο εφησυχασμού.

Αντίστοιχα, στις μετρήσεις των υπερήχων, υπάρχει άμεση συσχέτιση του α με την ταχύτητα των υπερήχων, όπως εμφανίζεται στην εξίσωση 5.

$$\alpha_{ultra} = [v - v_{dom}] / v_f \quad (5)$$

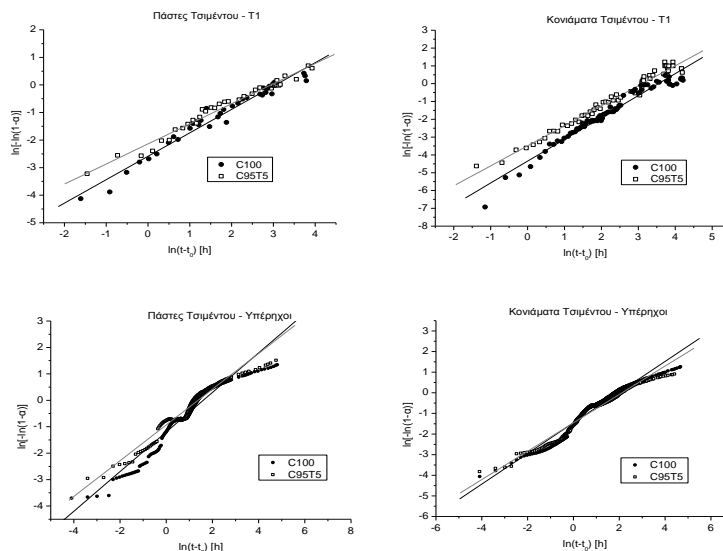
όπου v_f και v_{dom} η ταχύτητα των υπερήχων σε τελικό στάδιο ενυδάτωσης και κατά τη περίοδο εφησυχασμού αντίστοιχα.

Στα επόμενα διαγράμματα εμφανίζεται η έκφραση του βαθμού της ενυδάτωσης ln[-ln(1-a)], σε σχέση με το χρόνο ln(t-t₀), για όλα τα δείγματα και στις δύο τεχνικές.

Στον Πίνακα 3 εμφανίζονται τα αποτελέσματα για τη κινητική της ενυδάτωσης για όλα τα δείγματα όπως προέκυψαν και με τις δύο τεχνικές.

Πίνακας 3. Αποτελέσματα Κινητικής για τα δείγματα παστών και κονιαμάτων C100 και C95T5.

	Πάστες				Κονιάματα			
	NMR		Υπέρηχοι		NMR		Υπέρηχοι	
	n	k	n	k	n	k	n	k
C100	0,85	0,047	0,75	0,202	1,22	0,028	0,74	0,140
C95T5	0,73	0,054	0,68	0,253	1,12	0,045	0,69	0,121



Διαγράμματα 7 έως 10. Βαθμός της ενυδάτωσης – $\ln[-\ln(1-a)]$ συναρτήσεως του χρόνου – $\ln(t-t_0)$ για τα δείγματα C100 και C95T5 σε πάστα και κονιάμα από τα αποτελέσματα του NMR και των Υπερήχων.

4. ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ – ΜΕΛΛΟΝΤΙΚΑ ΒΗΜΑΤΑ

Η προσθήκη της τιτανίας (TiO_2) στο λευκό τσιμέντο:

- επιφέρει μείωση των τελικών αντοχών σε κάμψη και θλίψη,
- λειτουργεί ανασταλτικά στην πρόοδο της ενυδάτωσης,
- μειώνει το εργάσιμο της πάστας.

Η τεχνική της ανάλυσης της ενυδάτωσης μέσω του χρόνου υστέρησης T1 στον Πυρηνικό Μαγνητικό Συντονισμό (NMR), μπορεί να δώσει σημαντικές πληροφορίες για την πορεία της ενυδάτωσης και να καθορίσει το ρόλο του επιφανειακού νερού κατά τη πάροδο του χρόνου σε αυτήν. Αντίστοιχα, η μέτρηση της ταχύτητας των υπερήχων, δίνει μια πλήρη εικόνα της μεταβολής της συνεκτικότητας του δοκιμίου κατά την ενυδάτωση, και επομένως σκιαγραφεί τα στάδια της πήξης, δίνοντας αποτελέσματα που έρχονται σε συσχέτιση με τις μετρήσεις αντοχών. Επομένως, η μέτρηση της ταχύτητας των υπερήχων μπορεί να δώσει μια εικόνα της ποιότητας του τσιμέντου (πάστας ή κονιάματος), όσον αφορά τις αντοχές του. Επιπλέον, από την ανάλυση που έγινε, είναι προφανές ότι και από τις δύο τεχνικές – NMR και Υπερήχους – είναι δυνατόν να υπολογιστεί η μορφή της κινητικής της ενυδάτωσης. Το γεγονός ότι υπάρχουν διαφορές στα αποτελέσματα των δύο μεθόδων, αντικατοπτρίζει την διαφορετική αρχή της κάθε τεχνικής, δηλαδή το ότι στο NMR ανιχνεύεται η επιφάνεια των αντιδρώντων πάνω στην οποία υπάρχει ροφημένο νερό, ενώ στους υπερήχους η μέτρηση πηγάζει από τη συνεκτικότητα των προϊόντων της

ενυδάτωσης. Το παραπάνω αποτελεί αντικείμενο περαιτέρω μελέτης, έτσι ώστε να επιτευχθεί μια ικανοποιητική προσέγγιση που θα λαμβάνει υπόψη τις διαφορετικότητες των δύο μεθόδων.

5. ΑΝΑΦΟΡΕΣ

Blin R. et al, “NMR Relaxation Study of Adsorbed Water in Cement and C3S Pastes”, Vol. 61, No 1-2, Jan-Feb 1978.

Cassar, L., Peppe, C., “Hydraulic binder and cement compositions containing photocatalyst particles”, European Patent No. WO9805601, February 1998.

Christensen, Fjellvag and Lehmann, “A Time Resolved powder Neutron Diffraction Investigation of Reaction of Portland Cement Components with Water”, Acta Chemica Scandinavica A 39 (1985), 593-604.

Fujishima, K. Honda, Electrochemical photolysis of water at a semiconductor electrode, *Nature* 238, pp. 37, 1972.

Gartner, E.M., Gaidis, J.M., “Hydration Mechanics, I”, pp. 95-126 in Materials Science of Concrete Vol. I Edited by J.P. Skalny. American Ceramic Society, 1989.

Keating, J., Hannant, D.J., Hibbert, A.P., Cement and Concrete Research, 1989, 19, 554-566.

Keating, J., Hannant, D.J., Hibbert, A.P. Cement and Concrete Research 1989, 19, 715-726.

Lackhoff M. et al., “Photocatalytic activity of semiconductor-modified cement - influence of semiconductor type and cement ageing”, Applied Catalysis B: Environmental 43 (2003) 205–216.

Milia F. et al, “NMR in Porous Materials”, Magnetic Resonance Imaging, Vol.16, Numbers 5/6, 1998.

Neville, A.M. “Properties of Concrete”, Pitman, 1981.

Papadopoulos, A., Bartzis, J., Maggos, T., Pichat P., “Innovative Self-Cleaning and De-Polluting Façade Surfaces”, CIB World Building Congress Toronto, May 2-7, 2004.

Rao, P.P., Sutton, D.L., Childs, J.D., Cunningham, W.C., Journal of Petroleum Technology 1982, 2611-2616.

Sayers C.M., A. Dahlin, “Propagation of Ultrasound Through Hydrating Cement Pastes at Early Times”, Advn Cem Bas Mat 1993;1:12-21.

6. ΕΥΧΑΡΙΣΤΙΕΣ

Η έρευνα αυτή υποστηρίχτηκε από το ΠΕΝΝΕΔ 2003. Οι συγγραφείς επιθυμούν να ευχαριστήσουν την προϊσταμένη του Ελληνικού Κέντρου Έρευνας Τσιμέντου (ΕΚΕΤ), για την πολύτιμη συνεργασία της στην ολοκλήρωση της εργασίας αυτής.