

# **ΕΞΩΤΕΡΙΚΗ ΠΡΟΣΒΟΛΗ ΑΠΟ ΘΕΙΚΑ ΙΟΝΤΑ ΚΟΝΙΑΜΑΤΩΝ ΑΠΟ ΑΜΙΓΕΣ ΤΣΙΜΕΝΤΟ ΠΟΡΤΛΑΝΤ ΚΑΙ ΑΣΒΕΣΤΟΛΙΘΙΚΟ ΤΣΙΜΕΝΤΟ ΜΕ 35% Κ.Β. ΑΣΒΕΣΤΟΛΙΘΟ-ΟΜΟΙΟΤΗΤΕΣ ΚΑΙ ΔΙΑΦΟΡΕΣ**

Μαργαρίτα Μπεάζη Κατσιώτη  
*Επικ. Καθηγήτρια Σχολής Χημικών Μηχανικών ΕΜΠ*

Παναγιώτα Πιπλικάκη  
*Χημικός Μηχανικός, Σχολή Χημικών Μηχανικών ΕΜΠ*

Δημήτριος Παπαγεωργίου  
*Δρ. Χημικός Μηχανικός, Α.Ε. Τσιμέντων TITAN*

Εμμανουήλ Χανιωτάκης  
*Διευθυντής Έρευνας και Ποιότητας της Α.Ε. Τσιμέντων TITAN*

Ιωάννης Α. Γάλλιας  
*Καθηγητής, L2MGC, Université de Cergy-Pontoise*

Λέξεις κλειδιά: ασβεστολιθικά τσιμέντα, προσβολή από θειικά ιόντα, ετρινγκίτης, γύψος.

**ΠΕΡΙΛΗΨΗ:** Στην παρούσα εργασία μελετήθηκε η προσβολή από θειικά ιόντα κονιαμάτων που έχουν παραχθεί από αμιγές τσιμέντο Πόρτλαντ και από τσιμέντο με 35 % κ.β. ασβεστόλιθο της ίδιας κατηγορίας αντοχής. Τα δείγματα διατηρήθηκαν εντός διαλύματος 5% Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> στους 20 °C για ενάμιση χρόνο, κατά τον οποίο γινόταν οπτική αξιολόγηση και μέτρηση της διόγκωσης τους σε τακτά διαστήματα. Μετά το τέλος της δοκιμής τα δείγματα εξετάστηκαν και με διαφορετικές αναλυτικές τεχνικές ώστε να ταυτοποιηθούν τα προϊόντα φθοράς. Τα αποτελέσματα συνηγορούν στο συμπέρασμα ότι το αμιγές τσιμέντο απέδωσε καλύτερα σε αυτές τις αντίξοες συνθήκες λόγω της διαφορετικής κατανομής των πόρων του.

## **1.ΕΙΣΑΓΩΓΗ**

Ο όρος προσβολή από θειικά ιόντα είναι μια γενική ονομασία η οποία περιγράφει μια σειρά σύνθετων και αλληλεπικαλυπτόμενων χημικών και φυσικών διαδικασιών που προκαλούνται από αντιδράσεις διάφορων συστατικών του τσιμέντου με θειικά ιόντα που προέρχονται από εξωτερικές ή εσωτερικές πηγές.

Η εξωτερική προσβολή από θειικά ιόντα προκαλείται από εξωτερική πηγή του σκυροδέματος. Τέτοιες πηγές περιλαμβάνουν θειικά ιόντα που προέρχονται από υπόγεια νερά, χρώματα, στερεά βιομηχανικά απόβλητα και λιπάσματα ή από το ατμοσφαιρικό διοξείδιο του θείου ή από υγρά βιομηχανικά απόβλητα. Η ικανότητα των θεικών αυτών ιόντων να καταστρέψουν το σκυρόδεμα εξαρτάται από τη συγκέντρωση και την διαλυτότητά τους καθώς και τις περιβαλλοντικές συνθήκες. (Neville 1995)

Αξίζει να σημειωθεί ότι η εξωτερική προσβολή από θειικά ιόντα είναι ένα αντικείμενο που έχει μελετηθεί εκτενώς (Cohen et al.(1991), Mehta (1992), Brown et al. (1999)) αλλά ακόμα και σήμερα υπάρχουν ποικίλες και πολλές φορές αντικρουόμενες απόψεις.

Σκοπός της παρούσας εργασίας είναι να εξεταστεί η συμπεριφορά των ασβεστολιθικών τσιμέντων όταν εκτίθενται σε περιβάλλον θεικών ιόντων. Ως εκ τούτου παρήχθησαν κονιάματα με αμιγές και ασβεστολιθικό τσιμέντο τα οποία συντηρήθηκαν για 1,5 χρόνο σε διάλυμα 5%  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  και θερμοκρασία 20°C . Μετά από αυτό το διάστημα τα κονιάματα ελέγχθηκαν με διάφορες αναλυτικές μεθόδους για να προσδιοριστεί η φθορά τους.

## 2. ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ

Παρήχθησαν με εργαστηριακό σφαιρόμυλο τσιμέντα με 0% ασβεστόλιθο (0% LL )της κατηγορίας CEM I-32.5, με Blaine 2550  $\text{cm}^2/\text{g}$ , και με 35 % ασβεστόλιθο (35% LL) της κατηγορίας CEM II/B-LL-32.5, με Blaine 3990  $\text{cm}^2/\text{g}$ . Στα τσιμέντα αυτά έγιναν χημικές αναλύσεις με ακτίνες X(XRF).

Με τα παραπάνω τσιμέντα παρασκευάστηκαν δείγματα κονιαμάτων μεγέθους 4x4x16 cm, με πυριτική άμμο και λόγο νερού προς τσιμέντο 0,5. Τα δείγματα συντηρήθηκαν δύο μέρες μέσα στη μήτρα και δώδεκα μέρες μέσα σε κορεσμένο διάλυμα  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ . Κατόπιν, τρία δείγματα τοποθετήθηκαν σε διάλυμα 5%  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  και θερμοκρασία 20°C ενώ άλλα τρία παρέμειναν στο κορεσμένο διάλυμα  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  και οι μετρήσεις που παρουσιάζονται είναι μέσος όρος τριών μετρήσεων. Η δοκιμή είχε διάρκεια 1,5 χρόνο και καθ' όλη την περίοδο αυτή τα δείγματα παρακολουθούνταν μακροσκοπικά και μετριοτά η διόγκωσή τους με μέτρηση της αλλαγής μήκους με μικρόμετρο. Μετά το τέλος της δοκιμής μετρήθηκε η αντοχή σε θλίψη όλων των δειγμάτων ενώ αυτά που είχαν εκτεθεί σε θειικά ιόντα ελέγχθηκαν με τη χρήση ακτίνων X (XRD) και ηλεκτρονικού μικροσκοπίου για να εκτιμηθεί η σύστασή τους.

### 3. ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ ΚΑΙ ΣΥΖΗΤΗΣΗ ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΩΝ

#### 3.1 Χημική ανάλυση

Η χημική ανάλυση των παραγόμενων σύνθετων τσιμέντων παρουσιάζεται στον Πίνακα 1. Επίσης από τα δεδομένα του Πίνακα 1 έχει υπολογιστεί το ποσοστό  $C_3A$  κατά Bogue και είναι 6,14% για το αμιγές τσιμέντο και 3,35% για το ασβεστολιθικό τσιμέντο.

Πίνακας 1: Χημική ανάλυση παραγόμενων τσιμέντων

	0% LL	35% LL
SiO <sub>2</sub> (%)	19,53	14,34
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (%)	4,29	2,91
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (%)	3,09	2,58
CaO (%)	63,55	67,00
MgO (%)	3,04	2,02
K <sub>2</sub> O (%)	0,62	0,41
Na <sub>2</sub> O (%)	0,14	0,11
SO <sub>3</sub> (%)	3,20	1,50
LOI (%)	2,6	12,7

#### 3.2 Οπτική αξιολόγηση κονιαμάτων

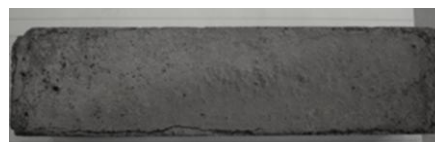
Η οπτική αξιολόγηση των δειγμάτων σε τακτικά χρονικά διαστήματα έδειξε ότι τα κονιάματα με 35% ασβεστόλιθο είχαν έντονες ραγμές οι οποίες αρχικά εμφανίστηκαν μετά από 6 περίπου μήνες έκθεσής τους σε θεικά ιόντα στις άκρες των δειγμάτων και ακολούθως αναπτύχθηκαν προς το κέντρο των κονιαμάτων. Σε επόμενα στάδια ξεκίνησε και η αποφλοιώση της επιφάνειας. Από την άλλη μεριά, τα αμιγή κονιάματα δεν παρουσίασαν

μακροσκοπικές ρωγμές. Φωτογραφίες των κονιαμάτων μετά το τέλος της δοκιμής παρουσιάζονται στην Εικόνα 1.

Θα πρέπει να σημειωθεί ότι η οπτική μόνο αξιολόγηση των δειγμάτων δεν είναι αξιόπιστη και το γεγονός ότι τα αμιγή κονιάματα δεν εμφάνισαν μακροσκοπικά ρωγμές δεν είναι απόδειξη ότι δεν έχουν υποστεί προσβολή από τα θειικά ιόντα. Συνεπώς είναι απαραίτητο να χρησιμοποιηθούν και άλλες πιο ενδελεχείς μέθοδοι για την εκτίμηση της προσβολής από θειικά ιόντα.



(α)



(β)

Εικόνα 1 : Μακροσκοπικές φωτογραφίες (α) κονιάματος χωρίς ασβεστόλιθο και (β) κονιάματος με 35% ασβεστόλιθο μετά από 1,5 χρόνο παραμονής σε διάλυμα 5%  $\text{Na}_2\text{SO}_4$

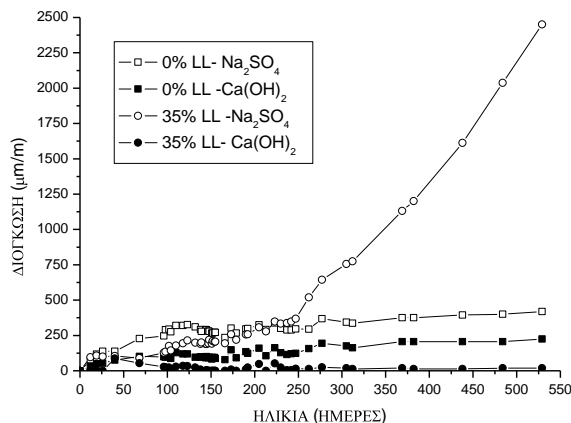
### 3.3 Διόγκωση κονιαμάτων

Το διάγραμμα της διόγκωσης των κονιαμάτων ως προς το χρόνο παρουσιάζεται στην Εικόνα 2. Σε αυτό φαίνεται ότι μέχρι τις 200 περίπου μέρες έκθεσης των κονιαμάτων σε διάλυμα 5%  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  τα αμιγή κονιάματα παρουσίαζαν μεγαλύτερη διόγκωση από τα ασβεστολιθικά. Μετά από αυτή την ηλικία, που ταυτίζεται με την ηλικία στην οποία παρατηρήθηκαν ρωγμές, η διόγκωση στα ασβεστολιθικά κονιάματα ήταν ραγδαία. Αντίθετα, τα κονιάματα που συντηρήθηκαν σε κορεσμένο διάλυμα  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  εμφάνισαν ασήμαντη διόγκωση.

Σύμφωνα με τις μετρήσεις του πορώδους που έγιναν από τους Κατσιώτη και άλλοι (2008) φαίνεται ότι ο ασβεστόλιθος, όταν χρησιμοποιείται για την παραγωγή σύνθετων τσιμέντων, μεταβάλλει την πορώδη δομή της σκληρυμένης πάστας τσιμέντου αυξάνοντας το μέγεθος των μεσαίων τριχοειδών πόρων και ταυτόχρονα μειώνοντας το ποσοστό των πόρων στην περιοχή των μεγάλων τριχοειδών καθώς δρα ως πληρωτικό υλικό. Φαίνεται λοιπόν ότι δυσκολεύεται η διείσδυση ιόντων στα ασβεστολιθικά κονιάματα λόγω του ότι δεν υπάρχουν μεγάλοι τριχοειδείς πόροι. Από την άλλη πλευρά, όταν ιόντα τελικά διεισδύσουν και δημιουργηθούν προϊόντα προσβολής τα τελευταία δεν έχουν χώρο να αναπτυχθούν, λόγω της έλλειψης μεγάλων τριχοειδών πόρων, και έτσι δημιουργείται πίεση και τελικά διόγκωση και ρωγμές.

Στην περίπτωση του ασβεστολιθικού κονιάματος αρχικά τα θειικά ιόντα δεν μπορούσαν να εισέλθουν στη μάζα του, μετά όμως από κάποιο χρονικό

διάστημα διείσδυσαν προκαλώντας διόγκωση και τελικά ρωγμές. Από την άλλη πλευρά στο κονίαμα χωρίς ασβεστόλιθο υπήρξε μια αρχική διόγκωση η οποία σταμάτησε καθώς τα προϊόντα που δημιουργήθηκαν κατά την προσβολή αναπτύχθηκαν μέσα στους μεγάλους τριχοειδείς πόρους όπου υπήρχε επαρκής χώρος.



Εικόνα 2: Διάγραμμα διόγκωσης κονιαμάτων ως προς το χρόνο έκθεσης

### 3.4 Αντοχή σε θλίψη κονιαμάτων

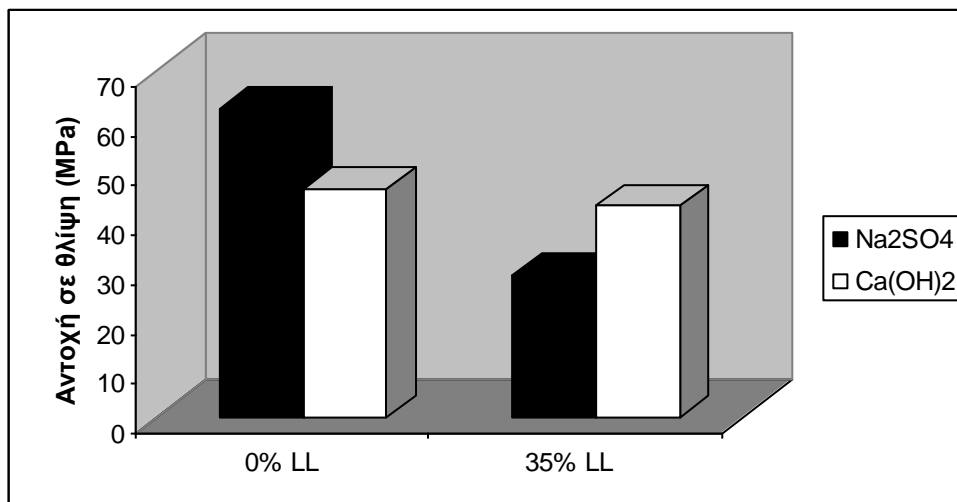
Είναι γνωστό ότι μια από τις επιπτώσεις της προσβολής ενός κονιάματος από θειικά ιόντα είναι η μείωση της αντοχής σε θλίψη. Έτσι μετά το τέλος της δοκιμής μετρήθηκε η αντοχή σε θλίψη των δειγμάτων που είχαν εκτεθεί σε διάλυμα 5% Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> και εκείνων που είχαν συντηρηθεί σε κορεσμένο διάλυμα Ca(OH)<sub>2</sub>. Τα αποτελέσματα αυτών των μετρήσεων παρουσιάζονται στην Εικόνα 3.

Όπως ήταν αναμενόμενο το ασβεστολιθικό κονίαμα που είχε σαφώς υποστεί προσβολή από θειικά ιόντα με εμφάνιση ρωγμών παρουσίασε μείωση της αντοχής σε θλίψη κατά περίπου 33% σε σχέση με το αντίστοιχο κονίαμα που είχε συντηρηθεί σε καλές συνθήκες.

Από την άλλη πλευρά το αμιγές κονίαμα που είχε εκτεθεί σε διάλυμα θεικών ιόντων παρουσίασε αύξηση της αντοχής σε θλίψη κατά 35% σε σχέση με το αντίστοιχο κονίαμα που είχε συντηρηθεί σε καλές συνθήκες. Το γεγονός αυτό που αρχικά φαίνεται παράδοξο, στην πραγματικότητα είναι η πρώτη ένδειξη ότι το θειικό νάτριο έχει προσβάλει το κονίαμα. Σύμφωνα λοιπόν με τον Brown (1981) και τους Brown και Taylor (1999) κονιάματα που προσβάλλονται από άλατα που περιέχουν ιόντα αλκαλίων και θειικά ιόντα αρχικά παρουσιάζουν μια αύξηση της αντοχής σε θλίψη, η

οποία προέρχεται από την πλήρωση των πόρων με προϊόντα των αντιδράσεων των συστατικών της ενυδατωμένης πάστας τσιμέντου με τα θειικά ιόντα .

Στην περίπτωση αυτή το αμιγές κονίαμα είχε μεγάλους πόρους οι οποίοι γέμισαν, όπως αναφέρθηκε και παραπάνω, με τα προϊόντα των αντιδράσεων των ενυδατωμένων συστατικών του τσιμέντου με τα θειικά ιόντα προκαλώντας αύξηση της αντοχής σε θλίψη, με την επιφύλαξη ότι δεν είναι γνωστό ποια θα ήταν η εξέλιξη της προσβολής και των αντοχών σε περίπτωση που ο χρόνος της δοκιμής ήταν μεγαλύτερος .



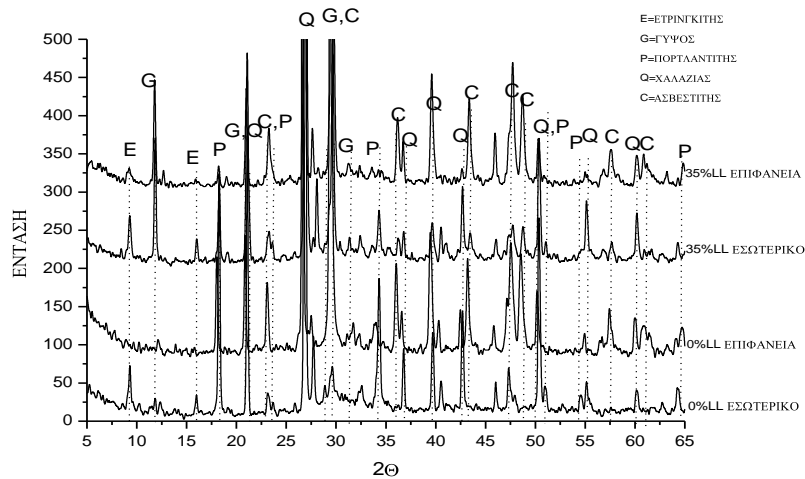
Εικόνα 3: Διάγραμμα αντοχής σε θλίψη των κονιαμάτων μετά από 1,5 έτος

### 3.5 Μελέτη με Περίθλαση Ακτινών X (XRD)

Προκειμένου να χαρακτηριστούν ποιοτικά τα προϊόντα φθοράς των κονιαμάτων πραγματοποιήθηκε ανάλυση με περίθλαση ακτινών X (XRD) σε δυο διαφορετικές ζώνες αυτών (επιφανειακή και εσωτερική). Τα αποτελέσματα των αναλύσεων αυτών παρουσιάζονται στην Εικόνα 4.

Είναι προφανές ότι στην επιφανειακή ζώνη του αμιγούς κονιαματος δεν παρουσιάζεται ετρινγκίτης ούτε γύψος ενώ εμφανίζεται ασβεστίτης ο οποίος έχει δημιουργηθεί λόγω ενανθράκωσης του πορτλαντίτη που παρουσιάζεται μειωμένος. Η ενανθράκωση οδηγεί στην πτώση του pH στην περιοχή η οποία δικαιολογεί την απουσία ετρινγκίτη, δεδομένου ότι ο τελευταίος είναι σταθερός μόνο για υψηλές τιμές pH~10-11. Επίσης, από το φαινόμενο της ενανθράκωσης δικαιολογείται και η έλλειψη γύψου στην περιοχή αφού η γύψος δημιουργείται από τον πορτλαντίτη που είναι μειωμένος αφού έχει ήδη ενανθρακωθεί. Στην εσωτερική ζώνη του ίδιου

κονιάματος υπάρχει παρουσία ετρινγκίτη καθώς και μικρής ποσότητας γύψου και τα ευρήματα αυτά σαφώς υποστηρίζουν την άποψη ότι το κονίαμα έχει προσβληθεί από θειικά ιόντα.



Εικόνα 4: Ακτινοδιαγράμματα διαφορετικών επιφανειών των κονιαμάτων

Στην περίπτωση του ασβεστολιθικού κονιάματος στην επιφανειακή ζώνη υπάρχει παρουσία γύψου και μικρής ποσότητας ετρινγκίτη. Το γεγονός ότι εδώ είναι σταθερές και αναγνωρίσιμες αυτές οι ενώσεις είναι συνέπεια του ότι στο κονίαμα έχει γίνει αποφλοιώση, όπως έχει αναφερθεί παραπάνω, και αυτό που εξετάζεται ως επιφάνεια στην πραγματικότητα δεν είναι η αρχική επιφάνεια του κονιάματος η οποία είχε πιθανότατα ενανθρακωθεί. Στο εσωτερικό του κονιάματος η γύψος φαίνεται να είναι το κύριο προϊόν αποσύνθεσης ενώ υπάρχει και σαφής ένδειξη της παρουσίας ετρινγκίτη.

Εδώ θα πρέπει να αναφερθεί ότι ο σχηματισμός γύψου αποτελεί πρόβλημα μόνο για μεγάλες συγκεντρώσεις θεικών ιόντων που ξεπερνούν τα 3000 ppm. [Tian et al.(2000)]

Είναι αξιοσημείωτο ότι ενώ στο ασβεστολιθικό κονίαμα υπάρχει έντονη η παρουσία γύψου στο αμιγές κονίαμα δεν υπάρχει σε τέτοιο βαθμό. Αυτό το αποτέλεσμα μπορεί να σχετιστεί με το γεγονός ότι η γύψος συμμετέχει στην αντίδραση μετατροπής του μονοθειικού άλας σε ετρινγκίτη.[Taylor 1997]. Το αμιγές τσιμέντο περιέχει περισσότερο C<sub>3</sub>A και συνεπώς περισσότερο μονοθειικό άλας που μπορεί να αντιδράσει με τη γύψο προς σχηματισμό ετρινγκίτη. Αντίθετα, στο ασβεστολιθικό κονίαμα σχηματίζεται γύψος η οποία παραμένει αφού αντιδράσει όλο το μονοθειικό άλας προς σχηματισμό ετρινγκίτη.

Ένα άλλο ενδιαφέρον αποτέλεσμα είναι ότι ο σχηματισμός ετρινγκίτη στο αμιγές κονίαμα δεν προκάλεσε διόγκωση ενώ αντίθετα ο σχηματισμός γύψου και δευτερευόντως ετρινγκίτη στο ασβεστολιθικό κονίαμα δημιούργησε μεγάλη διόγκωση και ρωγμές.

Πολλοί ερευνητές (van Aardt et al. (1985), Bentur et al (1975), Brown et al. (2000), Ogawa et al (1981), Alumno-Rosetti et al. (1982), Clastres et al. (1984), Deng et al. (1994), Taylor(1997), Mehta (1973)) έχουν μελετήσει το κατά πόσον ο σχηματισμός ετρινγκίτη δημιουργεί διόγκωση και έχουν διατυπωθεί πολλές, συχνά αντικρουόμενες απόψεις. Το τελικό συμπέρασμα όμως είναι ότι ο σχηματισμός ετρινγκίτη μέσα σε πάστες τσιμέντου, κατά περίπτωση, μπορεί να δημιουργήσει διόγκωση ή και να μην δημιουργήσει. Έτσι, πρέπει να καλύπτονται ταυτόχρονα αρκετές συνθήκες ώστε να δημιουργηθεί διόγκωση. Τέτοιες συνθήκες είναι: α) η ποσότητα του παραγόμενου ετρινγκίτη πρέπει να υπερβαίνει μια συγκεκριμένη οριακή τιμή ώστε να είναι δυνατό να δημιουργήσει πίεση στα γειτονικά του στερεά και β) ο ετρινγκίτης πρέπει να δημιουργείται με τοποχημική διαδικασία, η οποία να οδηγεί σε μια προσανατολισμένη ανάπτυξη των κρυστάλλων ετρινγκίτη. Στην περίπτωση του αμιγούς κονιάματος η ποσότητα του ετρινγκίτη που δημιουργήθηκε δεν ήταν ικανή να δημιουργήσει διόγκωση.

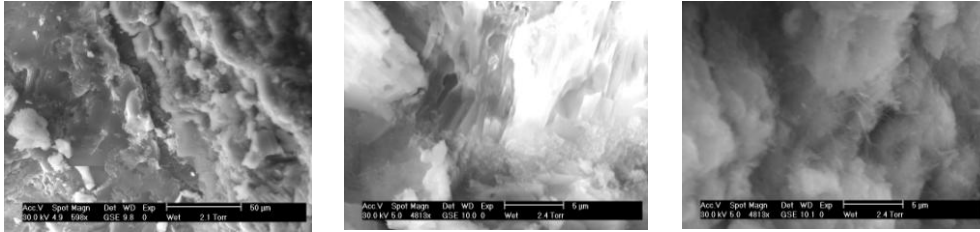
Το ερώτημα του κατά πόσον ο σχηματισμός γύψου μπορεί να προκαλέσει διόγκωση της σκληρυμένης πάστας τσιμέντου έχει επίσης συζητηθεί εκτενώς και οι απόψεις είναι αντιφατικές.(Mehta (1992), Tian (2000), Ping (1992), Wang (1994)). Πρόσφατα, οι Tian και Cohen απέδειξαν σε πειράματα που διεξήχθησαν σε πάστες τσιμέντου χωρίς  $C_3A$  ότι ο σχηματισμός γύψου μπορεί να προκαλέσει σημαντική διόγκωση ακόμα και στην περίπτωση όπου είχε αποκλειστεί η δημιουργία ετρινγκίτη. Είναι λοιπόν φανερό ότι η μεγάλη διόγκωση που παρουσίασε το ασβεστολιθικό κονίαμα δικαιολογείται από τα ευρήματα της ανάλυσης με ακτίνες X που ήταν η συνδυασμένη δημιουργία γύψου και ετρινγκίτη.

### 3.6 Μελέτη με ηλεκτρονικό μικροσκόπιο (SEM)

Για να ολοκληρωθεί η εργασία αυτή δείγματα των κονιαμάτων εξετάστηκαν με ηλεκτρονικό μικροσκόπιο (SEM). Μικροφωτογραφίες του αμιγούς κονιάματος παρουσιάζονται στην Εικόνα 5.

Από την μελέτη με ηλεκτρονικό μικροσκόπιο είναι εμφανές ότι το κονίαμα παρουσίασε κάποιες μικρορωγμές που δεν ήταν ορατές με γυμνό μάτι. Επίσης εντοπίστηκαν περιοχές που υπήρχε γύψος και μικροκρυσταλλικός ετρινγκίτης ο οποίος ήταν αναμεμιγμένος με τις ένυδρες φάσεις της πάστας (C-S-H), όπως αναφέρεται και στην βιβλιογραφία (Taylor (1997)) για τέτοιες περιπτώσεις.

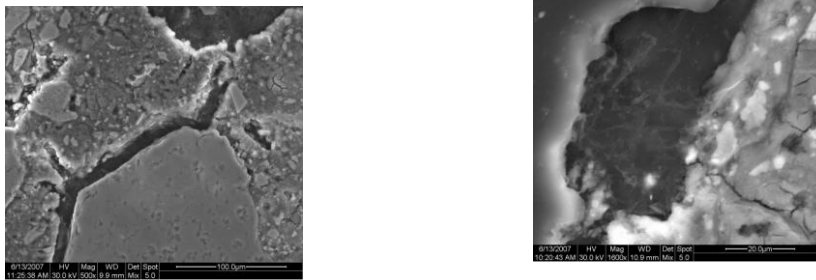




(α) (β) (γ)

Εικόνα 5: Μικροδομή κονιάματος χωρίς ασβεστόλιθο. Φωτογραφίες από ηλεκτρονικό μικροσκόπιο SEM (α) μικρορωγμές στην πάστα (β) γύψος και (γ) βελόνες ετρινγκίτη (ettringite needles)

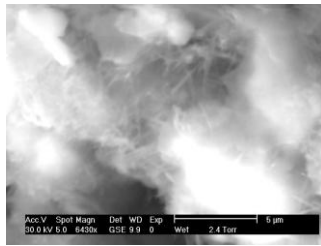
Στην περίπτωση του ασβεστολιθικού κονιάματος εξετάστηκαν με ηλεκτρονικό μικροσκόπιο τόσο δείγματα λειασμένα τα οποία είχαν εξαχθεί από το δείγμα με τομή κάθετη στον μεγάλο άξονα του κονιάματος όσο μη λειασμένα τα οποία είχαν ληφθεί απευθείας από τα σημεία που υπήρχαν ρωγμές.



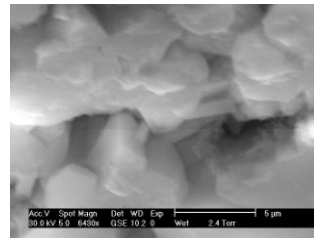
(α) (β)

Εικόνα 6: Μικροδομή κονιάματος με 35% ασβεστόλιθο. Φωτογραφίες από ηλεκτρονικό μικροσκόπιο SEM σε λειασμένα δείγματα όπου φαίνεται οι ρωγμές μέσα στην πάστα καθώς και περιοχές με συσσωρευμένο ετρινγκίτη (ettringite nest) και γύψο

Μικροφωτογραφίες των λειασμένων δειγμάτων παρουσιάζονται στην Εικόνα 6. Σε αυτές φαίνονται οι μεγάλες ρωγμές στην πάστα σε αρκετό βάθος από την επιφάνεια. Επίσης εμφανίζεται η χαρακτηριστική εικόνα του φαινομένου που στη διεθνή βιβλιογραφία αναφέρεται ως ettringite nest - συσσωρευμένος ετρινγκίτης- ενώ υπάρχει ένδειξη παρουσίας γύψου περιφερειακά των ρωγμών.



(α)



(β)

Εικόνα 7: Μικροδομή κονιάματος με 35% ασβεστόλιθο. Φωτογραφίες από ηλεκτρονικό μικροσκόπιο SEM: σχηματισμός(α) ετρινγκίτη και (β) γύψου

Τέλος, στην Εικόνα 7 παρουσιάζονται μικροφωτογραφίες του μη λειασμένου δείγματος από τις ρωγμές του ασβεστολιθικού κονιάματος όπου φαίνονται μικροκρύσταλλοι ετρινγκίτη και γύψου ανακατεμένοι με τα ένυδρα συστατικά του τσιμέντου (C-S-H).

Φαίνεται λοιπόν ότι τα ευρήματα από την μελέτη με ηλεκτρονικό μικροσκόπιο συμφωνούν με αυτά της μελέτης με ακτίνες X.

#### 4.ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ

Από τα αποτελέσματα της παραπάνω εργασίας είναι εμφανές ότι η προσβολή από θειικά ιόντα εκδηλώνεται διαφορετικά στο ασβεστολιθικό με 35% κ.β. ασβεστόλιθο από ότι στο αμιγές κονίαμα. Έτσι, τα θειικά ιόντα καταστρέφουν το ασβεστολιθικό κονίαμα προκαλώντας ρωγμές, διόγκωση και πτώση της αντοχής παρότι αυτό αρχικά αντιστέκεται στην προσβολή, αντίθετα τα αποτελέσματα της προσβολής του αμιγούς κονιάματος δεν εκδηλώνονται τόσο έντονα, όσον αφορά πάντοτε την συγκεκριμένη χρονική περίοδο έκθεσης και αυτές τις αντίξοες εργαστηριακές συνθήκες. Ακόμα και τα προϊόντα φθοράς είναι διαφορετικά στις δύο περιπτώσεις αφού στο ασβεστολιθικό κονίαμα δημιουργείται κυρίως γύψος, λόγω του ότι ο σχηματισμός ετρινγκίτη περιορίζεται από το μικρό ποσοστό  $C_3A$ , ενώ στο αμιγές κονίαμα σχηματίζεται κυρίως ετρινγκίτη.

Τέλος, θα πρέπει να τονιστεί ότι οι καταστροφικές επιπτώσεις που παρουσιάζονται στο ασβεστολιθικό κονίαμα λόγω της προσβολής του από θειικά ιόντα ερμηνεύονται από την πορώδη δομή που έχει διαμορφωθεί χωρίς να λαμβάνεται υπόψη στην ερμηνεία αυτή η παρουσία του ασβεστόλιθου στο κονίαμα.

## 5.ΕΥΧΑΡΙΣΤΙΕΣ

Η έρευνα χρηματοδοτείται από το έργο ΠΕΝΕΔ 2003, το οποίο εντάσσεται στο Επιχειρησιακό Πρόγραμμα «Ανταγωνιστικότητα» και συγχρηματοδοτείται κατά 75% από την Ευρωπαϊκή Ένωση – Ευρωπαϊκό Κοινωνικό Ταμείο και κατά 25% από το Ελληνικό Δημόσιο–Υ.Π.Α.Ν.–Γ.Γ.Ε.Τ.

## 6.ΑΝΑΦΟΡΕΣ

Μ.Κατσιώτη, Π.Πιπλικάκη, Μ.Φαρδής, Γ.Παπαβασιλείου, Δ.Παπαγεωργίου, Ε.Χανιωτάκης, «Μελέτη της επίδρασης της προσθήκης διαφορετικών ποσοστών ασβεστόλιθου σε παστές συνθέτων τσιμέντων στη διαμόρφωση του πορώδους τους», θα παρουσιαστεί στο 1<sup>ο</sup> Πανελλήνιο Συνέδριο Δομικών Υλικών, Αθήνα, 21-23 Μαΐου 2008

Aardt van, J.H.P., Visser S.” Influence of alkali on sulfate resistance in ordinary Portland cement mortars”, Cement and Concrete Research Vol. 15, (1985) p.485-494

Alunno-Rosetti V., Cioccio G., Paolini A.E.” Expansive properties of the mixture  $C_4ASH_{12} + 2CS.I$  A hypothesis on expansive mechanism”, Cement and Concrete Research Vol.12, (1982), p.577-585

Bentur A., Ish -Shalom M, “Properties of type K expansive cement pure components II. Proposed mechanism of ettringite formation and expansion in unrestrained paste of pure expansive compounds”, Cement and Concrete Research Vol.4, (1975), p.709-721

Brown P.W, “An evaluation of the sulfate resistance of cements in a controlled environment” Cement and Concrete Research Vol.11, (1981), p.719-727

Brown P.W, H.F.W. Taylor, “The role of ettringite in external sulfate attack, in Skalny J., Marchand J. (Eds) Sulfate Attack Mechanisms, Materials Science of concrete, Am.Ceram. Soc., Westerville, OH, (1999)

Brown, P.W, Doerr A, “Chemical changes in concrete due to ingress of chemical species”, Cement and Concrete Research vol. 30, (2000) p.411-418

Clastres P., Murat M., Bachiorini, A” Hydration of expansive cements- Correlation between the expansion and the formation of hydrates”, Cement and Concrete Research Vol.14, (1984), p. 199-206

Cohen M.D., B.Mather, “Sulfate attack on concrete-research needs”, ACI Mater.J 88(3) (1991), p.62-69

Deng M., Tang M. “Formation and expansion of ettringite crystals”, Cement and Concrete Research Vol.24, (1994), p.119-126

Mehta P.K, “Sulfate attack on concrete- a critical review”, in J.P Scalny (Ed.), Materials Science of concrete, Am.Ceram. Soc., Westerville, OH, (1992), p.104-130

Mehta, P.K, “Mechanism of expansion associated with ettringite formation”, Cement and Concrete Research Vol.3, (1973) p.1-6

Neville, A.M, “Properties of concrete”, 4rth edition, Prentice Hall, Edinburgh Gate, Harlow, England, (1995), p.490-495

Ogawa K., Poy D.M “Hydration, ettringite formation and its expansion mechanism”, Cement and Concrete Research Vol. 11, (1981) p.741-750

Ping X, Beaudoin J.J,” Mechanism of sulfate expansion, I. Thermodynamic principles of crystallization pressure, II.Validation of thermodynamic theory.” Cement and Concrete Research Vol.22, (1992), p.631-640 and 845-854

Taylor, H.F.W., “Cement Chemistry”, 2<sup>nd</sup> edition, Thomas Telford, (1997), London

Tian B., Cohen M.D.,” Does gypsum formation during sulfate attack on concrete, lead to expansion?” Cement and Concrete Research Vol.30, (2000) p.117-124

Wang J.G.,” Sulfate attack on hardened cement paste”, Cement and Concrete Research Vol.24, (1994), p.735-742