

ΣΧΗΜΑΤΙΣΜΟΣ ΤΑΟΥΜΑΣΙΤΗ. ΠΡΟΒΛΗΜΑΤΑ ΑΝΘΕΚΤΙΚΟΤΗΤΑΣ ΣΕ ΔΟΜΙΚΑ ΥΛΙΚΑ ΠΟΥ ΠΕΡΙΕΧΟΥΝ ΑΣΒΕΣΤΟΛΙΘΟ.

Αγγελική Σκαροπούλου

Χημικός Μηχανικός, Υ.Δ., Σχολή Χημικών Μηχανικών, Ε.Μ.Π.

Γλυκερία Κακάλη

Αν. Καθηγήτρια, Σχολή Χημικών Μηχανικών, Ε.Μ.Π.

Σωτήρης Τσιβιλής

Αν. Καθηγητής, Σχολή Χημικών Μηχανικών, Ε.Μ.Π.

Λέξεις-κλειδιά: Δομικά υλικά, ασβεστόλιθος, ανθεκτικότητα, θειικά ιόντα, θερμοκρασία, ταουμασίτης

ΠΕΡΙΛΗΨΗ: Ο ασβεστόλιθος χρησιμοποιείται ευρέως στην τεχνολογία δομικών υλικών είτε ως κύριο συστατικό συνθέτων τσιμέντων είτε ως αδρανές στο σκυρόδεμα. Ένα σημαντικό πρόβλημα που σχετίζεται με τη χρήση του ασβεστόλιθου είναι η ενδεχόμενη σημαντική απώλεια ανθεκτικότητας του σκυροδέματος εξαιτίας της επίδρασης θεικών ιόντων και του σχηματισμού ταουμασίτη (thaumasite). Στην εργασία αυτή γίνεται μία συνολική παρουσίαση ενός πολυετούς ερευνητικού έργου που περιλαμβάνει τη μακροχρόνια έκθεση παστών, κονιαμάτων και σκυροδεμάτων σε συνθήκες που ευνοούν το σχηματισμό ταουμασίτη. Περιλαμβάνεται η εκτίμηση της φθοράς του δομικού υλικού, η επίδραση διαφόρων παραμέτρων στην ανθεκτικότητα των υλικών και η ασφαλή ταυτοποίηση του ταουμασίτη. Πάστες, κονιάματα και σκυροδέματα που περιέχουν ασβεστόλιθο ως κύριο συστατικό του τσιμέντου ή ως αδρανή είναι ευάλωτα στη δημιουργία ταουμασίτη σε περιβάλλον θεικών ιόντων και χαμηλές θερμοκρασίες, ενώ δε παρατηρήθηκε καμία προσβολή από θειικά ιόντα στους 25°C. Προέκυψε ακόμη ότι η χρήση ποζολανικών υλικών μαζί με τα ασβεστολιθικά τσιμέντα μπορεί να συμβάλλει στην αντιμετώπιση του προβλήματος.

1. ΕΙΣΑΓΩΓΗ

Τα ασβεστολιθικά αδρανή χρησιμοποιούνται στην Ελλάδα όσο και σε πολλές άλλες χώρες. Σύμφωνα με τους νέους Ευρωπαϊκούς κανονισμούς, επιτρέπεται η παραγωγή και χρήση ασβεστολιθικών τσιμέντων με περιεχόμενο ασβεστόλιθο έως και 35% (European Committee for

Standardization, 2000). Με βάση τα παραπάνω και λαμβάνοντας υπόψη τα ελκυστικά οικονομικά πλεονεκτήματα των ασβεστολιθικών τσιμέντων, παρουσιάζει μεγάλο ενδιαφέρον το «πρόβλημα του ταουμασίτη».

Ο ταουμασίτης είναι μια σύνθετη ενυδατωμένη φάση με τύπο $\text{CaSiO}_3 \cdot \text{CaCO}_3 \cdot \text{CaSO}_4 \cdot 15\text{H}_2\text{O}$ και σχηματίζεται σε συνθήκες χαμηλών θερμοκρασιών, μεγάλης υγρασίας και όταν στο περιβάλλον (π.χ. έδαφος, νερό) υπάρχουν θειικά ιόντα, τα οποία έρχονται σε επαφή με το ασβεστολιθικό τσιμέντο και τα ασβεστολιθικά αδρανή. Ο σχηματισμός του ταουμασίτη συνοδεύεται από την παραγωγή μπρουσίτη και δευτερογενούς γύψου. Η δημιουργία του ταουμασίτη δεν είναι άμεση (απαιτείται χρονικό διάστημα μερικών μηνών), ενώ η ελάττωση του pH ευνοεί τη δημιουργία του ταουμασίτη (Bensted, J. 1999), (Hartshorn, S.A., 1999), (Tsilivilis, S. 2003), (Kakali, G., 2003), (Τσιβιλής, Σ, 2002), (Skaropoulou, A., 2006a), (Skaropoulou, A., 2006b), (Tsilivilis, S., 2007a), (Skaropoulou, A., 2007), (Tsilivilis, S., 2007b). Ακόμη, η χρήση ανόργανων προσθέτων, τα οποία μειώνουν τη διαπερατότητα και το πορώδες της κατασκευής, μπορούν να ενισχύσουν την ανθεκτικότητα των ασβεστολιθικών τσιμέντων.

Στην παρούσα εργασία παρουσιάζεται η μακροχρόνια μελέτη της συμπεριφοράς παστών, κονιαμάτων και σκυροδεμάτων με ασβεστολιθικά τσιμέντα, σε περιβάλλον θεικών ιόντων και σε θερμοκρασίες 5°C και 25°C. Ακόμη μελετήθηκε η δυνατότητα χρήσης και άλλων συστατικών, όπως φυσικής ποζολάνης, ιπτάμενης τέφρας, σκωρίας υψικαμίνου και μετακαολίνης, για την ενίσχυση της ανθεκτικότητας των ασβεστολιθικών τσιμέντων.

2. ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ

Χρησιμοποιήθηκαν βιομηχανικό κλίνκερ τσιμέντου Portland και ασβεστόλιθος με υψηλή περιεκτικότητα σε καλσίτη (CaCO_3 : 95.7%). Τα τσιμέντα PC, LC1 και LC2 παρασκευάστηκαν με συνάλεση κλίνκερ, γύψου και ασβεστόλιθου με βάση τις αναλογίες που δίνονται στον Πίνακα 1. Η συνάλεση έγινε σε σφαιρόμυλο pro-pilot plant δυναμικότητας 5Kg. Η ειδική επιφάνεια του τσιμέντου ήταν 3030, 3950 και 5170 cm^2/g , σύμφωνα με τη μέθοδο Blaine, για τα τσιμέντα PC, LC1 και LC2 αντίστοιχα.

Η φυσική ποζολάνη (μηλαϊκή γη) και η ιπτάμενη τέφρα (ASTM τύπος C) είναι εγχώρια υλικά και χρησιμοποιούνται από τις βιομηχανίες για την παραγωγή σύνθετων τσιμέντων. Η σκωρία υψικαμίνου (ggbs) είναι ένα εισαγόμενο υλικό και χρησιμοποιείται επίσης ως κύριο συστατικό του τσιμέντου. Τα παραπάνω υλικά αλέσθηκαν και το μέσο μέγεθος των κόκκων τους (d_{50}) ήταν 10.5 μm , 12.3 μm και 10.9 μm για την φυσική ποζολάνη, την ιπτάμενη τέφρα και τη σκωρία υψικαμίνου, αντίστοιχα. Ο μετακαολίνης είναι εμπορικό προϊόν με μέσο μέγεθος κόκκων 5.1 μm . Οι μελετηθείσες συνθέσεις (Πίνακας 1) έγιναν με αντικατάσταση

συγκεκριμένης ποσότητας του ασβεστολιθικού τσιμέντου Portland LC1 με τα άλλα υλικά. Ανάλογα με το υλικό που χρησιμοποιήθηκε, έγινε αντικατάσταση 10% - 50% της μάζας του LC1.

Πίνακας 1. Κωδικοί και σύσταση των δειγμάτων

Κωδικός	Σύνθεση
PC *	Κλίνκερ: 100% κ.β.
LC1 *	Κλίνκερ: 85% κ.β., ασβεστόλιθος: 15% κ.β.
LC2 *	Κλίνκερ: 70% κ.β., ασβεστόλιθος: 30% κ.β.
LPC	LC1 + 20% κ.β. Φυσική ποζολάνη
LFC	LC1 + 30% Ιπτάμενη Τέφρα (F: 30% κ.β. του LC1)
LSC	LC1 + 50% Σκωρία (S: 50% κ.β. του LC1)
LMC	LC1 + 10% Μετακαολίνης (M: 10% κ.β. του LC1)

* γύψος: 5% κ.β. επί του κλίνκερ

Τα δοκίμια παστών παρασκευάστηκαν με $W/C=0.5$ και έχουν διαστάσεις $40 \times 40 \times 27 \text{ mm}$. Τα δοκίμια κονιαμάτων παρασκευάστηκαν με $W/C=0.5$ και (άμμος: τσιμέντο)=2.5 και με διαστάσεις $40 \times 40 \times 50 \text{ mm}$, ενώ τα δοκίμια σκυροδεμάτων παρασκευάστηκαν με $B: 350 \text{ kg/m}^3$, $W/B=0.5$ και με διαστάσεις $40 \times 40 \times 50 \text{ mm}$. Για τα δοκίμια σκυροδεμάτων χρησιμοποιήθηκαν χονδρόκοκκα αδρανή μέγιστου κόκκου 8 mm και ρευστοποιητής Pozzolith 390N. Για τα δοκίμια κονιαμάτων και σκυροδεμάτων χρησιμοποιήθηκε εναλλακτικά τόσο ασβεστολιθική όσο και πυριτική άμμος. Τα δοκίμια συντηρήθηκαν στη μήτρα για 24 ώρες και στη συνέχεια τα δοκίμια παστών στο νερό για 27 ημέρες στους 20°C . Τα δοκίμια κονιαμάτων και σκυροδεμάτων συντηρήθηκαν στο νερό για 6 ημέρες και έπειτα στον αέρα για 21 ημέρες στους 25°C . Μετά το πέρας των 28 ημερών, όλα τα δοκίμια εμβάπτιστηκαν σε διάλυμα MgSO_4 στους 5°C και 25°C .

Τα δοκίμια κωδικοποιήθηκαν βάσει του τύπου K_X-i , όπου K: ο τύπος του δοκιμίου (P: πάστες M: κονιάματα C: σκυροδέματα), X: ο κωδικός του τσιμέντου όπως αυτός ορίστηκε στον πίνακα 1, και i: το είδος της χρησιμοποιούμενης άμμου για κονιάματα και σκυροδέματα. Για παράδειγμα, ως M_LC2-s θα αναφέρεται στο εξής το δοκίμιο κονιάματος που έχει παρασκευαστεί από το τσιμέντο με 30% ασβεστόλιθο (LC2) και πυριτική άμμο, ενώ ως M_LC2-c θα αναφέρεται το δοκίμιο κονιάματος που έχει παρασκευαστεί από το ίδιο τσιμέντο αλλά με ασβεστολιθική άμμο.

Για την πλήρη μελέτη του φαινομένου πραγματοποιήθηκε οπτική επιθεώρηση, μετρήσεις μάζας, ταχύτητας υπερήχων και αντοχής σε θλίψη των δοκιμίων. Συγχρόνως, για την ταυτοποίηση των προϊόντων φθοράς, πραγματοποιήθηκαν αναλυτικές τεχνικές (XRD, TG-DTG, SEM), όπου αυτό κρίνεται απαραίτητο.

Η οπτική εξέταση των δειγμάτων γινόταν ανά τακτά χρονικά διαστήματα. Όλες οι τροποποιήσεις, όπως αλλαγή του χρώματος, της υφής των επιστρωμάτων, διόγκωση και σπάσιμο, καταγράφηκαν αναλυτικά.

Οι μετρήσεις μάζας πραγματοποιήθηκαν ανά 20 μέρες και είχαν ως στόχο την ποσοτική εκτίμηση της φθοράς. Οι μετρήσεις γινόντουσαν σε δύο δοκίμια ανά σύνθεση, σε ηλεκτρονικό ζυγό δύο δεκαδικών ψηφίων και το αποτέλεσμα προέκυπτε από τον μέσο όρο.

Παράλληλα πραγματοποιήθηκαν μετρήσεις XRD, σε τακτά χρονικά διαστήματα με σκοπό να πιστοποιηθούν διαφοροποιήσεις στη δομή κατά τη διάρκεια της διατήρησης των δειγμάτων. Το όργανο το οποίο χρησιμοποιήθηκε είναι το Siemens D-5000 X-ray diffractometer (Cu $K\alpha_1$, $\lambda=1.5405$ nm). Η επεξεργασία των ακτινοδιαγραμμάτων έγινε με H/Y και η αξιολόγησή τους μέσω του λογισμικού DIFFRAC. A. T. Search Program (SIEMENS). Τα δείγματα τα οποία ελήφθησαν για τις μετρήσεις προέρχονται από την επιφάνεια (λευκή σκόνη) -αποσαθρωμένο τμήμα των δοκιμίων- καθώς και από το εσωτερικό (πυρήνας) των δοκιμίων.

Στο αποσαθρωμένο τμήμα των δοκιμίων πραγματοποιήθηκε θερμική ανάλυση (TG – DTG) με σκοπό τον προσδιορισμό ενώσεων μικρών ποσοτήτων. Το όργανο το οποίο χρησιμοποιήθηκε είναι το Mettler Toledo TGA/SDTA 851. Τα δείγματα (~20mg) θερμάνθηκαν από τους 20° έως τους 600°C με ρυθμό 5°C/min, σε ατμόσφαιρα αζώτου ροής 50cm³/min.

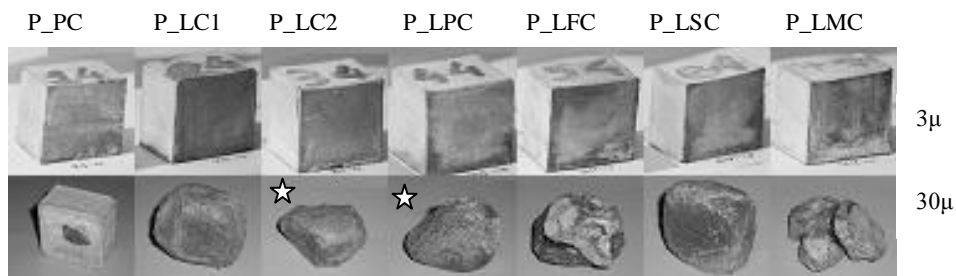
Τέλος, δείγματα εξετάστηκαν σε ηλεκτρονικό μικροσκόπιο JEOL JSM-5600 σε συνδυασμό με μικροαναλυτή (EDS) OXFORD LINK ISIS 300, με στόχο τον προσδιορισμό της σύνθεσης των διαφόρων φάσεων.

3. ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ ΚΑΙ ΣΥΖΗΤΗΣΗ ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΩΝ

Οπτική επιθεώρηση

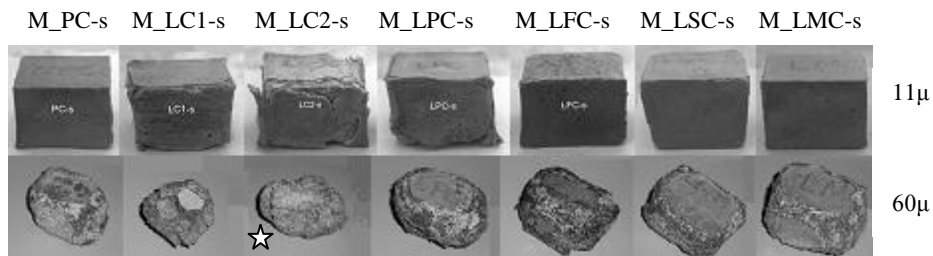
Η οπτική επιθεώρηση των δοκιμίων γινόταν παράλληλα με τις υπόλοιπες μετρήσεις. Σε κάθε περίπτωση, το πρώτο σημάδι της προσβολής ήταν η φθορά των γωνιών και στη συνέχεια των ακμών. Προοδευτικά, έλαβε χώρα διόγκωση και αποκοπή των επιφανειακών τμημάτων του δείγματος. Η κατεστραμμένη επιφάνεια καλύφθηκε από μια μαλακή, άσπρη ουσία.

Στην εικόνα 1 παρουσιάζονται οι φωτογραφίες των δοκιμίων παστών, που συντηρήθηκαν για 3 και 30 μήνες σε διάλυμα MgSO₄ στους 5°C. Τον πιο ταχύ ρυθμό διάβρωσης εμφάνισαν τα δοκίμια με 30% ασβεστόλιθο και με φυσική ποζολάνη. Τα δοκίμια αυτά καταστράφηκαν πλήρως μετά από 28 μήνες, για αυτό και οι φωτογραφίες τους στην εικόνα 1 αντιστοιχούν στους 3 και 24 μήνες διάβρωσης. Ακολουθούν τα δοκίμια με 15% ασβεστόλιθο καθώς και τα δοκίμια παστών ασβεστολιθικών τσιμεντών με πρόσθετο ιπτάμενη τέφρα και σκωρία υψικαμίνου. Τα δοκίμια με μετακαολίνη, ενώ αρχικά εμφάνιζαν πολύ καλή συμπεριφορά, καλύτερη από τα υπόλοιπα πρόσθετα, τελικά μετά τους 30 μήνες παρουσίασαν έντονη φθορά και κατάρρευση. Συνολικά την καλύτερη συμπεριφορά παρουσιάζει το δοκίμιο με αμιγές τσιμέντο Portland, αφού μέχρι τους 32 μήνες εμφανίζει ελάχιστα σημάδια φθοράς σε ακμές και γωνίες.



Εικόνα 1. Δοκίμια παστών για 3 και 30 μήνες παραμονής σε διάλυμα $MgSO_4$ 1.8% κ.β. (*: οι φωτογραφίες των δοκιμίων P_LC2 και P_LPC είναι στους 24 μήνες)

Στις εικόνες 2 και 3 παρουσιάζονται οι φωτογραφίες των δοκιμίων κονιαμάτων με πυριτική και ασβεστολιθική άμμο, αντίστοιχα, μετά από συντήρηση 11 και 60 μήνες στο διαβρωτικό περιβάλλον.

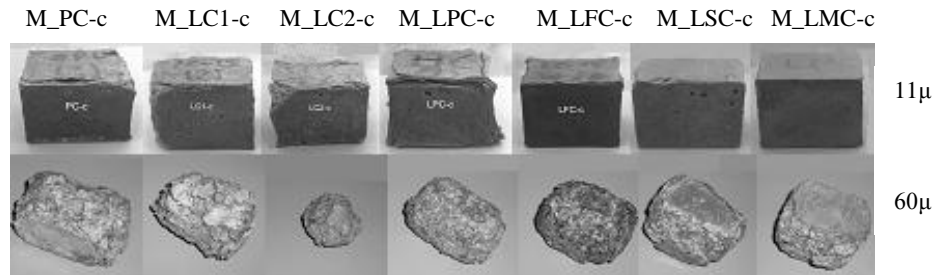


Εικόνα 2. Δοκίμια κονιαμάτων με πυριτική άμμο για 11 και 60 μήνες παραμονής σε διάλυμα $MgSO_4$ 1.8% κ.β. (*: οι φωτογραφίες των δοκιμίων M_LC2-s είναι στους 41 μήνες)

Όσον αφορά τα δοκίμια κονιαμάτων, τη χειρότερη συμπεριφορά παρουσιάζουν τα δοκίμια με 30% ασβεστόλιθο και ειδικά αυτά με πυριτική άμμο, αφού ήδη μετά από 49 μήνες στο διαβρωτικό περιβάλλον, κατέρρευσαν πλήρως. Ακολουθούν τα δοκίμια με 15% ασβεστόλιθο και πρόσθετο φυσική ποζολάνη και για τα δύο είδη άμμου. Καλύτερη συμπεριφορά παρουσιάζουν τα δοκίμια με αμιγές τσιμέντο Portland και τα δοκίμια κονιαμάτων ασβεστολιθικών τσιμεντών με πρόσθετο ιπτάμενη τέφρα, σκωρία υψικαμίνου και μετακαολίνη.

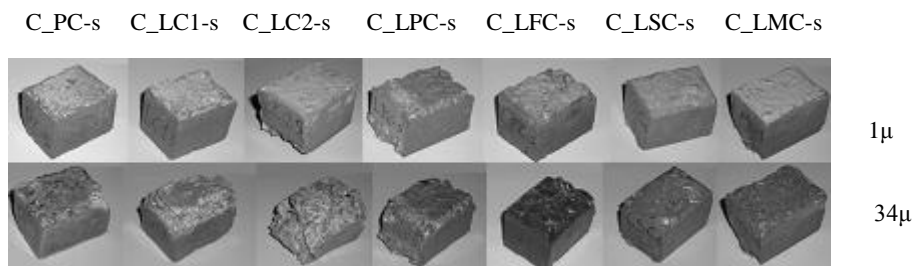
Σχετικά με την επίδραση του είδους της άμμου, από την οπτική επιθεώρηση προκύπτει ότι τα δοκίμια με ασβεστολιθική άμμο είναι πιο ευάλωτα στην προσβολή από θειικά, σε σύγκριση με τα δοκίμια με πυριτική άμμο. Ακόμα, παρατηρήθηκε ότι τα δοκίμια με μεγαλύτερο ποσοστό ασβεστόλιθου (LC2) παρουσίασαν πιο έντονα τα σημάδια της προσβολής από τα δοκίμια με μικρότερο ποσοστό ασβεστόλιθου (LC1). Κανένα σημάδι

φθοράς δεν εμφάνισαν τα δοκίμια που συντηρήθηκαν σε διάλυμα θεικών ιόντων στους 25°C.



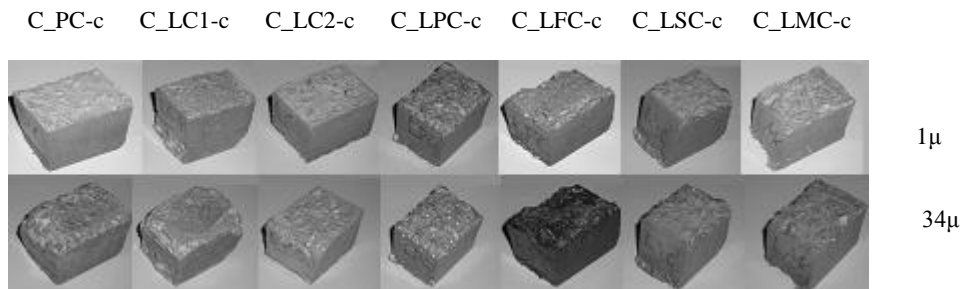
Εικόνα 3. Δοκίμια κονιαμάτων με ασβεστολιθική άμμο για 11 και 60 μήνες παραμονής σε διάλυμα MgSO₄ 1.8% κ.β.

Στις εικόνες 4 και 5 παρουσιάζονται οι φωτογραφίες των δοκιμίων σκυροδεμάτων με πυριτική και ασβεστολιθική άμμο αντίστοιχα μετά από συντήρηση στο διαβρωτικό περιβάλλον.



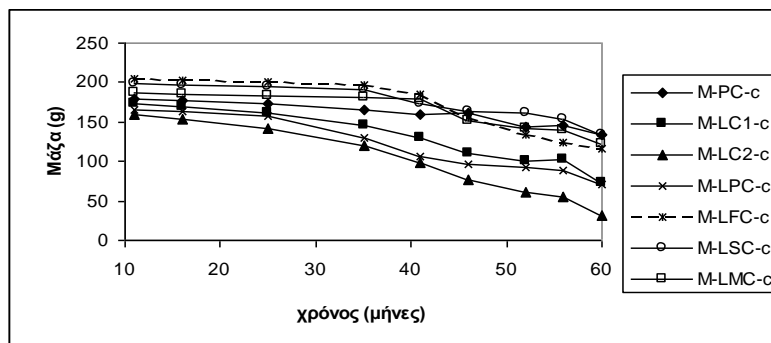
Εικόνα 4: Δοκίμια σκυροδέματος με πυριτική άμμο για 1 και 34 μήνες παραμονής σε διάλυμα MgSO₄ 1.8% κ.β.

Από την οπτική επιθεώρηση των δοκιμίων σκυροδέματος παρατηρείται ότι τη μεγαλύτερη φθορά παρουσιάζουν τα δοκίμια με μεγαλύτερο ποσοστό ασβεστολίθου και ακολουθούν αυτά με 15% ασβεστόλιθο. Ακόμη διαπιστώνεται ότι τα δοκίμια με πυριτική άμμο είναι πιο ευάλωτα στην προσβολή από θειικά, από τα δοκίμια με ασβεστολιθική άμμο. Κανένα σημάδι φθοράς δεν σημειώθηκε στα δοκίμια που συντηρήθηκαν σε διάλυμα MgSO₄ 1.8% κ.β. στους 25°C. Διαπιστώνεται ότι η τυπική προσβολή από θειικά ιόντα (σχηματισμός ετρινγκίτη) είναι πολύ αργή και μάλιστα πιο αργή από την επίδραση των θεικών ιόντων σε χαμηλές θερμοκρασίες και το σχηματισμό του ταουμασίτη.



Εικόνα 5. Δοκίμια σκυροδέματος με ασβεστολιθική άμμο για 1 και 34 μήνες παραμονής σε διάλυμα MgSO₄ 1.8% κ.β.

Τα αποτελέσματα της οπτικής επιθεώρησης για τα δοκίμια παστών, κονιαμάτων και σκυροδεμάτων είναι σε πλήρη συμφωνία με τις μετρήσεις απώλειας μάζας των δοκιμίων. Ενδεικτικά, στην εικόνα 6 παρουσιάζονται οι μετρήσεις μάζας για τα δοκίμια κονιαμάτων με ασβεστολιθική άμμο (M_PC-c, M_LC1-c, M_LC2-c, M_LPC-c, M_LFC-c, M_LSC-c, M_LMC-c) σε συνάρτηση με το χρόνο παραμονής στο διαβρωτικό περιβάλλον. Μεγαλύτερη φθορά παρουσιάζουν τα κονιάματα ασβεστολιθικών τσιμέντων με 15% και 30% ασβεστόλιθο και μάλιστα όσο μεγαλύτερο το ποσοστό του ασβεστόλιθου, τόσο εντονότερη η φθορά. Ακολουθούν τα δοκίμια με πρόσθετο φυσική ποζολάνη, ενώ καλύτερη συμπεριφορά παρουσιάζουν τα δοκίμια αμιγούς τσιμέντου Portland και αυτά με ιπτάμενη τέφρα, σκωρία υγικαμίνου και μετακαολίνη.

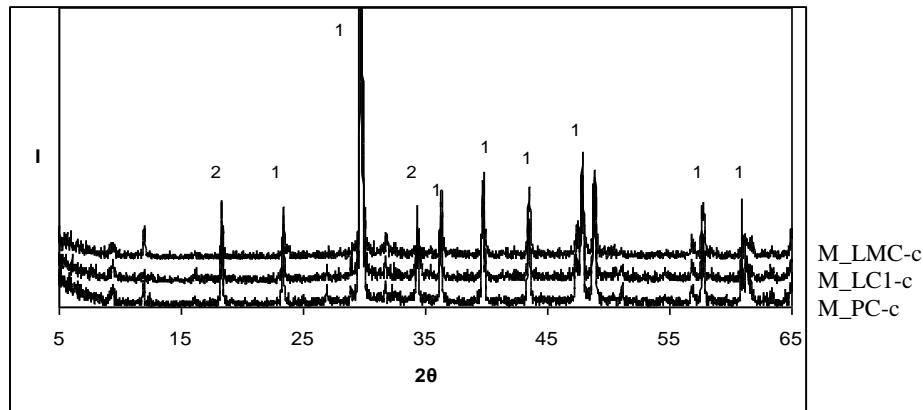


Εικόνα 6. Μάζα δοκιμίων κονιαμάτων M_PC-c, M_LC1-c, M_LC2-c, M_LPC-c, M_LFC-c, M_LSC-c, M_LMC-c, σε διάλυμα MgSO₄ στους 50C.

Αναλυτικές τεχνικές

Ο προσδιορισμός των προϊόντων που σχηματίστηκαν κατά την προσβολή των δοκιμίων πάστας, κονιαμάτων και σκυροδέματος από το διάλυμα

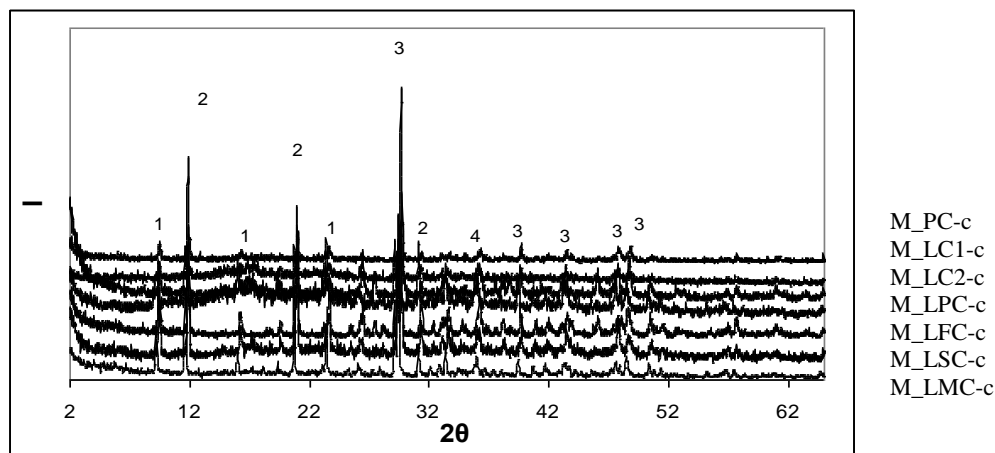
θεικών ιόντων στους 5°C βασίστηκε σε μετρήσεις XRD, TG και SEM. Τα δείγματα που ελήφθησαν για τις μετρήσεις προέρχονται από το εσωτερικό τμήμα του δοκιμίου καθώς και από το αποσαθρωμένο τμήμα της εξωτερικής επιφάνειας των δοκιμίων. Ενδεικτικά, στην εικόνα 7 παρουσιάζονται τα ακτινοδιαγράμματα των πυρήνων των δοκιμίων κονιαμάτων M_PC-c, M_LC1-c, M_LMC-c, μετά από 60 μήνες στο διαβρωτικό περιβάλλον.



Εικόνα 7. Ακτινοδιαγράμματα XRD του εσωτερικού των δοκιμίων κονιαμάτων M_PC-c, M_LC1-c, M_LMC-c, μετά από 60 μήνες σε διάλυμα MgSO₄ στους 5°C. (1: ασβεστίτης, 2: πορτλαντίτης)

Όπως προκύπτει και από την εικόνα 7 η σύνθεση του εσωτερικού τμήματος των δοκιμίων αντιστοιχεί στη σύνθεση του ενυδατωμένου τσιμέντου. Σε κάθε περίπτωση, το εσωτερικό τμήμα των δοκιμίων περιέχει υδροξείδιο του ασβεστίου και ασβεστίτη ή/και οξείδιο του πυριτίου, ανάλογα με τη σύνθεση και την άμμο του κονιάματος ή του σκυροδέματος. Στην εικόνα 8 παρουσιάζονται τα ακτινοδιαγράμματα όλων των δοκιμίων κονιάματος με ασβεστολιθική άμμο, μετά από 60 μήνες στο διαβρωτικό περιβάλλον. Σε κάθε περίπτωση, το αποσαθρωμένο τμήμα των δοκιμίων αποτελείται από ταουμασίτη, γύψο και ίχνη μπρουσίτη καθώς και ασβεστίτη ή/και οξείδιο του πυριτίου, ανάλογα με τη σύσταση του δοκιμίου, ενώ διαπιστώνεται και η απουσία υδρσβέστου. Σημειώνεται ότι η αυξομειούμενη ένταση αυτών των κορυφών στα δείγματα της ίδιας σειράς οφείλεται στο γεγονός ότι τα δείγματα που εισάγονται στο XRD δεν είναι αντιπροσωπευτικά της συνολικής ορυκτολογικής σύστασης του κονιάματος. Πιθανότατα να αντέδρασε ο πορτλαντίτης και να δημιουργήθηκε γύψος και μπρουσίτης, προϊόντα που έχουν ήδη πιστοποιηθεί, σύμφωνα με την αντίδραση 1. Αυτό

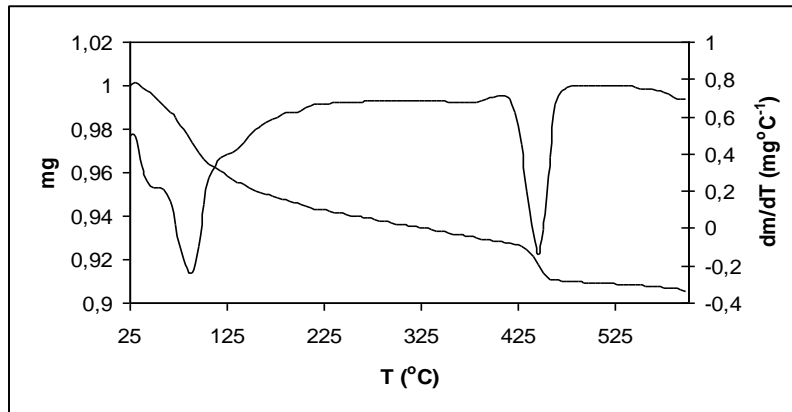
επιβεβαιώνει το ότι η υδράσβεστος είναι αντιδρών και όχι προϊόν. Πρέπει να σημειωθεί ότι η πολύ μικρή διαλυτότητα του μπρουσίτη ευνοεί την κατανάλωση του υδροξειδίου του ασβεστίου. Αυτό οδηγεί σε μείωση του pH και έχει ως αποτέλεσμα το CSH να είναι ευάλωτο στην προσβολή από τα θειικά ιόντα. Οι κορυφές που αποδίδονται στον μπρουσίτη ήταν πολύ ασθενείς για να γίνει ασφαλή ταυτοποίησή του και έτσι ο σχηματισμός του επιβεβαιώθηκε με τις μετρήσεις DTG.



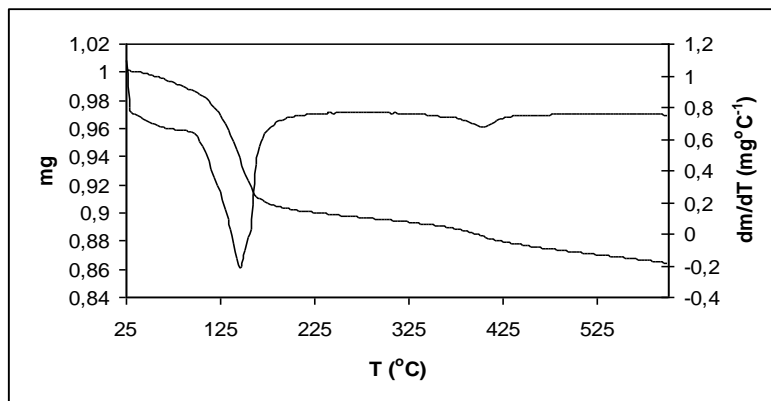
Εικόνα 8. Ακτινοδιάγραμμα XRD των δοκιμίων M_PC-c, M_LC1-c, M_LC2-c, M_LPC-c, M_LFC-c, M_LSC-c, M_LMC-c μετά από 60 μήνες σε διάλυμα MgSO₄ στους 50°C. (1: ταουμασίτης, 2: γύψος, 3: ασβεστίτης, 4: μπρουσίτης)

Παράλληλα με τις μετρήσεις ακτινανάλυσης XRD, πραγματοποιήθηκαν και μετρήσεις θερμικής ανάλυσης TG-DTG, τόσο στο εσωτερικό τμήμα των δοκιμίων, όσο και στο αποσαθρωμένο τμήμα. Ενδεικτικά παραθέτονται οι καμπύλες TG-DTG του εσωτερικού (εικόνα 9) και του αποσαθρωμένου τμήματος (εικόνα 10) του δοκιμίου M_LC1-c μετά από 60 και 35 μήνες παραμονής στο διαβρωτικό περιβάλλον, αντίστοιχα. Σε κάθε περίπτωση ο πυρήνας των δοκιμίων παρουσιάζει την ίδια εικόνα με αυτή του ενυδατωμένου τσιμέντου, δηλαδή την κορυφή στους 100°C η οποία αντιστοιχεί στην απομάκρυνση του συνδεδεμένου νερού και κύρια στις ένυδρες ασβεστοπυριτικές ενώσεις (C-S-H). Στην περίπτωση των προϊόντων φθοράς η πρώτη κορυφή εμφανίζεται σε μεγαλύτερες θερμοκρασίες, γεγονός που υποδεικνύει την αντικατάσταση του C-S-H από

ταουμασίτη και γύψο. Η χαρακτηριστική διπλή κορυφή της γύψου δεν είναι εμφανής, λόγω της αλληλεπίδρασης των αντιδράσεων. Οι καμπύλες TG-DTG επιβεβαιώνουν ότι το προϊόν φθοράς δεν περιέχει $\text{Ca}(\text{OH})_2$. Η μικρή κορυφή στους 400°C συνδέεται με την αφυδάτωση του μπρουσίτη.



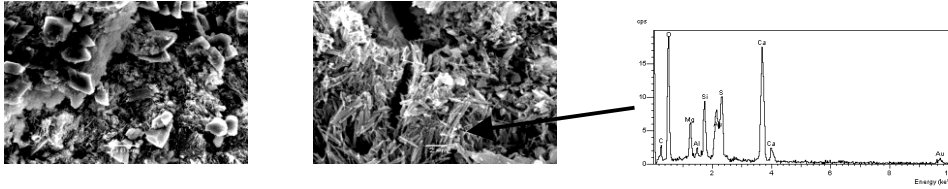
Εικόνα 9. Καμπύλες TG-DTG του πυρήνα του δοκιμίου M_LC1-c_60m, μετά από 60 μήνες παραμονής σε διάλυμα θεικών ιόντων.



Εικόνα 10. Καμπύλες TG-DTG του αποσαθρωμένου τμήματος του δοκιμίου M_LC1-c_35m, μετά από 35 μήνες παραμονής σε διάλυμα θεικών ιόντων.

Στην εικόνα 11 παρουσιάζονται δύο φωτογραφίες SEM από την επιφάνεια του δείγματος M_LC1-c που συντηρήθηκε σε διάλυμα θεικών ιόντων στους 5°C . Στην αριστερή φωτογραφία παρατηρούνται οι κυβικοί κόκκοι της γύψου, ο ασβεστόλιθος και οι ενυδατωμένες φάσεις του τσιμέντου ενώ η δεξιά φωτογραφία δείχνει ότι η λευκή άσπρη ουσία που καλύπτει τα

δοκίμια έχει βελονοειδή μορφή και αποτελείται κυρίως από Ca, S, Si, O και C, γεγονός που επιβεβαιώνει ότι είναι ταουμασίτης. Οι παρατηρήσεις αυτές συμφωνούν απόλυτα με αυτές που προέκυψαν από τις μετρήσεις XRD και TG-DTG.



Εικόνα 11. Φωτογραφίες ηλεκτρονικού μικροσκοπίου και μικροανάλυση του δοκιμίου κονιάματος M_LC1-c μετά από 35 μήνες σε διάλυμα MgSO₄ στους 50C.

4. ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ

- ✓ Πάστες, κονιάματα και σκυροδέματα τα οποία περιέχουν ασβεστόλιθο ως συστατικό του τσιμέντου ή ως αδρανή είναι ευάλωτα στη δημιουργία ταουμασίτη σε περιβάλλον θεικών ιόντων και χαμηλές θερμοκρασίες.
- ✓ Η προσβολή από θειικά ιόντα είναι κατά κανόνα μεγαλύτερη, όσο μεγαλύτερη είναι η περιεκτικότητα του τσιμέντου σε ασβεστόλιθο.
- ✓ Ακόμα και τα δοκίμια παστών, κονιαμάτων, σκυροδεμάτων που δεν περιέχουν ασβεστόλιθο, εμφανίζουν σε χαμηλές θερμοκρασίες, προσβολή από θειικά ιόντα και σχηματισμό ταουμασίτη.
- ✓ Η χρήση ποζολανικών υλικών μαζί με τα ασβεστολιθικά τσιμέντα μπορεί να συμβάλλει στην αντιμετώπιση του προβλήματος.
- ✓ Δεν παρατηρήθηκε καμία προσβολή από θειικά ιόντα στα δοκίμια που συντηρήθηκαν στους 25°C.

ΑΝΑΦΟΡΕΣ

European Committee for Standardization, Cement: Composition, Specifications and Conformity Criteria, Part 1: Common Cements, EN 197-1, EN/TC51/WG 6 rev., 2000

Bensted, J., "Thaumasite – background and nature in deterioration of cements, mortars and concretes". *Cem Concr Comp*, 21 (1999) 117-121.

Hartshorn, S.A., Sharp, J.H., Swamy, R.N., "Parameters affecting thaumasite formation in Portland – limestone cement pastes", *Cem Concr Res*, 29 (2002) 1331-1340.

Tsivilis, S., Kakali, G., Skaropoulou, A., Sharp, J.H., Swamy, R.N., "Use of mineral admixtures to prevent thaumasite formation in limestone cement mortar", *Cem Concr Comp*, 25 (2003) 969-976

Kakali, G., Tsivilis, S., Skaropoulou, A., Sharp, J.H., Swamy, R.N., "Parameters affecting thaumasite formation in limestone cement mortar", *Cem Concr Comp*, 25 (2003) 977-981.

Τσιβιλής, Σ. Επίδραση ασβεστόλιθου στην επιβάρυνση έργων από σκυρόδεμα. Προβλήματα προερχόμενα από τη χρήση ασβεστολιθικών τσιμεντών και/η ασβεστολιθικών αδρανών. Πρόγραμμα Επιστημονικής και Τεχνολογικής συνεργασίας Ελλάδας-Μεγάλης Βρετανίας. Τελική έκθεση, Αθήνα: ΕΜΠ. (2002)

Skaropoulou, A., Kakali, G., Tsivilis, S., "A study on thaumasite form of sulfate attack (TSA) using XRD, TGA and SEM", *J Therm Anal*, 84 (2006) 135-139

Skaropoulou, A., Tsivilis, S., Kakali, G., Sharp, J.H., Swamy, R.N., "Long term behavior of Portland-limestone cement mortars exposed to magnesium sulfate attack", in *Proceedings of the 6th International Symposium on Cement & Concrete*, (Xi'an China September 19-22, 2006), Xi'an, P.R. China, (2006), V. I, 529-535.

Tsivilis, S., Skaropoulou, A., Kakali, G., Sharp, J.H., Swamy, R.N., "The effect of mineral admixtures on long term durability of limestone cement mortars exposed to sulfate attack", in *Proceedings of the 12th International Congress on the Chemistry of Cement*, Montreal, Canada, (2007), T4-06.1.

Skaropoulou, A., Sotiriadis, K., Kakali, G., Tsivilis, S., "A long term study on thaumasite form of sulfate attack (TSA) in limestone cement pastes", in *Proceedings of the 12th International Congress on the Chemistry of Cement*, Montreal, Canada, (2007), T4-06.2.

Tsivilis, S., Sotiriadis, K., Skaropoulou, A., "Thaumasite form of sulfate attack (tsa) in limestone cement pastes", *Journal of the European Ceramic Society*, 27 2-3 (2007) 1711-1714.