

ΜΕΛΕΤΗ ΤΗΣ ΔΙΑΧΥΣΗΣ ΧΛΩΡΙΟΝΤΩΝ ΣΕ ΣΚΥΡΟΔΕΜΑ ΜΕ ΜΕΤΑΚΑΟΛΙΝΗ.

Ευστράτιος Μπαδογιάννης

Χημικός Μηχανικός, PhD, Ε.Μ.Π., Σχολή Χημικών Μηχανικών, Εργ. Αν. & Αναλ. Χημείας

Ευσταθία Αγγέλη

Χημικός Μηχανικός, MSc, Ε.Μ.Π., Σχολή Χημικών Μηχανικών, Εργ. Αν. & Αναλ. Χημείας

Σωτήριος Τσιβιλής

Αν. Καθηγητής, Ε.Μ.Π., Σχολή Χημικών Μηχανικών, Εργ. Αν. & Αναλ. Χημείας

Λέξεις κλειδιά: σκυρόδεμα, μετακαολίνης, χλωριόντα, διάχυση.

ΠΕΡΙΛΗΨΗ: Στην παρούσα εργασία μελετάται η διάχυση χλωριόντων σε σκυρόδεμα με μετακαολίνη. Ελληνικός μετακαολίνης, θερμικά παρασκευασμένος στις βέλτιστες συνθήκες και εμπορικός μετακαολίνης, αντικατέστησαν σε δοκίμια σκυροδέματος τσιμέντο ή αδρανή σε ποσοστά 10 και 20% κ.β. Τα δοκίμια τοποθετήθηκαν σε διάλυμα NaCl για 90 ημέρες και προσδιορίστηκε η συγκέντρωση συνολικών και ελεύθερων (μη δεσμευμένων) χλωριόντων. Η διάχυση των χλωριόντων μελετήθηκε εφαρμόζοντας δύο μαθηματικά μοντέλα, τον 2^ο νόμο του Fick και το μοντέλο Boltzmann –Matano. Τα αποτελέσματα έδειξαν ότι για όλες τις συνθέσεις σκυροδέματος, η προσθήκη τόσο του Ελληνικού όσο και του εμπορικού μετακαολίνης επιφέρει σημαντική μείωση του ρυθμού διάχυσης των χλωριόντων. Τέλος, όσον αφορά στα εφαρμοζόμενα μαθηματικά μοντέλα, διαπιστώθηκε ότι η διάχυση των χλωριόντων στο σκυρόδεμα αποδίδεται ικανοποιητικά από τον 2^ο νόμο του Fick, ενώ η σχέση των Boltzmann – Matano δεν προσαρμόζεται αποτελεσματικά στη διάχυση των χλωριόντων.

1. ΕΙΣΑΓΩΓΗ

Στη σημερινή εποχή περιβαλλοντικοί και τεχνολογικοί λόγοι, ενθαρρύνουν τη χρήση πρόσθετων υλικών στο σκυρόδεμα ως 4^ο συστατικό. Τα πρόσθετα αυτά υλικά, είτε είναι παραπροϊόντα παραγωγικών διαδικασιών (ιπτάμενη τέφρα, σκωρία υψικαμίνων, silica fume κ.τ.λ), είτε τεχνητά ποζολανικά υλικά (μετακαολίνης), συντελούν στη βελτίωση των μηχανικών ιδιοτήτων και της ανθεκτικότητας του σκυροδέματος, οπότε και στη διατήρηση της λειτουργικότητας του σε βάθος χρόνου. Ταυτόχρονα μειώνουν το ποσοστό συμμετοχής του τσιμέντου στο σκυρόδεμα, η

παραγωγή του οποίου είναι ιδιαίτερα ενεργειοβόρος και συνεπώς περιβαλλοντικά επιβαρυντική (Mehta P.K., 1998, Aitcin P.C., 1998). Ο μετακαολίνης ο οποίος παράγεται με θερμική επεξεργασία του ορυκτού καολίνης, αποτελεί ποζολανικό υλικό με δυνατότητες εφαρμογής ως 4^ο συστατικό σκυροδέματος. Μάλιστα αποτελεί κύριο προϊόν και όχι παραπροϊόν παραγωγικής διαδικασίας, η βελτιστοποίηση της οποίας εξασφαλίζει τη σταθερότητα των ιδιοτήτων του, με αποτέλεσμα να πλεονεκτεί έναντι άλλων πρόσθετων υλικών (He C., 1994, Kakali G., 2001).

Μια βασική χημική διεργασία η οποία συντελεί στην υποβάθμιση των κατασκευών από σκυρόδεμα είναι η διάβρωση του σιδηροπλισμού. Εκτός του οξυγόνου και του νερού, βασικών αντιδρώντων στην οξείδωση του σιδηροπλισμού, η παρουσία χλωριόντων συνδράμει επίσης σε αυτή τη δράση. Τα χλωριόντα προκαλούν βελονισμούς διάβρωσης (corrosion pitting) στο στρώμα παθητικής προστασίας του σιδηροπλισμού, διευκολύνοντας περαιτέρω την οξειδωτική δράση των δύο ρευστών στο μέταλλο. Η ύπαρξη των χλωριόντων στο σκυρόδεμα οφείλεται είτε στο νερό είτε στα υπόλοιπα συστατικά του. Χλωριόντα επίσης υπεισέρχονται στο σκυρόδεμα από το περιβάλλον, μέσω του πορώδους του. Ένα μέρος αυτών συμμετέχουν στις αντιδράσεις ενυδάτωσης και σχηματίζουν ένυδρα χλωριο-ασβεστο-αργιλικά άλατα, $(3\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3\cdot\text{CaCl}_2\cdot 10\text{H}_2\text{O})$, γνωστά ως άλατα Friedel. Τα υπόλοιπα χλωριόντα τα οποία βρίσκονται σε ελεύθερη (ιοντική) μορφή, χαρακτηρίζονται ως δραστικά και είναι αυτά τα οποία θεωρείται ότι διαθέτουν διαβρωτική δράση. Η προσθήκη του μετακαολίνης στο σκυρόδεμα μειώνει τη συνολική συγκέντρωση των χλωριόντων, καθώς το σκυρόδεμα με μετακαολίνη παρουσιάζει μειωμένο πορώδες και συνεπώς χαμηλότερη διαπερατότητα. Βέβαια πρέπει να σημειωθεί ότι η αυξημένη ποζολανικότητα του μετακαολίνης προκαλεί ταυτόχρονα μείωση της συγκέντρωσης του $\text{Ca}(\text{OH})_2$ και συνεπώς μείωση του pH. Ωστόσο η μείωση του pH δεν είναι τόσο σημαντική που να θέτει σε κίνδυνο τον σιδηροπλισμό (Khatib J. M., 1999, Coleman N.S. 1997, Badogiannis E., 2004).

Είναι γνωστό ότι η μεταφορά ιόντων κατά βάση πραγματοποιείται με διάχυση. Διάφοροι ερευνητές προτείνουν σχέσεις που συνδέουν το συντελεστή διάχυσης με τη συγκέντρωση των χλωριόντων (Castellote M., 2001, Tumidajski P.J., 1995). Στις περισσότερες μεθόδους, υπολογίζεται ο συντελεστής διάχυσης χρησιμοποιώντας εξισώσεις παρόμοιες με εκείνες για αραιά διαλύματα (2^{ος} νόμος του Fick).

Στην παρούσα εργασία μελετάται η επίδραση της προσθήκης στο σκυρόδεμα Ελληνικού μετακαολίνης, τόσο στο ρυθμό διάχυσης των χλωριόντων, όσο και στο βαθμό δέσμευσης τους από τις ενυδατωμένες φάσεις του σκυροδέματος. Επίσης υπολογίζεται ο συντελεστής διάχυσης των χλωριόντων (D) χρησιμοποιώντας τον 2^ο νόμο του Fick, ενώ ακόμα προσαρμόζεται η διάχυση των χλωριόντων με την εξίσωση Boltzman-Mattano.

2. ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ

2.1 Υλικά

Σε Ελληνικό καολίνη (K), χαμηλής περιεκτικότητας σε καολινίτη (52% κ.β.) έγινε θερμική επεξεργασία στους 650°C για 3 ώρες και ο παραγόμενος μετακαολίνης (MK) αλέσθηκε στην κατάλληλη λεπτότητα (20% υπόλειμμα στα 13.6 μm) (Badogiannis E., 2004). Επιπλέον χρησιμοποιήθηκε, για λόγους σύγκρισης ένας εμπορικός μετακαολίνης (MKC) υψηλής καθαρότητας. Η χημική και ορυκτολογική ανάλυση των καολινών δίνεται στον Πίνακα 1, και τα χαρακτηριστικά λεπτότητας των αλεσμένων μετακαολινών στον Πίνακα 2. Πρέπει να σημειωθεί ότι για συγκριτικούς λόγους δίνεται στον Πίνακα 1 η χημ. ανάλυση του εμπορικού καολίνης KC που χρησιμοποιήθηκε για την παραγωγή του μετακαολίνης MKC.

Για τις συνθέσεις σκυροδέματος, χρησιμοποιήθηκε τσιμέντο Πόρτλαντ τύπου CEM I 52.5N (PC).

Πίνακας 1. Χημική και ορυκτολογική ανάλυση καολινών

| Χημική ανάλυση (%) * | | | | | | | |
|--------------------------|------------------|--------------------------------|-------------|---------|--------------------------------|--------|-----------------|
| Καολίνης | SiO ₂ | Al ₂ O ₃ | CaO | MgO | Fe ₂ O ₃ | L.O.I. | SO ₃ |
| KC | 47.85 | 38.20 | 0.03 | 0.04 | 1.29 | 12.30 | - |
| K | 65.92 | 22.56 | 0.36 | 0.02 | 0.90 | 8.60 | 2.00 |
| Ορυκτολογική ανάλυση (%) | | | | | | | |
| Καολίνης | Καολινίτης | Αλουνίτης | Χαλαζίας ** | Ιλλίτης | | | |
| KC | 96 | - | - | 3 | | | |
| K | 52 | 5 | 41 | - | | | |

*:EN-450, EN-196 and EN-451

** : Χαλαζίας (κυρίως) και χριστοβαλίτης

Πίνακας 2. Χαρακτηριστικά λεπτότητας μετακαολινών

| Καολίνης | Χαρακτηριστικά λεπτότητας | | | Συντ/τες Rosin-Rammler | |
|----------|---------------------------|----------------------|----------------------|------------------------|---------|
| | d ₂₀ (μm)* | d ₅₀ (μm) | d ₈₀ (μm) | n | pp (μm) |
| MK | 3.4 | 7.5 | 13.6 | 1.42 | 9.7 |
| MKC | 1.9 | 5.1 | 10.3 | 1.18 | 6.9 |

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

2.2. Παρασκευή δοκιμίων σκυροδέματος

Η μελέτη των ιδιοτήτων και της ανθεκτικότητας του σκυροδέματος με μετακαολίνη πραγματοποιήθηκε με την παρασκευή αναμιγμάτων στα οποία αντικαταστήθηκε μάζα αδρανών (πίνακας 3) ή μάζα τσιμέντου (πίνακας 4) σε ποσοστά 10 και 20% κ.β. επί της μάζας του τσιμέντου. Έτσι για κάθε μετακαολίνη έγιναν 4 συνθέσεις σκυροδέματος και συνολικά μελετήθηκαν 8 οι οποίες συγκρίθηκαν με σκυρόδεμα που παρασκευάστηκε με το τσιμέντο αναφοράς. Η σύνθεση του σκυροδέματος δίνεται στους πίνακες 3 και 4. Όπως φαίνεται, για κάθε δείγμα χρησιμοποιήθηκε κατάλληλη ποσότητα ρευστοποιητών, ώστε να επιτευχθεί κάθιση κατηγορίας S2 με βάση τον ελληνικό κανονισμό τεχνολογίας σκυροδέματος (50-90 mm). Επίσης, τα δοκίμια που παρασκευάστηκαν με αντικατάσταση της άμμου με μετακαολίνη έγιναν με σταθερό λόγο W/C=0.50 και λόγο W/B κυμαινόμενο από 0.42 - 0.50 ενώ τα αντίστοιχα δοκίμια που προέκυψαν με αντικατάσταση τσιμέντου με μετακαολίνη έγιναν με σταθερό λόγο W/B=0.50 και λόγο W/C από 0.50-0.63.

Τα υλικά αναμίχθηκαν για 2 min, προστέθηκε νερό, ρευστοποιητές και συνεχίστηκε η ανάμιξη για άλλα 2 min. Για την παρασκευή των δοκιμίων χρησιμοποιήθηκαν κυλινδρικές μήτρες διαμέτρου 100 mm και ύψους 200 mm. Μετά από 24h τα δείγματα ξεκαλουπώθηκαν και συντηρήθηκαν σε υγρό θάλαμο για χρονικό διάστημα 3 μηνών.

2.3 Προσδιορισμός συγκέντρωσης χλωριόντων

Ο προσδιορισμός της περιεκτικότητας σε χλωριόντα και η μελέτη της διάχυσης τους στο σκυρόδεμα με μετακαολίνη, πραγματοποιήθηκε σε δοκίμια ηλικίας 3 μηνών. Ακολουθήθηκε η μέθοδος της επιταγχνόμενης διάχυσης χλωριόντων (NordTest, 1995). Κυλινδρικά δοκίμια σκυροδέματος μονώθηκαν (Masonry waterproofer, Adelco) πλευρικά πλην της μιας βάσης τους και αφού συντηρήθηκαν σε κορεσμένο διάλυμα $\text{Ca}(\text{OH})_2$ μέχρι κορεσμού, εμβαπτίστηκαν για διάστημα 3 μηνών σε διάλυμα χλωριούχου νατρίου (165 g/l, 21 – 25°C). Στη συνέχεια προσδιορίστηκε η συγκέντρωση των χλωριόντων στο εσωτερικό των δοκιμίων. Με ειδική πειραματική διάταξη έγινε λήψη του πυρήνα των δοκιμίων (Φ60) σε βάθη 0-16 mm, με δειγματοληψία ανά 2 mm. Έτσι από κάθε δοκίμιο ελήφθησαν 8 δείγματα τα οποία αντιστοιχούν σε μέσο βάθος 1, 3, 5, 7, 9, 11, 13 και 15 mm.

Για τον προσδιορισμό των συνολικών χλωριόντων χρησιμοποιήθηκε το πρότυπο ΕΛΟΤ EN 196-2. Κατά τη μέθοδο αυτή τα χλωριόντα του διαλύματος καταβυθίζονται με πρότυπο διάλυμα νιτρικού αργύρου γνωστού όγκου. Μετά από βρασμό το ίζημα πλένεται με αραιό νιτρικό οξύ και απορρίπτεται. Το διήθημα και τα υγρά έκπλυσης ψύχονται σε θερμοκρασία μικρότερη των 25°C και η περισσεια του νιτρικού αργύρου ογκομετρείται με πρότυπο διάλυμα θειοκυανιούχου αμμωνίου χρησιμοποιώντας ως δείκτη διάλυμα άλατος τρισθενούς σιδήρου (ΕΛΟΤ, 2008).

Η συγκέντρωση των ελευθέρων χλωριόντων προσδιορίζεται κατά το πρότυπο C 1218 (ASTM, 1999).

Πίνακας 3. Σύνθεση σκυροδέματος. Αντικατάσταση άμμου με μετακαολίνη.

| Δείγμα | Kg ανά m ³ σκυροδέματος | | | | | | | | | ΡΕΥΣΤΟΠ.(%) | | W/C | W/B |
|----------|------------------------------------|--------------|----|----|---|--------|-------|-------|-----|-------------|-------|------|------|
| | C | ΜΕΤΑΚΑΟΛΙΝΗΣ | | | | ΑΛΡΑΝΗ | | | W | | | | |
| | | MKC | MK | Σ | Ψ | A | BV-83 | SLP-P | | | | | |
| | PC | 350 | - | - | - | - | 800 | 400 | 720 | 175 | 0.057 | | |
| MKC-SR20 | 350 | | 70 | | | 800 | 400 | 650 | 175 | 0.067 | 0.140 | 0.50 | 0.42 |
| MKC-SR10 | 350 | 35 | | | | 800 | 400 | 685 | 175 | 0.064 | 0.080 | 0.50 | 0.45 |
| MK-SR20 | 350 | | | 70 | | 800 | 400 | 650 | 175 | 0.066 | 0.290 | 0.50 | 0.42 |
| MK-SR10 | 350 | | 35 | | | 800 | 400 | 685 | 175 | 0.062 | 0.016 | 0.50 | 0.45 |

Πίνακας 4. Σύνθεση σκυροδέματος. Αντικατάσταση τσιμέντου με μετακαολίνη.

| Δείγμα | Kg ανά m ³ σκυροδέματος | | | | | | | | | ΡΕΥΣΤΟΠ.(%) | | W/C | W/B |
|----------|------------------------------------|--------------|----|----|----|--------|-------|-------|-----|-------------|-------|------|------|
| | C | ΜΕΤΑΚΑΟΛΙΝΗΣ | | | | ΑΛΡΑΝΗ | | | W | | | | |
| | | MKC | MK | Σ | Ψ | A | BV-83 | SLP-P | | | | | |
| | PC | 350 | - | - | - | - | 800 | 400 | 720 | 175 | 0.057 | | |
| MKC-CR10 | 315 | 35 | | | | 800 | 400 | 720 | 175 | 0.060 | 0.082 | 0.56 | 0.50 |
| MKC-CR20 | 280 | | 70 | | | 800 | 400 | 720 | 175 | 0.057 | 0.113 | 0.63 | 0.50 |
| MK-CR10 | 315 | | | 35 | | 800 | 400 | 720 | 175 | 0.061 | 0.120 | 0.56 | 0.50 |
| MK-CR20 | 280 | | | | 70 | 800 | 400 | 720 | 175 | 0.060 | 0.340 | 0.63 | 0.50 |

2.4 Μελέτη της διάχυσης χλωριόντων

Για τη μελέτη της διάχυσης χλωριόντων χρησιμοποιήθηκε ο 2^{ος} νόμος του Fick με τη μορφή της σχέσης 1 (για μη μόνιμη κατάσταση):

$$C_{(x,t)} = C_s \left(1 - \operatorname{erf} \frac{x}{2\sqrt{Dt}} \right) \quad (1)$$

$C_{(x,t)}$: η % περιεκτικότητα χλωριόντων σε βάθος x , μετά από χρόνο t

C_s : η % περιεκτικότητα χλωριόντων στην επιφάνεια του δοκιμίου

x : βάθος σε m

erf : συνάρτηση σφάλματος

D : συντελεστής διάχυσης (m^2/s)

t : ο χρόνος διατήρησης του δοκιμίου στο διάλυμα NaCl (s)

Με τη σχέση αυτή και με τη βοήθεια της ρουτίνας Solver του Microsoft Excel, προσδιορίζονται ο συντελεστής διάχυσης D και η περιεκτικότητα στην επιφάνεια του σκυροδέματος C_s για κάθε δοκίμιο, κάνοντας την παραδοχή ότι τα δύο αυτά μεγέθη παραμένουν σταθερά, είναι δηλαδή ανεξάρτητα του βάθους και του χρόνου.

Επίσης εφαρμόστηκε και δεύτερο μοντέλο κινητικής της διάχυσης των χλωριόντων που στηρίζεται στην εξίσωση Boltzmann-Matano (2):

$$C = A \cdot \exp(B/x) \quad (2)$$

όπου C η συγκέντρωση των χλωριόντων σε βάθος x (m) και A , B σταθερές.

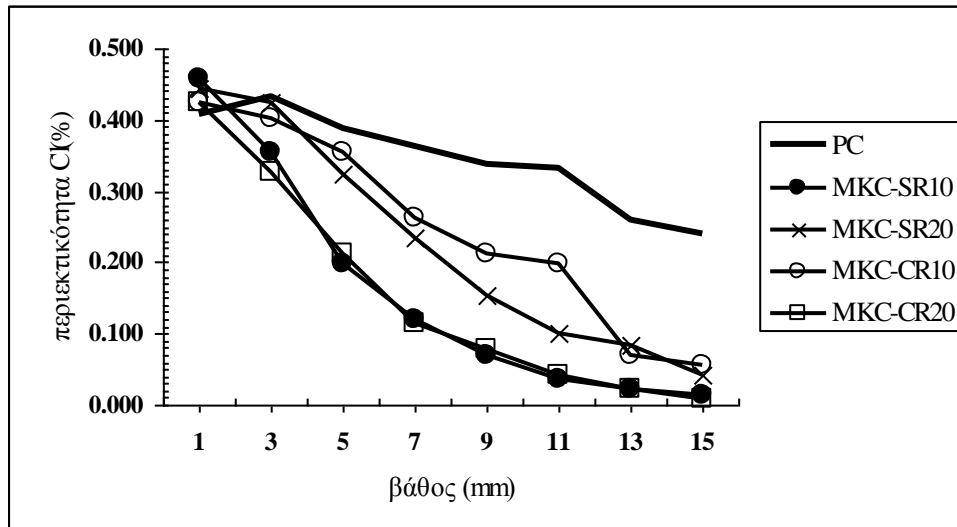
Ομοίως με τη σχέση αυτή και με τη βοήθεια της ρουτίνας Solver του Microsoft Excel, προσδιορίστηκαν οι συντελεστές A και B για κάθε δοκίμιο, κάνοντας την παραδοχή ότι ο συντελεστής διάχυσης αυτή τη φορά δεν παραμένει σταθερός αλλά εξαρτάται τόσο από το χρόνο που τα δοκίμια παρέμειναν στο διάλυμα NaCl, όσο και από το βάθος.

3. ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ ΚΑΙ ΣΥΖΗΤΗΣΗ ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΩΝ

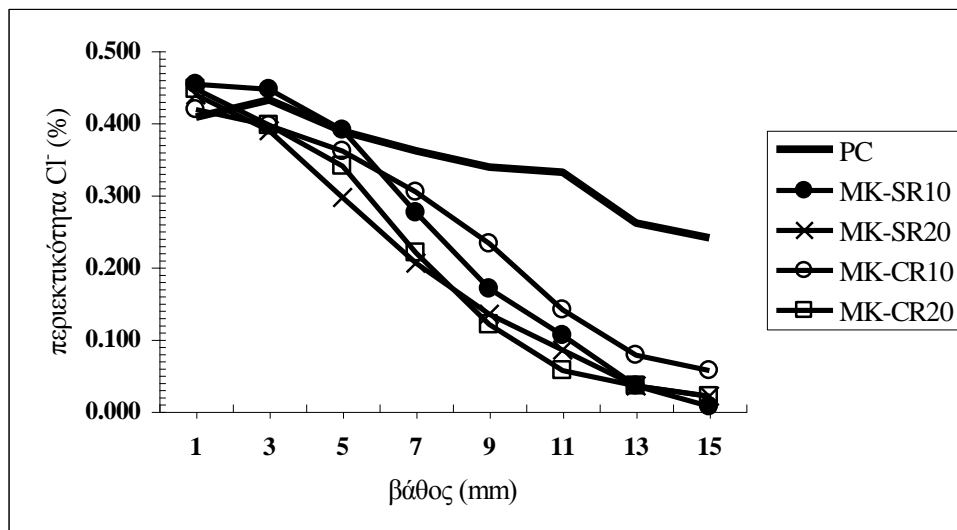
3.1 Προσδιορισμός συγκέντρωσης χλωριόντων

Στις εικόνες 1 και 2 αποδίδονται διαγραμματικά τα αποτελέσματα των πειραματικών μετρήσεων της συγκέντρωσης των συνολικών χλωριόντων τα οποία κατεγράφησαν σε βάθος 1-15 mm. Στην εικόνα 1 δίνονται τα αποτελέσματα για τα δοκίμια σκυροδέματος με εμπορικό μετακαολίνη MKC, ενώ στην εικόνα 2 με Ελληνικό μετακαολίνη MK. Καταγράφεται, όπως είναι αναμενόμενο, σταδιακή μείωση των χλωριόντων όσο αυξάνεται το βάθος της δειγματοληψίας στο σκυρόδεμα. Επίσης, όπως φαίνεται και από τα δύο διαγράμματα, οι καμπύλες συγκέντρωσης τοποθετούνται σε

περιοχές χαμηλότερων τιμών για τα δείγματα σκυροδέματος με μετακαολίνη, σε σχέση το σκυρόδεμα χωρίς μετακαολίνη. Άρα με την προσθήκη μετακαολίνη βελτιώνεται η αντίσταση του σκυροδέματος στη διάχυση των χλωριόντων.



Εικόνα 1. Περιεκτικότητα συνολικών Cl^- σκυροδέματος με εμπορικό μετακαολίνη MKC σε σχέση με το βάθος



Εικόνα 2. Περιεκτικότητα συνολικών Cl^- σκυροδέματος με Ελληνικό μετακαολίνη MK σε σχέση με το βάθος

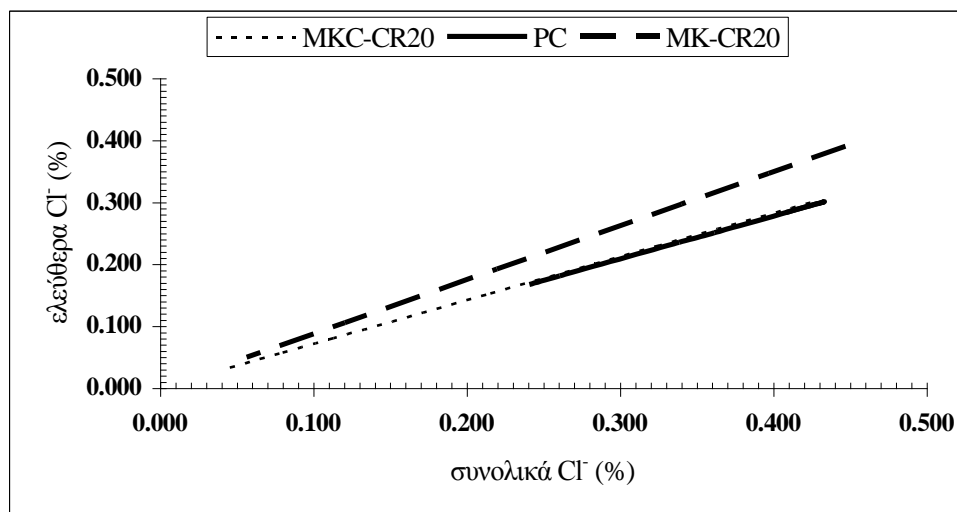
Όσον αφορά στα ελεύθερα χλωριόντα, με βάση τα αποτελέσματα των πειραματικών μετρήσεων προκύπτει ότι η προσθήκη μετακαολίνη δεν επηρεάζει θετικά τον βαθμό δέσμευσης των χλωριόντων στις ενυδατωμένες φάσεις του τσιμέντου. Από την γραμμική συσχέτιση των πειραματικών τιμών των ελεύθερων χλωριόντων (CI_{ws}) με τα συνολικά χλωριόντα (CI_{tot}), με ανάλυση παλινδρόμησης, προέκυψαν οι εξισώσεις (3)-(5), ενδεικτικά για τις συνθέσεις PC, MK-CR20 και MKC-CR20, για τις οποίες δίνονται και οι αντίστοιχοι συντελεστές προσδιορισμού (R^2).

$$\text{PC: } CI_{ws} = 0.69 * CI_{tot}, \quad R^2=86.78\% \quad (3)$$

$$\text{MKC-CR20: } CI_{ws} = 0.70 * CI_{tot}, \quad R^2=95.72\% \quad (4)$$

$$\text{MK-CR20: } CI_{ws} = 0.87 * CI_{tot}, \quad R^2=97.93\% \quad (5)$$

Στην εικόνα 3, αναπαρίσταται γραφικά η σχέση μεταξύ ελεύθερων και συνολικών χλωριόντων, για τα παραπάνω δοκίμια σκυροδέματος. Όπως φαίνεται από το διάγραμμα ο λόγος των ελεύθερων προς τα συνολικά χλωριόντα παραμένει πρακτικά αμετάβλητος – σε σχέση με το σκυρόδεμα χωρίς μετακαολίνη - στην περίπτωση του δείγματος σκυροδέματος MKC-CR20 και παρουσιάζεται μικρή αύξηση για το δείγμα MK-CR20.



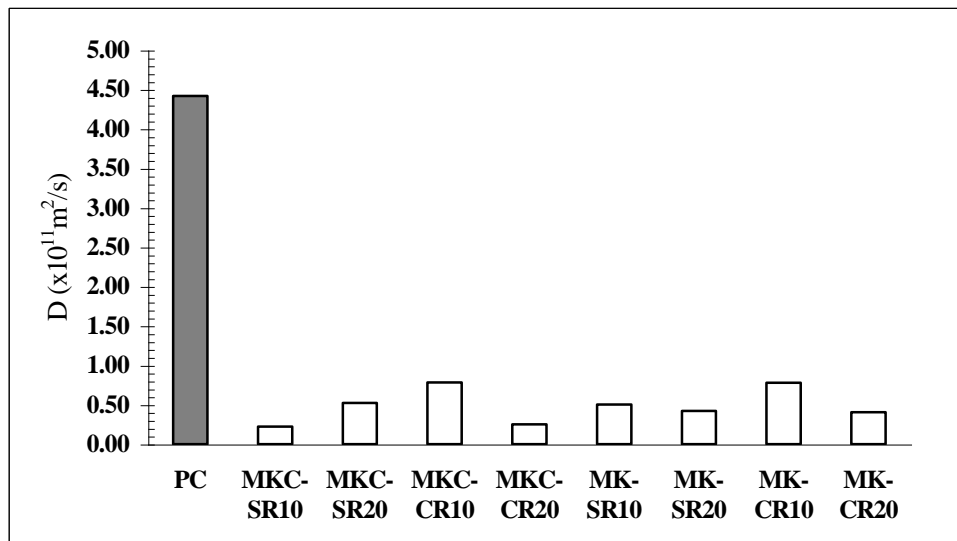
Εικόνα 3. Συσχέτιση ελευθέρων και συνολικών CI στο σκυρόδεμα, σε σχέση με το βάθος, για τα δείγματα PC, MKC-CR20, MK-CR20.

Η μείωση του βαθμού δέσμευσης των χλωριόντων από τις ενυδατωμένες φάσεις του τσιμέντου για τη σύνθεση MK-CR20, θα μπορούσε να αποδοθεί

στη δράση του ρευστοποιητή, ο οποίος για αυτή τη σύνθεση χρησιμοποιήθηκε σε αυξημένη ποσότητα (πίνακας 4). Όπως είναι γνωστό ο ρευστοποιητής κατά τη δράση του φορτίζει αρνητικά τα σωματίδια του τσιμέντου με αποτέλεσμα τα χλωριόντα να απωθούνται. Συνεπώς, ο βαθμός δέσμευσης χλωριόντων αναμένεται να μειώνεται όσο αυξάνεται η ποσότητα ρευστοποιητή (Haque M. N., 1995). Σε κάθε περίπτωση το φαινόμενο χρήζει περαιτέρω διερεύνησης.

3.2 Μελέτη της διάχυσης χλωριόντων

Οι τιμές των συντελεστών διάχυσης που προέκυψαν με βάση την εξίσωση του 2^{ου} νόμου του Fick και την περιεκτικότητα των χλωριόντων σε διάφορα βάθη, απεικονίζονται στο διάγραμμα της εικόνας 4. Όπως φαίνεται και από το διάγραμμα, ο συντελεστής διάχυσης χλωριόντων είναι σημαντικά μειωμένος μετά την προσθήκη στο σκυρόδεμα τόσο του Ελληνικού (MK) όσο και του εμπορικού (MKC) μετακαολίνης.



Εικόνα 4. Συντελεστής διάχυσης χλωριόντων στο σκυρόδεμα για τις διάφορες συνθέσεις.

Οι τιμές των συντελεστών διάχυσης που προσδιορίστηκαν είναι παραπλήσιας τάξης μεγέθους με τις αντίστοιχες που συναντώνται στη βιβλιογραφία. Τέλος, πρέπει να σημειωθεί ότι στην ανάλυση παλινδρόμησης που έγινε για τον προσδιορισμό του συντελεστή διάχυσης (D), οι

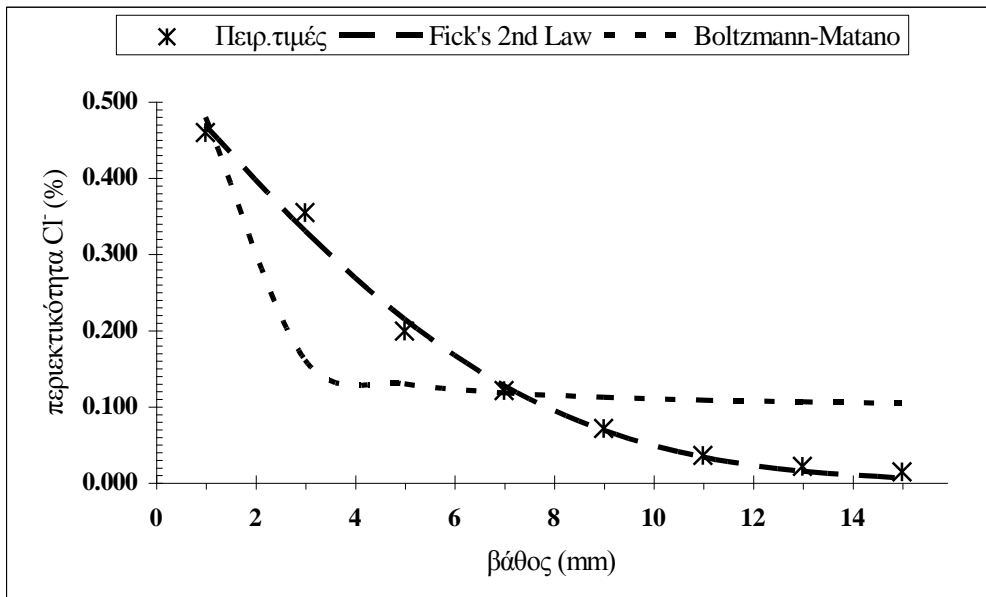
συντελεστές προσδιορισμού (R^2) κυμάνθηκαν μεταξύ 91.22% και 99.66%, γεγονός που δείχνει ότι η διάχυση των χλωριόντων αποδίδεται ικανοποιητικά από το 2^ο νόμο του Fick.

Με την εφαρμογή της εξίσωσης Boltzmann-Matano υπολογίστηκαν, με ανάλυση παλινδρόμησης, οι τιμές των συντελεστών A και B για την εξίσωση (2), για κάθε δοκίμιο σκυροδέματος (πίνακας 5). Στον Πίνακα 5 δίνονται επίσης οι αντίστοιχοι συντελεστής προσδιορισμού (R^2). Όπως φαίνεται από τις τιμές του συντελεστή προσδιορισμού, η εξίσωση Boltzmann-Matano δεν προσαρμόζεται ικανοποιητικά στις πειραματικές τιμές.

Πίνακας 5. Συγκεντρωτικά αποτελέσματα Boltzmann-Matano

| Δοκίμιο | Συντελεστής A | Συντελεστής B | R^2 (%) |
|----------|---------------|---------------|-----------|
| PC | 0.3180 | -0.00031 | 32.10 |
| MKC-SR10 | 0.0931 | -0.00016 | 66.97 |
| MKC-SR20 | 0.1648 | -0.00011 | 48.95 |
| MKC-CR10 | 0.1929 | -0.00086 | 40.98 |
| MKC-CR20 | 0.0921 | -0.00016 | 65.28 |
| MK-SR10 | 0.1729 | -0.00010 | 38.97 |
| MK-SR20 | 0.1388 | -.00012 | 52.49 |
| MK-CR10 | 0.1953 | -0.00084 | 38.58 |
| NK-CR20 | 0.1414 | -0.00012 | 48.18 |

Στην εικόνα 5 παρουσιάζεται ενδεικτικά η προσαρμογή του 2^{ου} νόμου του Fick και της εξίσωσης Boltzmann-Matano στις πειραματικές τιμές των CI για το δοκίμιο MKC-SR20. Όπως φαίνεται οι θεωρητικές τιμές της συγκέντρωσης των συνολικών χλωριόντων που υπολογίστηκαν με την εφαρμογή της εξίσωσης του 2^{ου} νόμου του Fick συγκλίνουν πολύ καλά στις πειραματικές τιμές. Αντίθετα, δεν συγκλίνουν ικανοποιητικά οι θεωρητικές τιμές που υπολογίζονται με την εξίσωση Boltzmann-Matano.



Εικόνα 5. Σύγκριση των μοντέλων διάχυσης Fick και Boltzmann-Matano για το δείγμα MKC-SR10.

4. ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ

Από την παρούσα μελέτη προκύπτει ότι η προσθήκη του μετακαολίνης στο σκυρόδεμα επιφέρει σημαντική μείωση του ρυθμού διάχυσης των χλωριόντων και βελτιώνει την ανθεκτικότητα του σκυροδέματος. Ειδικότερα, η συνολική συγκέντρωση χλωριόντων καταγράφεται σημαντικά μειωμένη στα δοκίμια σκυροδέματος με μετακαολίνη ενώ οι τιμές του συντελεστή διάχυσης που υπολογίζονται είναι σαφώς μικρότερες του αντίστοιχου συντελεστή για σκυρόδεμα χωρίς μετακαολίνη.

Ωστόσο, η παρουσία του μετακαολίνης δεν επιδρά περαιτέρω θετικά στον βαθμό δέσμευσης των χλωριόντων τα οποία όμως επίσης κινούνται σε χαμηλά επίπεδα περιεκτικότητας μετά την προσθήκη του μετακαολίνης.

Όσον αφορά στην εφαρμογή των 2 μοντέλων διάχυσης, η διάχυση των χλωριόντων στο σκυρόδεμα αποδίδεται ικανοποιητικά από τον 2^ο νόμο του Fick ενώ η σχέση των Boltzmann – Matano αποδίδει το φαινόμενο της διάχυσης των χλωριόντων με μικρότερη ακρίβεια. Ακόμη, οι συντελεστές διάχυσης που προσδιορίστηκαν είναι παραπλήσια τάξης μεγέθους με τους αντίστοιχους που δίνονται στη βιβλιογραφία.

Τέλος με βάση τα αποτελέσματα, τόσο ο Ελληνικός μετακαολίνης όσο και ο εμπορικός μετακαολίνης παρουσιάζουν παραπλήσια θετική συνεισφορά στη μείωση του ρυθμού διάχυσης των χλωριόντων στο σκυρόδεμα.

ΕΥΧΑΡΙΣΤΙΕΣ

Οι συγγραφείς θα ήθελαν να ευχαριστήσουν την TITAN A.E., Διεύθυνση Έρευνας και Ποιότητας και τον Καθηγητή Ευάγγελο Παπαδάκη για την σημαντική βοήθεια τους στις προσπάθειες αξιοποίησης Ελληνικών καολινών στην τεχνολογία σκυροδέματος.

ΑΝΑΦΟΡΕΣ

Aitcin, P.C., High Performance Concrete, E&FN Spon. Press, London, 1998, 591

ASTM C 1218 Standard Test Method for Water-Soluble Chloride in Mortar and Concrete, 1999

Badogiannis E., Papadakis V., Chaniotakis E., Tsivilis S., Exploitation of poor Greek kaolins: Strength development of metakaolin concrete and evaluation by means of k-value, *Cem Concr Res*, 34, (2004), 1035-1041.

Castellote M., Andrade C., Alonso C., Measurement of the steady and non-steady-state chloride diffusion coefficients in a migration test by means of monitoring the conductivity in the anolyte chamber Comparison with natural diffusion tests, *Cem and Conc Res*, 31, (2001) 1411 –1420.

Coleman N.S., Page C.L., Aspects of the pore solution chemistry of hydrated cement pastes containing metakaolin, *Cem Conc Res* 27, (1997), 147-154.

Haque M. N. and Kayyali O. A., Free and water soluble chloride in concrete, *Cem Conc Res*, 25, (1995), 531-542.

He C., Macovicky E., Osbaeck B., Thermal stability and pozzolanic activity of calcined kaolin, *Applied Clay Science*, 9, (1994), 165-187.

Kakali G., Perraki T., Tsivilis S., Badogiannis E., Thermal treatment of kaolin: the effect of mineralogy on the pozzolanic activity, *Applied Clay Science*, 20, (2001), 73-80.

Khatib J. M., Wild S., Pore size distribution of metakaolin paste, *Cement Concrete Res*, 26, (1999), 1545-53

Mehta P.K., Role of cementitious material in sustainable development of the concrete industry, in: Proc. of the Sixth CANMET/ACI International Conference on Fly Ash, Silica Fume, Slag and Natural Pozzolans in Concrete, vol. 1, SP-178, Bangkok: V.M. Malhotra, May 1998, pp. 1-20.

NordTest, NT build 443 - Concrete, hardened: Accelerated chloride penetration, 1995.

Tumidajski P.J., Chan G.W., Feldman R.F., Strathdee G., A Boltzmann-Matano analysis of chloride diffusion, *Cem Con Res*, 25, (1995), 1556-1566.

ΕΛΟΤ EN 196-02, Μέθοδοι δοκιμών τσιμέντου, Μέρος 2: Χημική ανάλυση τσιμέντου, 3^η έκδοση, ΕΛΟΤ, 2008