

ΜΕΛΕΤΗ ΤΗΣ ΕΠΙΔΡΑΣΗΣ ΤΗΣ ΠΡΟΣΘΗΚΗΣ ΔΙΑΦΟΡΕΤΙΚΩΝ ΠΟΣΟΣΤΩΝ ΑΣΒΕΣΤΟΛΙΘΟΥ ΣΕ ΠΑΣΤΕΣ ΣΥΝΘΕΤΩΝ ΤΣΙΜΕΝΤΩΝ ΣΤΗ ΔΙΑΜΟΡΦΩΣΗ ΤΟΥ ΠΟΡΩΔΟΥΣ ΤΟΥΣ

Μαργαρίτα Μπεάζη Κατσιώτη

Επικ. Καθηγήτρια Σχολής Χημικών Μηχανικών ΕΜΠ

Παναγιώτα Πιπλικάκη

Χημικός Μηχανικός, Σχολή Χημικών Μηχανικών ΕΜΠ

Μιχάλης Φαρδής

Δρ. Φυσικός, ΕΚΕΦΕ Ινστιτούτο Υλικών Δημόκριτος

Γεώργιος Παπαβασιλείου

Διευθυντής Ινστιτούτου Υλικών ΕΚΕΦΕ Δημόκριτος

Δημήτριος Παπαγεωργίου

Δρ. Χημικός Μηχανικός, Α.Ε. Τσιμέντων TITAN

Εμμανουήλ Χανιωτάκης

Διευθυντής Έρευνας και Ποιότητας της Α.Ε. Τσιμέντων TITAN

Λέξεις κλειδιά: ασβεστολιθικά τσιμέντα, πορώδες, κατανομή μεγέθους πόρων

ΠΕΡΙΛΗΨΗ: Στην παρούσα εργασία μελετήθηκε το πορώδες και η κατανομή μεγέθους πόρων παστών ασβεστολιθικών τσιμέντων με 0%, 15%, 25% και 35% ασβεστόλιθο σε ηλικία 6 μηνών, με τη μέθοδο της ποροσιμετρίας Hg και της κρυοποροσιμετρίας με πυρηνικό μαγνητικό συντονισμό. Τα αποτελέσματα των μετρήσεων έδειξαν ότι η προσθήκη ασβεστόλιθου στο τσιμέντο επηρεάζει την πορώδη δομή της πάστας τσιμέντου και συγκεκριμένα αυξάνει το μέγεθος των μεσαίων τριχοειδών πόρων ενώ μειώνει το ποσοστό των μεγάλων τριχοειδών πόρων. Τέλος, μειώνει το μέγεθος των πόρων του πηγματος κάτι που συνδέεται με τον υψηλότερο ρυθμό ενυδάτωσης των ασβεστολιθικών τσιμέντων.

1.ΕΙΣΑΓΩΓΗ

Το σκυρόδεμα είναι το πιο διαδεδομένο δομικό υλικό και η παραγωγή του αποτελεί έναν από τους σημαντικότερους δείκτες ευημερίας μιας χώρας . Από την άλλη πλευρά η παραγωγή τσιμέντου συνοδεύεται από την εκπομπή διοξειδίου του άνθρακα, που συμβάλλει στο φαινόμενο του θερμοκηπίου

και την αλλαγή του κλίματος της γης, και από μεγάλη κατανάλωση ενέργειας. Η βιομηχανία, με σκοπό να ελαχιστοποιήσει τις αρνητικές αυτές επιπτώσεις της παραγωγής τσιμέντου, έχει στραφεί στα σύνθετα τσιμέντα όπου το κλίνκερ υποκαθίσταται από άλλα υλικά όπως η σκωρία υψικαμίνων, η ιπτάμενη τέφρα, διάφορες φυσικές και τεχνητές ποζολάνες και τέλος ο ασβεστόλιθος. Ειδικότερα τα ασβεστολιθικά τσιμέντα με διάφορα ποσοστά ασβεστόλιθου παράγονται και χρησιμοποιούνται ευρέως. Σήμερα είναι γενικά παραδεκτό ότι η σημαντικότερη ιδιότητα των σκυροδεμάτων και κονιαμάτων είναι η ανθεκτικότητά τους.

Ανθεκτικό θεωρείται το σκυρόδεμα το οποίο αντιστέκεται στην φθορά στην οποία μπορεί να εκτεθεί. Η φθορά αυτή μπορεί να προέρχεται είτε από εξωτερικούς παράγοντες είτε από εσωτερικούς παράγοντες. Η ανθεκτικότητα ενός σκυροδέματος ως προς τους εξωτερικούς παράγοντες προσβολής επηρεάζεται από την διαπερατότητά του. Η διαπερατότητα του σκυροδέματος εξαρτάται από το συνολικό πορώδες, το είδος των πόρων, ανοιχτοί ή κλειστοί, και το μέγεθος των πόρων που διαθέτει η ενυδατωμένη πάστα, καθώς τα αδρανή δεν συνεισφέρουν στην διαπερατότητα του σκυροδέματος αφού αυτά διαθέτουν μόνο κλειστούς πόρους. (Neville, 1995)

Προφανώς, εκτός όμως από την ανθεκτικότητα του σκυροδέματος και οι φυσικές και μηχανικές ιδιότητες του επηρεάζονται από την κατανομή μεγέθους πόρων που παρουσιάζει. Υλικά με το ίδιο συνολικό πορώδες μπορεί να εμφανίζουν εντελώς διαφορετική συμπεριφορά όταν βρεθούν σε μηχανική και περιβαλλοντική καταπόνηση η οποία εξαρτάται από την κατανομή πόρων και πιο συγκεκριμένα τη σχέση μεταξύ μικρών και μεγάλων πόρων. (Theoulakis et al., (1997) και (1999), Moropoulou et al., (1993))

Ο σκοπός της παρούσας εργασίας είναι να μελετήσει την επίδραση του ασβεστόλιθου στην διαμόρφωση της πορώδους δομής σκληρυμένης και ξηραμένης πάστας τσιμέντου. Προκειμένου να επιτευχθεί αυτό παρήχθησαν σύνθετα τσιμέντα με διαφορετικά ποσοστά ασβεστόλιθου και παρασκευάστηκαν πάστες τσιμέντου των οποίων η πορώδης δομή εξετάστηκε με χρήση ποροσιμετρίας Hg (MIP) και κρυοποροσιμετρίας Πυρηνικού Μαγνητικού συντονισμού (NMR), μετά από έξι μήνες παραμονής τους σε υγρό θάλαμο.

2. ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ

Παρήχθησαν με εργαστηριακό σφαιρόμυλο σύνθετα τσιμέντα με 0%, 15%, 25% και 35% ασβεστόλιθο (LL), ο οποίος είχε 20% ποσοστό συκρατούμενο σε κόσκινο 45 μm. Σε αυτά έγινε χημική ανάλυση με χρήση

ακτινών X (XRF). Κατόπιν παρασκευάστηκαν δοκίμια παστών τσιμέντου με λόγο νερού προς τσιμέντο 0,5 τα οποία συντηρήθηκαν εντός υγρού θαλάμου σε θερμοκρασία 20 °C και υγρασία 95% για έξι μήνες ώστε να ενυδατωθούν πλήρως. Ακολούθως τα δοκίμια ξηράθηκαν σε πυριαντήριο στους 40°C για 48 ώρες, θραύστηκαν και εξετάστηκε η πορώδης δομή τους με Ποροσίμετρο Hg (MIP). Το Ποροσίμετρο Hg καταγράφει τον όγκο του υδραργύρου που εισχωρεί στους πόρους του δείγματος ως συνάρτηση της ασκούμενης πίεσης. Με τον τρόπο αυτό λαμβάνεται η καμπύλη του όγκου του υδραργύρου ως προς την ασκούμενη πίεση. Πρέπει να σημειωθεί ότι για την εκτίμηση του μεγέθους των πόρων αυτοί θεωρούνται ως κυλινδρικοί.

Το εύρος των πόρων που υπάρχουν σε μια ενυδατωμένη πάστα τσιμέντου είναι μεγαλύτερο από αυτό που μπορεί να μετρηθεί από το ποροσίμετρο υδραργύρου. Η μέθοδος αυτή παρουσιάζει το πρόβλημα του «χαμένου πορώδους», δηλαδή των πόρων που ο υδράργυρος δεν μπορεί να προσεγγίσει ακόμα και σε υψηλές πιέσεις. Για να μελετηθούν λοιπόν οι πόροι που είναι μικρότεροι από 2,5 nm ήταν απαραίτητη η χρήση της κρυοποροσιμετρίας πυρηνικού μαγνητικού συντονισμού (NMR). Η τεχνική αυτή χρησιμοποιεί το δεδομένο ότι κατά τη μείωση της θερμοκρασίας ενός πορώδους υλικού το οποίο περιέχει κάποιο ρευστό, το ρευστό που βρίσκεται μέσα στους μεγαλύτερους πόρους παγώνει πρώτο. Αυτό σημαίνει ότι ένας στοιχειώδης κρύσταλλος γραμμικών διαστάσεων x θα παγώσει σε μια θερμοκρασία T , χαμηλότερη από το σημείο πήξης του συνόλου του ρευστού T_f κατά μια ποσότητα $\Delta T(x)$ που είναι αντιστρόφως ανάλογη με τις διαστάσεις του κρυστάλλου. Σύμφωνα με τα παραπάνω ένα πορώδες υλικό, κορεσμένο με ένα υγρό, το οποίο ψύχεται θα δημιουργήσει μια κατανομή θερμοκρασιών πήξεων που θα εξαρτάται από την κατανομή των πόρων στο υλικό. Συνεπώς, οι μετρήσεις της ποσότητας του υγρού ως συνάρτηση της θερμοκρασίας δημιουργούν μια κατανομή μεγέθους πόρων. Η μείωση του σημείου πήξης ενός ρευστού μέσα σε ένα πόρο δίνεται από την παρακάτω απλοποιημένη εξίσωση (1) (Strange et al., 1993):

$$T_f - T_f(x) = \frac{k_f}{x}, k_f = \frac{4\sigma T_m}{\Delta H_f \rho} \quad (1)$$

Ο όγκος $V(x)$ είναι συνάρτηση της ακτίνας των πόρων x και για ακτίνα ανάμεσα στο x και $x+\Delta x$ ισούται με $(dV/dx)\Delta x$. Εάν οι πόροι είναι γεμάτοι με υγρό η θερμοκρασία πήξης του υγρού $T_f(x)$ συνδέεται με την κατανομή μεγέθους πόρων σύμφωνα με την εξίσωση (2) (Strange et al., 1993). Διαφορίζοντας την εξίσωση (1) λαμβάνεται η εξίσωση (3), η οποία όταν εισάγεται στην εξίσωση (2) εξάγεται η εξίσωση (4):

$$\frac{dV}{dx} = \frac{dV}{dT_f(x)} \frac{dT_f(x)}{dx} \quad (2)$$

$$\frac{dT_f(x)}{dx} = \frac{k_f}{x^2} \quad (3)$$

$$\frac{dV}{dx} = \frac{dV k_f}{dT_f(x) x^2} \quad (4)$$

Από τις μετρήσεις της παραμέτρου $dV/dT_f(x)$ εξάγεται η παράμετρος dV/dx με τη βοήθεια της εξίσωσης (4) όπου η σταθερά k_f είναι χαρακτηριστική του ρευστού και στη περίπτωση της συγκεκριμένης εργασίας του νερού. Το διάγραμμα του dV/dx ως προς x είναι η κατανομή μεγέθους πόρων.

3. ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ ΚΑΙ ΣΥΖΗΤΗΣΗ ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΩΝ

3.1 Χημική ανάλυση

Η χημική ανάλυση των παραγόμενων σύνθετων τσιμέντων παρουσιάζεται στον Πίνακα 1. Όπως ήταν αναμενόμενο, με την αύξηση της ποσότητας του ασβεστόλιθου αυξάνεται το ποσοστό του οξειδίου του ασβεστίου (CaO) ενώ τα ποσοστά όλων των άλλων οξειδίων μειώνονται και αυτό επιβεβαιώνει την καθαρότητα του ασβεστόλιθου που χρησιμοποιήθηκε (ασβεστίτης πάνω από 99%).

3.2 Ποροσιμετρία υδραργύρου (MIP)

Προκειμένου να εκτιμηθεί η πορώδης δομή της σκληρυμένης και ξηραμένης πάστας τσιμέντου έχουν χρησιμοποιηθεί η αθροιστική κατανομή του εισερχόμενου όγκου ως προς την ακτίνα των πόρων (Εικόνα 1) και η σχετική κατανομή του εισερχόμενου όγκου ως προς την ακτίνα των πόρων (Εικόνα 2).

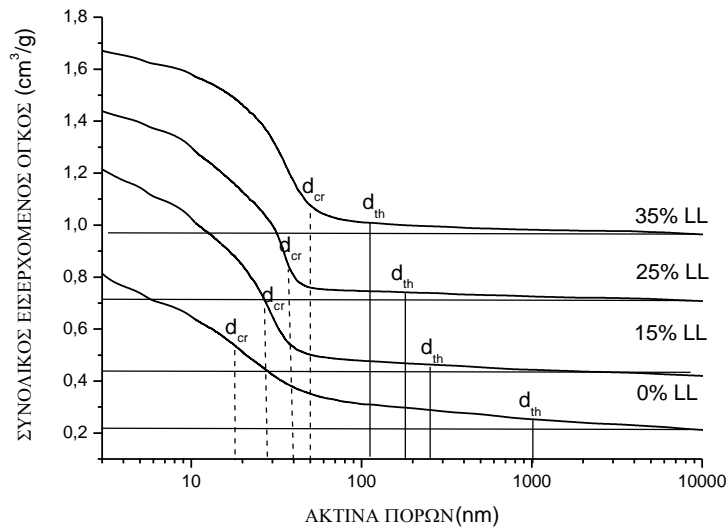
Από την αθροιστική κατανομή εισερχόμενου όγκου ως προς την ακτίνα των πόρων εξάγονται δύο σημαντικές παράμετροι: η κρίσιμη ακτίνα των πόρων και η ακτίνα «κατώφλι».

Η κρίσιμη ακτίνα των πόρων (d_{cr}) αντιστοιχεί στην ακτίνα όπου η κλίση της αθροιστικής κατανομής είναι πιο απότομη. Η κρίσιμη ακτίνα των πόρων ελέγχει το πόσο διαπερατό είναι το υλικό και είναι η ακτίνα η οποία συναντάται πιο συχνά στους διασυνδεδεμένους πόρους και που επιτρέπει τη μέγιστη διάδοση χημικών ειδών εντός της πορώδους πάστας. (Winslow et al. 1970).

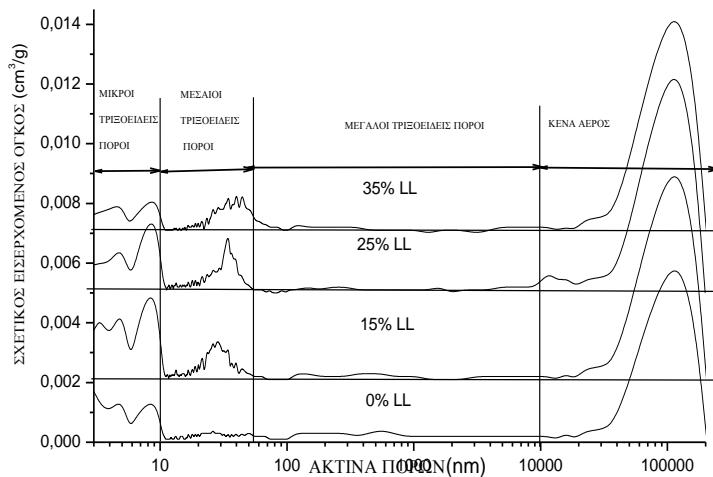
Πίνακας 1: Χημική ανάλυση παραγόμενων σύνθετων τσιμέντων

	0% LL	15% LL	25% LL	35% LL
SiO ₂ (%)	19,53	16,34	14,59	14,34
Al ₂ O ₃ (%)	4,29	3,54	3,14	2,91
Fe ₂ O ₃ (%)	3,09	2,64	3,14	2,58
CaO (%)	63,55	63,56	63,87	67,00
MgO (%)	3,04	2,59	2,33	2,02
K ₂ O (%)	0,62	0,54	0,46	0,41
Na ₂ O (%)	0,14	0,12	0,11	0,11
SO ₃ (%)	3,20	2,75	1,86	1,50

Η κρίσιμη ακτίνα του κάθε τσιμέντου έχει σημειωθεί στην Εικόνα 1. Προκειμένου να εκτιμηθεί η επίδραση του ασβεστόλιθου στην παράμετρο αυτή έχει απεικονιστεί διαγραμματικά η κρίσιμη ακτίνα ως προς το ποσοστό του ασβεστόλιθου που περιέχει το κάθε τσιμέντο. Το διάγραμμα παρουσιάζεται στην Εικόνα 3(α). Στα πειραματικά σημεία του διαγράμματος προσαρμόστηκε ευθεία. Δηλαδή η αύξηση του ποσοστού του ασβεστόλιθου στο τσιμέντο ακολουθείται από γραμμική αύξηση της κρίσιμης ακτίνας των πόρων. Αυτό σημαίνει ότι η προσθήκη ασβεστόλιθου στο τσιμέντο δημιουργεί μεγαλύτερους διασυνδεδεμένους πόρους.



Εικόνα 1: Αθροιστική κατανομή εισερχόμενου όγκου ως προς την ακτίνα των πόρων

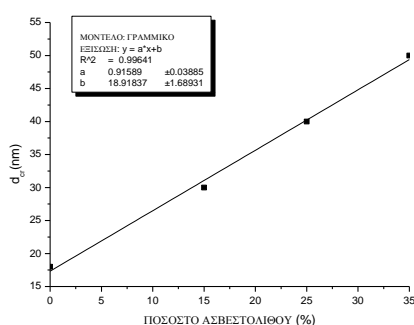


Εικόνα 2: Σχετική κατανομή εισερχόμενου όγκου ως προς την ακτίνα των πόρων.

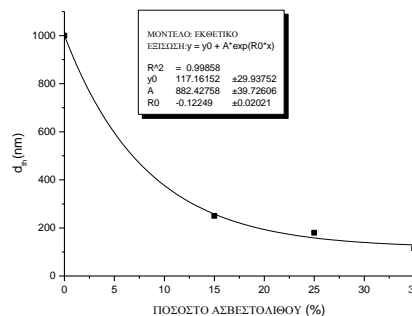
Η δεύτερη σημαντική παράμετρος που εξάγεται από την αθροιστική κατανομή πόρων είναι η ακτίνα «κατώφλι», σε μεγαλύτερες ακτίνες από την οποία υπάρχει μικρή σχετικά εισαγωγή υδραργύρου και σε αμέσως μικρότερες ακτίνες από την οποία ξεκινάει η μεγάλη εισαγωγή υδραργύρου

στο δείγμα. Ποιοτικά η ακτίνα «κατώφλι» είναι η μεγαλύτερη ακτίνα των πόρων όπου σημαντική ποσότητα εισερχόμενου όγκου υδραργύρου μπορεί να ανιχνευτεί. Σύμφωνα με τους Winslow και Diamond (Winslow et al. 1970), η ακτίνα «κατώφλι» αντιπροσωπεύει την μικρότερη ακτίνα που είναι γεωμετρικά συνεχής μέσα στην πάστα.

Η ακτίνα «κατώφλι» κάθε τσιμέντου έχει σημειωθεί στην Εικόνα 1. Επίσης έχει σχεδιαστεί το διάγραμμα της ακτίνας «κατώφλι» ως προς το ποσοστό του ασβεστόλιθου στο τσιμέντο και παρουσιάζεται στην Εικόνα 3(β). Στα πειραματικά σημεία έχει προσαρμοστεί καμπύλη η οποία είναι εκθετικού τύπου. Συνεπώς, όσο αυξάνεται το ποσοστό του ασβεστόλιθου στο τσιμέντο τόσο μειώνεται εκθετικά η ακτίνα «κατώφλι». Οι Cook και Hover (Cook et al. 1999) αναφέρουν ότι η μείωση της ακτίνας «κατώφλι» είναι αποτέλεσμα μείωσης του λόγου νερό προς τσιμέντο καθώς και της εξέλιξης της ενυδάτωσης του τσιμέντου παράμετροι που σύμφωνα με τη βιβλιογραφία συντελούν στην ανάπτυξη μιας καλής πορώδους δομής. Δεδομένου ότι στην περίπτωση αυτή η μείωση της ακτίνας «κατώφλι» προέρχεται μόνο από την παρουσία του ασβεστόλιθου σημαίνει ότι τα ασβεστολιθικά τσιμέντα έχουν βελτιωμένη πορώδη δομή.



(α)



(β)

Εικόνα 3: α) Διάγραμμα κρίσιμης ακτίνας ως προς το ποσοστό του ασβεστόλιθου και β) διάγραμμα ακτίνας «κατώφλι» ως προς το ποσοστό του ασβεστόλιθου

Θα πρέπει να σημειωθεί ότι καθώς το ποσοστό του ασβεστόλιθου αυξάνεται η κρίσιμη ακτίνα προσεγγίζει την ακτίνα «κατώφλι» γεγονός που υποδεικνύει ότι τα ασβεστολιθικά τσιμέντα έχουν πιο ομοιογενείς πόρους, των οποίων η μέση διάμετρος είναι μεγαλύτερη όσο αυξάνεται το ποσοστό του ασβεστόλιθου.

Η σχετική κατανομή εισερχόμενου όγκου ως προς την ακτίνα των πόρων είναι μια καμπύλη η οποία παρουσιάζει το ποσοστό των πόρων σε

όλο το εύρος των ακτινών. Η χρήση της καμπύλης αυτής έχει το πλεονέκτημα ότι επιτρέπει την απευθείας σύγκριση των κατανομών διαφορετικών δειγμάτων.

Στην Εικόνα 2 έχει σημειωθεί η ταξινόμηση των διαφορετικών μεγεθών πόρων ακολουθώντας την κατάταξη που έχει προτείνει ο Mindess (Mindess et al. 2002).

Οι πόροι που έχουν ακτίνα μεγαλύτερη από 10000 nm ονομάζονται κενά αέρος και είναι αυτόνομες φυσαλίδες σφαιρικού σχήματος οι οποίες προστατεύουν τους πόρους της πάστας τσιμέντου από φθορά που προέρχεται από ψύξη. Από τις κατανομές των δειγμάτων φαίνεται ότι τα ασβεστολιθικά τσιμέντα έχουν περισσότερους πόρους αυτού του μεγέθους σε σχέση με εκείνα που δεν περιέχουν ασβεστόλιθο και αυτό έχει ως αποτέλεσμα τα ασβεστολιθικά τσιμέντα να έχουν καλύτερη συμπεριφορά έναντι κύκλων ψύξης-θέρμανσης. (Moropoulou et al., 1993)

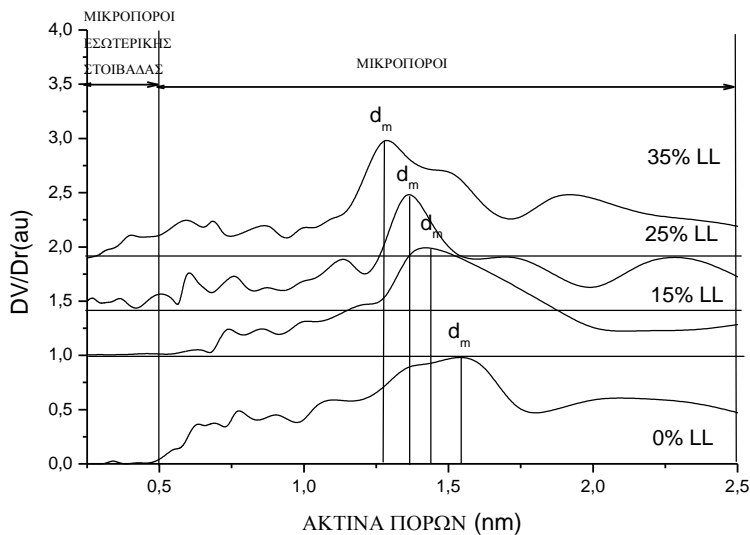
Οι πόροι με ακτίνα από 50 έως 10000 nm ονομάζονται μεγάλοι τριχοειδείς. Το τριχοειδές πορώδες θεωρείται ότι παίζει μεγάλο ρόλο στην μεταφορά ιόντων μέσα στην πάστα τσιμέντου ενώ αντίθετα δεν σχετίζεται με τον ρυθμό ενυδάτωσης της πάστας τσιμέντου (Brown et al. 1991). Από την κατανομή των πόρων των εξεταζόμενων δειγμάτων φαίνεται ότι οι μεγάλοι τριχοειδείς πόροι μειώνονται καθώς αυξάνεται το ποσοστό του ασβεστόλιθου στο τσιμέντο, συμπέρασμα που επιβεβαιώνεται και από την αθροιστική κατανομή πόρων, γεγονός που ενισχύει την εκτίμηση ότι ο ασβεστόλιθος δρα ως πληρωτικό υλικό. Επίσης, η απουσία πόρων σε αυτή την περιοχή δικαιολογεί και την μείωση της ακτίνας «κατώφλι».

Οι πόροι με ακτίνα από 10 έως 50 nm ονομάζονται μεσαίοι τριχοειδείς. Οι πόροι αυτού του μεγέθους επηρεάζουν τη διαπερατότητα της πάστας του τσιμέντου και συνήθως εμφανίζονται ως αποτέλεσμα ορυκτών προσθέτων (Brown et al. 1991). Όπως ήταν αναμενόμενο η προσθήκη ασβεστόλιθου στο τσιμέντο δημιουργεί μεγάλο ποσοστό πόρων αυτού του μεγέθους.

Οι πόροι με ακτίνα από 2,5 έως 10 nm ονομάζονται μικροί τριχοειδείς. Αυτοί οι πόροι δεν σχετίζονται με την διαπερατότητα της πάστας τσιμέντου αλλά επηρεάζουν την συρρίκνωση. Τέτοιοι πόροι υπάρχουν σε όλα τα εξεταζόμενα δείγματα.

3.3 Κρυοποροσιμετρία Πυρηνικού Μαγνητικού Συντονισμού (NMR)

Η κατανομή μεγέθους πόρων η οποία εκτιμήθηκε με χρήση της κρυοποροσιμετρίας NMR και σύμφωνα με τους υπολογισμούς που έχουν αναφερθεί παραπάνω παρουσιάζεται στην Εικόνα 4.

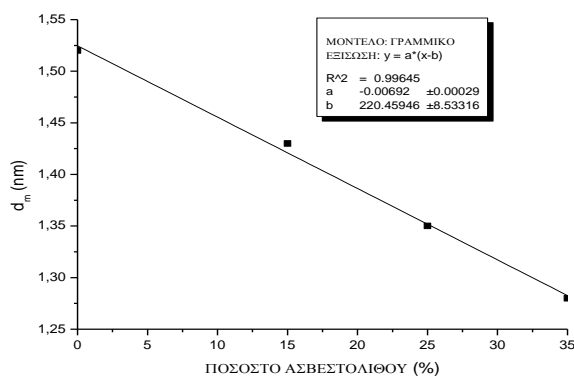


Εικόνα 4: Κατανομή μεγέθους πόρων με χρήση κρυοποροσιμετρίας NMR

Οι πόροι που εξετάζονται με αυτή τη μέθοδο, έχουν ακτίνα από 0,5 έως 2,5 nm, ονομάζονται μικροπόροι και είναι τμήμα του πορώδους του πήγματος της πάστας του τσιμέντου. (Mindess et al. 2002). Το C-S-H είναι ένα άμορφο κolloειδές πήγμα (gel), που περιέχει πόρους μεγέθους περίπου μερικών νανομέτρων. Λόγω του μικρού μεγέθους των πόρων του πήγματος, που είναι μόνο κατά μια τάξη μεγέθους μεγαλύτεροι από τα μόρια του νερού, και της χημικής συγγένειας των μορίων του νερού με την επιφάνεια του πήγματος, η κίνηση του νερού μέσα στους πόρους του πήγματος δεν συντελεί πολύ στην διαπερατότητα της πάστας του τσιμέντου (Hearn et al. 1994). Το πορώδες του πήγματος έχει αντίκτυπο στον ρυθμό ενυδάτωσης καθώς η ύπαρξή τους καθιστά δυνατή την επαφή της υγρής φάσης με τους άνυδρους κόκκους τσιμέντου.

Όλα τα δείγματα που εξετάστηκαν παρουσιάζουν στην κατανομή τους ένα μέγιστο ως προς την ακτίνα (d_m) περίπου 1,5 nm το οποίο μετακινείται προς μικρότερες ακτίνες καθώς το ποσοστό του ασβεστόλιθου στο τσιμέντο αυξάνεται. Η μεταβολή αυτή στην ακτίνα όπου παρουσιάζεται

το μέγιστο ποσοστό μικροπόρων παρουσιάζεται διαγραμματικά ως προς το ποσοστό του ασβεστόλιθου στο τσιμέντο στην Εικόνα 5.



Εικόνα 5: Μεταβολή της ακτίνας όπου παρουσιάζεται μέγιστο ποσοστό μικροπόρων ως προς το ποσοστό ασβεστόλιθου

Η γραμμή που προσαρμόζεται καλύτερα στα πειραματικά σημεία είναι ευθεία και αυτό σημαίνει ότι κατά την αύξηση του ποσοστού του ασβεστόλιθου στο τσιμέντο μειώνεται γραμμικά η ακτίνα στην οποία παρουσιάζεται μέγιστο ποσοστό μικροπόρων. Δηλαδή, τα ασβεστολιθικά τσιμέντα έχουν μικρότερους πόρους στο πήγμα γεγονός που συνδέεται με τους υψηλότερους ρυθμούς ενυδάτωσης των ασβεστολιθικών τσιμέντων που αναφέρονται στη διεθνή βιβλιογραφία (Taylor 1997).

Τέλος, πρέπει να σημειωθεί ότι, από την κατανομή της Εικόνας 4, τα ασβεστολιθικά τσιμέντα φαίνεται ότι έχουν πόρους ακόμα και σε ακτίνες μικρότερες των 0,5 nm οι οποίοι ονομάζονται μικροπόροι εσωτερικής στοιβάδας (Mindess et al. 2002).

4.ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ

Συμπερασματικά, από τα αποτελέσματα της παρούσας εργασίας 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 πόρων καθώς δρα ως πληρωτικό υλικό. Για αυτό το λόγο και οι πόροι στα ασβεστολιθικά τσιμέντα παρουσιάζουν πιο ομοιόμορφη κατανομή. Ερμηνεύοντας τα παραπάνω αποτελέσματα με βάση την

διαπερατότητα εξάγεται το συμπέρασμα ότι τα διάφορα ιόντα δυσκολεύονται να εισέλθουν στη σκληρυμένη πάστα των ασβεστολιθικών τσιμέντων, λόγω του ότι δεν υπάρχουν μεγάλοι τριχοειδείς πόροι, αλλά όταν εισέλθουν μπορούν να μεταφερθούν σε όλη τη μάζα της πάστας λόγω της γεωμετρικής ομοιογένειας των πόρων. Ακόμη, φαίνεται ότι τα ασβεστολιθικά τσιμέντα παρουσιάζουν καλύτερη συμπεριφορά έναντι ψύξης-θέρμανσης επειδή σχηματίζουν περισσότερα κενά αέρα. Τέλος, όσον αφορά το πορώδες του πηγματος φαίνεται ότι η παρουσία ασβεστόλιθου δημιουργεί μικρότερους πόρους στο πηγμα.

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

Brown P.W., Shi D. “Porosity/permeability relationships”, in Materials Science of Concrete II, J.Scalny, S. Mindess (eds), The American Ceramic Society, Westerville, OH,(1991), p. 83-109

Cook R.A, Hover K.C, "Mercury porosimetry of hardened cement pastes", Cement and Concrete Research vol.29, (1999), p. 933-943

Hearn N., Hooton R.D., Mills R.H “ Pore structure and permeability”, in Significance of Tests and Properties of Concrete and Concrete Making Materials, 4th edition, P.Klieger, J.F. Lamond (eds), ASTM STP 169C, American Society for Testing and Materials, West Conshohochen,PA, (1994), p.240-262

Mindess S., Young J.F. , Darwin D., “ Concrete”,2nd edition, Prentice Hall, Englewood Cliffs,NJ, (2002)

Moropoulou, A., Batis, G., Chronopoulos, M., Spanos, Ch., “Investigation of the marine atmosphere - Concrete structures interaction and its impact to the reinforcements”, Scienza e Beni Culturali IX, ed. G. Biscontin, D. Mietto, Publ. Libreria Progetto Editore Padova (1993) p. 389-402.

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

Strange J.H., Mitchell J., Webber J.B.W. "Charactirization of porous solids by NMR", Physical Review Letters, Vol 71, No.21,(1993), p.3589-3591

Taylor H.F.W., "Cement Chemistry",2nd edition, Thomas Telford, (1997),p.289-290

Theoulakis, P., Moropoulou, A., "Microstructural and mechanical parameters determining the susceptibility of porous building stones to salt decay", Construction and Building Materials, 11, No. 1 (1997) p. 65-71.

Theoulakis, P., Moropoulou, A., "Salt crystal growth as weathering mechanism of porous stone on historic masonry", J. Porous Materials, Vol.6 (1999) p. 345-358.

Winslow D.N., Diamond S. "A mercury porosimetry study of the evolution of porosity in Portland Cement", Journal of Materials, Vol.5 No.3, (1970), p. 564-585