

Κινητικό πρότυπο θερμότητας ενυδάτωσης τσιμέντων

Δ.Χ. Τσαματσούλης, Χ.Κ. Χαρίτος
ΧΑΛΥΨ ΔΟΜΙΚΑ ΥΛΙΚΑ Α.Ε , Τμήμα Ποιότητας

Χ.Α. Σταθουλοπούλου
Επίκουρος Καθηγήτρια, ΤΕΙ Αθηνών

Λ.Α.Πρελορέτζος
Καθηγητής, ΤΕΙ Αθηνών

Λ.Μπουσιάκου
Δρ. Φυσικός

Λέξεις κλειδιά: Θερμότητα ενυδάτωσης, τσιμέντο, κινητική, συσχέτιση.

ΠΕΡΙΛΗΨΗ: Στην παρούσα εργασία αναλύονται τα έως τώρα αποτελέσματα της μελέτης της θερμότητας ενυδάτωσης τσιμέντων παραγόμενων σύμφωνα με το ισχύον πρότυπο ΕΛΟΤ EN 197-1. Τα δεδομένα της εκλυόμενης θερμότητας συναρτήσει του χρόνου προσαρμόστηκαν ικανοποιητικότερα στο μαθηματικό πρότυπο κινητικής Avrami. Με τον τρόπο αυτό μελετήθηκε η επίδραση των συστατικών του τσιμέντου στην συμπεριφορά ενυδάτωσης, εφόσον μελετήθηκαν πειραματικά τόσο τσιμέντα CEM I, όσο και σύνθετα τσιμέντα. Τα έως τώρα αποτελέσματα εκτείνονται σε ένα χρονικό ορίζοντα έως και 500 ημερών

1 ΕΙΣΑΓΩΓΗ

Αντικείμενο της έρευνας είναι η κινητική μελέτη των ρυθμών ενυδάτωσης τσιμέντου παραγόμενου σύμφωνα με το πρότυπο EN 197-1. Αυτή η μελέτη καθίσταται ιδιαίτερα επίκαιρη σήμερα για τη χώρα μας λόγω της μεγάλης ποικιλίας των επιτρεπόμενων τύπων τσιμέντου, αλλά και λόγω του ότι οι πρώτες ύλες προέρχονται σε συντριπτικό βαθμό από τη χώρα μας. Όσον αφορά στην επιστημονική κοινότητα θα δημιουργηθεί, ως αποτέλεσμα της μελέτης, ένα εργαλείο που θα συσχετίζει τα χαρακτηριστικά των νέων τύπων τσιμέντου, με τους ρυθμούς ενυδάτωσης του, το οποίο θα μπορεί να συγκριθεί με δεδομένα της βιβλιογραφίας, με τη διαφορά ότι θα στηρίζεται σε πειραματικά δεδομένα τσιμέντων παραγόμενων στην χώρα μας. Όσον αφορά στον καταναλωτή, η μελέτη μπορεί να βοηθήσει σε επιλογή βέλτιστου τύπου τσιμέντου για ορισμένη χρήση.

Ως ένα εργαλείο υψηλού βαθμού αξιοπιστίας για τη μελέτη του ρυθμού ενυδάτωσης, μπορεί να θεωρηθεί η θερμότητα που εκλύεται κατά την αντίδραση, δηλ. η θερμότητα ενυδάτωσης. Ένας επιπλέον λόγος για την συστηματική χρήση αυτής της μεθόδου είναι ότι ενώ για τα παραδοσιακά τσιμέντα CEM I – τα οποία πολύ εύκολα μπορούν να παρασκευαστούν εργαστηριακά - ή για τις ορυκτολογικές φάσεις, υπάρχει μια πλούσια βιβλιογραφία, δεν παρατηρείται μια το ίδιο συστηματική διερεύνηση για τα τσιμέντα που προέρχονται από συνάλεση αρκετών συστατικών, όπως αυτά που επιτρέπεται πλέον να παράγονται σύμφωνα με το EN 197-1. Πολύ περισσότερο δεν υπάρχουν πολλές δημοσιευμένες μελέτες για τσιμέντα που ανήκουν στους παραπάνω τύπους και παραχθήκαν σε βιομηχανική κλίμακα. Ο Preece et al. (2001) επεξεργάστηκε ένα κινητικό μοντέλο αντίδρασης - διάχυσης για να περιγράψει τα αρχικά στάδια της ενυδάτωσης του C_3S , θεωρώντας σφαιρικά σωματίδια, και επιλύοντας αριθμητικά τις αντίστοιχες διαφορικές εξισώσεις β! τάξης για τη διάχυση και την αντίδραση στο εσωτερικό του σωματιδίου του πυριτικού τριασβεστίου.

Καταλήγει, επίσης, σε μια απλουστευμένη ασυμπτωτική λύση, η οποία μπορεί να θεωρηθεί πλέον χρήσιμη για πρακτικές εφαρμογές. Οι Krstulovic et al. (2000) και Dabic et al. (2000) ανέπτυξαν ένα μαθηματικό μοντέλο της κινητικής ενυδάτωσης βασιζόμενοι στην υπόθεση ότι από τις ταυτόχρονες αναπτυσσόμενες διεργασίες κατά τη διάρκεια της ενυδάτωσης –πυρηνοποίηση, αντίδραση μεταξύ φάσεων, διάχυση – σε μία χρονική στιγμή μόνο μία αποτελεί το ελέγχον στάδιο της συνολικής διεργασίας. Η επαλήθευση του προτύπου με πειραματικά στοιχεία επεκτείνεται έως και 70 h. Οι Escalante et al.(2001) και Fu et al.(2002) μελέτησαν τα προϊόντα ενυδάτωσης τσιμέντων, στα οποία έχουν προστεθεί υψηλά ποσοστά σκωρίας υψικαμίνων και ιπτάμενης τέφρας αντίστοιχα. Ο Bonavetti et al. (2003) απέδειξαν ότι τα τσιμέντα που περιέχουν λεπτά αλεσμένο ασβεστόλιθο αυξάνουν τους ρυθμούς ενυδάτωσης του τσιμέντου κατά τις πρώιμες ηλικίες με αποτέλεσμα σε σκυροδέματα χαμηλού λόγου Νερού/Τσιμέντο έως και 0.5, σε ηλικία 28 ημερών ο βαθμός ενυδάτωσης του κλίνκερ να είναι υψηλότερος αυτού που παρατηρείται στα τσιμέντα CEM I . Σε παραπλήσια αποτελέσματα κατέληξαν και οι Bentz και Conway (2001), εφαρμόζοντας το πρόγραμμα της NIST CEMHYD.3D για σκυροδέματα λόγου Νερού/Τσιμέντο 0.25-0.30.

2 ΣΧΕΔΙΑΣΜΟΣ ΚΑΙ ΕΚΤΕΛΕΣΗ ΠΕΙΡΑΜΑΤΩΝ

Όλα τα δείγματα τσιμέντου, μεγάλης ποικιλίας συνθέσεων και αντίστοιχων τύπων, τα οποία ελέγχθηκαν, λήφθηκαν από βιομηχανική παραγωγή. Μεταβλητές εισόδου του σχεδιασμού αποτελούν η σύνθεση - όσον αφορά το περιεχόμενο κλίνκερ και τα άλλα κύρια συστατικά - καθώς και η λεπτότητα του τσιμέντου. Ως μέτρο της λεπτότητας θεωρήθηκε το υπόλειμμα του τσιμέντου μετά από κοσκίνηση σε κόσκινο ανοίγματος οπής 40 μ, %R40. Ως βασικό κριτήριο λεπτότητας δεν θεωρήθηκε η ειδική επιφάνεια, όπως παραδοσιακά θεωρείται, για τον λόγο ότι για σύνθετα τσιμέντα που περιέχουν συστατικά διαφορετικής αλεστικότητας, δεν οδηγεί πάντα σε ασφαλή συμπεράσματα. Στον πίνακα 1 δίνεται η περιοχή μεταβολής των παραπάνω παραμέτρων η οποία μελετήθηκε στην παρούσα εργασία. Επειδή όλα τα δείγματα αποτελούν τελικά προϊόντα δεν είναι δυνατόν με τα τρέχοντα δεδομένα να μελετηθεί σε βάθος η επίδραση της λεπτότητας

Πίνακας 1. Περιοχή μεταβολής παραμέτρων

Μεταβλητή	Ελάχιστη τιμή %	Μέγιστη τιμή %
Κλίνκερ	65	95
Ειδ. Επιφάνεια, Blaine, cm ² /gr	3300	4300
Λεπτότητα, %R40	6.5	16.5

Όσον αφορά την σύνθεση τα υπόλοιπα συστατικά εκτός κλίνκερ, και γύψου, είναι αυτά τα οποία προδιαγράφονται από το πρότυπο EN 197-1. Στην παρούσα μελέτη αναλύθηκαν πρώτες ύλες που χρησιμοποιούνται ευρέως στην Ελλάδα: Ποζολάνη και ασβεστόλιθος. Οι δοκιμές διεξήχθησαν με τέσσερις τύπους τσιμέντου διαφορετικής σύνθεσης, και λεπτότητας και επακόλουθα διαφορετικής κατηγορίας αντοχής τους παρακάτω: CEM I 52.5 N, CEM II A-L 42.5 R, CEM II B-M (P-L) 32.5 N, CEM II B-P 32.5 N.

Οι δοκιμές εκτελέστηκαν σε δύο θερμοδόμετρα σύμφωνα με το πρότυπο pr EN 196-8 ηση από το ποσοστό του περιεχόμενου κλίνκερ. Σύμφωνα με το πρότυπο αυτό μετρήθηκε η θερμότητα διάλυσης του αρχικού τσιμέντου καθώς και του ενυδατωμένου προϊόντος, για ηλικίες συντήρησης από μία ημέρα έως και 500 ημέρες. Από την διαφορά των δύο θερμοτήτων προκύπτει η θερμότητα ενυδάτωσης. Παράλληλα σε κάθε δείγμα, αρχικό τσιμέντο ή ενυδατωμένο προϊόν μετρούνταν η απώλεια πύρωσης. Σε τακτικά διαστήματα γινόταν βαθμονόμηση των θερμοδόμετρων ώστε να υπολογιστεί η θερμοχωρητικότητά τους C σε J/°C. Με βάση τα αποτελέσματα υπολογίζεται η επαναληψιμότητα της μέτρησης, s_r και ο αντίστοιχος συντελεστής μεταβλητότητας. Η μέση επαναληψιμότητα s_{r_Aver} για N βαθμονομήσεις υπολογίζεται από τη σχέση (1):

$$s_{r_Aver}^2 = \frac{\sum_{i=1}^N s_i^2}{N} \quad (1)$$

Τα αποτελέσματα για τις δύο συσκευές δίνονται στον πίνακα 2.

Πίνακας 2. Τιμές της θερμοχωρητικότητας C (J/°C)				
	Μέση τιμή	s _r	%CV	
Θερμιδόμετρο 1				
Βαθμονόμηση 1	1741	28.4	1.6	
Βαθμονόμηση 2	1701	4.2	0.2	
Βαθμονόμηση 3	1668	5.0	0.3	
Μέση τιμή	1703	16.8	1.0	
Θερμιδόμετρο 2				
Βαθμονόμηση 1	1687	3.0	0.2	
Βαθμονόμηση 2	1654	17.0	1.0	
Βαθμονόμηση 3	1673	18.8	1.1	
Μέση τιμή	1671	14.7	0.9	

Η βασική παράμετρος των οργάνων που είναι η θερμοχωρητικότητα C, παρουσιάζει ικανοποιητικότερη επαναληψιμότητα στην περιοχή του 1%, αν εκφραστεί ως συντελεστής μεταβλητότητας. Το πρότυπο EN 196-8 δεν παρέχει τιμή επαναληψιμότητας. Οι μετρήσεις λοιπόν αυτές μπορούν να θεωρηθούν ως μια συνεισφορά στην ανάπτυξη του προτύπου εφόσον και μπορούν να χρησιμοποιηθούν από ερευνητές που, που σκοπεύουν να πειραματιστούν στην συγκεκριμένη πρότυπη συσκευή.

Τα φυσικά και χημικά χαρακτηριστικά των δειγμάτων που μελετήθηκαν δίνονται στον πίνακα 3. Ακολουθήθηκαν οι εξής συμβολισμοί: Δείγμα 1: CEM I 52.5 N, δείγματα 2^A, 2^B, 2^C: CEM II A-L 42.5 R, δείγματα 3^A, 3^B, 3^C: CEM II B-M (P-L) 32.5 N, δείγματα 4^A, 4^B, 4^C, 4^D: CEM II B-P 32.5 N

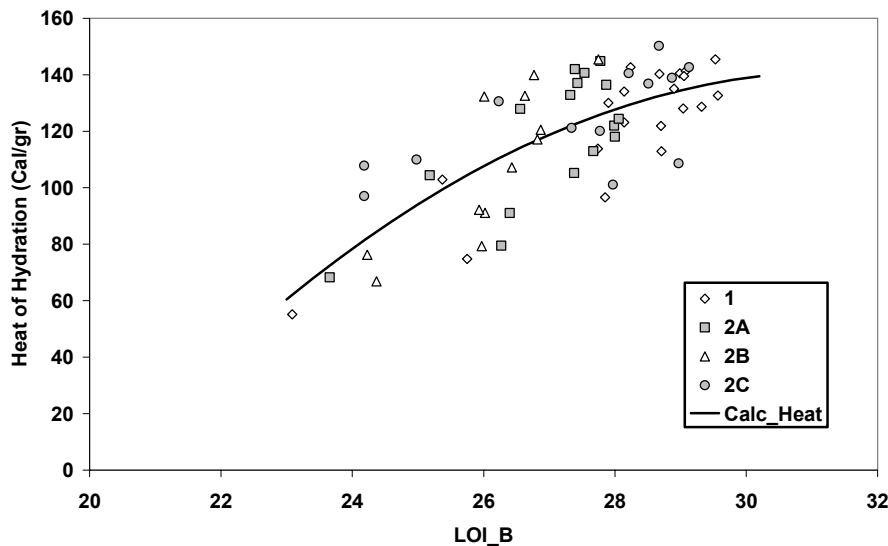
Πίνακας 3. Φυσικά και χημικά χαρακτηριστικά τσιμέντων							
Ιδιότητα	1	2 ^A	2 ^B	2 ^C	3 ^A	3 ^B	3 ^C
Blaine , cm ² /gr	3510	3440	3590	3400	4090	3880	4060
%R90	0.5	0.5	1.0	0.5	1.0	0.5	
%R63	2.0	3.5		1.5			2.5
%R40	7.5	11.0	12.0	7.5	9.5	12.5	9.0
LOI	2.86	6.62	7.07	6.52	12.32	10.62	12.27
Insoluble Residue	0.34	1.50	1.01	0.30	6.86	5.90	5.58
SO ₃	3.42	2.90	2.77	2.60	2.28	2.79	2.12
	3 ^F	4 ^A	4 ^B	4 ^C	4 ^D		
Blaine , cm ² /gr	4300	3320	3620	3460	3890		
%R90		0.5					
%R63	5.0		1.5	2.5	0.5		
%R40	16.5	9.5	8.0	11.0	6.5		
LOI	12.57	5.28	5.43	4.77	5.51		
Insoluble Residue	4.37	18.39	19.20	20.03	15.03		
SO ₃	2.49	2.96	2.85	2.73	2.28		

3 ΣΥΣΧΕΤΙΣΗ ΑΠΩΛΕΙΑΣ ΠΥΡΩΣΗΣ ΜΕ ΤΗΝ ΘΕΡΜΟΤΗΤΑ ΕΝΥΔΑΤΩΣΗΣ

Ως αποτέλεσμα της ενυδάτωσης του τσιμέντου, αναμένεται να αυξάνει το δεσμευμένο νερό. Επομένως αναμένεται να αυξάνει η απώλεια πύρωσης του τσιμέντου. Για το λόγο αυτό θα μελετηθεί εάν υπάρχει συσχέτιση μεταξύ θερμότητας ενυδάτωσης, H , και απώλειας πύρωσης. Για να μελετηθεί αποκλειστικά η απώλεια πύρωσης που προέρχεται από το συνδεδεμένο νερό θεωρείται η μεταβλητή LOI_b που δίνεται από τη σχέση 2:

$$LOI_b = LOI_{Hydr} - LOI_{Cem} \quad (2)$$

Όπου LOI_{cem} = η απώλεια πύρωσης του τσιμέντου, LOI_{Hydr} = η απώλεια πύρωσης του ενυδατωμένου προϊόντος. Τα τσιμέντα CEM I 52.5 N, CEM II A-L 42.5 R μπορούν να περιγραφούν από μία κοινή συσχέτιση όπως φαίνεται στο σχήμα 1. Οι αντίστοιχες συσχετίσεις για τους δύο άλλους τύπους τσιμέντου δίνονται στα σχήματα 2 και 3



Σχήμα 1. Συσχέτιση της θερμότητα ενυδάτωσης με το ποσοστό συνδεδεμένου νερού για τα CEM I 52.5 N, CEM II A-L 42.5 R

Οι εξισώσεις δευτέρου βαθμού που προσαρμόζουν βέλτιστα τα πειραματικά δεδομένα είναι:

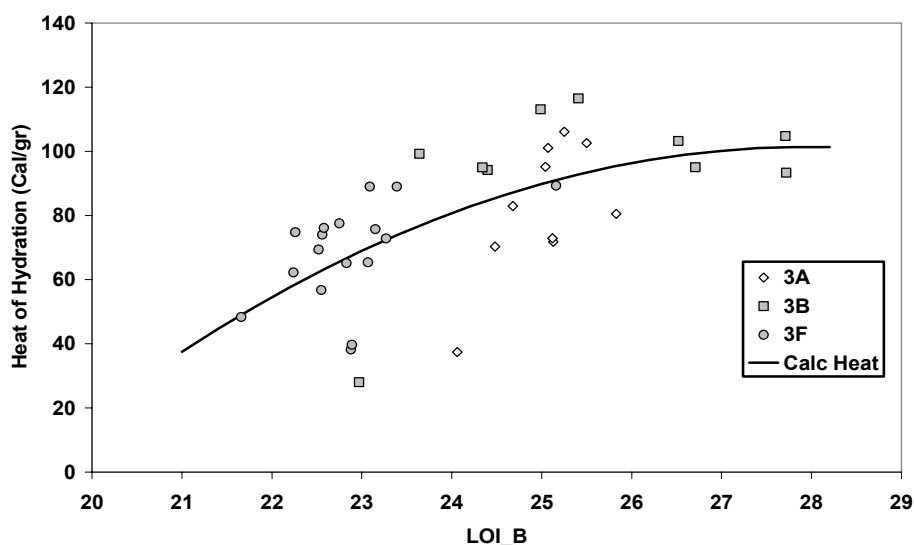
$$I\ 52.5\ N, II\ A - L\ 42.5\ R \quad H = -975.2 + 71.0 \cdot LOI_b - 1.13 \cdot LOI_b^2 \quad R = 0.75 \quad (2)$$

$$II\ B - M\ (P - L)\ 32.5\ N \quad H = -930.9 + 73.9 \cdot LOI_b - 1.32 \cdot LOI_b^2 \quad R = 0.65 \quad (3)$$

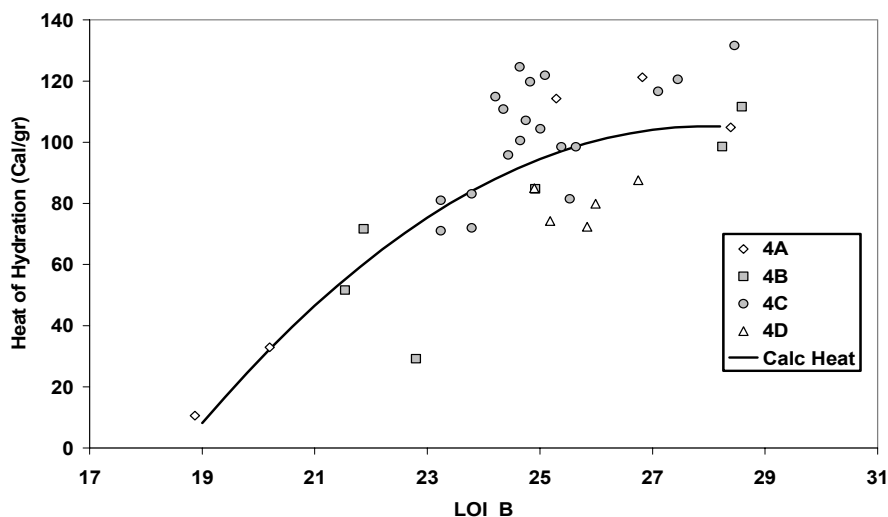
$$II\ B - P\ 32.5\ N \quad H = -836.2 + 67.3 \cdot LOI_b - 1.20 \cdot LOI_b^2 \quad R = 0.77 \quad (4)$$

Όπου H = θερμότητα ενυδάτωσης, cal/gr. Οι συσχετίσεις αυτού του τύπου είναι τεχνικά χρήσιμες, διότι για γνωστό τύπο τσιμέντου, με απλές μετρήσεις της απώλειας πύρωσης του

αρχικού δείγματος και του ενυδατωμένου προϊόντος, μπορεί να γίνει μια κατ' αρχήν εκτίμηση της θερμότητας ενυδάτωσης, ανεξάρτητα του χρόνου συντήρησης.



Σχήμα 2. Συσχέτιση της θερμότητα ενυδάτωσης με το ποσοστό συνδεδεμένου νερού για τα CEM II B-M (P-L) 32.5 N



Σχήμα 3. Συσχέτιση της θερμότητα ενυδάτωσης με το ποσοστό συνδεδεμένου νερού για τα CEM II B-P 32.5 N

4 ΚΙΝΗΤΙΚΟ ΠΡΟΤΥΠΟ ΑΝΑΠΤΥΞΗΣ ΤΗΣ ΘΕΡΜΟΤΗΤΑ ΕΝΥΔΑΤΩΣΗΣ

Τα πειραματικά δεδομένα προσαρμόστηκαν στο πρότυπο κινητικής των Avrami – Erofeev όπως αυτό εφαρμόστηκε από τον Aloia et al. (2002), για να υπολογίσει την «φαινόμενη» ενέργεια ενεργοποίησης του σκυροδέματος. Το μοντέλο δίνεται από την εξίσωση (5):

$$H = H_{\infty} \left(1 - \exp \left(- \left(\frac{t}{t_0} \right)^n \right) \right) \quad (5)$$

Όπου H_{∞} = η οριακή θερμότητα που εκλύεται μετά πολύ μεγάλο χρόνο ωρίμανσης, n = εκθέτης της κινητικής, t_0 είναι ο απαιτούμενος χρόνος ώστε η εκλυόμενη θερμότητα να ισούται με το 63.2% της μέγιστης θερμότητας ενυδάτωσης. Πρέπει να σημειωθεί πως όταν η θερμότητα ενυδάτωσης τείνει στην οριακή τιμή, το γεγονός αυτό δεν σημαίνει πως όλο το τσιμέντο έχει ενυδατωθεί. Οι παράμετροι του προτύπου υπολογίστηκαν μέσω μη – γραμμικής παλινδρόμησης έτσι ώστε το τυπικό σφάλμα s_{res} μεταξύ πειραματικών τιμών, H_{exp} , και υπολογιζόμενων τιμών, H_{calc} , να είναι ελάχιστο. Για $I=1$ έως M αριθμό πειραματικών σημείων ανά τύπο τσιμέντου, το τυπικό σφάλμα υπολογίζεται από την σχέση (6):

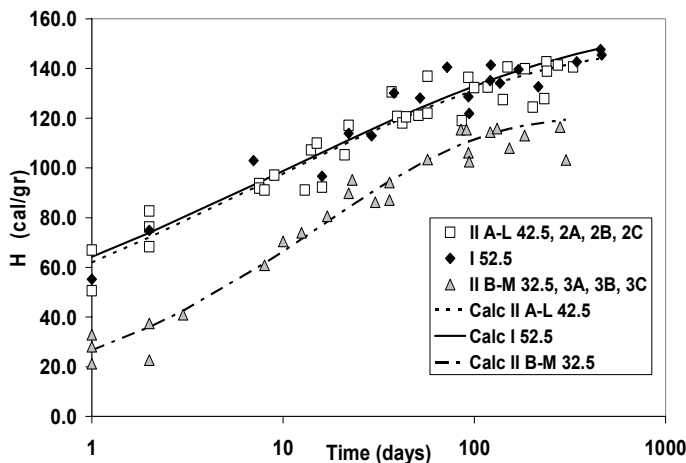
$$s_{res} = \sqrt{\frac{\sum_{I=1}^M (H_{calc}[I] - H_{exp}[I])^2}{M - 3}} \quad (6)$$

Οι παράμετροι του μοντέλου για τους τέσσερις τύπους τσιμέντου που μελετήθηκαν δίνονται στον πίνακα 4:

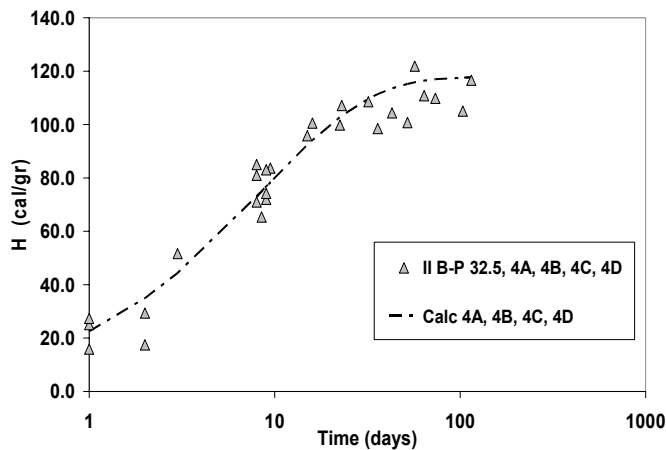
Πίνακας 4. Παράμετροι του κινητικού προτύπου Ανγαμί

Παράμετρος	CEM I 52.5	CEM II A-L 42.5 R	CEM II B-M (P-L) 32.5 N	CEM II B-P 32.5 N
H_{∞}	157.6	149.7	120.8	118.9
t_0	10.6	8.3	15.6	8.4
n	0.275	0.296	0.507	0.73
s_{res}	7.1	7.2	5.8	8.1

Τα τυπικά σφάλματα είναι στην περιοχή 5.8-8.1 cal/gr, συγκρίσιμα με την αναπαραγωγιμότητα της μεθόδου, 4.3 cal/gr και την μεταξύ εργαστηρίων διαφορά 12 cal/gr Τα πειραματικά και τα υπολογιζόμενα αποτελέσματα για όλους τους τύπους τσιμέντου δίνονται στα σχήματα 3 και 4.



Σχήμα 3. Αποτελέσματα για τα τσιμέντα I 52.5 N, II A-L 42.5 R, II B-M (P-L) 32.5 N.



Σχήμα 4. Αποτελέσματα για το τσιμέντο II B-P 32.5 N.

5 ΕΠΙΔΡΑΣΗ ΤΗΣ ΣΥΝΘΕΣΗΣ ΤΟΥ ΤΣΙΜΕΝΤΟΥ ΣΤΗΝ ΘΕΡΜΟΤΗΤΑ ΕΝΥΔΑΤΩΣΗΣ

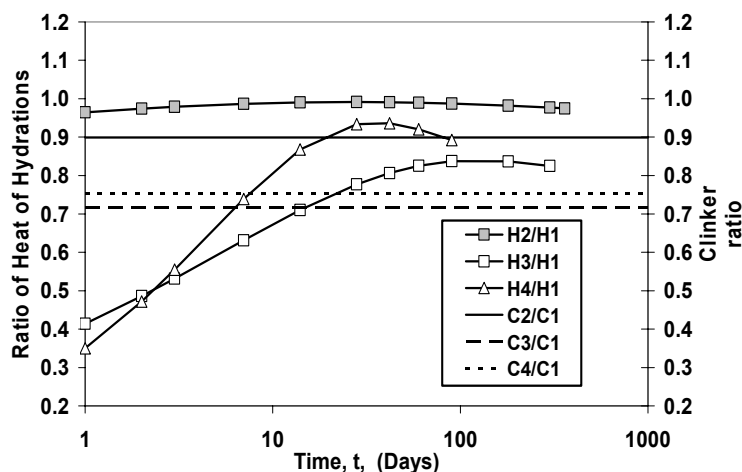
Η ικανοποιητική προσαρμογή του προτεινόμενου κινητικού προτύπου στα πειραματικά σημεία επιτρέπει την χρησιμοποίησή του για να διερευνηθεί η επίδραση της σύνθεσης του τσιμέντου και κάθε συστατικού ξεχωριστά στην θερμότητα ενυδάτωσης. Για τον σκοπό αυτό ακολουθούνται τα παρακάτω βήματα.

- (i) Για κάθε δείγμα με βάση την χημική του ανάλυση υπολογίζεται το περιεχόμενο % κλίνκερ με βάση μεθοδολογία που έχει δοθεί από τον Τσαματσούλη (2003). Στη συνέχεια για δείγματα του ίδιου τύπου τσιμέντου υπολογίζεται η μέση τιμή του περιεχόμενου κλίνκερ.
- (ii) Θεωρούνται οι περιεκτικότητες κλίνκερ που υπολογίστηκαν όπως αναφέρθηκε, C_1, C_2, C_3, C_4 για τους πέντε μελετηθέντες τύπους τσιμέντου.
- (iii) Υπολογίζονται από το μοντέλο οι θερμότητες ενυδάτωσης H_1, H_2, H_3, H_4 για διάφορες ηλικίες ωρίμανσης, για τα τσιμέντα με την σειρά που αναφέρθηκαν.
- (iv) Υπολογίζονται οι λόγοι C_i/C_1 και H_i/H_1 για $i=2,3,4,5$ και όσον αφορά τις θερμότητες ενυδάτωσης για διάφορες ηλικίες.
- (v) Οι λόγοι των θερμοτήτων ενυδάτωσης των διαφόρων τύπων τσιμέντου δίνονται στο σχήμα 5. Στο ίδιο σχήμα δίνονται και οι λόγοι των κλίνκερ ώστε να συγκριθούν με τους λόγους των θερμοτήτων. Οι υπολογισμοί επεκτείνονται μέχρι τον χρονικό ορίζοντα για τον οποίο υπάρχουν μέχρι τώρα πειραματικά σημεία.

Από το σχήμα 5 συνάγονται ορισμένα σημαντικά συμπεράσματα:

Το κλίνκερ που περιέχεται στο CEM II A-L 42.5 R, εμφανίζει σε κάθε ηλικία μεγαλύτερη θερμότητα ενυδάτωσης από το αντίστοιχο στο CEM I 52.5 N, εφόσον πάντα έως και 500 ημέρες $H_2/H_1 > C_2/C_1$. Επαληθεύεται λοιπόν ότι ο λεπτοαλεσμένος ασβεστόλιθος δεν είναι αδρανής αλλά ενεργοποιεί την ενυδάτωση των ορυκτολογικών φάσεων του κλίνκερ. Το γεγονός αυτό σημαίνει ότι ένα κλάσμα του κλίνκερ που περιέχεται στο CEM I και δεν έχει αντιδράσει έως και περίοδο

500 ημερών στην περίπτωση του CEM II A-L ενεργοποιείται από τον λεπτά διασπαρμένο ασβεστόλιθο και αντιδρά. Όσο ο χρόνος ωρίμανσης αυξάνει παρατηρείται μια ελαφρά τάση μείωσης του λόγου H_2/H_1 .



Σχήμα 5. Λόγοι θερμότητων ενυδάτωσης και λόγοι κλίνκερ για τους διάφορους τύπους τσιμέντου

Όσον αφορά το τσιμέντο CEM II B-P 32.5, αρχικά έως και περίοδο 7 ημερών, ο λόγος των θερμότητων είναι χαμηλότερος από τον λόγο των κλίνκερ, δηλ. το κλίνκερ εμφανίζεται να αντιδρά με χαμηλότερους ρυθμούς από ότι στο CEM I, λόγω της ύπαρξης της ποζολάνης. Στη συνέχεια όμως ο λόγος των θερμότητων ενυδάτωσης ξεπερνά σημαντικά τον λόγο των κλίνκερ λόγω του σχηματισμού συμπληρωματικών υδραυλικών ενώσεων μεταξύ της ποζολάνης και του $Ca(OH)_2$ που δημιουργείται. Ο λόγος των θερμότητων δείχνει να διέρχεται από κάποιο μέγιστο πιθανά διότι το κλίνκερ που περιέχεται στο τσιμέντο αυτό να είναι πιο χονδρό από το κλίνκερ που περιέχεται στο CEM I 52.5 N και δεν μπορεί να ενυδατωθεί πλήρως.

Η μεταβολή του λόγου των εκλυόμενων θερμότητων του CEM II B-M 32.5 βρίσκεται μεταξύ των αντίστοιχων μεταβολών των δύο άλλων τσιμέντων. Αρχικά $H_2/H_1 < C_2/C_1$, αλλά $H_2/H_1 > H_3/H_1$ παρά το γεγονός ότι το περιεχόμενο κλίνκερ στο CEM II B-M 32.5 είναι λιγότερο από το αντίστοιχο στο CEM II B-P 32.5. Ένας λόγος για την πρώτη ανισότητα είναι η παρουσία της ποζολάνης. Η δεύτερη ανισότητα πρέπει να αποδοθεί στην ενεργοποιό δράση του ασβεστόλιθου επί του κλίνκερ. Μετά μια περίοδο 14 ημερών $H_2/H_1 > C_2/C_1$ εξαιτίας της ποζολανικής αντίδρασης και της ενεργοποίησης του κλίνκερ από τον ασβεστόλιθο. Μετά από 7 ημέρες $H_3/H_1 > H_2/H_1$, εξαιτίας της επιπρόσθετης ενέργειας που προκύπτει από την ποζολανική αντίδραση στην περίπτωση του CEM II B-P 32.5 που περιέχει πολύ υψηλό ποσοστό ποζολάνης. Οπωσδήποτε εκτός από την ύπαρξη της ποζολάνης, οι χαμηλές σχέσεις H_2/H_1 , H_3/H_1 στις πρώιμες ηλικίες πρέπει επίσης να αποδοθεί στο γεγονός ότι το περιεχόμενο κλίνκερ στα σύνθετα 32.5 τσιμέντα είναι χονδρότερο από το κλίνκερ που περιέχεται στο CEM I 52.5. Η υψηλή ειδική επιφάνεια των τσιμέντων και το χαμηλό υπόλειμμα %R40 προκύπτει κύρια από τον ασβεστόλιθο και της ποζολάνη, υλικά τα οποία έχουν αλεστικότητα πολύ υψηλότερη αυτής του κλίνκερ.

Τα αποτελέσματα επαληθεύουν ότι στα τσιμέντα που περιέχουν ασβεστόλιθο στην σύνθεσή τους η ενυδάτωση επιταχύνεται. Πιο ειδικά η Kakali et al. (2000) αναφέρει ότι επιταχύνεται η ενυδάτωση του C_3S – δηλ. της πλέον δραστικής ορυκτολογικής φάσης του κλίνκερ. Αυτή η επιτάχυνση απελευθερώνει γρηγορότερα $Ca(OH)_2$. Σε περίπτωση που στην σύνθεση περιέχεται και ποζολάνη, το δραστικό της πυρίτιο αντιδρά με το παραγόμενο υδροξείδιο του ασβεστίου και έτσι η ισορροπία των φάσεων του κλίνκερ προχωρεί περισσότερο προς την δεξιά πλευρά – δηλ. προς περεταίρω αντίδραση. Παρατηρείται λοιπόν ένα φαινόμενο συνέργειας μεταξύ ασβεστόλιθου και

ποζολάνης. Πρώτα ενεργεί στο κλίνκερ ο ασβεστόλιθος, κατόπιν δε και παράλληλα με την πρώτη δράση το δραστικό πυρίτιο της ποζολάνης καταναλώνει το παραγόμενο $\text{Ca}(\text{OH})_2$. Αυτά τα φαινόμενα οδηγούν σε ένα υψηλότερο συνολικό βαθμό ενυδάτωσης του κλίνκερ σε σχέση με το CEM I το κλίνκερ του οποίου παραμένει μερικά μη ενυδατωμένο. Πρέπει να αναφερθεί ότι για την παραγωγή ενός τόνου κλίνκερ απαιτούνται 800 – 850 Mcal λόγω κατανάλωσης καυσίμου και για την παραγωγή ενός τόνου τσιμέντου περίπου 100 - 105 KWh ηλεκτρικής ενέργειας. Σαν αποτέλεσμα οι απώλειες ενέργειας λόγω της ατελούς ενυδάτωσης του κλίνκερ μπορούν να αποβούν τεράστιες Έτσι εκτός από άλλα πλεονεκτήματα η χρήση συστατικών όπως η ποζολάνη και ο ασβεστόλιθος, οδηγεί σε μια πλέον ορθολογική χρήση της ενέργειας (Bonavetti et al. (2003)). Για να υπολογιστεί το ποσοστό του μη ενυδατωμένου κλίνκερ στην περίπτωση του CEM I 52.5 N ακολουθούνται τα παρακάτω βήματα:

(i) Γίνεται η υπόθεση ότι το κλίνκερ που περιέχεται στο CEM A-L 52.5 R τελικά ενυδατώνεται πλήρως.

(ii) Υπολογίζονται οι λόγοι $R_i = H_{\infty, i} / C_i$ για $i=1,2$.

(iii) Το κλάσμα του μη ενυδατωμένου κλίνκερ στην περίπτωση του CEM I υπολογίζεται από την σχέση R_1/R_2 και βρίσκεται ίσο 0.95.

(iv) Ως αποτέλεσμα 5% του κλίνκερ που περιέχεται στο CEM I δεν αντιδρά.

6 ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ

Στην παρούσα εργασία αναλύθηκαν τα έως τώρα αποτελέσματα της μελέτης της θερμότητας ενυδάτωσης τσιμέντων παραγόμενων σύμφωνα με το ισχύον πρότυπο ΕΛΟΤ EN 197-1. Για την ποικιλία των τύπων τσιμέντου που μελετήθηκε οι τιμές της θερμότητας ενυδάτωσης συσχέτιστηκαν με τον χρόνο συντήρησης με το μαθηματικό πρότυπο κινητικής Avrami.

Η εφαρμογή του επαληθεύει ότι στα τσιμέντα CEM II A-L 42.5 R, ο ασβεστόλιθος επιταχύνει την ενυδάτωση του κλίνκερ στα αρχικά στάδια σε σχέση με τις τιμές που λαμβάνονται από την ενυδάτωση του CEM I 52.5 N. Με τον τρόπο αυτό κάποιο ποσοστό κλίνκερ το οποίο στην περίπτωση του CEM I 52.5 N δείχνει να μένει ανενεργό, στην περίπτωση του σύνθετου τσιμέντου αντιδρά. Τα τσιμέντα που έχουν ποζολάνη σε σημαντικό ποσοστό όπως το CEM II B-M (P-L) 32.5, CEM II B-P 32.5, αν και εμφανίζουν βραδύτερους αρχικούς ρυθμούς από τα τσιμέντα που αναφέρθηκαν προηγούμενα στη συνέχεια οι λόγοι των θερμοτήτων ενυδάτωσης των συνθέτων τσιμέντων προς τις αντίστοιχες του I 52.5, υπερτερούν των λόγων των κλίνκερ των αντίστοιχων τσιμέντων μετά ορισμένο χρονικό διάστημα. Αυτό οφείλεται στο γεγονός ότι ο μεν ασβεστόλιθος υποβοηθά την πληρέστερη ενυδάτωση του κλίνκερ, ή δε ποζολάνη αναπτύσσει επιπλέον υδραυλικές ενώσεις με την παραγόμενη υδράσβεστο. Παρατηρείται επομένως μια συνέργεια μεταξύ των δύο υλικών.

Με βάση το κινητικό πρότυπο που αναπτύχθηκε, για δεδομένο τύπο τσιμέντου από τους μελετηθέντες και ποιότητα κλίνκερ, είναι δυνατή εκτίμηση της εκλυόμενης θερμότητας σε συγκεκριμένο χρόνο. Μια παραπέρα μελέτη της διεργασίας περιλαμβάνει τα εξής στάδια:

- Μελέτη και άλλων πρώτων υλών οι οποίες χρησιμοποιούνται ως συστατικά του τσιμέντου
- Αποτελέσματα σε πλέον μακρό χρονικό ορίζοντα, πέραν των 500 ημερών που έως τώρα μελετήθηκαν, τα οποία θα εξαχθούν από τα δείγματα που ήδη συντηρούνται.

- Μελέτη της συμπεριφοράς ως προς την ενυδάτωση χονδρόκοκκων τσιμέντων, ώστε να μελετηθεί σε βάθος η επίδραση της κοκκομετρίας του τσιμέντου στην εκλυόμενη θερμότητα.

7 ΕΥΧΑΡΙΣΤΙΕΣ

Αυτή η εργασία χρηματοδοτήθηκε κατά 75% από το ΕΠΕΑΕΚ «Αρχιμήδης» και κατά 25% από το Ελληνικό Δημόσιο. Οι συγγραφείς ευχαριστούν τη βιομηχανία τσιμέντου ΧΑΛΥΨ ΔΟΜΙΚΑ ΥΛΙΚΑ Α.Ε. για την παροχή δειγμάτων τσιμέντου.

8 ΑΝΑΦΟΡΕΣ

- Aloia L.D., Ghanvillard G. 2002. Determining the apparent activation energy of concrete Ea – numerical simulations of the heat of hydration of cement. *Cement and Concrete Research*, 32: 1277-1289.
- Bentz, D. P., Conway, J. T. 2001. Computer modelling of the replacement of coarse cement particles by inert fillers in low w/c ratio concretes, *Cem. Concr. Res.*, 31: 503-506.
- Bonavetti, V., Donza, H., Menendez, G., Cabrera, O., Irassar, E.F. 2003. Limestone filler cement in a low w/c concrete: A rational use of energy, *Cem. Concr. Res.* 33 (6): 865-871
- Dabic, P., Krstulovic, R., Rusic, D. 2000. A new approach in mathematical modelling of cement hydration development, *Cem. Concr. Res.* 30 (7): 1017-1021.
- Escalante, J.J., Gomez, L.Y., Johal, K.K., Mendoza, G., Mancha, H., Mendez, J. 2001. Reactivity of blast-furnace slag in Portland cement blend hydrated under different conditions, *Cem. Concr. Res.* 31 (10): 1403-1409.
- Fu, X., Wang, Z., Tao, W., Yang, C., Hou, W., Dong, Y., Wu, X. 2002. Studies of blended cement with a large amount of fly ash, *Cem. Concr. Res.* 32 (7): 1153-1159.
- Kakali, G., Tsivilis, S. Aggeli, E., Batis M. 2000. Hydration products of C₃A, C₃S and Portland cement in the presence of CaCO₃, *Cem. Concr. Res.* 30 (7): 1073-1077.
- Krstulovic, R., Dabic, P., 2000. A conceptual model of the cement hydration process, *Cem. Concr. Res.* 30 (5): 693-698.
- Preece, S.J., Billingham, J., King, A.C. 2001. On the initial stages of cement hydration, *Journal of Engineering Mathematics* 40 (1): 43-58.
- Τσαματσούλης Δ.Χ. 2003. Υπολογισμός Σύνθεσης Τσιμέντου και Ανάλυση Αβεβαιότητας. *14ο Συνέδριο Σκυροδέματος*, Κώς, Τόμος Β: 263-270.