

Μελέτη ρεολογικών χαρακτηριστικών και ιδιοτήτων παστών, κονιαμάτων και σκυροδέματος με ρευστοποιητές πολυκαρβοξυλικής και λιγνοσουλφονικής βάσης

Μαρία Δουρίδα

Πολιτικός Μηχανικός MSc, mary_dour@hotmail.com

Αριστείδης Ασπρογέρακας

Δρ. Χημικός Μηχανικός, ΚΕΔΕ, asprogerakas@hotmail.com

Ευστράτιος Μπαδογιάννης

Επ. Καθηγ. ΣΠΜ ΕΜΠ, badstrat@central.ntua.gr

1. Εισαγωγή

Το σκυρόδεμα είναι ένα τεχνητό δομικό υλικό, που παρασκευάζεται με την ανάμιξη τσιμέντου, χονδρόκοκκων και λεπτόκοκκων αδρανών και νερού, το οποίο στερεοποιείται με τη χημική ένωση του νερού με το τσιμέντο (ενυδάτωση), εγκιβωτίζοντας στη μάζα του τα αδρανή υλικά.

Στον όρο αδρανή περιλαμβάνονται γενικά ή άμμος, το γαρμπίλι και τα σκύρα (χαλίκια). Εκτός αυτών, το νέο Ευρωπαϊκό πρότυπο (EN 206) προβλέπει την προσθήκη και άλλων συστατικών (βελτιωτικά πρόσθετα - admixtures και πρόσθετα συστατικά - additions), τα οποία τροποποιούν συγκεκριμένες ιδιότητες του σκυροδέματος [1,2,3].

Το σκυρόδεμα χρησιμοποιείται με ένα εκτεταμένο εύρος κατηγορίας αντοχών για να καλύψει τις διαφορετικές απαιτήσεις των κατασκευαστικών έργων. Η προδιαγραφή των ιδιοτήτων του σκυροδέματος εξαρτάται από το είδος της κατασκευής, το περιβάλλον στο οποίο θα εκτεθεί και την ειδική χρήση που πιθανώς θα έχει.

Η υψηλή αντοχή και η ανθεκτικότητά του σκυροδέματος, καθώς επίσης το χαμηλό του κόστος και η μεγάλη και άμεση διαθεσιμότητα των συστατικών του, το καθιστούν το πιο διαδεδομένο δομικό υλικό παγκοσμίως, με παραγωγή που φτάνει περίπου τους 1,7·10⁹ τόνους το χρόνο [1].

Όπως αναφέρθηκε, στο σκυρόδεμα προστίθενται χημικά ή βελτιωτικά πρόσμικτα. Τα υλικά αυτά προστίθενται σε μικρές ποσότητες σε σχέση με τη μάζα του τσιμέντου, κατά τη διάρκεια της ανάμιξης του σκυροδέματος, με σκοπό την τροποποίηση των ιδιοτήτων κυρίως του νωπού αλλά και του σκληρυμένου σκυροδέματος. Βάσει τη κυρίας δράσης τους, τα πρόσμικτα κατατάσσονται σε ρευστοποιητικά, αερακτικά, επιβραδυντικά, επιταχυντικά, στεγανωτικά κ.λ.π [1, 4].

Οι ρευστοποιητές είναι τα πιο διαδεδομένα πρόσμικτα μείωσης νερού της σύνθεσης σκυροδέματος, η μείωση του οποίου έχει ως τεχνολογικό στόχο την επίτευξη επιθυμητών ιδιοτήτων. Σύμφωνα με το πρότυπο ASTM C494, μπορούν να ταξινομηθούν στα χαμηλής δραστηριότητας ή κανονικά πρόσμικτα (WRA) τα οποία παρουσιάζουν ικανότητα μείωσης νερού 5% και πάνω, και στα υψηλής δραστηριότητας πρόσμικτα (HRWRA) στα οποία η ικανότητα μείωσης νερού κυμαίνεται ανάμεσα σε ποσοστά 12 με 30%. Τα υψηλής δραστηριότητας πρόσμικτα συνήθως αναφέρονται ως υπερρευστοποιητές (SPS).

Από πλευράς σύνθεσης και με βάση το κύριο συστατικό, υπάρχουν τέσσερις μεγάλες κατηγορίες υπερρυστοποιητών: σουλφονιωμένα συμπκνώματα μελαμίνης-φορμαλδεΐδης (SMF), σουλφονιωμένα συμπκνώματα ναφθαλίνης- φορμαλδεΐδης (SNF), τροποποιημένοι λιγνοσουλφονικοί ρυστοποιητές (MLS) και υπερρυστοποιητές με βάση πολυκαρβοξυλικού εστέρα (PCE) [5-9].

Υπάρχουν τρεις βασικοί μηχανισμοί δράσης που εξηγούν την ικανότητα μείωσης νερού που παρουσιάζουν οι υπερρυστοποιητές. Πρόκειται για την ηλεκτροστατική άπωση, τη στερεοχημική παρεμπόδιση και τη συνάφεια στερεού-υγρού. Τα λεπτά σωματίδια, όπως οι κόκκοι του τσιμέντου έχουν την τάση να συσσωματώνονται όταν αναμειγνύονται με νερό. Όταν συσσωματώνονται, μια ορισμένη ποσότητα νερού συχνά παγιδεύεται μέσα στα συσσωματώματα που έχουν δημιουργηθεί με αποτέλεσμα τη μείωση του διαθέσιμου νερού για την εργασιμότητα και την ενυδάτωση του τσιμέντου. Η παρουσία των υπερρυστοποιητών αποτρέπει την κροκίδωση των σωματιδίων του τσιμέντου. Τα χημικά αυτά πρόσμικτα όταν έρθουν σε επαφή με τα σωματίδια τσιμέντου απορροφώνται από αυτά, τα φορτίζουν αρνητικά και προκαλούν τη μεταξύ τους απόθεση. Με τη διάσπαση των συσσωματωμάτων τσιμέντου, το παγιδευμένο νερό απελευθερώνεται και είναι πλέον διαθέσιμο για τη ρυστότητα του μίγματος και την ενυδάτωση του τσιμέντου. Με αυτόν τον τρόπο, αυξάνεται επίσης η συνολική ενεργή επιφάνεια των σωματιδίων του τσιμέντου, που εκτίθεται στη διαδικασία της ενυδάτωσης [10,6].

Σκοπός της παρούσας εργασίας αποτέλεσε η μελέτη της ρεολογικής συμπεριφοράς παστών τσιμέντου, κονιαμάτων και σκυροδέματος με ρυστοποιητές πολυκαρβοξυλικής (PCE) και λιγνοσουλφονικής βάσης (LS). Διερευνήθηκε επίσης, η επίδραση των ρυστοποιητών στις μηχανικές ιδιότητες κονιαμάτων και σκυροδέματος καθώς και στο πορώδες σκληρυμένου σκυροδέματος.

2. Πειραματικό Μέρος

2.1 Υλικά και Συνθέσεις

Στα πλαίσια των πειραματικών μετρήσεων, παρασκευάστηκαν συνολικά εννέα (9) διαφορετικές συνθέσεις πάστας τσιμέντου, εννέα (9) συνθέσεις κονιαμάτων και εννέα (9) συνθέσεις σκυροδέματος. Σε όλες τις συνθέσεις πάστας τσιμέντου, κονιαμάτων και σκυροδέματος χρησιμοποιήθηκε τσιμέντο CEM I 52.5. Τα αδρανή που χρησιμοποιήθηκαν για την παρασκευή του σκυροδέματος, ήταν άμμος (0-4 mm), χαλίκι (4-8 mm) και γαρμπίλι (8-16 mm).

Χρησιμοποιήθηκαν οι εμπορικοί υπερρυστοποιητές Sika Viscocrete και Glenium C347. Πρόκειται για υπερρυστοποιητές βασισμένους σε πολυμερή πολυκαρβοξυλικού αιθέρα (PCE). Χρησιμοποιήθηκαν επίσης και πειραματικοί υπερρυστοποιητές. Πιο συγκεκριμένα χρησιμοποιήθηκε ο ρυστοποιητής D 50 που έχει πολυκαρβοξυλική βάση, οι FLC 35 και FLC 400 που έχουν λιγνοσουλφονική βάση και οι RTC 1, RTC 15 και HR 50 που έχουν και επιβραδυντική δράση. Για τις ανάγκες της παρούσας εργασίας οι υπερρυστοποιητές κωδικοποιούνται σύμφωνα με τον Πίνακα 1.

Πίνακας 1: Κωδικοποίηση ρυστοποιητών

Είδος	Glenium	RTC 15	RTC 1	FLC 35	FLC400	HR 50	D 50	Viscocrete
Κωδικός	P1	P2	P3	P4	P5	P6	P7	P8

Σύνθεση παστών: Παρασκευάστηκαν εννέα (9) συνθέσεις πάστας τσιμέντου και συγκεκριμένα μια (1) σύνθεση αναφοράς χωρίς κανένα τύπο υπερρυστοποιητή (P0) και οχτώ (8) συνθέσεις με τους

υπερρυστοποιητές, μια για κάθε υπερρυστοποιητή. Οι ποσότητες των υλικών που χρησιμοποιήθηκαν για τη σύνθεση των δοκιμών δίνεται στον Πίνακα 2.

Πίνακας 2: Σύσταση συνθέσεων παστών τσιμέντου

Υλικά	P0	P1	P2	P3	P4	P5	P6	P7	P8
Τσιμέντο (g)	500	500	500	500	500	500	500	500	500
Λόγος w/c	0.51	0.51	0.51	0.51	0.51	0.51	0.51	0.51	0.51
Υπερρυστοποιητής (g)	-	1.2	12.5	17.5	12.5	10.0	5.5	0.8	1.0
Υπερρυστοποιητής (%)*	-	0.24	2.50	3.50	2.50	2.00	1.10	0.16	0.20

* % κ.β. της ποσότητας τσιμέντου

Η διαδικασία ανάμιξης ήταν η ακόλουθη: μέσα στον αναδευτήρα τοποθετήθηκε αρχικά η ποσότητα του νερού μαζί με το ρυστοποιητή, έπειτα προστέθηκε το τσιμέντο και όλα μαζί αναδεύτηκαν για 90 sec. Στη συνέχεια το μίγμα παρέμεινε σε ηρεμία για 1 min και τέλος ακολούθησε ανάδευση για 90 sec. Η επιλογή των ποσοτήτων των ρυστοποιητών που χρησιμοποιήθηκαν, έγινε κατόπιν πλήθους δοκιμών που είχαν ως στόχο την επίτευξη εξάπλωσης παστών τσιμέντου, 26 ± 0.5 cm.

Σύνθεση κονιαμάτων: Παρασκευάστηκαν εννέα (9) συνθέσεις κονιαμάτων και συγκεκριμένα μια (1) σύνθεση αναφοράς χωρίς κανένα τύπο υπερρυστοποιητή (M0) και οχτώ (8) συνθέσεις με τους ρυστοποιητές, μια για κάθε ρυστοποιητή. Το ποσοστό προσθήκης των ρυστοποιητών διατηρήθηκε στα επίπεδα των παστών. Στον Πίνακα 3, δίνεται η σύσταση των συνθέσεων που πραγματοποιήθηκαν.

Πίνακας 3: Σύσταση συνθέσεων κονιαμάτων τσιμέντου

Υλικά	M0	M1 0.24	M2 2.50	M3 3.50	M4 2.50	M5 2.00	M6 1.10	M7 0.16	M8 0.20
Τσιμέντο (g)	450	450	450	450	450	450	450	450	450
Άμμος (g)	1350	1350	1350	1350	1350	1350	1350	1350	1350
Λόγος w/c	0.51	0.51	0.51	0.51	0.51	0.51	0.51	0.51	0.51
Συνολικό νερό (g)	256.5	256.5	256.5	256.5	256.5	256.5	256.5	256.5	256.5
Υπερρυστοποιητής (g)	-	1.08	11.25	15.75	11.25	9.00	4.95	0.72	0.90

Η ανάδευση των υλικών, η συμπύκνωση και η συντήρηση των δοκιμών έγινε σύμφωνα με το EN 196-1. Στο σημείο αυτό θα πρέπει να τονιστεί πως αντί της πρότυπης αργιλοπυριτικής άμμου χρησιμοποιήθηκε ασβεστολιθική. Η κοκκομετρική διαβάθμιση της ασβεστολιθικής άμμου ήταν μέσα στα όρια που θέτει το EN 196-1. Λαμβάνοντας υπόψη την απορροφητικότητα της ασβεστολιθικής άμμου, η ποσότητα του προστιθέμενου νερού αυξήθηκε (ποσότητα νερού 256.5 g αντί για 225 g που ορίζει το πρότυπο). Για κάθε σύνθεση παρασκευάστηκαν 6 πρισματικά δοκίμια διαστάσεων 40·40·160 (mm).

Σύνθεση σκυροδεμάτων: Παρασκευάστηκαν εννέα (9) συνθέσεις σκυροδέματος και συγκεκριμένα μια (1) σύνθεση αναφοράς χωρίς κανένα τύπο ρυστοποιητή (C0) και οχτώ (8) συνθέσεις με τους

υπερρευστοποιητές, σε κατάλληλα ποσοστά προσθήκης, προκειμένου να επιτευχθεί επί τω πλείστον κάθιση κατηγορίας S3. Οι σκυροδετήσεις ήταν των 10 l εκάστη με σταθερό λόγο νερού προς τσιμέντο και ποσότητα αδρανών. Στον Πίνακα 4, αναγράφονται αναλυτικά οι συνθέσεις που πραγματοποιήθηκαν.

Πίνακας 4: Σύσταση συνθέσεων σκυροδέματος

Υλικά	C0	C1 0.31	C2 0.83	C3 4.55	C4 2.50	C5 1.00	C6 1.43	C7 0.21	C8 0.26
Τσιμέντο (g)	3.60	3.60	3.60	3.60	3.60	3.60	3.60	3.60	3.60
Άμμος (g)	9.79	9.79	9.79	9.79	9.79	9.79	9.79	9.79	9.79
Χαλίκι (g)	3.56	3.56	3.56	3.56	3.56	3.56	3.56	3.56	3.56
Γαρπίλι (g)	4.45	4.45	4.45	4.45	4.45	4.45	4.45	4.45	4.45
Λόγος w/c	0.50	0.50	0.50	0.50	0.50	0.50	0.50	0.50	0.50
Συνολικό νερό (g)	2.00	2.00	2.00	2.00	2.00	2.00	2.00	2.00	2.00
Υπερρευστοποιητής (g)	-	1.12	3.00	16.38	11.7	3.60	5.15	0.75	0.94

Για κάθε σύνθεση παρασκευάστηκαν 6 κυβικά δοκίμια ακμής 100 mm. Στη συνέχεια, για να χαρακτηριστεί η εργασιμότητα του σκυροδέματος πραγματοποιήθηκε η δοκιμή κάθισης σε κάθε σύνθεση έτσι όπως ορίζει το πρότυπο ΕΛΟΤ/EN 12350-2. Εκτός της δοκιμής κάθισης, μετρήθηκε ο περιεχόμενος αέρας που εγκλωβίζεται κατά την ανάμιξη, στον όγκο του νωπού σκυροδέματος. Ο προσδιορισμός του περιεχόμενου κενού αέρα έγινε σύμφωνα με το πρότυπο EN 12350-7, βάσει της μεθόδου εξισορρόπησης της πίεσης. Επίσης για κάθε σύνθεση προσδιορίστηκε και η πυκνότητα του νωπού σκυροδέματος.

2.2 Πειραματικές Μετρήσεις

Οι δοκιμές που πραγματοποιήθηκαν αφορούσαν αρχικά στις πάστες, έπειτα στα κονιάματα και τέλος στο σκυρόδεμα.

2.2.1 Δοκιμή κάθισης: Για τον προσδιορισμό της ρευστότητας της πάστας τσιμέντου, προσδιορίστηκε η τιμή εξάπλωσης – κάθισης (mini slump test) σύμφωνα με το πρότυπο EN 1015-3. Η εν λόγω δοκιμή διεξήχθη ως εξής: αρχικά, προσδιορίστηκε ο λόγος νερού προς τσιμέντο (w/c) της πάστας χωρίς την προσθήκη ρευστοποιητή ώστε να επιτευχθεί εξάπλωση της τάξης των 18 ± 0.5 cm. Σε αυτή την αναλογία w/c, προσδιορίστηκαν τα ποσοστά των υπερρευστοποιητών που απαιτούνται για να επιτευχθεί εξάπλωση της τάξης των 26 ± 0.5 cm.

Στη δοκιμή που ακολούθησε, μελετήθηκε η επίδραση του χρόνου στην τιμή της κάθισης που είχε επιτευχθεί από την προηγούμενη δοκιμή. Για τη χρονικά εξαρτώμενη (time-dependent) συμπεριφορά ροής της πάστας, 500 g τσιμέντου αναμίχθηκαν με 255 g νερού και το ρευστοποιητή (που δίνει την εξάπλωση των 26 ± 0.5 cm) όπως περιγράφει το EN 1015-3. Μετά από κάθε μέτρηση, η πάστα μεταφερόταν πίσω στον αναδευτήρα για 30 min και καλυπτόταν με μια υγρή πετσέτα για να αποφευχθεί η εξάτμιση του νερού ανάμιξης. Πριν από κάθε μέτρηση, η πάστα αναδευόταν και πάλι για 2 min. Έγιναν 5 μετρήσεις κάθισης με συνολική διάρκεια 120 min.

Τέλος, μελετήθηκε η επίδραση της μεθύτερης προσθήκης (delayed addition) ρευστοποιητή, δηλαδή η επίδραση της χρονικής στιγμής προσθήκης στην τιμή της εξάπλωσης. Στη δοκιμή αυτή, 500 g τσιμέντου αναμίχθηκαν με 255 g για 90 s, έμειναν σε ηρεμία για 30 sec, προστέθηκε ο ρευστοποιητής, το μίγμα έμεινε χωρίς ανάδευση για 30 s και τέλος αναδευτήκαν για 90 s και τοποθετήθηκαν στον κώνο Vicat.

2.2.2 Δοκιμή προσδιορισμού χρόνου πήξης: Ο προσδιορισμός του χρόνου πήξης έγινε με βάση το πρότυπο EN 196-3 με συσκευή Vicat για όλους τους τύπους ρευστοποιητών. Μελετήθηκε η επίδραση του ποσοστού των ρευστοποιητών στην τιμή του χρόνου πήξης. Τα ποσοστά ρευστοποιητών που χρησιμοποιήθηκαν στην εν λόγω δοκιμή είναι τα ελάχιστα ποσοστά 0.2% κ.β. και 2% κ.β. όπως αυτά αναφέρονται στον Πίνακα 5. Η ομαδοποίηση προέκυψε με βάση τη ρεολογική συμπεριφορά των παστών στις δοκιμές κάθισης που προηγήθηκαν, και χρησιμοποιήθηκε και στη διεξαγωγή της δοκιμής του διαχωρισμού.

Πίνακας 5: Ποσοστά περιεκτικότητας ρευστοποιητή (% κ.β. τσιμέντου)

Κωδικός	Ελάχιστο ποσοστό ρευστοποιητή	Μέγιστο ποσοστό ρευστοποιητή
P1	0.2	2.0
P6	0.2	2.0
P7	0.2	2.0
P8	0.2	2.0
P2	2.0	4.0
P3	2.0	4.0
P4	2.0	4.0
P5	2.0	4.0

2.2.3 Δοκιμή προσδιορισμού διαχωρισμού παστών τσιμέντου: Στην ακόλουθη δοκιμή μελετήθηκε η επίδραση του ποσοστού του ρευστοποιητή στο ποσοστό του διαχωρισμού. Για τη μελέτη του ποσοστού (%) διαχωρισμού το δείγμα παρασκευάστηκε με την ίδια διαδικασία της δοκιμής χρόνου πήξης και με τα μέγιστα ποσοστά ρευστοποιητών δηλαδή 2.0% κ.β. και 4.0% κ.β. (Πίνακας 5). Ύστερα τοποθετήθηκε σε 2 ογκομετρικούς σωλήνες των 100 ml και μετά από 1.30 h μετρήθηκε ο διαχωρισμός που είχε σημειωθεί. Ο μέσος όρος των δυο μετρήσεων αποτελεί το τελικό ποσοστό.

2.2.4 Δοκιμή θλίψης σε μονοαξονική ανεμπόδιση θλίψη: Ο προσδιορισμός αντοχής σε θλίψη των τσιμεντοκονιαμάτων έγινε με βάση το πρότυπο EN 196-1 σε μηχανή Matest, Cyber-plus Evolution μέγιστου θλιπτικού φορτίου 250 kN. Η αντίστοιχη δοκιμή σε κυβικά δοκίμια σκυροδέματος έγινε σύμφωνα με το EN 12390-3 με τη χρήση διάταξης μονοαξονικής φόρτισης Wykynham Farrance, μέγιστου θλιπτικού φορτίου 2500 kN, η οποία φέρει μονάδα ελέγχου της Matest Cyber-plus Evolution.

2.2.5 Δοκιμή προσδιορισμού τριχοειδούς απορρόφησης: Ο συντελεστής τριχοειδούς απορρόφησης προσδιορίστηκε για τις συνθέσεις C0, C1 0.31, C8 0.26, C5 1.00, C2 0.83, C7 0.21 και C8 0.26 με σκοπό της μελέτης της επίδρασης του ποσοστού ρευστοποιητή. Χρησιμοποιήθηκαν κυβικά δοκίμια σκυροδέματος, ακμής 100 mm, τα οποία αφού απομακρύνθηκαν από τη δεξαμενή νερού που συντηρούνταν, στη συνέχεια ξηράθηκαν σε φούρνο στους 91°C μέχρι να σταθεροποιηθεί το βάρος τους (διαφορά δύο διαδοχικών μετρήσεων βάρους σε 24±2 h, <0.1%). Η διαδικασία ξήρανσης των δοκιμίων διήρκησε από 6 έως 8 ημέρες. Η δοκιμή της τριχοειδούς απορρόφησης έγινε με την καταγραφή της αύξησης του βάρους του δοκιμίου, σε συνάρτηση με το χρόνο από την αρχική επαφή του δοκιμίου με το νερό.

Κατά την εκτέλεση της δοκιμής αυτής προσδιορίστηκε η υδατοαπορροφητικότητα των δοκιμίων μέσω μετρήσεων του ρυθμού απορρόφησης του νερού. Η απορρόφηση του νερού αποδίδεται στους τριχοειδείς πόρους που υπάρχουν στο υπό εξέταση δοκίμιο.

Ισχύει η σχέση:

$$i = S \cdot t^{0.5} + i_0 \quad [1]$$

όπου με i συμβολίζεται η συνολική αύξηση μάζας δοκιμίου ανά μονάδα επιφάνειας προσρόφησης (g/mm^2), με i_0 η αρχική του απορρόφηση, με t συμβολίζεται ο χρόνος (min) και με S συμβολίζεται η υδατοαπορροφητικότητα (sorptivity) ($\text{mm}/\text{min}^{0.5}$).

Η παραπάνω σχέση δείχνει, ότι η απορρόφηση του νερού ανά μονάδα επιφάνειας απορρόφησης είναι ανάλογη της τετραγωνικής ρίζας του χρόνου απορρόφησης. Επομένως το S προσδιορίζεται από την κλίση της συνάρτησης $i=f(t^{0.5})$ με τη χρήση γραμμικής παλινδρόμησης.

2.2.6 Δοκιμή προσδιορισμού ανοιχτού πορώδους: Για τον υπολογισμό του πορώδους χρησιμοποιήθηκαν τα ίδια δοκίμια με αυτά της τριχοειδούς απορρόφησης. Το ανοικτό πορώδες (Open Porosity-OP) προκύπτει από το λόγο της διαφοράς του βάρους του κορεσμένου δοκιμίου από το βάρος του δοκιμίου μετά την ξήρανση του, προς τη διαφορά του βάρους του κορεσμένου δοκιμίου από το βάρος του κορεσμένου δοκιμίου υπό αιώρηση υπολογίστηκε σύμφωνα με τη σχέση:

$$OP \% = (\alpha - \beta) / (\alpha - \gamma) \cdot 100 \quad [2]$$

όπου: α = το βάρος του κορεσμένου δοκιμίου (g)

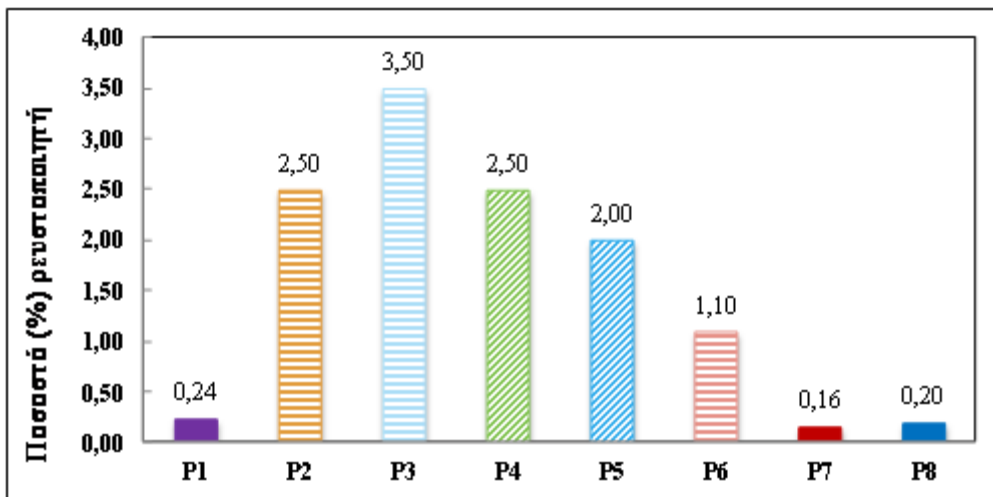
β = το βάρος του δοκιμίου μετά την ξήρασή του (g)

γ = το βάρος του κορεσμένου δοκιμίου υπό άνωση (g)

3. Αποτελέσματα και συζήτηση

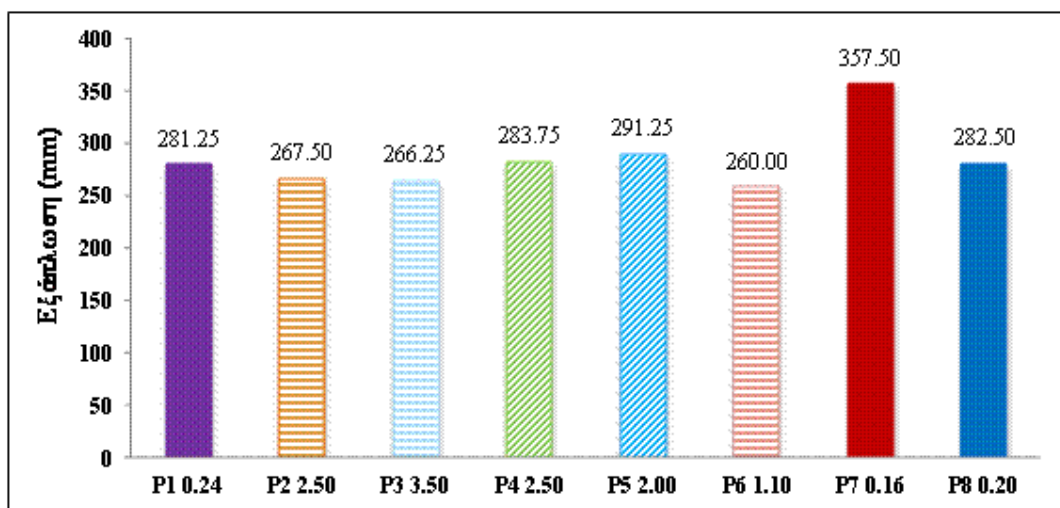
3.1. Πάστες τσιμέντου

Όπως αναφέρθηκε, κατά το πειραματικό μέρος αρχικά προσδιορίστηκε ο λόγος νερού προς τσιμέντο (w/c) της πάστας χωρίς την προσθήκη ρευστοποιητή ώστε να αποδώσει μια εξάπλωση της τάξης των 18 ± 0.5 cm. Για αυτή την αναλογία w/c , προσδιορίστηκαν τα ποσοστά των υπερευστοποιητών που απαιτούνται για να επιτευχθεί εξάπλωση της τάξης των 26 ± 0.5 cm. Στο Σχήμα 1 απεικονίζονται τα αποτελέσματα αυτής της δοκιμής. Είναι σαφής η διάκριση των υπερευστοποιητών από τους ρευστοποιητές, με βάση τη δραστηκότητά τους. Η προσθήκη των υπερευστοποιητών δεν ξεπερνά το 0,25% κ.β. τσιμέντου, ενώ για τους κοινούς ρευστοποιητές καταγράφεται κατανάλωση από 1.10 - 3.50 % κ.β. τσιμέντου.



Σχήμα 1 Ποσοστά ρευστοποιητών για την επίτευξη εξάπλωσης 26 ± 0.5 cm παστών τσιμέντου

Στη συνέχεια, καταγράφηκαν οι τιμές της εξάπλωσης με μεθύτερη προσθήκη (delayed addition) των ρευστοποιητών. Σε όλες τις περιπτώσεις παρατηρήθηκε αύξηση της τιμής της εξάπλωσης. Στο Σχήμα 2 δίνεται η μέση τιμή των δοκιμών εξάπλωσης για κάθε ρευστοποιητή.

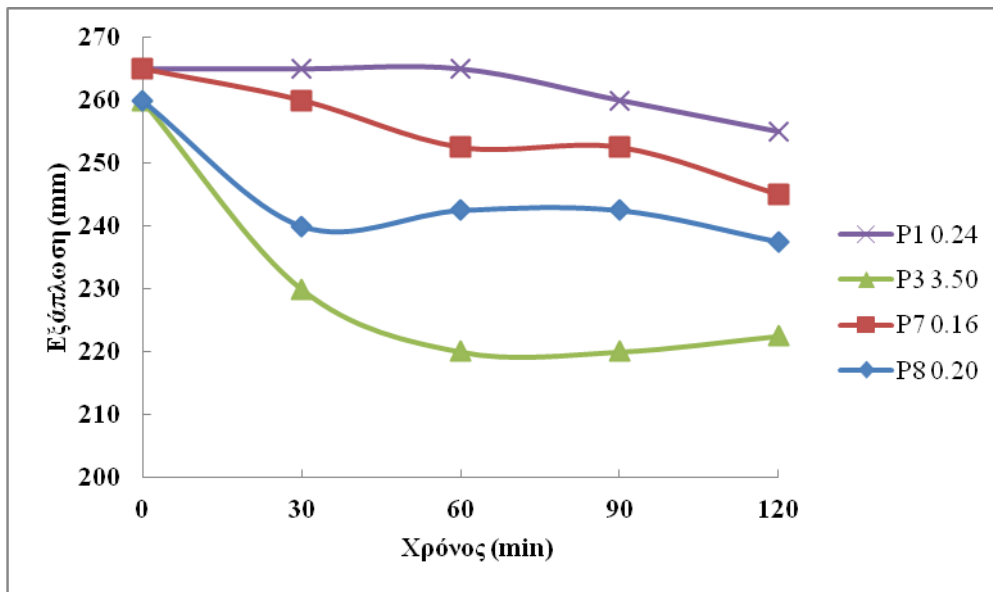


Σχήμα 2 Μέση τιμή δοκιμών εξάπλωσης, κατόπιν μεθύτερης προσθήκης ρευστοποιητή (delayed addition)

Στη δοκιμή της χρονικά εξαρτώμενης (time-dependent) εξάπλωσης, παρατηρήθηκε γενικά μία ομαλή μείωση της τιμής της εξάπλωσης με την πάροδο του χρόνου. Η ρεολογική συμπεριφορά όμως των παστών διαφοροποιήθηκε ανάλογα με τον τύπο του χρησιμοποιούμενου ρευστοποιητή. Στα Σχήματα 3 και 4 παρουσιάζεται η τιμή της εξάπλωσης σε συνάρτηση με το χρόνο. Με βάση τα αποτελέσματα διακρίνονται δύο βασικές ομάδες ρευστοποιητών:

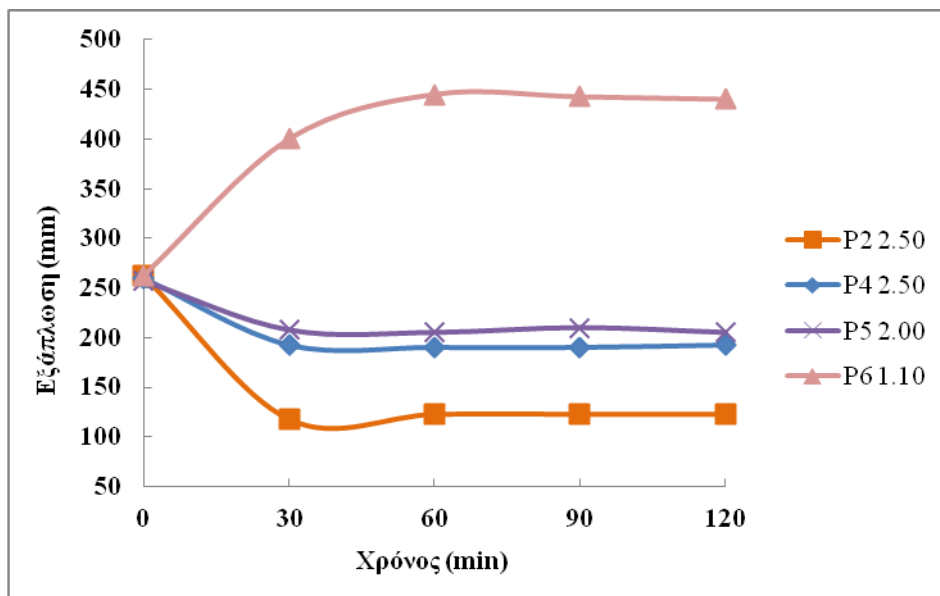
- Ρευστοποιητές για τους οποίους διατηρείται σταθερή η τιμή της ρευστότητας του μίγματος (P3) ή για τους οποίους σημειώνεται μικρή πτώση των τιμών της ρευστότητας του μίγματος (P1, P7 και P8), σημειώνοντας μείωση στην τιμή της κάθισης που δεν ξεπερνά το 10 % της αρχική της τιμής (Σχήμα 3)
- Ρευστοποιητές (P2, P4, P5), για τους οποίους σημειώνεται σημαντική μείωση της κάθισης, μεγαλύτερη από 10%. Αξίζει να επισημανθεί η συμπεριφορά του P6, για τον οποίο

καταγράφεται αύξηση της ρευστότητας η οποία όμως συνοδεύεται από διαχωρισμό φάσεων όπως αναφέρεται στην συνέχεια, γεγονός που τον καθιστά μη λειτουργικό.



Σχήμα 3 Μεταβολή εξάπλωσης με το χρόνο κατά τη δοκιμή της χρονικά εξαρτώμενης (time-dependent) εξάπλωσης

Μελετήθηκε επίσης η επίδραση του ποσοστού των ρευστοποιητών στην τιμή του χρόνου πήξης, για τα ελάχιστα ποσοστά ρευστοποιητών που χρησιμοποιήθηκαν σύμφωνα με τον Πίνακα 5 (0.2% κ.β. και 2% κ.β.). Σύμφωνα με τα αποτελέσματα, η πάστα P0 παρουσίασε το μικρότερο χρόνο πήξης καθώς πρόκειται για το αμιγές μίγμα (205 min). Οι PCE ρευστοποιητές P1, P6, P7 και P8 είχαν μικρή επίδραση στο χρόνο πήξης. Συγκεκριμένα η αρχή του χρόνου πήξης σημειώθηκε μετά από 265 min, 280 min, 280 min και 260 min αντίστοιχα. Αντίθετα, οι πάστες P2 και P3 σημείωσαν ταχεία πήξη και συγκεκριμένα μέσα στα πρώτα δέκα λεπτά. Τέλος, οι P4 και P5 είχαν μια εντελώς διαφορετική συμπεριφορά καθώς εμφάνισαν πολύ καθυστερημένη, μη λειτουργική πήξη. Σημειώνεται ότι μετά από 6 ώρες τα εν λόγω μείγματα δεν είχαν αρχίσει καν να παρουσιάζουν σημάδια πήξης.



Σχήμα 4 Μεταβολή εξάπλωσης με το χρόνο κατά τη δοκιμή της χρονικά εξαρτώμενης (time-dependent) εξάπλωσης

Όσον αφορά στον διαχωρισμό παστών τσιμέντου, παρατηρήθηκε μόνο στις πάστες P1, P6, P7 και P8. Το φαινόμενο ήταν εντονότερο στην πάστα P6, ασθενέστερο στις P7 και P8, και ακόμα πιο ασθενές στην P1. Οι P2 και P3 έπηξαν αμέσως μετά την τοποθέτησή τους στους ογκομετρικούς σωλήνες, ενώ οι P4 και P5 παρουσίασαν μόνο επιφανειακή πήξη. Πριν την τοποθέτηση των παστών στους ογκομετρικούς σωλήνες έγινε μέτρηση της εξάπλωσης τους. Οι πάστες P2 και P3 που έπηξαν αμέσως, όπως αναμενόταν είχαν και τη μικρότερη εξάπλωση. Η μεγαλύτερη εξάπλωση παρατηρήθηκε από την πάστα με ρευστοποιητή P6, η οποία όμως εμφάνισε και το μεγαλύτερο ποσοστό διαχωρισμού. Τα αποτελέσματα παρουσιάζονται στον Πίνακα 6.

Πίνακας 6 Εξάπλωση και ποσοστό διαχωρισμού παστών τσιμέντου

Κωδικός	Ρευστοποιητής (%)	Μέση Τιμή εξάπλωσης (mm)	Διαχωρισμός (%)
P1	2.0	230.0	0.50
P6	2.0	327.5	5.26
P7	2.0	80.0	1.37
P8	2.0	305.0	1.01
P2	4.0	90.0	πήξη
P3	4.0	80.0	πήξη
P4	4.0	100.0	επιφανειακή πήξη
P5	4.0	140.0	επιφανειακή πήξη

3.2 Κονιάματα

Τα αποτελέσματα της μέσης τιμής θλιπτικής αντοχής των πρισματικών δοκιμών των κονιαμάτων, σε ηλικία 2, 7 και 28 ημερών για κάθε σύνθεση δίνονται στον Πίνακα 7.

Πίνακας 7 Μέση θλιπτική αντοχή πρισματικών δοκιμών σε διάφορες ηλικίες

Δείγμα	Μέσος όρος θλιπτικής αντοχής (MPa/s)		
	2 ημέρες	7 ημέρες	28 ημέρες
M0	31,1	47,9	60,5
M1 0.24	31,9	49,9	64,7
M2 2.50	0	0	5,3
M3 3.50	16,9	47,4	60,8
M4 2.50	18,1	42,4	53,8
M5 2.00	19,8	38,7	49,5
M6 1.10	30,0	47,3	59,3
M7 0.16	27,4	43,5	54,7
M8 0.20	32,4	50,3	62,4

Όπως μπορεί κανείς να διακρίνει, μόνο η προσθήκη των εμπορικών PCE ρευστοποιητών P1, P8 αυξάνουν λίγο τη θλιπτική αντοχή των δοκιμών σε σχέση με το αμιγές δείγμα M0. Η προσθήκη του LS ρευστοποιητή P3 είχε ως αποτέλεσμα την καθυστερημένη ανάπτυξη αντοχής στις 2 ημέρες, η οποία όμως ανέκαμψε στις επόμενες ηλικίες. Η προσθήκη του P6 είχε σαν αποτέλεσμα περίπου ίδιες τιμές θλιπτικής αντοχής με το αμιγές δοκίμιο, ενώ η προσθήκη των P4, P5 (LS) και P7 (PCE) μείωσαν την αντοχή των δοκιμών. Τέλος, πολύ σημαντική ήταν η επίδραση του LS ρευστοποιητή P2, ο οποίος φαίνεται να ανέστειλε την ανάπτυξη θλιπτικής αντοχής. Στις 2 και 7 ημέρες δεν αναπτύχθηκε καθόλου θλιπτική αντοχή, ενώ ήταν εξαιρετικά μικρή στις 28 ημέρες.

3.3 Σκυροδέμα

Αμέσως μετά την ολοκλήρωση της παρασκευής του σκυροδέματος ελέγχθηκαν οι ιδιότητες του κατά τη νωπή του φάση. Οι ιδιότητες αυτές περιλαμβάνουν την κάθιση, την περιεκτικότητα σε αέρα και την πυκνότητα. Τα αποτελέσματα που προέκυψαν για κάθε σύνθεση παρουσιάζονται συγκεντρωτικά στον Πίνακα 8.

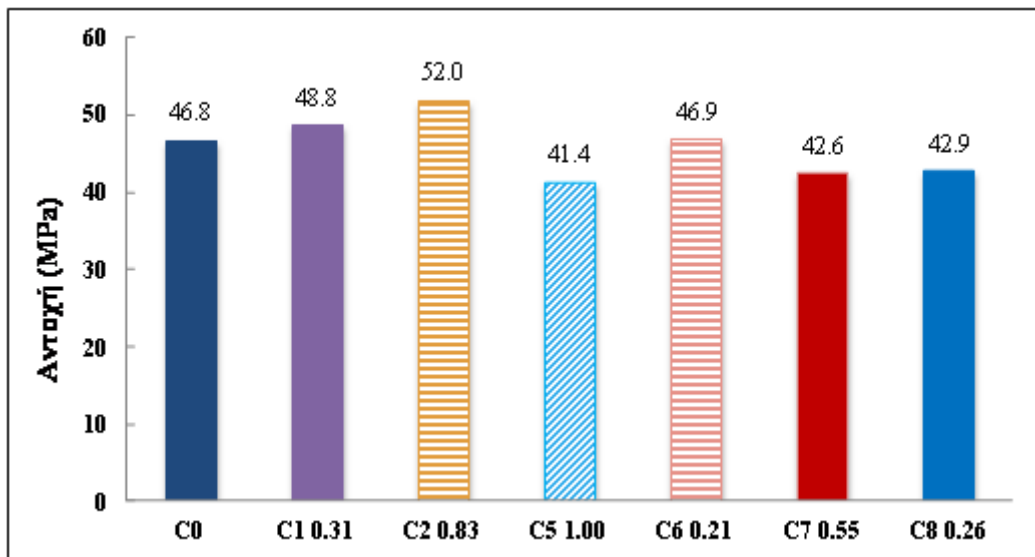
Πίνακας 8 Ιδιότητες νωπού σκυροδέματος όλων των συνθέσεων

	C0	C1 0.31	C2 3.25	C3 4.55	C4 3.25	C5 2.60	C6 0.21	C7 1.43	C8 0.26
Κάθιση (mm)	50	100	250	250	250	220	150	240	100
Περιεκτικότητα σε Αέρα (%)	2.00	1.35	3.60	4.60	3.70	2.80	-	11.50	1.10
Πυκνότητα (Kg/m³)	2394	2394	2345	2255	2258	2356	2344	2165	2402

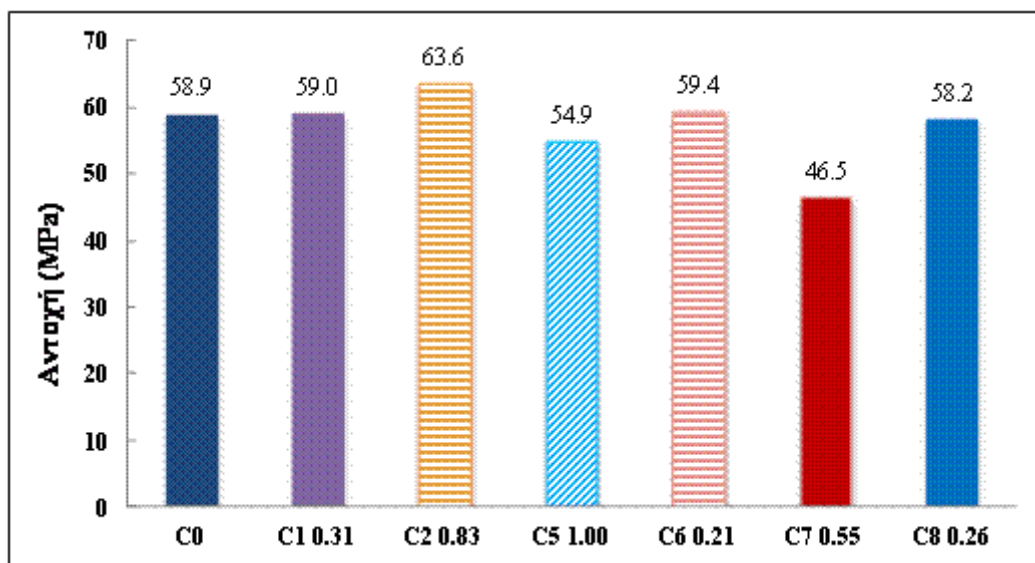
Έγινε προσπάθεια ώστε οι συνθέσεις να εμπίπτουν επί τω πλείστον στην ίδια κατηγορία κάθισης (S3: 100-150 mm). Σύμφωνα με τα αποτελέσματα, οι περισσότερες συνθέσεις εντάσσονται στην εν λόγω κατηγορία με εξαίρεση τη σύνθεση C0 (αναφοράς) που είχε τη μικρότερη κάθιση και ανήκει στην κατηγορία S2 (50-90 mm) και τις συνθέσεις C3 4.55 και C4 3.25, που παρουσίασαν πολύ μεγάλη κάθιση και εντάσσονται στην κατηγορία S5 (>220).

Όσον αφορά την περιεκτικότητα σε εγκλωβισμένο αέρα, οι συνθέσεις που παρασκευάστηκαν παρουσίασαν μεγάλο εύρος τιμών. Οι εμπορικοί PCE ρευστοποιητές P1 και P8 μείωσαν το ποσοστό εγκλωβισμένου αέρα. Ο PCE ρευστοποιητής P7 είχε τη χειρότερη επίδραση καθώς αύξησε κατακόρυφα το ποσοστό του εγκλωβισμένου αέρα. Τέλος, όλοι οι LS ρευστοποιητές αύξησαν το ποσοστό του αέρα. Αναφορικά με την πυκνότητα, όλες οι συνθέσεις παρουσίασαν τιμές της τάξης των 2300 Kg/m³.

Τα αποτελέσματα της μέσης τιμής θλιπτικής αντοχής των δοκιμών σκυροδέματος, σε ηλικία 7 και 28 ημερών για κάθε σύνθεση ίδιας κατηγορίας κάθισης S3 απεικονίζονται στο Σχήμα 5 και Σχήμα 6 αντίστοιχα.



Σχήμα 5 Μέση τιμή θλιπτικής αντοχής κυβικών δοκιμίων στις 7 ημέρες.



Σχήμα 6 Μέση τιμή θλιπτικής αντοχής κυβικών δοκιμίων στις 28 ημέρες.

Όπως φαίνεται, η μέση θλιπτική αντοχή επηρεάζεται από την προσθήκη των ρευστοποιητών. Η προσθήκη του LS ρευστοποιητή P4, επηρέασε αρνητικά τη θλιπτική αντοχή, με εντονότερη μείωση στις 7 ημέρες. Μειωμένες τιμές θλιπτικής αντοχής σε σχέση με τη σύνθεση αναφοράς παρουσίασαν επίσης και τα δοκίμια των συνθέσεων C5 1.00, C7 0.66 και C8 0.26. Αντιθέτως, τα δοκίμια C1 0.31, C2 0.83 και C6 0.21 είχαν αυξημένες τιμές σε σχέση με το αμιγές, με μεγαλύτερη αυτή του C2 0.83. Εκτελώντας τη δοκιμή προσδιορισμού τριχοειδούς απορρόφησης για κάθε δοκίμιο ξεχωριστά και εφαρμόζοντας τη σχέση προέκυψαν τα αποτελέσματα του Πίνακα 9.

Πίνακας 9 Αποτελέσματα δοκιμής τριχοειδούς απορρόφησης

Κωδικός	Τριχοειδής απορρόφηση S (mm/min ^{0.5})	% Μεταβολή S ως προς το αμιγές σκυρόδεμα	Συντελεστής γραμμικής συσχέτισης R ²
C0	0.195		0.99
C1 0.31	0.148	-23.98	0.99
C2 0.83	0.223	14.46	0.99
C4 3.25	0.163	-16.49	0.99
C6 0.21	0.175	-10.12	0.98
C7 0.55	0.117	-40.16	0.99
C8 0.26	0.144	-26.26	0.99

Με βάση τα αποτελέσματα συμπεραίνεται ότι η προσθήκη των ρευστοποιητών οδήγησε κυρίως σε μείωση του συντελεστή τριχοειδούς απορρόφησης. Η μεγαλύτερη μείωση παρατηρήθηκε στη σύνθεση C7 0.55, όπου το ποσοστό μείωσης έφτασε το 40.16% σε σχέση με το αμιγές σκυρόδεμα. Μοναδική εξαίρεση αποτέλεσε η σύνθεση C2 0.83, η οποία παρουσίασε αύξηση της τριχοειδούς απορρόφησης σε ποσοστό 14.46% σε σύγκριση με το αμιγές σκυρόδεμα.

Στον Πίνακα 10 παρουσιάζονται τα αποτελέσματα του ανοιχτού πορώδους ως μέση τιμή 2 μετρήσεων. Στην τελευταία στήλη του πίνακα δίνεται η μεταβολή του OP για κάθε σύνθεση ως προς το αμιγές σκυρόδεμα C0.

Πίνακας 10 Αποτελέσματα δοκιμής ανοιχτού πορώδους

Κωδικός Σύνθεσης	M.T. OP (%)	% Μεταβολή OP ως προς το αμιγές σκυρόδεμα
C0	15.05	-
C1 0.31	15.03	-0.13
C2 0.83	14.34	-11.36
C4 3.25	14.97	-0.53
C6 0.21	14.47	-10.51
C7 0.55	13.99	-7.06
C8 0.26	14.90	-1.00

Όπως φαίνεται και από τον Πίνακα 10, παρατηρήθηκε μείωση του ανοιχτού πορώδους σε όλες τις συνθέσεις σε σχέση με το αμιγές σκυρόδεμα. Η μικρότερη μείωση παρατηρήθηκε στη σύνθεση C1 0.31, ενώ η μεγαλύτερη σημειώθηκε στη σύνθεση C2 0.83.

4. Συμπεράσματα

Από την εργασία αυτή προέκυψαν τα ακόλουθα συμπεράσματα:

Τα ποσοστά προσθήκης ρευστοποιητών για να επιτευχθεί εξάπλωση 26 cm κυμάνθηκαν όπως ήταν αναμενόμενο σε χαμηλές τιμές για τους PCE ρευστοποιητές και σε δεκαπλάσιες τιμές για τους LS ρευστοποιητές. Στη δοκιμή της μεθυστερης προσθήκης, ευνοήθηκε κατά βάση η ρευστότητα των παστών με την προσθήκη των PCE ρευστοποιητών, ενώ από τους ρευστοποιητές λιγνοσουλφονικής

βάσης, καταγράφηκε αύξηση μόνο για τους P4 και P5. Στη χρονικά εξαρτώμενη εξάπλωση παρατηρήθηκε μία ομαλή μείωση της τιμής της, με την πάροδο του χρόνου. Οι πάστες με LS ρευστοποιητές παρουσίασαν μια μεγάλη πτώση εξάπλωσης στα πρώτα 30 min συγκριτικά με τις υπόλοιπες και στη συνέχεια δεν παρουσίασαν καμία αξιολογη μεταβολή. Εξαιρέση αποτέλεσε ο P6, ο οποίος ήταν ο μοναδικός που παρουσίασε σημαντική αύξηση της εξάπλωσης, προκαλώντας όμως διαχωρισμό φάσεων στο μίγμα.

Σχετικά με τον προσδιορισμό του χρόνου πήξης, οι PCE ρευστοποιητές είχαν μικρή επίδραση στο χρόνο πήξης. Όμως οι πάστες με LS ρευστοποιητές παρουσίασαν είτε καθυστερημένη πήξη, είτε άμεση πήξη.

Μικρές σχετικά τιμές διαχωρισμού (<5%) παρατηρήθηκαν στις πάστες με PCE ρευστοποιητές και μόνο ο P6 είχε μεγαλύτερη τάση για διαχωρισμό φάσεων

Σχετικά με τη θλιπτική αντοχή των δοκιμών κονιαμάτων, παρατηρήθηκε πως η προσθήκη των PCE ρευστοποιητών είχε γενικά θετική ή καμία επίδραση. Σε κάποιες περιπτώσεις ρευστοποιητών LS, μειώθηκε η αντοχή των δοκιμών.

Κατά την εφαρμογή τους στο σκυρόδεμα, όσον αφορά την περιεκτικότητα σε εγκλωβισμένο αέρα του νωπού σκυροδέματος, οι συνθέσεις που παρασκευάστηκαν παρουσίασαν μεγάλο εύρος τιμών. Οι PCE ρευστοποιητές μείωσαν το ποσοστό εγκλωβισμένου αέρα. Ο ρευστοποιητής P7 είχε τη χειρότερη επίδραση καθώς αύξησε κατακόρυφα το ποσοστό του εγκλωβισμένου αέρα. Γενικά οι LS ρευστοποιητές αύξησαν το ποσοστό του εγκλωβισμένου αέρα.

Η θλιπτική αντοχή του σκυροδέματος επηρεάστηκε από την προσθήκη των ρευστοποιητών, όπου η προσθήκη των PCE ρευστοποιητών δεν είχε αρνητική επίδραση, ενώ οι LS ρευστοποιητές μείωσαν ελαφρώς τις θλιπτικές αντοχές. Σημαντική, σχετικά, θετική επίδραση είχε ο P2 καθώς αύξησε τις αντοχές κατά 10% περίπου.

Η προσθήκη των ρευστοποιητών οδήγησε κυρίως σε μείωση του συντελεστή τριχοειδούς απορρόφησης. Η μεγαλύτερη μείωση παρατηρήθηκε στη σύνθεση με τον PCE ρευστοποιητή P7. Μοναδική εξαιρέση αποτέλεσε η σύνθεση με τον ρευστοποιητή P2 η οποία παρουσίασε αύξηση της τριχοειδούς απορρόφησης σε ποσοστό 14.46% σε σύγκριση με το αμιγές σκυρόδεμα.

Τέλος, παρατηρήθηκε μείωση του ανοικτού πορώδους σε όλες τις συνθέσεις σε σχέση με το αμιγές σκυρόδεμα σε ποσοστά από 0.13 έως 11.36 %. Η μικρότερη μείωση παρατηρήθηκε στη σύνθεση με τον εμπορικό ρευστοποιητή P1, ενώ η μεγαλύτερη σημειώθηκε στη σύνθεση με τον LS ρευστοποιητή P2.

Ευχαριστίες

Οι συγγραφείς θα ήθελαν να ευχαριστήσουν τη διεύθυνση και το προσωπικό του Κεντρικού Εργαστηρίου Δημοσίων Έργων (ΚΕΔΕ) για την τεχνική υποστήριξη κατά την πειραματική μελέτη των παστών και των κονιαμάτων τσιμέντου. Συγκεκριμένα, θερμές ευχαριστίες στον κ. Ν. Μαλακάτα, Διευθυντή του Τμήματος Τεχνικών Υλικών και Στοιχείων ΚΕΔΕ και στην κα Α. Τσάρου, Πολιτικό Μηχανικό ΤΕ, προσωπικό του Εργαστηρίου Τσιμέντου ΚΕΔΕ.

Βιβλιογραφία

- Τσίμας Σ., Τσιβιλής Σ., Επιστήμη και Τεχνολογία Τσιμέντου, Πανεπιστημιακές εκδόσεις Ε.Μ.Π., Αθήνα, 2011
- ΕΛΟΤ EN 197-1, Τσιμέντο – Μέρος 1: Σύνθεση, προδιαγραφές και κριτήρια συμμόρφωσης για τα κοινά τσιμέντα, ΕΛΟΤ, Αθήνα, 2000
- Κανονισμός Τεχνολογίας Σκυροδέματος, Υπουργική Απόφαση Δ14/191164/28.3.97, ΦΕΚ Β315/17.4.97, 1997
- ΕΛΟΤ EN 206-1, Concrete – Part 1: Specification, performance, production and conformity, CEN, Brussels, 2000
- Hewlett P. C. (1998), *Lea's Chemistry of Cement and Concrete*, 4th Edition. London: Arnold, 1053 p.
- Ramachandran V. S., Malhotra V. M., Jolicoeur C., and Spiratos N. (1998), *Superplasticizers: Properties and Applications in Concrete*. CANMET Publication MTL 97-14, CANMET, Ottawa, 404 p.
- Newman J. and Choo B. S. (2003), *Advanced Concrete Technology 1: Constituent Materials*. Butterworth-Heinemann, Elsevier, Ltd.
- Hanehara S. and Yamada K. (2007), *Rheology and Early Age Properties of Cement Systems – Part 1*. 12th International Congress on the Chemistry of Cement.
- Li C., Feng N., Wang D. and Huo Y. (2005), Preparation and characterization of comb-like polycarboxylic water-reducers and its function mechanism. *Journal of the Chinese Ceramic Society*, Vol. 33, No. 1, pp. 87-92.
- Law Chee Meng (2004), *Effect of water reducing admixtures on the resistance of concrete to chloride ion penetration*. Final Year Thesis, Department of Civil Engineering, National University of Singapore.