

ΠΟΛΥΤΕΧΝΕΙΟ ΚΡΗΤΗΣ

Σχολή Αρχιτεκτόνων Μηχανικών

**ΜΕΛΕΤΗ ΤΟΥ ΜΗΧΑΝΙΣΜΟΥ ΠΗΞΗΣ
ΚΟΝΙΑΜΑΤΩΝ ΤΥΠΟΥ ΑΣΒΕΣΤΗ –
ΦΥΣΙΚΗΣ ΠΟΖΟΛΑΝΗΣ**

Διδακτορική Διατριβή

Μαρίας Τζιότζιου

Χανιά 2013

Στην Εμμανουέλα, στον Αλέξανδρο και στον Βασίλη...

Συμβουλευτική Επιτροπή

Αναπληρώτρια Καθηγήτρια Παγώνα Μαραβελάκη (Επιβλέπουσα)

Ερευνητής Α' Ε.Κ.Ε.Φ.Ε. «ΔΗΜΟΚΡΙΤΟΣ» Βασίλειος Κυλίκογλου

Καθηγητής Νικόλαος Καλλίθρακας-Κόντος

Εξεταστική Επιτροπή

Αναπληρώτρια Καθηγήτρια Παγώνα Μαραβελάκη

Ερευνητής Α' Ε.Κ.Ε.Φ.Ε. «ΔΗΜΟΚΡΙΤΟΣ» Βασίλειος Κυλίκογλου

Καθηγητής Νικόλαος Καλλίθρακας-Κόντος

Καθηγητής Ιωάννης Γεντεκάκης

Ομότιμος Καθηγητής Μαρκόπουλος Θεόδωρος

Ομότιμος Καθηγητής Βασίλειος Περδικάσης

Επίκουρος Καθηγήτρια Μαρία Σταυρουλάκη

ΕΥΧΑΡΙΣΤΙΕΣ

Η παρούσα διδακτορική διατριβή πραγματοποιήθηκε στον Τομέα Επιστήμης Υλικών (πρώην Ινστιτούτο Επιστήμης Υλικών) του Ινστιτούτου Προηγμένων Υλικών, Φυσικοχημικών Διεργασιών, Νανοτεχνολογίας και Μικροσυστημάτων (Ι.Π.Υ.Φ.Δ.Ν.Μ.) του Ε.Κ.Ε.Φ.Ε. «Δημόκριτος», σε συνεργασία με το Γενικό Τμήμα και την Σχολή Αρχιτεκτόνων Μηχανικών του Πολυτεχνείου Κρήτης.

Θα ήθελα να ευχαριστήσω το Ε.Κ.Ε.Φ.Ε. «Δημόκριτος» και το Ινστιτούτο Επιστήμης Υλικών για την οικονομική υποστήριξη της διατριβής μου μέσω της υποτροφίας ερευνητικού προσανατολισμού, που μου χορηγήθηκε μετά από γραπτό διαγωνισμό, με στόχο την εκπόνηση διδακτορικής διατριβής (2008-2012).

Θα ήθελα επίσης να ευχαριστήσω τα μέλη της τριμελούς επιτροπής, την κ. Π. Μαραβελάκη – Καλαϊτζάκη, Αναπληρώτρια Καθηγήτρια της Σχολής Αρχιτεκτόνων Μηχανικών του Πολυτεχνείου Κρήτης (επιβλέπουσα), τον κ. Ν. Καλλίθρακα – Κόντο, Καθηγητή της Σχολής Μηχανικών Ορυκτών Πόρων και τον κ. Β. Κυλικογλου, Ερευνητή Α' και Διευθυντή του Εργαστηρίου Αρχαιομετρίας – Κεραμικών και Σύνθετων Υλικών του Ι.Π.Υ.Φ.Δ.Ν.Μ. του Ε.Κ.Ε.Φ.Ε. «Δημόκριτος», για την εμπιστοσύνη που μου έδειξαν στην ανάθεση του θέματος, την στήριξη, καθοδήγηση, επίβλεψη και άριστη συνεργασία. Η συμβολή του κ. Κυλικογλου υπήρξε καθοριστικής σημασίας, καθώς ήταν εκείνος που δημιούργησε ένα ευχάριστο και δημιουργικό περιβάλλον έρευνας για την εκπόνηση αυτής της διατριβής, όντας ταυτόχρονα πολύτιμος σύμβουλος και ειλικρινής επόπτης της ερευνητικής προσπάθειας.

Ευχαριστώ πολύ τον κ. Γ. Παπαβασιλείου, Ερευνητή Α' και Διευθυντή του Ι.Π.Υ.Φ.Δ.Ν.Μ. του Ε.Κ.Ε.Φ.Ε. «Δημόκριτος» και του Εργαστηρίου Πυρηνικού Μαγνητικού Συντονισμού (NMR), για την ευκαιρία που μου έδωσε να ασχοληθώ ερευνητικά με το NMR και την ουσιαστική συμβολή του στην πραγματοποίηση του ερευνητικού μέρους της διατριβής μου που αφορά στο NMR. Ένα μεγάλο ευχαριστώ επίσης εκφράζω στο ερευνητικό προσωπικό του Εργαστηρίου NMR και ιδιαίτερα στους κ. Μ. Φαρδή, Ερευνητή Α', και Δρ. Ε. Καρακώστα για την εκπαίδευση γύρω από τις τεχνικές του NMR, την πολύτιμη βοήθεια και αμέριστη συνδρομή κατά την εκτέλεση των πειραμάτων NMR, καθώς επίσης και τις συχνές και καρποφόρες συζητήσεις μας κατά την επεξεργασία και ερμηνεία των αποτελεσμάτων των πειραμάτων NMR.

Ευχαριστώ θερμά επίσης τον Δρ. Ι. Καρατάσιο, Ερευνητή του Εργαστηρίου Αρχαιομετρίας – Κεραμικών και Σύνθετων Υλικών του Ι.Π.Υ.Φ.Δ.Ν.Μ. του Ε.Κ.Ε.Φ.Ε. Δημόκριτος, για την συνολική συνεισφορά του στην εκπόνηση της έρευνας και ιδιαίτερα για την συμβολή του στην πραγματοποίηση των πειραμάτων ποροσιμετρίας υδραργύρου, την εκμάθηση των οργάνων

του SEM, FT-IR και DTA-TG, την υποστήριξη και τις τεχνικές του γνώσεις που απλόχερα μου πρόσφερε, τη φιλία και την εξαιρετική συνεργασία.

Ευχαριστίες εκφράζονται στο Εργαστήριο Sol-Gel – Παλμικού EPR υπό την διεύθυνση του κ. Γ. Κόρδα, για την πραγματοποίηση των πειραμάτων Ποροσιμετρίας Αζώτου BET.

Επίσης ευχαριστώ το ερευνητικό προσωπικό του Εργαστηρίου Ηλεκτρονικής Μικροσκοπίας (Ι.Π.Υ.Φ.Δ.Ν.Μ.), υπό την διεύθυνση του κ. Α. Τραυλού, και του Εργαστηρίου Κρυσταλλογραφίας Ακτίνων Χ (Ι.Π.Υ.Φ.Δ.Ν.Μ.), υπό την διεύθυνση του κ. Β. Ψυχάρη, για την τεχνική υποστήριξη και την δυνατότητα πρόσβασης και πραγματοποίησης με αξιοπιστία των πειραμάτων SEM και XRD αντίστοιχα.

Τέλος, θέλω να ευχαριστήσω την οικογένειά μου, τον Βασίλη, την Εμμανουέλα και τον Αλέξανδρο για την ατελείωτη υπομονή τους και την αδιάλειπτη ηθική συμπαράσταση που μου προσέφεραν κατά την διάρκεια αυτής της προσπάθειας.

ΠΕΡΙΛΗΨΗ

Στην παρούσα διδακτορική διατριβή μελετήθηκε ο μηχανισμός πήξης των κονιαμάτων τύπου ασβέστη – φυσικής ποζολάνης, μέσω της διαδικασίας της ενυδάτωσης, δεδομένου ότι τα συγκεκριμένα κονιάματα είναι υδραυλικά και πήζουν παρουσία νερού. Η βασική τεχνική που χρησιμοποιήθηκε ήταν αυτή του πυρηνικού μαγνητικού συντονισμού πρωτονίου (^1H NMR), η οποία προσαρμόστηκε για τα συγκεκριμένα συστήματα ώστε να παρέχει μετρήσεις σε πραγματικό χρόνο. Η διερεύνηση του μηχανισμού πήξης των κονιαμάτων τύπου ασβέστη - φυσικής ποζολάνης πραγματοποιήθηκε συναρτήσει α) της συγκέντρωσης της ποζολάνης και β) της κοκκομετρικής διαβάθμισης της ποζολάνης που συμμετέχει στο μίγμα του συνδετικού υλικού.

Η αναλυτική μεθοδολογία που εφαρμόστηκε εστιάστηκε σε τρεις άξονες: α) στην μελέτη του φαινομένου της ενυδάτωσης, β) στην μελέτη της εξέλιξης της μικροδομής των μιγμάτων και γ) στην ταυτοποίηση των ενυδατωμένων φάσεων που προκύπτουν στην πορεία της ενυδάτωσης των υπό μελέτη συνθέσεων. Η διαδικασία της ενυδάτωσης μελετήθηκε με την τεχνική ^1H NMR, με επαναλαμβανόμενες μετρήσεις του χρόνου αποκατάστασης spin-πλέγματος (T_1) (του πρωτονίου των μορίων του ελεύθερου νερού που είναι σε επαφή με τους κόκκους του συνδετικού υλικού του κονιάματος), με φορητό μαγνήτη Halbach, σε χαμηλό μαγνητικό πεδίο και σε πραγματικό χρόνο (άμεσα από την έναρξη της ενυδάτωσης, σε χρονικά διαστήματα από λεπτά σε ημέρες). Προκειμένου τα δεδομένα του ^1H NMR να συσχετισθούν με την ανάπτυξη του πορώδους ή νέων φάσεων, τα ίδια δείγματα μελετήθηκαν επιπροσθέτως με τις ακόλουθες τεχνικές, που απαιτούν παύση της διαδικασίας ενυδάτωσης πριν την εφαρμογή τους, σε προκαθορισμένους χρόνους, και είναι καταστρεπτικές: περίθλαση ακτίνων Χ (XRD), φασματοσκοπία υπέρυθρης ακτινοβολίας με μετασχηματισμό Fourier (FT-IR), θερμική ανάλυση (DTA / TG), ηλεκτρονική μικροσκοπία σάρωσης (SEM), ποροσιμετρία υδραργύρου (MIP) και ποροσιμετρία αζώτου (BET).

Κατά την μελέτη της ενυδάτωσης στις συνθέσεις κονιαμάτων τύπου ασβέστη – φυσικής ποζολάνης με ^1H NMR, στην πραγματικότητα καταγράφηκε και διερευνήθηκε η μεταβολή του χρόνου αποκατάστασης spin-πλέγματος T_1 του πρωτονίου των μορίων του ελεύθερου νερού, που βρίσκεται σε επαφή με τους κόκκους του συνδετικού υλικού του κονιάματος. Σε όλες τις συνθέσεις που μελετήθηκαν, ο χρόνος αποκατάστασης T_1 , στα πρώτα στάδια της ενυδάτωσης, ξεκινά από μία μέγιστη και σταθερή τιμή (σε παρόμοια επίπεδα για όλες τις συνθέσεις), που αντανακλά την ύπαρξη περισσότερου ελεύθερου και λιγότερου δεσμευμένου νερού στο σύστημα ασβέστη – ποζολάνης – νερού. Με την εξέλιξη της ενυδάτωσης, καθώς το ελεύθερο νερό, μετατρέπεται σε δεσμευμένο (λόγω της προσρόφησής του στην επιφάνεια της πάστας και των προϊόντων ενυδάτωσης), ακολουθεί σταδιακή μείωση του T_1 , για να φτάσει σε ένα κατώτατο επίπεδο, όπου οι τιμές του T_1 σταθεροποιούνται.

Δεδομένου ότι από τις τιμές του χρόνου αποκατάστασης T_1 (^1H NMR) εξάγονται πληροφορίες σχετικά με τα μεγέθη πόρων που αναπτύσσονται κατά την εξέλιξη της μικροδομής, είναι προφανές ότι η τεχνική ^1H NMR παρέχει πληροφορίες όχι μόνο σε σχέση με την ταχύτητα της ενυδάτωσης, αλλά και σχετικά με την εξέλιξη της πορώδους δομής των συνθέσεων τύπου ασβέστη – φυσικής ποζολάνης κατά την ενυδάτωσή τους. Η μελέτη της εξέλιξης της μικροδομής με ^1H NMR έδωσε αποτελέσματα που ήταν σε συμφωνία με αυτά των MIP, BET και SEM. Οι κατανομές μεγέθους πόρων, συναρτήσει του χρόνου ενυδάτωσης, που προσδιορίστηκαν με ^1H NMR έδειξαν, σε όλα τα συστήματα που μελετήθηκαν, την ύπαρξη δύο διαφορετικών κατανομών μεγέθους πόρων, που συγκαταλέγονται στους μεσοπόρους και αντιστοιχούν στους μικρούς τριχοειδείς (με ακτίνα πόρου μεταξύ 2,5 και 10 nm) και μεσαίους τριχοειδείς πόρους (με ακτίνα πόρου μεταξύ 10 και 50 nm). Η χρονική εμφάνιση της δεύτερης κατανομής μεγέθους πόρων (που αντιστοιχεί στους μικρούς τριχοειδείς πόρους) επηρεάζεται τόσο από την διαφορετική συγκέντρωση όσο και από την διαφορετική κοκκομετρία της ποζολάνης που συμμετέχει στο κλάσμα του συνδετικού υλικού, ως εξής: τόσο η αύξηση της συγκέντρωσης της ποζολάνης όσο και η συμμετοχή της πιο λεπτόκοκκης ποζολάνης στο κλάσμα του συνδετικού υλικού επιταχύνει τον σχηματισμό δύο διαφορετικών πληθυσμών τριχοειδών πόρων (μικρών και μεσαίων τριχοειδών) στην πορώδη δομή.

Η παράλληλη εξέταση της μικροδομής των συνθέσεων, με SEM, δείχνει ότι καθώς αυξάνεται ο χρόνος ενυδάτωσης, παρατηρείται πύκνωση της μικροδομής, λόγω αυξανόμενης ανάπτυξης των προϊόντων ενυδάτωσης, των ένυδρων αργίλικών (CAH) και πυριτικών (CSH) αλάτων του ασβεστίου. Οι βελονοειδείς σχηματισμοί των CAH εμφανίζονται ήδη από τις πρώτες ημέρες ενυδάτωσης, ενώ τα CSH με τη μορφή gel εμφανίζονται σε πιο προχωρημένους χρόνους ενυδάτωσης. Από ένα χρονικό σημείο και μετά τα CSH επικρατούν και τείνουν να επικαλύψουν τα CAH. Επιπλέον, η εμφάνιση διπλής κατανομής του χρόνου αποκατάστασης T_1 (^1H NMR), συμπίπτει χρονικά με την εμφάνιση δύο πληθυσμών πόρων και την επικράτηση του CSH gel στη μικροδομή της κάθε σύνθεσης, όπως απεικονίζεται στις μικροφωτογραφίες SEM.

Ποιοτική ταυτοποίηση των προϊόντων ενυδάτωσης πραγματοποιήθηκε με XRD και FT-IR. Με DTA-TG ταυτοποιήθηκαν τόσο ποιοτικά αλλά και ποσοτικά οι ενυδατωμένες φάσεις που σχηματίζονται και προέκυψε ότι ο σχηματισμός τους είναι ανάλογος με την αύξηση του χρόνου ενυδάτωσης. Η μελέτη της κινητικής της ενυδάτωσης με DTA-TG και ^1H NMR έδωσε άμεσα συσχετιζόμενα αποτελέσματα και σε ό,τι αφορά στην επίδραση της συγκέντρωσης και της κοκκομετρίας της ποζολάνης που συμμετέχει στο κλάσμα του συνδετικού υλικού αναδείχτηκε ότι: α) η συμμετοχή λεπτόκοκκης ποζολάνης στο κλάσμα του συνδετικού υλικού αυξάνει δραστικά την ταχύτητα και την απόδοση της αντίδρασης ενυδάτωσης και β) η αύξηση

της συγκέντρωσης της ποζολάνης στο κλάσμα του συνδετικού υλικού οδηγεί στην αύξηση της ταχύτητας και της απόδοσης της αντίδρασης ενυδάτωσης.

Επιπρόσθετα, αποδείχτηκε ότι η δυνατότητα εφαρμογής του ^1H NMR με φορητό μαγνήτη και σε πραγματικό χρόνο, παρέχει το σημαντικό πλεονέκτημα της εφαρμογής της μεθόδου *in situ*, με δυνατότητα άμεσης παρακολούθησης της εξέλιξης της μικροδομής κατά την ενυδάτωση των κονιαμάτων και εκτίμησης της επέμβασης συντήρησης.

ABSTRACT

The objective of this thesis was the study of the setting mechanism of lime-pozzolan mortars. Given the hydraulic nature of lime – pozzolan mortars and their ability to harden under water, the elucidation of the mortar setting mechanism was attempted by studying the hydration process of lime-pozzolan mortars. The setting mechanism was investigated as a function of two different variables: a) the concentration of the pozzolan and b) the grain size of the pozzolan in the lime – pozzolan binder.

The analytical methodology that was employed was articulated in a) the study of the hydration process, b) the study of the microstructure evolution and c) the identification of the hydrated phases formed during the hydration process of the lime-pozzolan mortars. The hydration process was monitored by ^1H NMR spin-lattice relaxation (T_1) measurements, in real-time, performed in a portable Halbach magnet, capable for low-field NMR measurements (the time intervals between successive experiments ranged from minutes to several hours, without requirement for prior hydration stop). The hydration process was also examined by X-ray diffraction (XRD), infrared spectroscopy (FT-IR), thermal analysis (DTA-TG), scanning electron microscopy (SEM), mercury intrusion porosimetry (MIP) and nitrogen adsorption porosimetry (BET). In contrast with NMR, XRD, FT-IR, DTA-TG, SEM, MIP and BET took place at preset time periods (ages) by interrupting the setting process with a hydration stop procedure.

The application of ^1H NMR on the study of the hydration process of lime-pozzolan mortars, by measuring the proton spin-lattice relaxation time T_1 , provided information on the kinetics of the hydration process and on the development of the microstructure. T_1 distribution profiles clearly demonstrated the evolution of porosity and particularly the formation of two distinct pore reservoirs, assigned to small and medium capillary pores, respectively. The distributions of pore populations determined by ^1H NMR proved to be well correlated with SEM, MIP and BET.

FT-IR and DTA-TG analyses provided qualitative and quantitative respectively identification of the hydrates formation. DTA-TG particularly indicated that the formation of the hydrates increases over the hydration time. The concentration and the grain size of the pozzolan in the lime – pozzolan binder have a significant influence on the kinetics of the hydration reaction, as follows: increased concentration of the pozzolan and finer pozzolan grain size lead to higher reaction rates.

Furthermore, it was proved that the ^1H NMR method with a portable magnet can continuously monitor the setting process and provide the evolution of the microstructure. Therefore, the proposed methodology can be considered as a promising tool for people involved in

conservation of architectural heritage to accurately evaluate in field the durability and service life of lime-pozzolan mortars.

ΕΠΙΣΤΗΜΟΝΙΚΕΣ ΔΗΜΟΣΙΕΥΣΕΙΣ – ΠΑΡΟΥΣΙΑΣΕΙΣ ΣΕ ΣΥΝΕΔΡΙΑ ΑΠΟ ΤΗΝ ΠΑΡΟΥΣΑ ΔΙΔΑΚΤΟΡΙΚΗ ΔΙΑΤΡΙΒΗ

ΕΠΙΣΤΗΜΟΝΙΚΕΣ ΔΗΜΟΣΙΕΥΣΕΙΣ

Σε Διεθνή Επιστημονικά Περιοδικά με Κριτές

1. **M. Tziotziou**, E. Karakosta, I. Karatasios, G. Diamantopoulos, A. Sapalidis, M. Fardis, P. Maravelaki-Kalaitzaki, G. Papavassiliou, V. Kilikoglou (2011), *Application of ^1H NMR to hydration and porosity studies of lime–pozzolan mixtures*, Microporous and Mesoporous Materials, 139, 16-24.

Σε Βιβλία

2. **M. Tziotziou**, E. Karakosta, I. Karatasios, M. Fardis, P. Maravelaki-Kalaitzaki, G. Papavassiliou, V. Kilikoglou (2010), *Application of ^1H NMR in the hydration monitoring of lime-pozzolan mortars*, in : J.Valek, C.Groot, J.I.Hughes (editors) Proceedings of the 2nd Conference and of the Final Workshop of RILEM TC 203 – RHM, 2nd Historic Mortars Conference HMC2010 and RILEM TC 203 – RHM Final Workshop, 22-24 September 2010, Prague, Czech Republic, Rilem Publications, 547-554.
3. I. Karatasios, M. Amenta, **M. Tziotziou**, V. Kilikoglou (2010), *The effect of relative humidity on the performance of lime-pozzolan mortars*, in: J.Valek, C.Groot, J.I.Hughes (editors) Proceedings of the 2nd Conference and of the Final Workshop of RILEM TC 203 – RHM, 2nd Historic Mortars Conference HMC2010 and RILEM TC 203 – RHM Final Workshop, 22-24 September 2010, Prague, Czech Republic, Rilem Publications, 1079-1086.

Σε Συνέδρια

4. E. Karakosta, G. Diamantopoulos, **M. Tziotziou**, I. Karatasios, M. Katsiotis, M. Fardis, P. Pipilikaki, V. Kilikoglou and G. Papavassiliou (2010), *Μελέτη Εξέλιξης Ενυδάτωσης Δομικών Πορωδών Υλικών με Πυρηνικό Μαγνητικό Συντονισμό σε Φορητό Μαγνήτη Halbach*, 7th National Conference on NDT of the Hellenic Society of Non Destructive Testing Athens Greece, NTUA 15-17 October 2010.

ΠΑΡΟΥΣΙΑΣΕΙΣ ΣΕ ΣΥΝΕΔΡΙΑ

1. *Application of ^1H NMR in the hydration monitoring of lime-pozzolan mortars*, **M. Tziotziou**, E. Karakosta, I. Karatasios, M. Fardis, P. Maravelaki-Kalaitzaki, G. Papavassiliou, V. Kilikoglou, 2nd Historic Mortars Conference & RILEM TC 203 – RHM repair Mortars for Historic Masonry Final Workshop, Prague, Czech Republic, 22-24 September 2010).
2. *The effect of relative humidity on the performance of lime-pozzolan mortars*, I. Karatasios, M. Amenta, **M. Tziotziou**, V. Kilikoglou, 2nd Historic Mortars Conference & RILEM TC 203 – RHM repair Mortars for Historic Masonry Final Workshop, Prague, Czech Republic, 22-24 September 2010.
3. *Μελέτη Εξέλιξης Ενυδάτωσης Δομικών Πορωδών Υλικών με Πυρηνικό Μαγνητικό Συντονισμό σε Φορητό Μαγνήτη Halbach*, E. Karakosta, G. Diamantopoulos, **M. Tziotziou**, I. Karatasios, M. Katsiotis, M. Fardis, P. Pipilikaki, V. Kilikoglou, G. Papavassiliou, 7th National Conference on NDT of the Hellenic Society of Non Destructive Testing Athens Greece, NTUA 15-17 October 2010.
4. *^1H Nuclear Magnetic Resonance and Electron Microscopy Study of the Hydration Process in Lime-Pozzolan Mortars*, **M. Tziotziou**, E. Karakosta, I. Karatasios, G. Papavassiliou, V. Kilikoglou, Non-destructive and Microanalytical Techniques in Art and Cultural Heritage, (Technart 2009), Athens, Greece, 27 - 30 April 2009.

ΠΕΡΙΕΧΟΜΕΝΑ

ΕΥΧΑΡΙΣΤΙΕΣ	iv
ΠΕΡΙΛΗΨΗ	vi
ABSTRACT	ix
ΕΠΙΣΤΗΜΟΝΙΚΕΣ ΔΗΜΟΣΙΕΥΣΕΙΣ – ΠΑΡΟΥΣΙΑΣΕΙΣ ΣΕ ΣΥΝΕΔΡΙΑ ΑΠΟ ΤΗΝ	
ΠΑΡΟΥΣΑ ΔΙΔΑΚΤΟΡΙΚΗ ΔΙΑΤΡΙΒΗ	xii
ΠΕΡΙΕΧΟΜΕΝΑ	xiv
ΚΑΤΑΛΟΓΟΣ ΣΧΗΜΑΤΩΝ	xx
ΚΑΤΑΛΟΓΟΣ ΠΙΝΑΚΩΝ	xxviii

I. ΕΙΣΑΓΩΓΗ	1
I.1. ΠΟΛΙΤΙΣΤΙΚΗ ΚΛΗΡΟΝΟΜΙΑ	1
I.2. ΚΟΝΙΑΜΑΤΑ	2
I.3. ΤΕΧΝΟΛΟΓΙΚΗ ΕΞΕΛΙΞΗ ΚΟΝΙΑΜΑΤΩΝ	5
I.4. ΠΗΞΗ ΚΑΙ ΣΚΛΗΡΥΝΣΗ ΑΣΒΕΣΤΟΚΟΝΙΑΜΑΤΩΝ	11
I.4.1. Αερικά κονιάματα	11
I.4.2. Υδραυλικά κονιάματα	12
I.5. ΠΟΖΟΛΑΝΙΚΑ ΚΟΝΙΑΜΑΤΑ	13
I.6. ΠΑΡΑΓΟΝΤΕΣ ΔΙΑΒΡΩΣΗΣ ΚΟΝΙΑΜΑΤΩΝ	18
I.7. ΣΥΝΤΗΡΗΣΗ ΚΑΙ ΑΠΟΚΑΤΑΣΤΑΣΗ ΚΟΝΙΑΜΑΤΩΝ	19
I.8. ΑΝΤΙΚΕΙΜΕΝΟ ΔΙΔΑΚΤΟΡΙΚΗΣ ΔΙΑΤΡΙΒΗΣ	23

I.9.	ΣΤΟΧΟΙ ΔΙΔΑΚΤΟΡΙΚΗΣ ΔΙΑΤΡΙΒΗΣ	27
II.	ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ	28
II.1.	ΜΕΛΕΤΗ ΤΟΥ ΜΗΧΑΝΙΣΜΟΥ ΠΗΞΗΣ ΚΟΝΙΑΜΑΤΩΝ ΤΥΠΟΥ ΑΣΒΕΣΤΗ – ΦΥΣΙΚΗΣ ΠΟΖΟΛΑΝΗΣ	28
II.1.1.	Πρώτες ύλες – Κριτήρια επιλογής	30
II.1.2.	Δοκιμή Ποζολανικότητας	31
II.1.3.	Παρασκευή και συνθήκες διατήρησης συνθέσεων κονιαμάτων τύπου ασβέστη – φυσικής ποζολάνης	32
II.1.4.	Ηλικίες δοκιμών – Παύση ενυδάτωσης	35
II.2.	ΜΕΘΟΔΟΛΟΓΙΑ ΠΑΡΑΚΟΛΟΥΘΗΣΗΣ ΤΟΥ ΜΗΧΑΝΙΣΜΟΥ ΠΗΞΗΣ ΚΑΙ ΕΝΥΔΑΤΩΣΗΣ	38
II.2.1.	ΜΕΛΕΤΗ ΤΗΣ ΜΙΚΡΟΔΟΜΗΣ ΚΑΤΑ ΤΗΝ ΔΙΑΔΙΚΑΣΙΑ ΤΗΣ ΕΝΥΔΑΤΩΣΗΣ	38
II.2.1.1.	<u>Φασματοσκοπία Πυρηνικού Μαγνητικού Συντονισμού Πρωτονίου (¹H NMR)</u>	38
II.2.1.1.i.	Αρχή της Φασματοσκοπίας Πυρηνικού Μαγνητικού Συντονισμού	38
II.2.1.1.ii.	Χρόνος T ₁ αποκατάστασης σε παλμικό πείραμα πυρηνικού μαγνητικού συντονισμού	41
II.2.1.1.iii.	Εφαρμογή του πυρηνικού μαγνητικού συντονισμού σε πορώδη συστήματα	43
II.2.1.1.iv.	Πειραματική διάταξη NMR	45
II.2.1.1.v.	Παλμοσειρές	48
II.2.1.1.vi.	Πειραματική διαδικασία	49
II.2.1.2.	<u>Ηλεκτρονική Μικροσκοπία Σάρωσης (SEM)</u>	50
II.2.1.2.i.	Προετοιμασία του δείγματος – Πειραματική διαδικασία	52
II.2.1.3.	<u>Ποροσιμετρία Υδραργύρου (MIP)</u>	52
II.2.1.3.i.	Αρχή της μεθόδου - Χαρακτηριστικά πορώδους δομής που προσδιορίζονται με το ποροσίμετρο υδραργύρου	53
II.2.1.3.ii.	Οργανολογία	55
II.2.1.3.iii.	Πειραματική διαδικασία	56

II.2.2. ΠΡΟΣΔΙΟΡΙΣΜΟΣ ΤΩΝ ΕΝΥΔΑΤΩΜΕΝΩΝ ΦΑΣΕΩΝ ΚΑΤΑ ΤΗΝ ΔΙΑΔΙΚΑΣΙΑ ΤΗΣ ΕΝΥΔΑΤΩΣΗΣ	57
II.2.2.1. <u>Περιθλασιμετρία Ακτίνων Χ (XRD)</u>	57
II.2.2.1.i. Αρχή της μεθόδου	57
II.2.2.1.ii. Πειραματική διαδικασία	58
II.2.2.2. <u>Φασματοσκοπία Υπέρυθρης Ακτινοβολίας με Μετασχηματισμό Fourier (FT-IR)</u>	58
II.2.2.2.i. Πειραματική διαδικασία	59
Προετοιμασία δείγματος	59
Λήψη φασμάτων	60
II.2.2.3. <u>Θερμική ανάλυση με Διαφορική Θερμική Ανάλυση / Θερμοστατική Ανάλυση (DTA / TG)</u>	60
II.2.2.3.i. Διαφορική θερμική ανάλυση	61
II.2.2.3.ii. Θερμοστατική ανάλυση	61
II.2.2.3.iii. Πειραματική διαδικασία	62
III. ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ	63
III.1. ΧΑΡΑΚΤΗΡΙΣΜΟΣ ΠΡΩΤΩΝ ΥΛΩΝ	63
III.1.1. Υδράσβεστος	63
III.1.2. Ποζολάνες	65
III.1.2.1. Δοκιμή ποζολανικότητας	69
III.1.3. Συμπεράσματα για την καταλληλότητα των πρώτων υλών	72
III.2. ΜΕΛΕΤΗ ΤΗΣ ΕΝΥΔΑΤΩΣΗΣ	74
III.2.1. Μελέτη της ενυδάτωσης με Πυρηνικό Μαγνητικό Συντονισμό Πρωτονίου (^1H NMR) σε φορητό μαγνήτη Halbach 0,29 T	74
III.2.2. Μελέτη της ενυδάτωσης με Ηλεκτρονική Μικροσκοπία Σάρωσης (SEM)	83
Σύνθεση PM	83
Σύνθεση CaHG3	84
Σύνθεση CaHG5	86
Σύνθεση CaHG7	87
Σύνθεση S-CaHG7	88
III.2.3. Συμπεράσματα για την εξέλιξη της διαδικασίας της ενυδάτωσης	90

III.3. ΜΕΛΕΤΗ ΤΗΣ ΠΟΡΩΔΟΥΣ ΜΙΚΡΟΔΟΜΗΣ	92
III.3.1. Ποροσιμετρία υδραργύρου (MIP)	92
III.3.2. Μελέτη της πορώδους δομής με ^1H NMR σε φορητό μαγνήτη Halbach 0,29T	99
III.3.3. Ποροσιμετρία αζώτου (BET)	101
III.3.4. Συμπεράσματα για την εξέλιξη της πορώδους δομής	106
III.4. ΠΡΟΣΔΙΟΡΙΣΜΟΣ ΤΩΝ ΕΝΥΔΑΤΩΜΕΝΩΝ ΦΑΣΕΩΝ ΚΑΤΑ ΤΗΝ ΔΙΑΔΙΚΑΣΙΑ ΤΗΣ ΕΝΥΔΑΤΩΣΗΣ	108
III.4.1. Περιθλασιμετρία ακτίνων Χ (XRD)	108
Σύνθεση PM	108
Σύνθεση CaHG3	111
Σύνθεση CaHG5	112
Σύνθεση CaHG7	113
Σύνθεση S-CaHG7	114
III.4.2. Φασματοσκοπία Υπέρυθρης Ακτινοβολίας με Μετασχηματισμό Fourier (FT-IR)	116
Σύνθεση PM	116
Σύνθεση CaHG3	118
Σύνθεση CaHG5	120
Σύνθεση CaHG7	122
Σύνθεση S-CaHG7	123
III.4.3. Θερμική Ανάλυση με Διαφορική Θερμική Ανάλυση / Θερμοστατική Ανάλυση (DTA / TG)	126
Σύνθεση PM	127
Σύνθεση CaHG3	132
Σύνθεση CaHG5	137
Σύνθεση CaHG7	141
Σύνθεση S-CaHG7	144
III.4.4. Συμπεράσματα ταυτοποίησης ενυδατωμένων φάσεων	150
FT-IR	152
DTA-TG	153

IV. ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ	155
IV.1. ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ ΓΙΑ ΤΗΝ ΕΞΕΛΙΞΗ ΤΗΣ ΔΙΑΔΙΚΑΣΙΑΣ ΤΗΣ ΕΝΥΔΑΤΩΣΗΣ	156
IV.2. ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ ΓΙΑ ΤΗΝ ΕΞΕΛΙΞΗ ΤΗΣ ΠΟΡΩΔΟΥΣ ΔΟΜΗΣ	158
IV.3. ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ ΤΑΥΤΟΠΟΙΗΣΗΣ ΕΝΥΔΑΤΩΜΕΝΩΝ ΦΑΣΕΩΝ	156
IV.4. ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ ΓΙΑ ΤΗΝ ΚΙΝΗΤΙΚΗ ΤΗΣ ΑΝΤΙΔΡΑΣΗΣ ΕΝΥΔΑΤΩΣΗΣ	160
IV.5. ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ ΓΙΑ ΤΗΝ ΚΑΤΑΛΛΗΛΟΤΗΤΑ ΤΗΣ ΤΕΧΝΙΚΗΣ ΤΟΥ ΠΥΡΗΝΙΚΟΥ ΜΑΓΝΗΤΙΚΟΥ ΣΥΝΤΟΝΙΣΜΟΥ ΠΡΩΤΟΝΙΟΥ (^1H NMR) ΣΤΗ ΜΕΛΕΤΗ ΤΟΥ ΜΗΧΑΝΙΣΜΟΥ ΠΗΞΗΣ ΚΟΝΙΑΜΑΤΩΝ ΑΣΒΕΣΤΗ – ΦΥΣΙΚΗΣ ΠΟΖΟΛΑΝΗΣ	163
V. ΜΕΛΛΟΝΤΙΚΟΙ ΣΤΟΧΟΙ	164
VI. ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ	165
VI.1. ΕΛΛΗΝΙΚΗ ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ	165
VI.2. ΞΕΝΟΓΛΩΣΣΗ ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ	165

ΚΑΤΑΛΟΓΟΣ ΣΧΗΜΑΤΩΝ

Σχήμα I.1:	Ταξινόμηση των ποζολανών με βάση την προέλευσή τους.....	14
Σχήμα II.1:	Σχηματική παράσταση τράπεζας εξάπλωσης.....	34
Σχήμα II.2:	Διαδικασία επαναφοράς της μαγνήτισης λόγω spin – πλέγματος αλληλεπίδρασης σε ομοιογενές σύστημα – εκθετική συνάρτηση του T_1 χρόνου αποκατάστασης.....	42
Σχήμα II.3:	Σχηματική αναπαράσταση πειραματικού παλμικού φασματομέτρου NMR.....	46
Σχήμα II.4:	Απεικόνιση του φορητού μαγνήτη Halbach.....	49
Σχήμα II.5:	Σχηματική αναπαράσταση ενός ποροσιμέτρου υδραργύρου.....	55
Σχήμα III.1:	Ακτινοδιάγραμμα υδράσβεστου της εταιρείας Merck (όπου P: πορτλανδίτης και C: ασβεστίτης).....	64
Σχήμα III.2:	Φάσμα στοιχειακής χημικής ανάλυσης της υδράσβεστου Merck.....	64
Σχήμα III.3:	Ακτινοδιάγραμμα της ποζολάνης Lava Antica (LA).....	67
Σχήμα III.4:	Ακτινοδιάγραμμα της ποζολάνης Ηφαιστειακή Γαία (HG).....	67
Σχήμα III.5:	Μικροφωτογραφίες ηλεκτρονικού μικροσκοπίου που απεικονίζουν την μικροδομή της ποζολάνης Lava Antica (χονδρόκοκκο υλικό).....	68
Σχήμα III.6:	Μικροφωτογραφίες ηλεκτρονικού μικροσκοπίου που απεικονίζουν την μικροδομή της ποζολάνης Ηφαιστειακή Γαία (λεπτόκοκκο υλικό).....	68
Σχήμα III.7:	Μεταβολές της αγωγιμότητας για τις 4 διαφορετικές περιεκτικότητες (1%, 2.5%, 5% και 10%) της ποζολάνης Lava Antica (LA) επί κεκορεσμένων διαλυμάτων υδροξειδίου του ασβεστίου για χρονικό διάστημα 28 ημερών.....	70

Σχήμα III.8: Μεταβολές της αγωγιμότητας για τις 4 διαφορετικές περιεκτικότητες (1%, 2.5%, 5% και 10%) της ποζολάνης Ηφαιστειακή Γαία (HG) επί κεκορεσμένων διαλυμάτων υδροξειδίου του ασβεστίου για χρονικό διάστημα 28 ημερών.....	70
Σχήμα III.9: Μεταβολές της αγωγιμότητας για τις 4 διαφορετικές περιεκτικότητες (1%, 2.5%, 5% και 10%) των ποζολανών Lava Antica (LA) και Ηφαιστειακή Γαία (HG), επί κεκορεσμένων διαλυμάτων υδροξειδίου του ασβεστίου για χρονικό διάστημα 28 ημερών.....	71
Σχήμα III.10: Διαδικασία επαναφοράς της μαγνήτισης λόγω spin-πλέγματος αλληλεπίδρασης σε ομοιογενές σύστημα – εκθετική συνάρτηση του T_1 χρόνου αποκατάστασης.....	75
Σχήμα III.11: Γράφημα του χρόνου αποκατάστασης T_1 , για δείγμα της σύνθεσης CaHG5 σε 118 min ενυδάτωσης.....	76
Σχήμα III.12: Χρονική εξέλιξη του T_1 (contour plot) (α) και T_1 κατανομές (β), συναρτήσει του χρόνου ενυδάτωσης, για την σύνθεση PM.....	77
Σχήμα III.13: Χρονική εξέλιξη του T_1 (contour plot) (α) και T_1 κατανομές (β), συναρτήσει του χρόνου ενυδάτωσης, για την σύνθεση CaHG3.....	78
Σχήμα III.14: Χρονική εξέλιξη του T_1 (contour plot) (α) και T_1 κατανομές (β), συναρτήσει του χρόνου ενυδάτωσης, για την σύνθεση CaHG5.....	78
Σχήμα III.15: Χρονική εξέλιξη του T_1 (contour plot) (α) και T_1 κατανομές (β), συναρτήσει του χρόνου ενυδάτωσης, για την σύνθεση CaHG7.....	79
Σχήμα III.16: Χρονική εξέλιξη του T_1 (contour plot) (α) και T_1 κατανομές (β), συναρτήσει του χρόνου ενυδάτωσης, για την σύνθεση S-CaHG7.....	79

Σχήμα III.17:	α) Μικροφωτογραφία SEM της σύνθεσης CaHG3, σε 21 ημέρες ενυδάτωσης, όπου φαίνεται η ανάπτυξη των CAH, με την μορφή βελονοειδών σχηματισμών β) Μικροφωτογραφία SEM της σύνθεσης CaHG5, σε 60 ημέρες ενυδάτωσης, όπου φαίνεται η ανάπτυξη του CSH gel.....	80
Σχήμα III.18:	Μικροφωτογραφίες SEM που δείχνουν τον σχηματισμό άμορφου στρώματος προϊόντων ενυδάτωσης, στην επιφάνεια των κόκκων της ποζολάνης, στις συνθέσεις: α) PM σε 21 ημέρες ενυδάτωσης, β) PM σε 28 ημέρες ενυδάτωσης, γ) PM σε 60 ημέρες ενυδάτωσης και δ) CaHG3 σε 14 ημέρες ενυδάτωσης.....	81
Σχήμα III.19:	MIP των συνθέσεων PM (α), CaHG5(β) και CaHG7(γ).....	94
Σχήμα III.20:	Μικροφωτογραφίες SEM των συνθέσεων PM (σε 28 και 60 ημέρες ενυδάτωσης), CaHG5 (σε 28 και 180 ημέρες ενυδάτωσης) και CaHG7 (σε 28 και 180 ημέρες ενυδάτωσης).....	95
Σχήμα III.21:	Μεταβολή της τιμής του πορώδους P_{Hg} (%) συναρτήσει του χρόνου ενυδάτωσης για τις συνθέσεις PM, CaHG5 και CaHG7, προσδιορισμένης με ποροσιμετρία υδραργύρου.....	98
Σχήμα III.22:	Μεταβολή της τιμής της ειδικής επιφάνειας SSA (m^2/g) συναρτήσει Του χρόνου ενυδάτωσης για τις συνθέσεις PM, CaHG5 και CaHG7, προσδιορισμένης με ποροσιμετρία υδραργύρου.....	98
Σχήμα III.23:	Μετατροπή των κατανομών χρόνου αποκατάστασης T_1 σε κατανομές ακτίνας πόρων για την σύνθεση CaHG7.....	100
Σχήμα III.24:	Σύγκριση ανάμεσα στις κατανομές μεγέθους πόρων που προκύπτουν με NMR και MIP για τις συνθέσεις CaHG5 και CaHG7, σε επιλεγμένες ηλικίες ενυδάτωσης (7, 28 και 180 ημέρες).....	100

Σχήμα III.25:	Ισόθερμες προσρόφησης – εκρόφησης αζώτου στους -196 °C για τις συνθέσεις CaHG5 και CaHG7. Στην παρεμβολή απεικονίζεται το πέρασ του μέρους της ισόθερμης ($0,05 < P/P_0 < 0,1$) που είναι ενδεικτικό της συμπλήρωσης ενός συνεχούς μονομοριακού στρώματος αερίου στην επιφάνεια των πόρων.....	103
Σχήμα III.26:	Οι κατανομές μεγέθους πόρων (cm^3/g) των συνθέσεων α)CaHG5 και β)CaHG7 σε χρόνο ενυδάτωσης 180 ημερών, όπως προσδιορίστηκαν με NMR, MIP και προσρόφηση αζώτου (BJH και DA γραφήματα).....	104
Σχήμα III.27:	Τα ακτινοδιαγράμματα της σύνθεσης PM σε ηλικίες 3, 7, 14, 21, 90, 120, 180, 270 και 360 ημερών.....	109
Σχήμα III.28:	Περιοχή ακτινοδιαγραμμάτων σύνθεσης PM μεταξύ 9° και $14^\circ 2\theta$, όπου εμφανίζονται οι δύο διαφορετικές μορφές CAH.....	110
Σχήμα III.29:	Σύγκριση ακτινοδιαγραμμάτων ποζολάνης «Lava Antica» (που περιέχεται στην σύνθεση PM) και σύνθεσης PM σε ηλικία ενυδάτωσης 7 ημερών.....	110
Σχήμα III.30:	Τα ακτινοδιαγράμματα της σύνθεσης CaHG3 σε ηλικίες 3, 7, 14, 21, 90, 120, 180, 270 και 360 ημερών.....	111
Σχήμα III.31:	Τα ακτινοδιαγράμματα της σύνθεσης CaHG5 σε ηλικίες 3, 7, 14, 21, 90, 120, 180, 270 και 360 ημερών.....	112
Σχήμα III.32:	Τα ακτινοδιαγράμματα της σύνθεσης CaHG7 σε ηλικίες 3, 7, 14, 21, 90, 120, 180, 270 και 360 ημερών.....	113
Σχήμα III.33:	Τα ακτινοδιαγράμματα της σύνθεσης S-CaHG7 σε ηλικίες 3, 7, 14, 21, 90, 120 και 180 ημερών.....	114
Σχήμα III.34:	FT-IR φάσματα της σύνθεσης PM σε ηλικίες ενυδάτωσης 7, 14, 21, 28, 60, 90, 180, 270 και 360 ημερών και της ποζολάνης «Lava Antica» (LA).....	116

Σχήμα III.35:	FT-IR φάσματα της σύνθεσης CaHG3 σε ηλικίες ενυδάτωσης 7, 14, 21, 28, 60, 90, 180, 270 και 360 ημερών και της ποζολάνης «Ηφαιστειακή Γαία» (HG).....	118
Σχήμα III.36:	FT-IR φάσματα της σύνθεσης CaHG5 σε ηλικίες ενυδάτωσης 7, 14, 21, 28, 60, 90, 180, 270 και 360 ημερών και της ποζολάνης «Ηφαιστειακή Γαία» (HG).....	120
Σχήμα III.37:	FT-IR φάσματα της σύνθεσης CaHG7 σε ηλικίες ενυδάτωσης 7, 14, 21, 28, 60, 90, 180, 270 και 360 ημερών και της ποζολάνης «Ηφαιστειακή Γαία» (HG).....	122
Σχήμα III.38:	FT-IR φάσματα της σύνθεσης S-CaHG7 σε ηλικίες ενυδάτωσης 7, 14, 21, 28, 60, 90 και 180 ημερών και της ποζολάνης «Ηφαιστειακή Γαία» (HG).....	124
Σχήμα III.39:	FT-IR φάσματα των συνθέσεων S-CaHG7 (α) και CaHG7 (β), σε ηλικίες ενυδάτωσης 7, 14, 21, 28, 60, 90 και 180 ημερών.....	124
Σχήμα III.40:	Εξέλιξη του CSH συναρτήσει του χρόνου ενυδάτωσης για τις συνθέσεις CaHG7 και S-CaHG7, όπως προκύπτει από τις μεταβολές του λόγου των εντάσεων των κορυφών απορρόφησης στα 970 cm^{-1} (CSH) προς $1022\text{-}1040\text{ cm}^{-1}$ (SiO^-).....	125
Σχήμα III.41:	TG, DTG και DTA καμπύλες σε συνάρτηση με τη μεταβολή θερμοκρασίας για την σύνθεση PM σε ηλικίες ενυδάτωσης 7(α), 14(β), 21(γ), 28(δ), 60(ε), 90(ζ), 180(η), 270(θ) και 360(ι) ημερών και για το ποζολανικό υλικό Lava Antica (κ).....	128
Σχήμα III.42:	Επί τοις εκατό (%) μεταβολή του βάρους (Δm) των σχηματιζόμενων προϊόντων ενυδάτωσης CSH και CAH σε συνάρτηση με το χρόνο ενυδάτωσης, για την σύνθεση PM.....	130

Σχήμα III.43:	Επί τοις εκατό (%) μεταβολή του βάρους (Δm) του $\text{Ca}(\text{OH})_2$, σε συνάρτηση με το χρόνο ενυδάτωσης, για την σύνθεση PM.....	131
Σχήμα III.44:	TG, DTG και DTA καμπύλες σε συνάρτηση με τη μεταβολή θερμοκρασίας της σύνθεσης CaHG3 , σε ηλικίες ενυδάτωσης 7(α), 14(β), 21(γ), 28(δ), 60(ε), 90(ζ), 180(η), 270(θ) και 360(ι) ημερών και για το ποζολανικό υλικό Ηφαιστειακή Γαία (κ).....	133
Σχήμα III.45:	Επί τοις εκατό (%) μεταβολή του βάρους (Δm) των σχηματιζόμενων προϊόντων ενυδάτωσης CSH και CAH σε συνάρτηση με το χρόνο ενυδάτωσης, για την σύνθεση CaHG3	135
Σχήμα III.46:	Επί τοις εκατό (%) μεταβολή του βάρους (Δm) του $\text{Ca}(\text{OH})_2$, σε συνάρτηση με το χρόνο ενυδάτωσης, για την σύνθεση CaHG3	136
Σχήμα III.47:	TG, DTG και DTA καμπύλες σε συνάρτηση με τη μεταβολή θερμοκρασίας της σύνθεσης CaHG5 σε ηλικίες ενυδάτωσης 7(α), 14(β), 21(γ), 28(δ), 60(ε), 90(ζ), 180(η), 270(θ) και 360(ι) ημερών και για το ποζολανικό υλικό Ηφαιστειακή Γαία (κ).....	138
Σχήμα III.48:	Επί τοις εκατό (%) μεταβολή του βάρους (Δm) του $\text{Ca}(\text{OH})_2$, σε συνάρτηση με το χρόνο ενυδάτωσης, για την σύνθεση CaHG5	139
Σχήμα III.49:	Επί τοις εκατό (%) μεταβολή του βάρους (Δm) των σχηματιζόμενων προϊόντων ενυδάτωσης CSH και CAH σε συνάρτηση με το χρόνο ενυδάτωσης, για την σύνθεση CaHG5	140
Σχήμα III.50:	TG, DTG και DTA καμπύλες σε συνάρτηση με τη μεταβολή θερμοκρασίας της σύνθεσης CaHG7 σε ηλικίες ενυδάτωσης 7(α), 14(β), 21(γ), 28(δ), 60(ε), 90(ζ), 180(η), 270(θ) και 360(ι) ημερών και για το ποζολανικό υλικό Ηφαιστειακή Γαία (κ).....	142

Σχήμα III.51:	Επί τοις εκατό (%) μεταβολή του βάρους (Δm) των σχηματιζόμενων προϊόντων ενυδάτωσης CSH και CAH σε συνάρτηση με το χρόνο ενυδάτωσης, για την σύνθεση CaHG7.....	143
Σχήμα III.52:	Επί τοις εκατό (%) μεταβολή του βάρους (Δm) του Ca(OH)_2 , σε συνάρτηση με το χρόνο ενυδάτωσης, για την σύνθεση CaHG7.....	144
Σχήμα III.53:	TG, DTG και DTA καμπύλες σε συνάρτηση με τη μεταβολή θερμοκρασίας της σύνθεσης S-CaHG7 σε ηλικίες ενυδάτωσης 7(α), 14(β), 21(γ), 28(δ), 60(ε), 90(ζ) και 180(η), ημερών και για το ποζολανικό υλικό Ηφαιστειακή Γαία (κ).....	145
Σχήμα III.54:	Επί τοις εκατό (%) μεταβολή του βάρους (Δm) των σχηματιζόμενων προϊόντων ενυδάτωσης CSH και CAH σε συνάρτηση με το χρόνο ενυδάτωσης, για την σύνθεση S-CaHG7.....	147
Σχήμα III.55:	Επί τοις εκατό (%) μεταβολή του βάρους (Δm) των σχηματιζόμενων προϊόντων ενυδάτωσης CSH και CAH σε συνάρτηση με το χρόνο ενυδάτωσης, για την σύνθεση CaHG7, σε χρόνο ενυδάτωσης έως 180 ημέρες.....	147
Σχήμα III.56:	Επί τοις εκατό (%) μεταβολή του βάρους (Δm) του Ca(OH)_2 , σε συνάρτηση με το χρόνο ενυδάτωσης, για την σύνθεση S-CaHG7.....	148
Σχήμα III.57:	Επί τοις εκατό (%) μεταβολή του βάρους (Δm) του Ca(OH)_2 , σε συνάρτηση με το χρόνο ενυδάτωσης, για την σύνθεση CaHG7, σε χρόνο ενυδάτωσης έως 180 ημέρες.....	149

ΚΑΤΑΛΟΓΟΣ ΠΙΝΑΚΩΝ

Πίνακας I.1:	Ορυκτολογική σύσταση ποζολανικών υλικών.....	15
Πίνακας I.2:	Χημική σύσταση ποζολανικών υλικών.....	16
Πίνακας II.1:	Σύσταση κατά βάρος (κ.β.) και τιμές εξάπλωσης συνθέσεων μικτής κονίας – νερού και μικτής κονίας – αδρανών – νερού.....	32
Πίνακας II.2:	Αντιστοίχιση του κωδικού κάθε σύνθεσης με συγκεκριμένο σύμβολο που χρησιμοποιείται στον Πίνακα II.3.....	35
Πίνακας II.3:	Οι ηλικίες δοκιμών που πραγματοποιήθηκαν οι αναλυτικές μέθοδοι XRD, SEM, DTA/TG, FT-IR, MIP και BET για κάθε σύνθεση.....	36
Πίνακας II.4:	Χρονικό διάστημα που εφαρμόστηκε ^1H NMR για κάθε σύνθεση, με επαναλαμβανόμενες μετρήσεις του χρόνου αποκατάστασης T_1	37
Πίνακας III.1:	Χημική ανάλυση υδράσβεστου της εταιρείας Merck με EDAX.....	65
Πίνακας III.2:	Χημική ανάλυση ποζολανών (EDAX).....	66
Πίνακας III.3:	Οι συνθέσεις και οι αντίστοιχες ηλικίες ενυδάτωσης, στις οποίες μελετήθηκε η εξέλιξη του πορώδους με ποροσιμετρία υδραργύρου (MIP).....	92
Πίνακας III.4:	Χαρακτηριστικά πορώδους υφής των συνθέσεων PM, CaHG5 και CaHG7 σε διαφορετικούς χρόνους ενυδάτωσης, προσδιορισμένα με ποροσιμετρία υδραργύρου.....	97
Πίνακας III.5:	Χαρακτηριστικά πορώδους υφής των συνθέσεων CaHG5 και CaHG7 σε ηλικία ενυδάτωσης 180 ημερών, προσδιορισμένα με ποροσιμετρία αζώτου.....	104

Πίνακας III.6:	Ποσοτική ταυτοποίηση αργιλοπυριτικών φάσεων -CAH και CSH- που περιέχονται στα ορυκτά συστατικά του ποζολανικού υλικού Lava Antica.....	131
Πίνακας III.7:	Ποσοτική ταυτοποίηση αργιλοπυριτικών φάσεων -CAH και CSH- που περιέχονται στα ορυκτά συστατικά του ποζολανικού υλικού Ηφαιστειακή Γαία.....	134

I. ΕΙΣΑΓΩΓΗ

I.1. ΠΟΛΙΤΙΣΤΙΚΗ ΚΛΗΡΟΝΟΜΙΑ

Η πολιτιστική μας κληρονομιά περιλαμβάνει το σύνολο των άυλων και υλικών στοιχείων που παρουσιάζουν ιδιάζουσα πολιτιστική ή φυσική σημασία για την κοινή κληρονομιά της ανθρωπότητας.

Η άυλη πολιτιστική κληρονομιά περιλαμβάνει τις ζωντανές εκφράσεις και παραδόσεις των λαών, τα ήθη και έθιμα που κληροδοτούνται από τους προγόνους και μεταδίδονται στους απογόνους, στις περισσότερες περιπτώσεις από στόμα σε στόμα. Η μελέτη της άυλης κληρονομιάς εστιάζει στην έρευνα σχετικά με τις λειτουργίες και τις αξίες της πολιτιστικής έκφρασης και τις πρακτικές της και συμβάλλει ουσιαστικά στην καλύτερη κατανόηση, στην προστασία και τον σεβασμό της πολιτιστικής κληρονομιάς της ανθρωπότητας. Με τον τρόπο αυτό διασφαλίζεται η αίσθηση της ταυτότητας και η συνέχεια των λαών, ενώ παράλληλα αναδεικνύεται και ενισχύεται η πολιτιστική πολυμορφία.

Η πολιτιστική κληρονομιά που αφορά στα υλικά στοιχεία, περιλαμβάνει τα κινητά και ακίνητα μέρη της. Στην κινητή μας πολιτιστική κληρονομιά συγκαταλέγονται όλα εκείνα τα φορητά αντικείμενα που έχουν διατηρηθεί στην πορεία του χρόνου και αντικατοπτρίζουν τον διηνεκή ανθρώπινο πολιτισμό, όπως τα αρχαιολογικά ευρήματα, τα έργα τέχνης, χειρόγραφα, φωτογραφικά και κινηματογραφικά αρχεία, κ.ά. Η κινητή μας κληρονομιά είναι ιδιαίτερα εύθραυστη, δεδομένου ότι σημαντικό υλικό τεκμηρίωσης χάνεται κάθε μέρα. Για τον λόγο αυτό η διαφύλαξή της, μέσω της προστασίας και καλής διατήρησης των αντικειμένων που την απαρτίζουν θα πρέπει να αποτελεί κύριο μέλημά μας. Τα ακίνητα μέρη της πολιτιστικής μας κληρονομιάς αφορούν στα μνημεία της ανθρωπότητας που είναι είτε φυσικά (όπως δάσος, όρος, λίμνη, έρημος) είτε ανθρώπινα δημιουργήματα (όπως μνημεία, κτήρια, οικιστικά συμπλέγματα ή πόλεις), σύμφωνα με την κατάταξή τους από την U.N.E.S.C.O.¹

[http://el.wikipedia.org/wiki/Μνημείο_Παγκόσμιας_Πολιτιστικής_Κληρονομιάς]

¹ Ακρωνύμιο που αντιστοιχεί σε United Nations Educational Scientific and Cultural Organization (στα ελληνικά: Εκπαιδευτικός, Επιστημονικός και Πολιτιστικός Οργανισμός των Ηνωμένων Εθνών)

1.2. ΚΟΝΙΑΜΑΤΑ

Στα ανθρώπινα δημιουργήματα που αποτελούν μέρος της ακίνητης πολιτιστικής μας κληρονομιάς συμπεριλαμβάνονται όλα τα αρχαιολογικά και ιστορικά μνημεία. Βασικό μέρος και λειτουργικό στοιχείο των μνημείων είναι τα κονιάματα που περιλαμβάνονται σε αυτά. Τα κονιάματα αποτελούν σύνθετα υλικά, τα οποία χρησιμοποιούνται ήδη από τα προϊστορικά χρόνια, είτε σαν συνδετικά υλικά δόμησης στην τοιχοποιία των κτισμάτων, είτε σαν επιχρίσματα (για την κάλυψη, μόνωση και προστασία εξωτερικών και εσωτερικών επιφανειών).

Τα κονιάματα είναι μίγματα υλικών που αποτελούνται, κατά βάση, από ένα ή περισσότερα συνδετικά υλικά (π.χ. πηλός, ασβέστης, τσιμέντο), αδρανή υλικά μικρής κοκκομετρικής διαβάθμισης (π.χ. λεπτόκοκκη άμμο) και υγρό επεξεργασίας, που είναι συνήθως το νερό. Εκτός από αυτά τα συστατικά μπορεί να εμπεριέχονται και άλλα πρόσθετα υλικά, οργανικής ή ανόργανης φύσης, που προστίθενται ως βελτιωτικά των ιδιοτήτων του κονιάματος. [Κορωναίος και Πουλάκος, 2006] Η εξέλιξή τους στο χρόνο αφορά τόσο το είδος των συνδετικών υλικών, όσο και τους διάφορους τύπους προσμίκτων και προσθέτων που χρησιμοποιήθηκαν για τη βελτίωση των ιδιοτήτων τους, σε συνάρτηση με το είδος και την τεχνική εφαρμογή τους.

Το συνδετικό υλικό (ή κονία) ενός κονιάματος αποτελεί το ενεργό κλάσμα του κονιάματος. Τα συνδετικά υλικά διακρίνονται σε φυσικά και τεχνητά υλικά, ανάλογα με το αν προέρχονται αυτούσια από την φύση (π.χ. φυσικές ποζολάνες) ή είναι αποτέλεσμα επεξεργασίας φυσικών πρώτων υλών (π.χ. ασβεστόλιθος). Επίσης σύμφωνα με την χημική τους φύση διακρίνονται σε ανόργανα (π.χ. άσβεστος) και σε οργανικά υλικά (π.χ. ρητίνες). Ένα συνδετικό υλικό βρίσκεται είτε σε στερεά κατάσταση σε μορφή σκόνης (π.χ. υδράσβεστος, τσιμέντο, ποζολάνη), είτε σε ρευστή κατάσταση (ασβεστοπολτός) και όταν αναμιχθεί με το νερό, μεταβάλλεται σε εύπλαστο πολτό. Ο πολτός αυτός αποκτά την οριστική μορφή του και τις τελικές μηχανικές ιδιότητές του με την πάροδο του χρόνου και αφού περάσει διαδοχικά από τα στάδια της πήξης και της σκλήρυνσης. Πήξη είναι το φαινόμενο κατά το οποίο ο πολτός χάνει τις πλαστικές του ιδιότητες. Σκλήρυνση είναι το φαινόμενο που ακολουθεί την πήξη και κατά το οποίο ο πολτός σκληραίνει και αποκτά τις τελικές αντοχές του. Τα συνδετικά υλικά, ανάλογα με τον τρόπο πήξης και σκλήρυνσής τους διακρίνονται σε αερικά και υδραυλικά. Αερικά είναι τα συνδετικά υλικά που πήζουν και σκληραίνουν στον ατμοσφαιρικό αέρα, αποδίδοντας νερό. Είναι υδατοδιαλυτά, δηλαδή διαλύονται στο νερό ή ακόμα και σε περιβάλλον με αυξημένη υγρασία. Υδραυλικά είναι τα

συνδετικά υλικά που πήζουν και σκληραίνουν τόσο στον αέρα, όσο και μέσα στο νερό ή σε περιβάλλον με αυξημένη σχετική υγρασία. Δεν διαλύονται στο νερό, και προσδίδουν αυξημένες αντοχές ως προς την επίδραση της υγρασίας. Η υδραυλικότητά τους οφείλεται στην ύπαρξη των οξειδίων SiO_2 , Fe_2O_3 και Al_2O_3 (τα οποία ονομάζονται υδραυλικοί συντελεστές) στη χημική τους σύσταση. Οι υδραυλικοί συντελεστές σχηματίζουν με τα CaO σύνθετες ενώσεις, των οποίων η ενυδάτωση προσδίδει τις υδραυλικές ιδιότητες τελικά στο κονίαμα.

Τα αδρανή υλικά, που είναι συνήθως άμμος (χαλαζιακή ή ασβεστιτική) με μέγιστη διάμετρο κόκκου 4 mm, αποτελούν τον βασικό φορέα αντοχής του κονιάματος και πρέπει να έχουν τέτοια κοκκομετρική διαβάθμιση, ώστε ο όγκος των κενών, τα οποία σχηματίζονται μεταξύ των κόκκων τους να είναι όσο το δυνατό μικρότερος. Τα αδρανή υλικά δεν συμμετέχουν στην αντίδραση πήξης και σκλήρυνσης των κονιαμάτων. [Κορωναίος και Πουλάκος, 2006]

Τα κονιάματα, ανάλογα με το είδος του συνδετικού υλικού που περιέχουν διακρίνονται σε:

- **Πηλοκονιάματα** (ως κονία χρησιμοποιείται ο πηλός, ο οποίος είναι μίγμα αργίλου με αμμώδη συστατικά μικρής και μεσαίας κοκκομετρικής διαβάθμισης)
- **Ασβεστοκονιάματα** (ως κονία χρησιμοποιείται αερική ή υδραυλική άσβεστος)
- **Ασβεστογυψοκονιάματα** (ως κονία χρησιμοποιείται μίγμα ασβέστου και γύψου)
- **Ασβεστομαρμαροκονιάματα** (πρόκειται για ασβεστοκονιάματα όπου η άμμος έχει αντικατασταθεί από μαρμαρόσκονη)
- **Τσιμεντοκονιάματα** (ως κονία χρησιμοποιούνται διάφορα είδη τσιμέντου)
- **Ασβεστοτσιμεντοκονιάματα** (ως κονία χρησιμοποιείται μίγμα άσβεστου και τσιμέντου)
- **Κονιάματα τύπου ασβέστη – ποζολάνης** (όπου η συνδετική κονία είναι μίγμα υδράσβεστου και φυσικής ή τεχνητής ποζολάνης)
- **Κονιάματα τύπου τσιμέντου – ποζολάνης** (όπου η συνδετική κονία είναι μίγμα τσιμέντου και φυσικής ή τεχνητής ποζολάνης)

Τα κονιάματα ανάλογα με τις χρήσεις τους κατατάσσονται ως εξής:

- **Κονιάματα αρμών**

Κονιάματα που χρησιμοποιούνται σαν συνδετικό υλικό των δομικών στοιχείων (φυσικοί ή τεχνητοί λίθοι) στην δόμηση τοιχοποιιών.

Τα συνδετικά κονιάματα θα πρέπει να έχουν καλή πρόσφυση και πλαστικότητα ώστε να καλύπτουν τις ανωμαλίες των δομικών στοιχείων, καλή αντοχή ώστε να

προσδίδουν σταθερότητα στην τοιχοποιία και αυξημένη ελαστικότητα ώστε να ακολουθούν τις μεταβολές της τοιχοποιίας χωρίς να δημιουργούνται ρηγματώσεις στους αρμούς.

- **Κονιάματα υποστρωμάτων**

Κονιάματα που εφαρμόζονται ως υπόστρωμα με την μορφή διαδοχικών στρωμάτων σε δάπεδα, ψηφιδωτά και τοιχογραφίες.

Είναι σημαντικό η πρόσφυση μεταξύ των διαδοχικών στρωμάτων να είναι καλή προς αποφυγή μικρορηγματώσεων. Τα κονιάματα υποστρωμάτων θα πρέπει είναι χονδρόκοκκα, ώστε να μειώνονται οι πιθανότητες απορρόφησης υγρασίας και να έχουν καλές μηχανικές αντοχές.

- **Επιχρίσματα**

Κονιάματα που εφαρμόζονται με τη μορφή επιστρώματος σε επιφάνειες εξωτερικές και εσωτερικές με σκοπό την κάλυψη, εξομάλυνση και αισθητική βελτίωση των επιφανειών, αλλά και την προστασία τους από διαβρωτικούς παράγοντες (βροχή, υγρασία, παγετός, ηλιακή ακτινοβολία, υψηλή θερμοκρασία, κ.ά.)

Η επιτελεστικότητα (performance) των κονιαμάτων είναι αποτέλεσμα της δυναμικής των συστατικών τους και της αλληλεπίδρασής τους με το περιβάλλον. Οι παράγοντες που επηρεάζουν την επιτελεστικότητα των κονιαμάτων συνοψίζονται στους ακόλουθους:

- **Συνδετικό υλικό:** Η φύση του συνδετικού υλικού παίζει κριτικό ρόλο στην ικανοποίηση της επιτελεστικότητας του κονιάματος και συνδέεται άμεσα τόσο με τις φυσικοχημικές ιδιότητες όσο και με τον χρόνο πήξης και σκλήρυνσης του κονιάματος. Έτσι, ένα αερικό κονίαμα με αερικό συνδετικό υλικό (π.χ. υδράσβεστο) σκληραίνει σε μεγαλύτερο χρονικό διάστημα και αποκτά τελικά χαμηλότερες μηχανικές αντοχές από ένα υδραυλικό κονίαμα με υδραυλικό συνδετικό υλικό (π.χ. υδραυλικό ασβέστη).
- **Αναλογία συνδετικού υλικού / αδρανών:** Επηρεάζει το πορώδες και την τελική αντοχή του κονιάματος. Η συνήθης αναλογία συνδετικού υλικού / αδρανών που εφαρμόζεται κατά την παρασκευή ασβεστοκονιαμάτων είναι 1:3, αλλά μπορεί να μετατραπεί ανάλογα με τις λειτουργικές ιδιαιτερότητες του κονιάματος. Το συνδετικό υλικό συμπληρώνει τα κενά του αδρανούς κλάσματος του κονιάματος, με σκοπό την δημιουργία ενός συνεκτικού υλικού μεγάλης αντοχής και διάρκειας. Κονιάματα με λιγότερο συνδετικό υλικό από το επιθυμητό οδηγούν σε χονδρόκοκκα κονιάματα, φτωχής εργασιμότητας και περιορισμένης αντοχής, και χρειάζονται περισσότερο νερό για να πήξουν. Κονιάματα με περισσότερο του

επιθυμητού συνδετικό υλικό, επίσης εμφανίζουν μειωμένη αντοχή και μεγάλη τάση να εμφανίσουν ρωγμές.

- **Αναλογία νερού / συνδετικού υλικού:** Η ποσότητα του νερού που προστίθεται στο μίγμα του κονιάματος επηρεάζει την εργασιμότητά του, την πήξη του, την ενυδάτωση των υδραυλικών κονιαμάτων, το φαινόμενο τριχοειδούς αναρρίχησης και την αντοχή του τελικού κονιάματος.
- **Κοκκομετρία και αδρανή υλικά:** Η κοκκομετρία των αδρανών υλικών είναι συνήθως ανομοιόμορφη. Η ανομοιομορφία αυτή επηρεάζει τις μηχανικές ιδιότητες και το πορώδες του κονιάματος. Λεπτόκοκκα αδρανή οδηγούν σε ασθενέστερα κονιάματα, χαμηλότερης πυκνότητας, ενώ χονδρόκοκκα αδρανή σε ισχυρότερα κονιάματα και ανθεκτικότερα σε παράγοντες διάβρωσης όπως ο παγετός και η κρυσταλλοποίηση αλάτων. Επίσης, η κοκκομετρία των αδρανών επηρεάζει έμμεσα την διαδικασία πήξης του κονιάματος, δεδομένου ότι η ταχύτητα ενανθράκωσης του Ca(OH)_2 σε CaCO_3 επηρεάζεται από το μέγεθος των πόρων του κονιάματος.
- **Ανάμιξη συστατικών – Εφαρμογή:** Η καλή ανάμιξη / ανάδευση των συστατικών του κονιάματος κατά την παρασκευή του είναι καθοριστική για την επίτευξη καλής εργασιμότητας και εφαρμογής. Το κονίαμα δεν πρέπει να εφαρμόζεται αμέσως μετά την παρασκευή του αλλά να αφήνεται για ένα μικρό χρονικό διάστημα σε συνθήκες υψηλής σχετικής υγρασίας (RH), ώστε να αρχίσει η διαδικασία προ-ενυδάτωσής του που θα βοηθήσει στην αποφυγή συρρίκνωσης και ρηγμάτωσης. Η εφαρμογή του κονιάματος θα πρέπει να γίνεται σε μη ακραίες περιβαλλοντικές συνθήκες και να υπάρχει αυξημένη σχετική υγρασία στο περιβάλλον, αλλά όχι νερό σε επαφή με το φρέσκο κονίαμα.

1.3. ΤΕΧΝΟΛΟΓΙΚΗ ΕΞΕΛΙΞΗ ΚΟΝΙΑΜΑΤΩΝ

Η τεχνολογική εξέλιξη των κονιαμάτων και γενικότερα των δομικών υλικών είναι άρρηκτα συνδεδεμένη με την τεχνολογική εξέλιξη των κατασκευών, η οποία με την σειρά της επηρεάζεται άμεσα από την κοινωνικο-οικονομική εξέλιξη του εκάστοτε πολιτισμού.

Η πρώτη μορφή κονιάματος που χρησιμοποιήθηκε από τον άνθρωπο χρονολογείται στην παλαιολιθική εποχή και ήταν η λάσπη που εφαρμόζε ως μονωτικό υλικό, με την μορφή επιχρίσματος, στα σπήλαια - καταφύγια όπου κατοικούσε [Μπούρας, 1991]. Με την ανάπτυξη της κοινωνικής συνείδησης, η ανάγκη για δημιουργία ανθεκτικών στο χρόνο κατασκευών (στο πλαίσιο οικισμών, λατρευτικών χώρων, οχυρώσεων, κ.ά.) οδήγησε στην

εξέλιξη των τεχνικών και υλικών δόμησης. Έτσι προέκυψαν οι βασικές χρήσεις των ιστορικών κονιαμάτων:

- Κονιάματα επιχρισμάτων (εσωτερικά ή εξωτερικά)
- Κονιάματα δόμησης (αρμολογήματα)
- Κονιάματα υποστρωμάτων (δαπέδων, τοιχογραφιών, ψηφιδωτών)

Ο τύπος κονιάματος, που προκύπτει από την ανάμιξη πηλού και άλλων πρόσθετων υλικών (είτε οργανικών όπως ξύλο ή άχυρο, είτε ανόργανων όπως άμμος) ήταν ο βασικός τύπος κονιάματος που χρησιμοποιήθηκε για χιλιετίες και ο οποίος χρησιμοποιείται ακόμη σε ορισμένες περιοχές του πλανήτη μας.

Οι βασικές κατηγορίες χρήσης του πηλού, όπως αυτές παρουσιάζονται από τον Βιτρούβιο και επιβεβαιώνονται από την βιβλιογραφία [Πάχτα, 2011] ήταν οι ακόλουθες:

- *Ξύλινα δικτυώματα επιχρισμένα με πηλό.*

Από την μεσολιθική περίοδο (10000 - 7500 π.Χ.) οι καλύβες που ήταν κατασκευασμένες από οργανικά υλικά (ξύλο ή άχυρο) άρχισαν να επιχρίονται με πηλό για την αύξηση της προστασίας και αντοχής τους. Στον Ελλαδικό χώρο, σε πολλές νεολιθικές θέσεις έχουν βρεθεί κατάλοιπα κατασκευών που είχαν ένα ξύλινο φέροντα οργανισμό, επιχρισμένο με πηλό και χρονολογούνται στα τέλη 7^{ης} – αρχές 6^{ης} χιλιετίας π.Χ.. [Παλυβού, 2005]

- *Τοίχοι που προέκυπταν από αθροιστική συμπίεση αργιλικών μαζών (σβώλων πηλού), εμπλουτισμένου με διάφορα χόρτα.*

Εμφανίστηκαν από την 9^η χιλιετία π.Χ. και ήταν οι πρώτοι τοίχοι που δεν βασίζονταν σε ξύλινα πλέγματα, ενώ παράλληλα αποτέλεσαν τους πρώτους εσωτερικούς τοίχους. Κατάλοιπα τέτοιου τοίχου έχουν βρεθεί στην Ιεριχώ και χρονολογούνται στο 8000 π.Χ. [Wright, 2005].

- *Τοίχοι από πηλό με ξύλινα πλαίσια.*

Η μέθοδος κατασκευής τους βασιζόταν στην χύτευση εμπλουτισμένου πηλού με οργανικά κυρίως, αλλά και αδρανή πρόσθετα, σε ξύλινα πλαίσια (καλούπια). Οι κατασκευές αυτές με πηλό είναι γνωστές διεθνώς με τους όρους «compressed earth», ή «risé de terre», που στα ελληνικά μεταφράζονται ως «χυτή πηλοδομή». Άρχισαν να χρησιμοποιούνται από την 9^η – 8^η χιλιετία π.Χ. και χρησιμοποιούνται ακόμη σε παραδοσιακές κατασκευές στην Μέση Ανατολή.

- *Ωμοπλινθοδομές.*

Οι ωμόπλινθοι ήταν τεμάχια αποξηραμένης λάσπης που η χρήση τους άρχισε από την Μεσοποταμία, Βαβυλωνία κατά την 8^η χιλιετία π.Χ. Αρχικά είχαν ακανόνιστο σχήμα, ενώ σιγά – σιγά εξελίχθηκε η τεχνολογία τους με την δημιουργία καλουπωτών

ωμοπλίνθων (από την 6^η χιλιετία π.Χ. σε περιοχές της Τουρκίας και του Ιράν). Οι ωμοπλινθοδομές κατασκευάζονταν με ωμοπλίνθους και συνδετικό πηλοκονίαμα. Πλείστα είναι τα παραδείγματα ωμοπλινθοδομών στον Ελλαδικό χώρο, από την Μινωική Κρήτη και την Μυκηναϊκή Ελλάδα έως την σύγχρονη εποχή, όπου συναντάμε ωμοπλινθοδομές σε ιδιωτικές κατοικίες του 19^{ου} και 20^{ου} αιώνα (στην Ήπειρο και στην Μακεδονία), με έντονη την τάση για χρήση ωμοπλινθοδομών στις μέρες μας λόγω του χαμηλού κόστους παραγωγής και του έντονου οικολογικού προφίλ τους [Ραραγιάννη, 2009].

- *Οπτοπλινθοδομές.*

Οι οπτόπλινθοι είναι πλίνθοι από πηλό που έχουν υποστεί όπτηση, η οποία οδηγεί σε σύσταση και ιδιότητες που διαφέρουν από αυτές των ωμοπλίνθων (μεγαλύτερες αντοχές, καλύτερη στεγανότητα). Η χρήση τους άρχισε την 3^η χιλιετία π.Χ. στην Μεσοποταμία [Wright, 2005] και συνεχίστηκε μεμονωμένα έως και τα τέλη του 19^{ου} – αρχές 20^{ου} αιώνα μ.Χ.

- *Σύμμεικτες κατασκευές με λίθινα και πλίνθινα στοιχεία.*

Τέτοιες κατασκευές ήταν γνωστές ήδη από την 7^η χιλιετία π.Χ. (νεολιθικός οικισμός της Χοιροκοιτίας στην Κύπρο). Κτίσματα λιθοδομών με πλίνθους συνεχίστηκαν να κατασκευάζονται μέχρι την Ρωμαϊκή, Βυζαντινή και Οθωμανική περίοδο.

Καθώς η τεχνογνωσία του ανθρώπου γύρω από τα υλικά δόμησης αναπτυσσόταν, νέοι συνδυασμοί υλικών για την παρασκευή κονιαμάτων με βελτιωμένες ιδιότητες και συμπεριφορές αναδυόταν. Αναμφίβολα οι συνδυασμοί αυτοί ήταν διαφορετικοί σε κάθε περιοχή και κατά βάση εξαρτώνταν από την επάρκεια και αφθονία του υλικού στην περιοχή. Ένα ανάλογο παράδειγμα, είναι η δημιουργία κονιαμάτων δόμησης από πηλό και φυσική ασφαλτο, με προσθήκη οργανικών πρόσθετων, ίχνη των οποίων βρέθηκαν στο ναό του Ur-Nina (2500 π.Χ.). Φυσική ασφαλτος χρησιμοποιούνταν ως δομικό υλικό από τους Βαβυλώνιους, από την 4^η χιλιετία π.Χ. [Davey, 1961]

Γυψοκονιάματα είναι ένα άλλος τύπος κονιάματος, που πιθανότατα αναπτύχθηκε πριν τα ασβεστοκονιάματα, λόγω της απλούστερης διαδικασίας παραγωγής γύψου. Στις πυραμίδες της Γκίζας (2600 π.Χ.) στην Αίγυπτο βρέθηκαν ίχνη συνδετικού κονιάματος με γύψο [Bleazard, 2004].

Η χρήση της ασβέστου στην δημιουργία κονιαμάτων αποτέλεσε μια σημαντική τεχνολογική καινοτομία, δεδομένου ότι βασιζόταν σε μια περίπλοκη διαδικασία παραγωγής του υλικού (εξόρυξη, θραύση, όπτηση, σβέση υλικού). Η πρώτη

καταγεγραμμένη εμφάνιση ασβεστοκαμίνου, που σηματοδοτεί ευρεία παραγωγή ασβέστη, χρονολογείται στα 14000-10000 π.Χ. και βρέθηκε στο σπήλαιο Hayonim, μια παλαιολιθική θέση στο Ισραήλ (μνημείο του Νατούφιου πολιτισμού) [Sidall, 2000]. Λόγω της δυσκολίας παρασκευής ασβέστου υπό υψηλές θερμοκρασίες όπτησης, η χρήση ασβέστου για αρκετές χιλιετίες περιορίστηκε μόνο στην δημιουργία επιχρισμάτων και στη συνέχεια, όταν η διαδικασία όπτησης του ασβεστόλιθου βελτιστοποιήθηκε, ασβέστος άρχισε να χρησιμοποιείται και για την παραγωγή κονιαμάτων δόμησης. Ίχνη ασβεστιτικών επιχρισμάτων έχουν βρεθεί σε νεολιθικές κατασκευές από την 8^η χιλιετία π.Χ. [Wright, 2005] και εξέλιξη αυτών σε Μινωικά, Μυκηναϊκά και Κυκλαδικά ερείπια (~ 2000 π.Χ.). Στον Ελλαδικό χώρο η χρήση κονιαμάτων ασβέστη σε συνδετικά κονιάματα άρχισε αρκετά αργότερα, περί το 800 π.Χ. Καθώς προχωρούσε η συστηματοποίηση παραγωγής σβησμένου ασβέστη και τα κονιάματα ασβέστη χαρακτηρίζονταν από μεγαλύτερη ανθεκτικότητα και αυξημένες μηχανικές αντοχές, αυξανόταν η χρήση συνδετικών ασβεστοκονιαμάτων στην τοιχοποιία, ενώ παράλληλα οι αρμοί των ασβεστοκονιαμάτων γινόταν όλο και πιο ανθεκτικοί. Αποτέλεσμα αυτού, ήταν η σταδιακή αύξηση του μεγέθους των αρμών στις λιθοδομές, καθώς και του ποσοστού των συνδετικών ασβεστοκονιαμάτων, με παράλληλη μείωση του ποσοστού των χρησιμοποιούμενων λίθων. Επιπλέον, λόγω του ότι τα κονιάματα ασβέστη ήταν λεπτόκοκκα και παρουσίαζαν μεγάλη ομοιογένεια, ενώ παράλληλα προσέφεραν ανθεκτικότητα και στεγανότητα, είχαν ευρεία εφαρμογή και σαν επιχρίσματα. Η επίχριση με κονιάματα ασβέστη είχε σκοπό την προστασία και την εξομάλυνση των ατελειών των τοίχων, καθώς και την δημιουργία υποστρώματος για επόμενες επεμβάσεις διακόσμησης. Ασβεστιτικά επιχρίσματα, συχνά έγχρωμα, εφαρμόζονταν επίσης και σε αρχιτεκτονικά μέλη ναών (π.χ. κίονες) με σκοπό την προστασία τους αλλά και την διακόσμησή τους (τα έγχρωμα επιχρίσματα προέκυπταν με ανάμιξη των ασβεστοκονιαμάτων με χρωστικές επι ξηρώ) [Πάχτα, 2011, σελ. 43].

Η χρήση ποζολανικών υλικών στην δημιουργία κονιαμάτων αποτέλεσε την επόμενη σημαντική τεχνολογική εξέλιξη. Οι αυξημένες μηχανικές αντοχές και η ανθεκτικότητα των ποζολανικών κονιαμάτων στην επίδραση της υγρασίας αναβάθμισαν το επίπεδο των κατασκευαστικών κριτηρίων. Κονιάματα ασβεστο-ποζολανικής σύστασης έχουν ευρέως χρησιμοποιηθεί, ποικιλοτρόπως, από την αρχαιότητα:

- σαν επιχρίσματα, είτε με προστατευτικό χαρακτήρα (μόνωση από υγρασία εξωτερικών τοίχων, δεξαμενών, πηγαδιών, αγωγών, κ.ά.) είτε με διακοσμητικό χαρακτήρα (χρωματισμός εξωτερικών / εσωτερικών τοίχων)
- σαν συνδετικό υλικό δομικών στοιχείων (κονιάματα αρμών σε τοιχοδομές)

- σαν υλικό υποστρώματος (ζωγραφικές επιφάνειες, ψηφιδωτά) [Moropoulou et al., 2005a].

Δεν είναι γνωστή με ακρίβεια η έναρξη της χρήσης ποζολανών στην δημιουργία κονιαμάτων. Ωστόσο, είναι γνωστό ότι τόσο οι Έλληνες από την αρχαιότητα, όσο και οι Ρωμαίοι, γνώριζαν ότι η ανάμιξη ηφαιστειακής σκόνης, είτε λεπτόκοκκης είτε χονδρόκοκκης, με ασβέστη και άμμο οδηγεί σε κονίαμα με μεγάλες μηχανικές αντοχές και με ισχυρές υδατοστεγανωτικές ιδιότητες.

Στον Ελλαδικό χώρο κοιτάσματα ηφαιστειακού υλικού υπήρχαν στα νησιά της Θήρας και της Μήλου, από όπου προέρχονται τα φυσικά ποζολανικά υλικά γνωστά ως θηραϊκή και μηλαϊκή γη αντίστοιχα. Ποζολανικό κονίαμα που χρονολογείται στα 1500 π.Χ. βρέθηκε σε επίχρισμα στο νησί της Θήρας [Moropoulou et al., 2004b]. Επίσης, στην δεξαμενή της Ξεστής, στον προϊστορικό οικισμό του Ακρωτηρίου της Θήρας, βρέθηκαν ίχνη υδραυλικού κονιάματος ασβέστη με μεγάλη περιεκτικότητα ποζολάνης, που είχε καλές υδατοστεγανωτικές ιδιότητες και καλές μηχανικές αντοχές. Άλλες θέσεις όπου βρέθηκαν ίχνη κονιαμάτων ασβέστου με υψηλή περιεκτικότητα ποζολανικού υλικού είναι η δεξαμενή της Καμίρου της Ρόδου (6^{ος} π.Χ. αιώνας), ο οικισμός της Ολύνθου (5^{ος} π.Χ. αιώνας), οι οικίες της Δήλου (2^{ος} αιώνας π.Χ.), κ.ά. [Πάχτα, 2011, 32-37]

Στην Ιταλία η βασική πηγή ποζολανικού υλικού προερχόταν από την περιοχή Pozzuoli, από όπου προέρχεται ο όρος ποζολάνη. Από τον 3^ο αιώνα π.Χ. οι Ρωμαίοι χρησιμοποιούσαν μίγματα ασβέστη ποζολάνης για την δημιουργία συνδετικών κονιαμάτων δόμησης, ενώ διέδωσαν την χρήση των κονιαμάτων αυτών σε όλη την Ρωμαϊκή αυτοκρατορία, στην Ευρώπη, την Βόρειο Αφρική και την Δυτική Ασία [Bleazard, 2004], [Massazza, 1998].

Όταν δεν ήταν διαθέσιμη η ποζολάνη, οι Ρωμαίοι χρησιμοποιούσαν κεραμάλευρο ή θραυστά κεραμικά σαν πρόσθετα υλικά στα κονιάματα ασβέστου, με παρόμοια αποτελέσματα με αυτά της ποζολάνης. Αυτή η τεχνική συνεχίστηκε και αναπτύχθηκε και στη Βυζαντινή περίοδο. Σε πλείστα Βυζαντινά μνημεία βρέθηκαν κονιάματα βασισμένα στην άσβεστο με προσθήκη ποζολάνης, κεραμάλευρου, θραυστών κεραμικών και φυσικών αδρανών. Η βελτιστοποίηση του τύπου των κονιαμάτων αυτών, που χαρακτηρίζονταν από αυξημένες μηχανικές αντοχές και μονωτικές ιδιότητες, οδήγησε, κατά την Βυζαντινή περίοδο, στην αύξηση του μεγέθους των αρμών κονιαμάτων δόμησης, από 10-15 mm σε 60-70 mm [Moropoulou et al., 2005a].

Κατά τον 18^ο αιώνα άρχισε μια πιο συστηματική αναζήτηση δομικών υλικών, που θα είχαν μεγαλύτερες μηχανικές αντοχές και θα παρουσίαζαν μεγαλύτερη ανθεκτικότητα σε πιο ακραίες περιβαλλοντικές συνθήκες. Αυτό σχετίζεται άμεσα με την έναρξη της Βιομηχανικής Επανάστασης και την αυξημένη ανάγκη για κατασκευές δομικών έργων (σιδηρόδρομοι, γέφυρες, λιμάνια, έργα οδοποιίας, κ.ά.) σε μεγαλύτερη κλίμακα και μεγαλύτερη συχνότητα. Στα τέλη του 18^{ου} αιώνα ο John Smeaton ήταν ο πρώτος μελετητής που αξιολόγησε τις ιδιότητες της υδραυλικής ασβέστου, μετά την έρευνά του για την εξεύρεση των καταλληλότερων υλικών για την κατασκευή ενός φάρου [Blezard, 2004]. Μέσα από τα πειράματά του διαπίστωσε ότι η υδραυλικότητα των διαφόρων τύπων ασβέστου που προκύπτουν από διαφορετικού τύπου ασβεστόλιθους, οφείλεται στη διαφορετική σύσταση των ασβεστολίθων και όχι στον βαθμό σκληρότητάς τους. Συγκεκριμένα ανακάλυψε ότι οι ασβεστόλιθοι που περιέχουν ποσοστό αργιλικών προσμίξεων στην σύστασή τους, παράγουν άσβεστο ικανή να πήζει μέσα στο νερό (υδραυλική άσβεστος). Έκτοτε, όλο και περισσότερες προσπάθειες στόχευαν στην αναζήτηση και παραγωγή δομικών υλικών με βελτιωμένες υδραυλικές ιδιότητες, που οδήγησαν στην ανακάλυψη του τσιμέντου Portland.

Το τσιμέντο Portland ανακαλύφθηκε το 1824, από το Άγγλο κεραμοποιό Josephin Aspdin με όπτηση λεπτοαλεσμένου ασβεστόλιθου πλούσιου σε αργιλοπυριτικά συστατικά, στους 1000-1200 °C, σε κλίβανο ασβεστολίθου. Η έψηση συνεχιζόταν μέχρι την ολική απομάκρυνση του διοξειδίου του άνθρακα και ακολουθούσε λειοτρίβηση σε υλικό πολύ λεπτής κοκκομετρίας. Η ονομασία Portland δόθηκε από τον Aspdin στο υλικό αυτό λόγω της ομοιότητας του χρώματός του με τον γνωστό για τις αντοχές του λίθο Portland. Ακολούθησαν οι πρώτες κατασκευές με τσιμέντο Portland, όπως οι κατασκευές των σιδηροδρόμων του Λονδίνου και του Birmingham (το 1824) και ενός τούνελ στον ποταμό Τάμεση (το 1838). Στα τέλη του 19^{ου} αιώνα άρχισε η μαζική παραγωγή τσιμέντου Portland, ενώ παράλληλα άρχισε και η έρευνα για την καλύτερη κατανόηση των χαρακτηριστικών και ιδιοτήτων του, με σκοπό την βελτιστοποίηση των ιδιοτήτων του και αύξηση των μηχανικών αντοχών του. Στις αρχές του 20^{ου} αιώνα άρχισε η προτυποποίηση των βασικών δοκιμών που πραγματοποιούνται κατά τον ποιοτικό έλεγχο του τσιμέντου. [Πάχτα, 2011]. Εδώ και έναν αιώνα το τσιμέντο χρησιμοποιείται σε ένα ευρύ φάσμα εφαρμογών, έχοντας επιδείξει ικανοποιητικές αποδόσεις, αλλά και παρουσιάζοντας σε αρκετές περιπτώσεις σημαντικά προβλήματα ανθεκτικότητας. Για το λόγο αυτό η έρευνα γύρω από την βελτίωση των ιδιοτήτων και της αύξησης της ανθεκτικότητας του τσιμέντου είναι σε εξέλιξη.

1.4. ΠΗΞΗ ΚΑΙ ΣΚΛΗΡΥΝΣΗ ΑΣΒΕΣΤΟΚΟΝΙΑΜΑΤΩΝ

Σύμφωνα με την διαδικασία πήξης / σκλήρυνσής τους, τα κονιάματα διακρίνονται σε δύο κατηγορίες: στα αερικά και τα υδραυλικά κονιάματα.

1.4.1. Αερικά κονιάματα

Αερικά ονομάζονται τα κονιάματα που πήζουν και σκληραίνουν όταν είναι σε επαφή με τον αέρα. Το ενεργό μέρος των αερικών ασβεστοκονιαμάτων είναι ο ασβέστης (οξείδιο του ασβεστίου, CaO) που προέρχεται από την καύση ασβεστόλιθου ή άλλων ασβεστούχων υλικών με υψηλή περιεκτικότητα σε ανθρακικό ασβέστιο (CaCO_3) σε θερμοκρασία $>900^\circ\text{C}$, με ταυτόχρονη απελευθέρωση διοξειδίου του άνθρακα (CO_2) (αντίδραση 1.1).



Το CaO , αφού απομακρυνθεί από την ασβεστοκάμινο και αλεστεί σε υλικό λεπτής κοκκομετρίας, αναμιγνύεται με H_2O και δίνει υδράσβεστο (υδροξείδιο του ασβεστίου, Ca(OH)_2) (αντίδραση 1.2), είτε σε μορφή σκόνης, είτε σε μορφή πάστας (ανάλογα με την ποσότητα νερού που προστέθηκε):



Η πήξη και σκλήρυνση των ασβεστοκονιαμάτων οφείλεται στην ενανθράκωση της υδράσβεστου. Η διαδικασία της ενανθράκωσης είναι εξαιρετικά αργή (μπορεί να ολοκληρωθεί μετά από πολλά χρόνια, ακόμη και αιώνες). Η ενανθράκωση λαμβάνει χώρα σε δύο στάδια. Στο πρώτο στάδιο, το ατμοσφαιρικό CO_2 μετατρέπεται σε ανθρακικό οξύ (H_2CO_3), αντιδρώντας με την υγρασία της ατμόσφαιρας (αντίδραση 1.3) [Dheilly et al., 2002].



Στο δεύτερο στάδιο της ενανθράκωσης, η υδράσβεστος, αφού αφεθεί για ένα αρκετά μεγάλο χρονικό διάστημα να ωριμάσει, αντιδρά με το H_2CO_3 και στερεοποιείται σε ασβεστίτη (κρυσταλλική δομή CaCO_3) (αντίδραση 1.4). Το CaCO_3 κρυσταλλοποιείται και

σε δύο άλλες κρυσταλλικές δομές, τον αραγωνίτη και βαττερίτη, ωστόσο ο ασβεστόιτης έχει την σταθερότερη θερμοδυναμικά δομή [Martinez-Ramirez et al., 2003].



Παράμετροι που επηρεάζουν την διαδικασία της ενανθράκωσης των αερικών κονιαμάτων είναι η σχετική υγρασία, η θερμοκρασία και η συγκέντρωση του CO_2 του περιβάλλοντος, όπου ωριμάζει το κονίαμα [Dheilly et al., 2002], [Martinez-Ramirez et al., 2003]. Λόγω του ότι ο συντελεστής διάχυσης του νερού έχει μικρότερη τιμή από τον συντελεστή διάχυσης του αέρα, η σχετική υγρασία του περιβάλλοντος και το ποσοστό της υγρασίας που περιέχεται στο κονίαμα επηρεάζουν τον βαθμό διάχυσης του CO_2 . Ως εκ τούτου, η ταχύτητα ενανθράκωσης είναι αντιστρόφως ανάλογη του ποσοστού σχετικής υγρασίας. Η διαλυτότητα του CO_2 και του Ca(OH)_2 στο νερό μειώνεται με την αύξηση της θερμοκρασίας, παρόλο που η αύξηση της θερμοκρασίας ευνοεί την ταχύτητα των αντιδράσεων [Dheilly et al., 2002]. Η βέλτιστη θερμοκρασία ενανθράκωσης είναι $\sim 20^\circ\text{C}$.

1.4.2. Υδραυλικά κονιάματα

Τα υδραυλικά ή υδατοσκληρυνόμενα κονιάματα πήζουν και σκληραίνουν με την παρουσία νερού, με ή χωρίς την παρουσία αέρα. Η σκλήρυνσή τους οφείλεται στις υδραυλικές φάσεις που εμπεριέχονται στις κόνιες των κονιαμάτων αυτών.

Η υδραυλική άσβεστος αποτελεί ένα τέτοιο παράδειγμα κόνιας, όπου στο ενεργό μέρος της ασβέστου εμπεριέχονται αργιλικά ή πυριτικά αδρανή. Υδραυλική άσβεστος μπορεί να προκύψει είτε από την καύση ασβεστόλιθου που περιέχει προσμίξεις αργιλικών ή πυριτικών οξειδίων σε υψηλά ποσοστά (6.5 – 20% κ.β.) γύρω στους 900°C , είτε με την ανάμιξη αργιλικών – πυριτικών οξειδίων με λειοτριβημένο ασβεστόλιθο.

Η πήξη των υδραυλικών ασβεστοκονιαμάτων οφείλεται εν μέρει στην ενανθράκωση του Ca(OH)_2 (αντιδράσεις I.3 και I.4) και εν μέρει στην ενυδάτωση των ασβεστο-αργιλοπυριτικών ενώσεων (CAS) της υδραυλικής κόνιας, τα οποία προσδίδουν μεγαλύτερη αντοχή και την ικανότητα πήξης με προσθήκη νερού [Torraca, 1988] (αντίδραση I.5).



Η αντίδραση I.5 δεν χαρακτηρίζεται από χημική ισορροπία. Είναι απλά ενδεικτική των προϊόντων που σχηματίζονται. Τα υδραυλικά κονιάματα χαρακτηρίζονται από αυξημένη αντοχή και η πήξη τους διαρκεί από μερικές εβδομάδες έως μήνες.

I.5. ΠΟΖΟΛΑΝΙΚΑ ΚΟΝΙΑΜΑΤΑ

Οι ποζολάνες είναι κονίες, οι οποίες ανήκουν στην κατηγορία των υδραυλικών κονιών.

Στα κονιάματα τύπου ασβέστη – ποζολάνης η συνδετική κονία είναι μίγμα υδράσβεστο και ποζολάνης. Οι ποζολάνες, λόγω της υδραυλικότητας που προσδίδουν, ενισχύουν την συνεκτικότητα και αντοχή των ασβεστοκονιαμάτων σε συνθήκες υψηλής υγρασίας. Μέχρι τον 19^ο αιώνα τα κονιάματα ασβέστη - ποζολάνης αποτελούσαν τα μόνα υδραυλικά κονιάματα. Με την ανάπτυξη του τσιμέντου, ο ασβέστης αντικαταστάθηκε σταδιακά από το τσιμέντο, παράγοντας ένα μίγμα που είχε καλύτερους ρυθμούς πήξης και σκλήρυνσης.

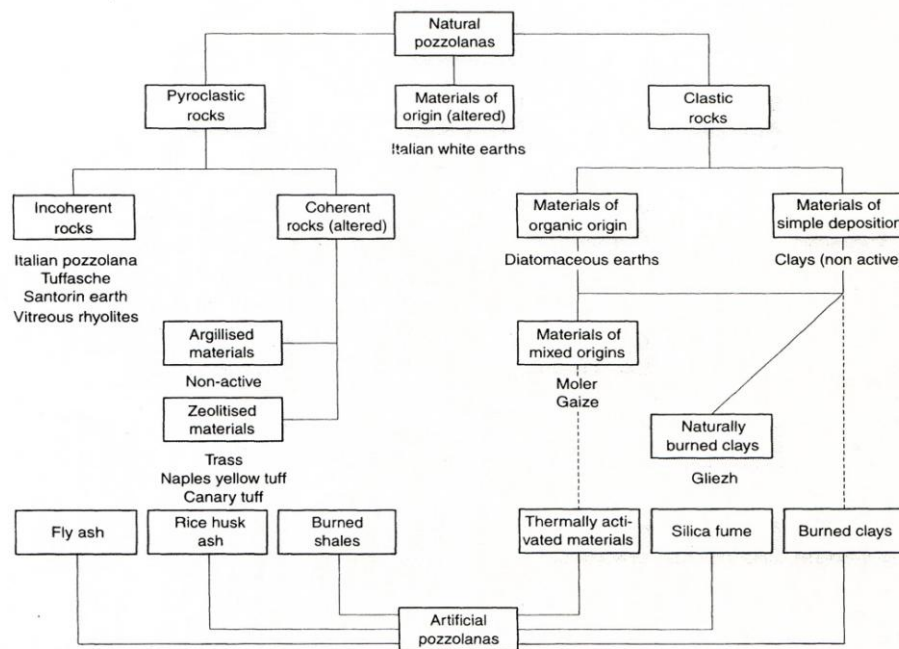
Οι ποζολάνες είναι φυσικά ή τεχνητά υλικά, πλούσια σε άμορφες αργιλοπυριτικές ενώσεις, η χαρακτηριστική ιδιότητα των οποίων είναι ότι σε λεπτότατο καταμερισμό και με παρουσία υγρασίας, ενώνονται χημικά με την υδράσβεστο (Ca(OH)_2) και σχηματίζουν υδραυλικές ενώσεις.

Οι φυσικές ποζολάνες είναι υλικά πλούσια σε άμορφες αργιλοπυριτικές ενώσεις, που έχουν προκύψει μετά από φυσικές ηφαιστειακές κατεργασίες ως αποτέλεσμα φυσικών γεωλογικών διεργασιών. Στις φυσικές ποζολάνες συγκαταλέγονται οι ηφαιστειακοί τόφοι, όπως η θηραϊκή και μηλαϊκή γή, η ιταλική pozzolana, η γερμανική trass, κ.ά.

Οι τεχνητές ποζολάνες προκύπτουν μετά από τεχνητές θερμικές κατεργασίες υλικών, με σκοπό την ανάπτυξη ποζολανικότητας στα υλικά αυτά. Έτσι, όπτηση αργίλων και σχιστόλιθων σε θερμοκρασία $> 700^\circ\text{C}$ και στην συνέχεια άλεση, οδηγεί σε τεχνητό ποζολανικό προϊόν, λόγω της αμορφοποίησης των αργιλικών ορυκτών. Τεχνητές ποζολάνες προκύπτουν επίσης σαν παραπροϊόντα της βιομηχανίας. Η ιπτάμενη τέφρα,

* Σύμφωνα με την ονοματολογία που εφαρμόζεται στην χημεία του τσιμέντου (Lea, 1971), όπου C: CaO , A: Al_2O_3 , S: SiO_2 και H: H_2O .

που παράγεται ως παραπροϊόν από την καύση λιθανθράκων και λιγνιτών σε εργοστάσια παραγωγής ηλεκτρικής ενέργειας, είναι επίσης ένα τεχνητό ποζολανικό υλικό.



Σχήμα Ι.1. Ταξινόμηση των ποζολανών με βάση την προέλευσή τους

Το Σχήμα Ι.1 απεικονίζει την ταξινόμηση των ποζολανών, ανάλογα με την προέλευσή τους, περιλαμβάνοντας όλες τις υποκατηγορίες των φυσικών και τεχνητών ποζολανών. [Massazza, 1998, σελ. 472]

Οι δύο βασικές ιδιότητες των ποζολανών συνοψίζονται στις ακόλουθες [Baronio and Binda, 1997]:

- Οι ποζολάνες έχουν την ικανότητα να αντιδρούν με ασβέστη.
- Είναι σε θέση να δημιουργούν υδραυλικές ενώσεις με συνδετικές ιδιότητες.

Οι ιδιότητες των ποζολανών οφείλονται τόσο στην ορυκτολογική όσο και στην χημική τους σύσταση. Ο πίνακας Ι.1 απεικονίζει την ορυκτολογική σύσταση, ενώ ο πίνακας Ι.2 την χημική σύσταση ενδεικτικών ποζολανικών υλικών. Από τους πίνακες αυτούς

προκύπτει ότι τόσο η ορυκτολογική όσο και η χημική σύσταση των διαφόρων ποζολανών ποικίλλει ανάλογα με την προέλευση της κάθε ποζολάνης. Επίσης φαίνεται ότι ένα μεγάλο μέρος ποζολανικών υλικών προέρχεται από την Ιταλία, κάτι που είναι φυσικό, δεδομένου ότι η εκτενής χρήση της ποζολάνης, ως δομικό υλικό σε κατασκευές, ήδη από τους ρωμαϊκούς χρόνους, ώθησε στην εξεύρεση πολλών πηγών εξόρυξής της.

Πίνακας Ι.1: Ορυκτολογική σύσταση ποζολανικών υλικών [Massazza, 1993, σελ.187]

Ποζολάνη	Ενεργή φάση	Αδρανής φάση
Bacoli	Ύαλος	Χαλαζίας, άστριοι, αυγίτης
Barile	Μερική αποσύνθεση	Πυρόξενοι, ολιβίνης, μαρμαρυγία, ανάλκιμο (ζεόλιθος)
Salone	Ύαλος, ανάλκιμο	Λευκίτης, πυρόξενοι, αλκαλικοί άστριοι, μαρμαρυγία
Gadolini	Άμορφη φάση / ύαλος	Ασβεστίτης, χαλαζίας, μαρμαρυγία, καολινίτης, άστριοι
Vizzini	Ύαλος	Άστριοι, χαλαζίας, ολιβίνης, άργιλος
Sacrofano	Άμορφη φάση	Χαλαζίας και άστριοι
Maroc	Οπάλιος	Χαλαζίας, χριστοβαλίτης, δολομίτης
Volvic	Ύαλος	Ανδεσίνης, χαλαζίας, διοψίδιος, μαγνητίτης
Neapolitan tuff	Hershelite, ανάλκιμο (ύαλος)	Άστριοι
Reintrass	Χαβασίτης, ανάλκιμο (ύαλος)	Άστριοι
Fly ash	Ύαλος	Μουλίτης, Fe-σπινέλιος, αιματίτης, χαλαζίας, άνθρακας
Fly ash	Ύαλος	Μουλίτης, σπινέλιος, χαλαζίας, αιματίτης, άνθρακας

Κατά κανόνα, οι ποζολάνες περιέχουν ενεργές και αδρανείς φάσεις, οι οποίες, ορυκτολογικά, αντιστοιχούν σε άμορφες και κρυσταλλικές φάσεις αντίστοιχα. Η ικανότητα των ποζολανών να αντιδρούν με τον ασβέστη οφείλεται στην παρουσία των ενεργών φάσεων, που είναι θερμοδυναμικά ασταθείς και περιέχουν υαλώδη και άμορφα συστατικά. Οι ενεργές φάσεις των ποζολανών είναι πλούσιες σε πυριτία, απαραίτητο χαρακτηριστικό για την εμφάνιση ποζολανικού χαρακτήρα. [Massazza, 1993]

Ο όρος «ποζολανικότητα» χαρακτηρίζει το πόσο ενεργή είναι μια ποζολάνη, βάσει δύο παραμέτρων: α) του μέγιστου ποσού ασβέστη που μπορεί να δεσμευτεί από την ποζολάνη, και β) του ρυθμού με τον οποίο αυτή η αντίδραση λαμβάνει χώρα. Είναι προφανές ότι η ποζολανικότητα ποικίλλει και εξαρτάται από την φύση της ποζολάνης και πιο συγκεκριμένα, από την ποιότητα και την ποσότητα των ενεργών φάσεών της.

Πίνακας Ι.2: Χημική σύσταση ποζολανικών υλικών [Massazza, 1993, σελ.187]

Ποζολάνη	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	SO ₃	Na ₂ O	K ₂ O	TiO ₂	CaCO ₃	Απώλεια πύρωσης	Αδιάλυτο υπόλειμμα
Bacoli (Naples)	53,1	17,9	4,3	9,0	1,2	0,7	3,1	7,6	0,3	--	3,1	25,8
Vulture (Potenza)	44,1	19,2	9,8	12,2	6,7	ίχνη	1,6	1,1	1,0	--	4,4	40,8
Salone (Rome)	46,8	18,4	10,2	8,5	4,8	ίχνη	1,0	6,4	0,1	--	3,8	15,7
Casteggio (Pavia)	54,9	7,7	3,3	13,6	2,5	1,9	0,8	1,5	0,2	22,0	13,7	20,3
Vizzini (Catania)	50,5	16,8	11,6	4,8	5,2	0,2	0,9	0,2	0,1	--	9,7	3,7
Sacrofano (Viterbo)	85,5	3,0	0,4	0,6	ίχνη	0,8	0,2	0,3	1,2	--	7,9	8,4
Santorin earth	65,1	14,5	5,5	3,0	1,1						3,5	
Rheinish trass	55,9	16,8		3,2				4,7			10,0	
Opaline shale	65,4	10,1	4,2	4,6	2,7						6,3	
Diatomite	86,0	2,3	1,8	--	0,6						5,2	
Rhyolite pumicite	65,7	15,9	2,5	3,4	1,3						3,4	
Fly ash	41,5	22,1	9,7	9,5	4,9	1,2	0,9	2,1	0,8		7,6	
Fly ash	45,1	29,0	5,3	5,6	0,7	1,1	0,3	1,9	1,4		7,3	
Fly ash	48,6	28,2	5,9	1,2	2,2	0,3	0,7	2,3	1,4		7,4	
Fly ash	41,9	18,4	9,5	14,2	2,3	2,6			1,5			

Κατά την πήξη των κονιαμάτων τύπου ασβέστη – ποζολάνης, λαμβάνει χώρα η αντίδραση ενυδάτωσης μεταξύ της υδράσβεστου (Ca(OH)₂) και των άμορφων αργιλοπυριτικών (AS) συστατικών της ποζολάνης προς σχηματισμό ένυδρων αργιλικών (CAH) και πυριτικών (CSH) αλάτων του ασβεστίου (αντίδραση Ι.6). Η στοιχειομετρία της αντίδρασης Ι.6 εξαρτάται από το είδος των αργιλοπυριτικών (AS) συστατικών της ποζολάνης.



*Σύμφωνα με την ονοματολογία που εφαρμόζεται στην χημεία του τσιμέντου (Lea, 1971), όπου C: CaO, A: Al₂O₃, S: SiO₂ και H:H₂O.

Η αντίδραση I.6 αποτελεί την *ποζολανική αντίδραση*. Η αντίδραση αυτή λαμβάνει χώρα σε θερμοκρασία δωματίου και αποτελεί έκφραση της ποζολανικότητας μιας ποζολάνης. Κατά την ανάμιξη της υδράσβεστου με την ποζολάνη, παρουσία νερού, λόγω της περίσσειας των OH^- , το διάλυμα γίνεται αλκαλικό και ευνοείται η απελευθέρωση ιόντων Ca^{2+} (μέσω διάστασης του $\text{Ca}(\text{OH})_2$). Τα ιόντα Ca^{2+} αντιδρούν με τις ρίζες Si-O^- και Al-O^- στην επιφάνεια της ποζολάνης και σχηματίζονται CSH και CAH. Το $\text{Ca}(\text{OH})_2$ που δεν αντέδρασε με την ποζολάνη υφίσταται ενανθράκωση (αντίδραση I.7).



Οι αντιδράσεις I.6 και I.7 είναι ανταγωνιστικές και η απόδοσή τους εξαρτάται από την κοκκομετρία της ποζολάνης, την περιεκτικότητα του νερού στο μίγμα ασβέστη-ποζολάνης, την συγκέντρωση του CO_2 στην ατμόσφαιρα, την σχετική υγρασία και το πορώδες του κονιάματος. [Černý et al., 2006]

Η εξέλιξη της ποζολανικής αντίδρασης, σε σχέση με το συνολικό ποσοστό δεσμευμένης υδράσβεστου, εξαρτάται από τους ακόλουθους παράγοντες [Massazza, 1998]:

- α) την φύση των ενεργών φάσεων της ποζολάνης (οι ενεργές φάσεις είναι διαφορετικές σε κάθε ποζολάνη, με αποτέλεσμα να καθιστούν περισσότερο ή λιγότερο δραστική μια ποζολάνη συγκριτικά με μια άλλη),
- β) το ποσοστό των ενεργών φάσεων στην ποζολάνη (όσο περισσότερες ενεργές φάσεις περιέχονται στην ποζολάνη, σε σχέση με τις κρυσταλλικές, τόσο περισσότερος ασβέστη θα αντιδρά),
- γ) το ποσοστό του περιεχόμενου SiO_2 στις ενεργές φάσεις, (ποικίλλει από 45-85%, και είναι ανάλογο της δραστικότητας μιας ποζολάνης),
- δ) τον λόγο ασβέστη – ποζολάνης στο μίγμα (το ποσό του δεσμευμένου ασβέστη αυξάνεται αυξανόμενου του λόγου ασβέστη – ποζολάνης) και
- ε) τον χρόνο ωρίμανσης.

Ο ρυθμός της ποζολανικής αντίδρασης εξαρτώνται από [Massazza, 1998]:

- α) την ειδική επιφάνεια (BET) της ποζολάνης (ο ρυθμός αντίδρασης είναι ανάλογος του τετραγώνου της ειδικής επιφάνειας)
- β) τον λόγο νερού – στερεού στο μίγμα (ο ρυθμός της αντίδρασης αυξάνεται με την αύξηση του περιεχόμενου νερού στο μίγμα)
- γ) την θερμοκρασία (η αύξηση της θερμοκρασίας αυξάνει τον ρυθμό αντίδρασης)

1.6. ΠΑΡΑΓΟΝΤΕΣ ΔΙΑΒΡΩΣΗΣ ΚΟΝΙΑΜΑΤΩΝ

Η διάβρωση των κονιαμάτων ενός μνημείου παίζει καθοριστικό ρόλο στην κατάσταση διατήρησής του. Η διάβρωση των κονιαμάτων είναι είτε αποτέλεσμα της γενικότερης διάβρωσης του μνημείου, είτε γενεσιουργός αιτία για την έναρξη και ευρύτερη διάβρωση του μνημείου. Σε κάθε περίπτωση οδηγεί στην υποβάθμιση και ελάττωση του χρόνου ζωής, ή και καταστροφή του μνημείου. Οι παράγοντες που ευθύνονται για την διάβρωση των κονιαμάτων δρουν είτε μεμονωμένα είτε σε συνδυασμό και μπορεί να είναι είτε ενδογενείς είτε εξωγενείς.

Οι βασικοί μηχανισμοί διάβρωσης που συναντάμε στα κονιάματα είναι οι ακόλουθες:

- *Φυσική / Μηχανική διάβρωση κονιαμάτων*

Οφείλεται σε παράγοντες που δρουν τόσο στο εξωτερικό όσο και στο εσωτερικό των κονιαμάτων. Π.χ. οι περιβαλλοντικές συνθήκες, η ύπαρξη διαλυτών αλάτων και η κρυσταλλοποίησή τους, η κακή συνοχή των συστατικών του κονιάματος, κ.ά., προκαλούν πιέσεις στην δομή του κονιάματος και μπορούν να προκαλέσουν από μικρορωγμές μέχρι και συνολική κατάρρευση.

- *Χημική διάβρωση*

Βασικοί παράγοντες ενεργοποίησης της χημικής διάβρωσης είναι η μόλυνση του περιβάλλοντος, που οδηγεί σε ποικίλες αντιδράσεις αποσύνθεσης και διάβρωσης του κονιάματος, και η ύπαρξη διαλυτών αλάτων. Διαλυτά άλατα προκύπτουν είτε σαν αποτέλεσμα της περιβαλλοντικής μόλυνσης, είτε μέσω της μεταφοράς τους από άλλα γειτονικά στοιχεία του κονιάματος (π.χ. τα διαλυτά άλατα διαβρωμένης λιθοδομής εισχωρούν και στο κονίαμα υποστήριξης της λιθοδομής) και ενεργοποιούν αντιδράσεις καταστρεπτικές για την καλή διατήρηση ενός κονιάματος.

- *Βιολογική διάβρωση:*

Η βιολογική διάβρωση ενεργοποιείται από την δράση μικροοργανισμών, μυκήτων, φυτών που εισχωρούν στην επιφάνεια των μνημείων και των στοιχείων τους. Η δράση των βιολογικών παραγόντων αποτελεί συνήθως την απαρχή αλυσιδωτών δράσεων που οδηγούν τόσο σε χημική όσο και σε μηχανική διάβρωση.

1.7. ΣΥΝΤΗΡΗΣΗ ΚΑΙ ΑΠΟΚΑΤΑΣΤΑΣΗ ΚΟΝΙΑΜΑΤΩΝ

Η προστασία και αποκατάσταση αρχαιολογικών και ιστορικών μνημείων που έχουν υποστεί φθορά με το πέρασμα του χρόνου αποτελεί ένα σημαντικό κεφάλαιο στην προσπάθεια διατήρησης της πολιτιστικής μας κληρονομιάς. Τα μνημεία αποτελούν παράγοντες ακτινοβολίας του πολιτισμού μας. Η προστασία τους δεν αποτελεί απλά ηθικά χρέος, αλλά και προσφέρει μια ανεκτίμητη πηγή πληροφοριών σχετικά με την εξέλιξη της αρχιτεκτονικής και της τεχνολογίας, τις μνημειακές τέχνες, καθώς και τις ανθρώπινες αξίες που διέπουν κάθε πολιτισμική φάση.

Οι γενικές αρχές αποκατάστασης που διατυπώθηκαν και εφαρμόστηκαν κατά τον 20^ο αιώνα συνοψίζονται στις ακόλουθες [Γάχτα, 2011, σελ.98]:

- Αρχή Αντιστρεψιμότητας: ορίζει ότι η κάθε επέμβαση αποκατάστασης θα πρέπει να μπορεί να αντιστραφεί, ώστε να υπάρχει δυνατότητα επαναφοράς του μνημείου στην κατάσταση όπου βρισκόταν πριν από την επέμβαση (άρθρα 9 και 10 Χάρτας Βενετίας, 1964) [ICOMOS, 2001].
- Αρχή Συμβατότητας: ορίζει ότι τα υλικά συντήρησης θα πρέπει να είναι συμβατά με τα αυθεντικά υλικά, δηλαδή να έχουν παρόμοιες φυσικοχημικές ιδιότητες και μηχανικές αντοχές.
- Αρχή Καταλληλότητας: ορίζει την δυνατότητα χρήσης σύγχρονων υλικών, όταν η αποτελεσματικότητα των υλικών αυτών έχει διαπιστωθεί πειραματικά και επιστημονικά (10^ο άρθρο Χάρτας Βενετίας -1964- και Carta del Restauro -1931-).

Κατά την συντήρηση αρχαιολογικών και ιστορικών μνημείων η αποκατάσταση των διαβρωμένων κονιαμάτων αποτελεί ένα από τα βασικότερα μέρη του συνολικού σχεδιασμού συντήρησης. Η αποκατάσταση ενός διαβρωμένου κονιάματος συνίσταται στην αντικατάστασή του με ένα νέο κονίαμα, το οποίο θα πρέπει να είναι όσο το δυνατόν περισσότερο συγγενές με το παλαιό, σε ό,τι αφορά στην σύστασή του, στις μηχανικές και φυσικοχημικές ιδιότητές του και στην αντοχή του στον χρόνο.

Τα θεμελιώδη προαπαιτούμενα ζητήματα που θα πρέπει να καλύπτει ένα κονίαμα συντήρησης είναι το χαμηλό περιεχόμενο διαλυτών αλάτων και οι παρόμοιες μηχανικές, θερμικές και δομικές ιδιότητες με τις αρχαίες λιθοδομές. Για την επίτευξη της συμβατότητας είναι αναγκαίος ο χαρακτηρισμός των αρχαίων κονιαμάτων με αναλυτικές μεθόδους, καθώς και η εξέταση των ιδιοτήτων των κονιαμάτων συντήρησης. [Rossi-

Doria, 1986], [Biscontin et al., 2002], [Maravelaki-Kalaitzaki et al., 2003], [Maravelaki-Kalaitzaki et al., 2005], [Zamba et al., 2007].

Η συμβατότητα του νέου κονιάματος συντήρησης με το αυθεντικό υπόστρωμα του μνημείου είναι επιθυμητή και θα πρέπει να ικανοποιεί τα ακόλουθα:

- α) χημική συμβατότητα του νέου κονιάματος με το υπόστρωμα,
- β) φυσική συμβατότητα με ιδιαίτερη μνεία σε διαδικασίες που σχετίζονται με την μεταφορά υγρασίας και προβλήματα διαλυτότητας αλάτων που εμπεριέχονται στην υγρασία που μεταφέρεται,
- γ) δομική και μηχανική συμβατότητα (οι μηχανικές αντοχές του νέου υλικού θα πρέπει να είναι παρόμοιες με αυτές του αρχαίου).

Η χρήση ασύμβατων υλικών στη συντήρηση των μνημείων αποτελεί το αίτιο πρόκλησης και επιτάχυνσης της φθοράς σε αρχιτεκτονικές δομές και επιφάνειες. Χαρακτηριστικό παράδειγμα ακατάλληλου υλικού είναι τα τσιμεντοκονιάματα συντήρησης που εφαρμόστηκαν κατά την αποκατάσταση μνημείων, ήδη από τις αρχές του 20^{ου} αιώνα σε ορισμένες περιπτώσεις και σε πλειονότητα στο δεύτερο μισό του 20^{ου} αιώνα.

Κάποιοι από τους λόγους που συνέβαλλαν στην απομάκρυνση των ασβεστιτικών κονιαμάτων από την συντήρηση μνημείων, υπέρ του τσιμέντου, είναι οι ακόλουθοι:

- α) μαζική χρήση του τσιμέντου τύπου πόρτλαντ (Portland) στη δόμηση,
- β) απουσία τεκμηρίωσης των αρνητικών επιπτώσεων του τσιμέντου,
- γ) οι χαμηλές μηχανικές αντοχές των ασβεστιτικών κονιαμάτων σχετικά με αυτές του τσιμέντου,
- δ) ο μεγάλος χρόνος που απαιτείται για την πήξη των ασβεστιτικών κονιαμάτων,
- ε) η απουσία εμπεριστατωμένης μελέτης των χαρακτηριστικών και ιδιοτήτων των ασβεστιτικών κονιαμάτων, και
- στ) η απουσία ασβέστη καλής ποιότητας επίσης συνέβαλε στον αποκλεισμό των ασβεστιτικών κονιαμάτων.

Είναι πολλά τα παραδείγματα μνημείων, σε όλο τον κόσμο, που υπέστησαν ανεπιτυχείς εργασίες αποκατάστασης με τσιμεντοκονιάματα. Στον Ελλαδικό χώρο είναι γνωστή η ανεπιτυχής επέμβαση αποκατάστασης με τσιμεντοκονιάματα και οπλισμένο σκυρόδεμα στο Ανάκτορο της Κνωσού, από τον Έβανς, στις αρχές του 20ου αιώνα. Πολλά από τα μνημεία που αποκαταστάθηκαν με τσιμεντοκονιάματα παρουσίασαν εκτεταμένα προβλήματα φθοράς που οφείλονται σε πολλούς παράγοντες:

- Τα τσιμεντοκονιάματα περιέχουν υψηλό ποσοστό διαλυτών αλάτων (κυρίως θεικών) που είτε παγιδεύονται μέσα στη δομή, είτε μεταφέροντα σε γεινιάζοντα αυθεντικά υλικά και μπορούν να διαβρώσουν σημαντικά μια τοιχοδομή μέσω της κρυστάλλωσης και ανακρυστάλλωσης των αλάτων [Ashurst and Dimes, 1998].
- Τα τσιμεντοκονιάματα παρουσιάζουν σημαντικά χαμηλότερο πορώδες από αυτό των ιστορικών κονιαμάτων (20-30%) [Parayianni and Stefanidou, 2006] [Πάχτα, 2011]. Κατά συνέπεια είναι λιγότερο διαπερατά στην διέλευση της υγρασίας και του αέρα, με αποτέλεσμα άμεσων και έμμεσων συνεπειών (συσσώρευση και παγίδευση υγρασίας που μπορεί να προκαλέσει σημαντικές αλλοιώσεις στην υφή και όψη της τοιχοδομής, μεταφορά διαλυτών αλάτων).
- Τα υψηλά επίπεδα μηχανικών αντοχών του τσιμέντου αντιτίθενται στις ανάγκες των ιστορικών και αρχαίων τοιχοδομών για απορρόφηση κραδασμών. Η θλιπτική αντοχή σε ένα τυπικό τσιμεντοκονίαμα είναι της τάξης των 17-24MPa, ενώ στα ιστορικά κονιάματα αντιστοιχεί σε 0,5-2,5MPa [Parayianni, 2005] [Πάχτα 2011]. Έτσι σε περιπτώσεις σεισμού ή γενικότερα οριζοντίων – κατακόρυφων φορτίσεων, τα τσιμεντοκονιάματα προκαλούν υψηλές τάσεις στα αυθεντικά υλικά με συνέπεια την αποσάθρωση και εν τέλει αστοχία της επέμβασης αποκατάστασης. [Lanas and Alvarez, 2003]
- Το τσιμέντο έχει υψηλότερο θερμικό συντελεστή σε σχέση με τα παραδοσιακά υλικά. Αυτό ευνοεί την ανάπτυξη υψηλών τάσεων στα παραδοσιακά υλικά κατά τους κύκλους των θερμικών διαστολών – συστολών που υφίστανται οι προς αποκατάσταση δομές.

Η χαμηλή ανθεκτικότητα των τσιμεντοκονιαμάτων στους μηχανισμούς διάβρωσης, που ενεργοποιούνται από τις περιβαλλοντικές συνθήκες, και η κακή τους γήρανση, συνοδευόμενες από μείωση τελικά των μηχανικών αντοχών τους και εκπομπή ρυπογόνων αερίων στο περιβάλλον κατά την παραγωγή τους, σε συνδυασμό με την αδυναμία συμβατότητας ως προς την μικροδομή και τα φυσικά / μηχανικά χαρακτηριστικά των αυθεντικών κονιαμάτων, οδήγησαν στην αναζήτηση πιο «παραδοσιακών» υλικών συντήρησης. [RILEM, 2000]

Η ανάγκη εύρεσης πιο «παραδοσιακών» υλικών συντήρησης, οδήγησε τα τελευταία χρόνια στην τάση χρησιμοποίησης συνθέσεων τύπου ασβέστη – φυσικής ποζολάνης στις επεμβάσεις συντήρησης και αποκατάστασης αρχιτεκτονικών μνημείων.

Η συμβατότητα των συνθέσεων τύπου ασβέστη – φυσικής ποζολάνης με τα ιστορικά / αρχαία κονιάματα, τόσο ως προς την φυσική τους εμφάνιση και μικροδομή, όσο και ως προς τις μηχανικές τους ιδιότητες αποτελούν έναν από τους βασικούς λόγους εφαρμογής τους με την μορφή κονιαμάτων συντήρησης. Η συμβατότητά τους σχετίζεται με το γεγονός ότι τα κονιάματα τύπου ασβέστη – φυσικής ποζολάνης αποτέλεσαν κυρίαρχο δομικό υλικό σε όλες τις χρονικές περιόδους, από την προϊστορία μέχρι τις αρχές του 20^{ου} αιώνα (γεγονός που αποδεικνύει την συνειδητή και διαχρονική αναζήτηση δομικών υλικών με υδραυλικές ιδιότητες) [Πάχτα, 2011, σελ. 184] και ότι έχουν ευρέως χρησιμοποιηθεί από την αρχαιότητα, είτε σαν συνδετικά κονιάματα τοιχοδομών, είτε σαν κονιάματα αρμών, είτε σαν επιχρίσματα, είτε σαν υποστρώματα δαπέδου, επιδεικνύοντας σε κάθε περίπτωση αξιοσημείωτες αντοχές στο χρόνο [Callebaut et al., 2001], [Sabbioni et al., 2001].

Ο δεύτερος λόγος για τον οποίο νέες συνθέσεις κονιαμάτων τύπου ασβέστη – φυσικής ποζολάνης εφαρμόζονται όλο πιο συχνά στην συντήρηση αρχιτεκτονικών μνημείων είναι η υψηλή ανθεκτικότητά τους στην επίδραση των περιβαλλοντικών συνθηκών, σε συνδυασμό με τον μεγάλο βαθμό συμβατότητας με τα αυθεντικά υλικά, συγκριτικά με αυτή των κονιαμάτων με συνδετικό υλικό το τσιμέντο.

Επιπλέον η σύνθεση και εφαρμογή κονιαμάτων ασβέστη – φυσικής ποζολάνης στην συντήρηση αρχιτεκτονικών μνημείων, έρχεται σε συμφωνία με την σύγχρονη τάση χρησιμοποίησης ανακυκλώσιμων υλικών στην δόμηση, με σκοπό την μείωση της ενέργειας και των εκπεμπόμενων αερίων ρύπων και σωματιδίων, στο πλαίσιο μιας γενικότερης προσπάθειας, διεθνώς, για προστασία του περιβάλλοντος [Gabel and Tillman, 2005], [Rehan and Nehdi, 2005].

Η βέλτιστη επιτελεστικότητα των κονιαμάτων συντήρησης τόσο κατά την εφαρμογή όσο και κατά την παραμονή και ωρίμανσή τους στο μνημείο, επηρεάζεται από πολλούς παράγοντες, όπως το είδος του συνδετικού υλικού, το είδος των αδρανών υλικών, η αναλογία συνδετικού υλικού / αδρανών, η αναλογία νερού / συνδετικού υλικού, η κοκκομετρία των υλικών, οι περιβαλλοντικές συνθήκες που επικρατούν κατά την πήξη, ο τρόπος ανάμιξης των συστατικών και εφαρμογής του κονιάματος, κ.ά.

Η μέγιστη συμβατότητα προϋποθέτει μια εκτεταμένη σειρά αναλύσεων και χαρακτηρισμό των αυθεντικών κονιαμάτων, με σκοπό τη βελτιστοποίηση της αναπαραγωγής τους και την ελαχιστοποίηση προβλημάτων που σχετίζονται με θέματα πρόσφυσης κατά την εφαρμογή των κονιαμάτων.

Επιπρόσθετα, το αποτέλεσμα της εφαρμογής κονιαμάτων συντήρησης σε μια επέμβαση αποκατάστασης προκύπτει μέσα από μια δυναμική διεργασία, που απαιτεί χρόνο και συνεχή παρακολούθηση. Αυτό καθιστά αναγκαία την εξεύρεση μιας μεθοδολογίας που θα παρέχει άμεση και επί τόπου πληροφορία για την πορεία και εξέλιξη της επιτελεστικότητας του κονιάματος συντήρησης, ώστε να αποφευχθούν αστοχίες και ανάγκη διορθωτικής επέμβασης συντήρησης.

1.8. ΑΝΤΙΚΕΙΜΕΝΟ ΔΙΔΑΚΤΟΡΙΚΗΣ ΔΙΑΤΡΙΒΗΣ

Η παρούσα διδακτορική διατριβή έχει ως αντικείμενο μελέτης τον μηχανισμό πήξης των κονιαμάτων τύπου ασβέστη – φυσικής ποζολάνης, με ιδιαίτερη έμφαση στην διαδικασία ενυδάτωσης, δεδομένου ότι τα κονιάματα τύπου ασβέστη – φυσικής ποζολάνης θεωρούνται υδραυλικά κονιάματα και πήζουν παρουσία νερού.

Δεδομένου ότι τα κονιάματα τύπου ασβέστη – φυσικής ποζολάνης βρίσκουν πλείστες εφαρμογές σε εργασίες αποκατάστασης αρχιτεκτονικών μνημείων, η έρευνα γύρω από την πήξη των κονιαμάτων τύπου ασβέστη – φυσικής ποζολάνης αποτελεί αντικείμενο ενδιαφέροντος για όλους όσους σχετίζονται με την συντήρηση και αποκατάσταση αρχιτεκτονικών μνημείων. [Moropoulou et al., 2005b], [Karatasios et al., 2007]. Το αποτέλεσμα της πήξης θα κρίνει σε μεγάλο βαθμό την επιτυχία ή αποτυχία της εκάστοτε επέμβασης αποκατάστασης. Συνεπώς, είναι ουσιαστικό, η μελέτη του μηχανισμού πήξης να λαμβάνει χώρα παράλληλα με την εξέλιξη της διαδικασίας της ενυδάτωσης και πήξης του κονιάματος συντήρησης, ώστε να είναι συνεχής η καταγραφή των ιδιοτήτων του κονιάματος συντήρησης.

Είναι γνωστό ότι έχουν πραγματοποιηθεί πολλές μελέτες γύρω από τον μηχανισμό πήξης, άλλοτε σε μικρότερη και άλλοτε σε μεγαλύτερη κλίμακα. [Karatasios et al, 2007], [Massazza, 1998]. Το κοινό γνώρισμα όλων των μελετών είναι ότι δεν επιτυγχάνουν μελέτη του φαινομένου της πήξης σε πραγματικό χρόνο.

Στην παρούσα διατριβή η διερεύνηση του μηχανισμού πήξης-ενυδάτωσης στα κονιάματα τύπου ασβέστη – φυσικής ποζολάνης, πραγματοποιήθηκε βάση ενός πρωτοκόλλου που συνδύαζε την μελέτη των διαφόρων σταδίων ενυδάτωσης (μέσω της μελέτης της διαδικασίας και του ρυθμού μετατροπής αντιδρώντων και προϊόντων) σύμφωνα με την

αναλυτική μεθοδολογία που «παραδοσιακά» εφαρμόζεται για τον χαρακτηρισμό των ιστορικών κονιαμάτων και την εφαρμογή του πυρηνικού μαγνητικού συντονισμού πρωτονίου (^1H NMR), σε πραγματικό χρόνο, μη καταστροφικά και συνεχόμενα, από την στιγμή παρασκευής των συνθέσεων των κονιαμάτων. Επιπλέον, στην παρούσα εργασία, η τεχνική του ^1H NMR εφαρμόστηκε με την χρήση φορητού μαγνήτη χαμηλής συχνότητας, σαν μια πρώτη δοκιμή, τα αποτελέσματα της οποίας θα χρησιμοποιηθούν μελλοντικά με στόχο την ανάπτυξη μικρής μεταφερόμενης συσκευής NMR (με βάση το συγκεκριμένο μαγνήτη) για μετρήσεις (που θα λαμβάνουν χώρα σε πραγματικό χρόνο και μη-καταστροφικά) σε πραγματικές αρχιτεκτονικές δομές μνημείων που υπόκεινται σε εργασίες συντήρησης και αποκατάστασης.

Η τεχνική του ^1H NMR χρησιμοποιείται εδώ και 30 χρόνια περίπου στην παρακολούθηση της ενυδάτωσης και της ανάπτυξης της μικροδομής σε κονιάματα τσιμέντου [Blinic et al., 1988], [Leventis et al., 2000]. Με ^1H NMR ανάλυση έχουν προσδιοριστεί σε κονιάματα τσιμέντου τα ακόλουθα:

- ο βαθμός ενυδάτωσης του κονιάματος κατά την διαδικασία πήξης του (ποσοτικός προσδιορισμός)
- ο ρυθμός ενυδάτωσης σε δείγματα συνθέσεων κονιαμάτων τσιμέντου σε τρεις διαστάσεις (παράλληλα με το NMR μπορούν να γίνουν αναλύσεις που αφορούν στις θερμικές και μηχανικές ιδιότητες των δειγμάτων)
- το πορώδες του κονιάματος και η εξέλιξή του κατά την διαδικασία πήξης του (μέτρηση που μπορεί να γίνεται σε όλη την διάρκεια της πήξης, σε θερμοκρασία περιβάλλοντος και χωρίς ιδιαίτερη προετοιμασία του δείγματος, όπως απαιτείται κατά την μέτρηση με πορωσίμετρο υδραργύρου) [Fardis et al., 1994], [Karakosta et al., 2010]
- διάκριση δύο κατηγοριών πόρων στην μικροδομή ενός κονιάματος (τριχοειδείς πόροι και πόροι της γέλης - CSH gel -) [Karakosta et al., 2010]
- μακροσκοπικές μηχανικές ιδιότητες του κονιάματος (π.χ. το μέτρο ελαστικότητας του Young ενός υλικού) κατά την πήξη και σκλήρυνσή του (με χρήση υπερήχων)
- συσχέτιση μεταξύ μικροσκοπικών και μακροσκοπικών ιδιοτήτων (προσδιορισμένων με NMR) για την καλύτερη ερμηνεία της επιτελεστικότητας του κονιάματος
- προσδιορισμός αλάτων NaCl σε κονιάματα τσιμέντου [Cano et al., 2002]

Εκτός του τσιμέντου, η τεχνική του ^1H NMR εφαρμόστηκε επιτυχώς στην συνεχή, μη-καταστρεπτική καταγραφή του βαθμού ενυδάτωσης και ανάπτυξης της μικροδομής, κατά την πήξη και σκλήρυνση γύψου [Jaffel et al., 2006]. Στο πλαίσιο της έρευνας αυτής, ο ^1H

NMR χρησιμοποιήθηκε επίσης, για την μέτρηση του πορώδους στο γύψο. Επιπλέον, συνδυάζοντας την χρήση υπερήχων ήταν δυνατή η συνεχής και μη-καταστρεπτική εκτίμηση των μακροσκοπικών μηχανικών ιδιοτήτων του γύψου κατά την διάρκεια πήξης – σκλήρυνσής του.

Φορητές μονάδες NMR έχουν χρησιμοποιηθεί με επιτυχία για μη-καταστρεπτικές, *in situ* μετρήσεις του περιεχόμενου και της κατανομής υγρασίας, σε πορώδη υλικά στο χώρο της πολιτιστικής κληρονομιάς, όπως τοιχογραφίες [Proietti et al., 2005], [Proietti et al., 2007] και λίθοι λιθοδομών [Proietti et al., 2006], [Poli et al., 2007]. Στην περίπτωση μιας τοιχογραφίας του 1580 στην Φλωρεντία [Proietti et al., 2005], με μελέτη της κατανομής υγρασίας με επιφανειακό αισθητήρα NMR, ήταν δυνατή η καταγραφή της κατάστασης διατήρησης της τοιχογραφίας πριν και μετά την συντήρησή της.

Λόγω της επιτυχούς εφαρμογής του πυρηνικού μαγνητικού συντονισμού πρωτονίου (^1H NMR) στη μελέτη της ενυδάτωσης σε κονιάματα τσιμέντου, ^1H NMR επιλέχθηκε για την μελέτη της ενυδάτωσης στα κονιάματα τύπου ασβέστη – φυσικής ποζολάνης. Άλλοι παράγοντες που συντέλεσαν στην επιλογή της τεχνικής του ^1H NMR είναι οι ακόλουθοι:

- Διερεύνηση της δυνατότητας μελέτης της ενυδάτωσης συνεχώς, από την έναρξη της αντίδρασης, και σε πραγματικό χρόνο.
- Η εν δυνάμει παροχή χρήσιμων πληροφοριών σχετικά με την κινητική της αντίδρασης και την ανάπτυξη του πορώδους.
- Είναι μια μη καταστρεπτική μέθοδος.
- Δεν απαιτείται παύση ενυδάτωσης κατά την εφαρμογή του.

Στην παρούσα εργασία, η τεχνική του ^1H NMR εφαρμόστηκε με επαναλαμβανόμενες μετρήσεις του χρόνου αποκατάστασης spin-πλέγματος (T_1) (του πρωτονίου των μορίων του ελεύθερου νερού που είναι σε επαφή με τους κόκκους του συνδετικού υλικού του κονιάματος), με φορητό μαγνήτη Halbach, σε χαμηλό μαγνητικό πεδίο (0.29 Tesla) και σε πραγματικό χρόνο (άμεσα από την έναρξη της ενυδάτωσης, σε χρονικά διαστήματα από λεπτά σε ημέρες).

Προκειμένου να ελεγχθούν / συγκριθούν τα δεδομένα του ^1H NMR, τα ίδια δείγματα μελετήθηκαν επιπροσθέτως με συμβατικές τεχνικές, που απαιτούν παύση της διαδικασίας ενυδάτωσης πριν την εφαρμογή τους, σε προκαθορισμένους χρόνους, και είναι καταστρεπτικές. Οι τεχνικές αυτές συνοψίζονται στις ακόλουθες αναλυτικές μεθόδους:

- **Περίθλαση ακτίνων Χ (XRD).** Με XRD πραγματοποιήθηκε ορυκτολογική μελέτη και ποιοτικός προσδιορισμός των ενυδατωμένων φάσεων που προκύπτουν κατά την πήξη και σκλήρυνση των κονιαμάτων τύπου ασβέστη – φυσικής ποζολάνης.
- **Φασματοσκοπία υπέρυθρης ακτινοβολίας με μετασχηματισμό Fourier (FT-IR).** Με FT-IR πραγματοποιήθηκε χημική μελέτη, ταυτοποίηση των χημικών ενώσεων που αντιστοιχούν στις ενυδατωμένες φάσεις που προκύπτουν κατά την πήξη και σκλήρυνση των κονιαμάτων τύπου ασβέστη – φυσικής ποζολάνης.
- **Θερμική ανάλυση (DTA / TG).** Με DTA / TG πραγματοποιήθηκε ποιοτικός και ποσοτικός προσδιορισμός των ενυδατωμένων φάσεων που προκύπτουν κατά την πήξη και σκλήρυνση των κονιαμάτων τύπου ασβέστη – φυσικής ποζολάνης.
- **Ηλεκτρονική μικροσκοπία σάρωσης (SEM).** Με παρατήρηση δοκιμίων υπό το SEM πραγματοποιήθηκε μελέτη της ανάπτυξης της μικροδομής των κονιαμάτων στην πορεία της ενυδάτωσής τους.
- **Ποροσιμετρία υδραργύρου (MIP).** Με MIP πραγματοποιήθηκε μελέτη της εξέλιξης της μικροδομής και του πορώδους κατά την διαδικασία πήξης και σκλήρυνσης του κονιάματος.

Η μελέτη της εξέλιξης της μικροδομής με ^1H NMR έδωσε αποτελέσματα που ήταν σε συμφωνία με αυτά των MIP και SEM. Με την θερμοβαρυμετρική ανάλυση ταυτοποιήθηκαν ποσοτικά οι ενυδατωμένες φάσεις που σχηματίζονται και προέκυψε ότι ο σχηματισμός των CAH και CSH ήταν ανάλογος με την αύξηση του χρόνου ενυδάτωσης. Η μελέτη της κινητικής της ενυδάτωσης με DTA-TG και ^1H NMR έδωσε άμεσα συσχετιζόμενα αποτελέσματα.

Επιπρόσθετα, η δυνατότητα εφαρμογής του ^1H NMR με φορητό μαγνήτη και σε πραγματικό χρόνο, παρέχει το σημαντικό πλεονέκτημα της εφαρμογής της μεθόδου *in situ*, με δυνατότητα άμεσης παρακολούθησης της εξέλιξης της μικροδομής κατά την ενυδάτωση των κονιαμάτων και εκτίμησης της επέμβασης συντήρησης.

1.9. ΣΤΟΧΟΙ ΔΙΔΑΚΤΟΡΙΚΗΣ ΔΙΑΤΡΙΒΗΣ

Οι στόχοι της παρούσας εργασίας είναι:

- ♦ Η διερεύνηση του μηχανισμού πήξης των κονιαμάτων τύπου ασβέστη - φυσικής ποζολάνης (μικτής κονίας) συναρτήσει
 - της συγκέντρωσης ποζολάνης στο μίγμα της κονίας
 - της κοκκομετρίας της ποζολάνης
- ♦ Η εφαρμογή του μαγνητικού πυρηνικού συντονισμού πρωτονίου (^1H NMR) στη μελέτη του φαινομένου της ενυδάτωσης, κατά την πήξη των κονιαμάτων τύπου ασβέστη - φυσικής ποζολάνης, και η συσχέτιση των αποτελεσμάτων με αυτά των άλλων αναλυτικών μεθόδων, με στόχο να συντελέσει ουσιαστικά στην διερεύνηση του μηχανισμού πήξης των κονιαμάτων μικτής κονίας και να οδηγήσει στην καλύτερη κατανόηση της κινητικής της αντίδρασης ενυδάτωσης.
- ♦ Η ανάπτυξη μιας μη καταστρεπτικής μεθοδολογίας αξιολόγησης του βαθμού ενυδάτωσης των κονιαμάτων, η οποία θα μπορούσε να εφαρμοστεί σε εργασίες πεδίου.

II. ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ

II.1. ΜΕΛΕΤΗ ΤΟΥ ΜΗΧΑΝΙΣΜΟΥ ΠΗΞΗΣ ΚΟΝΙΑΜΑΤΩΝ ΤΥΠΟΥ ΑΣΒΕΣΤΗ – ΦΥΣΙΚΗΣ ΠΟΖΟΛΑΝΗΣ

Στο κεφάλαιο αυτό παρουσιάζεται η πειραματική διαδικασία που ακολουθήθηκε για την πραγματοποίηση της μελέτης του μηχανισμού πήξης κονιαμάτων τύπου ασβέστη – φυσικής ποζολάνης.

Η σύσταση της συνδετικής ύλης στα κονιάματα αυτού του τύπου είναι ένα μίγμα υδρασβέστου και ποζολάνης, η οποία μέσω της διαδικασίας ενυδάτωσης προσδίδει υδραυλικές ιδιότητες στο κονίαμα. Λόγω της υδραυλικότητάς τους τα κονιάματα τύπου ασβέστη – φυσικής ποζολάνης πηξουν παρουσία νερού και για το λόγο αυτό, η μελέτη του μηχανισμού πήξης στα ασβεστο – ποζολανικά κονιάματα πραγματοποιήθηκε εστιάζοντας στην διερεύνηση του μηχανισμού ενυδάτωσής τους.

Η αντίδραση ενυδάτωσης λαμβάνει χώρα μεταξύ των συστατικών της συνδετικής ύλης (υδράσβεστος και ποζολάνη) και του νερού, χωρίς να συμμετέχουν τα αδρανή υλικά. Για το λόγο αυτό αποφασίστηκε το φαινόμενο της ενυδάτωσης να μελετηθεί, κατά κύριο λόγο, σε εργαστηριακές συνθήσεις ακριβώς των παραπάνω συστατικών (υδράσβεστος - ποζολάνης και νερού), ώστε να περιοριστούν οι παράγοντες που επηρεάζουν την ενυδάτωση σε αυτούς που παίζουν ουσιαστικό ρόλο και να αναδειχθεί με καθαρότητα ο μηχανισμός. Στα τελικά στάδια της έρευνας, και αφού ήδη είχαν εξαχθεί τα συμπεράσματα που αφορούσαν στον μηχανισμό, αποφασίστηκε να μελετηθεί το φαινόμενο της ενυδάτωσης και σε μία σύνθεση που προσομοιάζει σε συνθήσεις κονιαμάτων συντήρησης και περιέχει, εκτός της συνδετικής ύλης και του νερού, και αδρανή συστατικά (χαλαζιακή άμμο). Για να είναι συγκρίσιμα τα αποτελέσματα, η σύνθεση αυτή θα είχε την ίδια σύσταση με ένα από τα διμερή συστήματα που είχαν ήδη μελετηθεί, με την μοναδική διαφορά την προσθήκη αδρανών συστατικών, ώστε να εξεταστεί εάν η διαδικασία της ενυδάτωσης επηρεάζεται από την παρουσία των αδρανών συστατικών. Για πρακτικούς λόγους, το διμερές σύστημα που επιλέχθηκε να επαναπαρασκευαστεί με την επιπλέον προσθήκη αδρανών συστατικών, ήταν αυτό όπου το φαινόμενο της πήξης / ενυδάτωσης εξελισσόταν με ταχύτερους ρυθμούς. Σε όλες τις συνθήσεις εφαρμόστηκε η ίδια μεθοδολογία για την διερεύνηση του μηχανισμού πήξης.

Η διερεύνηση του μηχανισμού ενυδάτωσης και πήξης των κονιαμάτων τύπου ασβέστη - φυσικής ποζολάνης έγινε συναρτήσει δύο μεταβλητών παραμέτρων: της συγκέντρωσης της ποζολάνης στο μίγμα και της κοκκομετρίας της ποζολάνης. Για τον λόγο αυτό επιλέχθηκαν δύο εμπορικά ποζολανικά υλικά παρόμοιας χημικής και ορυκτολογικής σύστασης και διαφορετικής κοκκομετρικής διαβάθμισης.

Η μεθοδολογία που εφαρμόστηκε στην μελέτη της πήξης των κονιαμάτων τύπου ασβέστη - φυσικής ποζολάνης αφορούσε στη διερεύνηση της ανάπτυξης της μικροδομής, που είναι άρρηκτα συνδεδεμένη με την σκλήρυνση και πήξη των κονιαμάτων στην πορεία της ενυδάτωσης. Επίσης διερευνήθηκε η ποιοτική και ποσοτική ταυτοποίηση των προϊόντων της αντίδρασης ενυδάτωσης που είναι υπεύθυνα για την διαφοροποίηση της μικροδομής στην εξέλιξη της ενυδάτωσης. Με τον τρόπο αυτό επιχειρήθηκε να εξαχθούν συμπεράσματα σχετικά με την κινητική της αντίδρασης ενυδάτωσης και πώς αυτή επηρεάζεται από την κοκκομετρία της ποζολάνης και την συγκέντρωσή της στο μίγμα του συνδετικού υλικού.

Η εξέλιξη της μικροδομής μελετήθηκε με τις τεχνικές του πυρηνικού μαγνητικού συντονισμού πρωτονίου (^1H NMR), της μικροσκοπίας σάρωσης ηλεκτρονίων (SEM), της ποροσιμετρίας υδραργύρου (MIP) και της ποροσιμετρίας αζώτου (BET). Οι μέθοδοι MIP και BET εφαρμόστηκαν επιλεκτικά σε κάποιες από τις συνθέσεις. Περιθλασιμετρία ακτίνων X (XRD) και φασματοσκοπία υπέρυθρης ακτινοβολίας με μετασχηματισμό Fourier (FT-IR) εφαρμόστηκαν για τον ποιοτικό χαρακτηρισμό των προϊόντων ενυδάτωσης. Ο ποιοτικός / ποσοτικός προσδιορισμός τους μελετήθηκε με θερμική / θερμοβαρυμετρική ανάλυση (DTA / TG).

Η έρευνα επιπλέον στόχευε στην συγκρότηση πρωτοκόλλου μεθοδολογίας, ικανού να δίνει μια ολοκληρωμένη εικόνα του μηχανισμού πήξης των κονιαμάτων τύπου ασβέστη – ποζολάνης σε κάθε χρονική στιγμή. Δεδομένου ότι τα κονιάματα αυτά, εφαρμόζονται σαν κονιάματα συντήρησης (λόγω συμβατότητας με τα ιστορικά ή αρχαία κονιάματα) και ο μηχανισμός πήξης τους επηρεάζει την συμπεριφορά και την αντοχή τους, ένα τέτοιο πρωτόκολλο μεθοδολογίας είχε σαν στόχο να αποτελέσει ένα χρήσιμο εργαλείο αποτύπωσης της μικροδομής και του βαθμού πήξης των κονιαμάτων σε πραγματικό χρόνο, στο πλαίσιο εργασιών αναστήλωσης ιστορικών και αρχαιολογικών αρχιτεκτονικών μνημείων.

II.1.1. Πρώτες ύλες – Κριτήρια επιλογής

Το πρώτο βήμα στον πειραματικό σχεδιασμό ήταν η επιλογή των κατάλληλων πρώτων υλών, για την δημιουργία συνθέσεων κονιαμάτων τύπου ασβέστη – φυσικής ποζολάνης.

Κριτήριο επιλογής για την καταλληλότητα του ασβέστη είναι η μέγιστη δυνατή χημική καθαρότητά του, που συνεπάγεται την μέγιστη δυνατή περιεκτικότητά του σε υδροξείδιο του ασβεστίου ($\text{Ca}(\text{OH})_2$) και την ελάχιστη δυνατή περιεκτικότητα πρόσθετων ουσιών, έτσι ώστε οι φυσικοχημικές ιδιότητες του κονιάματος ασβέστη - ποζολάνης που θα προκύψει να οφείλονται αποκλειστικά στην αντίδραση της υδράσβεστου ($\text{Ca}(\text{OH})_2$) με την ποζολάνη και να μην επηρεάζονται από την παρουσία άλλων χημικών ουσιών.

Κριτήριο επιλογής για την καταλληλότητα της ποζολάνης αποτελεί η μέγιστη δυνατή δραστηριότητα του υλικού (η ποζολανικότητά του), ώστε κατά την αντίδρασή της με τον ασβέστη να προσφέρει την μέγιστη δυνατή υδραυλικότητα στο σχηματιζόμενο κονίαμα. Κάποιοι από τους σημαντικότερους παράγοντες που παίζουν καθοριστικό ρόλο στο βαθμό δραστηριότητας μιας ποζολάνης είναι: η ποιότητα και η ποσότητα των ενεργών φάσεων της ποζολάνης (που σχετίζεται άμεσα με το συνολικό ποσοστό των αμόρφων φάσεων), ο μοριακός λόγος Si/Al στη σύσταση της ποζολάνης και η ειδική επιφάνεια της ποζολάνης [Massazza, 1998]. Η ικανότητα των ποζολανών να αντιδρούν με τον ασβέστη οφείλεται στην παρουσία των ενεργών τους φάσεων, που είναι πλούσιες σε πυρίτιο και αργίλιο. Αυτές οι φάσεις είναι συνήθως θερμοδυναμικά ασταθείς και ορυκτολογικά χαρακτηρίζονται σαν άμορφες. Για τον λόγο αυτό η επιλογή των ποζολανών που θα χρησιμοποιούνταν στην δημιουργία των συνθέσεων βασίστηκε σε δύο παράγοντες:

- α. την χημική τους ανάλυση για τον προσδιορισμό της περιεκτικότητά τους σε SiO_2 και Al_2O_3 και
- β. την ορυκτολογική τους εξέταση, με περίθλαση ακτίνων - Χ.

Καταλληλότερες ήταν εκείνες οι ποζολάνες που περιείχαν χαμηλά ποσοστά αργιλοπυριτικών ορυκτών στη σύστασή τους και ειδικά χαλαζία (που σημαίνει υψηλό ποσοστό άμορφου υλικού και κατά συνέπεια καλύτερη ποζολάνη) και παρουσίαζαν στο ακτινοδιάγραμμά τους μεγαλύτερο λόγο άμορφων προς κρυσταλλικών φάσεων.

Οι πρώτες ύλες που χρησιμοποιήθηκαν για τις συνθέσεις των κονιαμάτων τύπου ασβέστη – φυσικής ποζολάνης είναι υδράσβεστος, δύο φυσικές ποζολάνες ηφαιστειακής

προέλευσης με διαφορετική κοκκομετρική διαβάθμιση και πρότυπη άμμος. Αναλυτικότερα χρησιμοποιήθηκαν τα ακόλουθα υλικά:

- α) το προϊόν υδράσβεστου της εταιρίας Merck, το οποίο αποτελείται από 96% υδροξείδιο του ασβεστίου Ca(OH)_2 σε ξηρή βάση,
- β) το ποζολανικό υλικό «Lava Antica» της εταιρείας ΛΑΒΑ – ΜΕΤΑΛΛΕΥΤΙΚΗ & ΛΑΤΟΜΙΚΗ Α.Ε. (ΟΜΙΛΟΣ ΕΤΑΙΡΕΙΩΝ ΗΡΑΚΛΗΣ), με κοκκομετρική διαβάθμιση $\leq 75 \mu\text{m}$,
- γ) το ποζολανικό υλικό «Ηφαιστειακή Γαία» της εταιρείας ΔΑΛΚΑΦΟΥΚΗ ΟΙΚΟΣ ΕΠΕ, με την ακόλουθη κοκκομετρική διαβάθμιση: $100\% < 55\mu\text{m}$, $95.6\% < 20\mu\text{m}$, $75.6\% < 11\mu\text{m}$, $27.2\% < 4.5\mu\text{m}$, $4.5\% < 2.5\mu\text{m}$ (Η δοκιμή της κοκκομετρικής διαβάθμισης πραγματοποιήθηκε από τα διαπιστευμένα από το ΕΣΥΔ εργαστήρια του ΕΚΕΠΥ Α.Ε. για την εταιρεία ΔΑΛΚΑΦΟΥΚΗ ΟΙΚΟΣ ΕΠΕ), και
- δ) η πρότυπη πυριτική άμμος, πιστοποιημένη σύμφωνα με το πρότυπο BS EN 196-1 (Methods of testing cement, sand for strength measurements), της εταιρείας Société Nouvelle du Littoral (France). Η κοκκομετρική διαβάθμιση της πρότυπης πυριτικής άμμου, σύμφωνα με την εταιρεία Société Nouvelle du Littoral είναι η ακόλουθη: $100\% < 2.00\text{mm}$, $(88-98)\% < 1.60\text{mm}$, $(62-72)\% < 1.00\text{mm}$, $(28-38)\% < 0.50\text{mm}$, $(8-18)\% < 0.16\text{mm}$, $(0-2)\% < 0.08\text{mm}$.

Οι χημικές αναλύσεις της υδράσβεστου και των ποζολανών, που πραγματοποιήθηκαν με φασματομέτρο ενεργειακής διασποράς ακτίνων - Χ (EDAX), παρατίθενται στους Πίνακες III.1 και III.2 αντίστοιχα, στο κεφάλαιο III (ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ - ΣΥΖΗΤΗΣΗ).

II.1.2. Δοκιμή Ποζολανικότητας

Η δραστηριότητα των ποζολανών αξιολογήθηκε με μετρήσεις αγωγιμότητας (ειδικής αγωγιμότητας στους 25°C) με εργαστηριακό αγωγιμόμετρο της εταιρείας ΞΕΝΟΝ (τύπου BC 407), σε διαφορετικές ηλικίες, επί κεκορεσμένων διαλυμάτων υδροξειδίου του ασβεστίου, όπου είχαν προστεθεί διαφορετικά ποσοστά ποζολάνης [Luxan et al., 1989]. Τα ποσοστά της ποζολάνης που προστέθηκαν ήταν: 1%, 2.5%, 5% και 10%. Οι μετρήσεις αγωγιμότητας γινόνταν κάθε 24 ώρες για 28 ημέρες, με εξαίρεση την πρώτη ημέρα που οι μετρήσεις αγωγιμότητας επαναλαμβάνονταν κάθε 3 ώρες τις πρώτες έξι ώρες. Μετρήσεις αγωγιμότητας έγιναν στις ίδιες ηλικίες στο κορεσμένο διάλυμα υδροξειδίου του ασβεστίου, που λειτούργησε σαν δείγμα αναφοράς. Οι μεταβολές της

αγωγιμότητας σε συνάρτηση με τον χρόνο καταγράφηκαν σε γραφήματα, για κάθε περιεκτικότητα ποζολάνης χωριστά. Τα γραφήματα αυτά απεικονίζουν τον βαθμό και ρυθμό δραστηριότητας της ποζολάνης με το υδροξείδιο του ασβεστίου. Η διαδικασία αξιολόγησης της δραστηριότητας πραγματοποιήθηκε τόσο για την ποζολάνη Lava Antica (LA), όσο και για την Ηφαιστειακή Γαία (HG).

II.1.3. Παρασκευή και συνθήκες διατήρησης συνθέσεων κονιαμάτων τύπου ασβέστη – φυσικής ποζολάνης

Οι συνθέσεις που παρασκευάστηκαν διακρίνονται σε δύο κατηγορίες:

- α. Συνθέσεις μικτής κονίας και νερού, όπου η κονία αποτελείται από μίγμα υδράσβεστου (Ca(OH)_2) και ποζολάνης σε διαφορετικές αναλογίες σε κάθε σύνθεση, και
- β. Σύνθεση μικτής κονίας (υδράσβεστου και ποζολάνης), αδρανών συστατικών και νερού.

Πίνακας II.1: Σύσταση κατά βάρος (κ.β.) και τιμές εξάπλωσης συνθέσεων μικτής κονίας – νερού και μικτής κονίας – αδρανών – νερού.

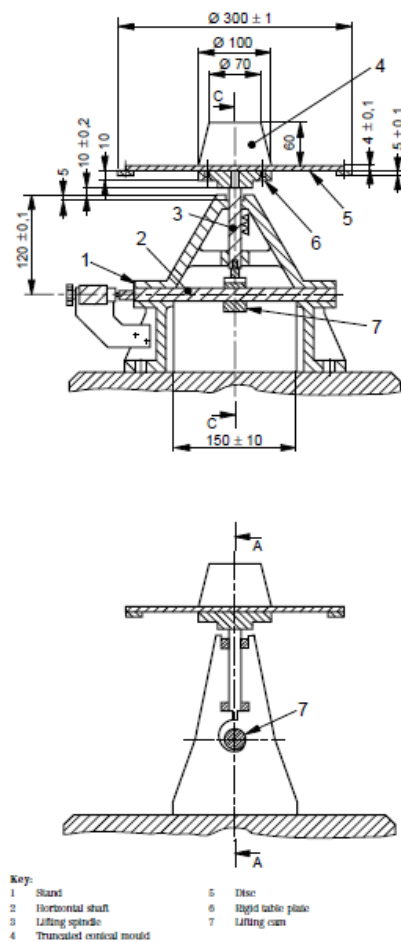
Κωδικός Σύνθεσης	Σύσταση Κονίας (% κ.β.)			Αναλογία Νερού : Κονίας (w/c) (κ.β.)	Αναλογία Κονίας : Αδρανών Συστατικών (κ.β.)	Εξάπλωση (mm)
	LA	HG	Ca(OH) ₂			
PM	50	—	50	0,7	—	190
CaHG3	—	30	70	0,9	—	167
CaHG5	—	50	50	0,9	—	173
CaHG7	—	70	30	0,9	—	172
S_CaHG7	—	70	30	0,9	1 : 3	175

Στον Πίνακα II.1 αναγράφονται οι κωδικοί των συνθέσεων που παρασκευάστηκαν στο εργαστήριο και οι αντίστοιχες συστάσεις των μιγμάτων ποζολάνης – υδρασβέστου (σε ποσοστά % κατά βάρος) επί του συνολικού βάρους της κονίας, καθώς και οι κατά βάρος αναλογίες νερού / κονίας και κονίας / αδρανών συστατικών. Επιπλέον δίνονται οι τιμές εξάπλωσης κάθε σύνθεσης.

Η διαδικασία παρασκευής των παραπάνω συνθέσεων βασίστηκε στην πιστοποίηση BS EN 196 και είναι η ακόλουθη: Αφού συγκεντρώθηκαν οι πρώτες ύλες και ζυγίστηκαν σε ζυγό ακριβείας (± 1 g), ώστε να τηρούνται οι αναλογίες των συστατικών της κάθε σύνθεσης (Πίνακας II.1), αναμίχθηκαν σε μίξερ με ανάδευση, αρχικά, σε χαμηλή ταχύτητα (30στροφές / λεπτό) για 4 min και στη συνέχεια σε υψηλή ταχύτητα (60 στροφές / λεπτό) για 1-2 min. Ακολούθησε τοποθέτηση κάθε σύνθεσης σε μήτρες πέντε χωρισμάτων, ώστε να δημιουργηθούν πέντε ορθογώνια παραλληλεπίπεδα δοκίμια, διαστάσεων 7,7 x 1,3 x 1,3 (cm) το καθένα, για κάθε σύνθεση χωριστά. Οι συνθέσεις, μετά την τοποθέτησή τους σε μήτρες, αποθηκεύτηκαν σε σκοτεινό θάλαμο ωρίμανσης, όπου και διατηρήθηκαν σε σταθερές συνθήκες σχετικής υγρασίας ~90% RH και θερμοκρασίας 21-22°C.

Η αναλογία νερού προς τα στερεά συστατικά της κονίας (w/c) στις συνθέσεις μικτής κονίας - νερού που δημιουργήθηκαν, τροποποιήθηκε από αυτή που προτείνεται στο πρότυπο BS EN 196-1 [BS EN 196-1, 1995]. Η τροποποίηση της αναλογίας νερού προς κονία (w/c), είχε γνώμονα την επίτευξη του επιθυμητού, και κοινού σε όλες τις συνθέσεις, βαθμού πλαστικότητας / ρευστότητας του μίγματος. Ο επιθυμητός βαθμός πλαστικότητας / ρευστότητας ορίστηκε σχετικά αυθαίρετα κατά την παρασκευή της πρώτης σύνθεσης (PM) και στην συνέχεια διατηρήθηκε στις υπόλοιπες συνθέσεις. Η κοινή πλαστικότητα / ρευστότητα σε όλες τις συνθέσεις διασφαλίστηκε με την δοκιμή της τράπεζας εξάπλωσης, βασισμένη στο βρετανικό πρότυπο «Methods of test for mortar for masonry - Part 3: Determination of consistence of fresh mortar (by flow table)» [BS EN 1015-3, 1999].

Η διαδικασία της δοκιμής της τράπεζας εξάπλωσης (flow table) συνοψίζεται στα εξής: Δείγμα σύνθεσης, που μόλις έχει παρασκευαστεί, τοποθετείται σε ειδική κωνική μήτρα, που στην συνέχεια φέρεται στην τράπεζα εξάπλωσης (Σχήμα II.1) για να δεχτεί κατακόρυφες κρούσεις με ανύψωση της τράπεζας εξάπλωσης σε ορισμένο ύψος και ελεύθερη εν συνεχεία πτώση της [BS EN 1015-3, 1999]. Η εξάπλωση του δείγματος που προκύπτει μετά την ελεύθερη πτώση της τράπεζας, κατά την παραπάνω πιστοποιημένη διαδικασία, μετρημένη σε mm διαμέτρου εξάπλωσης, δίνει την ένδειξη της πλαστικότητας / ρευστότητας (flow value) κάθε σύνθεσης.



Σχήμα II.1: Σχηματική παράσταση τράπεζας εξάπλωσης [BS EN 1015-3, 1999].

Είναι εμφανές (Πίνακας II.1), ότι η προσθήκη της πιο λεπτόκοκκης ποζολάνης (HG: Ηφαιστειακή Γαία) αυξάνει τις απαιτήσεις σε νερό σε σχέση με την πιο χονδρόκοκκη (LA: Lava Antica), προκειμένου να επιτευχθούν παρόμοιες τιμές εξάπλωσης.

Η σύσταση της κονίας και η αναλογία νερού / κονίας που εφαρμόστηκαν στην σύνθεση μικτής κονίας - αδρανών συστατικών - νερού (S-CaHG7), όπως φαίνεται και στον Πίνακα II.1, υιοθετήθηκαν από την σύνθεση CaHG7, με μοναδική διαφορά την επιπλέον πρόσθεση πρότυπης άμμου. Δεδομένου ότι η σύνθεση S-CaHG7 δημιουργήθηκε έτσι ώστε να διερευνηθεί η εν δυνάμει επίδραση των αδρανών συστατικών στην διαδικασία της ενυδάτωσης, η πλαστικότητα / εργασιμότητα της σύνθεσης αυτής δεν αποτελούσε

προαπαιτούμενο. Για το λόγο αυτό, η μικρή απόκλιση της τιμής εξάπλωσης μεταξύ των συνθέσεων S-CaHG7 και CaHG7, δεν αξιολογήθηκε ως σημαντική.

II.1.4. Ηλικίες δοκιμών – Παύση ενυδάτωσης

Μετά την παρασκευή τους, οι συνθέσεις αφέθηκαν να σκληρυνθούν στον θάλαμο ωρίμανσης. Για την μελέτη της εξέλιξης της ενυδάτωσης και την διερεύνηση του μηχανισμού πήξης των προαναφερθέντων συνθέσεων, σε συγκεκριμένες χρονικές στιγμές γινόταν λήψη δείγματος από κάθε σύνθεση. Σε κάθε δείγμα λάμβανε χώρα παύση της ενυδάτωσης, για απομάκρυνση της ελεύθερης υγρασίας, με διαδοχική εμβάπτιση του δείγματος σε ακετόνη (για 10 min), διαιθυλεθέρα (για 1 h) και ξήρανση στο πυριαντήριο στους 70°C (για 1 ημέρα). Ακολουθούσε εξέταση των δειγμάτων με βάση την αναλυτική μεθοδολογία που προαναφέρθηκε (XRD, SEM, DTA/TG, FT-IR, MIP και BET).

Πίνακας II.2: Αντιστοίχιση του κωδικού κάθε σύνθεσης με συγκεκριμένο σύμβολο που χρησιμοποιείται στον Πίνακα II.3

Σύνθεση	Σύμβολο
PM	■
CaHG3	•
CaHG5	♦
CaHG7	▲
S-CaHG7	▼

Οι χρονικές στιγμές που ελάμβανε χώρα δειγματοληψία, παύση ενυδάτωσης και ακολούθως αναλυτική διερεύνηση, αντιστοιχούν στις ηλικίες δοκιμών κάθε σύνθεσης. Για τις αναλύσεις με XRD, SEM, DTA/TG, και FT-IR, οι ηλικίες δοκιμών είναι ίδιες (7^η, 14^η, 21^η, 28^η ημέρα, 2 μήνες, 3 μήνες, 6 μήνες, 9 μήνες, 1 έτος) σε όλες τις συνθέσεις (Πίνακας II.3). Οι αναλύσεις MIP και BET έγιναν σε επιλεγμένες χρονικές στιγμές και συγκεκριμένες συνθέσεις (Πίνακας II.3). Για πρακτικούς λόγους, στον Πίνακα II.3 η κάθε σύνθεση συμβολίζεται με συγκεκριμένο σύμβολο (που επεξηγείται στον Πίνακα II.2).

Πίνακας II.3: Οι ηλικίες δοκιμών που πραγματοποιήθηκαν οι αναλυτικές μέθοδοι XRD, SEM, DTA/TG, FT-IR, MIP και BET για κάθε σύνθεση (βλ. επεξήγηση συμβόλων στον Πίνακα II.2)

		Αναλυτική μέθοδος					
		XRD	SEM	DTA / TG	FT – IR	MIP	BET
Ηλικίες δοκιμών	3 ^η ημέρα	—	—	—	—	◆ ▲	—
	7 ^η ημέρα	■ ● ◆ ▲ ▼	■ ● ◆ ▲ ▼	■ ● ◆ ▲ ▼	■ ● ◆ ▲ ▼	■ ◆ ▲	—
	14 ^η ημέρα	■ ● ◆ ▲ ▼	■ ● ◆ ▲ ▼	■ ● ◆ ▲ ▼	■ ● ◆ ▲ ▼	—	—
	21 ^η ημέρα	■ ● ◆ ▲ ▼	■ ● ◆ ▲ ▼	■ ● ◆ ▲ ▼	■ ● ◆ ▲ ▼	—	—
	28 ^η ημέρα	■ ● ◆ ▲ ▼	■ ● ◆ ▲ ▼	■ ● ◆ ▲ ▼	■ ● ◆ ▲ ▼	■ ◆ ▲	◆ ▲
	2 μήνες	■ ● ◆ ▲ ▼	■ ● ◆ ▲ ▼	■ ● ◆ ▲ ▼	■ ● ◆ ▲ ▼	■	—
	3 μήνες	■ ● ◆ ▲ ▼	■ ● ◆ ▲ ▼	■ ● ◆ ▲ ▼	■ ● ◆ ▲ ▼	—	—
	6 μήνες	■ ● ◆ ▲ ▼	■ ● ◆ ▲ ▼	■ ● ◆ ▲ ▼	■ ● ◆ ▲ ▼	◆ ▲	◆ ▲
	9 μήνες	■ ● ◆ ▲	■ ● ◆ ▲	■ ● ◆ ▲	■ ● ◆ ▲	—	—
	12 μήνες	■ ● ◆ ▲	■ ● ◆ ▲	■ ● ◆ ▲	■ ● ◆ ▲	—	—

Οι μετρήσεις με ^1H NMR έγιναν σε πραγματικό χρόνο ενυδάτωσης, με έναρξη την ημερομηνία παρασκευής της κάθε σύνθεσης, με επαναλαμβανόμενες μετρήσεις του χρόνου αποκατάστασης spin – πλέγματος T_1 (σε διαδοχικές χρονικές στιγμές, που απέχουν μεταξύ τους διαστήματα που κυμαίνονται από min έως ημέρες). Η προετοιμασία των δειγμάτων που μετρούνται με ^1H NMR συνίσταται στη λήψη δείγματος από κάθε σύνθεση (Πίνακας II.1), αμέσως μετά την παρασκευή της, και τοποθέτησή του σε γυάλινο δοκιμαστικό σωλήνα (διαμέτρου 9 mm και ύψους 30 mm), ο οποίος στη συνέχεια σφραγίζεται με φιλμ παραφίνης (Parafilm) ώστε να αποτραπεί εξάτμιση του νερού. Η

πειραματική διαδικασία των πειραμάτων ^1H NMR περιγράφεται εκτενώς στο κεφάλαιο II.2.1.1.vi. Η συνολική χρονική διάρκεια της συνεχόμενης παρακολούθησης της ενυδάτωσης με ^1H NMR, για κάθε σύνθεση, απεικονίζεται στον Πίνακα II.4.

Είναι προφανές, ότι για την πραγματοποίηση των μετρήσεων με ^1H NMR δεν ελάμβανε χώρα παύση ενυδάτωσης των δειγμάτων, όπως απαιτούνταν για τις αναλύσεις με XRD, SEM, DTA-TG, FT-IR, MIP και BET, δεδομένου ότι τα πειράματα ^1H NMR πραγματοποιούνταν σε πραγματικό χρόνο (real time) στην διάρκεια της εξέλιξης του φαινομένου της ενυδάτωσης και πήξης των υπό μελέτη συνθέσεων.

Πίνακας II.4: Χρονικό διάστημα που εφαρμόστηκε ^1H NMR για κάθε σύνθεση, με επαναλαμβανόμενες μετρήσεις του χρόνου αποκατάστασης T_1

^1H NMR		
		Χρόνος ενυδάτωσης (t) που καλύφθηκε με επαναλαμβανόμενες μετρήσεις T_1 χρόνου αποκατάστασης
Συνθέσεις	PM	t = 0 - 2 έτη
	CaHG3	t = 0 – 1,5 έτη
	CaHG5	t = 0 - 2 έτη
	CaHG7	t = 0 - 2 έτη
	S-CaHG7	t = 0 – 6 μήνες

II.2. ΜΕΘΟΔΟΛΟΓΙΑ ΠΑΡΑΚΟΛΟΥΘΗΣΗΣ ΤΟΥ ΜΗΧΑΝΙΣΜΟΥ ΠΗΞΗΣ ΚΑΙ ΕΝΥΔΑΤΩΣΗΣ

II.2.1. ΜΕΛΕΤΗ ΤΗΣ ΜΙΚΡΟΔΟΜΗΣ ΚΑΤΑ ΤΗΝ ΔΙΑΔΙΚΑΣΙΑ ΤΗΣ ΕΝΥΔΑΤΩΣΗΣ

II.2.1.1. Φασματοσκοπία Πυρηνικού Μαγνητικού Συντονισμού Πρωτονίου (^1H NMR)

Φασματοσκοπία πυρηνικού μαγνητικού συντονισμού πρωτονίου (^1H NMR) εφαρμόστηκε κατά την μελέτη της ενυδάτωσης στα κονιάματα τύπου ασβέστη – φυσικής ποζολάνης, με απώτερο σκοπό την παρακολούθηση της εξέλιξης της μικροδομής των κονιαμάτων αυτών. Η μελέτη της ενυδάτωσης με NMR πρωτονίου πραγματοποιείται με συνεχείς μετρήσεις του χαρακτηριστικού χρόνου αποκατάστασης T_1 των πρωτονίων του νερού που είναι προσροφημένο στους πόρους της κονίας. Αυτός ο χρόνος T_1 είναι ανάλογος του λόγου όγκου προς επιφάνεια του πόρου, και άρα με το μέγεθος του πόρου.

II.2.1.1.i. Αρχή της Φασματοσκοπίας Πυρηνικού Μαγνητικού Συντονισμού

Ο πυρηνικός μαγνητικός συντονισμός αποτελεί ένα κλάδο φασματοσκοπίας που σε γενικές γραμμές περιλαμβάνει την μελέτη της φύσης των ενεργειακών σταθμών στα υλικά και των μεταβάσεων που προκαλούνται μέσω της απορρόφησης ή εκπομπής ηλεκτρομαγνητικής ακτινοβολίας. Στην ουσία μελετά την συμπεριφορά των μορίων που περιέχουν πυρήνες με μαγνητική ροπή (όπως οι: ^1H , ^{13}C , ^{14}N , ^{19}F , κ.ά.), εφαρμόζοντας εξωτερικό μαγνητικό πεδίο και παρατηρώντας την συχνότητα στην οποία συντονίζονται με ένα ηλεκτρομαγνητικό πεδίο.

Το φαινόμενο του πυρηνικού μαγνητικού συντονισμού βασίζεται στο γεγονός ότι πολλοί ατομικοί πυρήνες στη βασική τους κατάσταση παρουσιάζουν πυρηνικό spin (I) διαφορετικό του μηδενός (ο αριθμός νετρονίων και ο αριθμός πρωτονίων καθορίζουν την τιμή του spin του πυρήνα -- συζευγμένα πρωτόνια δίνουν μηδενικό συνολικό spin πυρήνα, όπως π.χ. ^{12}C). [Abragam, 1961], [Βαλαβανίδης, 2006, σελ. 99-110]. Η διπολική μαγνητική ροπή (μ) του πυρήνα αποτελεί μία θεμελιώδη ιδιότητά του και είναι ένα

διανυσματικό μέγεθος που έχει την ίδια διεύθυνση με το πυρηνικό spin και δίνεται από την εξίσωση II.1:

$$\mu = \gamma \hbar$$

Εξίσωση II.1

όπου γ ο γυρομαγνητικός λόγος (MHz/T), που έχει χαρακτηριστική τιμή για κάθε πυρήνα (^1H $\gamma=42,58$ MHz/T) και $\hbar$ είναι η σταθερά του Planck ($6,626 \times 10^{-34}$ Js). Το γινόμενο ($\hbar$) καλείται γωνιακή στροφορμή.

Το φαινόμενο του πυρηνικού μαγνητικού συντονισμού μπορεί να εξηγηθεί είτε με την κλασσική περιγραφή, είτε με την κβαντομηχανική περιγραφή [Paniagua and Pons, 2006]. Σύμφωνα με την κλασσική περιγραφή, που βασίζεται στην κλασσική θεωρία του ηλεκτρομαγνητισμού, όταν ένας πυρήνας βρεθεί σε ένα στατικό μαγνητικό πεδίο, το άνωμα της μαγνητικής διπολικής ροπής του τείνει να ευθυγραμμιστεί με την διεύθυνση του μαγνητικού πεδίου H_0 , όπως ακριβώς μία πυξίδα ευθυγραμμίζεται με το μαγνητικό πεδίο της γης. Λόγω, όμως, της γωνιακής στροφορμής του πυρήνα, ο πυρήνας εκτελεί μεταπτωτική κίνηση γύρω από το μαγνητικό πεδίο, που είναι ανάλογη με την κίνηση μιας σβούρας στο πεδίο βαρύτητας της γης, με γωνιακή ταχύτητα ω_0 ίση με:

$$\omega_0 = \gamma \cdot H_0$$

Εξίσωση II.2

Η κυκλική συχνότητα περιφοράς του πυρήνα κατά την μεταπτωτική κίνησή του γύρω από το μαγνητικό πεδίο καλείται συχνότητα μετάπτωσης Larmor ν_0 και είναι ανάλογη του εφαρμοζόμενου εξωτερικού μαγνητικού πεδίου H_0 και του γυρομαγνητικού λόγου γ του πυρήνα:

$$\nu_0 = \omega_0 / 2\pi = (\gamma H_0) / 2\pi$$

Εξίσωση II.3

Από την παραπάνω εξίσωση, που περιγράφει την μεταπτωτική κίνηση του πυρήνα και είναι γνωστή σαν εξίσωση Larmor, προκύπτει ότι σε ένα ορισμένο μαγνητικό πεδίο, η συχνότητα μετάπτωσης είναι διαφορετική για κάθε ένα ξεχωριστό πυρήνα γιατί κάθε πυρήνας έχει ένα μοναδικά καθορισμένο γ .

Σύμφωνα με την κβαντομηχανική περιγραφή, η συμπεριφορά του πυρήνα εντός και εκτός εξωτερικού μαγνητικού πεδίου, εξετάζεται από ενεργειακής πλευράς και ο πυρηνικός μαγνητικός συντονισμός σχετίζεται με τα κβαντωμένα ενεργειακά επίπεδα (ενεργειακές

στάθμες) στα οποία βρίσκονται τα spin ενός πυρήνα. Έτσι, εάν ένας πυρήνας με πυρηνικό spin I και μαγνητική ροπή μ εισαχθεί σε ένα σταθερό εξωτερικό μαγνητικό πεδίο, έντασης H_0 , το διάνυσμα της μαγνητικής του ροπής μπορεί να ευθυγραμμιστεί μόνο προς ορισμένες κατευθύνσεις σε σχέση με το εξωτερικό μαγνητικό πεδίο, οι οποίες εξαρτώνται από τις τιμές του μαγνητικού κβαντικού αριθμού του spin (m_i) (m_i : $-I, -I+1, \dots, I-2, I-1, I$) και αριθμητικά μπορεί να είναι $(2I+1)$, με την ίδια ή αντίθετη φορά. Κάθε μία από αυτές τις ευθυγραμμίσεις αντιστοιχεί σε διαφορετική ενεργειακή στάθμη που υπολογίζεται ως εξής:

$$E = \mu H_0 = \gamma \hbar m_i H_0$$

Εξίσωση II.4

όπου m_i ο μαγνητικός κβαντικός αριθμός (αδιάστατο), H_0 η ένταση του μαγνητικού πεδίου και E η ενεργειακή στάθμη. Το πρωτόνιο, το οποίο έχει spin $I=1/2$, μπορεί να καταλάβει μία από δύο πιθανές ενεργειακές στάθμες όταν βρεθεί σε εξωτερικό μαγνητικό πεδίο ($m_i = -1/2, 1/2$). Οι πυρήνες με θετικό m_i προσανατολίζονται προς την κατεύθυνση του εξωτερικού μαγνητικού πεδίου και κβαντομηχανικά βρίσκονται σε χαμηλότερη ενεργειακή κατάσταση, σε σχέση με τους πυρήνες με αρνητικό m_i που προσανατολίζονται σε αντίθετη κατεύθυνση με τις μαγνητικές γραμμές και βρίσκονται σε υψηλότερη ενεργειακή κατάσταση.

Οι δύο ενεργειακές στάθμες ενός πρωτονίου έχουν διαφορά ενέργειας ίση με:

$$\Delta E = [(1/2)\gamma \hbar H_0 - (-1/2)\gamma \hbar H_0] = \gamma \hbar H_0$$

Εξίσωση II.5

Όταν το δείγμα δέχεται ηλεκτρομαγνητική ακτινοβολία κατάλληλης συχνότητας, οι χαμηλότεροι ενεργειακά πυρήνες απορροφούν αρχικά ακτινοβολία και μεταβαίνουν στην υψηλότερη ενεργειακή στάθμη, ενώ στην συνέχεια επιστρέφουν στην αρχική χαμηλή ενεργειακή στάθμη με ταυτόχρονη εκπομπή ενός φωτονίου (όταν οι ενεργειακές στάθμες είναι περισσότερες από δύο, η μετάβαση των πυρήνων μπορεί να γίνει μόνο σε γειτονικές ενεργειακές στάθμες). Η ενέργεια ΔE της ηλεκτρομαγνητικής ακτινοβολίας, που εκπέμπεται ή απορροφάται, κατά την μετάβαση μεταξύ δύο γειτονικών ενεργειακών σταθμών δίνεται από την εξίσωση:

$$\Delta E = h \nu$$

Εξίσωση II.6

Συνδυάζοντας τις εξισώσεις 1.5 και 1.6 προκύπτει ότι η συχνότητα ν της ηλεκτρομαγνητικής ακτινοβολίας, που εκπέμπεται ή απορροφάται, κατά την μετάβαση μεταξύ δύο γειτονικών ενεργειακών σταθμών δίνεται από την εξίσωση

$$\nu = \gamma H_0$$

Εξίσωση II.7

Είναι προφανές ότι για να υπάρξει μετάβαση ενός πρωτονίου από την χαμηλή ενεργειακή στάθμη στην υψηλή, θα πρέπει η συχνότητα της ηλεκτρομαγνητικής ακτινοβολίας να είναι ίση με την συχνότητα μετάπτωσης Larmor του πρωτονίου.

Στην κατάσταση συντονισμού η απορρόφηση της ακτινοβολίας είναι μέγιστη (όταν η συχνότητα της ηλεκτρομαγνητικής ακτινοβολίας, που ασκείται στον πυρήνα, ισούται ή συντονίζεται με τη συχνότητα μετάπτωσης Larmor ν_0 του πυρήνα) και ισχύει:

$$\omega_0 = 2\pi\nu_0 = \gamma H_0$$

Εξίσωση II.8

Σε ένα τυπικό πείραμα ^1H NMR η συχνότητα του φωτονίου αντιστοιχεί στο φάσμα των ραδιοσυχνοτήτων και εκτείνεται μεταξύ 10 και 1000 MHz.

II.2.1.1.ii. Χρόνος T_1 αποκατάστασης σε παλμικό πείραμα πυρηνικού μαγνητικού συντονισμού

Σε ένα παλμικό πείραμα NMR, το υλικό τοποθετείται σε ένα στατικό μαγνητικό πεδίο H_0 με αποτέλεσμα τη δημιουργία μιας μαγνήτισης ισορροπίας M_0 σε κατάσταση θερμικής ισορροπίας. Ακολουθώντας με την εφαρμογή ενός ή και περισσοτέρων παλμών, η κατάσταση αυτή της ισορροπίας διαταράσσεται και η επαναφορά του συστήματος στην ισορροπία παρατηρείται μέσω της μαγνήτισης όπως αυτή επανέρχεται στην αρχική της τιμή M_0 . Η επαναφορά του συστήματος περιγράφεται με το φαινόμενο αποδιέγερσης ή διεργασία αποκατάστασης (relaxation process), όπου οι πυρήνες, μέσω μίας θερμικής μη ακτινοβολούσας διεργασίας, επαναφέρονται στην αρχική ισορροπία της κατανομής Boltzmann με την εμφάνιση μερικών επιπλέον πυρήνων στην χαμηλότερη ενεργειακή στάθμη, ώστε να είναι δυνατή η επανάληψη του φαινομένου. Χρονικά το φαινόμενο αποδιέγερσης αποδίδεται με την διαμήκη συνάρτηση αποκατάστασης. Η διαμήκης συνάρτηση αποκατάστασης περιγράφει την αποδιέγερση της συνιστώσας της αντίδρασης

η οποία είναι παράλληλη με το στατικό μαγνητικό πεδίο H_0 και χαρακτηρίζεται με τον χρόνο αποκατάστασης spin – πλέγματος T_1 (spin - lattice relaxation time T_1).

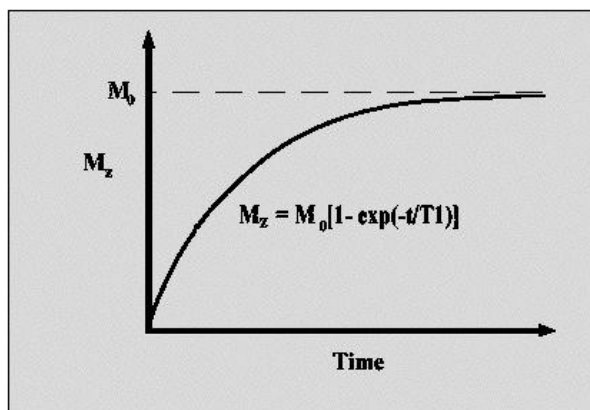
Ο χρόνος T_1 καθορίζεται από τις μεταβολές του τοπικού μαγνητικού πεδίου και εξαρτάται από την κινητική των ατόμων του συστήματος, από την φυσική κατάσταση του δείγματος, τον τύπο του πυρήνα και την θερμοκρασία.

Ειδικότερα για τον χρόνο αποκατάστασης T_1 , η επαναφορά του συστήματος περιγράφεται από μια συνάρτηση που σε ομοιογενή συστήματα, είναι συνήθως εκθετική και χαρακτηρίζεται από έναν μοναδικό χρόνο αποκατάστασης spin - πλέγματος T_1 . Συγκεκριμένα σε χρόνο t μετά από έναν εφαρμοζόμενο παλμό $\pi/2$, η μαγνήτιση στον άξονα z ($M_z(t)$) επαναφέρεται σύμφωνα με τη σχέση:

$$M_z(t) = M_0 (1 - \exp(-t / T_1))$$

Εξίσωση II.9

Η χρονική εξέλιξη της παραπάνω εξίσωσης απεικονίζεται στο ακόλουθο γράφημα:



Σχήμα II.2: Διαδικασία επαναφοράς της μαγνήτισης λόγω spin – πλέγματος αλληλεπίδρασης σε ομοιογενές σύστημα – εκθετική συνάρτηση του T_1 χρόνου αποκατάστασης.

Στην παρούσα έρευνα, η δυναμική των μορίων του νερού που χρησιμοποιείται στην ενυδάτωση των κονιαμάτων, μελετήθηκε με μετρήσεις του χρόνου αποκατάστασης spin - πλέγματος T_1 σε πρωτόνια.

II.2.1.1.iii. Εφαρμογή του πυρηνικού μαγνητικού συντονισμού σε πορώδη συστήματα

Με τη χρησιμοποίηση του πυρηνικού μαγνητικού συντονισμού σε πυρήνες πρωτονίων (^1H NMR), είναι δυνατό να μελετηθεί η εξέλιξη της ενυδάτωσης με μη-καταστροφικό τρόπο, μέσω του νερού που παίρνει μέρος στην ενυδάτωση, σε κονιάματα τύπου ασβέστη φυσικής ποζολάνης. Η εφαρμογή αυτή στηρίζεται στο γεγονός ότι ο χαρακτηριστικός χρόνος αποκατάστασης spin – πλέγματος T_1 των μορίων του νερού, μεταβάλλεται ριζικά όταν αυτό βρίσκεται σε επαφή με την επιφάνεια ενός υλικού [Korringa et al., 1962]. Κατά την διάρκεια της ενυδάτωσης του κονιάματος, το νερό μπορεί να βρεθεί σε διάφορες μορφές ή φάσεις: μπορεί να είναι χημικά δεσμευμένο (όπως στην περίπτωση του κρυσταλλικού νερού), μπορεί να είναι ελεύθερο ή προσροφημένο στην επιφάνεια των κόκκων του συνδετικού υλικού του κονιάματος. Αυτό το νερό είναι υπεύθυνο για την ενυδάτωση και σκλήρυνση του κονιάματος. Καθώς προχωρεί η ενυδάτωση μειώνεται το ποσοστό του ελεύθερου νερού και αυξάνεται το ποσοστό του προσροφημένου νερού, καθώς σχηματίζονται τα προϊόντα της ενυδάτωσης (τα οποία, λόγω του μικροσκοπικού τους μεγέθους, παρουσιάζουν μεγάλη ικανότητα προσροφήσεως νερού). Έτσι με την εξέλιξη της ενυδάτωσης ένα μεγάλο ποσοστό του νερού βρίσκεται προσροφημένο στην τεράστια επιφάνεια της πάστας και των άλλων προϊόντων ενυδάτωσης. Σε ένα παλμικό πείραμα NMR πρωτονίων, το ποσοστό του προσροφημένου αυτού νερού, καθορίζει τον χαρακτηριστικό χρόνο αποκατάστασης spin – πλέγματος, T_1 , του πρωτονίου του νερού. Η μέτρηση του χρόνου T_1 μπορεί να χρησιμοποιηθεί για την μελέτη της διεργασίας ενυδάτωσης του κονιάματος. Είναι γνωστό, ότι ο ρυθμός αποκατάστασης $1/T_1$ του νερού μεγαλώνει σε μια διεπιφάνεια υγρού – στερεού, όπως συμβαίνει στην περίπτωση των μορίων νερού που βρίσκονται μέσα στους πόρους της πάστας του κονιάματος που ενυδατώνεται και σιγά-σιγά σκληραίνει. Αυτό οφείλεται στην εναλλαγή της φάσης μεταξύ ελεύθερου και προσροφημένου νερού και στην παρουσία παραμαγνητικών κέντρων στην επιφάνεια του στερεού [Leventis et al., 2000]. Αν θεωρήσουμε δεδομένο πόρο, ο ρυθμός spin-πλέγματος αποκατάστασης $1/T_1$ για τα πρωτόνια των μορίων του νερού που βρίσκονται στο όριο της γρήγορης εναλλαγής φάσης μεταξύ ελεύθερου και προσροφημένου νερού δίνεται από την εξίσωση II.10:

$$\frac{1}{T_1} = \frac{1-n}{T_{1(bulk)}} + \frac{n}{T_{1(surf)}}$$

Εξίσωση II.10

Όπου $1/T_{1(surf)}$ είναι ο επιφανειακός ρυθμός αποκατάστασης του προσροφημένου στην επιφάνεια του πόρου νερού, $1/T_{1(bulk)}$ είναι ο ρυθμός αποκατάστασης του ελεύθερου νερού και n είναι το ποσοστό των προσροφημένων μορίων νερού στην επιφάνεια του πόρου [Blin et al., 1988].

Σε δεδομένο πόρο σφαιρικού σχήματος με ακτίνα r , όπου τα προσροφημένα μόρια νερού σχηματίζουν ένα στρώμα πάχους ε , το ποσοστό n μπορεί να εκφραστεί ως [Laganas et al. 1995]:

$$n = \frac{\varepsilon S}{V} = \frac{3\varepsilon}{r} \quad \text{Εξίσωση II.11}$$

Όπου S/V είναι ο λόγος της επιφάνειας του πόρου προς τον όγκο του.

Δεδομένου του ότι ο ρυθμός $1/T_{1(surf)}$ είναι σημαντικά μεγαλύτερος από τον ρυθμό $1/T_{1(bulk)}$, λόγω των παραμαγνητικών κέντρων στην επιφάνεια του στερεού, ο συνολικός ρυθμός αποκατάστασης θα είναι γραμμικά εξαρτημένος από τον λόγο S/V των πόρων:

$$\frac{1}{T_1} \approx \frac{n}{T_{1(surf)}} = \frac{1}{T_{1(surf)}} \left(\frac{\varepsilon S}{V} \right) \quad \text{Εξίσωση II.12}$$

Η παρατηρούμενη μεταβολή του χρόνου αποκατάστασης T_1 σαν συνάρτηση του χρόνου ενυδάτωσης, αντανακλά την μεταβολή της συνολικής ειδικής επιφάνειας των προϊόντων και αντιδρώντων του κονιάματος και μπορεί να χρησιμοποιηθεί σαν μέτρο του βαθμού ενυδάτωσής του. Συνεπώς, η εξίσωση II.12 είναι βασική κατά την μελέτη της περίπλοκης μικροδομής ενός πορώδους συστήματος, δεδομένου ότι συνδέει άμεσα την εξέλιξη του T_1 με την μεταβολή της ειδικής επιφάνειας, άρα και του πορώδους.

Στα αρχικά στάδια της ενυδάτωσης ενός κονιάματος, όπου το σύστημα χαρακτηρίζεται από μια ομοιογένεια, η επαναφορά της πυρηνικής μαγνήτισης στην κατάσταση ισορροπίας εκφράζεται από εκθετική συνάρτηση πρώτου βαθμού (εξίσωση II.9), η οποία μπορεί να χαρακτηριστεί από έναν μοναδικό χρόνο αποκατάστασης spin –πλέγματος T_1 . Καθώς η ενυδάτωση προχωρά, το αρχικό μίγμα συνδετικού υλικού και νερού βαθμιαία μετατρέπεται σε μία μακροσκοπικά ετερογενή μάζα που αποτελείται από περιοχές κολλοειδούς και κρυσταλλικής οργάνωσης των συστατικών του, δημιουργώντας με αυτό τον τρόπο μια πορώδη μικροδομή που μεταβάλλεται με τον χρόνο ενυδάτωσης. Οι πόροι

δημιουργούνται στον χώρο που ήταν αρχικά κατειλημμένος από το νερό της ενυδάτωσης και έχουν μία ευρεία κατανομή: μπορούν να διαχωριστούν σε μακροπόρους με διαστάσεις της τάξης των nm, μικροπόρους με διαστάσεις της τάξης των μm και νανοπόρους με διαστάσεις nm. Οι σημαντικότεροι πόροι στη δομή ενός κονιάματος είναι οι τριχοειδείς πόροι (capillary pores) (που ανήκουν στις τάξεις των νανοπόρων και μικροπόρων) και οι πόροι της ενυδατωμένης πάστας (gel pores) (που ανήκουν στην τάξη των νανοπόρων). Κατά συνέπεια το σύστημα του νερού που είναι εγκλεισμένο στην πορώδη δομή, δεν αποτελεί ένα ομοιογενές σύστημα με μια καθορισμένη διάσταση πόρου, αλλά ένα ετερογενές σύστημα, όπου σ' ένα πείραμα πυρηνικού μαγνητικού συντονισμού, η κατανομή των πόρων αντανακλά και μία κατανομή των χρόνων αποκατάστασης T_1 . Συνεπώς σε μεταγενέστερα στάδια της ενυδάτωσης, όταν το σύστημα γίνεται ετερογενές και μια πολυεκθετική συμπεριφορά στο ρυθμό αποκατάστασης T_1 αρχίζει να εμφανίζεται, οι αντίστοιχες διεργασίες αποκατάστασης εκφράζονται από σταθμικούς μέσους πάνω σε ευρεία κατανομή χρόνων T_1 , ως εξής [Laganas et al., 1995]:

$$R(t) = \frac{M_0 - M_{z(t)}}{M_0} = \int_0^{\infty} g(T_1) \exp\left(-\frac{t}{T_1}\right) dT_1 \quad \text{Εξίσωση II.13}$$

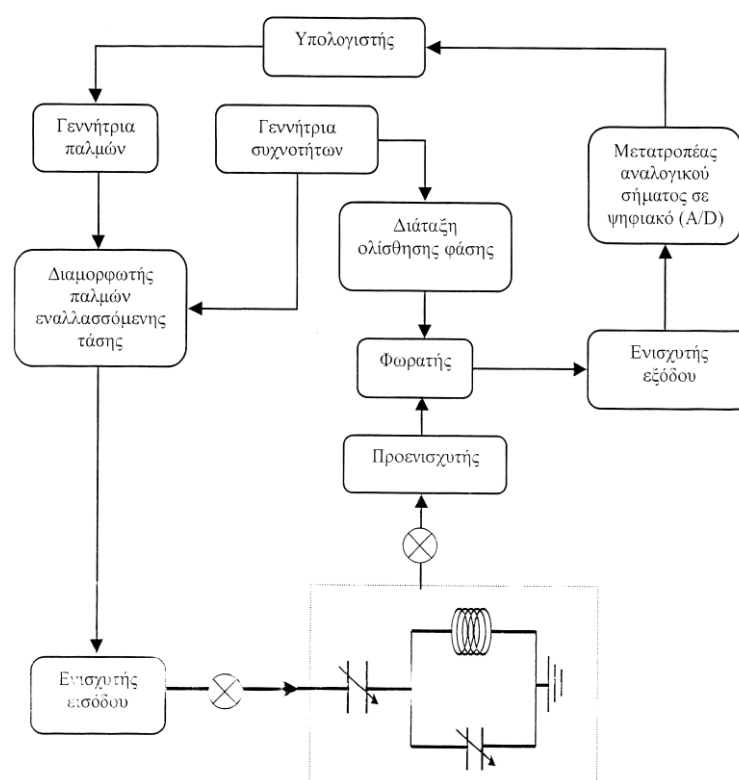
όπου $R(t)$ είναι η συνάρτηση αποκατάστασης της μαγνήτισης του πρωτονίου, M_0 είναι το μέγεθος της μαγνήτισης σε κατάσταση ισορροπίας, $M_{z(t)}$ είναι η παρατηρούμενη μαγνήτιση σε συνάρτηση με το χρόνο t και $g(T_1)$ είναι η συνάρτηση κατανομής χρόνων αποκατάστασης T_1 . Με βάση την εξίσωση II.13, η συνάρτηση κατανομής χρόνων αποκατάστασης spin-πλέγματος $g(T_1)$, μπορεί να αναλυθεί εφαρμόζοντας αντίστροφο μετασχηματισμό Laplace [Blumich et al., 2008]. Οι κατανομές χρόνων αποκατάστασης που προκύπτουν από την ανάλυση αυτή, σε συνδυασμό με την εξίσωση II.12, αντανακλούν τις κατανομές πιθανότητας του μεγέθους πόρων.

II.2.1.1.iv. Πειραματική διάταξη NMR

Πρακτικά, σε ένα πείραμα παλμικού πυρηνικού μαγνητικού συντονισμού το υλικό που θα εξετασθεί τοποθετείται μέσα σε ένα ομογενές στατικό μαγνητικό πεδίο. Με την χρήση ενός πομπού ραδιοσυχνοτήτων εκπέμπονται ηλεκτρομαγνητικά κύματα, γνωστά ως RF (Radio Frequency) παλμοί, και δημιουργείται μαγνητικό πεδίο κάθετο προς το εξωτερικό στατικό πεδίο. Όταν η εκπεμπόμενη συχνότητα από τον πομπό φτάσει την χαρακτηριστική

συχνότητα προς συντονισμό των πυρήνων του δείγματος, λαμβάνει χώρα απορρόφηση της ηλεκτρομαγνητικής ακτινοβολίας λόγω της μεταβάσεως πυρήνων από την βασική στη διεγερμένη κατάσταση. Όταν σταματήσει η εκπομπή των RF παλμών, οι πυρήνες επιστρέφουν στην αρχική τους κατάσταση, εφησυχάζουν με άλλα λόγια και ο δέκτης δέχεται ένα ασθενές RF σήμα, καθώς το δείγμα εκπέμπει ενέργεια. Το σήμα στη συνέχεια ενισχύεται με κατάλληλο ηλεκτρονικό εξοπλισμό και αναλύεται ώστε να παρέχει πληροφορίες για την δομή και την σύνθεση του δείγματος. Η γραφική απεικόνιση του σήματος που λαμβάνεται (από το πηνίο) μετά την παύση του παλμού, σε συνάρτηση με το χρόνο, καλείται σήμα εξασθένησης ελεύθερης επαγωγής (Free Induction Decay – FID). Το σήμα FID είναι αποτέλεσμα της μνήμης συντονισμού του υλικού και συνήθως λαμβάνεται msec μετά την παύση του παλμού.

Τα βασικά τμήματα μιας τυπικής πειραματικής διάταξης φασματομέτρου Πυρηνικού Μαγνητικού Συντονισμού (NMR) απεικονίζονται στο Σχήμα II.3.



Σχήμα II.3: Σχηματική αναπαράσταση πειραματικού παλμικού φασματομέτρου NMR

Το παραπάνω παλμικό φασματόμετρο Πυρηνικού Μαγνητικού Συντονισμού αποτελείται από τις παρακάτω μονάδες:

- *Γεννήτρια συχνοτήτων*: Η γεννήτρια παράγει ένα αρμονικό σήμα χαμηλής τάσης με συχνότητα ω στην περιοχή των ραδιοφωνικών συχνοτήτων (r.f). Η συχνότητα του αρμονικού σήματος μπορεί να μεταβάλλεται και χρησιμοποιείται ως συχνότητα συντονισμού του πειράματος. Το σήμα από την γεννήτρια οδηγείται σε δύο διαφορετικές μονάδες, το διαμορφωτή παλμών εναλλασσόμενης τάσης και τη διάταξη ολίσθησης φάσης.
- *Γεννήτρια παλμών*: Η γεννήτρια παλμών αποτελείται από μία κάρτα η οποία παράγει παλμούς TTL κατάλληλης διάρκειας που οδηγούνται στην συνέχεια στον διαμορφωτή παλμών εναλλασσόμενης τάσης.
- *Διαμορφωτής παλμών εναλλασσόμενης τάσης*: Η μίξη του αρμονικού σήματος, που παράγει η γεννήτρια συχνοτήτων, με τον παλμό συνεχούς τάσης που παράγει η γεννήτρια παλμών πραγματοποιείται από τον διαμορφωτή παλμών εναλλασσόμενης τάσης. Ο διαμορφωμένος παλμός επιθυμητής διάρκειας και φάσης, οδηγείται στην συνέχεια στον ενισχυτή εισόδου.
- *Ενισχυτής εισόδου-πομπός*: Η διαμορφωμένοι παλμοί με χαμηλό πλάτος τάσης, οδηγούνται στον ενισχυτή εισόδου ή αλλιώς πομπό, όπου ενισχύονται γραμμικά. Μετά την ενίσχυση το πλάτος της τάσης του παλμού είναι της τάξεως των kV, ενώ η ισχύς του ενισχυτή κυμαίνεται από 0 έως 1kW. το διαμορφωμένο σήμα έπειτα από το στάδιο της ενίσχυσής του οδηγείται, μέσω της διάταξης προσαρμογής και συντονισμού, στην διάταξη που περιέχει το δείγμα.
- *Ο χώρος του δείγματος και η διάταξη προσαρμογής συντονισμού*: Η διάταξη αυτή εξασφαλίζει ότι η μεταφορά ενέργειας από τον πομπό στο δείγμα πραγματοποιείται με τις μικρότερες δυνατές απώλειες. Η καλύτερη δυνατή προσαρμογή μεταξύ του χώρου του δείγματος και του πομπού επιτυγχάνεται με την χρήση κατάλληλης διάταξης μεταβλητών πυκνωτών και πηνίου. Οι τιμές της χωρητικότητας των πυκνωτών και της αυτεπαγωγής του πηνίου επιλέγονται έτσι ώστε η συχνότητα συντονισμού του κυκλώματος LC να είναι ίση με την συχνότητα ω της ακτινοβολίας r.f. Επίσης, εξασφαλίζεται η ίδια τιμή σύνθετης αντίστασης στις εισόδους και εξόδους των διατάξεων (50Ω), προκειμένου να αποφευχθεί η απώλεια ισχύος του σήματος. Οι διαμορφωμένοι παλμοί εναλλασσόμενης τάσης δημιουργούν στο πηνίο το πεδίο r.f, που απαιτείται για την διέγερση των πυρήνων. Μετά το τέλος του παλμού οι πυρηνικές μαγνητικές ροπές παράγουν στο εσωτερικό του πηνίου μαγνητική ροή, που εναλλάσσεται κατά την διάρκεια της μεταπτωτικής κίνησης των πυρηνικών σπίν. Η

χρονικά μεταβαλλόμενη μαγνητική ροή επάγει στα άκρα του πηνίου μία εναλλασσόμενη τάση (ΗΕΔ) που αποτελεί το σήμα NMR και είναι της τάξεως του mV.

- *Προενισχυτής εξόδου*: Ο προενισχυτής ενισχύει για πρώτη φορά το σήμα NMR, το οποίο στην συνέχεια οδηγείται στον φωρατή.
- *Φωρατής*: Το σήμα από τον προενισχυτή οδηγείται στον φωρατή όπου αποδιαμορφώνεται από την συχνότητα συντονισμού. Για αυτό τον λόγο η συχνότητα αναφοράς ω , που λαμβάνει ο φωρατής από την γεννήτρια συχνοτήτων, αναιρείται από την συχνότητα συντονισμού ω_0 . Έπειτα από την φώραση, το σήμα οδηγείται στον ενισχυτή εξόδου.
- *Διάταξη ολίσθησης φάσης*: Το αρμονικό σήμα που παράγει η γεννήτρια συχνοτήτων και χρησιμοποιείται στην φώραση, πρέπει να έχει συγκεκριμένη φάση ως προς την φάση του αρμονικού σήματος του παλμού που διεγείρει το δείγμα. Η διάταξη ολίσθησης φάσης δημιουργεί αυτή την φάση.
- *Ενισχυτής εξόδου*: Ο ενισχυτής εξόδου είναι ένας γραμμικός ενισχυτής, που ενισχύει το σήμα εξόδου. Το ενισχυμένο σήμα περιλαμβάνει και ανεπιθύμητες συχνότητες που προέρχονται από ηλεκτρονικούς θορύβους. Η αποκοπή των ανεπιθύμητων συχνοτήτων πραγματοποιείται με την βοήθεια φίλτρων συχνοτήτων.
- *Μετατροπέας αναλογικού σήματος σε ψηφιακό*: Σε αυτή την μονάδα το αναλογικό σήμα από τον ενισχυτή εξόδου ψηφιοποιείται και στην συνέχεια μεταφέρεται στον υπολογιστή, προς αποθήκευση και επεξεργασία.
- *Υπολογιστής*: Σε αυτή την μονάδα πραγματοποιείται ο προγραμματισμός των μετρήσεων NMR και η τελική λήψη του ψηφιοποιημένου σήματος.

II.2.1.1.v. Παλμοσειρές

Με τον όρο παλμοσειρά νοείται η ακολουθία ενός συνδυασμού RF παλμών, ορισμένης διεύθυνσης (φάσης) και χρονικής εναλλαγής τους. Η εφαρμογή κατάλληλης παλμοσειράς ενεργοποιεί την συνεχή διέγερση των spin σε ένα παλμικό πείραμα NMR, που με την σειρά της οδηγεί στην συλλογή FID σημάτων, η ανάλυση των οποίων μπορεί να οδηγήσει σε συμπεράσματα που σχετίζονται με την φύση του δείγματος που μελετάται [Atkins 1990, σελ.533-565]. Υπάρχει μια πληθώρα παλμοσειρών που εφαρμόζονται στα πειράματα NMR. Στην παρούσα έρευνα εφαρμόστηκαν οι ακόλουθες:

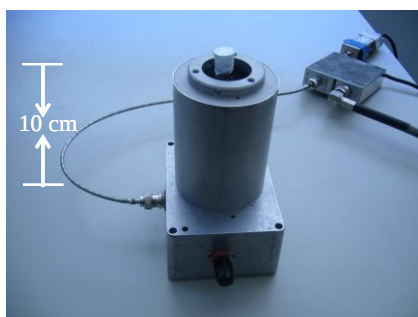
- Η παλμοσειρά αποκατάστασης κορεσμού (saturation recovery sequence) $[(\pi/2)-t-(\pi/2)-\tau-(\pi)]$: αρχική εφαρμογή ενός παλμού $\pi/2$, με χρονική καθυστέρηση t και ακολουθεί διαδοχική εφαρμογή ενός παλμού $\pi/2$ και ενός παλμού π (διπλάσιας

διάρκειας από τον πρώτο), με χρονική απόσταση μεταξύ των δύο παλμών χρόνου τ . Η παλμοσειρά αποκατάστασης κορεσμού εφαρμόζεται ουσιαστικά για την μέτρηση του χρόνου αποκατάστασης T_1 , σε ένα παλμικό πείραμα NMR. Ως εκ τούτου, στην παρούσα έρευνα, η παλμοσειρά αποκατάστασης κορεσμού εφαρμόστηκε για την μέτρηση του χρόνου αποκατάστασης spin – πλέγματος T_1 .

- Η παλμοσειρά ηχούς των spin (Hahn spin echo) $[(\pi/2)-\tau-(\pi)-\tau\text{-echo}]$: συνίσταται στη διαδοχική εφαρμογή ενός παλμού $\pi/2$ και ενός παλμού π (διπλάσιας διάρκειας από τον πρώτο), με χρονική απόσταση χρόνου τ μεταξύ των δύο παλμών. (Το χρονικό διάστημα τ αντιστοιχεί πρακτικά στο χρόνο που απαιτείται για να εξασθενήσει σημαντικά το NMR σήμα -- λόγω εφησυχασμού των spin). Ο παλμός $\pi/2$ στρέφει την διεύθυνση της μαγνήτισης από τον άξονα z στο επίπεδο xy ενώ ο παλμός π επανεστιάζει την μαγνήτιση στην διεύθυνση του άξονα y. Σε χρονικό διάστημα 2τ , που αντιστοιχεί στο χρόνο ηχούς (t_E), το σήμα που επάγεται στο πηνίο λήψης έχει την μέγιστη ένταση και καλείται ηχώ των spin (spin echo). Στην παρούσα έρευνα η παλμοσειρά ηχούς των spin εφαρμόστηκε για την ανίχνευση του μεγίστου σήματος (ηχώ των spin).

II.2.1.1.vi. Πειραματική διαδικασία

Αμέσως μετά την παρασκευή των προς μελέτη συνθέσεων (Πίνακας II.1), δείγμα της κάθε σύνθεσης τοποθετήθηκε σε γυάλινο δοκιμαστικό σωλήνα και σφραγίστηκε με φιλμ παραφίνης, ώστε να αποτραπεί εξάτμιση του νερού. Πραγματοποιήθηκαν πειράματα πυρηνικού μαγνητικού συντονισμού πρωτονίου για διαφορετικές περιόδους ενυδάτωσης για κάθε δείγμα (βλέπε Πίνακα II.4) σε θερμοκρασία δωματίου. ^1H NMR εφαρμόστηκε με επαναλαμβανόμενες μετρήσεις χρόνου αποκατάστασης spin-πλέγματος T_1 (σε χρονικά διαστήματα από min σε ημέρες) με φορητό μαγνήτη Halbach (Σχήμα II.4).



Σχήμα II.4: Απεικόνιση του φορητού μαγνήτη Halbach

Ο φορητός μαγνήτης Halbach αποτελείται από 8 μόνιμους μαγνήτες σε κυκλική διάταξη, έχει ύψος 50 mm, εσωτερική διάμετρο 26 mm, εξωτερική διάμετρο 47 mm και παρέχει την δυνατότητα NMR μετρήσεων σε χαμηλά μαγνητικά πεδία. Το μαγνητικό πεδίο στο κέντρο του μαγνήτη ήταν 0.29 Tesla, ενώ η συχνότητα συντονισμού πρωτονίου (^1H NMR) ήταν 12,1718 MHz. Η βαθμίδα πεδίου, G, στο κέντρο του μαγνήτη ήταν ίση με $G = 1,03 \text{ T/m}$ [Tziotziou et al., 2011].

Ο μαγνήτης είναι συνδεδεμένος με φασματόμετρο που λειτουργούσε σε ένα εύρος συχνοτήτων 5 – 800 MHz. Οι χρόνοι αποκατάστασης spin – πλέγματος T_1 μετρήθηκαν στην συχνότητα συντονισμού (12,1718 MHz) με εφαρμογή της παλμοσειράς αποκατάστασης κορεσμού (saturation recovery sequence) $[(\pi/2)-t-(\pi/2)-\tau-(\pi)]$, θέτοντας στην τιμή της χρονικής καθυστέρησης t ένα εύρος τιμών από 100 μs έως 6s (30 σημεία) σε λογαριθμική κλίμακα. Το σήμα ανιχνεύθηκε με την παλμοσειρά της ηχούς των spin (Hahn echo pulse sequence) $[(\pi/2)-\tau-(\pi)-\tau\text{-echo}]$, θέτοντας στην τιμή της χρονικής απόστασης τ μεταξύ των δύο παλμών την τιμή των 60 μs . Στα αρχικά στάδια ενυδάτωσης, η αποκατάσταση spin – πλέγματος χαρακτηρίζεται από μονο – εκθετική συμπεριφορά. Καθώς η ενυδάτωση προχωρεί, αναπτύσσεται μια πολύ – εκθετική συμπεριφορά, η οποία αναλύθηκε με αντίστροφο μετασχηματισμό Laplace (inverse Laplace transform). Η αριθμητική έκφραση του μετασχηματισμού Laplace επιτεύχθηκε με την χρήση ενός τροποποιημένου CONTIN αλγορίθμου που παρουσιάστηκε από τον Provencher [Provencher, 1982], με επεξεργασία των δεδομένων με το πρόγραμμα Matlab.

II.2.1.2. Ηλεκτρονική Μικροσκοπία Σάρωσης (SEM)

Το ηλεκτρονικό μικροσκόπιο σάρωσης χρησιμοποιείται για την λεπτομερή εξέταση της μικροδομής στερεών δειγμάτων σε πολύ μεγαλύτερες μεγεθύνσεις και διακριτική ικανότητα από το οπτικό μικροσκόπιο. Η δυνατότητα των οπτικών μικροσκοπίων περιορίζεται λόγω της φύσης του φωτός σε επίπεδα μεγεθύνσεων έως 1000x (1000 φορές) και σε διακριτική ικανότητα έως 0.2 μm . Ένα σύγχρονο ηλεκτρονικό μικροσκόπιο σάρωσης μπορεί να προσφέρει έως και χίλιες φορές μεγαλύτερες μεγεθύνσεις από το οπτικό μικροσκόπιο και να έχει διακριτική ικανότητα που φτάνει τα 3 nm.

Στο ηλεκτρονικό μικροσκόπιο σάρωσης, η επιφάνεια του δείγματος, το οποίο εξετάζεται, σαρώνεται με δέσμη ηλεκτρονίων υψηλής ενέργειας. Τα αποτελέσματα επιδεικνύονται σε

έναν καθοδικό σωλήνα ακτίνων. Όσο λεπτότερη είναι η δέσμη ηλεκτρονίων που εστιάζεται στο δείγμα, τόσο μεγαλύτερη θα είναι και η μεγέθυνση που θα επιτευχθεί. Λόγω της κυματικής φύσης των ηλεκτρονίων επιτυγχάνεται εστίαση του δείγματος σε πολύ μικρή επιφάνεια και εξέταση σε λεπτομερή κλίμακα. Η διεύθυνση της δέσμης στο δείγμα εξαρτάται κατά κύριο λόγο από την ταχύτητα των ηλεκτρονίων και τη φύση (μέσο ατομικό αριθμό) του δείγματος που σαρώνεται, και συνοδεύεται είτε από ελαστική σκέδαση, είτε από μη ελαστική σκέδαση ηλεκτρονίων. Από την ελαστική σκέδαση ηλεκτρονίων προκύπτουν τα οπισθοσκεδαζόμενα (backscattered) ηλεκτρόνια, ενώ από την μη ελαστική προκύπτουν τα δευτερογενή (secondary) ηλεκτρόνια.

Τα οπισθοσκεδαζόμενα ηλεκτρόνια (Backscattered electrons, BSE) εκπέμπονται από μεγαλύτερο βάθος του δείγματος και η απεικόνισή τους στο SEM είναι ανάλογη του ατομικού αριθμού του ατόμου του δείγματος, ως εξής: περιοχές πλούσιες σε άτομα υψηλού ατομικού αριθμού φαίνονται πιο φωτεινές από περιοχές πλούσιες σε άτομα χαμηλού ατομικού αριθμού. Επομένως η ανίχνευση BSE παρέχει πληροφορίες σχετικές με την σύσταση του δείγματος.

Τα δευτερογενή ηλεκτρόνια είναι χαμηλής ενέργειας και εκπέμπονται από λεπτό στρώμα της επιφάνειας, το βάθος του οποίου δεν ξεπερνά τα 5 μm περίπου. Η δευτερογενής εκπομπή ηλεκτρονίων από μη-επίπεδες περιοχές της επιφάνειας είναι ισχυρότερη. Ως εκ τούτου η ανίχνευση δευτερογενών ηλεκτρονίων μπορεί να χρησιμοποιηθεί για την τρισδιάστατη καταγραφή της επιφανείας του δείγματος.

Έτσι, το SEM δίνει πληροφορίες που αφορούν κυρίως στη μορφολογία και στη σύσταση της επιφανείας.

Επίσης, δεδομένου ότι η εκπεμπόμενη δέσμη ηλεκτρονίων μπορεί να προκαλέσει φαινόμενο φθορισμού ακτίνων-X, είναι δυνατό με την βοήθεια ενός ανιχνευτή ακτίνων-X που χρησιμοποιεί τις εκπομπές ηλεκτρονίων από την επιφάνεια που σαρώνεται, να γίνει ημιποσοτική στοιχειακή ανάλυση της επιφανείας που εξετάζεται.

Πιο συγκεκριμένα στα κονιάματα, με ηλεκτρονικό μικροσκόπιο σάρωσης μπορούν να παρατηρηθούν οι διαφορετικές φάσεις που δημιουργούνται κατά την πήξη και σκλήρυνση των κονιαμάτων, καθώς επίσης μπορεί να γίνει και στοιχειακή ανάλυση μιας μικρής περιοχής του εξεταζόμενου δείγματος (σημειακή χημική ανάλυση).

II.2.1.2.i. Προετοιμασία του δείγματος – Πειραματική διαδικασία

Μη αγώγιμα δείγματα, όπως τα δείγματα κονιαμάτων, πρέπει να καλυφθούν με πολύ λεπτό στρώμα σκόνης ενός αγώγιμου υλικού, όπως άνθρακα (επιγραφίτωση) ή χρυσού (επιχρύσωση), έτσι ώστε να είναι δυνατή η διάδοση του φορτίου που σχηματίζεται με την συνεχόμενη ακτινοβολία από την δέσμη των ηλεκτρονίων.

Στην περίπτωση των συνθέσεων υδράσβεστου – φυσικής ποζολάνης, τομές θραύσης από δείγματα επιλεγμένων ηλικιών (Πίνακας II.3), μετά από παύση της διαδικασίας ενυδάτωσής τους, επικολλήθηκαν αρχικά σε ειδικούς δειγματοφορείς αλουμινίου (stubs) και στην συνέχεια επικαλύφθηκαν με λεπτό στρώμα χρυσού (με εκκένωση αίγλης σε ατμόσφαιρα αργού) για να γίνουν αγώγιμα. Ακολούθησε εξέταση και καταγραφή της μικροδομής τους σε εικόνες δευτερογενών ηλεκτρονίων (μικροφωτογραφίες SEM), καθώς επίσης και στοιχειακή ανάλυση σε επιλεγμένα σημεία των δειγμάτων που εξετάζονταν για την ταυτοποίηση διαφόρων φάσεων που προέκυπταν στη εξέλιξη της ενυδάτωσης και πήξης των συνθέσεων.

Το όργανο που χρησιμοποιήθηκε για την εξέταση των δειγμάτων είναι το μοντέλο Quanta Inspect D8334, της εταιρείας FEI, συνδυασμένο με φασματόμετρο ακτίνων Χ ενεργειακής διασποράς (energy dispersive X-ray analyser – EDAX). Τα δείγματα εξετάστηκαν σε συνθήκες υψηλού κενού (με εφαρμογή πίεσης $1,7 \times 10^{-4}$ Torr στον θάλαμο του οργάνου SEM όπου είχαν τοποθετηθεί) και σε τάση 25 KV.

II.2.1.3. Ποροσιμετρία Υδραργύρου (MIP)

Η ποροσιμετρία υδραργύρου είναι μια τεχνική που χρησιμοποιείται ευρέως, εδώ και πολλές δεκαετίες για την μελέτη πορώδων υλικών. Οι θεωρητικές βάσεις της τεχνικής αυτής, τέθηκαν από τον E. Washburn, όταν, το 1921 πρότεινε τον μαθηματικό υπολογισμό των χαρακτηριστικών της πορώδους δομής στερεών υλικών, με την χρήση μη διαβρεχόντων υγρών σε επαφή με στερεά [Aligizaki, 2006]. Έκτοτε η τεχνική αναπτύχθηκε και, ήδη, από την δεκαετία του '60, όταν άρχισε και η εμπορική διάθεση ποροσιμέτρων με αντλίες, η τεχνική της ποροσιμετρίας υδραργύρου χρησιμοποιείται σε ένα ευρύ φάσμα υλικών για τον καθορισμό του πορώδους και των παραμέτρων που το χαρακτηρίζουν. Η ποροσιμετρία υδραργύρου καλύπτει ένα μεγάλο εύρος μεγέθους

πόρων και βρίσκει μεγάλη εφαρμογή στον προσδιορισμό του πορώδους και της κατανομής μεγέθους πόρων σε δομικά υλικά. Έτσι, αποτελεί ένα χρήσιμο εργαλείο στα χέρια των ερευνητών που μελετούν την ανάπτυξη της πορώδους δομής στα δομικά υλικά, καθώς επίσης και τον ρόλο διαφόρων παραμέτρων της πορώδους δομής σε θέματα που σχετίζονται με την διαπερατότητα δομικών υλικών.

II.2.1.3.i. Αρχή της μεθόδου - Χαρακτηριστικά πορώδους δομής που προσδιορίζονται με το ποροσίμετρο υδραργύρου

Το πορώδες ενός υλικού είναι το ποσοστό του κενού χώρου που υπάρχει ανάμεσα στους κόκκους του υλικού. Όταν αυτοί οι κενοί χώροι (οι πόροι) επικοινωνούν μεταξύ τους, αναφερόμαστε σε «ανοιχτό πορώδες», ενώ όταν οι πόροι του υλικού είναι απομονωμένοι αναφερόμαστε σε «κλειστό πορώδες». Στο πρώτο οφείλεται η εγγενής διαπερατότητα του υλικού σε υγρά ή αέρια που εκφράζεται σε μονάδες επιφάνειας, ενώ το δεύτερο επηρεάζει την αντοχή του σε μηχανικά φορτία επειδή οι πόροι αποτελούν περιοχές συγκέντρωσης των τάσεων. Η ποροσιμετρία υδραργύρου εστιάζει στον προσδιορισμό του ανοιχτού πορώδους ενός στερεού υλικού, με εμβάπτιση του υλικού σε υδράργυρο και πλήρωση όλων των πόρων του με το υγρό αυτό.

Ο υδράργυρος χαρακτηρίζεται ως μη - διαβρέχον υγρό, λόγω της ιδιότητάς του να μην διαβρέχει τα στερεά υλικά όταν έρχεται σε επαφή με αυτά, σε συνθήκες ατμοσφαιρικής πίεσης. Η διαβροχή ενός στερεού υλικού από ένα υγρό, εξαρτάται την σχέση των δυνάμεων συνάφειας (στερεού – υγρού) και συνοχής (του υγρού) που αναπτύσσονται μεταξύ των μορίων του στερεού και του υγρού. Στην περίπτωση του υδράργυρου, λόγω της υψηλής επιφανειακής του τάσης, οι δυνάμεις συνοχής που αναπτύσσονται μεταξύ των μορίων του υγρού είναι μεγαλύτερες από τις ελκτικές δυνάμεις (συνάφειας) που αναπτύσσονται μεταξύ των μορίων του στερεού με τα μόρια του υγρού, όταν αυτά έρχονται σε επαφή. Αυτό σχετίζεται με την γωνία επαφής που σχηματίζεται μεταξύ του υγρού και του στερεού. Το νερό, σχηματίζει γωνία επαφής 20° και 30° με τα στερεά υλικά που διαβρέχει, ενώ ο υδράργυρος σχηματίζει γωνία επαφής μεγαλύτερη των 90° με τα στερεά που έρχεται σε επαφή, με αποτέλεσμα να μην τα διαβρέχει. Αυτό σημαίνει, ότι εάν ένα στερεό υλικό βυθιστεί σε υδράργυρο σε συνθήκες ατμοσφαιρικής πίεσης, αυτό δεν θα διαβραχεί. Για να εισέλθει ο υδράργυρος σε ένα πορώδες υλικό θα πρέπει να ασκηθεί εκτός της ατμοσφαιρικής πίεσης, επιπλέον εξωτερική πίεση.

Η αρχή της μεθόδου συνίσταται στην πλήρωση των πόρων ενός πορώδους υλικού με υδράργυρο, υπό την άσκηση εξωτερικής πίεσης. Η ακτίνα των πόρων στο υλικό αυτό μπορεί να υπολογιστεί συναρτήσει της πίεσης που ασκήθηκε, μέσω της εξίσωσης του Washburn (εξίσωση II.14). Η εξίσωση αυτή αποτελεί μαθηματική έκφραση της θεωρίας της μη διαβροχής, που υποστηρίζει ότι για να εισχωρήσει υδράργυρος σε ένα κυλινδρικό πόρο ακτίνας r (m), θα πρέπει να ασκηθεί πίεση P (N/m²)

$$r = \frac{-2\gamma_m \cos \theta}{P} \quad \text{Εξίσωση II.14}$$

Όπου, γ_m είναι η επιφανειακή τάση του υδραργύρου ($\gamma_m = 0,48$ N/m στους 25 °C) και θ η γωνία επαφής του υδραργύρου ($\theta = 140^\circ$).

Το ποροσίμετρο υδραργύρου, στην ουσία, καταγράφει την αθροιστική κατανομή του όγκου του υδραργύρου που εισχωρεί στους πόρους του δείγματος, σε συνάρτηση με την ακτίνα των πόρων.

Η κατανομή μεγέθους πόρων σε συνάρτηση με την ακτίνα του πόρου, δίνεται από την σχέση

$$D_v(r) = -\frac{dV}{dr} \quad \text{Εξίσωση II.15}$$

Όπου dV , είναι η μεταβολή του όγκου του πόρου (σε mm³) και dr , η μεταβολή της ακτίνας του πόρου (σε nm) [Aligizaki, 2006, σελ. 20].

Με διαφόριση της εξίσωσης II.14 και σε συνδυασμό με την εξίσωση II.15, προκύπτει η σχέση

$$D_v(r) = \frac{P}{r} \left(\frac{dV}{dP} \right) \quad \text{Εξίσωση II.16}$$

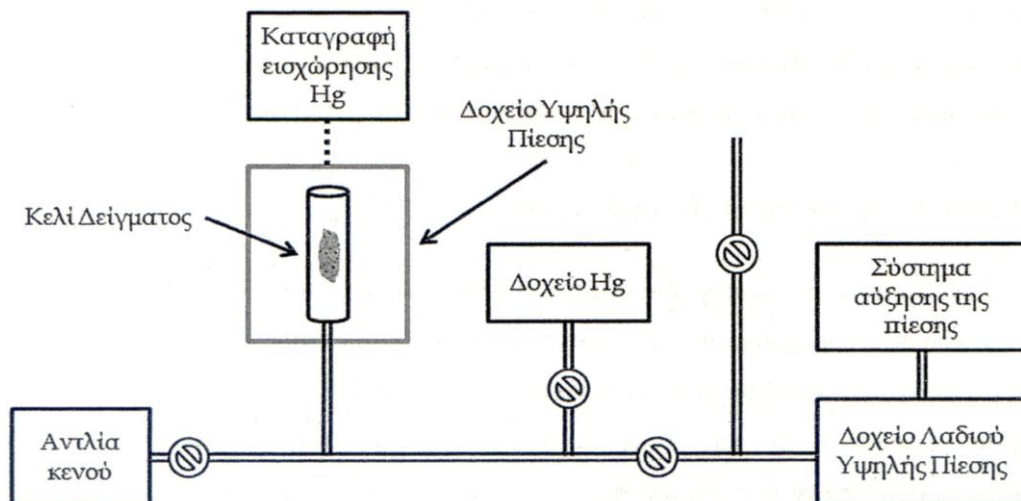
όπου, $D_v(r)$ είναι η κατανομή μεγέθους πόρων, P είναι η πίεση που εφαρμόζεται στον υδράργυρο ώστε να εισχωρήσει στον πόρο (σε N/m²), r είναι η ακτίνα του πόρου (σε m), dV η μεταβολή του όγκου των πόρων (σε m³), dP η μεταβολή της εφαρμοζόμενης πίεσης (σε N/m²). Από την σχέση αυτή (εξίσωση II.16), προκύπτει ότι η αύξηση της πίεσης που ασκείται στον υδράργυρο είναι ανάλογη του όγκου του υδραργύρου που εισχωρεί στους πόρους του δείγματος. Με γραφική αναπαράσταση της μεταβολής του όγκου dV ως προς την μεταβολή της ακτίνας του πόρου dr , μπορεί να προσδιοριστεί η κατανομή του μεγέθους πόρων ($dV/d\log(r)$).

Επιπλέον, με ποροσιμετρία υδραργύρου, μπορεί να υπολογιστεί η ειδική επιφάνεια των πόρων (S) σύμφωνα με την παρακάτω εξίσωση (II.17) [Aligizaki, 2006, σελ. 70]:

$$S = \frac{1}{\gamma_m \cos \theta} \int_0^V P dV$$

Εξίσωση II.17

II.2.1.3.ii. Οργανολογία



Σχήμα II.5: Σχηματική αναπαράσταση ενός ποροσιμέτρου υδραργύρου

Ένα τυπικό ποροσίμετρο (Σχήμα II.5), απαρτίζεται από τα ακόλουθα τμήματα:

- **Κελί δείγματος:** γυάλινος δειγματοφορέας κυλινδρικού σχήματος, του οποίου το ένα άκρο είναι σφραγισμένο, όπου τοποθετείται το προς μέτρηση δείγμα.
- **Δοχείο υψηλής πίεσης:** δοχείο κατασκευασμένο από ασάλι, ώστε να αντέχει τις υψηλές πιέσεις, όπου τοποθετείται το κελί του δείγματος.

- **Σύστημα κενού:** αποτελείται από την αντλία κενού, τις σωληνώσεις και τους διακόπτες που απαιτούνται ώστε να λαμβάνει χώρα απαέρωση και μεταφορά του υγραργύρου μέσα στο κελί.
- **Σύστημα αύξησης της πίεσης:** με το σύστημα αυτό αυξάνεται η πίεση εντός του δοχείου για να μεταφερθεί ο υδράργυρος εντός των πόρων του δείγματος.
- **Ηλεκτρονικό μέσο καταγραφής και παρακολούθησης:** ηλεκτρονικός υπολογιστής συνδεδεμένος με το ποροσίμετρο υδραργύρου.

II.2.1.3.iii. Πειραματική διαδικασία

Μετρήσεις πορώδους πραγματοποιήθηκαν με το ποροσίμετρο υδραργύρου Autoscan 60 της εταιρείας Quantachrome, σε ένα εύρος ακτίνας πόρων 2 - 4000 nm, σε επιλεγμένα δείγματα, όπως φαίνεται στους Πίνακες 4 και 5. Τα δείγματα αυτά ελήφθησαν από τις ακόλουθες συνθέσεις και ηλικίες ενυδάτωσης:

- PM σε ηλικίες 3, 7, 28 και 60 ημερών,
- GaHG5 σε ηλικίες 7, 28 και 180 ημερών, και
- CaHG7 σε ηλικίες 7, 28 και 180 ημερών.

Το κάθε δείγμα προς μέτρηση του πορώδους με ποροσιμετρία υδραργύρου, αρχικά πέρασε από την διαδικασία της παύσης ενυδάτωσης, ξηράνθηκε ώστε να απομακρυνθεί κάθε ίχνος υγρασίας και στην συνέχεια αφού ζυγίστηκε, τοποθετήθηκε σε ειδικό κελί, από όπου με εφαρμογή αντλίας κενού σε πίεση 7,99 Pa για 1 ώρα, απομακρύνθηκε όλος ο αέρας και η τυχόν εναπομείνασα υγρασία από τους πόρους του δείγματος. Ακολούθως, το κελί μεταφέρθηκε σε δοχείο υψηλής πίεσης, όπου με εφαρμογή εξωτερικής πίεσης, άρχισε να αυξάνεται η πίεση εντός του δοχείου (έως 60000 PSI = 413700000 Pa= 413,7 MPa) και έτσι να εισχωρεί βαθμιαία ο υδράργυρος μέσα στους πόρους του δείγματος. Η καταγραφή της μεταβολής του όγκου του υδραργύρου που εισέρχεται στους πόρους του δείγματος γίνεται ηλεκτρονικά.

II.2.2. ΠΡΟΣΔΙΟΡΙΣΜΟΣ ΤΩΝ ΕΝΥΔΑΤΩΜΕΝΩΝ ΦΑΣΕΩΝ ΚΑΤΑ ΤΗΝ ΔΙΑΔΙΚΑΣΙΑ ΤΗΣ ΕΝΥΔΑΤΩΣΗΣ

II.2.2.1. Περιθλασιμετρία Ακτίνων Χ (XRD)

II.2.2.1.i. Αρχή της μεθόδου

Η μέθοδος της περιθλασιμετρίας στηρίζεται στην περίθλαση των ακτίνων-Χ και δίνει τη δυνατότητα προσδιορισμού των κρυσταλλικών φάσεων και ταυτοποίησης των ενώσεων σε στερεά υλικά.

Όταν μονοχρωματική δέσμη ακτίνων Χ προσπίπτει στο υλικό του δείγματος, προκαλείται σκέδαση των ακτίνων-Χ στα κρυσταλλικά πλέγματα των κρυσταλλικών φάσεων του δείγματός μας. Σε ορισμένες διευθύνσεις και για ορισμένες μόνο γωνίες προσπτώσεως της ηλεκτρομαγνητικής ακτινοβολίας, οι σκεδασμένες ακτίνες συμβάλλουν και ενισχύονται. Τότε θα προκύψουν περιθλώμενες ακτίνες.

Ο νόμος του Bragg εκφράζει την αναγκαία συνθήκη για να παρατηρηθεί περίθλαση ακτίνων Χ από κρύσταλλο: όταν μονοχρωματική δέσμη ακτίνων Χ, μήκους κύματος λ , προσπίπτει υπό γωνία θ επί παραλλήλων δικτυωτών επιπέδων που σχηματίζουν τα άτομα ενός κρυστάλλου, θα λάβει χώρα περίθλαση των ακτίνων Χ, όταν η απόσταση (d) μεταξύ δύο διαδοχικών παραλλήλων δικτυωτών επιπέδων θα είναι ακέραιο πολλαπλάσιο του μήκους κύματος λ (εξίσωση Bragg):

$$2d \cdot \sin\theta = n \cdot \lambda$$

(εξίσωση Bragg),

όπου: n είναι ακέραιος αριθμός, οι τιμές του οποίου ($n = 1, 2, 3$) εκφράζουν την τάξη ανάκλασης. Για να υπάρξει συμβολή και ενίσχυση των επιμέρους ανακλάσεων και συνεπώς περίθλαση ακτίνων Χ, θα πρέπει να ισχύει $\sin\theta \leq 1$.

Η ένταση της περιθλώμενης ακτινοβολίας και οι ενδοκρυσταλλικές πλεγματικές αποστάσεις (d) είναι χαρακτηριστικές της ατομικής δομής της ουσίας που μελετάται. Τα αποτελέσματα καταγράφονται σε ακτινοδιαγράμματα που δίνουν την ένταση της περιθλώμενης ακτινοβολίας και τις γωνίες περίθλασης (2θ) και στην συνέχεια

συγκρίνονται με κρυσταλλογραφικά δεδομένα αναφοράς που επιτρέπουν την ταυτοποίηση του προς ανάλυση υλικού.

II.2.2.1.ii. Πειραματική διαδικασία

Ορυκτολογική εξέταση με περιθλασιμετρία ακτίνων Χ πραγματοποιήθηκε αρχικά στην επιλογή πρώτων υλών. Στη συνέχεια, εξέταση με περιθλασιμετρία ακτίνων Χ πραγματοποιήθηκε σε επιλεγμένα δείγματα όλων των συνθέσεων που μελετήθηκαν, σε ηλικίες ενυδάτωσης από 7 ημέρες έως ένα χρόνο (βλέπε Πίνακες II.2 και II.3), με στόχο την ανίχνευση και ποιοτική ταυτοποίηση των διαφόρων υδραυλικών φάσεων που σχηματίζονται κατά την πορεία και εξέλιξη της ενυδάτωσης και πήξης των συνθέσεων που μελετήθηκαν.

Η προετοιμασία του δείγματος έγινε κάθε φορά με λεπτή κονιοποίηση ($<0.063\mu\text{m}$) και τοποθέτηση σε ειδικό δειγματοφορέα. Στην περίπτωση της σύνθεσης S-CaHG7, η ορυκτολογική μελέτη με XRD πραγματοποιήθηκε στο κλάσμα του συνδετικού υλικού ($<0.063\mu\text{m}$), μετά την μηχανική απομάκρυνση των αδρανών υλικών.

Για την ορυκτολογική εξέταση των δειγμάτων χρησιμοποιήθηκε περιθλασίμετρο ακτίνων Χ, της Siemens, τύπου D-500 (η γεννήτρια λειτουργεί με ρεύμα 35 mA, υπό τάση 40KV). Τα φάσματα λήφθηκαν σε εύρος σάρωσης $5-55^\circ$ σε γωνία 2θ και βήμα σάρωσης $0,01^\circ 2\theta$ / sec (μέγεθος βήματος (step size) = $0.03^\circ 2\theta$, time=3 s).

II.2.2.2. Φασματοσκοπία Υπέρυθρης Ακτινοβολίας με Μετασχηματισμό Fourier (FT-IR)

Η φασματοσκοπία υπέρυθρης ακτινοβολίας αποτελεί ένα από τα βασικά εργαλεία για τον χαρακτηρισμό των υλικών και βασίζεται στην αλληλεπίδραση των μορίων του υλικού που μελετάται με την υπέρυθη ακτινοβολία. Παρέχει πληροφορίες σχετικά με την ύπαρξη διαφόρων χαρακτηριστικών ομάδων σε μία ουσία (π.χ. OH, C=O, NH₂, COOH, κ.ά) και την φύση των δεσμών αυτών. Στην φασματοσκοπία υπέρυθρου το προς ανάλυση δείγμα ακτινοβολείται με υπέρυθη ηλεκτρομαγνητική ακτινοβολία, η οποία απορροφάται από τα μόρια με την μορφή ενέργειας. Η απορρόφηση της ενέργειας αυτής προκαλεί αλλαγές στη διπολική ροπή των μορίων, προκαλώντας δονήσεις στους μοριακούς δεσμούς, με αποτέλεσμα την παραμόρφωσή τους. Οι δονήσεις των μοριακών δεσμών μπορεί να είναι

δονήσεις τάσης, δονήσεις κάμψης, περιστροφής κ.ά. Αυτό σε γενικές γραμμές εξαρτάται από την φύση των δεσμών και τον αριθμό των ατόμων που περιέχει το κάθε μόριο που απορροφά ενέργεια.

Σε ένα φάσμα υπερύθρου φασματοσκοπίας, καταγράφεται η ποσότητα της ακτινοβολίας που απορροφάται από το δείγμα (με την μορφή της έντασης απορρόφησης ή της % διαπερατότητας) ως προς την αντίστοιχη συχνότητα (μήκος κύματος, σε cm^{-1}) που λαμβάνει χώρα η απορρόφηση. Σε ένα τυπικό φάσμα FTIR διακρίνονται δύο χαρακτηριστικές περιοχές απορρόφησης: α) η περιοχή των χαρακτηριστικών ομάδων (από 4000 έως 1400 cm^{-1}), όπου εμφανίζονται οι δονήσεις των χαρακτηριστικών ομάδων ενός μορίου, και, β) η περιοχή των δακτυλικών αποτυπωμάτων (από 1400 έως 400 cm^{-1}), όπου εμφανίζονται δονήσεις του σκελετού του μορίου, ο συνδυασμός των οποίων είναι μοναδικός και χαρακτηριστικός για κάθε ένωση.

Η φασματοσκοπία υπερύθρου βρίσκει εφαρμογή στην ταυτοποίηση τόσο οργανικών [Βαλαβανίδης, 2006, σελ. 33-76], όσο και ανόργανων ενώσεων [Farmer, 1974]. Μπορεί να εφαρμοστεί για την παρακολούθηση μιας διαδικασίας, δίνοντας πληροφορίες για την καταστροφή, δημιουργία νέων δεσμών ή την αλλαγή της συγκέντρωσης κάποιων ενώσεων (μέσω της χαρακτηριστικής ομάδας) στο φάσμα. Στην παρούσα έρευνα, εφαρμόστηκε η φασματοσκοπία υπερύθρου για την ποιοτική και ημι-ποσοτική ταυτοποίηση των ενυδατωμένων φάσεων που προέκυπταν στις διάφορες ηλικίες κατά την πορεία και εξέλιξη της ενυδάτωσης.

II.2.2.2.i. Πειραματική διαδικασία

Προετοιμασία δείγματος

Η προσεκτική προετοιμασία του δείγματος προς ανάλυση είναι ουσιαστική για την επιτυχημένη ανάλυση του δείγματος με FT-IR. Το κάθε δείγμα προς ανάλυση, αφού ξηράνθηκε (με παραμονή στο πυριαντήριο σε θερμοκρασία 70 °C για μία ημέρα), κονιορτοποιήθηκε, τοποθετήθηκε σε γουδί από αχάτη και αναμίχθηκε με ποσότητα βρωμιούχου καλίου (KBr) σε κατά βάρος αναλογία δείγματος προς KBr, ίση με 1/100 σε mg. (Στην περίπτωση ύπαρξης αδρανών συστατικών στο συνδετικό υλικό, της κονιορτοποίησης και της ανάμιξης με KBr, προηγείται μηχανική αφαίρεση των αδρανών συστατικών). Το μίγμα αυτό, αφού κονιορτοποιήθηκε ώστε να μετατραπεί σε λεπτότατη σκόνη, μεταφέρθηκε σε κυλινδρική μήτρα. Η μήτρα σφραγίστηκε με κυλινδρικό έμβολο –

καπάκι και τοποθετήθηκε σε πρέσα, όπου δέχτηκε πίεση 3000 Torr για 30 δευτερόλεπτα, για την δημιουργία παστίλιας (pellet) που έχει την μορφή συμπαγούς δισκίου.

Εκτός της παστίλιας του δείγματος, παρασκευάστηκε με τον ίδιο τρόπο, παστίλια καθαρού KBr, για την λήψη φασμάτων υποβάθρου.

Λήψη φασμάτων

Αρχικά, λαμβάνεται το φάσμα υποβάθρου (background), ώστε αυτό να αφαιρεθεί από το κυρίως φάσμα, η λήψη του οποίου ακολουθεί. Οι ρυθμίσεις που έγιναν στο λογισμικό του οργάνου για την λήψη του φάσματος υποβάθρου, παρέμειναν οι ίδιες όταν έγινε λήψη του κυρίως φάσματος (του δείγματος που εξετάστηκε). Το φασματόμετρο υπερύθρου FT-IR που χρησιμοποιήθηκε ήταν Bruker, Equinox 55/S.

II.2.2.3. Θερμική ανάλυση με Διαφορική Θερμική Ανάλυση / Θερμοστατική Ανάλυση (DTA / TG)

Η θερμική ανάλυση περιλαμβάνει ένα σύνολο μεθόδων, που χρησιμοποιούνται για την μελέτη των φυσικών ιδιοτήτων των υλικών, σε συνάρτηση με την μεταβολή της θερμοκρασίας. Οι θερμικές μέθοδοι μελετούν τις ιδιότητες των υλικών, με βάση τις θερμικές μεταβολές που υφίστανται τα υλικά, θερμαινόμενα σε μια συγκεκριμένη θερμοκρασιακή κλίμακα και με έναν δεδομένο ρυθμό αύξησης της θερμοκρασίας.

Οι θερμικές μέθοδοι που εφαρμόστηκαν στην μελέτη του μηχανισμού πήξης των συνθέσεων κονιαμάτων τύπου ασβέστη – φυσικής ποζολάνης είναι η διαφορική θερμική ανάλυση (differential thermal analysis, DTA) και η θερμοστατική ανάλυση (thermogravimetric analysis TGA). Η μέθοδος DTA εφαρμόστηκε για τον ποιοτικό προσδιορισμό των υδραυλικών φάσεων, που προκύπτουν στην διεργασία της ενυδάτωσης, ενώ η μέθοδος TG εφαρμόστηκε για τον ποσοτικό προσδιορισμό των υδραυλικών φάσεων των κονιαμάτων, που προέκυπταν στις διάφορες ηλικίες ενυδάτωσης. Οι δύο μέθοδοι εφαρμόστηκαν ταυτόχρονα για κάθε δείγμα. Οι ηλικίες των δειγμάτων που υποβλήθηκαν σε θερμική ανάλυση αναγράφονται στους Πίνακες 4 και 5.

II.2.2.3.i. Διαφορική θερμική ανάλυση

Η διαφορική θερμική ανάλυση μελετά τις ενεργειακές μεταβολές που υφίστανται οι χημικές ενώσεις μιας ουσίας, όταν αυτή υπόκειται σε προγραμματισμένη μεταβολή θερμοκρασίας, συγκρινόμενη με τις μεταβολές που υφίσταται ένα υλικό αναφοράς θερμαινόμενο στο ίδιο θερμοκρασιακό εύρος. Σαν υλικό αναφοράς χρησιμοποιείται μια αδρανής ουσία (όπως το οξείδιο του αργιλίου, το καρβίδιο του πυριτίου ή μικρά γυάλινα σφαιρίδια), η οποία δεν υφίσταται αλλαγές στις θερμοκρασίες που εφαρμόζονται. Η θέρμανση του δείγματος και του υλικού αναφοράς γίνεται ταυτόχρονα και έτσι, ώστε η θερμοκρασία του δείγματος T_s να αυξάνει γραμμικά με το χρόνο. Στη συνέχεια καταγράφεται η διαφορά ΔT μεταξύ της θερμοκρασίας του δείγματος και του υλικού αναφοράς T_r ($\Delta T = T_r - T_s$) και σχεδιάζεται η γραφική παράσταση ως προς τη θερμοκρασία του δείγματος. Η διαφορική θερμική ανάλυση παρακολουθεί μόνο ενεργειακές μεταβολές που συνοδεύονται από μεταβολή ενθαλπίας, δηλαδή φυσικές διεργασίες ή χημικές μεταβολές. Δεν ανταποκρίνεται σε μεταβολές μάζας. Για το λόγο αυτό δίνει ποιοτικά συμπεράσματα.

II.2.2.3.ii. Θερμοστατική ανάλυση

Η θερμοσταθμική ανάλυση εφαρμόζεται για τον ποσοτικό προσδιορισμό των μεταβολών του βάρους του δείγματος ενώ αυτό θερμαίνεται, βάσει ενός προεπιλεγμένου θερμοκρασιακού προφίλ. Με τη μέθοδο αυτή μπορούν να προσδιοριστούν τόσο η θερμοκρασία ή το θερμοκρασιακό εύρος, όσο και ο ρυθμός με τον οποίο λαμβάνουν χώρα διάφορες μεταβολές στο δείγμα (π.χ. οξειδώσεις, αναγωγές, τήξεις, μετασχηματισμοί φάσεων), καθώς και το εξώθερμο ή ενδόθερμο του χαρακτήρα τους. Η θερμοσταθμική ανάλυση μπορεί να λάβει χώρα σε επιλεγμένο περιβάλλον, παρουσία αέρα ή αδρανούς αερίου έως μέγιστη θερμοκρασία 1500 °C. Κατά την θερμοσταθμική ανάλυση παράγεται ένα διάγραμμα μάζας συναρτήσει της θερμοκρασιακής μεταβολής, που είναι γνωστό ως θερμογράφημα (thermograph) ή καμπύλη θερμικής διάσπασης (thermal decomposition curve).

Μία διάταξη θερμοσταθμικής ανάλυσης αποτελείται από τα εξής μέρη:

- (1) ευαίσθητο αναλυτικό ζυγό,
- (2) ένα φούρνο,
- (3) σύστημα καθαρισμού με διαβίβαση αερίου που εξασφαλίζει αδρανή (ή μερικές φορές δραστική) ατμόσφαιρα, και
- (4) έναν μικροϋπολογιστή/μικροεπεξεργαστή

II.2.2.3.iii. Πειραματική διαδικασία

Τα δείγματα, προς μελέτη, αρχικά πέρασαν από την διαδικασία της παύσης ενυδάτωσης και ξήρανσης για την απομάκρυνση της ελεύθερης υγρασίας. Ακολούθως κονιορτοποιήθηκαν ($<0.063\mu\text{m}$) και στην συνέχεια υποβλήθηκαν σε θερμική ανάλυση. Η ποσότητα δείγματος που αναλύθηκε κάθε φορά ήταν περίπου 8 mg. Η συσκευή που χρησιμοποιήθηκε ήταν θερμοσταθμικός ζυγός με διαφορικό θερμιδόμετρο του τύπου Perkin – Elmer Diamond (Perkin-Elmer Pyris 3000) .Το υλικό αναφοράς ήταν η αλουμίνα ή οξείδιο του αργιλίου (Al_2O_3), ενώ το θερμοκρασιακό εύρος που καλύφθηκε ήταν 30 – 1100 °C, σε περιβάλλον ατμοσφαιρικού αέρα με ρυθμό αύξησης της θερμοκρασίας 10 °C / min.

III. ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ

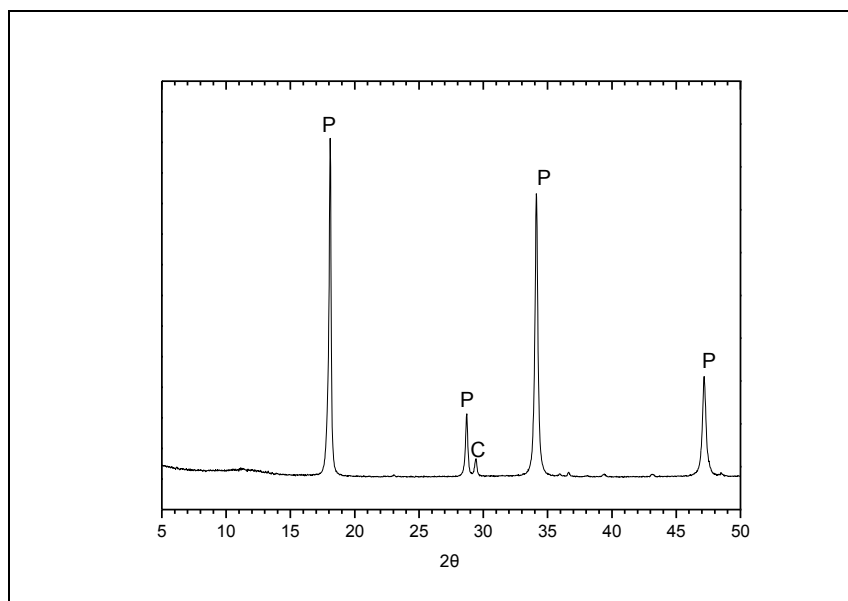
III.1. ΧΑΡΑΚΤΗΡΙΣΜΟΣ ΠΡΩΤΩΝ ΥΛΩΝ

Η επιλογή των πρώτων υλών αποτέλεσε το πρώτο στάδιο της ερευνητικής δραστηριότητας. Τα εργαλεία που χρησιμοποιήθηκαν για τον χαρακτηρισμό των πρώτων υλών ήταν η χημική τους ανάλυση με φασματόμετρο ενεργειακής διασποράς ακτίνων - X (EDAX) και η ορυκτολογική τους ανάλυση με περίθλαση ακτίνων - X (XRD). Το ηλεκτρονικό μικροσκόπιο σάρωσης χρησιμοποιήθηκε στις περιπτώσεις που ήταν αναγκαίο να εξεταστούν κάποια στοιχεία της μικροδομής των υλικών.

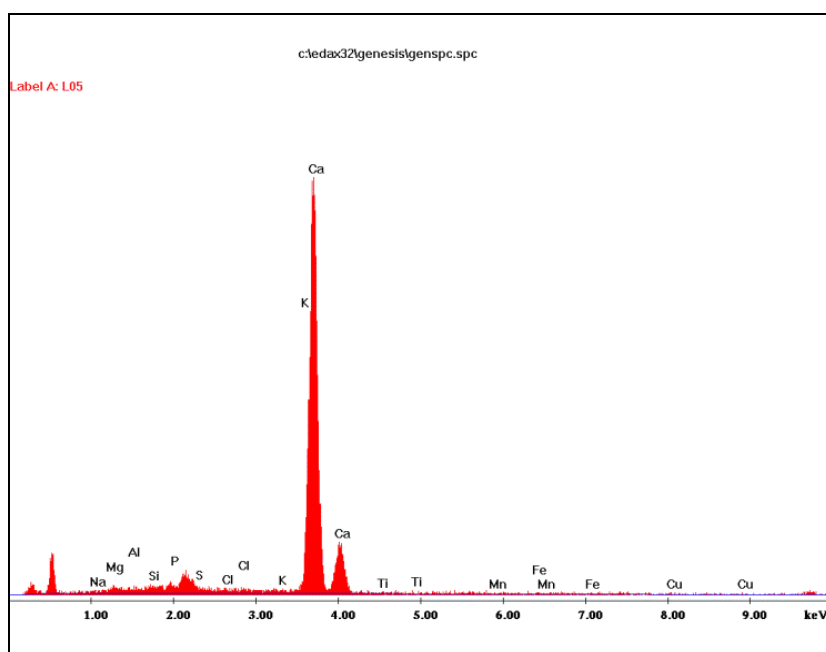
III.1.1. Υδράσβεστος

Η υδράσβεστος που επιλέχθηκε να χρησιμοποιηθεί για την παρασκευή των συνθέσεων κονιαμάτων τύπου ασβέστη φυσικής ποζολάνης βασίστηκε στο κριτήριο της μέγιστης καθαρότητας, δηλαδή μέγιστης περιεκτικότητας σε υδροξείδιο του ασβεστίου (Ca(OH)_2) και ελάχιστης περιεκτικότητας άλλων προσθέτων ουσιών και ήταν το προϊόν υδράσβεστου της εταιρίας Merck.

Πράγματι, η ορυκτολογική εξέταση με XRD του προϊόντος αυτού, που απεικονίζεται στο ακτινοδιάγραμμα του Σχήματος III.1, δείχνει ότι το βασικό συστατικό του είναι ο πορτλανδίτης (P) που αντιστοιχεί στο Ca(OH)_2 , με ελάχιστη παρουσία ασβεστίτη (C) που αντιστοιχεί στο ανθρακικό ασβέστιο CaCO_3 . Η μέγιστη περιεκτικότητα του προϊόντος αυτού σε Ca(OH)_2 επιβεβαιώθηκε με στοιχειακή χημική ανάλυση της μικροδομής του με EDAX (Σχήμα III.2), από όπου προέκυψε ότι η περιεκτικότητά του σε Ca(OH)_2 , με την μορφή οξειδίου του ασβεστίου (CaO), ανέρχεται σε 95.83 % κ.β. (Πίνακας III.1)



Σχήμα III.1: Ακτινοδιάγραμμα υδράσβεστου της εταιρείας Merck (όπου P: πορτλανδίτης και C: ασβεσίτης)



Σχήμα III.2: Φάσμα στοιχειακής χημικής ανάλυσης της υδράσβεστου Merck, όπου είναι εμφανής η υψηλή περιεκτικότητα του προϊόντος σε ασβέστιο (Ca).

Πίνακας III.1: Χημική ανάλυση υδράσβεστου της εταιρείας Merck με EDAX

ΧΗΜΙΚΗ ΑΝΑΛΥΣΗ ΥΔΡΑΣΒΕΣΤΟΥ	
Οξείδια	Υδράσβεστος (Περιεκτικότητα % κατά βάρος)
MgO	0.59
SiO ₂	0.48
K ₂ O	0.33
CaO	98.02
MnO	0.47
Fe ₂ O ₃	0.11

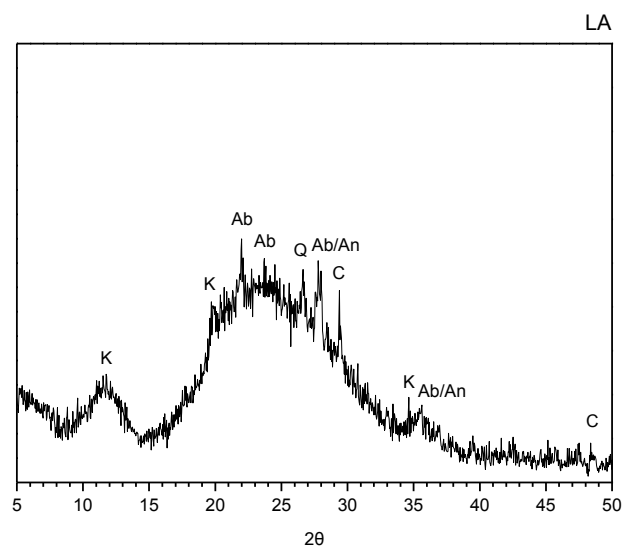
III.1.2. Ποζολάνες

Η επιλογή των ποζολανών που χρησιμοποιήθηκαν για την παρασκευή των συνθέσεων κονιαμάτων τύπου ασβέστη – φυσικής ποζολάνης έγινε με κριτήριο την ικανότητά τους να προσδίδουν την μέγιστη δυνατή υδραυλικότητα στο σχηματιζόμενο κονίαμα, κατά την αντίδρασή τους με την υδράσβεστο. Οι ενεργές φάσεις των ποζολανικών υλικών, που στην ουσία αντιδρούν με το Ca(OH)₂ κατά την ποζολανική αντίδραση, είναι πλούσιες σε αργιλοπυριτικές ενώσεις, ενώ ορυκτολογικά αντιστοιχούν σε άμορφες φάσεις. Ως εκ τούτου, τα ποζολανικά υλικά που επιλέχθηκαν εξετάστηκαν τόσο από χημικής όσο και από ορυκτολογικής πλευράς. Από μια σειρά διαφόρων φυσικών ποζολανικών υλικών ηφαιστειακής προέλευσης που υπήρχαν στο εμπόριο, επιλέχθηκαν τα ακόλουθα υλικά: α) το ποζολανικό υλικό «Lava Antica» της εταιρείας ΛΑΒΑ – ΜΕΤΑΛΛΕΥΤΙΚΗ & ΛΑΤΟΜΙΚΗ Α.Ε. (ΟΜΙΛΟΣ ΕΤΑΙΡΕΙΩΝ ΗΡΑΚΛΗΣ) και β) το ποζολανικό υλικό «Ηφαιστειακή Γαία» της εταιρείας ΔΑΛΚΑΦΟΥΚΗ ΟΙΚΟΣ ΕΠΕ. Οι λόγοι για τους οποίους επιλέχθηκαν τα παραπάνω ποζολανικά υλικά συνίστανται στη μεγάλη περιεκτικότητά τους σε αργιλοπυριτικά και μικρή σε άλλα οξείδια όπως φαίνεται από την εξέτασή τους με χημική ανάλυση (EDAX) και ορυκτολογική ανάλυση (XRD).

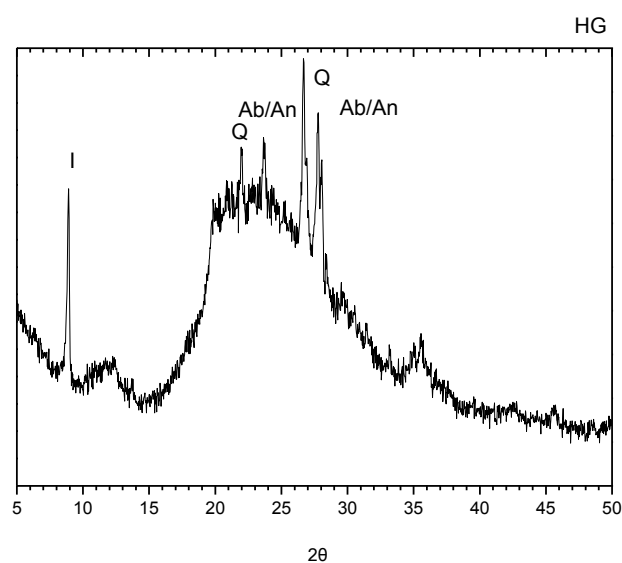
Πίνακας III.2: Χημική ανάλυση ποζολανών (EDAX)

ΧΗΜΙΚΗ ΑΝΑΛΥΣΗ ΠΟΖΟΛΑΝΩΝ		
Οξείδια	Lava Antica (LA) (Περιεκτικότητα % κατά βάρος)	Ηφαιστειακή Γαία (HG) (Περιεκτικότητα % κατά βάρος)
Na ₂ O	2.62	3.07
MgO	1.02	0.82
Al ₂ O ₃	15.45	13.92
SiO ₂	73.89	75.08
Cl ₂ O	0.26	0.07
K ₂ O	2.93	4.39
CaO	1.22	0.73
TiO ₂	0.32	0.27
Fe ₂ O ₃	2.29	1.65

Η χημική ανάλυση (EDAX) και των δύο ποζολανικών υλικών (πίνακας III.2) έδειξε ότι και οι δύο ποζολάνες είχαν υψηλά ποσοστά SiO₂ και Al₂O₃ στη σύστασή τους, τα οποία αποδίδονται σε άμορφες φάσεις και σε μικρά ποσοστά αργιλοπυριτικών ορυκτών (albite, anorthite, kaolinite, illite) που ταυτοποιούνται μέσω της ορυκτολογικής τους εξέτασης (Σχήματα III.3 και III.4) και προέρχονται από μερική κρυστάλλωση των ποζολανικών υλικών. Το μεγάλο ποσοστό άμορφου υλικού, που παρατηρείται στα ακτινοδιαγράμματα των εικόνων 3 και 4, σχετίζεται με την ύπαρξη άμορφων αργιλοπυριτικών φάσεων στη σύσταση των δειγμάτων και όχι με την παρουσία του κρυσταλλικού χαλαζία (quartz), που είναι επίσης ορυκτολογικά εμφανής. Τα αποτελέσματα αυτά ήταν συμβατά με τα κριτήρια καταλληλότητας των ποζολανών, που απαιτούσαν την επιλογή υλικών με υψηλά ποσοστά άμορφων φάσεων, οι οποίες θα εγγυώνταν για την δραστικότητα των ποζολανών (κατά την αντίδρασή τους με το Ca(OH)₂ της υδρασβέστου, στο πλαίσιο της ποζολανικής αντίδρασης).



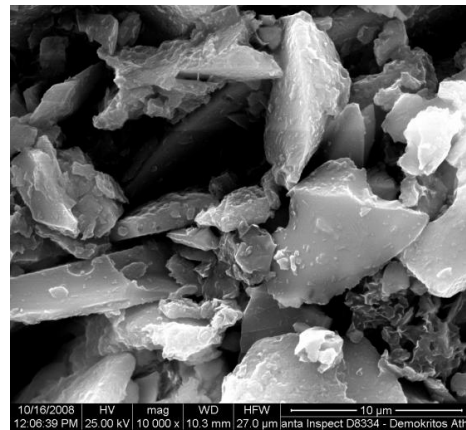
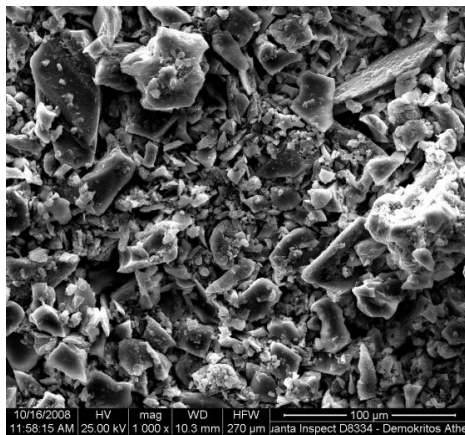
Σχήμα III.3: Ακτινοδιάγραμμα της ποζολάνης Lava Antica (LA). Όπου K: καολίνη, Ab: αλβίτης, An: ανορθίτης, Q: χαλαζίας, C: ασβεστίτης.



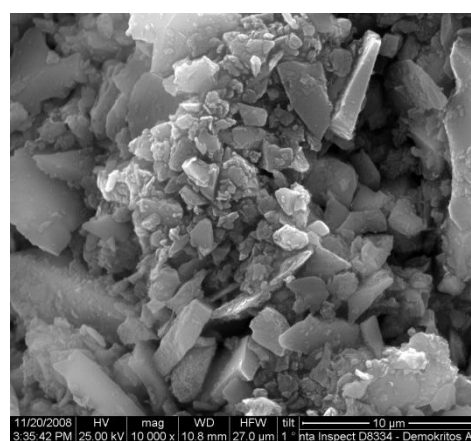
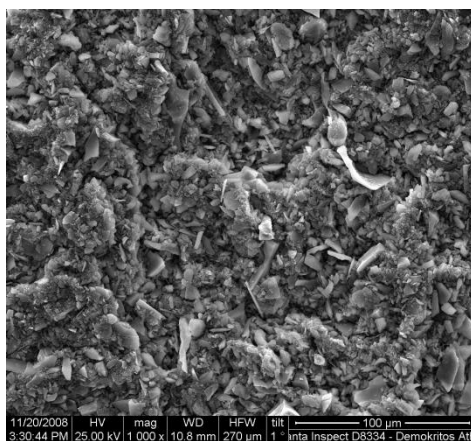
Σχήμα III.4: Ακτινοδιάγραμμα της ποζολάνης Ηφαιστειακή Γαία (HG). Όπου I: ιλλίτης, Ab: αλβίτης, An: ανορθίτης, Q: χαλαζίας

Εκτός από την σύσταση των ποζολανών, ένας άλλος παράγοντας που έπαιξε καθοριστικό ρόλο ήταν η κοκκομετρία των υλικών αυτών, λόγω του ότι ένας από τους στόχους της διατριβής ήταν η διερεύνηση του μηχανισμού πήξης των κονιαμάτων τύπου

ασβέστη - φυσικής ποζολάνης (μικτής κονίας) συναρτήσει της κοκκομετρίας της ποζολάνης. Για το λόγο αυτό, ήταν απαραίτητη μια σημαντική κοκκομετρική διαφορά ανάμεσα στα ποζολανικά υλικά. Σύμφωνα με την κοκκομετρική διαβάθμιση του κάθε υλικού (στοιχεία που δίνονται από την αντίστοιχη εταιρεία διάθεσης του κάθε υλικού) προκύπτει ότι η «Lava Antica» είναι σαφώς πιο χονδρόκοκκη από την «Ηφαιστειακή Γαία» (κοκκομετρική διαβάθμιση LA: $\leq 75 \mu\text{m}$, HG $\leq 20 \mu\text{m}$). Η παρατήρηση της μικροδομής του κάθε υλικού στο ηλεκτρονικό μικροσκόπιο αποτυπώθηκε σε μικροφωτογραφίες που είναι σε συμφωνία με τα στοιχεία της κοκκομετρικής διαβάθμισης και αποδεικνύουν ότι η LA είναι χονδρόκοκκο υλικό (Σχήμα III.5), ενώ η HG είναι λεπτόκοκκο υλικό (Σχήμα III.6).



Σχήμα III.5: Μικροφωτογραφίες ηλεκτρονικού μικροσκοπίου που απεικονίζουν την μικροδομή της ποζολάνης Lava Antica (χονδρόκοκκο υλικό).



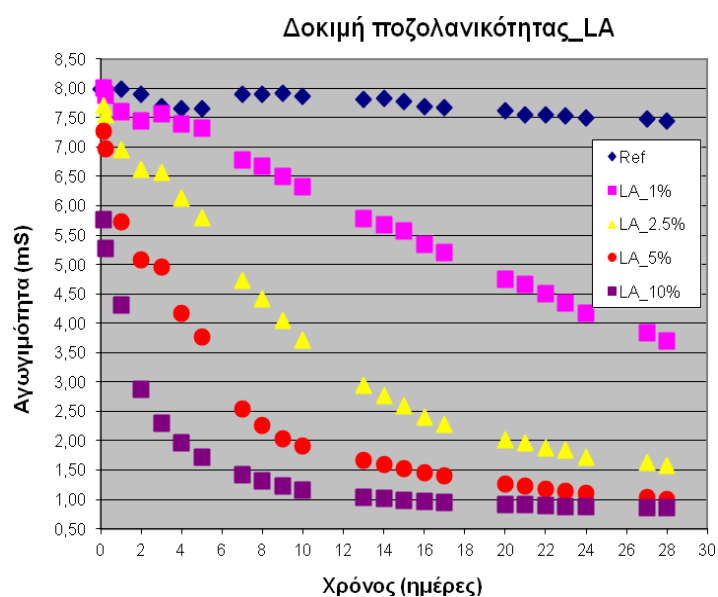
Σχήμα III.6: Μικροφωτογραφίες ηλεκτρονικού μικροσκοπίου που απεικονίζουν την μικροδομή της ποζολάνης Ηφαιστειακή Γαία (λεπτόκοκκο υλικό).

III.1.2.1. Δοκιμή ποζολανικότητας

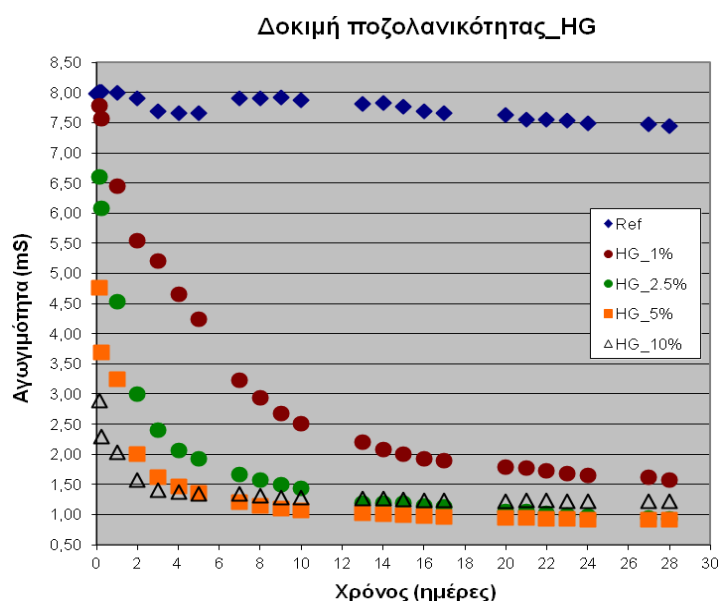
Η δραστικότητα των ποζολανών, σαν συνάρτηση της συγκέντρωσης της ποζολάνης και της κοκκομετρίας της ποζολάνης, αξιολογήθηκε επιπλέον με μετρήσεις αγωγιμότητας σε διαφορετικές ηλικίες, επί κεκορεσμένων διαλυμάτων υδροξειδίου του ασβεστίου, όπου είχαν προστεθεί διαφορετικά ποσοστά ποζολάνης [Luxan et al., 1989].

Είναι γνωστό πως κατά την ποζολανική αντίδραση, όπου αντιδρούν η υδράσβεστος (Ca(OH)_2) και τα αργιλοπυριτικά (AS) συστατικά της ποζολάνης, λαμβάνει χώρα ο σχηματισμός σταθερών και αδιάλυτων προϊόντων (δηλαδή τα ένυδρα αργιλικά (CAH) και πυριτικά (CSH) άλατα του ασβεστίου) με ταυτόχρονη μείωση των συγκεντρώσεων των Ca(OH)_2 και AS στο διάλυμα. Αποτέλεσμα αυτού είναι η μείωση της ηλεκτρικής αγωγιμότητας του διαλύματος. Η ηλεκτρική αγωγιμότητα διαλύματος είναι μια μαθηματική έκφραση της ικανότητας ενός υδατικού διαλύματος να άγει το ηλεκτρικό ρεύμα. Τα μόρια των ενώσεων που διίστανται όταν διαλυθούν στο νερό είναι καλοί αγωγοί του ηλεκτρικού ρεύματος. Η ύπαρξη αδέσμευτων ιόντων ασβεστίου (Ca^{++}), που προέρχονται από την διάσπαση του Ca(OH)_2 στο διάλυμα, αυξάνει την αγωγιμότητα του διαλύματος. Αντίθετα, με την εξέλιξη της ποζολανικής αντίδρασης, η μείωση των ελεύθερων ιόντων ασβεστίου (Ca^{2+}) στο διάλυμα, λόγω δέσμευσής τους κατά το σχηματισμό των CAH και CSH φάσεων, προκαλεί την μείωση της αγωγιμότητας του διαλύματος. Ο ρυθμός της μείωσης της αγωγιμότητας είναι ανάλογος της δραστικότητας των ποζολανών. Η δραστικότητα των ποζολανών οφείλεται στην ύπαρξη αργιλοπυριτικών φάσεων (AS) στη σύστασή τους.

Η αξιολόγηση της δραστικότητας των δύο ποζολανών (LA και HG) πραγματοποιήθηκε με μετρήσεις αγωγιμότητας σε αιωρήματα κεκορεσμένων διαλυμάτων υδροξειδίου του ασβεστίου όπου είχαν προστεθεί διαφορετικές περιεκτικότητες ποζολανών (1%, 2.5%, 5% και 10%). Ως δείγμα αναφοράς χρησιμοποιήθηκε το κορεσμένο διάλυμα του υδροξειδίου του ασβεστίου. Οι μετρήσεις αγωγιμότητας πραγματοποιήθηκαν για ένα χρονικό διάστημα 28 ημερών και επαναλαμβανόταν κάθε 3 ώρες την πρώτη ημέρα και κάθε 24 ώρες από την 2^η ημέρα μέχρι το πέρας των 28 ημερών. Οι μεταβολές της αγωγιμότητας σε συνάρτηση με τον χρόνο καταγράφηκαν σε γραφήματα, για κάθε περιεκτικότητα ποζολάνης χωριστά. Τα γραφήματα αυτά απεικονίζουν τον βαθμό και ρυθμό δραστικότητας της ποζολάνης όταν αντιδρά με το υδροξείδιο του ασβεστίου κατά την ποζολανική αντίδραση.

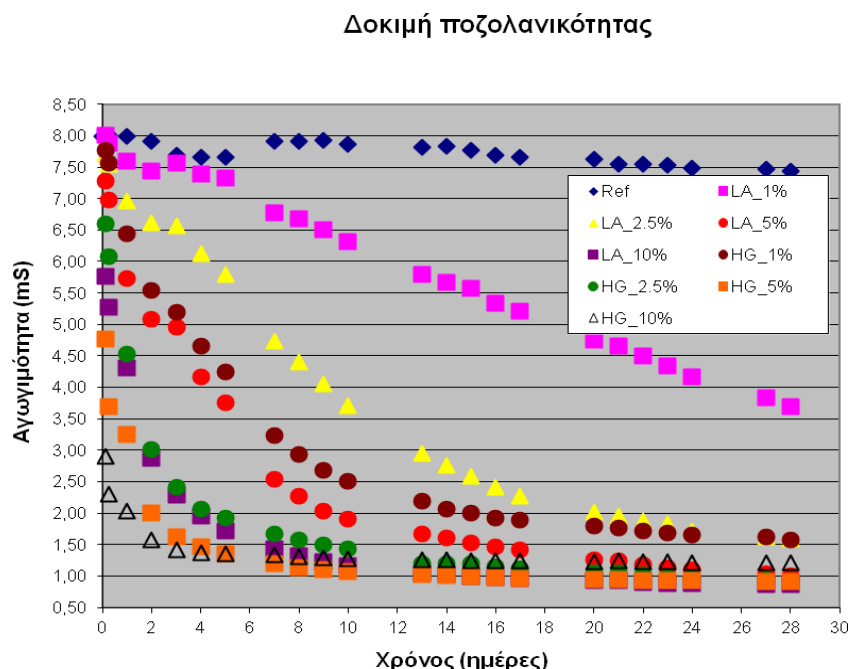


Σχήμα III.7: Μεταβολές της αγωγιμότητας για τις 4 διαφορετικές περιεκτικότητες (1%, 2.5%, 5% και 10%) της ποζολάνης Lava Antica (LA) επί κεκορεσμένων διαλυμάτων υδροξειδίου του ασβεστίου για χρονικό διάστημα 28 ημερών.



Σχήμα III.8: Μεταβολές της αγωγιμότητας για τις 4 διαφορετικές περιεκτικότητες (1%, 2.5%, 5% και 10%) της ποζολάνης Ηφαιστειακή Γαία (HG) επί κεκορεσμένων διαλυμάτων υδροξειδίου του ασβεστίου για χρονικό διάστημα 28 ημερών.

Το γράφημα του Σχήματος III.7 που απεικονίζει τις μεταβολές της αγωγιμότητας για τις 4 διαφορετικές περιεκτικότητες (1%, 2.5%, 5% και 10%) της ποζολάνης Lava Antica (LA) επί κεκορεσμένων διαλυμάτων υδροξειδίου του ασβεστίου, δείχνει ότι η αύξηση της συγκέντρωσης της ποζολάνης στο κορεσμένο διάλυμα $\text{Ca}(\text{OH})_2$ είναι ανάλογη του ρυθμού μείωσης της αγωγιμότητας του διαλύματος ή με άλλα λόγια ότι η αύξηση της περιεκτικότητας της ποζολάνης στο διάλυμα αυξάνει και την δραστικότητα της ποζολάνης. Και στην περίπτωση της ποζολάνης Ηφαιστειακή Γαία (HG) (Σχήμα III.8) παρατηρούνται ανάλογα αποτελέσματα σχετικά με την δραστικότητα της HG συναρτήσει της συγκέντρωσής της στο κορεσμένο διάλυμα $\text{Ca}(\text{OH})_2$.



Σχήμα III.9: Μεταβολές της αγωγιμότητας για τις 4 διαφορετικές περιεκτικότητες (1%, 2.5%, 5% και 10%) των ποζολανών Lava Antica (LA) και Ηφαιστειακή Γαία (HG), επί κεκορεσμένων διαλυμάτων υδροξειδίου του ασβεστίου για χρονικό διάστημα 28 ημερών.

Η δραστικότητα των ποζολανών, όπως φαίνεται στο γράφημα του Σχήματος III.9, σχετίζεται με την κοκκομετρία. Στο ίδιο γράφημα είναι εμφανές ότι η πιο χονδρόκοκκη ποζολάνη LA με περιεκτικότητα 1% είναι λιγότερο δραστική από την λεπτόκοκκη ποζολάνη HG με περιεκτικότητα 1%. Το ίδιο μοντέλο ακολουθείται και για τις μεγαλύτερες συγκεντρώσεις των δύο ποζολανών. Η μεγαλύτερη δραστικότητα ενός λεπτόκοκκου υλικού οφείλεται στην μεγαλύτερη ειδική επιφάνειά του (συγκριτικά με την ειδική

επιφάνεια ενός χονδρόκοκκου υλικού), η οποία του επιτρέπει να αντιδρά σε μεγαλύτερο βαθμό και με μεγαλύτερο ρυθμό από ένα πιο χονδρόκοκκο υλικό.

Κατά συνέπεια είναι προφανές ότι τόσο η αύξηση της συγκέντρωσης μιας ποζολάνης, όσο και η μείωση της κοκκομετρίας, αυξάνουν την δραστικότητα της ποζολάνης και τον ρυθμό της ποζολανικής αντίδρασης.

Τα ευρήματα της αξιολόγησης της δραστικότητας των δύο ποζολανών (LA και HG) συναρτήσεως των διαφορετικών περιεκτικότητων τους (1%, 2.5%, 5% και 10%) στα αιωρήματα κεκορεσμένων διαλυμάτων υδροξειδίου του ασβεστίου, αποτέλεσαν ποιοτική ένδειξη για τα ποσοστά συμμετοχής των ποζολανών στις πάστες που παρασκευάστηκαν για την μελέτη της ενυδάτωσης.

III.1.3. Συμπεράσματα για την καταλληλότητα των πρώτων υλών

Η υδράσβεστος που επιλέχθηκε να χρησιμοποιηθεί για την παρασκευή των συνθέσεων κονιαμάτων τύπου ασβέστη φυσικής ποζολάνης ήταν το προϊόν υδράσβεστου της εταιρίας Merck. Το υλικό αυτό κρίθηκε κατάλληλο λόγω της καθαρότητάς του και απουσίας προσθέτων υλικών. Η καθαρότητά του αποδείχτηκε τόσο με την ορυκτολογική του εξέταση (βασικό συστατικό πορτλανδίτης) όσο και με την χημική του ανάλυση (95.83% κ.β. CaO).

Η επιλογή των ποζολανών που κρίθηκαν κατάλληλες για να χρησιμοποιηθούν για την παρασκευή των συνθέσεων κονιαμάτων τύπου ασβέστη - φυσικής ποζολάνης, προέκυψε μετά από την χημική και ορυκτολογική εξέτάσή τους. Τα υλικά που επιλέχθηκαν ήταν το ποζολανικό υλικό «Lava Antica» της εταιρείας LABA – ΜΕΤΑΛΛΕΥΤΙΚΗ & ΛΑΤΟΜΙΚΗ Α.Ε. (ΟΜΙΛΟΣ ΕΤΑΙΡΕΙΩΝ ΗΡΑΚΛΗΣ), με κοκκομετρική διαβάθμιση $\leq 75 \mu\text{m}$ και το ποζολανικό υλικό «Ηφαιστειακή Γαία» της εταιρείας ΔΑΛΚΑΦΟΥΚΗ ΟΙΚΟΣ ΕΠΕ, με κοκκομετρική διαβάθμιση $\leq 20 \mu\text{m}$. Η χημική τους εξέταση έδειξε τυπικές συγκεντρώσεις υψηλών ποσοστών SiO_2 και Al_2O_3 (που παραπέμπουν σε υψηλή περιεκτικότητα αργιλοπυριτικών), ενώ η ορυκτολογική τους εξέταση έδειξε την παρουσία αργιλοπυριτικών ορυκτών, χαμηλής κρυσταλλικότητας στην σύστασή τους, καθώς επίσης και καθαρού χαλαζία. Η παρουσία αυτών των ενεργών φάσεων είναι απαραίτητη, έτσι ώστε η κάθε ποζολάνη να είναι δραστική κατά την αντίδρασή της με την υδράσβεστο. Η

δραστικότητα της κάθε ποζολάνης επίσης εξετάστηκε με την δοκιμή ποζολανικότητας, ενώ η κοκκομετρική διαφορά τους επιβεβαιώθηκε με το SEM.

III.2. ΜΕΛΕΤΗ ΤΗΣ ΕΝΥΔΑΤΩΣΗΣ

III.2.1. Μελέτη της ενυδάτωσης με Πυρηνικό Μαγνητικό Συντονισμό Πρωτονίου (^1H NMR) σε φορητό μαγνήτη Halbach 0,29 T

Η μελέτη της ενυδάτωσης των κονιαμάτων τύπου ασβέστη – φυσικής ποζολάνης με ^1H NMR συνίσταται στην μελέτη του νερού της ενυδάτωσης με ^1H NMR. Αυτό πραγματοποιείται με την παρακολούθηση του χαρακτηριστικού χρόνου αποκατάστασης T_1 του νερού ανάμιξης. Κατά την διάρκεια της ενυδάτωσης των κονιαμάτων, το νερό μπορεί να βρεθεί σε διάφορες φάσεις: το κρυσταλλικό νερό, το χημικά δεσμευμένο νερό και το νερό που βρίσκεται κοντά στην επιφάνεια των κόκκων της κονιάς και προσροφάται από αυτούς, καθώς προχωρά η ενυδάτωση. Αυτή η μορφή του νερού συμμετέχει ενεργά και καθορίζει την εξέλιξη της ενυδάτωσης. Όσο προχωρά η ενυδάτωση, αυξάνεται το ποσό του προσροφημένου νερού, το οποίο χαρακτηρίζεται από χρόνους αποκατάστασης T_1 διαφορετικούς από αυτούς του μη-προσροφημένου νερού (ελεύθερου νερού). Η διεργασία της ενυδάτωσης παρακολουθείται με συνεχείς μετρήσεις του χρόνου αποκατάστασης T_1 του πρωτονίου, που αντιστοιχεί στα μόρια του νερού, που βρίσκονται εν δυνάμει στο πλέγμα της κονιάς.

Σύμφωνα με την εξίσωση III.1, ο ρυθμός αποκατάστασης $1/T_1$ πρωτονίου, των προσροφημένων μορίων νερού, που σχηματίζουν στρώμα, πάχους ε , στην επιφάνεια σφαιρικού πόρου, είναι γραμμικά εξαρτημένος του λόγου επιφάνειας προς όγκο (S/V) του πόρου (όπου $T_{1(surf)}$ είναι ο επιφανειακός ρυθμός αποκατάστασης του προσροφημένου στην επιφάνεια του πόρου νερού).

$$\frac{1}{T_1} = \frac{1}{T_{1(surf)}} \left(\frac{\varepsilon S}{V} \right) \quad \text{Εξίσωση III.1}$$

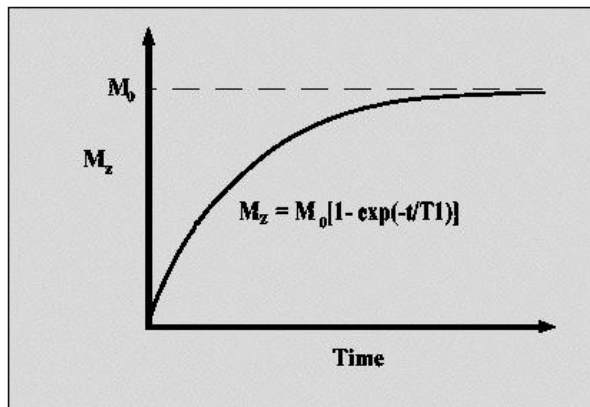
Συνεπώς, η παρακολούθηση της μεταβολής του χρόνου T_1 κατά την διεργασία της ενυδάτωσης, συσχετίζεται με την ανάπτυξη της εσωτερικής επιφάνειας της πάστας του κονιάματος και μπορεί να χρησιμοποιηθεί για την μελέτη της διεργασίας της ενυδάτωσης.

Στα αρχικά στάδια της ενυδάτωσης, ο ρυθμός αποκατάστασης $1/T_1$ του μετακινούμενου νερού στους πόρους της πάστας εκφράζεται από εκθετική κατανομή πρώτου βαθμού, λόγω ομοιογένειας του συστήματος νερού – πόρων και εξάγεται από την εξίσωση III.2, που αποτελεί μαθηματική έκφραση της διαμήκους αποκατάστασης (επαναφορά της

μαγνήτισης M_z στην κατάσταση ισορροπίας M_0 , σε χρόνο t , μετά την εφαρμογή ενός $\pi/2$ παλμού ραδιοσυχνότητας). Η επαναφορά της μαγνήτισης γίνεται εκθετικά, όπως παρουσιάζεται στο Σχήμα III.10.

$$M_z(t) = M_0(1 - \exp(-t/T_1))$$

Εξίσωση III.2



Σχήμα III.10: Διαδικασία επαναφοράς της μαγνήτισης λόγω spin – πλέγματος αλληλεπίδρασης σε ομοιογενές σύστημα – εκθετική συνάρτηση του T_1 χρόνου αποκατάστασης.

Καθώς προχωρά η ενυδάτωση και αναπτύσσονται τα προϊόντα ενυδάτωσης, τόσο οι φάσεις του νερού που συμμετέχει, όσο και οι διαστάσεις των πόρων της πάστας που αναπτύσσεται, χαρακτηρίζονται από μια ετερογένεια, η οποία αντανakλά διαφορετικές τιμές χρόνων T_1 ανάλογα με το μέγεθος (r) του πόρου. Η εξίσωση III.3 περιγράφει την πολυεκθετική συμπεριφορά του ρυθμού αποκατάστασης $1/T_1$, σε προχωρημένους χρόνους ενυδάτωσης, όπου η κατανομή των χρόνων αποκατάστασης T_1 αντανakλά την ετερογένεια του συστήματος, ως προς τις διαστάσεις των πόρων και την δυναμική αλληλεπίδραση των μορίων νερού με τους πόρους που το περιβάλλουν [Laganas et al., 1995].

$$R(t) = \frac{M_0 - M_z(t)}{M_0} = \int_0^{\infty} g(T_1) \exp\left(-\frac{t}{T_1}\right) dT_1$$

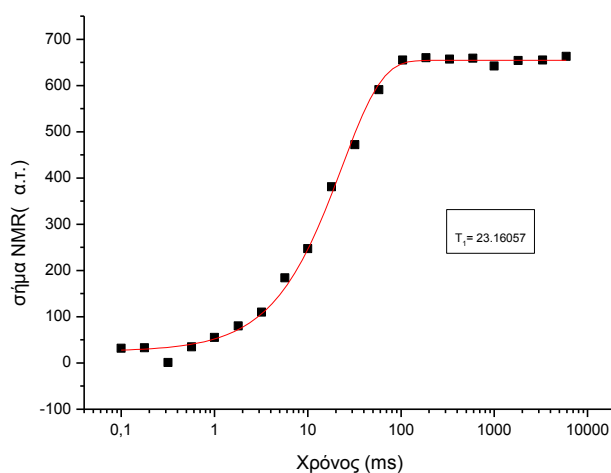
Εξίσωση III.3

όπου $R(t)$ είναι η συνάρτηση αποκατάστασης της μαγνήτισης του πρωτονίου, M_0 είναι το μέγεθος της μαγνήτισης σε κατάσταση ισορροπίας, $M_z(t)$ είναι η παρατηρούμενη

μαγνήτιση σε συνάρτηση με το χρόνο t και $g(T_1)$ είναι η συνάρτηση κατανομής χρόνων αποκατάστασης T_1 .

Η διαδικασία της ενυδάτωσης μελετήθηκε με μετρήσεις του χρόνου αποκατάστασης spin-πλέγματος T_1 , στις πέντε συνθέσεις ασβέστη – φυσικής ποζολάνης που παρασκευάστηκαν στο εργαστήριο (βλέπε Πίνακα II.1 ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΟΥ ΜΕΡΟΥΣ).

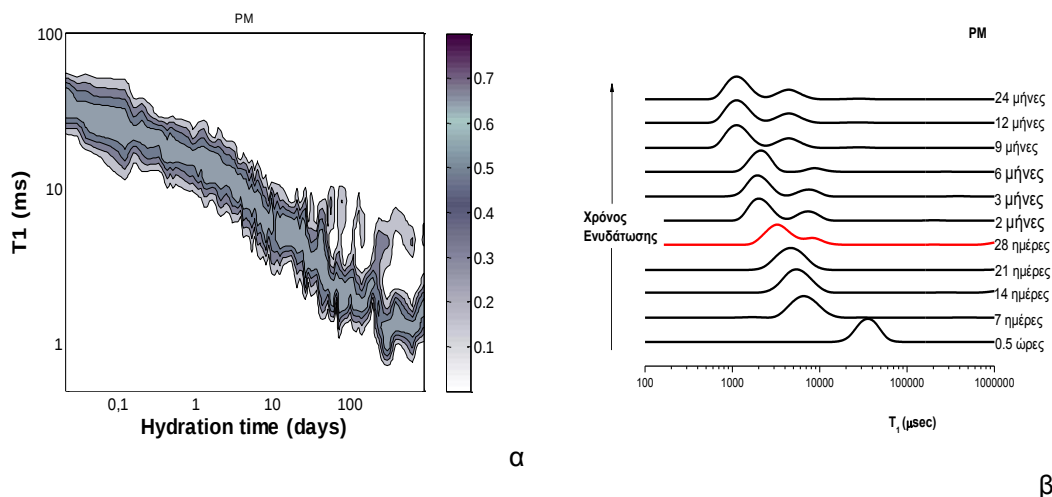
Μία τυπική πειραματική μέτρηση χρόνου αποκατάστασης T_1 , σε δεδομένη χρονική στιγμή (στιγμιότυπο), απεικονίζεται στο γράφημα του Σχήματος III.11. Το συγκεκριμένο γράφημα, ουσιαστικά, αποδίδει την επαναφορά της μαγνήτισης στην κατάσταση ισορροπίας, που χαρακτηρίζεται με τον χρόνο αποκατάστασης T_1 (εξίσωση III.2), για δείγμα της σύνθεσης CaHG5, σε χρόνο ενυδάτωσης ίσο με 118 min. Η τιμή του χρόνου αποκατάστασης T_1 ($T_1=23,1$ ms) προσδιορίζεται με την προσαρμογή (fitting) των πειραματικών δεδομένων με μία εκθετική συνάρτηση, με βάση την εξίσωση III.2. Είναι προφανές ότι σε επόμενη χρονική στιγμή της ενυδάτωσης, τα νέα πειραματικά δεδομένα θα οδηγούν σε νέα καμπύλη, από την οποία θα προσδιορίζεται νέα τιμή του χρόνου αποκατάστασης T_1 .



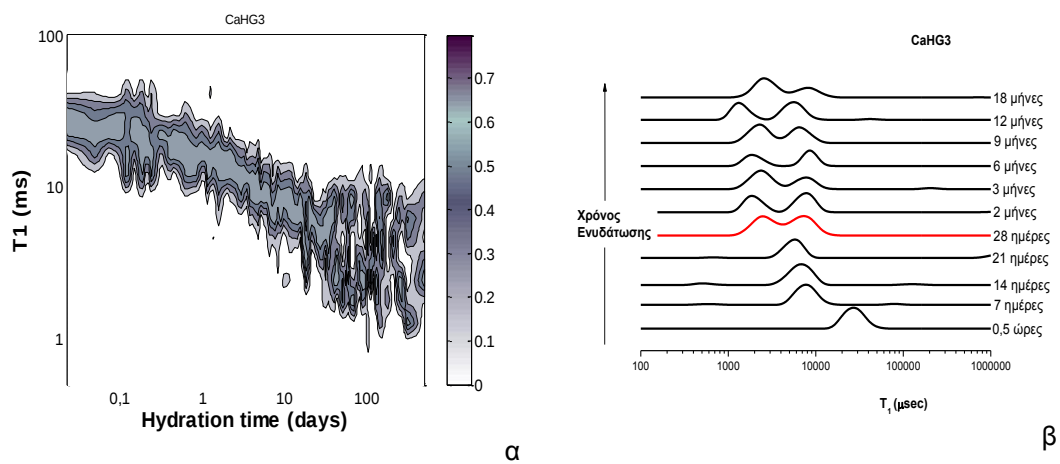
Σχήμα III.11: Γράφημα του χρόνου αποκατάστασης T_1 , για δείγμα της σύνθεσης CaHG5 σε 118 min ενυδάτωσης. Η τιμή του T_1 ($T_1 = 23,1$ ms) προκύπτει με την προσομείωση των πειραματικών δεδομένων με μια εκθετική συνάρτηση.

Τα αποτελέσματα της μελέτης της ενυδάτωσης των κονιαμάτων τύπου ασβέστη – φυσικής ποζολάνης με ^1H NMR, παρουσιάζονται με απεικόνιση τόσο της χρονικής εξέλιξης του χρόνου αποκατάστασης T_1 , συναρτήσεως του χρόνου ενυδάτωσης, όσο και των κατανομών του χρόνου αποκατάστασης T_1 , σε συγκεκριμένες χρονικές στιγμές (ηλικίες ενυδάτωσης). Η χρονική εξέλιξη του χρόνου αποκατάστασης T_1 , συναρτήσεως του χρόνου ενυδάτωσης, των συνθέσεων PM, CaHG3, CaHG5, CaHG7 και S-CaHG7, απεικονίζεται στα χρωμοδιαγράμματα (contour plots) των Σχημάτων III.12(α), III.13(α), III.14(α), III.15(α) και III.16(α), αντίστοιχα. Τα γραφήματα των κατανομών του χρόνου αποκατάστασης T_1 των συνθέσεων PM, CaHG3, CaHG5, CaHG7 και S-CaHG7 παρουσιάζονται για συγκεκριμένες ηλικίες ενυδάτωσης στα Σχήματα III.12(β), III.13(β), III.14(β), III.15(β) και III.16(β) αντίστοιχα. Τόσο τα χρωμοδιαγράμματα όσο και οι T_1 κατανομές προκύπτουν από την επεξεργασία των πειραματικών δεδομένων, με εφαρμογή της ανάλυσης της εξίσωσης III.3 με αντίστροφο μετασχηματισμό Laplace [Blumich et al., 2008] (μέσω του προγράμματος Matlab).

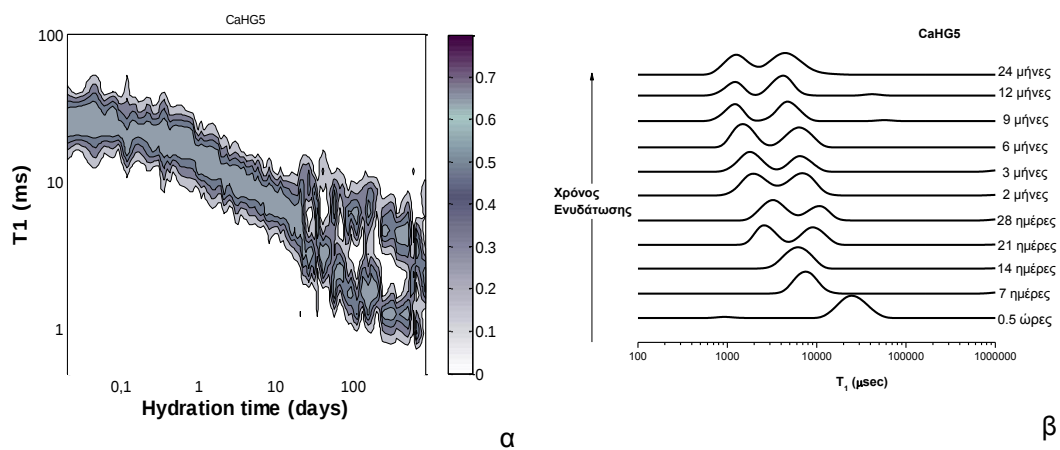
Στα χρωμοδιαγράμματα, που προκύπτουν από το σύνολο των T_1 κατανομών (για κάθε χρονική στιγμή), απεικονίζεται χρωματικά το εύρος των τιμών T_1 . Έτσι γίνεται μια χρωματική βαθμονόμηση των τιμών του T_1 , η οποία φαίνεται στη χρωματική κλίμακα που παρατίθεται. Παράλληλα, τα χρωμοδιαγράμματα απεικονίζουν και την εμφάνιση δεύτερης κατανομής του χρόνου T_1 , με διακλάδωση της ευρείας καμπύλης σε δεδομένη χρονική στιγμή (στην ίδια χρονική στιγμή εμφανίζεται διπλή κατανομή στο γράφημα των κατανομών).



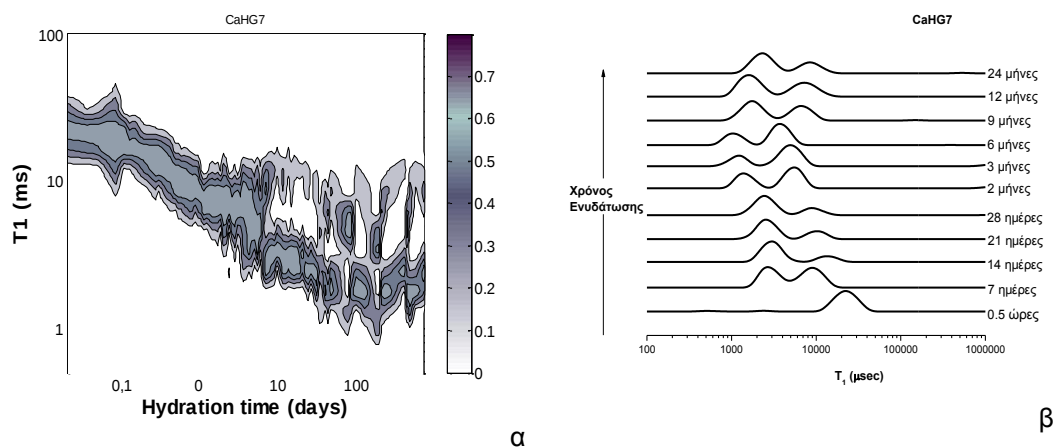
Σχήμα III.12: Χρονική εξέλιξη του T_1 (contour plot) (α) και T_1 κατανομές (β), συναρτήσεως του χρόνου ενυδάτωσης, για την σύνθεση PM.



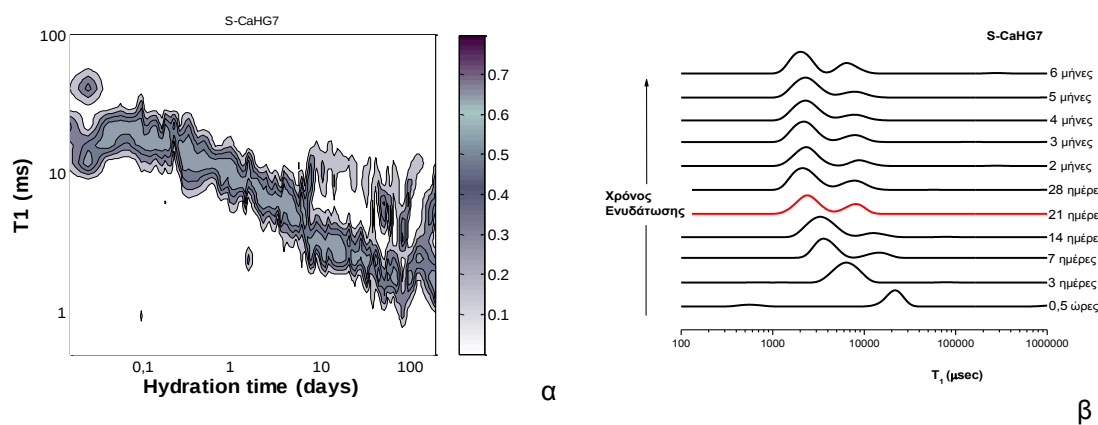
Σχήμα III.13: Χρονική εξέλιξη του T_1 (contour plot) (α) και T_1 κατανομές (β), συναρτήσει του χρόνου ενυδάτωσης, για την σύνθεση CaHG3.



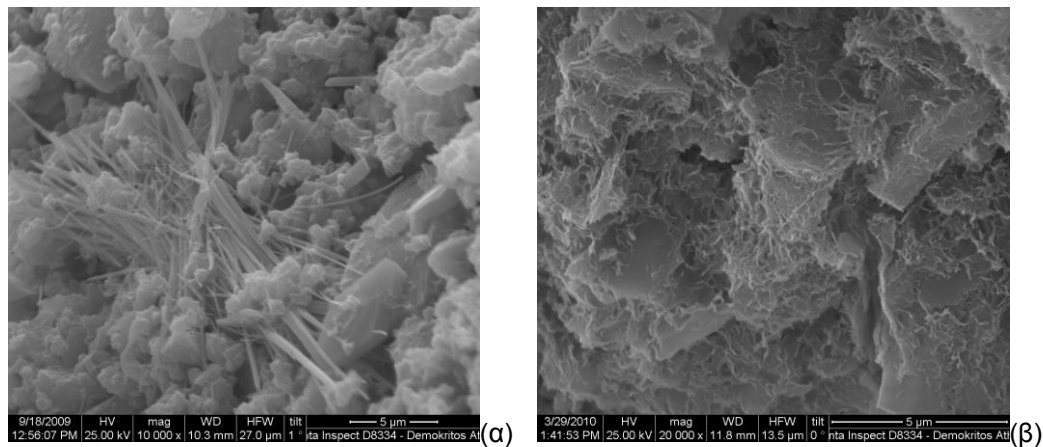
Σχήμα III.14: Χρονική εξέλιξη του T_1 (contour plot) (α) και T_1 κατανομές (β), συναρτήσει του χρόνου ενυδάτωσης, για την σύνθεση CaHG5.



Σχήμα III.15: Χρονική εξέλιξη του T_1 (contour plot) (α) και T_1 κατανομές (β), συναρτήσει του χρόνου ενυδάτωσης, για την σύνθεση CaHG7.



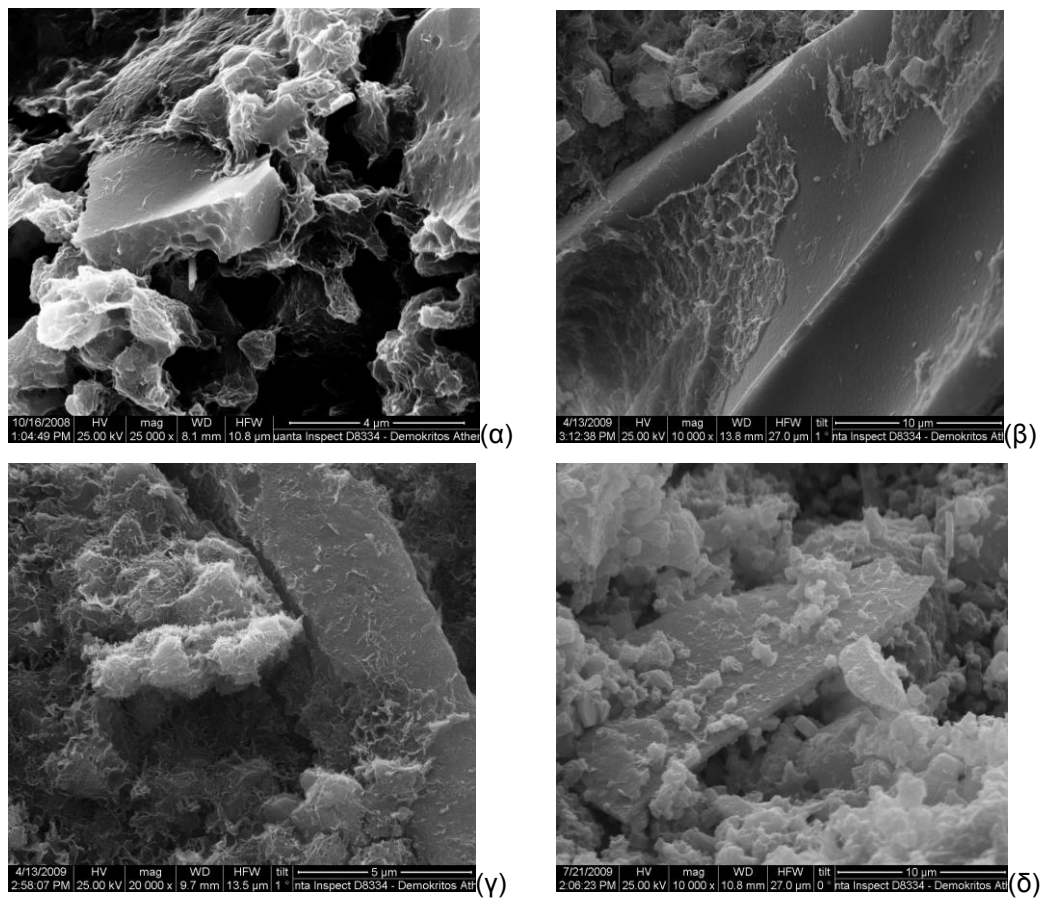
Σχήμα III.16: Χρονική εξέλιξη του T_1 (contour plot) (α) και T_1 κατανομές (β), συναρτήσει του χρόνου ενυδάτωσης, για την σύνθεση S-CaHG7.



Σχήμα III.17: α) Μικροφωτογραφία SEM της σύνθεσης CaHG3, σε 21 ημέρες ενυδάτωσης, όπου φαίνεται η ανάπτυξη των CAH, με την μορφή βελονοειδών σχηματισμών. β) Μικροφωτογραφία SEM της σύνθεσης CaHG5, σε 60 ημέρες ενυδάτωσης, όπου φαίνεται η ανάπτυξη του CSH gel.

Από τα Σχήματα III.12(α), III.13(α), III.14(α), III.15(α) και III.16(α), που απεικονίζουν την χρονική εξέλιξη του χρόνου αποκατάστασης T_1 , είναι εμφανές ότι οι αρχικοί χρόνοι αποκατάστασης T_1 για όλες τις συνθέσεις (εκτός της PM) παραμένουν σταθεροί και με παρόμοιες τιμές. Στα αρχικά στάδια της ενυδάτωσης, όπου έχει μόλις πραγματοποιηθεί η ανάμιξη του ασβέστη με την ποζολάνη και το νερό, τα σωματίδια του ασβέστη ($\text{Ca}(\text{OH})_2$) διαλύονται στο ελεύθερο νερό και δημιουργείται ένα κορεσμένο διάλυμα υδροξειδίου του ασβεστίου [De Silva et al., 2006]. Σε αυτά τα αρχικά στάδια, οι μέγιστες τιμές του T_1 αποτελούν ενδείξεις της ύπαρξης περισσότερου ελεύθερου νερού και λιγότερο δεσμευμένου νερού στο σύστημα ασβέστη – ποζολάνης - νερού. Καθώς προχωράει η ενυδάτωση και αρχίζουν να αντιδρούν τα σωματίδια του ασβέστη με αυτά της ποζολάνης, παρουσία νερού, παρατηρείται μια σταδιακή μείωση του T_1 . Σε αυτό το στάδιο, ιόντα Ca^{2+} (από το κορεσμένο διάλυμα $\text{Ca}(\text{OH})_2$) προσκολλούνται στην επιφάνεια της ποζολάνης και αντικαθιστούν ιόντα νατρίου και καλίου που διέρρευσαν στο διάλυμα λόγω διάβρωσης της ποζολάνης. Εκεί τα ιόντα ασβεστίου (Ca^{++}) αντιδρούν με τις ελεύθερες ρίζες των OH^- , Si-O^- και Al-O^- της ποζολάνης [Massazza, 1998] προς σχηματισμό ένυδρων ασβεσταργλικών (CAH) και ασβεστοπυριτικών (CSH) ενώσεων (Σχήμα III.17). Η εξέλιξη της ενυδάτωσης ελέγχεται κυρίως από το ποσοστό του $\text{Ca}(\text{OH})_2$ που είναι διαθέσιμο και από την διαλυτότητά του, η οποία εξαρτάται από το μέγεθος των σωματιδίων και από το σχήμα των κρυστάλλων [Cazalla et al., 2000], καθώς επίσης από το μέγεθος των σωματιδίων και τα ορυκτολογικά χαρακτηριστικά της ποζολάνης. Έτσι λοιπόν, μέσω του

παραπάνω μηχανισμού δημιουργούνται τα αρχικά προϊόντα της ενυδάτωσης, τα οποία σχηματίζουν ένα άμορφο στρώμα στην επιφάνεια των κόκκων της ποζολάνης, όπως φαίνεται και στις μικροφωτογραφίες SEM του Σχήματος III.18. Όταν έχει ολοκληρωθεί η διαδικασία της ενυδάτωσης και δεν αναπτύσσονται περαιτέρω προϊόντα ενυδάτωσης, παρατηρείται μια σταθεροποίηση των χρόνων αποκατάστασης T_1 σε ένα κατώτατο επίπεδο.



Σχήμα III.18: Μικροφωτογραφίες SEM που δείχνουν τον σχηματισμό άμορφου στρώματος προϊόντων ενυδάτωσης, στην επιφάνεια των κόκκων της ποζολάνης, στις συνθέσεις: α) PM σε 21 ημέρες ενυδάτωσης, β) PM σε 28 ημέρες ενυδάτωσης, γ) PM σε 60 ημέρες ενυδάτωσης και δ) CaHG3 σε 14 ημέρες ενυδάτωσης.

Από τα αποτελέσματα του NMR παρατηρούμε ότι στα συστήματα ασβέστη – φυσικής ποζολάνης η μείωση του χρόνου αποκατάστασης T_1 είναι μια πολύ αργή διαδικασία, συγκριτικά με την αντίστοιχη μείωση σε συστήματα τσιμέντου [Karakosta et al. 2010],

λόγω του ότι η ποζολανική αντίδραση που περιγράφηκε παραπάνω ολοκληρώνεται με πολύ αργό ρυθμό. Αυτό οφείλεται στην πολύ μεγαλύτερη δραστικότητα του τσιμέντου έναντι της δραστικότητας της ποζολάνης, που έχει σαν αποτέλεσμα την αύξηση του ρυθμού της αντίδρασης και την συνακόλουθη μείωση του χρόνου ενυδάτωσης και πήξης.

Από τα Σχήματα III.12(β), III.13(β), III.14(β), III.15(β) και III.16(β) φαίνεται ότι σε αρχικούς χρόνους ενυδάτωσης παρατηρείται μονή κατανομή χρόνου αποκατάστασης T_1 , η οποία αντιστοιχεί σε απλή κατανομή μεγέθους πόρων. Καθώς η ενυδάτωση προχωρά, παρατηρείται η ανάπτυξη δεύτερης κορυφής, ενδεικτική του πολυκατανομικού χαρακτήρα που αποκτά η πορώδης δομή του υλικού. (Στα χρωμοδιαγράμματα των Σχημάτων III.12(α), III.13(α), III.14(α), III.15(α) και III.16(α) η δεύτερη κατανομή χρόνου αποκατάστασης T_1 εμφανίζεται την χρονική στιγμή που διακλαδίζεται η ευρεία καμπύλη.) Παρατηρείται ότι η δεύτερη κορυφή, η οποία εμφανίζεται σε διαφορετικές χρονικές στιγμές για κάθε σύνθεση, παραμένει σχεδόν αμετάβλητη μέχρι το τέλος της ενυδάτωσης. Τη χρονική στιγμή που εμφανίζονται οι δύο διακριτές κατανομές μεγέθους πόρων (μικροί και μεγάλοι πόροι) έχει επέλθει απομόνωση των μικρών πόρων από τους μεγάλους.

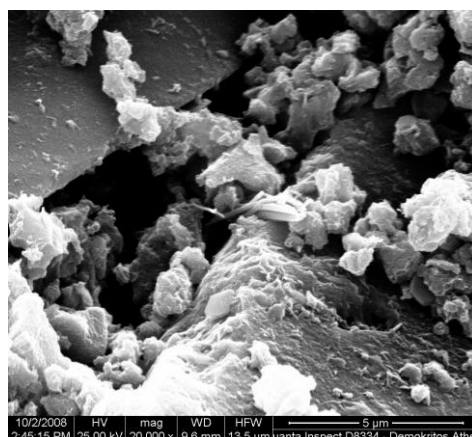
Για τα δείγματα PM και CaHG3 η δεύτερη κατανομή εμφανίζεται στις 28 ημέρες ενυδάτωσης. Για το δείγμα CaHG5 αυτό συμβαίνει στις 24 ημέρες, ενώ για τα δείγματα CaHG7 και S-CaHG7 στις 7 ημέρες. Παρατηρούνται λοιπόν δυο διαφορετικές κατανομές πόρων: μία με μικρό $T_1 \approx 2,0$ ms το οποίο αντιστοιχεί σε μικρά μεγέθη πόρων και μία δεύτερη με μεγαλύτερο $T_1 \approx 10$ ms το οποίο αντιστοιχεί σε μεγαλύτερους πόρους στο δείγμα. Για τα δείγματα CaHG7 και S-CaHG7, η δεύτερη κατανομή πόρων εμφανίζεται πολύ νωρίτερα σε σχέση με τα άλλα δείγματα, και πιο συγκεκριμένα, στις 7 ημέρες ενυδάτωσης. Αυτό οφείλεται στο ότι τα δείγματα CaHG7 και S-CaHG7 περιέχουν μεγαλύτερο ποσοστό ποζολάνης, σε σχέση με τα άλλα δείγματα, το οποίο αυξάνει τον ρυθμό της αντίδρασης και κατά συνέπεια τον σχηματισμό των CAH και CSH. Η διαφορά στη σύσταση του S-CaHG7 από αυτή του CaHG7, η οποία αφορά στο ποσοστό αδρανών υλικών που έχει προστεθεί στο S-CaHG7 (το CaHG7 δεν περιέχει αδρανή υλικά στη σύστασή του), δεν επηρεάζει την ταχύτητα ενυδάτωσης του δείγματος, δεδομένου ότι τα αδρανή υλικά δεν συμμετέχουν στην ποζολανική αντίδραση (Σχήματα III.15(α) και III.16(α)). Στα δείγματα CaHG5 και CaHG3, που περιέχουν 50% και 30% ποζολάνης HG αντίστοιχα στην κατά βάρος σύστασή τους, η δεύτερη κατανομή κάνει την εμφάνισή της στις 24 και 28 ημέρες αντίστοιχα. Συνεπώς, παρατηρείται καθυστέρηση στην εμφάνιση της δεύτερης κατανομής μεγέθους πόρων, που συνεπάγεται μείωση του ρυθμού της ποζολανικής αντίδρασης και του σχηματισμού των CAH και CSH, καθώς μειώνεται το

ποσοστό της ποζολάνης στην σύσταση του δείγματος. Στο δείγμα PM η δεύτερη κατανομή μεγέθους πόρων εμφανίζεται στις 28 ημέρες ενυδάτωσης, όπως και στο δείγμα CaHG3. Το δείγμα PM είναι το μοναδικό δείγμα που περιέχει στη σύστασή του την χονδρόκοκκη ποζολάνη Lava Antica (LA), σε ποσοστό 50% κ.β.. Συγκρίνοντας χρονικά την εμφάνιση δεύτερης κατανομής μεγέθους πόρων του PM με το CaHG5, που περιέχει ίδιο ποσοστό ποζολάνης, αλλά διαφορετικής κοκκομετρίας (50% κ.β. λεπτόκοκκης ποζολάνης Ηφαιστειακής Γαίας (HG)), προκύπτει πως η λεπτόκοκκη ποζολάνη, έχοντας μεγαλύτερη ειδική επιφάνεια, είναι πιο δραστική, με αποτέλεσμα την εμφάνιση δεύτερης κατανομής μεγέθους πόρων σε συντομότερο χρόνο ενυδάτωσης από την χονδρόκοκκη.

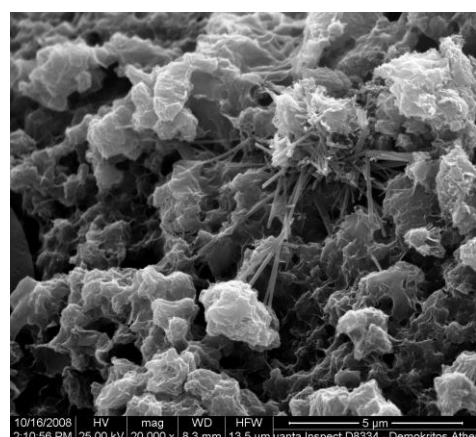
III.2.2. Μελέτη της ενυδάτωσης με Ηλεκτρονική Μικροσκοπία Σάρωσης (SEM)

Σύνθεση PM

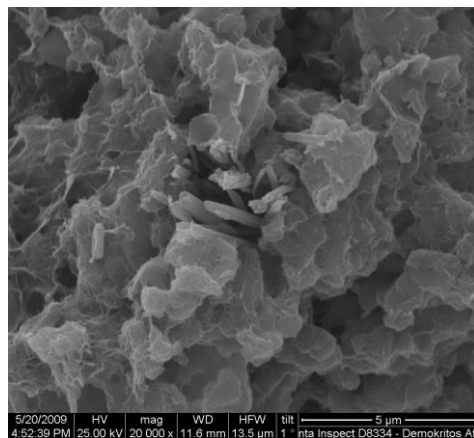
Από τις μικροφωτογραφίες SEM της σύνθεσης PM, παρατηρείται ότι όσο αυξάνεται ο χρόνος ενυδάτωσης, πυκνώνει η δομή της πάστας, καθώς αυξάνεται η ανάπτυξη των προϊόντων ενυδάτωσης. Οι βελονοειδείς σχηματισμοί των CAH είναι εμφανείς ήδη από τις 7 ημέρες ενυδάτωσης και συνεχίζουν να είναι ορατοί και στις 28 ημέρες ενυδάτωσης. Από τις 28 ημέρες ενυδάτωσης η ανάπτυξη των CSH με τη μορφή gel επικρατεί και τείνει να επικαλύψει τα CAH, ενώ ήδη εμφανίζεται και μία δεύτερη κατανομή μικρότερων πόρων, η οποία είναι έντονα διακριτή μετά από ένα χρόνο ενυδάτωσης.



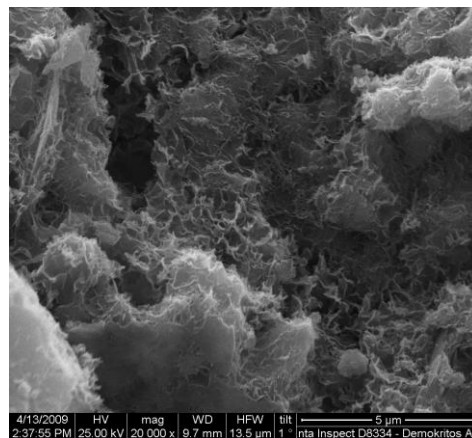
PM: 7 ημέρες



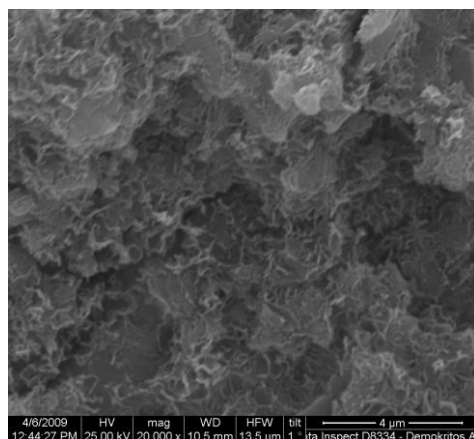
PM: 21 ημέρες



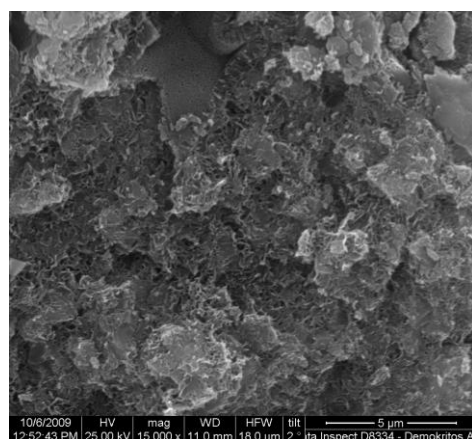
PM: 28 ημέρες



PM: 3 μήνες



PM: 6 μήνες

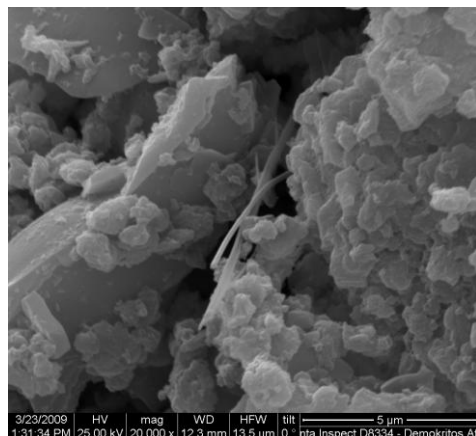


PM: 12 μήνες

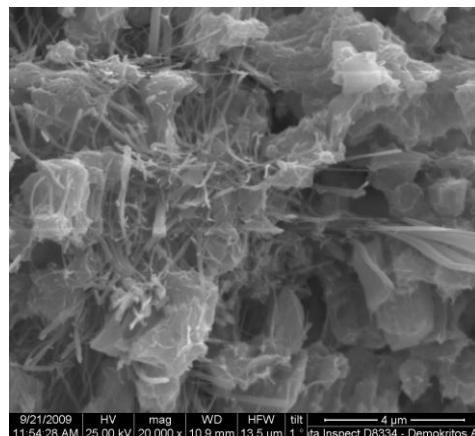
Σύνθεση CaHG3

Από τις μικροφωτογραφίες SEM της σύνθεσης CaHG3, παρατηρείται, ομοίως με την σύνθεση PM, πύκνωση της πορώδους δομής με την αύξηση του χρόνου ενυδάτωσης, λόγω ανάπτυξης των προϊόντων ενυδάτωσης. Οι βελονοειδείς σχηματισμοί των CAH είναι εμφανείς από τις 7 έως και τις 28 ημέρες ενυδάτωσης. Στις 28 ημέρες ενυδάτωσης η ανάπτυξη του CSH gel επικρατεί και τείνει να επικαλύψει τα CAH, με ταυτόχρονη εμφάνιση της δεύτερης κατανομής μεγέθους πόρων. Οι διαφορετικοί πληθυσμοί πόρων συνεχίζουν να διακρίνονται με την αύξηση του χρόνου ενυδάτωσης. Στους 12 μήνες ενυδάτωσης φαίνεται ότι υπάρχουν ακόμη κόκκοι ποζολάνης σχεδόν αναλλοίωτοι (δεν έχει αντιδράσει όλη η ποζολάνη), ενώ έχουν σχηματιστεί κρύσταλλοι ασβεστίτη (λόγω

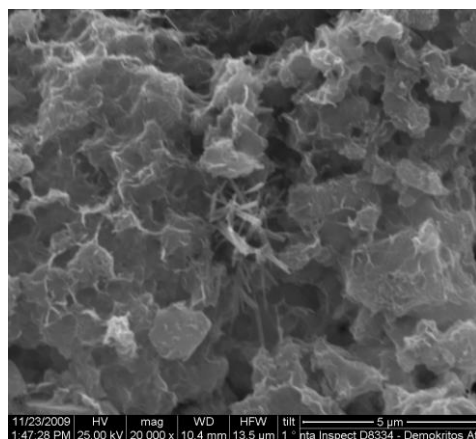
ενανθράκωσης). Η δομή της πάστας στη σύνθεση CaHG3 είναι σε όλες τις ηλικίες, συγκριτικά με την σύνθεση PM, πιο πυκνή, λόγω του ότι η ποζολάνη της CaHG3 είναι πιο λεπτόκοκκη από την ποζολάνη της PM.



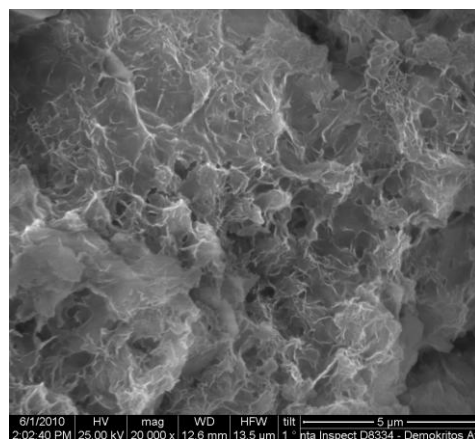
CaHG3: 7 ημέρες



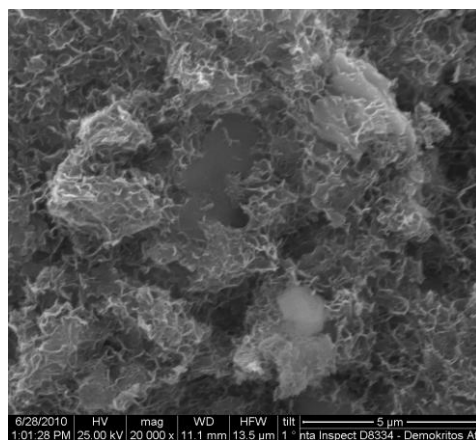
CaHG3: 21 ημέρες



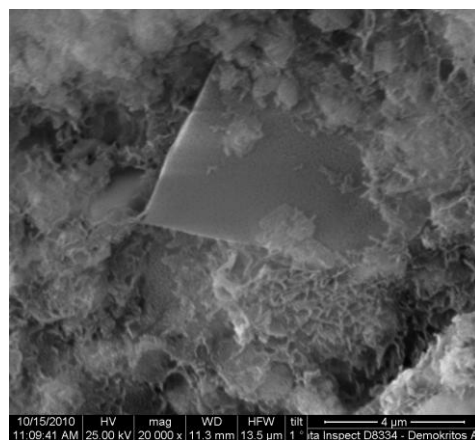
CaHG3: 28 ημέρες



CaHG3: 3 μήνες



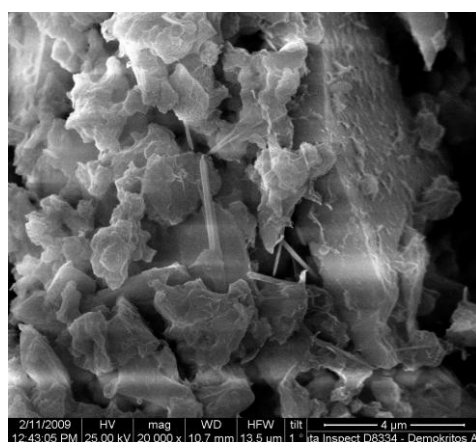
CaHG3: 6 μήνες



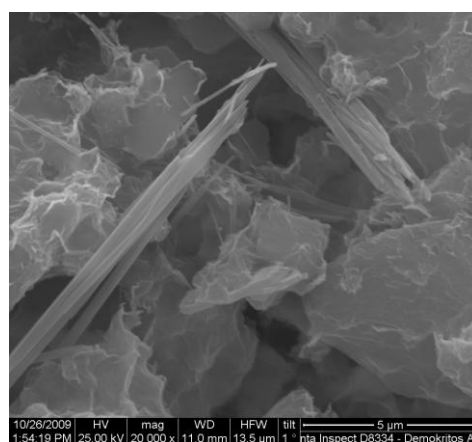
CaHG3: 12 μήνες

Σύνθεση CaHG5

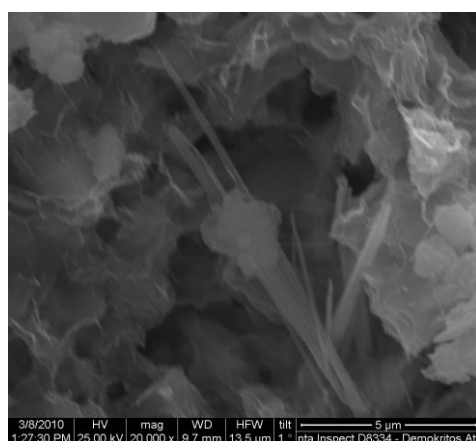
Οι μικροφωτογραφίες SEM της σύνθεσης CaHG5 δείχνουν ότι η ανάπτυξη των προϊόντων ενυδάτωσης είναι πιο έντονη, συγκριτικά με τις συνθέσεις PM και CaHG3, ήδη από την 7^η ημέρα ενυδάτωσης. Οι βελονοειδείς σχηματισμοί του CAH είναι εμφανείς μέχρι τις 28 ημέρες ενυδάτωσης, ενώ στη συνέχεια επικρατεί το CSH gel. Οι διαφορετικοί πληθυσμοί πόρων είναι ευδιάκριτοι από τους 2 μήνες ενυδάτωσης, ενώ στον 1 χρόνο ενυδάτωσης είναι έντονος ο σχηματισμός κρυστάλλων ασβεστίτη στη δομή της πάστας.



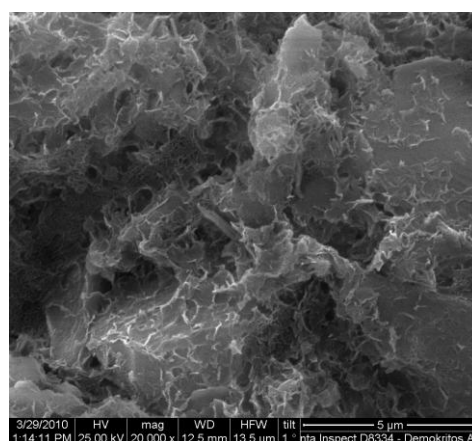
CaHG5: 7 ημέρες



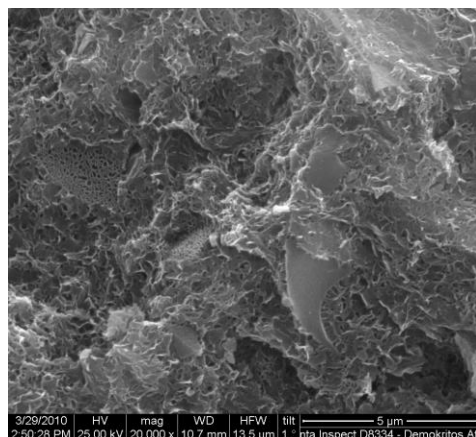
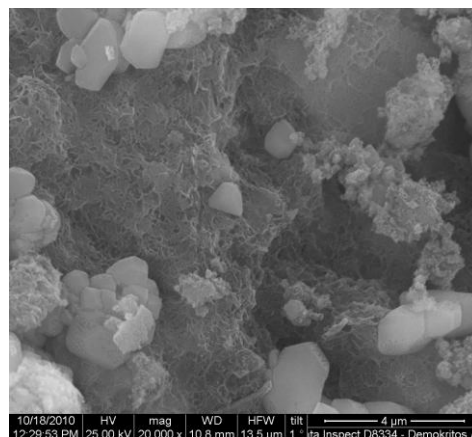
CaHG5: 21 ημέρες



CaHG5: 28 ημέρες

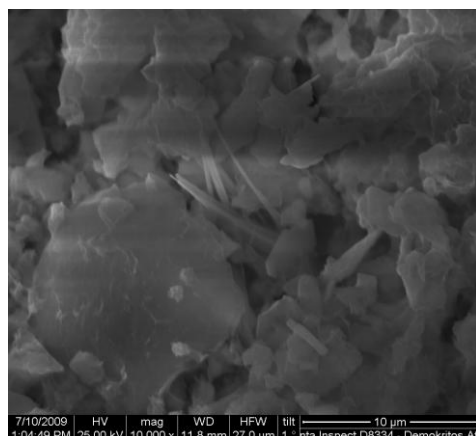
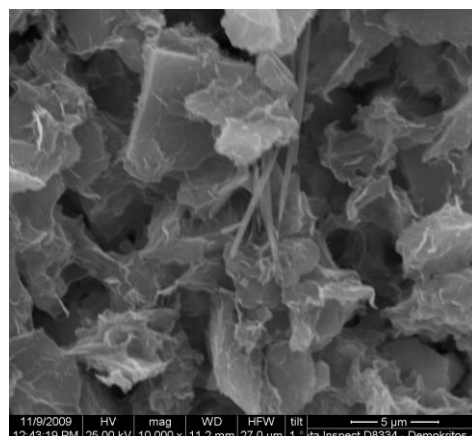


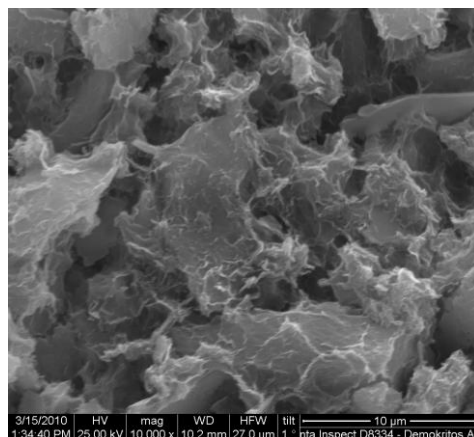
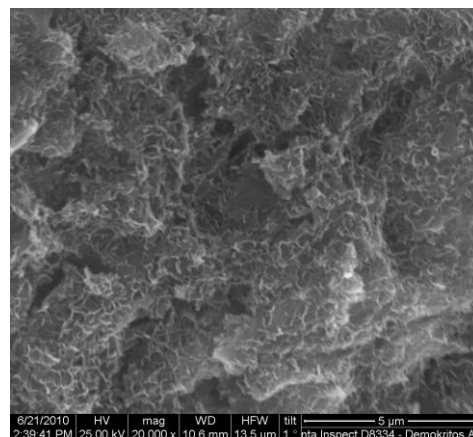
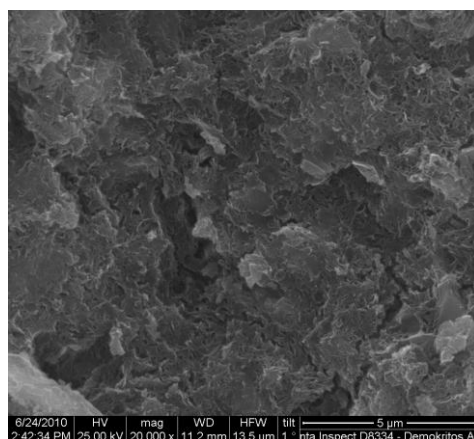
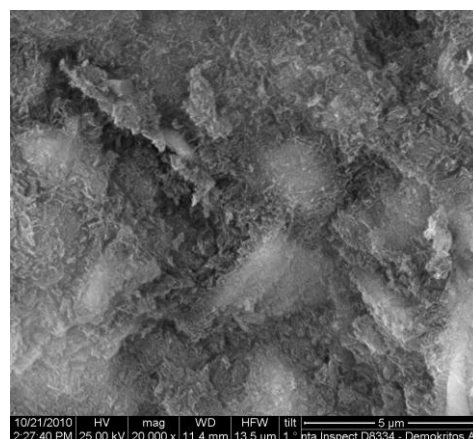
CaHG5: 2 μήνες

**CaHG5: 6 μήνες****CaHG5: 12 μήνες**

Σύνθεση CaHG7

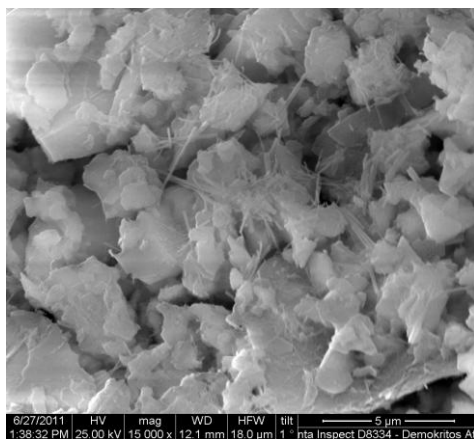
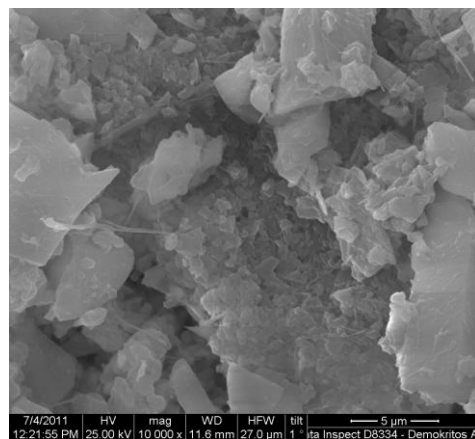
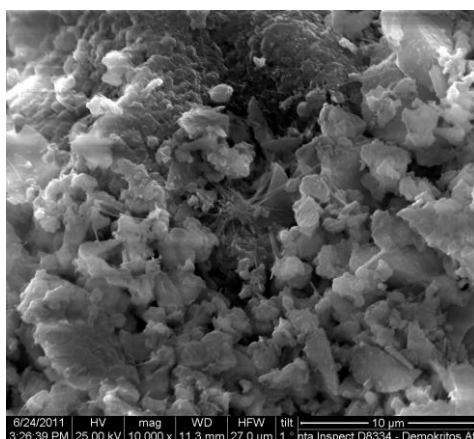
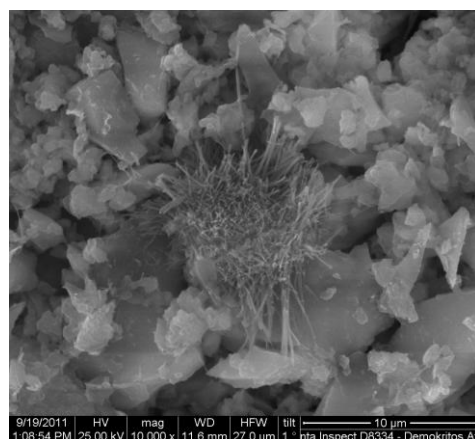
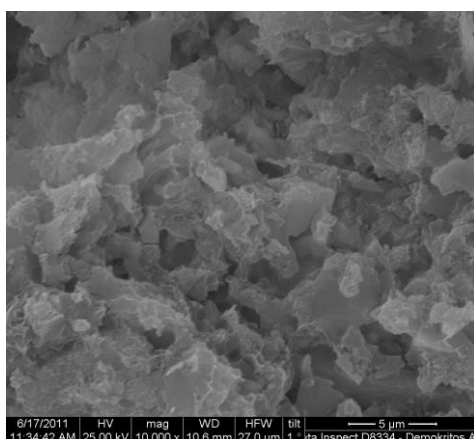
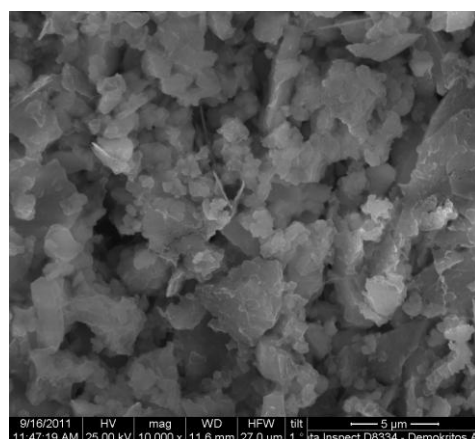
Στη σύνθεση CaHG7 παρατηρείται πιο πυκνή δομή, συγκριτικά με τις προηγούμενες συνθέσεις, λόγω αυξημένης ανάπτυξης των προϊόντων ενυδάτωσης. Τα CAH εμφανίζονται μέχρι τις 21 ημέρες ενυδάτωσης, ενώ το CSH gel επικρατεί από τις 28 ημέρες και μετά, με ταυτόχρονη εμφάνιση των διαφορετικών κατανομών μεγέθους πόρων. Στους 12 μήνες παρατηρείται έντονη ανάπτυξη μικροκρυσταλλικού ασβεστίτη.

**CaHG7: 7 ημέρες****CaHG7: 21 ημέρες**

**CaHG7: 28 ημέρες****CaHG7: 3 μήνες****CaHG7: 6 μήνες****CaHG7: 12 μήνες**

Σύνθεση S-CaHG7

Η μικροδομή της σύνθεσης S-CaHG7 μελετήθηκε με SEM μέχρι και τους 6 μήνες ενυδάτωσης. Λόγω των αδρανών συστατικών που συμπεριλαμβάνονται στη σύστασή της, η δομή της σύνθεσης S-CaHG7 εμφανίζεται να είναι λιγότερο πυκνή, σε σχέση με την CaHG7, που δεν περιέχει αδρανή στη σύστασή της (οι συνθέσεις S-CaHG7 και CaHG7 έχουν ίδια αναλογία ποζολάνης / πορτλανδίτη στο συνδετικό υλικό και ίδια αναλογία νερού / συνδετικού υλικού). Τα CAH εμφανίζονται μέχρι τους 2 μήνες ενυδάτωσης, ενώ τα CSH εμφανίζονται με μικρότερη ανάπτυξη, συγκριτικά με την σύνθεση CaHG7.

**S-CaHG7: 7 ημέρες****S-CaHG7: 21 ημέρες****S-CaHG7: 28 ημέρες****S-CaHG7: 2 μήνες****S-CaHG7: 3 μήνες****S-CaHG7: 6 μήνες**

III.2.3. Συμπεράσματα για την εξέλιξη της διαδικασίας της ενυδάτωσης

Η διαδικασία της ενυδάτωσης στις συνθέσεις κονιαμάτων τύπου ασβέστη – φυσικής ποζολάνης μελετήθηκε με παρακολούθηση της εξέλιξης του χρόνου αποκατάστασης T_1 (^1H NMR) και με παρακολούθηση της μικροδομής με SEM στην πορεία της ενυδάτωσης.

Για κάθε σύνθεση που μελετήθηκε, ο χρόνος αποκατάστασης T_1 που μετρήθηκε στα πρώτα στάδια της ενυδάτωσης, είχε μια μέγιστη και σταθερή τιμή (σε παρόμοια επίπεδα για όλες τις συνθέσεις). Οι μέγιστες τιμές του χρόνου αποκατάστασης T_1 στα πρώτα στάδια της ενυδάτωσης αντανακλούν την ύπαρξη περισσότερου ελεύθερου και λιγότερου δεσμευμένου νερού, στο σύστημα ασβέστη – ποζολάνης – νερού. Η εξέλιξη της ενυδάτωσης σηματοδοτείται από μια σταδιακή μείωση του T_1 , η οποία σχετίζεται με τον σχηματισμό των προϊόντων της ενυδάτωσης, των ένυδρων ασβεσταργιλικών (CAH) και ασβεστοπυριτικών (CSH) ενώσεων. Από τις μικροφωτογραφίες SEM παρατηρείται, σε όλες τις συνθέσεις, πύκνωση της μικροδομής της πάστας με την αύξηση του χρόνου ενυδάτωσης, λόγω αυξανόμενης ανάπτυξης των προϊόντων ενυδάτωσης CAH και CSH. Οι βελονοειδείς σχηματισμοί των CAH είναι εμφανείς ήδη από τις πρώτες ημέρες ενυδάτωσης, ενώ τα CSH με τη μορφή gel εμφανίζονται σε πιο προχωρημένους χρόνους ενυδάτωσης (Σχήμα III.17). Από ένα χρονικό σημείο και μετά τα CSH επικρατούν και τείνουν να επικαλύψουν τα CAH. Η μείωση της τιμής του χρόνου T_1 συνεχίζεται έως ότου ολοκληρωθεί η διαδικασία της ενυδάτωσης και δεν αναπτύσσονται περαιτέρω προϊόντα ενυδάτωσης. Τότε οι τιμές του T_1 σταθεροποιούνται σε ένα κατώτατο επίπεδο.

Από τα Σχήματα III.12(β), III.13(β), III.14(β), III.15(β) και III.16(β) των T_1 κατανομών φαίνεται ότι σε αρχικούς χρόνους ενυδάτωσης παρατηρείται μονή κατανομή χρόνου αποκατάστασης T_1 , η οποία αντιστοιχεί σε απλή κατανομή μεγέθους πόρων. Καθώς η ενυδάτωση προχωρά, παρατηρείται η ανάπτυξη δεύτερης κατανομής, η οποία παραμένει σχεδόν αμετάβλητη μέχρι το τέλος της ενυδάτωσης. Η εμφάνιση διπλής κατανομής του χρόνου T_1 (^1H NMR), στις μικροφωτογραφίες SEM απεικονίζεται με την εμφάνιση δύο πληθυσμών πόρων στη μικροδομή της σύνθεσης. Η χρονική στιγμή της ανάπτυξης του δεύτερου πληθυσμού σε κάθε σύνθεση, είναι σε συμφωνία με την χρονική στιγμή της ανάπτυξης της δεύτερης κατανομής του χρόνου αποκατάστασης T_1 , όπως καταγράφεται με ^1H NMR.

Η μεταβολή της κοκκομετρίας και της συγκέντρωσης της ποζολάνης επηρεάζουν τον χρόνο εμφάνισης της δεύτερης κατανομής, και κατά συνέπεια την κινητική της ενυδάτωσης, ως εξής:

- Η συμμετοχή της πιο λεπτόκοκκης ποζολάνης, λόγω μεγαλύτερης ειδικής επιφάνειας, οδηγεί στην εμφάνιση δεύτερης κατανομής σε συντομότερο χρόνο ενυδάτωσης από την χονδροκόκκη.
- Αύξηση της συγκέντρωσης της ποζολάνης στην σύσταση του δείγματος οδηγεί στην εμφάνιση δεύτερης κατανομής σε μικρότερο χρόνο ενυδάτωσης.

Η προσθήκη αδρανών υλικών στη σύσταση του δείγματος δεν επηρεάζει την χρονική στιγμή εμφάνισης της δεύτερης κατανομής (δεν επηρεάζει την ταχύτητα ενυδάτωσης του δείγματος, δεδομένου ότι τα αδρανή υλικά δεν συμμετέχουν στην ποζολανική αντίδραση).

Η κοκκομετρία της ποζολάνης επηρεάζει την πυκνότητα της μικροδομής, όπως φαίνεται στο SEM. Η συμμετοχή της πιο λεπτόκοκκης ποζολάνης στο κλάσμα του συνδετικού υλικού, οδηγεί στην δημιουργία πιο πυκνής δομής, σε όλες τις ηλικίες ενυδάτωσης. Επίσης από τις μικροφωτογραφίες SEM, είναι εμφανές ότι η αύξηση της συγκέντρωσης της ποζολάνης στο κλάσμα του συνδετικού υλικού, οδηγεί σε μεγαλύτερη και πιο έντονη ανάπτυξη των προϊόντων ενυδάτωσης, καθώς και εμφάνιση της δεύτερης κατανομής σε μικρότερους χρόνους ενυδάτωσης.

Η προσθήκη των αδρανών συστατικών στην σύσταση του κονιάματος μειώνει την πυκνότητα της μικροδομής, αλλά δεν επηρεάζει την ανάπτυξη και τον χρόνο εμφάνισης των προϊόντων ενυδάτωσης.

III.3. ΜΕΛΕΤΗ ΤΗΣ ΠΟΡΩΔΟΥΣ ΜΙΚΡΟΔΟΜΗΣ

III.3.1. Ποροσιμετρία υδραργύρου (MIP)

Η εξέλιξη της πορώδους δομής μελετήθηκε με ποροσιμετρία υδραργύρου (MIP) σε δείγματα τριών συνθέσεων, σε διαφορετικές ηλικίες ενυδάτωσης. Τα δείγματα των συνθέσεων και οι αντίστοιχες ηλικίες τους, όπου εφαρμόστηκε ποροσιμετρία υδραργύρου, αναφέρονται στον Πίνακα III.3.

Η επιλογή των συνθέσεων έγινε με βάση την κοκκομετρία της ποζολάνης, με σκοπό την συσχέτιση της εξέλιξης του πορώδους με την κοκκομετρία της ποζολάνης. Οι περίοδοι ενυδάτωσης όπου μελετήθηκε η εξέλιξη του πορώδους για κάθε σύνθεση επιλέχθηκαν με βάση την ανάπτυξη των ενυδατωμένων φάσεων και τις μεταβολές στην μικροδομή που καταγράφηκαν μέσω της μικροσκοπίας σάρωσης ηλεκτρονίων (SEM).

Πίνακας III.3: Οι συνθέσεις και οι αντίστοιχες ηλικίες ενυδάτωσης, στις οποίες μελετήθηκε η εξέλιξη του πορώδους με ποροσιμετρία υδραργύρου (MIP)

		Σύνθεση		
		PM	CaHG5	CaHG7
Ηλικίες δοκιμών	3 ^η ημέρα		(✓)	✓
	7 ^η ημέρα	✓	✓	✓
	28 ^η ημέρα	✓	✓	✓
	60 ^η ημέρα	✓		
	180 ^η ημέρα		✓	✓

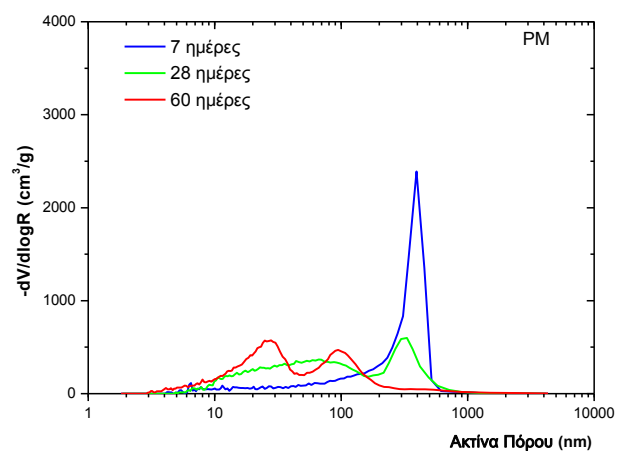
Σε μικρές ηλικίες ενυδάτωσης και πήξης (π.χ. 3-7 ημέρες), όπου η ενυδάτωση δεν έχει προχωρήσει σημαντικά και ουσιαστικά δεν έχουν αναπτυχθεί οι ενυδατωμένες φάσεις, η πορώδης δομή των δειγμάτων ουσιαστικά αποδίδεται στα κενά που υπάρχουν μεταξύ των κόκκων ασβέστη και ποζολάνης που δεν έχουν αντιδράσει. Οι πόροι αυτοί είναι της τάξης των μm και είναι πληρωμένοι με νερό. Το νερό που έχει προστεθεί αντιστοιχεί στο απαιτούμενο νερό για την βέλτιστη πλαστικότητα και εργασιμότητα. Μέρος αυτού του

νερού που αποτελεί συστατικό των συνθέσεων, συμμετέχει στην διαδικασία ενυδάτωσης και χρησιμεύει σαν το μέσο όπου αρχικά διαλύεται ο ασβέστης σε ιόντα Ca^{2+} και OH^- , με συνακόλουθη αντίδραση των ιόντων Ca^{2+} με τα μόρια της ποζολάνης και στη συνέχεια τον σχηματισμό ένυδρων αργιλικών (CAH) και πυριτικών (CSH) αλάτων του ασβεστίου [Song and Jennings, 1999], [Snellings et al., 2009].

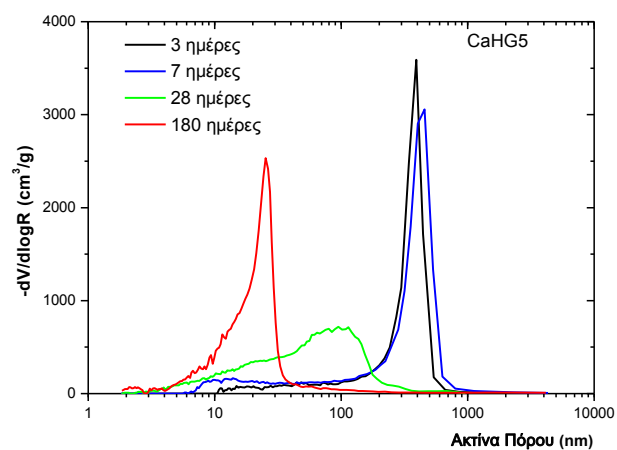
Στις 3 πρώτες ημέρες ενυδάτωσης οι κατανομές μεγέθους πόρων των συνθέσεων CaHG5 και CaHG7 (Σχήμα III.19 (β, γ)) εμφανίζουν απλή κατανομή μεγέθους πόρων, της τάξης των μακροπόρων, στην περιοχή των 500 και 400 nm αντίστοιχα. Αυτή η κορυφή αντιστοιχεί σε ένα κλάσμα πόρου που έχει επηρεαστεί ελάχιστα από τον σχηματισμό των προϊόντων ενυδάτωσης και υπερσχύει μέχρι την 7^η ημέρα ενυδάτωσης. Οι ελάχιστες διαφορές που παρατηρούνται μεταξύ των συνθέσεων CaHG5 και CaHG7, όσον αφορά στην ακριβή θέση και περιοχή πόρων των αντίστοιχων κορυφών, αποδίδονται στην διαφορετική αναλογία ασβέστη προς ποζολάνη των δύο συνθέσεων (50/50=1 και 30/70=0,43 για τις συνθέσεις CaHG5 και CaHG7 αντίστοιχα). Συνεπώς, το μεγαλύτερο ποσοστό ποζολάνης (σύνθεση CaHG7) ευνοεί τον σχηματισμό μικρότερων πόρων στα αρχικά στάδια ενυδάτωσης.

Στην 7η ημέρα ενυδάτωσης οι συνθέσεις PM και CaHG5 εμφανίζουν απλή κατανομή μεγέθους πόρων στα 400 nm, ενώ η σύνθεση CaHG7 εμφανίζει μία κύρια κορυφή στα 300 nm και μια κατά πολύ μικρότερη και δευτερεύουσα στα 25 nm περίπου.

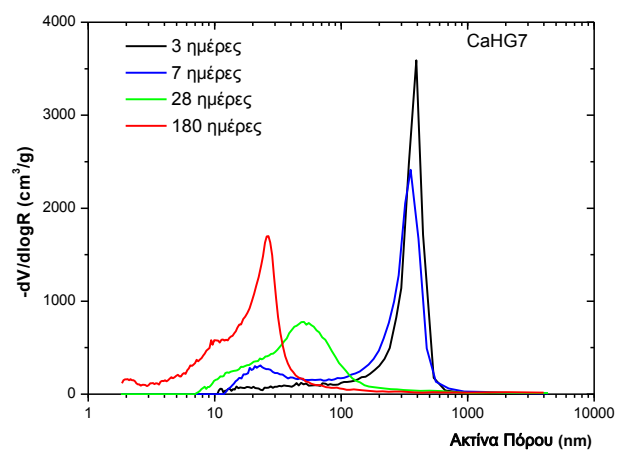
Μετά την πρώτη εβδομάδα, οι νέες ενυδατωμένες φάσεις που δημιουργούνται γεμίζουν σιγά – σιγά τα κενά των πόρων (Σχήμα III.20)), έτσι ώστε μετά από 28 ημέρες ενυδάτωσης στο δίκτυο των πόρων δημιουργείται εμφανώς μία κατανομή μικρότερων πόρων. Για τις συνθέσεις CaHG5 και CaHG7 η κατανομή αυτή καλύπτει ένα εύρος πόρων μεταξύ 10 και 200 nm, ενώ για την σύνθεση PM η κατανομή καλύπτει ένα εύρος πόρων από 10 έως 300 nm (Σχήμα III.19 (α, β, γ)). Αυτή η κατανομή τροποποιείται ανάλογα με το ποσοστό συμμετοχής της ποζολάνης στη σύσταση της κάθε σύνθεσης (όσον αφορά στις συνθέσεις CaHG5 και CaHG7) και με την κοκκομετρική διαβάθμιση της ποζολάνης (όσον αφορά στις συνθέσεις PM και CaHG5). Στη σύνθεση CaHG7 εμφανίζεται μια καθαρή κορυφή στα 50 nm, συνοδευόμενη από μία αμβλεία κορυφή (μεγάλου εύρους και μικρού ύψους, που μοιάζει με ώμο) στα 20 nm. Αντίθετα, στη σύνθεση CaHG5, εμφανίζεται μια κορυφή στα 100 nm, συνοδευόμενη από μία πολύ ευρεία κατανομή μικρότερων πόρων (που έχει την μορφή ουράς) με το μέγιστό της να βρίσκεται στα 20 nm.



(α)

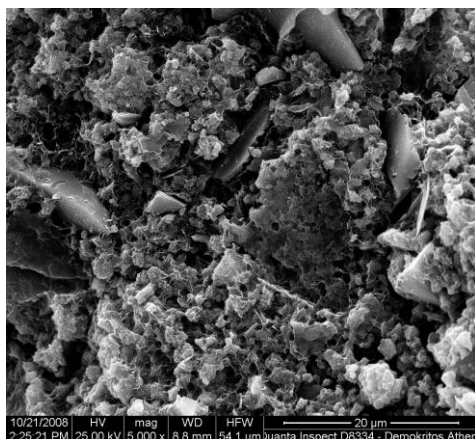


(β)

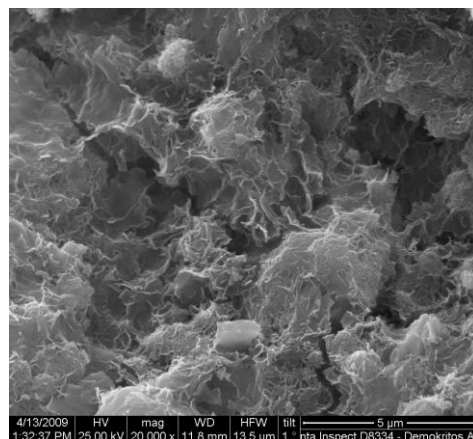


(γ)

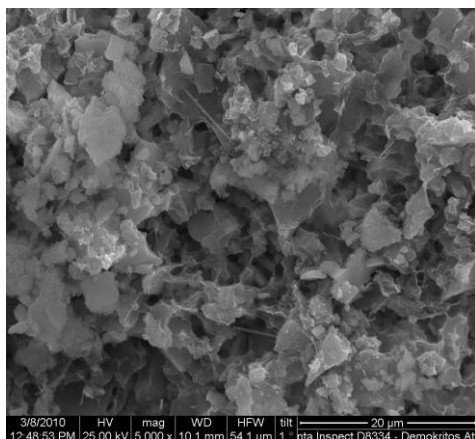
Σχήμα III.19: MIP των συνθέσεων PM (α), CaHG5(β) και CaHG7(γ)



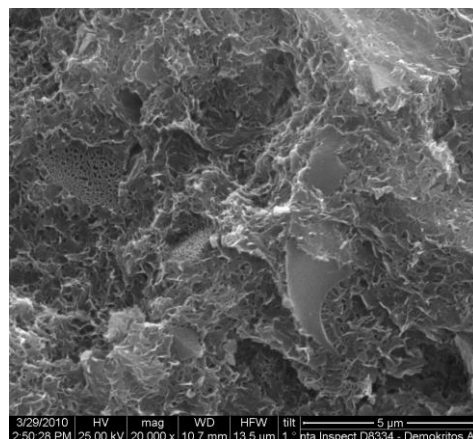
PM: 28 ημέρες ενυδάτωσης



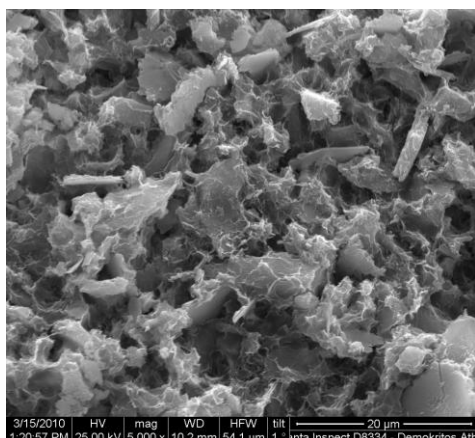
PM: 60 ημέρες ενυδάτωσης



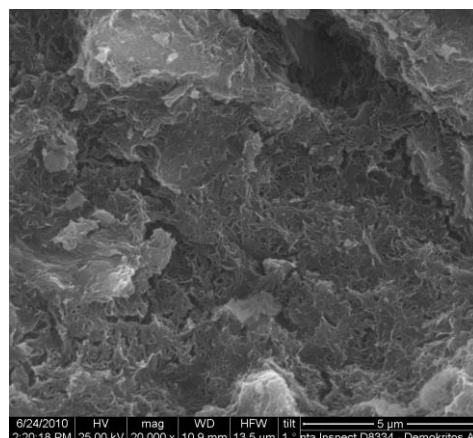
CaHG5: 28 ημέρες ενυδάτωσης



CaHG5: 180 ημέρες ενυδάτωσης



CaHG7: 28 ημέρες ενυδάτωσης



CaHG7: 180 ημέρες ενυδάτωσης

Σχήμα III.20: Μικροφωτογραφίες SEM των συνθέσεων PM (σε 28 και 60 ημέρες ενυδάτωσης), CaHG5 (σε 28 και 180 ημέρες ενυδάτωσης) και CaHG7(σε 28 και 180 ημέρες ενυδάτωσης)

Εδώ είναι εμφανές ότι η εξέλιξη της πορώδους δομής κατά την διάρκεια της ενυδάτωσης επηρεάζεται από την συγκέντρωση της ποζολάνης στη σύνθεση που μελετάται. Έτσι, στον ίδιο χρόνο ενυδάτωσης, η σύνθεση με το μεγαλύτερο ποσοστό ποζολάνης στη σύστασή της (CaHG7), εμφανίζει κατανομή μικρότερου μεγέθους πόρων από την σύνθεση με το μικρότερο ποσοστό ποζολάνης στη σύστασή της (CaHG5), ή η μεταβολή της συγκέντρωσης της ποζολάνης είναι αντιστρόφως ανάλογη του μεγέθους πόρων που σχηματίζονται κατά την ενυδάτωση κονιαμάτων ασβέστη – φυσικής ποζολάνης.

Η σύνθεση PM, σε χρόνο ενυδάτωσης 28 ημερών, εμφανίζει μία κορυφή στα 300 nm, η οποία συνοδεύεται από μια δεύτερη, πολύ ευρεία κατανομή (με μορφή ουράς) που καλύπτει ένα εύρος πόρων από 100 έως 10 nm, με το μέγιστο της κατανομής αυτής να βρίσκεται στα 70-80 nm. Η σύνθεση PM, συγκρινόμενη με την CaHG5, περιέχει ίδιο ποσοστό (διαφορετικής ωστόσο) ποζολάνης στη σύστασή της. Η ποζολάνη της PM είναι πιο χονδρόκοκη από την ποζολάνη της CaHG5. Έτσι, με βάση την κοκκομετρία της ποζολάνης, μπορεί να εξαχθεί το συμπέρασμα ότι το πιο χονδρόκοκκο υλικό οδηγεί στο σχηματισμό μεγαλύτερου μεγέθους πόρων κατά την ενυδάτωση κονιαμάτων ασβέστη – φυσικής ποζολάνης.

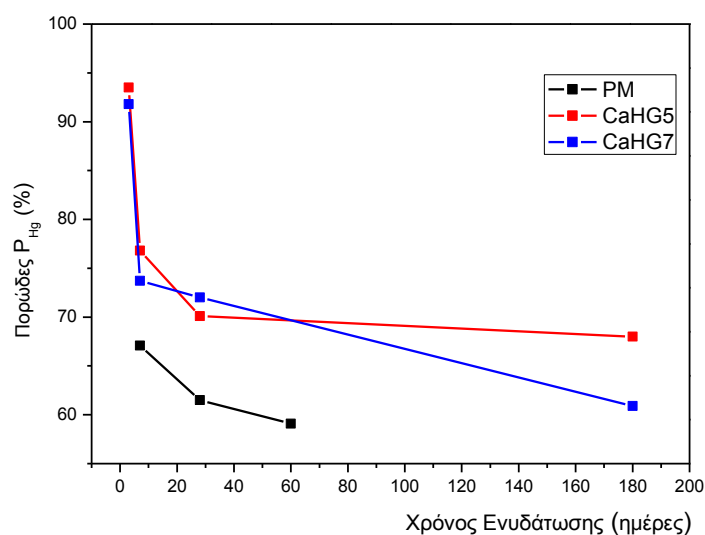
Σε προχωρημένες ηλικίες ενυδάτωσης (στις 60 ημέρες ενυδάτωσης για την σύνθεση PM και στις 180 ημέρες ενυδάτωσης για τις συνθέσεις CaHG5 και CaHG7), οι ενυδατωμένες φάσεις CSH και CAH έχουν αναπτυχθεί σε μεγάλο βαθμό, γεμίζοντας τους αρχικούς μακροπόρους και σχηματίζοντας μια νέα πορώδη δομή που διαφέρει σημαντικά από την προηγούμενη (Σχήμα III.20, μικροφωτογραφίες SEM σε χρόνους ενυδάτωσης 60 ημερών για την σύνθεση PM και 180 ημερών για τις συνθέσεις CaHG5 και CaHG7). Είναι εμφανές ότι η μικροδομή των συνθέσεων CaHG5 και CaHG7 σε 180 ημέρες ενυδάτωσης παρουσιάζει μεγαλύτερη πυκνότητα και πιο ευδιάκριτη ανάπτυξη διαφορετικών πληθυσμών πόρων, από ότι απεικονίζεται στη μικροδομή της σύνθεσης PM στις 60 ημέρες ενυδάτωσης (Σχήμα III.20) (εδώ η επίδραση της διαφορετικής κοκκομετρίας των ποζολανών που συμμετέχουν στις συνθέσεις PM και CaHG5 - CaHG7 δεν αξιολογείται λόγω των διαφορετικών ηλικιών ενυδάτωσης). Επίσης, μεταξύ των CaHG5 και CaHG7, στην ίδια ηλικία ενυδάτωσης (180 ημέρες), παρατηρείται μεγαλύτερη πυκνότητα και ανάπτυξη στη μικροδομή στην σύνθεση με την μεγαλύτερη συγκέντρωση ποζολάνης στο κλάσμα του συνδετικού υλικού (CaHG7). Κατά συνέπεια, όσο αυξάνει ο χρόνος ενυδάτωσης, αλλά και η συγκέντρωση της ποζολάνης στο κλάσμα του συνδετικού υλικού,

η ανάπτυξη των ενυδατωμένων φάσεων εντείνεται, με αποτέλεσμα την πύκνωση της μικροδομής γενικότερα.

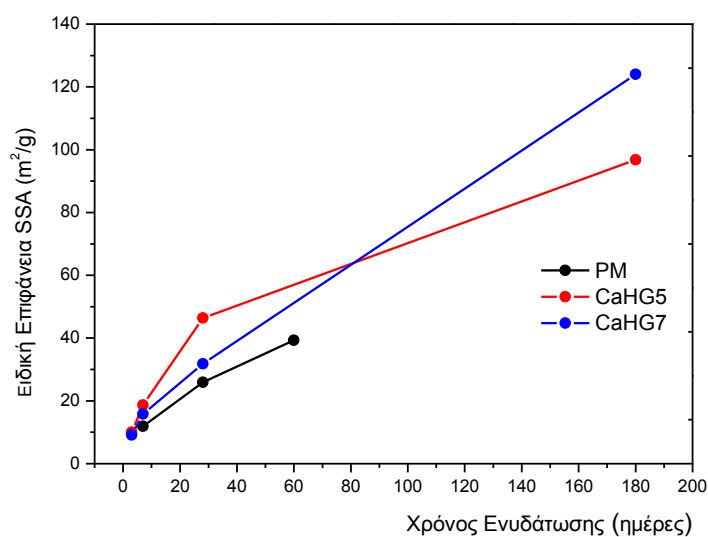
Η νέα πορώδης δομή χαρακτηρίζεται από την παρουσία μεσοπόρων και μικροπόρων, όπως προκύπτει από τις MIP κατανομές μεγέθους πόρων των τριών συνθέσεων (Σχήμα III.19 (α, β, γ)). Η σύνθεση PM, μετά από 60 ημέρες χρόνου ενυδάτωσης, παρουσιάζει διπλή κατανομή μεγέθους πόρων: μία κατανομή στα 95 nm και μία δεύτερη κατανομή στα 25 nm. Η σύνθεση CaHG5, μετά από 180 ημέρες χρόνου ενυδάτωσης, παρουσιάζει μία κύρια κατανομή μεγέθους πόρων στα 20-30 nm (μέσοι τριχοειδείς πόροι) και μια δευτερεύουσα ευρεία κατανομή (με μορφή ουράς) που φτάνει τα 3 nm. Στην ίδια ηλικία ενυδάτωσης (180 ημέρες) η σύνθεση CaHG7 εμφανίζει, ομοίως, μια κύρια κατανομή στα 20-30 nm και δύο επιπλέον δευτερεύουσες κατανομές στα 3 nm και 10 nm αντίστοιχα.

Πίνακας III.4: Χαρακτηριστικά πορώδους υφής των συνθέσεων PM, CaHG5 και CaHG7 σε διαφορετικούς χρόνους ενυδάτωσης, προσδιορισμένα με ποροσιμετρία υδραργύρου

Δείγμα	P_{Hg} (%)	SSA (m^2/g)
PM_7 ημέρες ενυδάτωσης	67,08	11,9
PM_28 ημέρες ενυδάτωσης	61,5	25,9
PM_60 ημέρες ενυδάτωσης	59,1	39,3
CaHG5_3 ημέρες ενυδάτωσης	93,5	10,0
CaHG5_7 ημέρες ενυδάτωσης	76,8	18,7
CaHG5_28 ημέρες ενυδάτωσης	70,1	46,4
CaHG5_180 ημέρες ενυδάτωσης	68,0	96,8
CaHG7_3 ημέρες ενυδάτωσης	91,8	9,1
CaHG7_7 ημέρες ενυδάτωσης	73,7	15,8
CaHG7_28 ημέρες ενυδάτωσης	72,0	31,8
CaHG7_180 ημέρες ενυδάτωσης	60,9	124,0



Σχήμα III.21: Μεταβολή της τιμής του πορώδους P_{Hg} (%) συναρτήσει του χρόνου ενυδάτωσης για τις συνθέσεις PM, CaHG5 και CaHG7, προσδιορισμένης με ποροσιμετρία υδραργύρου.



Σχήμα III.22: Μεταβολή της τιμής της ειδικής επιφάνειας SSA (m²/g) συναρτήσει του χρόνου ενυδάτωσης για τις συνθέσεις PM, CaHG5 και CaHG7, προσδιορισμένης με ποροσιμετρία υδραργύρου.

Στον Πίνακα III.4 δίνονται οι τιμές του πορώδους (P_{Hg}) και της ειδικής επιφάνειας (SSA) των δειγμάτων, όπως υπολογίστηκαν με την μέθοδο της ποροσιμετρίας υδραργύρου, ενώ στα Σχήματα III.21 και III.22 τα αντίστοιχα γραφήματα.

III.3.2. Μελέτη της πορώδους δομής με 1H NMR σε φορητό μαγνήτη Halbach 0,29T

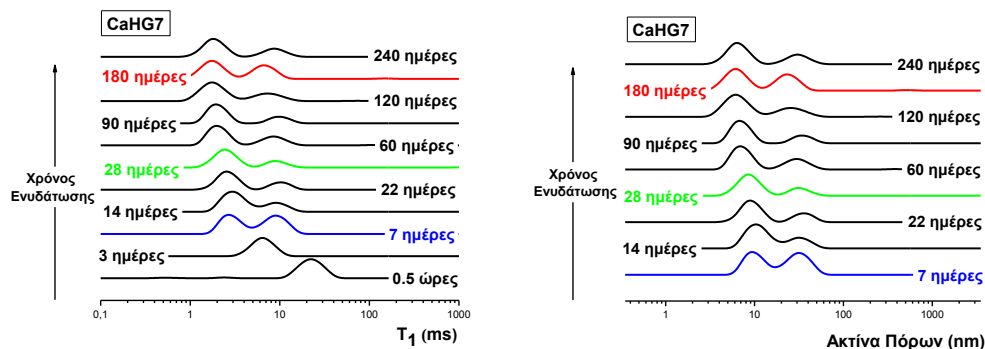
Όπως έχει ήδη αναφερθεί στο κεφάλαιο II.2.1.1.iii, το μέσο μέγεθος πόρων της πορώδους δομής ενός πορώδους συστήματος (όπως είναι τα κονιάματα ασβέστη – φυσικής ποζολάνης) μπορεί να συσχετισθεί άμεσα με τον χρόνο αποκατάστασης T_1 .

Σύμφωνα με το μοντέλο ταχείας αλληλεπίδρασης (fast-exchange model) [Blin et al., 1988] ο μέσος ρυθμός αποκατάστασης spin-πλέγματος ($1/T_1$), σε ένα σφαιρικό πόρο που περιέχει νερό, εξαρτάται γραμμικά από το μέγεθος των πόρων, σύμφωνα με την εξίσωση III.4.

$$\frac{1}{T_1} = \frac{1}{T_{1(surf)}} \left(\frac{\varepsilon S}{V} \right) = \frac{1}{T_{1(surf)}} \left(\frac{3\varepsilon}{r} \right) \quad \text{Εξίσωση III.4 όπου}$$

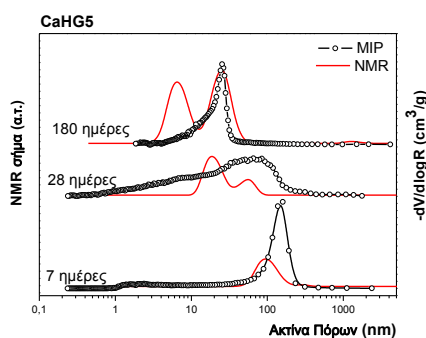
$1/T_{1(surf)}$ είναι ο επιφανειακός ρυθμός αποκατάστασης του δεσμευμένου νερού στην επιφάνεια του πόρου, ε το πάχος του στρώματος που σχηματίζουν τα δεσμευμένα μόρια νερού, r η μέση ακτίνα του πόρου και S/V είναι ο λόγος της επιφάνειας προς τον όγκο του πόρου. Το πάχος του επιφανειακού στρώματος του νερού (θεωρώντας ένα μονοστρώμα μορίων νερού) μπορεί να θεωρηθεί ίσο με $\varepsilon = 0,35$ nm [Bohris et al., 1998]. Οι τιμές του $T_{1(surf)}$ ποικίλλουν ανάλογα με την φύση του συνδετικού υλικού και ανάλογα με τον χρόνο ενυδάτωσης της σύνθεσης που μελετάται [Tziotziou et al., 2011]. Στην περίπτωση που το συνδετικό υλικό είναι μίγμα ασβέστη – φυσικής ποζολάνης, η μέση τιμή του $T_{1(surf)}$ κυμαίνεται σε ένα εύρος 0,1 - 0,3 ms, σε ηλικίες ενυδάτωσης μεταξύ 7 και 180 ημερών [Tziotziou et al., 2011]. Οι τιμές αυτές συνάδουν με τις τιμές $T_{1(surf)}$ που δίνονται στη βιβλιογραφία για πάστες τσιμέντου [Blin et al., 1988].

Θέτοντας τις παραπάνω τιμές $T_{1(surf)}$ και ε στην εξίσωση III.4, υπολογίστηκε η μέση ακτίνα πόρων r και οι κατανομές χρόνων αποκατάστασης T_1 μετατράπηκαν σε κατανομές ακτίνας πόρων, συναρτήσει του χρόνου ενυδάτωσης (**Σχήμα III.23**). Στις συνθέσεις που μελετήθηκαν, οι τιμές των T_1 χρόνων που αντιστοιχούν στους μεγάλους και μεσαίους τριχοειδείς πόρους αποδίδονται στην ταχεία ανταλλαγή μορίων νερού ανάμεσα σε αυτούς τους δύο πληθυσμούς πόρων.



Σχήμα III.23: Μετατροπή των κατανομών χρόνου αποκατάστασης T_1 (αριστερό γράφημα) σε κατανομές ακτίνας πόρων (δεξί γράφημα) για την σύνθεση CaHG7.

Εδώ θα πρέπει να σημειωθεί ότι η μέθοδος του NMR ερευνά την πορώδη μικροδομή μέσω των μορίων νερού που βρίσκονται είτε μέσα σε απομονωμένους πόρους, είτε μέσα σε δίκτυο επικοινωνούντων πόρων και της αλληλεπίδρασής τους με τα τοιχώματα των πόρων, θεωρώντας ότι οι πόροι έχουν σφαιρικό σχήμα. Αντίθετα η MIP ερευνά την πορώδη μικροδομή θεωρώντας τη σαν ένα δίκτυο πόρων που συνδέονται μεταξύ τους με τους λεγόμενους «λαιμούς πόρων» (pore throats) (που έχουν κυλινδρικό σχήμα και αποτελούν τα κανάλια επικοινωνίας των πόρων), καταλήγοντας σε κατανομές μεγέθους πόρων όπου μαζί με τα μεγέθη των πόρων έχουν συνεκτιμηθεί και τα μεγέθη των «λαιμών πόρων», ευνοώντας έτσι τον προσδιορισμό μικρών πόρων. Ωστόσο, παρά τις διαφορές των δύο μεθόδων, το Σχήμα III.24 δείχνει ότι οι δύο μέθοδοι συμφωνούν ως προς τα μεγέθη πόρων που προσδιορίζονται με την κάθε μέθοδο.



Σχήμα III.24: Σύγκριση ανάμεσα στις κατανομές μεγέθους πόρων που προκύπτουν με NMR και MIP για τις συνθέσεις CaHG5 (αριστερό γράφημα) και CaHG7 (δεξί γράφημα), σε επιλεγμένες ηλικίες ενυδάτωσης (7, 28 και 180 ημέρες).

Το Σχήμα III.24 δείχνει την σύγκριση ανάμεσα στις κατανομές μεγέθους πόρων που προκύπτουν με NMR και MIP, για τις συνθέσεις CaHG5 (αριστερό γράφημα) και CaHG7 (δεξί γράφημα), σε επιλεγμένες ηλικίες ενυδάτωσης (7, 28 και 180 ημέρες). Είναι εμφανές ότι οι κατανομές μεγέθους πόρων που προκύπτουν από τις δύο μεθόδους συμπίπτουν σε προχωρημένες ηλικίες ενυδάτωσης (28 και 180 ημέρες), όπου εμφανίζονται καθαρά και οι διπλές κατανομές. Αντίθετα, στα αρχικά στάδια ενυδάτωσης δεν υπάρχει καλή αλληλοεπικάλυψη των κατανομών. Αυτό πιθανότατα οφείλεται στο γεγονός ότι οι μεγάλοι τριχοειδείς πόροι (>50 nm) δεν ανιχνεύονται με ακρίβεια με μετρήσεις ^1H NMR T_1 χρόνων αποκατάστασης [Tziotziou et al., 2011].

III.3.3. Ποροσιμετρία αζώτου (BET)

Η προσρόφηση αζώτου σε ένα στερεό υλικό αποτελεί μια τεχνική χαρακτηρισμού της πορώδους υφής, κυρίως, μεσοπορώδων και μικροπορώδων υλικών, ενώ η ποροσιμετρία υδραργύρου εφαρμόζεται κυρίως για τον χαρακτηρισμό μακροπορώδων υλικών. Συνεπώς η ποροσιμετρία αζώτου εφαρμόστηκε συμπληρωματικά της ποροσιμετρίας υδραργύρου (MIP), με σκοπό την επιπλέον διερεύνηση της πορώδους υφής δειγμάτων, όπου είχαν ήδη ανιχνευθεί πληθυσμοί μεσοπόρων και μικροπόρων με MIP.

Τα δείγματα που επιλέχθηκαν για να μελετηθούν με BET ελήφθησαν από δύο συνθέσεις (των CaHG5 και CaHG7), που διέφεραν ως προς το ποσοστό ποζολάνης που περιείχαν, σε ίδιο χρόνο ενυδάτωσης (τέτοιο, όπου είχαν ανιχνευθεί πληθυσμοί μεσοπόρων και μικροπόρων με MIP). Μελετήθηκε η πορώδης δομή των συνθέσεων CaHG5 και CaHG7, σε χρόνο ενυδάτωσης 180 ημερών, με την μέθοδο της ποροσιμετρίας αζώτου, με στόχο τον προσδιορισμό πόρων με ακτίνα μεταξύ 0,35 και 500 nm. Η επιπλέον εξέταση της πορώδους δομής με BET έγινε στα συγκεκριμένα δείγματα, λόγω του ότι από την εξέταση με MIP φάνηκε η μετατόπιση σε μικρούς πόρους, που χρειαζόταν περαιτέρω διερεύνηση.

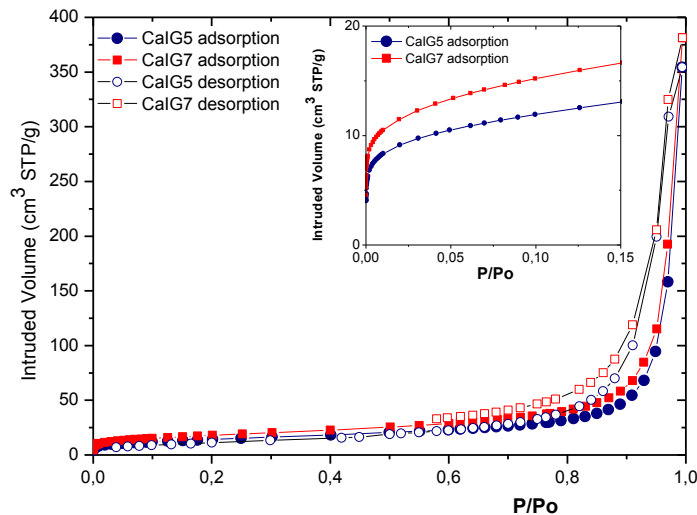
Η μέθοδος της προσρόφησης του αζώτου, σε θερμοκρασία που αντιστοιχεί στο κανονικό σημείο ζέσεως του αζώτου ($-196\text{ }^\circ\text{C}$), βασίζεται στον ογκομετρικό ή βαρυτομετρικό προσδιορισμό της ποσότητας αζώτου που προσροφήθηκε, για διάφορες πιέσεις ισορροπίας, βάση των οποίων κατασκευάζονται οι αντίστοιχες ισόθερμες προσρόφησης – εκρόφησης. Ο ογκομετρικός προσδιορισμός βασίζεται στη μέτρηση της ποσότητας αερίου που απομακρύνεται από την αέρια φάση, ενώ ο βαρυτομετρικός προσδιορισμός

βασίζεται στη μέτρηση της ποσότητας αερίου που λαμβάνεται από το στερεό. Οι ισόθερμες προσρόφησης ή εκρόφησης είναι διαγράμματα που αναπαριστούν την ποσότητα αερίου που προσροφήθηκε ή εκροφήθηκε σαν συνάρτηση της μερικής του πίεσης (P/P_0) σε σταθερή θερμοκρασία (όπου P : η πίεση ισορροπίας και P_0 : η τάση ατμών του αζώτου στη θερμοκρασία πειράματος). Η τελική μορφή της ισόθερμου προσρόφησης εξαρτάται από την πορώδη υφή του υλικού [Brunauner et al., 1938]. Στο συγκεκριμένο πείραμα οι ισόθερμες προσρόφησης – εκρόφησης του αζώτου κατασκευάστηκαν με ογκομετρικό προσδιορισμό της ποσότητας του αζώτου που προσροφήθηκε.

Η ποροσιμετρία αζώτου και συγκεκριμένα η μέθοδος BET που αναπτύχθηκε από τους Brunauer, Emmet και Teller (από τα αρχικά των οποίων προκύπτει το «BET») [Brunauner et al., 1938], περιλαμβάνει δύο στάδια: α) εκτίμηση του όγκου του αζώτου (N_2) που προσροφάται για το σχηματισμό μονοστρώματος του N_2 στην επιφάνεια του στερεού, και β) προσδιορισμός της ειδικής επιφάνειας του υλικού (SSA), με μετατροπή του όγκου N_2 που προσροφάται σε επιφάνεια κάλυψης (με βάση το στοιχειώδες εμβαδόν a_m που καταλαμβάνεται από ένα προσροφημένο μόριο N_2 σε ένα πλήρες μονόστρωμα).

Στο συγκεκριμένο πείραμα, προσδιορίστηκε η ειδική επιφάνεια (specific surface area – SSA) των παραπάνω δειγμάτων, θέτοντας $a_m (N_2) = 0,162 \text{ nm}^2$. Πειράματα προσρόφησης-εκρόφησης N_2 , στους -196°C , εκτελέστηκαν σε αυτόματο αναλυτή προσρόφησης αερίων AUTOSORB 1- τύπος Krypton, της Quantachrome. Τα δείγματα CaHG5 και CaHG7, σε χρόνο ενυδάτωσης 180 ημερών, προετοιμάστηκαν ως εξής: αφού πέρασαν από την διαδικασία της παύσης ενυδάτωσης, διαμελίστηκαν σε μικρά κομμάτια και υποβλήθηκαν σε απαέρωση στους 70°C , για 72 ώρες, σε συνθήκες υψηλού κενού (πίεση $<1.3 \times 10^{-6} \text{ Pa}$).

Οι ισόθερμες εκρόφησης αναλύθηκαν με εφαρμογή των μεθόδων Dubinin – Astakov (DA) και Barrett – Joyner – Halenda (BJH) [Gregg and Sing, 1982], με σκοπό την συγκέντρωση συμπληρωματικών στοιχείων σχετικά με τους πληθυσμούς των μικροπόρων και μεσοπόρων αντίστοιχα. Η μέθοδος BJH εφαρμόζεται για τον προσδιορισμό μεσοπόρων, με διαμέτρους εύρους 1,7 – 300 nm [Barrett et al., 1951], βασιζόμενη σε ένα μοντέλο που θεωρεί ότι το προσροφητικό υλικό έχει κυλινδρικούς πόρους. Βάση της θεωρίας, η μέθοδος στηρίζεται στην εξάρτηση της πίεσης της τριχοειδούς συμπίκνωσης που λαμβάνει χώρα σε ένα κυλινδρικό πόρο, από την ακτίνα του πόρου αυτού.



Σχήμα III.25: Ισόθερμες προσρόφησης – εκρόφησης αζώτου στους $-196\text{ }^{\circ}\text{C}$ για τις συνθέσεις CaHG5 και CaHG7 (όπου CaIG = CaHG, adsorption = προσρόφηση, desorption = εκρόφηση). Στην παρεμβολή απεικονίζεται το πέρας του μέρους της ισόθερμης ($0,05 < P/P_0 < 0,1$) που είναι ενδεικτικό της συμπλήρωσης ενός συνεχούς μονομοριακού στρώματος αερίου στην επιφάνεια των πόρων.

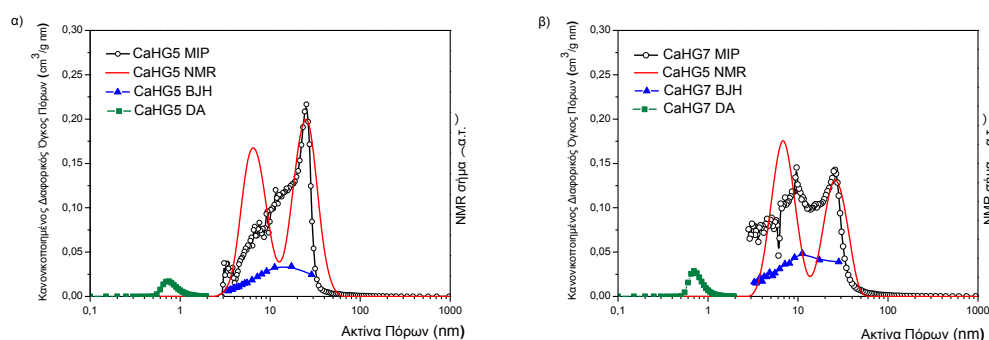
Σύμφωνα με την ταξινόμηση κατά IUPAC [Sing et al., 1985], οι ισόθερμες προσρόφησης αζώτου που προέκυψαν από τα δείγματα που μελετήθηκαν (Σχήμα III.25), είναι του τύπου IV, χαρακτηριστικές πορώδων υλικών που περιέχουν ταυτόχρονα μεσοπόρους και μακροπόρους. Οι ισόθερμες αυτές εμφανίζουν βρόγχο υστέρησης (μεταξύ προσρόφησης και εκρόφησης) που οφείλεται σε φαινόμενα τριχοειδούς συμπύκνωσης του αερίου αζώτου μέσα στους μεσοπόρους του υλικού, οπότε απαιτούνται μικρότερες σχετικές πιέσεις για την εκρόφηση ίδιας ποσότητας αερίου από ότι απαιτούνται στο στάδιο της προσρόφησης (κατά την εκρόφηση, η υστέρηση προκαλεί μια μικρή «καθυστέρηση» στην απελευθέρωση όλου του όγκου του αερίου αζώτου). Τα δείγματα των δύο συνθέσεων, CaHG5 και CaHG7 σε χρόνο ενυδάτωσης 180 ημερών, έδωσαν παρόμοιες ισόθερμες, με βρόγχο υστέρησης του τύπου H3 [Gregg and Sing, 1982]. Ο τύπος αυτός, που συνήθως συναντάται σε υλικά με ευρεία κατανομή πόρων, αποδίδεται στα μόρια της ποζολάνης, που μοιάζουν πεπτατισμένα, και στο σχήμα των πόρων των ενυδατωμένων προϊόντων πήξης. Το σημείο έναρξης του βρόγχου υστέρησης (σημείο όπου αρχίζουν να

διαχωρίζονται οι ισόθερμες προσρόφησης – εκρόφησης) σχετίζεται με την έναρξη φαινομένων τριχοειδούς συμπύκνωσης του αζώτου μέσα στους πόρους. Συνεπώς, παρατηρώντας την έναρξη του βρόγχου υστέρησης και στα δύο δείγματα (Σχήμα III.25), είναι εμφανές ότι η τριχοειδής συμπύκνωση για την σύνθεση CaHG7, αρχίζει σε χαμηλότερες σχετικές πιέσεις ($P/P_o \sim 0,6$) συγκριτικά με την σύνθεση CaHG5 ($P/P_o \sim 0,7$). Αυτό υποδηλώνει την ύπαρξη περισσότερων πόρων μικρότερης ακτίνας στη σύνθεση CaHG7.

Με επιπλέον ανάλυση των ισόθερμων εκρόφησης με τις μεθόδους Dubinin – Astakov (DA) και Barrett – Joyner – Halenda (BJH) [Gregg and Sing, 1982], προέκυψαν συμπληρωματικά στοιχεία για τις κατανομές των πληθυσμών μεσοπόρων και μικροπόρων στις δύο συνθέσεις. Στον Πίνακα III.5 δίνονται οι τιμές των μικροπόρων (ρ_{gas}) που υπολογίστηκαν, καθώς και οι τιμές της ειδικής επιφάνειας (SSA) των δειγμάτων.

Πίνακας III.5: Χαρακτηριστικά πορώδους υφής των συνθέσεων CaHG5 και CaHG7 σε ηλικία ενυδάτωσης 180 ημερών, προσδιορισμένα με ποροσιμετρία αζώτου

Δείγμα	ρ_{gas} (%)	SSA (m^2/g)
CaHG5_180 ημέρες ενυδάτωσης	4.7	51.43
CaHG7_180 ημέρες ενυδάτωσης	5.3	64.71



Σχήμα III.26: Οι κατανομές μεγέθους πόρων (cm^3/g) των συνθέσεων α)CaHG5 και β)CaHG7 σε χρόνο ενυδάτωσης 180 ημερών, όπως προσδιορίστηκαν με NMR, MIP και προσρόφηση αζώτου (BJH και DA γραφήματα)

Στο Σχήμα III.26 απεικονίζονται οι κατανομές μεγέθους πόρων που προσδιορίστηκαν με NMR, MIP και BET στις συνθέσεις CaHG5 και CaHG7, σε χρόνο ενυδάτωσης 180 ημερών (ώστε να είναι ευδιάκριτες οι διαφορές στα μεγέθη πόρων). Οι ισόθερμες εκρόφησης αζώτου (BET) αναλύθηκαν με τις μεθόδους Dubinin – Astakov (DA) και Barrett – Joyner – Halenda (BJH), με στόχο την απόκτηση συμπληρωματικών στοιχείων ως προς την ποσότητα των μικροπόρων και μεσοπόρων, αντίστοιχα, που βρίσκονται στις συνθέσεις. Σε αντίθεση με τις τιμές του πορώδους των μικροπόρων (ρ_{Gas}) και των μεσοπόρων (ρ_{Hg}) παρατηρείται ότι ο όγκος των μικροπόρων είναι πολύ μικρότερος από αυτόν των μεσοπόρων, όπως προσδιορίστηκε με MIP. Συνεπώς, ο πληθυσμός των μικροπόρων δεν επηρεάζει ουσιαστικά το φαινομενικό πορώδες των συνθέσεων. Έτσι προκύπτει πως η μικροδομή και των δύο συνθέσεων που μελετήθηκαν περιγράφεται σχεδόν αποκλειστικά από την ανάπτυξη των μεσοπόρων, οι οποίοι προσδιορίζονται με ασφάλεια με NMR και MIP. Εδώ θα πρέπει να σημειωθεί ότι οι τεχνικές MIP και προσρόφησης αζώτου (BET) μελετούν την μικροδομή θεωρώντας ότι αποτελείται από ένα δίκτυο ανοιχτών και επικοινωνούντων (διασυνδεδεμένων) πόρων, ενώ η τεχνική του NMR επιπροσθέτως ανιχνεύει μόρια νερού που βρίσκονται και σε κλειστούς και απομονωμένους πόρους (εκτός από τους ανοιχτούς και διασυνδεδεμένους). Κατά συνέπεια το NMR εμφανίζει θεωρητικά μεγαλύτερη διακριτική ικανότητα σε σχέση με τις MIP και BET, όσον αφορά το σύνολο και είδος των πόρων που ανιχνεύει. Οι διπλές κατανομές μεγέθους πόρων που προκύπτουν από το NMR αντικατοπτρίζουν την παρουσία δύο πληθυσμών πόρων που συγκαταλέγονται στους μεσοπόρους [Koorpal, 2001], οι οποίοι σύμφωνα με τον Mindess [Mindess et al., 2002] αποδίδονται σε μικρούς τριχοειδείς πόρους (με ακτίνα πόρου μεταξύ 2,5 και 10 nm) και μέσους τριχοειδείς πόρους (με ακτίνα πόρου μεταξύ 10 και 50 nm). Επιπλέον, είναι εμφανές ότι η τεχνική του NMR μειονεκτεί στον προσδιορισμό μικροπόρων [Valckenborg et al., 2001], δεδομένου ότι το εξαιρετικά μικρό ποσοστό των μικροπόρων (ρ_{gas}) των ασβεστο-ποζολανικών συνθέσεων (4,7–5,3%) που ανιχνεύεται με BET (Πίνακας III.5) δίνει ένα πολύ μικρό σήμα NMR, το οποίο είναι πολύ ασθενέστερο από αυτό που παράγεται από τους μεσοπόρους και συνεπώς δύσκολα ανιχνεύσιμο.

Από τα αποτελέσματα αυτά αποδεικνύεται ότι η τεχνική του 1H NMR (παρομοίως με την MIP) αποδίδει με σαφήνεια την ανάπτυξη της πορώδους μικροδομής των ασβεστο – ποζολανικών συνθέσεων, διακρίνοντας με ευχέρεια τις μεταβολές στις κατανομές μεγέθους πόρων, κατά την διάρκεια της ενυδάτωσης και πήξης των συνθέσεων. Στις συνθέσεις που μελετήθηκαν, όσον αφορά την μεταβολή του πορώδους και της κατανομής μεγέθους πόρων, φάνηκε ότι οι μεσοπόροι έχουν τον σημαντικότερο ρόλο στην

επιτελεστικότητα (performance) των κονιαμάτων τύπου ασβέστη – φυσικής ποζολάνης, δεδομένου ότι αποτελούν τον κύριο όγκο των δειγμάτων και έτσι συμμετέχουν σε όλες τις διαδικασίες που σχετίζονται με την ανάπτυξη μηχανικών αντοχών, διάχυση υγρασίας και φαινόμενα μεταφοράς υδατικών διαλυμάτων αλάτων. Επομένως, η μέθοδος του NMR καταγράφει με αξιοπιστία την εξέλιξη της μικροδομής συνθέσεων ασβέστη – φυσικής ποζολάνης σε συνάρτηση με το χρόνο ενυδάτωσης, προσδιορίζοντας τις διαφορετικές κατανομές πόρων, στο εύρος των μεσοπόρων. Επιπρόσθετα, η τεχνική του ^1H NMR πλεονεκτεί έναντι των άλλων τεχνικών μελέτης της πορώδους δομής, δεδομένου ότι είναι μια γρήγορη και μη - καταστρεπτική τεχνική, που λαμβάνει χώρα σε πραγματικό χρόνο, επιτρέποντας την συνεχή και άμεση παρακολούθηση και καταγραφή της εξέλιξης της μικροδομής. Αυτό θα ήταν πολύτιμο σε εφαρμογές πεδίου όπου μια φορητή συσκευή NMR θα παρείχε σε πραγματικό χρόνο και συνεχόμενα πληροφορίες σχετικές με την εξέλιξη της μικροδομής [Blumich et al., 2008], [Anferova et al., 2007].

III.3.4. Συμπεράσματα για την εξέλιξη της πορώδους δομής

Η εξέλιξη της πορώδους δομής συνθέσεων τύπου ασβέστη – φυσικής ποζολάνης, κατά την ενυδάτωσή τους, μελετήθηκε επιτυχώς με την καταγραφή του χρόνου αποκατάστασης spin-πλέγματος T_1 . Από τις μετρήσεις του χρόνου αποκατάστασης T_1 εξάγονται πληροφορίες σχετικά με τη μικροδομή του πορώδους υλικού. Οι κατανομές T_1 χρόνων αποκατάστασης, συναρτήσει του χρόνου ενυδάτωσης, που προέκυψαν έδειξαν την ύπαρξη πόρων διαφορετικού μεγέθους σε όλα τα συστήματα που μελετήθηκαν και συγκεκριμένα δύο διαφορετικές κατανομές μεγέθους πόρων, οι οποίες αντιστοιχούν στους μικρούς και μεσαίους τριχοειδείς πόρους. Στο δείγμα με το μεγαλύτερο ποσοστό ποζολάνης (CaHG7) η δεύτερη κατανομή μεγέθους πόρων εμφανίστηκε σε μικρότερο χρόνο ενυδάτωσης, λόγω της επιτάχυνσης των αντιδράσεων ενυδάτωσης. Οι κατανομές μεγέθους πόρων που προσδιορίστηκαν με MIP και BET είναι σε συμφωνία με τις κατανομές που προέκυψαν με ρηλαξομετρία NMR.

Τα αποτελέσματα για όλα τα συστήματα (μικτά κονιάματα) έδειξαν ότι η ρηλαξομετρία NMR χρησιμοποιώντας ένα φορητό, μόνιμο μαγνήτη σε χαμηλό εξωτερικό μαγνητικό πεδίο, αποτελεί ένα ευαίσθητο εργαλείο, ικανό να παρακολουθήσει με μεγάλη επιτυχία την χρονική εξέλιξη της πορώδους δομής και να χαρακτηρίσει με ακριβή και λεπτομερή τρόπο το διαφορετικό πορώδες των συστημάτων.

Συνεπώς η NMR ρηλαξομετρία, δεδομένου ότι αποτελεί μια δυναμική τεχνική για συνεχή καταγραφή της διαδικασίας πήξης των κονιαμάτων και της εξέλιξης της μικροδομής τους, ενδείκνυται σαν ένα υποσχόμενο εργαλείο για επαγγελματίες που ασχολούνται με την συντήρηση και αναστήλωση αρχιτεκτονικών δομών για ακριβή εκτίμηση της ανθεκτικότητας και χρόνου ζωής των κονιαμάτων ασβέστη – ποζολάνης που εφαρμόζονται στο πεδίο.

III.4. ΠΡΟΣΔΙΟΡΙΣΜΟΣ ΤΩΝ ΕΝΥΔΑΤΩΜΕΝΩΝ ΦΑΣΕΩΝ ΚΑΤΑ ΤΗΝ ΔΙΑΔΙΚΑΣΙΑ ΤΗΣ ΕΝΥΔΑΤΩΣΗΣ

Στην διάρκεια της ενυδάτωσης και πήξης των συνθέσεων που μελετήθηκαν με NMR, SEM, MIP και BET, αποδείχτηκε ότι η ενυδάτωση και πήξη των συνθέσεων συνοδεύεται από μεταβολή της μικροδομής τους. Αυτή η μεταβολή της μικροδομής οφείλεται στον σχηματισμό των ενυδατωμένων φάσεων ή προϊόντων της ποζολανικής αντίδρασης που λαμβάνει χώρα ανάμεσα στα συστατικά του συνδετικού υλικού (τον ασβέστη και την ποζολάνη), παρουσία νερού. Προϊόντα της αντίδρασης ενυδάτωσης μεταξύ της υδράσβεστου (Ca(OH)_2) και των αργιλοπυριτικών (AS) συστατικών της ποζολάνης είναι οι ενυδατωμένες φάσεις των ένυδρων αργιλικών (CAH) και πυριτικών (CSH) αλάτων του ασβεστίου. Για την ταυτοποίηση των προϊόντων ενυδάτωσης εφαρμόστηκαν οι μέθοδοι της περιθλασιμετρίας ακτίνων X (XRD) και της φασματοσκοπίας υπέρυθρης ακτινοβολίας με μετασχηματισμό Fourier (FT-IR). Ο ποιοτικός / ποσοτικός προσδιορισμός των προϊόντων ενυδάτωσης πραγματοποιήθηκε με θερμική / θερμοβαρυμετρική ανάλυση (DTA / TG).

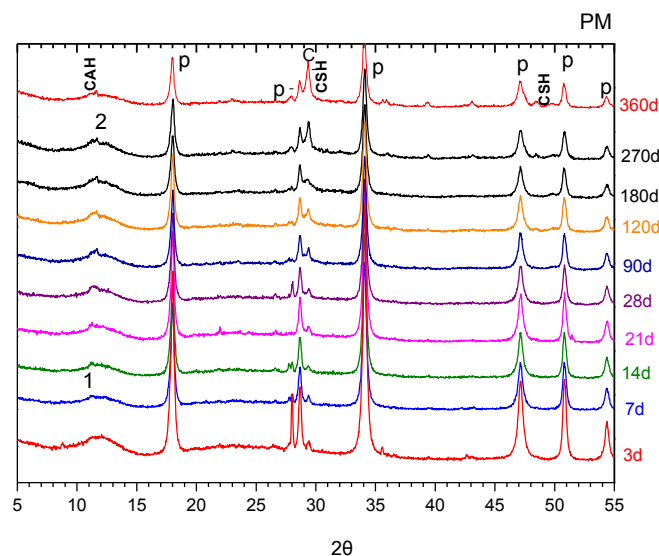
III.4.1. Περιθλασιμετρία ακτίνων X (XRD)

Τα ακτινοδιαγράμματα των συνθέσεων που μελετήθηκαν, παρουσιάζονται για την κάθε σύνθεση χωριστά σε γραφήματα που απεικονίζουν την ορυκτολογική εξέλιξη των συνθέσεων σε συνάρτηση με το χρόνο ενυδάτωσης. Λόγω του ότι τα ακτινοδιαγράμματα που αντιστοιχούν σε διαφορετική ηλικία ενυδάτωσης, απεικονίζονται για λόγους σύγκρισης σε ένα σύστημα αξόνων, δεν παρουσιάζονται οι εντάσεις των κορυφογραμμών στον κατακόρυφο άξονα.

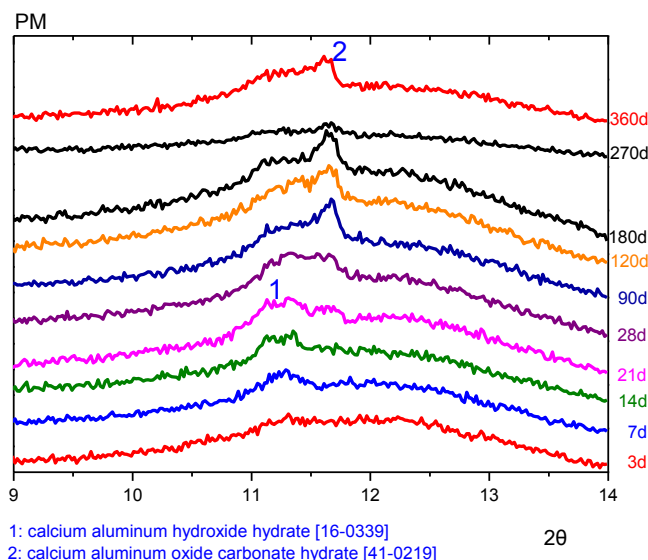
- Σύνθεση PM

Στα ακτινοδιαγράμματα που περιγράφουν την ορυκτολογική εξέλιξη της σύνθεσης PM σε συνάρτηση με το χρόνο ενυδάτωσης (Σχήμα III.27) παρατηρείται ότι οι κορυφές που αποδίδονται στον πορτλανδίτη (Ca(OH)_2) μειώνονται όσο προχωρεί η ενυδάτωση. Αυτό οφείλεται στην αντίδρασή του με τα αργιλοπυριτικά συστατικά της ποζολάνης (Σχήμα III.29) προς σχηματισμό των ένυδρων αργιλικών (CAH) και πυριτικών (CSH) αλάτων του ασβεστίου. Τα CAH εμφανίζονται σε δύο μορφές χαμηλής κρυσταλλικότητας (Σχήμα III.28) αρχικά εμφανίζεται η λιγότερο κρυσταλλική φάση CAH (1: calcium aluminum

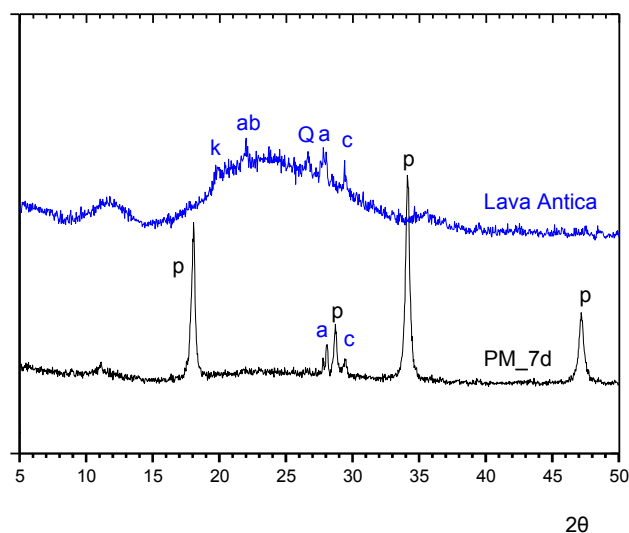
hydroxide hydrate) και στη συνέχεια η περισσότερο κρυσταλλική φάση CAH (2: calcium aluminum oxide carbonate hydrate), η οποία θα μπορούσε να σχετίζεται με μερική ενανθράκωση της προηγούμενης φάσης CAH. Η κορυφή στις $29,3^\circ$ 2θ, που αποδίδεται κυρίως στον ασβεστίτη αλλά και στην χαμηλής κρυσταλλικότητας ορυκτή φάση του CSH tobermorite ($5\text{CaO} \cdot 6\text{SiO}_2 \cdot 2.5\text{H}_2\text{O}$), έχει αυξητική πορεία όσο αυξάνεται ο χρόνος ενυδάτωσης. Οι σημαντικά χαμηλής έντασης κορυφές στις $30,2^\circ$ και 50° 2θ αποδίδονται επίσης στο CSH. Στις 360 ημέρες ενυδάτωσης παρατηρείται ότι, αν και χαμηλότερης έντασης, οι κορυφές του πορτλανδίτη εξακολουθούν να εμφανίζονται. Αυτό δείχνει είτε ότι η αντίδραση ενυδάτωσης δεν έχει περατωθεί, είτε ότι η ποσότητα του πορτλανδίτη ήταν σε περίσσεια σχετικά με αυτή που μπορούσε να αντιδράσει με τα AS της ποζολάνης. Ορυκτολογικές φάσεις όπως του ανορθίτη και του ασβεστίτη είναι υπολειμματικές φάσεις που υπάρχουν στην ποζολάνη και εμφανίζονται και στη σύνθεση ασβέστη-ποζολάνης (Σχήμα III.29).



Σχήμα III.27: Τα ακτινοδιαγράμματα της σύνθεσης PM σε ηλικίες 3, 7, 14, 21, 90, 120, 180, 270 και 360 ημερών. Όπου p: πορτλανδίτης ($\text{Ca}(\text{OH})_2$), CAH: ένυδρο αργιλικό άλας του ασβεστίου (1: calcium aluminum hydroxide hydrate [16-0339] και 2: calcium aluminum oxide carbonate hydrate [41-0219]), CSH: ένυδρο πυριτικό άλας του ασβεστίου (tobermorite: $5\text{CaO} \cdot 6\text{SiO}_2 \cdot 2.5\text{H}_2\text{O}$ [10-0374]), C: ασβεστίτης (CaCO_3).



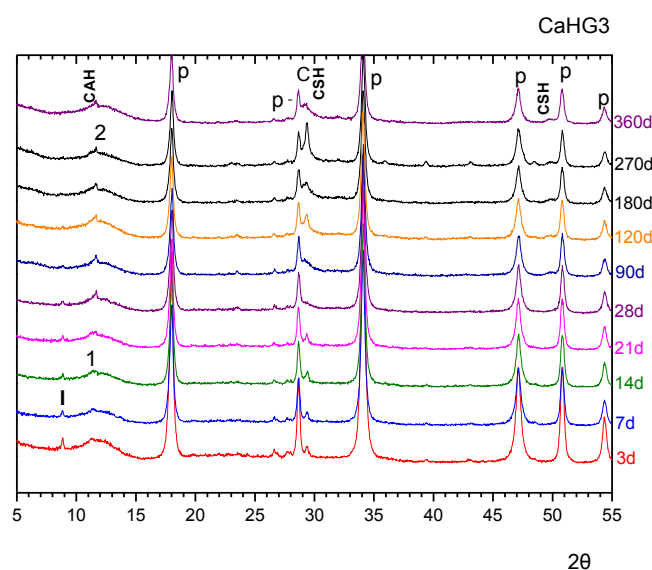
Σχήμα III.28: Περιοχή ακτινοδιαγραμμάτων σύνθεσης PM μεταξύ 9° και 14° 2θ , όπου εμφανίζονται οι δύο διαφορετικές μορφές CAH.



Σχήμα III.29: Σύγκριση ακτινοδιαγραμμάτων ποζολάνης «Lava Antica» (που περιέχεται στην σύνθεση PM) και σύνθεσης PM σε ηλικία ενυδάτωσης 7 ημερών. Στη σύνθεση PM ορυκτολογικά επικρατεί ο πορτλανδίτης. Οι υπόλοιπες ορυκτές φάσεις (a και c) οφείλονται στην ύπαρξη της ποζολάνης στο συνδετικό υλικό. Όπου a: ανορθίτης ($\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$), c: ασβεσίτης (CaCO_3), Q: χαλαζίας (SiO_2) k: καολινίτης ($\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$), ab: αλβίτης ($\text{NaAlSi}_3\text{O}_8$) και p: πορτλανδίτης ($\text{Ca}(\text{OH})_2$).

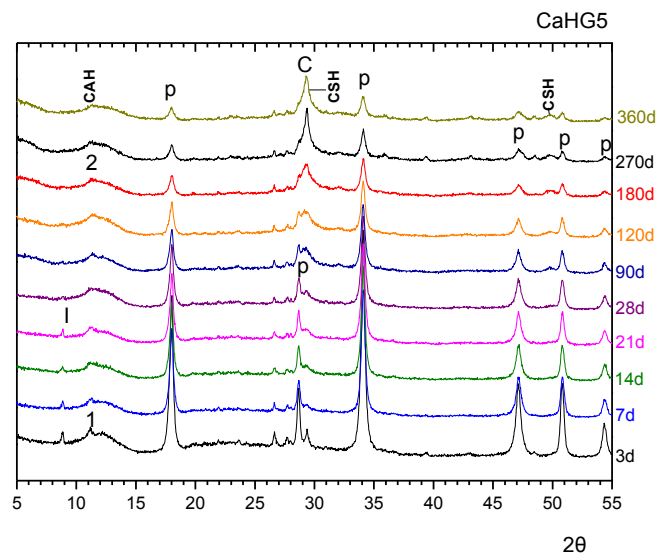
- Σύνθεση CaHG3

Η ορυκτολογική εξέλιξη της σύνθεσης CaHG3, σε συνάρτηση με το χρόνο ενυδάτωσης, (Σχήμα III.30) εμφανίζει παρόμοια συμπεριφορά με τη σύνθεση PM. Κι εδώ παρατηρείται μείωση στις κορυφές που αποδίδονται στον πορτλανδίτη ($\text{Ca}(\text{OH})_2$) όσο προχωρεί η ενυδάτωση, με παράλληλη αύξηση στις κορυφές του ασβεστίτη και CSH. Τα CAH εμφανίζονται επίσης σε δύο μορφές χαμηλής κρυσταλλικότητας (1: calcium aluminum hydroxide hydrate και 2: calcium aluminum oxide carbonate hydrate). CSH επίσης ανιχνεύεται στις $50^\circ 2\theta$ (πολύ μικρής έντασης κορυφή. Και στη σύνθεση CaHG3 παρατηρείται ότι στις 360 ημέρες ενυδάτωσης οι κορυφές του πορτλανδίτη εξακολουθούν να εμφανίζονται, που δείχνει είτε μη-περάτωση της αντίδρασης ενυδάτωσης, είτε περίσσεια του πορτλανδίτη σχετικά με αυτή που μπορούσε να καταναλωθεί στην ποζολανική αντίδραση. Επίσης, συγκριτικά με την σύνθεση PM, παρατηρείται ότι η ένταση των κορυφών που αποδίδονται στο CSH, μετά από 1 έτος ενυδάτωσης εμφανίζεται ελαφρώς πιο ασθενής.



Σχήμα III.30: Τα ακτινοδιαγράμματα της σύνθεσης CaHG3 σε ηλικίες 3, 7, 14, 21, 90, 120, 180, 270 και 360 ημερών. Όπου p: πορτλανδίτης ($\text{Ca}(\text{OH})_2$), CAH: ένυδρο αργιλικό άλας του ασβεστίου (1: calcium aluminum hydroxide hydrate [16-0339] και 2: calcium aluminum oxide carbonate hydrate [41-0219]), CSH: ένυδρο πυριτικό άλας του ασβεστίου (tobermorite: $5\text{CaO} \cdot 6\text{SiO}_2 \cdot 2.5\text{H}_2\text{O}$ [10-0374]), C: ασβεστίτης (CaCO_3), I: ιλλίτης.

- Σύνθεση CaHG5

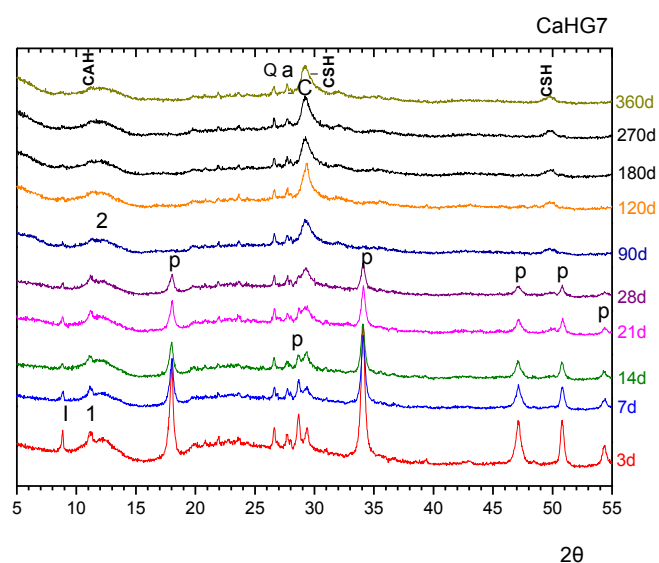


Σχήμα III.31: Τα ακτινοδιαγράμματα της σύνθεσης CaHG5 σε ηλικίες 3, 7, 14, 21, 90, 120, 180, 270 και 360 ημερών. Όπου p: πορτλανδίτης ($\text{Ca}(\text{OH})_2$), CAH: ένυδρο αργιλικό άλας του ασβεστίου (1: calcium aluminum hydroxide hydrate [16-0339] και 2: calcium aluminum oxide carbonate hydrate [41-0219]), CSH: ένυδρο πυριτικό άλας του ασβεστίου (tobermorite: $5\text{CaO} \cdot 6\text{SiO}_2 \cdot 2.5\text{H}_2\text{O}$ [10-0374]), C: ασβεστίτης (CaCO_3), I: ιλλίτης.

Η σύνθεση CaHG5 (Σχήμα III.31) παρουσιάζει παρόμοια ορυκτολογική εξέλιξη με τη σύνθεση CaHG3, ως προς την εμφάνιση των κορυφών που αντιστοιχούν στα $\text{Ca}(\text{OH})_2$, CAH και CSH. Στη σύνθεση CaHG5, ωστόσο, τόσο η μείωση στις κορυφές που αποδίδονται στον πορτλανδίτη ($\text{Ca}(\text{OH})_2$), όσο και η παράλληλη αύξηση των κορυφών του CSH, συμβαίνουν με μεγαλύτερο ρυθμό απ' ό,τι στη σύνθεση CaHG3. Αποτέλεσμα αυτής της δραστηρότερης μείωσης του πορτλανδίτη, συγκριτικά με την CaHG3, είναι ότι μετά από 360 ημέρες ενυδάτωσης, οι κορυφές του πορτλανδίτη, αν και εξακολουθούν να εμφανίζονται, έχουν σημαντικά χαμηλότερη ένταση από την ένταση που παρουσιάζουν οι κορυφές του πορτλανδίτη την ίδια χρονική στιγμή, τόσο στη σύνθεση PM όσο και στη σύνθεση CaHG3. Επιπλέον, οι κορυφές του CSH, στη σύνθεση CaHG5, στις 360 ημέρες ενυδάτωσης, παρουσιάζουν μεγαλύτερη ένταση από τις αντίστοιχες κορυφές στις συνθέσεις PM και CaHG3. Η αναλογία των εντάσεων των κορυφών πορτλανδίτη και CSH, δείχνει ότι η ποζολανική αντίδραση προχωρεί με πιο γρήγορο ρυθμό στη σύνθεση

CaHG5, απ' ότι στην CaHG3 και στην PM, συμπεραίνοντας ότι η μεγαλύτερη συγκέντρωση ποζολάνης της CaHG5 (από την CaHG3) και η πιο λεπτόκοκκη ποζολάνη (HG) της σύνθεσης CaHG5 (από την ποζολάνη LA της σύνθεσης PM) ευνοούν την αύξηση της ταχύτητας της ποζολανικής αντίδρασης, με γρηγορότερη κατανάλωση πορτλανδίτη προς σχηματισμό των ενυδατωμένων φάσεων CAH και CSH.

- Σύνθεση CaHG7

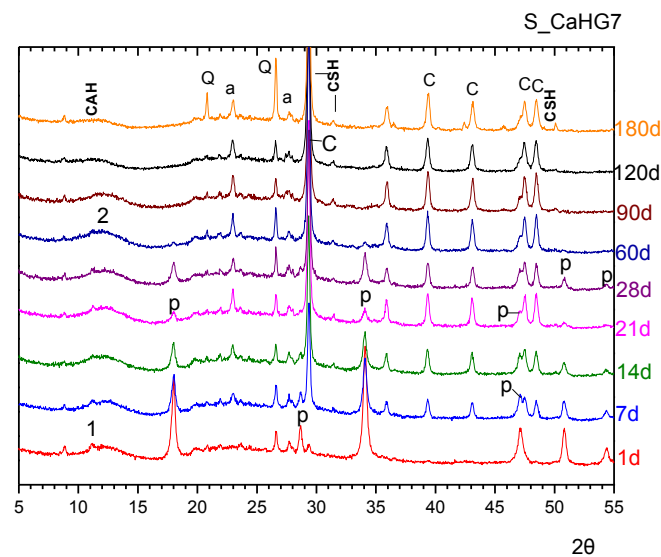


Σχήμα III.32: Τα ακτινοδιαγράμματα της σύνθεσης CaHG7 σε ηλικίες 3, 7, 14, 21, 90, 120, 180, 270 και 360 ημερών. Όπου p: πορτλανδίτης ($\text{Ca}(\text{OH})_2$), a: ανορθίτης ($\text{CaAlSi}_3\text{O}_3$), Q: χαλαζίας (SiO_2), CAH: ένυδρο αργιλικό άλας του ασβεστίου (1: calcium aluminum hydroxide hydrate [16-0339] και 2: calcium aluminum oxide carbonate hydrate [41-0219]), CSH: ένυδρο πυριτικό άλας του ασβεστίου (tobermorite: $5\text{CaO} \cdot 6\text{SiO}_2 \cdot 2.5\text{H}_2\text{O}$ [10-0374]), C: ασβεστίτης (CaCO_3), I: ιλλίτης.

Στη σύνθεση CaHG7 οι κορυφές που αποδίδονται στον πορτλανδίτη εμφανίζονται σημαντικά πιο ασθενείς συγκριτικά με τις άλλες συνθέσεις. Από τις 90 ημέρες ενυδάτωσης και μετά παύουν να εμφανίζονται, που σημαίνει ότι σε αυτή την ηλικία ενυδάτωσης, έχει ήδη δεσμευτεί όλη η ποσότητα $\text{Ca}(\text{OH})_2$ από τα αργιλοπυριτικά συστατικά της ποζολάνης και τα προϊόντα ενυδάτωσης CAH και CSH επικρατούν. Οι

ορυκτολογικές φάσεις του χαλαζία και του ανορθίτη εμφανίζονται σαν υπολειμματικές της ποζολάνης. Το γεγονός ότι οι κορυφές αυτές εμφανίζονται με την ίδια σχεδόν ένταση, ακόμη και στις 360 ημέρες ενυδάτωσης, δείχνει ότι στην σύνθεση CaHG7 η ποζολάνη που απαιτείται για την ποζολανική αντίδραση βρίσκεται σε περίσσεια. Από την ανάπτυξη των κορυφών που αποδίδονται στα αντιδρώντα και τα προϊόντα συστατικά της ποζολανικής αντίδρασης, στη σύνθεση CaHG7, εξάγεται το συμπέρασμα ότι η αύξηση της συγκέντρωσης ποζολάνης στο κλάσμα του συνδετικού υλικού, αυξάνει κατά πολύ την ταχύτητα της αντίδρασης. Έτσι, ενώ π.χ. στην σύνθεση CaHG5 η ποζολανική αντίδραση δεν έχει περατωθεί ούτε στις 360 ημέρες ενυδάτωσης, στη σύνθεση CaHG7 (που περιέχει κατά 20% κ.β. περισσότερη ποζολάνη HG, στο κλάσμα του συνδετικού υλικού, από την σύνθεση CaHG5) η ποζολανική αντίδραση έχει ολοκληρωθεί στις 90 ημέρες ενυδάτωσης.

- Σύνθεση S-CaHG7



Σχήμα III.33: Τα ακτινοδιαγράμματα της σύνθεσης S-CaHG7 σε ηλικίες 3, 7, 14, 21, 90, 120 και 180 ημερών. Όπου p: πορτλανδίτης ($\text{Ca}(\text{OH})_2$), a: ανορθίτης ($\text{CaAlSi}_3\text{O}_8$), c: ασβεστίτης (CaCO_3), Q: χαλαζίας (SiO_2), CAH: ένυδρο αργιλικό άλας του ασβεστίου (1: calcium aluminum hydroxide hydrate [16-0339] και 2: calcium aluminum oxide carbonate hydrate [41-0219]), CSH: ένυδρο πυριτικό άλας του ασβεστίου (tobermorite: $5\text{CaO} \cdot 6\text{SiO}_2 \cdot 2.5\text{H}_2\text{O}$ [10-0374]), l: ιλλίτης.

Τα ακτινοδιαγράμματα της σύνθεσης S-CaHG7 (Σχήμα III.33) παρουσιάζουν ομοιότητες και διαφορές με αυτά που απεικονίζουν την ορυκτολογική εξέλιξη της σύνθεσης CaHG7 (Σχήμα III.32), σε συνάρτηση με το χρόνο ενυδάτωσης. Η διαφορά της S-CaHG7 από την CaHG7, όσον αφορά τη σύστασή τους, είναι ότι η πρώτη περιέχει αδρανή συστατικά (σε αναλογία κονίας/αδρανών συστατικών = 1/3), σε αντίθεση με την CaHG7 (που δεν περιέχει), ενώ έχουν ίδια σύσταση κονίας και αναλογία νερού / κονίας.

Τα ακτινοδιαγράμματα της σύνθεσης S-CaHG7 (Σχήμα III.33) εμφανίζουν κορυφές που αποδίδονται στον πορτλανδίτη, στον ασβεσίτη, στα προϊόντα ενυδάτωσης CSH και CAH, στον χαλαζία και στον ανορθίτη. Ομοίως με την σύνθεση CaHG7, όσο προχωρεί η ενυδάτωση, η ένταση των κορυφών του πορτλανδίτη έχει μία φθίνουσα πορεία, ενώ η ένταση του κορυφών του CSH έχει μία αύξουσα πορεία. Στις 60 ημέρες χρόνου ενυδάτωσης παρατηρείται απουσία κορυφών πορτλανδίτη και επικράτηση των CAH και CSH, που οδηγεί στο συμπέρασμα ότι η ποζολανική αντίδραση έχει ήδη ολοκληρωθεί στις 60 ημέρες ενυδάτωσης. Επίσης, οι ορυκτολογικές φάσεις του χαλαζία και του ανορθίτη εμφανίζονται σαν υπολειμματικές της ποζολάνης. Εκτός των παραπάνω ορυκτολογικών φάσεων, στα ακτινοδιαγράμματα της σύνθεσης S-CaHG7 (σε αντίθεση με την CaHG7) παρατηρείται πιο έντονα η παρουσία ασβεσίτη, ήδη από τις 7 ημέρες ενυδάτωσης, η οποία έχει αύξουσα πορεία. Η εντονότερη παρουσία του ασβεσίτη (CaCO_3) δείχνει ότι μέρος του Ca(OH)_2 που δεν αντέδρασε με την ποζολάνη υπέστη ενανθράκωση (αντίδραση III.1).



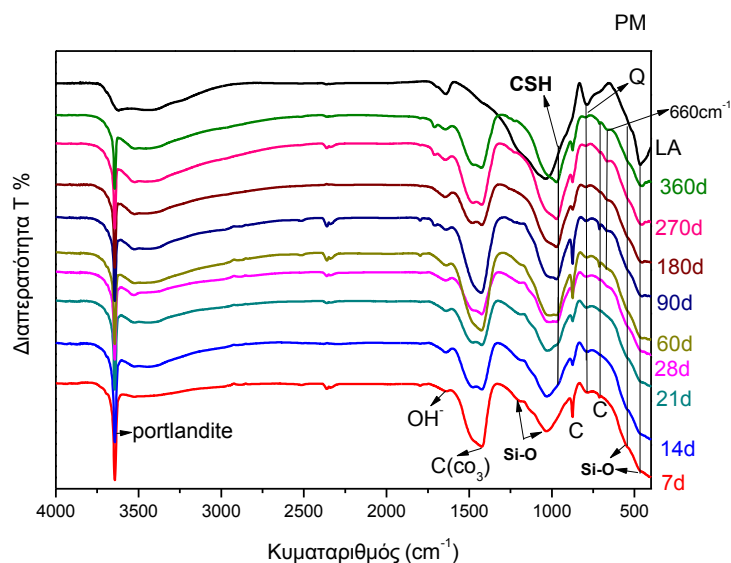
Η αντίδραση ενανθράκωσης λειτούργησε ανταγωνιστικά με την ποζολανική αντίδραση, στην περίπτωση της σύνθεσης S-CaHG7, όσον αφορά στην απόδοσή τους, όπως φαίνεται από την παρουσία των προϊόντων τους. Καθοριστικό ρόλο για την αύξηση της απόδοσης της αντίδρασης ενανθράκωσης έπαιξε πιθανότατα η αλλαγή του πορώδους στη σύνθεση S-CaHG7, που προέκυψε με την προσθήκη αδρανών συστατικών, δεδομένου ότι το πορώδες είναι ένας από τους παράγοντες που επηρεάζουν την απόδοση των δύο αντιδράσεων [Černý et al., 2006].

Συγκρίνοντας τα ορυκτολογικά αποτελέσματα των S-CaHG7 και CaHG7, θα μπορούσε να εξαχθεί το συμπέρασμα ότι η προσθήκη αδρανών συστατικών δεν άλλαξε τον ρυθμό της ποζολανικής αντίδρασης, αλλά ευνόησε την αντίδραση ενανθράκωσης προς σχηματισμό ασβεσίτη.

III.4.2. Φασματοσκοπία Υπερύθρου Ακτινοβολίας με Μετασχηματισμό Fourier (FT-IR)

- Σύνθεση PM

Στο Σχήμα III.34 παρατίθενται τα FT-IR φάσματα δειγμάτων της σύνθεσης PM σε ηλικίες ενυδάτωσης 7, 14, 21, 28, 60, 90, 180, 270 και 360 ημερών, καθώς και του ποζολανικού υλικού Lava Antica (LA). Η μεγάλη ευαισθησία που χαρακτηρίζει την φασματοσκοπία υπερύθρου οδηγεί στην εξαγωγή σημαντικών πληροφοριών σχετικά με την δομή των προϊόντων ενυδάτωσης, κατά την εξέλιξη της ενυδάτωσης. Μέσω της απορρόφησης υπερύθρου καθίσταται δυνατός ο προσδιορισμός των μοριακών δομών αργίλο-πυριτικών υλικών που, λόγω της χαμηλής κρυσταλλικότητάς τους, ταυτοποιούνται με δυσκολία με XRD.



Σχήμα III.34: FT-IR φάσματα της σύνθεσης PM σε ηλικίες ενυδάτωσης 7, 14, 21, 28, 60, 90, 180, 270 και 360 ημερών και της ποζολάνης «Lava Antica» (LA)

Η έντονη κορυφή απορρόφησης στα $\sim 3645 \text{ cm}^{-1}$, σε όλα τα φάσματα της σύνθεσης PM, αποδίδεται στην παρουσία πορτλανδίτη ($\text{Ca}(\text{OH})_2$) [Miller et al., 2010], η οποία όμως απουσιάζει από το φάσμα της ποζολάνης. Παρατηρείται ότι με την αύξηση του χρόνου

ενυδάτωσης μειώνεται η ένταση της κορυφής. Η λιγότερο έντονη κορυφή απορρόφησης στα $\sim 1630\text{ cm}^{-1}$ αποδίδεται στην ύπαρξη δεσμού —OH , που βρίσκεται είτε σε πυριτικές ενώσεις, είτε σε μόρια νερού [Sierra et al., 2010], είτε σε ενυδατωμένες αργιλοπυριτικές ενώσεις [Silva et al. 2005]. Η ύπαρξη ωστόσο της κορυφής αυτής και στο φάσμα της ποζολάνης, οδηγεί στο συμπέρασμα ότι η απορρόφηση αυτή σχετίζεται με την ύπαρξη ιλλίτη στην σύσταση της ποζολάνης, δεδομένου ότι ο ιλλίτης εμφανίζει κορυφή απορρόφησης σε αυτό το μήκος κύματος [Budak et al., 2008].

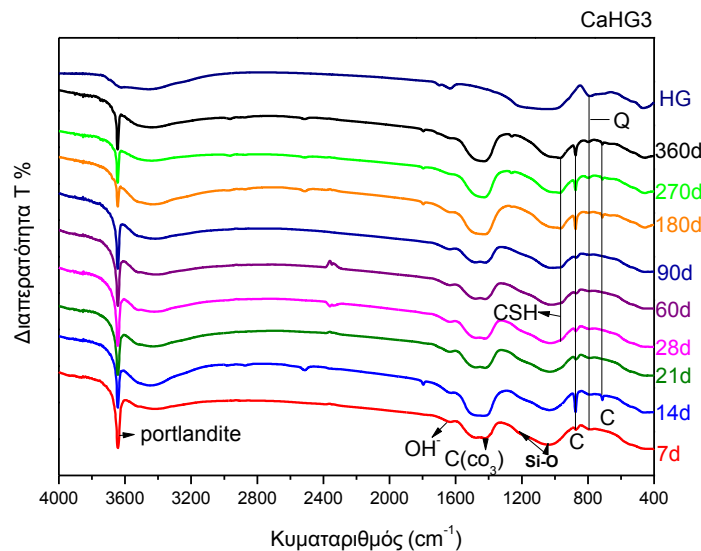
Οι κορυφές στις περιοχές των $\sim 1430\text{ cm}^{-1}$, $\sim 875\text{ cm}^{-1}$ και $\sim 720\text{ cm}^{-1}$ αποδίδονται στην ύπαρξη ανθρακικών ομάδων (—CO_3^{2-}). Κατά την εξέλιξη της ενυδάτωσης παρατηρείται ότι η ταινία του φάσματος στα $\sim 1430\text{--}1480\text{ cm}^{-1}$ γίνεται όλο και ευρύτερη, ενώ εμφανίζει μια διάσπαση / σχάση στη μέση. Αυτό είναι χαρακτηριστικό των ανθρακικών που συμμετέχουν σε ένυδρες ενώσεις [Derrick et al., 1999], κάτι που οδηγεί στο συμπέρασμα ότι τα ανθρακικά στα $\sim 1430\text{--}1480\text{ cm}^{-1}$ σχετίζονται με ενανθρακωμένες ένυδρες αργιλοπυριτικές φάσεις. Αντίθετα οι κορυφές στα $\sim 875\text{ cm}^{-1}$ και $\sim 720\text{ cm}^{-1}$ (πολύ ασθενής απορρόφηση), που είναι στενές και οξείες αποδίδονται σε ανθρακικά άνυδρων ενώσεων [Derrick et al., 1999], που στην περίπτωση αυτή θα ήταν ο ασβεστίτης (C=CaCO_3). Εδώ θα πρέπει να σημειωθεί ότι το FT-IR είναι πολύ πιο ευαίσθητο στην ανίχνευση ανθρακικών από το XRD [Miller et al., 2010].

Οι περιοχές απορρόφησης μεταξύ $\sim 1250\text{ cm}^{-1}$ και $\sim 450\text{ cm}^{-1}$ αποδίδονται σε κορυφές που σχετίζονται με μεταβολές που λαμβάνουν χώρα στη μοριακή δομή της ασβεστο-ποζολανικής σύνθεσης κατά την ενυδάτωσή της. Στα $\sim 1045\text{ cm}^{-1}$ και $\sim 1200\text{ cm}^{-1}$ εμφανίζονται οι χαρακτηριστικές κορυφές που αποδίδονται στην ύπαρξη άμορφου Si-O-Si (ή και Si-O-Al) στο κλάσμα της ποζολάνης και οφείλονται σε ασσύμετρες δονήσεις τάσης των δεσμών Si-O ή Al-O. Οι κορυφές αυτές εμφανίζονται τόσο στα φάσματα των δειγμάτων της σύνθεσης (όπου γίνονται πιο ασθενείς όσο προχωρεί η ενυδάτωση) όσο και στο φάσμα της ποζολάνης. Η εμφάνιση των δύο αυτών κορυφών στις 360 ημέρες ενυδάτωσης, σε συνδυασμό με την εμφάνιση της κορυφής που αποδίδεται στον πορτλανδίτη, δείχνουν ότι τα αντιδρώντα της ποζολανικής αντίδρασης δεν έχουν καταναλωθεί και συνεπώς η αντίδραση δεν έχει περατωθεί και είναι σε εξέλιξη. Στα $\sim 790\text{ cm}^{-1}$ αποδίδεται η ύπαρξη κρυσταλλικού Si-O-Si, χαρακτηριστικού του χαλαζία (Q) [Derrick et al., 1999], που υπάρχει στο κλάσμα της ποζολάνης και εμφανίζεται τόσο στα φάσματα των διαφόρων χρόνων ενυδάτωσης της σύνθεσης όσο και στο φάσμα της ποζολάνης. Παρατηρείται ότι η κορυφή που αποδίδεται στο χαλαζία δεν παρουσιάζει ουσιαστική μεταβολή στην έντασή της, κατά την αύξηση του χρόνου ενυδάτωσης (ο

υψηλός βαθμός κρυσταλλικότητας του χαλαζία αποτρέπει διάσπαση και συμμετοχή του σε αντίδραση σχηματισμού αργιλοπυριτικής ενυδατωμένης φάσης). Η κορυφή στα $\sim 970 \text{ cm}^{-1}$ είναι χαρακτηριστική του CSH gel και οφείλεται σε δονήσεις τάσης του δεσμού Si-O [Miller et al., 2010], [Sierra et al., 2010], [Suzuki and Sinn, 1993], [Yu et al., 1999]. Παρατηρείται ότι η κορυφή αυτή εμφανίζεται πιο έντονα μετά τις 21 ημέρες ενυδάτωσης και η έντασή της αυξάνεται με την αύξηση του χρόνου ενυδάτωσης. Η πιο ασθενής κορυφή στα $\sim 660 \text{ cm}^{-1}$, που αποδίδεται σε άμορφο Si-O-Si και οφείλεται δονήσεις κάμψης, εμφανίζεται στις 60 ημέρες ενυδάτωσης και σχετίζεται με την ανάπτυξη του CSH gel [Sierra et al., 2010], [Suzuki and Sinn, 1993], [Yu et al., 1999]. Οι απορροφήσεις στα $\sim 540 \text{ cm}^{-1}$ και $\sim 465 \text{ cm}^{-1}$ οφείλονται σε δονήσεις κάμψης δεσμών Si-O ή / και Al-O που βρίσκονται σε αργιλοπυριτικά υλικά [Yu et al., 1999], [Ζαχαράκη, 2009].

- Σύνθεση CaHG3

Στο Σχήμα III.35 παρατίθενται τα FT-IR φάσματα δειγμάτων της σύνθεσης CaHG3 σε ηλικίες ενυδάτωσης 7, 14, 21, 28, 60, 90, 180, 270 και 360 ημερών, καθώς και του ποζολανικού υλικού Ηφαιστειακή Γαία (HG).



Σχήμα III.35: FT-IR φάσματα της σύνθεσης CaHG3 σε ηλικίες ενυδάτωσης 7, 14, 21, 28, 60, 90, 180, 270 και 360 ημερών και της ποζολάνης «Ηφαιστειακή Γαία» (HG).

Ομοίως με τα FT-IR φάσματα της σύνθεσης PM (Σχήμα III.34), η έντονη κορυφή απορρόφησης στα $\sim 3645 \text{ cm}^{-1}$, που αποδίδεται στον πορτλανδίτη (Ca(OH)_2) [Miller et al., 2010], είναι εμφανής στα φάσματα των διαφόρων ηλικιών ενυδάτωσης της σύνθεσης CaHG3 , ενώ απουσιάζει από το φάσμα της ποζολάνης. Η ένταση της κορυφής αυτής ($\sim 3645 \text{ cm}^{-1}$) δεν μεταβάλλεται σημαντικά με την αύξηση του χρόνου ενυδάτωσης, κάτι που οδηγεί στο συμπέρασμα ότι ακόμη και σε χρόνο ενυδάτωσης 360 ημερών, δεν έχει καταναλωθεί όλο το Ca(OH)_2 στην ποζολανική αντίδραση.

Επίσης είναι εμφανής η κορυφή απορρόφησης του δεσμού —OH , στα $\sim 1630 \text{ cm}^{-1}$, τόσο στα φάσματα της σύνθεσης όσο και στο φάσμα της ποζολάνης. Ως εκ τούτου αποδίδεται στην παρουσία ορυκτής φάσης στη σύσταση της ποζολάνης που έχει δεσμευμένο —OH , πιθανότατα ιλλίτη, που απορροφά στα $\sim 1630 \text{ cm}^{-1}$ [Budak et al., 2008].

Η ευρεία κορυφή απορρόφησης στα $\sim 1420\text{--}1500 \text{ cm}^{-1}$, με την διάσπαση / σχάση στη μέση από την αρχή της ενυδάτωσης, αποδίδεται σε ανθρακικές ρίζες (—CO_3^{2-}) που συμμετέχουν σε ένυδρες ενώσεις [Derrick et al., 1999], πιθανόν σε ενανθρακωμένες ένυδρες αργιλοπυριτικές φάσεις, εμφανίζεται από την 7^η ημέρα ενυδάτωσης. Οι επίσης χαρακτηριστικές οξείες κορυφές απορρόφησης στα $\sim 875 \text{ cm}^{-1}$ (περισσότερο έντονη) και $\sim 720 \text{ cm}^{-1}$ (ασθενέστερη) των ανθρακικών ομάδων (—CO_3^{2-}) αποδίδονται στην ύπαρξη ασβεστίτη (C=CaCO_3) [Derrick et al., 1999], [Branda et al., 2001], [Lanas et al., 2005], [Maravelaki-Kalaitzaki et al., 2005].

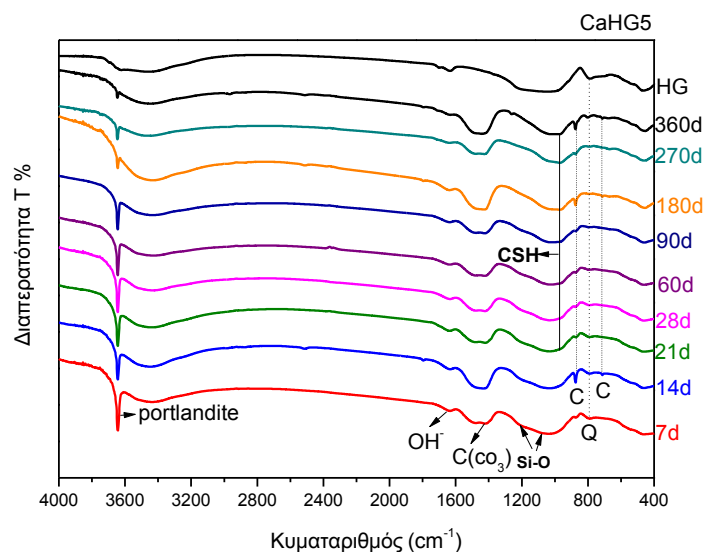
Οι κορυφές απορρόφησης στα $\sim 1045 \text{ cm}^{-1}$ και $\sim 1200 \text{ cm}^{-1}$, που είναι χαρακτηριστικές κορυφές που αποδίδονται στην ύπαρξη άμορφου Si-O-Si (ή και Si-O-Al) στο κλάσμα της ποζολάνης και οφείλονται σε ασύμμετρες δονήσεις τάσης των δεσμών Si-O ή Al-O , εμφανίζονται τόσο στα φάσματα των δειγμάτων της σύνθεσης (όπου γίνονται πιο ασθενείς όσο προχωρεί η ενυδάτωση) όσο και στο φάσμα της ποζολάνης. Η εμφάνιση των δύο αυτών κορυφών στις 360 ημέρες ενυδάτωσης, σε συνδυασμό με την εμφάνιση της κορυφής που αποδίδεται στον πορτλανδίτη, δείχνουν ότι τα αντιδρώντα της ποζολανικής αντίδρασης δεν έχουν καταναλωθεί και συνεπώς η αντίδραση δεν έχει περατωθεί και είναι σε εξέλιξη.

Στα $\sim 790 \text{ cm}^{-1}$ εμφανίζεται τόσο στα φάσματα της σύνθεσης όσο και στο φάσμα της ποζολάνης η χαρακτηριστική κορυφή κρυσταλλικού Si-O-Si , που αποδίδεται στο χαλαζία (Q) [Derrick et al., 1999]. Η χαρακτηριστική κορυφή του CSH gel στα $\sim 970 \text{ cm}^{-1}$ ([Miller et al., 2010], [Sierra et al., 2010], [Suzuki and Sinn, 1993], [Yu et al., 1999]) παρατηρείται ότι

εμφανίζεται στις 28 ημέρες ενυδάτωσης και η έντασή της παρουσιάζει μία σταδιακή (αν και μικρή) αύξηση με την αύξηση του χρόνου ενυδάτωσης. Η κορυφή στα $\sim 465\text{ cm}^{-1}$ σχετίζεται με την ύπαρξη δεσμών Si-O και / ή Al-O σε αργιλοπυριτικά υλικά ([Yu et al., 1999], [Ζαχαράκη, 2009]), και βρίσκεται τόσο στο φάσμα της ποζολάνης όσο και στα φάσματα της σύνθεσης (με αμετάβλητη την ένταση με την αύξηση του χρόνου ενυδάτωσης).

- Σύνθεση CaHG5

Στο Σχήμα III.36 παρατίθενται τα FT-IR φάσματα δειγμάτων της σύνθεσης CaHG5 σε ηλικίες ενυδάτωσης 7, 14, 21, 28, 60, 90, 180, 270 και 360 ημερών, καθώς και του ποζολανικού υλικού Ηφαιστειακή Γαία (HG).



Σχήμα III.36: FT-IR φάσματα της σύνθεσης CaHG5 σε ηλικίες ενυδάτωσης 7, 14, 21, 28, 60, 90, 180, 270 και 360 ημερών και της ποζολάνης «Ηφαιστειακή Γαία» (HG).

Συγκρίνοντας τα φάσματα FT-IR της σύνθεσης CaHG5 με αυτά της CaHG3 είναι εμφανές ότι εμφανίζονται οι ίδιες κορυφές απορρόφησης, με κάποιες διαφορές ως προς τις μεταβολές της έντασης των κορυφών. Παρατηρείται ότι η ένταση της κορυφής στα $\sim 3645\text{ cm}^{-1}$ που αποδίδεται στον πορτλανδίτη, στη σύνθεση CaHG5, έχει μεγαλύτερο ρυθμό μείωσης σε συνάρτηση με τον χρόνο ενυδάτωσης, με αποτέλεσμα στις 360 ημέρες ενυδάτωσης να έχει μειωθεί σημαντικά η ένταση της κορυφής αυτής, κάτι που οδηγεί στο

συμπέρασμα ότι έχει καταναλωθεί σημαντική ποσότητα πορτλανδίτη και έχει προχωρήσει η ποζολανική αντίδραση. Παράλληλα, στις 360 ημέρες ενυδάτωσης της σύνθεσης CaHG5 παρατηρείται ότι οι εντάσεις των χαρακτηριστικών κορυφών απορρόφησης άμορφου Si-O-Si (ή και Si-O-Al) στα $\sim 1045\text{ cm}^{-1}$ και $\sim 1200\text{ cm}^{-1}$, εμφανίζονται αισθητά μειωμένες. Η σημαντική μείωση των κορυφών απορρόφησης που αντιστοιχούν στην ύπαρξη πορτλανδίτη και άμορφων Si-O-Si (ή και Si-O-Al) (που περιέχονται στο κλάσμα της ποζολάνης), δείχνουν ότι τα αντιδρώντα της ποζολανικής αντίδρασης έχουν καταναλωθεί σε μεγάλο βαθμό. Συνεπώς στη σύνθεση CaHG5 η ποζολανική αντίδραση προχωρεί με μεγαλύτερη ταχύτητα από ότι στη σύνθεση CaHG3.

Δεδομένου ότι η μοναδική διαφορά ανάμεσα στις δύο συνθέσεις έγκειται στην κατά βάρος αναλογία συμμετοχής της ποζολάνης και του Ca(OH)_2 στη σύσταση του συνδετικού υλικού, όπου στη σύνθεση CaHG5 συμμετέχει μεγαλύτερο ποσοστό ποζολάνης και μικρότερο ποσοστό Ca(OH)_2 (50% ποζολάνη – 50% Ca(OH)_2) σε σχέση με την σύνθεση CaHG3 (30% ποζολάνη – 70% Ca(OH)_2), εξάγεται το συμπέρασμα ότι η αύξηση της ποζολάνης και μείωση του Ca(OH)_2 ευνοούν την αύξηση της ταχύτητας της ποζολανικής αντίδρασης.

Το παραπάνω συμπέρασμα εξηγεί και την εμφάνιση της κορυφής του CSH gel στα $\sim 970\text{ cm}^{-1}$ σε μικρότερο χρόνο ενυδάτωσης (στις 21 ημέρες) συγκριτικά με την εμφάνιση της αντίστοιχης κορυφής στη σύνθεση CaHG3 (στις 28 ημέρες ενυδάτωσης).

Επιπλέον, συγκριτικά με την σύνθεση CaHG3, στην σύνθεση CaHG5 οι κορυφές στα $\sim 875\text{ cm}^{-1}$ και $\sim 720\text{ cm}^{-1}$ που αποδίδονται στην ύπαρξη ασβεστίτη ($\text{C}=\text{CaCO}_3$) εμφανίζονται πιο εξασθενημένες.

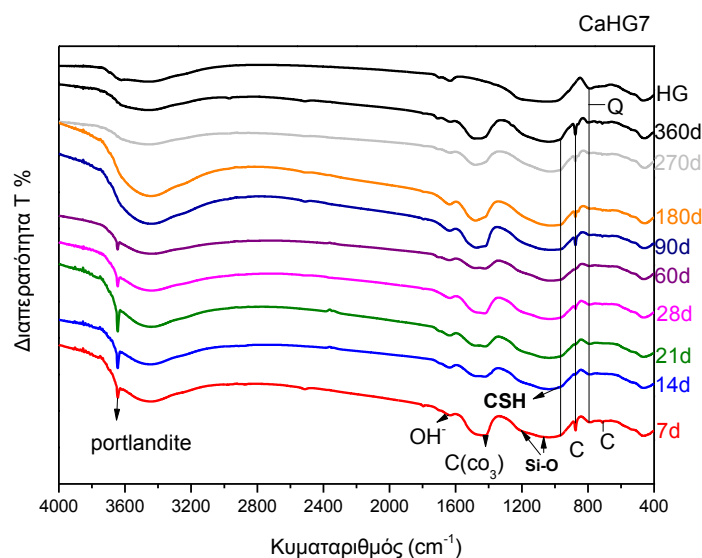
Η ασθενέστερη παρουσία ασβεστίτη (προϊόν ενανθράκωσης του πορτλανδίτη - Ca(OH)_2), στην περίπτωση της σύνθεσης CaHG5, σε συνδυασμό με την γρηγορότερη εμφάνιση CSH, δείχνουν ότι η αύξηση της ποζολάνης (μείωση του λόγου ασβέστη / ποζολάνης) στο μίγμα του συνδετικού υλικού αφ' ενός αυξάνει τον ρυθμό της ποζολανικής αντίδρασης, με ταχύτερη εμφάνιση των προϊόντων ενυδάτωσης (CSH) και αφ' ετέρου οδηγεί στην μείωση της απόδοσης της αντίδρασης ενανθράκωσης που, στην προκειμένη περίπτωση, υπολείπεται της ποζολανικής αντίδρασης.

Συγκρίνοντας τα δεδομένα της σύνθεσης CaHG5 (Σχήμα III.36) με αυτά της σύνθεσης PM (Σχήμα III.34) σε ό,τι αφορά τις ταυτοποιήσεις του πορτλανδίτη, ασβεστίτη και CSH

θα μπορούσε να εκτιμηθεί η επίδραση της μεταβολής της κοκκομετρίας της ποζολάνης που συμμετέχει με το ίδιο ποσοστό στο κλάσμα του συνδετικού υλικού (η σύνθεση PM περιέχει στη σύστασή της την ποζολάνη «Lava Antica» που είναι έως και 5 φορές πιο χονδρόκοκκη από την ποζολάνη «Ηφαιστειακή Γαία» που περιέχεται στην σύνθεση CaHG5). Έτσι, στη σύνθεση CaHG5 (που περιέχει την πιο λεπτόκοκκη και επομένως δραστική ποζολάνη) συγκριτικά με την σύνθεση PM (που περιέχει την πιο χονδρόκοκκη ποζολάνη) παρατηρείται ταχύτερη μείωση της έντασης απορρόφησης του πορτλανδίτη ($\sim 3645 \text{ cm}^{-1}$), ασθενέστερη εμφάνιση των χαρακτηριστικών κορυφών του ασβεστίτη και ταυτοποίηση του CSH σε μικρότερους χρόνους ενυδάτωσης, τα οποία συνεπάγονται ότι η μείωση της κοκκομετρίας αυξάνει τόσο την απόδοση της ποζολανικής αντίδρασης όσο και την ταχύτητα της ενυδάτωσης.

- Σύνθεση CaHG7

Στο Σχήμα III.37 παρατίθενται τα FT-IR φάσματα δειγμάτων της σύνθεσης CaHG7 σε ηλικίες ενυδάτωσης 7, 14, 21, 28, 60, 90, 180, 270 και 360 ημερών, καθώς και του ποζολανικού υλικού Ηφαιστειακή Γαία (HG).



Σχήμα III.37: FT-IR φάσματα της σύνθεσης CaHG7 σε ηλικίες ενυδάτωσης 7, 14, 21, 28, 60, 90, 180, 270 και 360 ημερών και της ποζολάνης «Ηφαιστειακή Γαία» (HG).

Στα φάσματα υπέρυθρου των διαφόρων ηλικιών ενυδάτωσης της σύνθεσης CaHG7 (Σχήμα III.37) εμφανίζονται οι ίδιες βασικές κορυφές απορρόφησης με τα FT-IR φάσματα

των άλλων συνθέσεων (PM, CaHG3 και CaHG5), με διαφορές, ωστόσο, τόσο στις χρονικές στιγμές παρουσίας – απουσίας, όσο και στις μεταβολές της έντασης και εύρους της απορρόφησης.

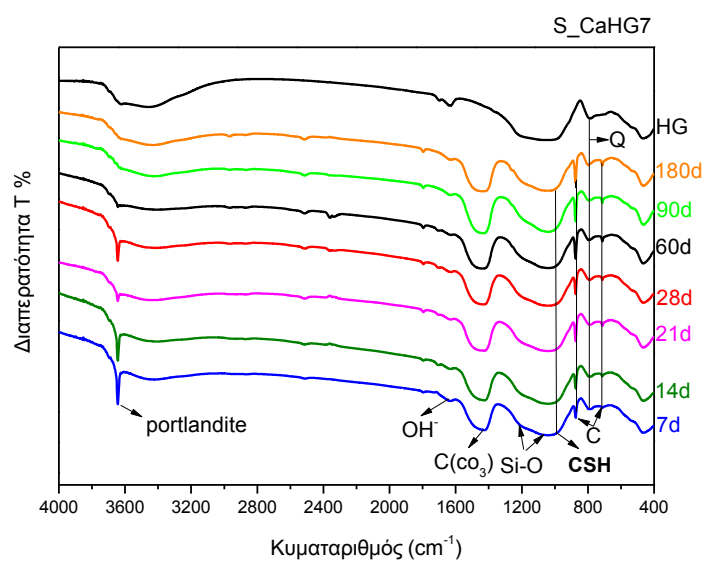
Παρατηρώντας τα φάσματα της σύνθεσης CaHG7 είναι εμφανές ότι η απορρόφηση που ταυτοποιεί τον πορτλανδίτη (στα $\sim 3645\text{ cm}^{-1}$) εξαφανίζεται στις 90 ημέρες ενυδάτωσης. Αυτό δείχνει ότι ήδη από την ηλικία αυτή έχει καταναλωθεί όλη η ποσότητα πορτλανδίτη στην ποζολανική αντίδραση. Η ταχεία κατανάλωση όλης της διαθέσιμης ποσότητας πορτλανδίτη σχετίζεται με την αναλογία υδράσβεστου / ποζολάνης του μίγματος υδράσβεστου – ποζολάνης στο συνδετικό υλικό. Στην σύνθεση CaHG7 η αναλογία αυτή έχει την μικρότερη τιμή (30/70 κ.β.), συγκριτικά με τις συνθέσεις PM, CaHG3 και CaHG5, με αποτέλεσμα να υπάρχει περίσσεια ποζολάνης και συνεπώς να αυξάνεται η απόδοση και ο ρυθμός της ποζολανικής αντίδρασης.

Η αύξηση του ρυθμού μετατροπής των αντιδρώντων σε προϊόντα της ποζολανικής αντίδρασης πιστοποιείται με την εμφάνιση της απορρόφησης στα $\sim 970\text{ cm}^{-1}$ του CSH, ήδη από την 7^η ημέρα ενυδάτωσης.

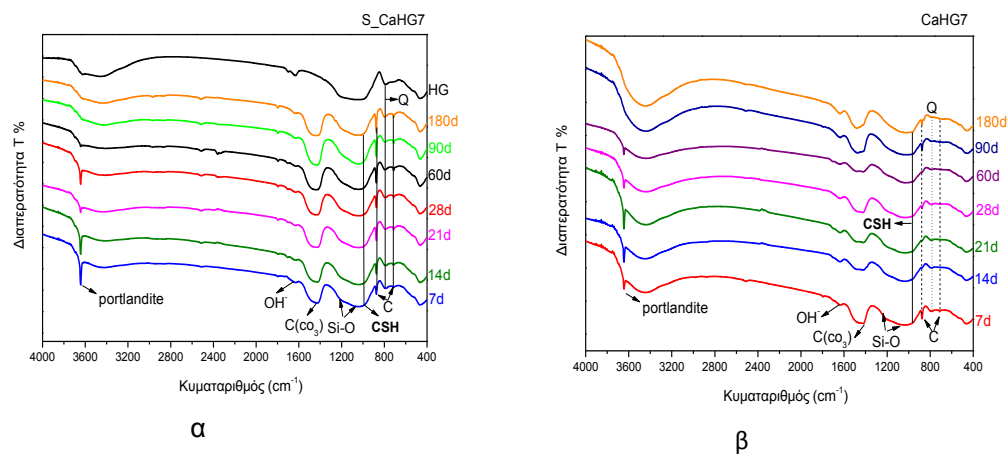
- Σύνθεση S-CaHG7

Στο Σχήμα III.38 παρατίθενται τα FT-IR φάσματα δειγμάτων της σύνθεσης S-CaHG7 σε ηλικίες ενυδάτωσης 7, 14, 21, 28, 60, 90 και 180 ημερών, καθώς και του ποζολανικού υλικού Ηφαιστειακή Γαία (HG).

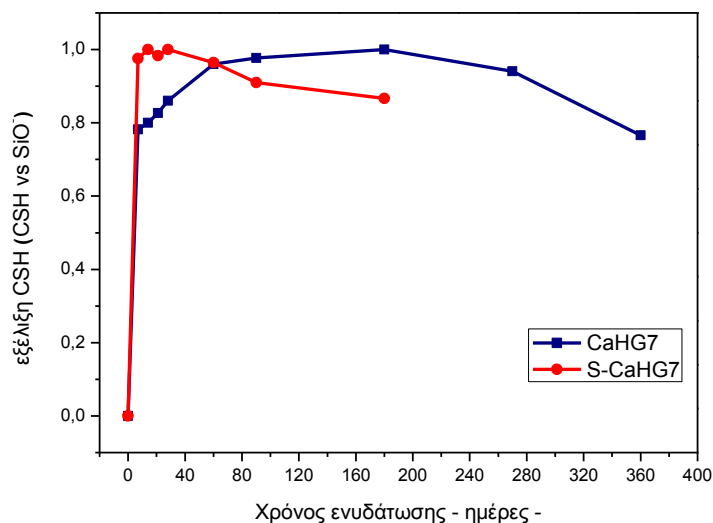
Η διαφορά ανάμεσα στις συνθέσεις S-CaHG7 και CaHG7 (ως προς την σύστασή τους) είναι ότι η S-CaHG7 περιέχει αδρανή συστατικά (πρότυπη πυριτική άμμο) στο κλάσμα του συνδετικού υλικού, ενώ η CaHG7 δεν περιέχει αδρανή συστατικά στο συνδετικό υλικό της, με τα άλλα συστατικά να βρίσκονται στην ίδια κατά βάρος αναλογία ($\text{Ca}(\text{OH})_2 / \text{HG} = 30 / 70$). (Εδώ θα πρέπει να σημειωθεί ότι, κατά την πειραματική διαδικασία, τα δείγματα της σύνθεσης S-CaHG7 που αντιστοιχούσαν στις διαφορετικές ηλικίες ενυδάτωσης, υποβλήθηκαν σε μελέτη με φασματοσκοπία υπερύθρου μετά από παύση ενυδάτωσης, ξήρανση, μηχανική απομάκρυνση αδρανών υλικών, κονιοποίηση και κοσκίνιση του υπολοίπου συνδετικού υλικού (μίγμα ασβέστη – ποζολάνης). Το κλάσμα του συνδετικού υλικού με κοκκομετρία $< 0.063\mu\text{m}$ χρησιμοποιήθηκε στη συνέχεια για την ανάμιξη με KBr και την κατασκευή pellet, όπως περιγράφεται στην πειραματική διαδικασία.)



Σχήμα III.38: FT-IR φάσματα της σύνθεσης S-CaHG7 σε ηλικίες ενυδάτωσης 7, 14, 21, 28, 60, 90 και 180 ημερών και της ποζολάνης «Ηφαιστειακή Γαία» (HG).



Σχήμα III.39: FT-IR φάσματα των συνθέσεων S-CaHG7 (α) και CaHG7 (β) σε ηλικίες ενυδάτωσης 7, 14, 21, 28, 60, 90 και 180 ημερών.



Σχήμα III.40: Εξέλιξη του CSH συναρτήσει του χρόνου ενυδάτωσης για τις συνθέσεις CaHG7 και S-CaHG7, όπως προκύπτει από τις μεταβολές του λόγου των εντάσεων των κορυφών απορρόφησης στα 970 cm^{-1} (CSH) προς $1022\text{-}1040\text{ cm}^{-1}$ (SiO).

Συγκρίνοντας τα FT-IR φάσματα της σύνθεσης S-CaHG7 (Σχήμα III.38) με τα αντίστοιχα φάσματα της σύνθεσης CaHG7 (Σχήμα III.39) είναι φανερό ότι οι δύο συνθέσεις δεν παρουσιάζουν ουσιαστικές διαφορές σε ότι αφορά τις απορροφήσεις των μοριακών ομάδων που εμφανίζονται, χαρτογραφώντας έτσι την εξέλιξη της ενυδάτωσης με τον ίδιο τρόπο, σχετικά με την απόδοση και την ταχύτητα ενυδάτωσης. Μια μικρή διαφορά εστιάζεται στις απορροφήσεις των ανθρακικών (στα $\sim 875\text{ cm}^{-1}$ και $\sim 720\text{ cm}^{-1}$), που αποδίδονται στον ασβεστίτη ($\text{C}=\text{CaCO}_3$), οι οποίες εμφανίζονται εντονότερες στην σύνθεση S-CaHG7. Αυτό, όπως έχει αναφερθεί και στην ορυκτολογική μελέτη της S-CaHG7, σχετίζεται με την αλλαγή του πορώδους που προέκυψε στη σύνθεση S-CaHG7 (λόγω της προσθήκης αδρανών) και η οποία ευνόησε την αντίδραση ενανθράκωσης μέρους του πορτλανδίτη που δεν αντέδρασε με την ποζολάνη. Παρ' όλα αυτά, η διαφορά ανάμεσα στις δύο συνθέσεις, σε ότι αφορά στις κορυφές που αποδίδονται στον ασβεστίτη, θεωρείται αμελητέα. Επιπλέον, για μια ημιποσοτική εκτίμηση της εξέλιξης της ενυδάτωσης σε ό,τι αφορά στην ανάπτυξη του CSH στις δύο συνθέσεις (CaHG7 και S-CaHG7), αναπαραστάθηκαν γραφικά οι μεταβολές του λόγου της έντασης των κορυφών απορρόφησης στα 970 cm^{-1} προς τις κορυφές απορρόφησης στα $1022\text{-}1040\text{ cm}^{-1}$, συναρτήσει του χρόνου ενυδάτωσης (Σχήμα III.40). Η ένταση των κορυφών απορρόφησης στα 970 cm^{-1} που αποδίδονται στα CSH αυξάνεται καθώς προχωρεί η ενυδάτωση, ενώ η ένταση των κορυφών απορρόφησης στα $1022\text{-}1040\text{ cm}^{-1}$ που

αποδίδονται σε δεσμούς αμόρφων Si-O-(Al)-O^- και καταγράφονται τόσο στο ποζολανικό υλικό HG όσο και στις δύο συνθέσεις, μειώνονται με την αύξηση του χρόνου ενυδάτωσης (Σχήμα III.39). Όπως είναι εμφανές στο Σχήμα III.40 από τις καμπύλες μεταβολής του λόγου των δύο κορυφών, η ανάπτυξη του CSH ακολουθεί παρόμοια πορεία και στις δύο συνθέσεις. Συνεπώς η μελέτη της ενυδάτωσης των δύο συνθέσεων με FT-IR έδειξε ότι η προσθήκη αδρανών, ουσιαστικά, επηρεάζει ελάχιστα την πορεία της ενυδάτωσης.

III.4.3. Θερμική Ανάλυση με Διαφορική Θερμική Ανάλυση / Θερμοστατική Ανάλυση (DTA / TG)

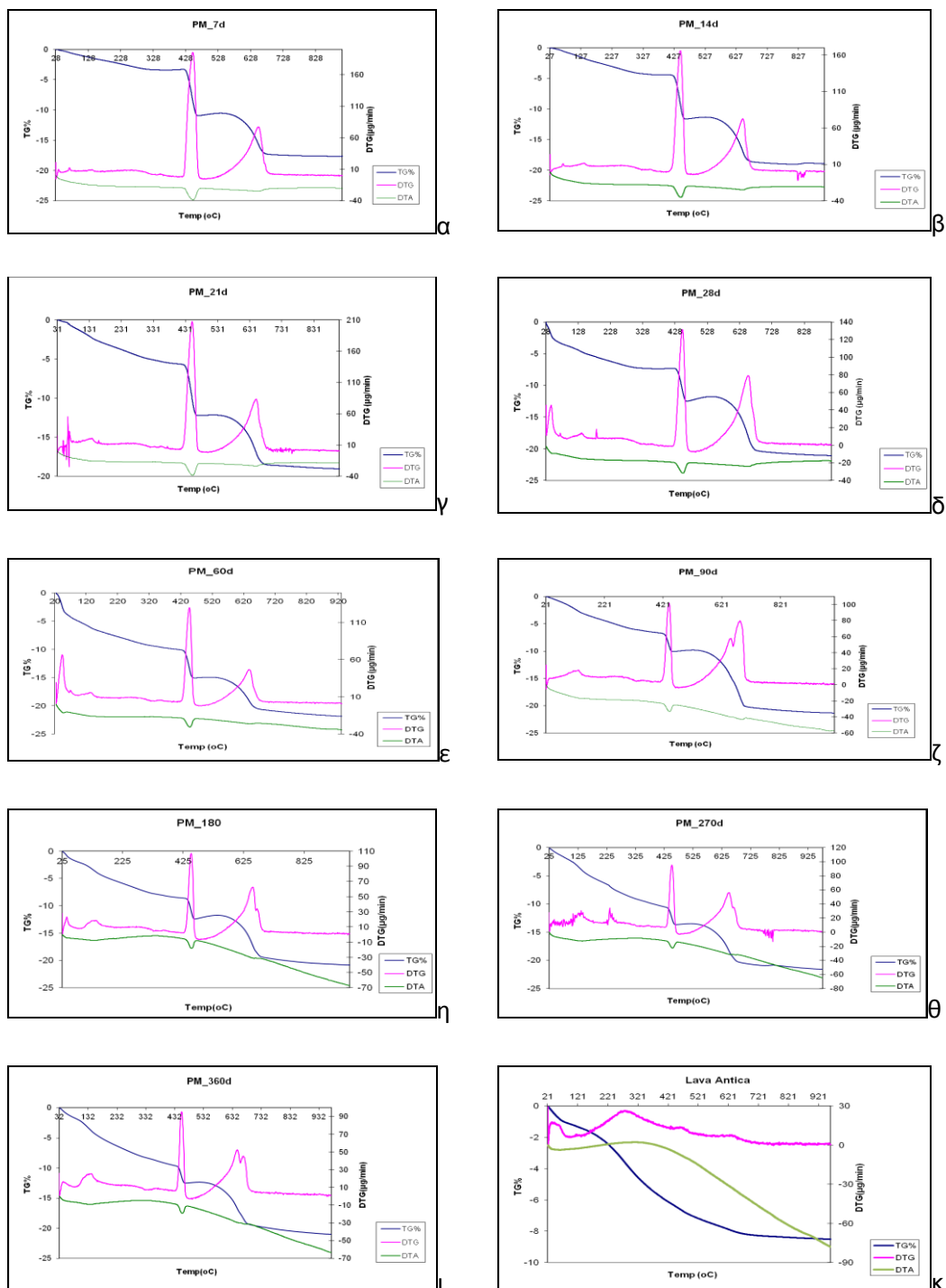
Διαφορική θερμική ανάλυση (differential thermal analysis, DTA) και θερμοστατική ανάλυση (thermogravimetric analysis TG) εφαρμόστηκαν σε ηλικίες ενυδάτωσης 7, 14, 21, 28, 60, 90, 180, 270 και 360 ημερών για τις συνθέσεις PM, CaHG3, CaHG5 και CaHG7. Για την σύνθεση S-CaHG7 μελετήθηκαν οι ηλικίες 7, 14, 21, 28, 60, 90 και 180 ημερών. DTA και TG εφαρμόστηκαν ταυτόχρονα για κάθε δείγμα, με σκοπό τον ποιοτικό προσδιορισμό και ποσοτικό προσδιορισμό, αντίστοιχα, των υδραυλικών φάσεων, που προκύπτουν στην διεργασία της ενυδάτωσης.

Οι θερμοβαρυμετρικές καμπύλες (TG) απεικονίζουν την μεταβολή του βάρους (μείωση του βάρους) που υφίσταται το υλικό σε συνάρτηση με την μεταβολή της θερμοκρασίας, όταν υποβάλλεται σε συνθήκες ελεγχόμενης θέρμανσης ή ψύξης. Οι διαφορικές θερμοβαρυμετρικές καμπύλες (DTG) απεικονίζουν τον ρυθμό μεταβολής βάρους του υλικού συναρτήσει της θερμοκρασίας. Η διαφορική θερμική ανάλυση (DTA) μελετά τις μεταβολές που συνοδεύονται από μεταβολές ενθαλπίας (φυσικές διεργασίες ή χημικές αντιδράσεις) και καταγράφει την διαφορά θερμοκρασίας μεταξύ του υπό μελέτη υλικού και του υλικού αναφοράς (οξειδίο του αργιλίου - Al_2O_3), όταν αυτά υπόκεινται σε ελεγχόμενη θέρμανση ή ψύξη (δεν αναφέρεται σε μεταβολές μάζας). Οι καμπύλες DTA δίνουν πληροφορίες για την περιοχή θερμοκρασιών που συμβαίνουν τα φαινόμενα και το ποσό της μεταβολής της ενθαλπίας. Επίσης, δίνουν τη δυνατότητα χαρακτηρισμού του φαινομένου που σχετίζεται με την κάθε μετατροπή που συμβαίνει στο υπό εξέταση υλικό, σε ενδόθερμο ή εξώθερμο, ανάλογα με το αν απαιτείται από το σύστημα ή αποδίδεται στο περιβάλλον ενέργεια (θερμότητα) αντίστοιχα.

- Σύνθεση PM

Στο Σχήμα III.41 παρουσιάζονται τα γραφήματα που απεικονίζουν τις καμπύλες TG, DTG και DTA συναρτήσει της θερμοκρασίας, για την σύνθεση PM, σε ηλικίες ενυδάτωσης 7(α), 14(β), 21(γ), 28(δ), 60(ε), 90(ζ), 180(η), 270(θ) και 360(ι) ημερών, καθώς και για το ποζολανικό υλικό Lava Antica (κ). Σε κάθε ηλικία ενυδάτωσης, τα δείγματα της σύνθεσης PM, θερμαινόμενα σε ένα εύρος 25-1000 °C, παρουσιάζουν μια πτωτική σταδιακή μεταβολή βάρους (καμπύλες TG). Οι θερμοκρασιακές περιοχές, όπου λαμβάνουν χώρα οι μεταβολές βάρους, σχετίζονται με την μετατροπή - αποδόμηση (διάσπαση, αφυδάτωση) των ουσιών που καθορίζουν την εξέλιξη της ποζολανικής αντίδρασης και ενυδάτωσης της σύνθεσης.

Κατά τη θερμική μελέτη της σύνθεσης PM, σε ηλικία ενυδάτωσης 7 ημερών (Σχήμα III.41α), καταγράφεται, αρχικά, μία βαθμιαία μείωση του βάρους έως τους ~400 °C, που σχετίζεται με ασθενή ενδόθερμα φαινόμενα στους ~120 °C και ~260 °C, τα οποία αποδίδονται στην αφυδάτωση ασβεστοπυριτικών (CSH) και ασβεσταργιλικών (CAH) ενυδατωμένων φάσεων αντίστοιχα ([Ubbriaco et al., 2008], [Giergiczny, 2006], [Moropoulou et al., 2004a], [Bakolas et al., 2008], [Bruno et al., 2004], [Silva et al., 2005], [Frias and Cabrera, 2001], [Ubbriaco and Tasselli, 1998]). Στους ~410 - 450 °C παρατηρείται μια απότομη πτώση της καμπύλης TG, που χαρακτηρίζεται από ένα έντονα ενδόθερμο φαινόμενο στους ~450 °C (καμπύλη DTA) και αποδίδεται στην αφυδάτωση του Ca(OH)_2 ($\text{Ca(OH)}_2 \rightarrow \text{CaO} + \text{H}_2\text{O}$) ([Ubbriaco and Tasselli, 1998], [Frias and Cabrera, 2001], [Moropoulou et al., 2004a], [Bakolas et al., 2008], [Miller et al., 2010]). Ακολουθεί μία ακόμη απότομη πτώση της καμπύλης TG, η οποία σχετίζεται επίσης με ένα ενδόθερμο φαινόμενο στους 650 °C, που αποδίδεται στην αποκαρβοξυλίωση του CaCO_3 ($\text{CaCO}_3 \rightarrow \text{CaO} + \text{CO}_2$). Το θερμοκρασιακό εύρος, στο οποίο αποδομείται ο ασβεστότης (CaCO_3) είναι μεταξύ 600 και 800 °C ([Ubbriaco and Tasselli, 1998], [Alvarez et al., 2000]). Το γεγονός ότι εμφανίζεται σε χαμηλή σχετικά θερμοκρασία 650 °C δείχνει ότι ο ασβεστότης προέρχεται από επανανθράκωση (*recarbonation*) του πορτλανδίτη ([Silva et al., 2005], [Alvarez et al., 2000], [Maravelaki – Kalaitzaki et al., 2003]).



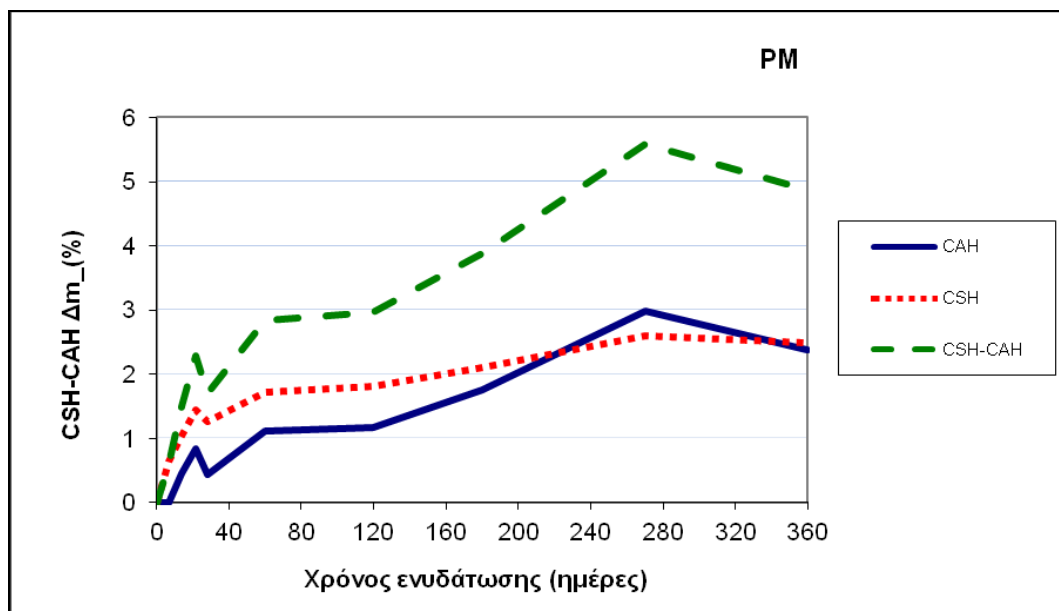
Σχήμα III.41: TG, DTG και DTA καμπύλες σε συνάρτηση με τη μεταβολή θερμοκρασίας για την σύνθεση PM σε ηλικίες ενυδάτωσης 7(α), 14(β), 21(γ), 28(δ), 60(ε), 90(ζ), 180(η), 270(θ) και 360(ι) ημερών και για το ποζολανικό υλικό Lava Antica (κ).

Καθώς αυξάνεται ο χρόνος ενυδάτωσης, από τις 7 ημέρες έως και τις 360 ημέρες, παρατηρείται ότι τα ποσοστά μεταβολής του βάρους που αντιστοιχούν στην αφυδάτωση του πορτλανδίτη ($\text{Ca}(\text{OH})_2$) μειώνονται, ενώ τα ποσοστά μεταβολής του βάρους που αντιστοιχούν στην αφυδάτωση CSH και CAH αυξάνονται (Σχήμα III.41 α, β, γ, δ, ε, ζ, η, θ, ι). Τα δεδομένα αυτά δείχνουν ότι η ποζολανική αντίδραση είναι σε εξέλιξη, με αύξηση της συγκέντρωσης των προϊόντων και μείωση αυτής των αντιδρώντων. Επίσης, παρατηρείται ότι μετά από ένα χρόνο ενυδάτωσης δεν έχει καταναλωθεί όλη η υδράσβεστος, ένδειξη του ότι η ποζολανική αντίδραση δεν έχει περατωθεί.

Στο Σχήμα III.41 κ απεικονίζεται η θερμική συμπεριφορά του ποζολανικού υλικού Lava Antica που συμμετέχει κατά 50 % στο κλάσμα του συνδετικού υλικού της σύνθεσης PM. Η μελέτη της θερμικής συμπεριφοράς της ποζολάνης οδηγεί στην εξαγωγή συμπερασμάτων σχετικά με την σύσταση της ποζολάνης. Από την μεταβολή της καμπύλης TG, συναρτήσει της αύξησης της θερμοκρασίας, φαίνεται ότι στο θερμοκρασιακό εύρος $\sim 85\text{-}360^\circ\text{C}$ υπάρχει μια μεταβολή βάρους, η οποία αποδίδεται στην απομάκρυνση μορίων νερού που είναι δεσμευμένα σε αργιλοπυριτικά ορυκτά [Maravelaki – Kalaitzaki et al., 2005]. Αυτό το συμπέρασμα είναι συμβατό με τα αποτελέσματα της ορυκτολογικής μελέτης της ποζολάνης Lava Antica, που εμφανίζει ως κύρια συστατικά της αργιλοπυριτικά ορυκτά, όπως αλβίτη, ανορθίτη και καολινίτη. Η περαιτέρω μείωση του βάρους που καταγράφεται με δύο επιμέρους διαδοχικά βήματα, στους $\sim 470^\circ\text{C}$ και στους $\sim 630^\circ\text{C}$, αποδίδεται σε αποϋδροξυλίωση του καολινίτη και διάσπαση του ασβεστίτη αντίστοιχα (η ταυτοποίηση ασβεστίτη με θερμική ανάλυση συμφωνεί με την ορυκτολογική εξέταση της ποζολάνης).

Για την εκτίμηση της ταχύτητας της αντίδρασης ενυδάτωσης ή της κινητικής της διεργασίας ενυδάτωσης με θερμοβαρυμετρική ανάλυση (TG), ταυτοποιήθηκαν ποσοτικά οι ασβεσταργιλικές (CAH) και ασβεστοπυριτικές (CSH) ενυδατωμένες φάσεις, σε συνάρτηση με τον χρόνο ενυδάτωσης. Η ποσοτική έκφραση της μεταβολής της μάζας (Δm) που σχετίζεται με τον σχηματισμό των CAH και CSH, συναρτήσει του χρόνου ενυδάτωσης, για την σύνθεση PM, απεικονίζεται στο Σχήμα III.42. Ο σχηματισμός των CAH και CSH, συνολικά, αντιστοιχεί στην μεταβολή μάζας που καταγράφεται με την θερμοβαρυμετρική ανάλυση στο θερμοκρασιακό εύρος $\sim 85\text{-}360^\circ\text{C}$. Οι επιμέρους σχηματισμοί των CSH και CAH αντιστοιχούν στις διαφορές μάζας που αποδίδονται στους $\sim 85\text{-}160^\circ\text{C}$ και $\sim 160\text{-}360^\circ\text{C}$ αντίστοιχα. ([Bakolas et al., 2008], [Bruno et al., 2004], [Frias and Cabrera, 2001], [Giergiczny, 2006], [Moropoulou et al., 2004a], [Silva et al., 2005],

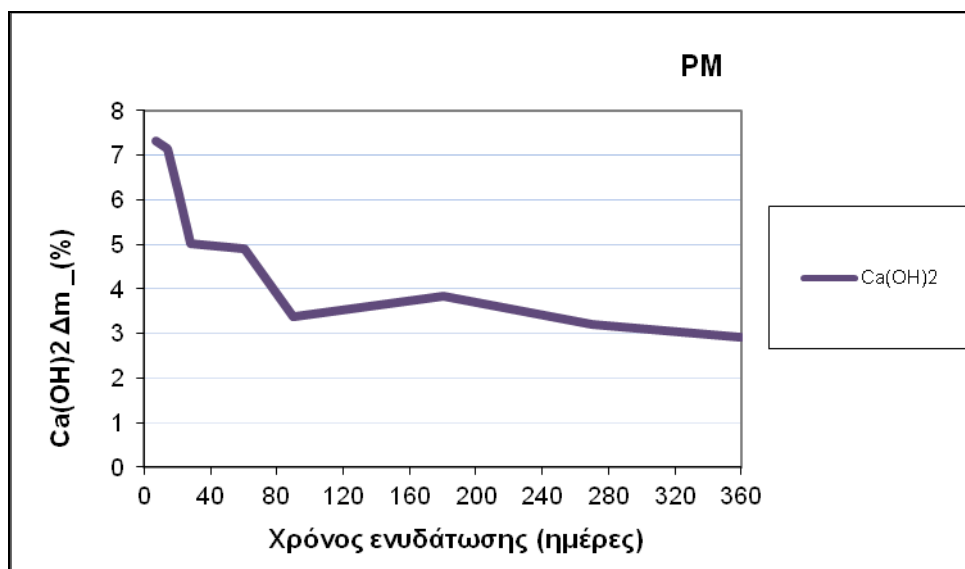
[Ubbriaco and Tasselli, 1998], [Ubbriaco et al., 2008]). Στο Σχήμα III.42 οι απεικονιζόμενες τιμές των σχηματιζόμενων CAH και CSH (Δm %) προέκυψαν μετά από αφαίρεση των ποσοστών των αργιλοπυριτικών φάσεων της ποζολάνης (Πίνακας III.6) από τις τιμές βάρους (Δm %) των CAH και CSH που σχηματίζονται στην σύνθεση PM, αυξανόμενου του χρόνου ενυδάτωσης. Τα ποσοστά που αφαιρέθηκαν βασίστηκαν στην αναλογία συμμετοχής της ποζολάνης (50% κ.β.) στο κλάσμα του συνδετικού υλικού της σύνθεσης PM. Με τον τρόπο αυτό, η κινητική της διεργασίας ενυδάτωσης της σύνθεσης PM μελετήθηκε με βάση τα σχηματιζόμενα CAH και CSH που αποτελούν αποκλειστικά προϊόντα της ποζολανικής αντίδρασης, απομονώνοντας τα ποσοστά των αργιλοπυριτικών φάσεων που υπάρχουν στη σύσταση της ποζολάνης (τα οποία δεν συμμετέχουν στην ποζολανική αντίδραση και συνεπώς δεν επηρεάζουν τον ρυθμό της ταχύτητας ενυδάτωσης). Από το Σχήμα III.42 είναι εμφανές ότι ο σχηματισμός των CAH και CSH ακολουθεί μια ανοδική πορεία, αυξανόμενου του χρόνου ωρίμανσης, η οποία τείνει να σταθεροποιηθεί στις 360 ημέρες χρόνου ενυδάτωσης. Επίσης παρατηρείται ότι το ποσοστό σχηματισμού των CSH είναι μεγαλύτερο από αυτό των CAH στις αρχικές ηλικίες ενυδάτωσης και από τους 6 μήνες (180 ημέρες) ενυδάτωσης η απόκλιση μεταξύ των ποσοστών σχηματισμού των CAH και CSH μικραίνει, για να ελαχιστοποιηθεί σε χρόνο ενυδάτωσης 360 ημερών.



Σχήμα III.42: Επί τοις εκατό (%) μεταβολή του βάρους (Δm) των σχηματιζόμενων προϊόντων ενυδάτωσης CSH και CAH σε συνάρτηση με το χρόνο ενυδάτωσης, για την σύνθεση PM.

Πίνακας III.6: Ποσοτική ταυτοποίηση αργιλοπυριτικών φάσεων -CAH και CSH- που περιέχονται στα ορυκτά συστατικά του ποζολανικού υλικού Lava Antica (το άθροισμα των σχηματιζόμενων CAH και CSH προσδιορίστηκε από μεταβολή βάρους στους 85-360°C, τα CSH από μεταβολή βάρους στους 85-160°C και τα CAH από μεταβολή βάρους στους 160-360°C).

Lava Antica			
Θερμοκρασιακό εύρος (°C)	85-360	85-160	160-360
Αργιλοπυριτικά ορυκτά	CAH-CSH	CSH	CAH
Μεταβολή βάρους (%)	4,18	0,55	3,63



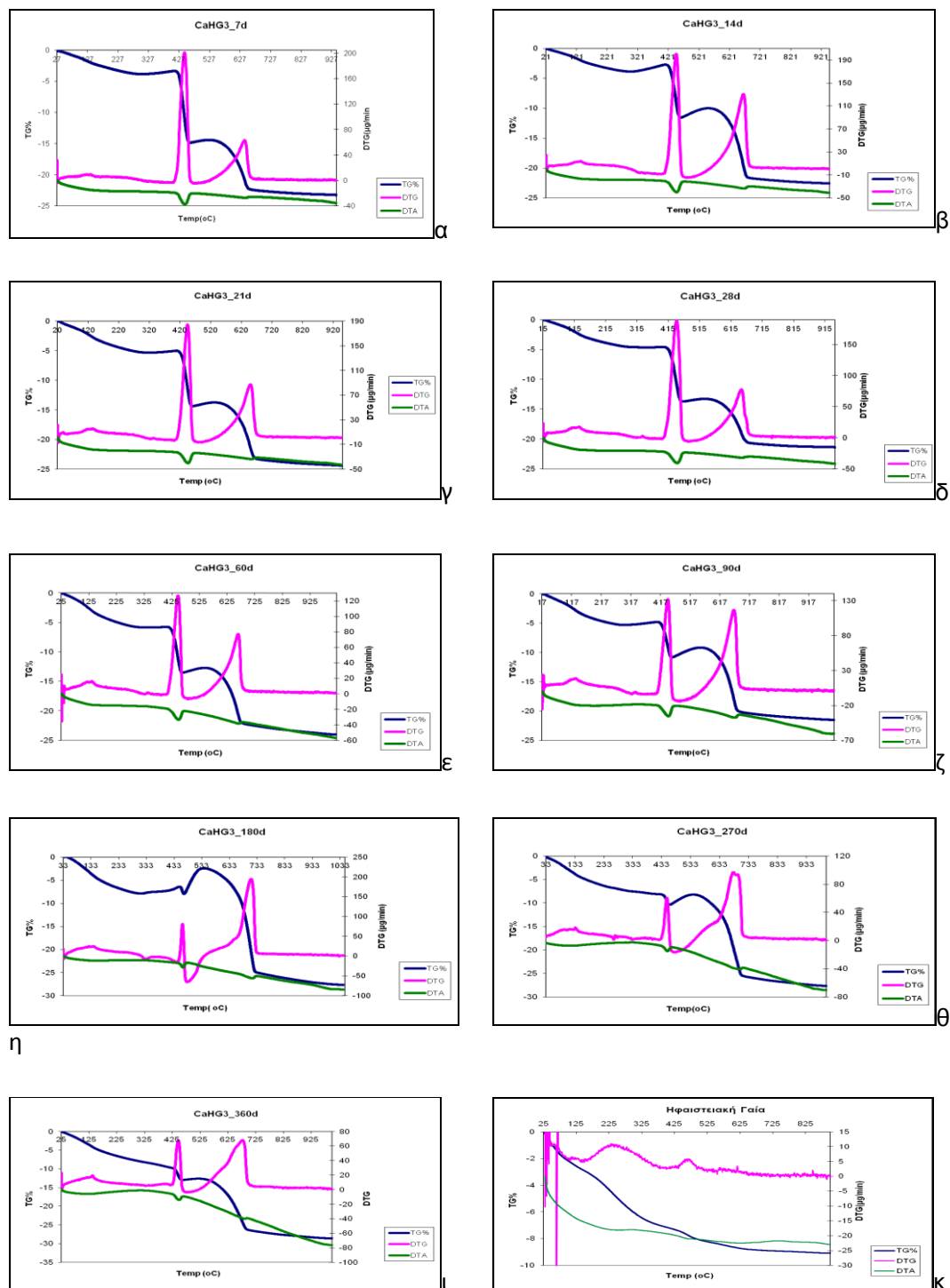
Σχήμα III.43: Επί τοις εκατό (%) μεταβολή του βάρους (Δm) του Ca(OH)_2 , σε συνάρτηση με το χρόνο ενυδάτωσης, για την σύνθεση PM.

Το Σχήμα III.43 απεικονίζει την μεταβολή βάρους του Ca(OH)_2 , σε συνάρτηση με το χρόνο ενυδάτωσης, για την σύνθεση PM, καταγεγραμμένη με την θερμοβαρυμετρική ανάλυση (TG), στο θερμοκρασιακό εύρος $\sim 410 - 460^\circ\text{C}$. Η ποσοτική ταυτοποίηση του Ca(OH)_2 , για κάθε ηλικία ενυδάτωσης, αντιστοιχεί στην ποσότητα του Ca(OH)_2 που δεν έχει αντιδράσει με την ποζολάνη στην ποζολανική αντίδραση και, για την σύνθεση PM, δείχνει ότι μετά από ένα χρόνο ενυδάτωσης, έχει καταναλωθεί περίπου το 60% της αρχικής ποσότητας Ca(OH)_2 . Το γεγονός ότι, μετά από ένα έτος ενυδάτωσης, ένα μεγάλο

ποσοστό (40%) της αρχικής ποσότητας της υδράσβεστου δεν έχει αντιδράσει, σε συνδυασμό με την τάση σταθεροποίησης των σχηματιζομένων CSH και CAH, δείχνει ότι είτε ο πορτλανδίτης είναι σε περίσσεια σε ό,τι αφορά την ποσότητα που θα μπορούσε να αντιδράσει με την ποζολάνη, είτε αποτελεί ένδειξη της μειωμένης δραστηριότητας της ποζολάνης Lava Antica κατά την αντίδρασή της με τον πορτλανδίτη (στις δεδομένες αναλογίες των συστατικών της σύνθεσης PM).

- Σύνθεση CaHG3

Στο Σχήμα III.44 παρουσιάζονται τα γραφήματα που απεικονίζουν τις καμπύλες TG, DTG και DTA συναρτήσει της θερμοκρασίας, για την σύνθεση CaHG3 σε ηλικίες ενυδάτωσης 7(α), 14(β), 21(γ), 28(δ), 60(ε), 90(ζ), 180(η), 270(θ) και 360(ι) ημερών, καθώς και για το ποζολανικό υλικό Ηφαιστειακή Γαία (κ). Στο θερμοκρασιακό εύρος των 25-1000 °C, όπου πραγματοποιήθηκε η θερμική μελέτη της σύνθεσης CaHG3, για κάθε ηλικία ενυδάτωσης, η πτωτική πορεία της καμπύλης TG που απεικονίζει μια σταδιακή μείωση βάρους, λαμβάνει χώρα σε διαφορετικά στάδια, που σχετίζονται με τις διαφορετικές αντιδράσεις διάσπασης / αφυδάτωσης των προϊόντων / αντιδρώντων της ποζολανικής αντίδρασης. Τα στάδια αυτά (Σχήμα III.44 α, β, γ, δ, ε, ζ, η, θ, ι) συνοψίζονται στα ακόλουθα: α) βαθμιαία μείωση του βάρους (με μικρή κλίση) έως τους ~400 °C, που σχετίζεται με ασθενή ενδόθερμα φαινόμενα στους ~120 °C και ~260 °C, λόγω της αφυδάτωσης των ασβεστοπυριτικών (CSH) και ασβεσταργιλικών (CAH) ενυδατωμένων φάσεων αντίστοιχα, β) απότομη μείωση του βάρους στους ~410 - 450 °C, που χαρακτηρίζεται από ένα έντονα ενδόθερμο φαινόμενο στους ~450 °C και αποδίδεται στην αφυδάτωση του Ca(OH)_2 , γ) απότομη πτώση της καμπύλης TG (μείωση του βάρους), η οποία σχετίζεται επίσης με ένα ενδόθερμο φαινόμενο στους ~650 °C και αποδίδεται στην αποκαρβοξυλίωση του CaCO_3 . Είναι συνεπώς εμφανές ότι η θερμική συμπεριφορά της σύνθεσης CaHG3 παρουσιάζει ομοιότητες με την θερμική συμπεριφορά της σύνθεσης PM, δεδομένου ότι και οι δύο συνθέσεις εμφανίζουν παρόμοια θερμικά φαινόμενα, που οδηγούν στην ταυτοποίηση των ίδιων ουσιών. Επίσης, ομοίως με την σύνθεση PM, παρατηρείται ότι με την αύξηση του χρόνου ενυδάτωσης, από τις 7 έως και τις 360 ημέρες, τα ποσοστά μεταβολής του βάρους που αποδίδονται στον πορτλανδίτη (Ca(OH)_2) μειώνονται, ενώ τα ποσοστά μεταβολής του βάρους που αποδίδονται στα CSH και CAH αυξάνονται (Σχήμα III.44 α, β, γ, δ, ε, ζ, η, θ, ι).



Σχήμα III.44: TG, DTG και DTA καμπύλες σε συνάρτηση με τη μεταβολή θερμοκρασίας της σύνθεσης CaHG3 σε ηλικίες ενυδάτωσης 7(α), 14(β), 21(γ), 28(δ), 60(ε), 90(ζ), 180(η), 270(θ) και 360(ι) ημερών και για το ποζολανικό υλικό Ηφαιστειακή Γαία (κ).

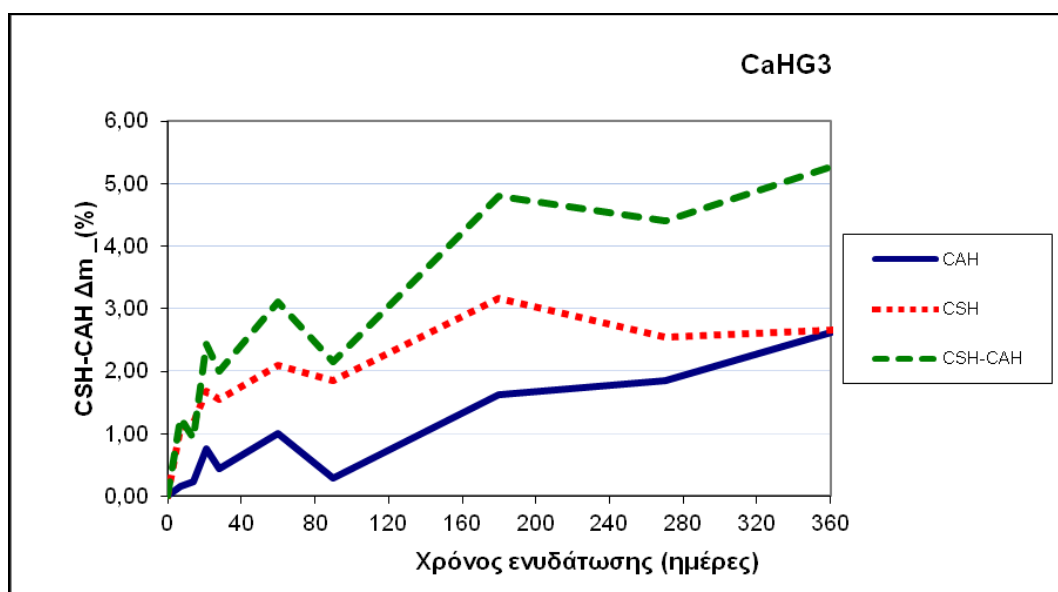
Στο Σχήμα III.44 κ απεικονίζεται η θερμική συμπεριφορά του ποζολανικού υλικού «Ηφαιστειακή Γαία» που συμμετέχει κατά 30 % στο κλάσμα του συνδετικού υλικού της σύνθεσης CaHG3. Όπως και η ποζολάνη «Lava Antica», η «Ηφαιστειακή Γαία» στο θερμοκρασιακό εύρος ~85-360°C υφίσταται μια μεταβολή βάρους, η οποία αποδίδεται στην απομάκρυνση μορίων νερού που είναι δεσμευμένα σε αργιλοπυριτικά ορυκτά [Maravelaki – Kalaitzaki et al., 2005]. Η ύπαρξη αργιλοπυριτικών ορυκτών στη σύσταση της ποζολάνης «Ηφαιστειακή Γαία» είναι σύμφωνη με τα αποτελέσματα της ορυκτολογικής μελέτης, που εμφανίζει ως κύρια συστατικά της αργιλοπυριτικά ορυκτά, όπως αλβίτη, ανορθίτη και ιλλίτη. Η περαιτέρω μείωση του βάρους συνδυάζεται με ένα ασθενές ενδόθερμο φαινόμενο στους ~470°C, που αποδίδεται σε αποϋδροξυλίωση του ιλλίτη [De Araújo et al., 2004] που επίσης ταυτοποιήθηκε στην ορυκτολογική εξέταση της ποζολάνης.

Πίνακας III.7: Ποσοτική ταυτοποίηση αργιλοπυριτικών φάσεων -CAH και CSH- που περιέχονται στα ορυκτά συστατικά του ποζολανικού υλικού Ηφαιστειακή Γαία (το άθροισμα των σχηματιζόμενων CAH και CSH προσδιορίστηκε από μεταβολή βάρους στους 85-360°C, τα CSH από μεταβολή βάρους στους 85-160°C και τα CAH από μεταβολή βάρους στους 160-360°C).

Ηφαιστειακή Γαία			
Θερμοκρασιακό εύρος (°C)	85-360	85-160	160-360
Αργιλοπυριτικά ορυκτά	CAH-CSH	CSH	CAH
Μεταβολή βάρους (%)	4,95	1,15	3,80

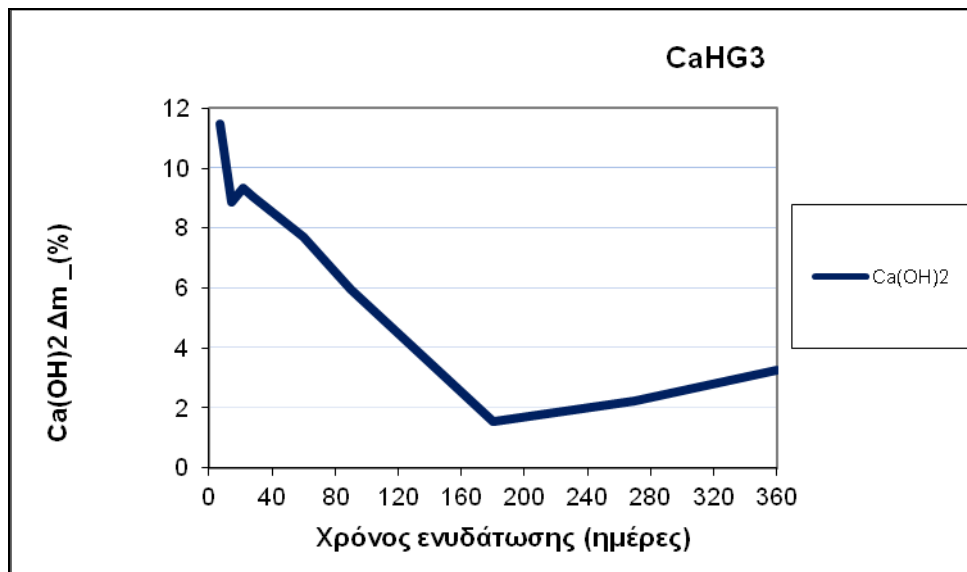
Η μελέτη της κινητικής της διεργασίας ενυδάτωσης, για την σύνθεση CaHG3, έγινε με τον ίδιο τρόπο όπως στην σύνθεση PM και βασίστηκε στην ποσοτική ταυτοποίηση των ασβεσταργιλικών (CAH) και ασβεστοπυριτικών (CSH) ενυδατωμένων φάσεων, σε συνάρτηση με τον χρόνο ενυδάτωσης. Η μεταβολή της μάζας (Δm), που σχετίζεται με τον σχηματισμό των CAH και CSH, συναρτήσει του χρόνου ενυδάτωσης, για την σύνθεση CaHG3, απεικονίζεται στο Σχήμα III.45. Ο σχηματισμός των CSH και CAH υπολογίστηκε στα ίδια θερμοκρασιακά εύρη (στους ~85-160°C και ~160-360°C αντίστοιχα) με συνυπολογισμό (αφαίρεση κατά 30%, λόγω της συμμετοχής της ποζολάνης κατά 30% κ.β. στο κλάσμα του συνδετικού υλικού της σύνθεσης CaHG3) των αντίστοιχων ποσοστών των αργιλοπυριτικών φάσεων της ποζολάνης (Πίνακας III.7), ώστε να

απομονωθούν τα ποσοστά των αργιλοπυριτικών φάσεων που υπάρχουν στη σύσταση της ποζολάνης (τα οποία δεν συμμετέχουν στην ποζολανική αντίδραση και δεν επηρεάζουν τον ρυθμό της ταχύτητας ενυδάτωσης) και να μελετηθεί η κινητική της ενυδάτωσης με βάση τα σχηματιζόμενα CAH και CSH, προϊόντα της ποζολανικής αντίδρασης. Από το Σχήμα III.45 είναι εμφανές ότι ο σχηματισμός των CAH και CSH ακολουθεί μια ανοδική πορεία, αυξανόμενου του χρόνου ωρίμανσης. Οι συγκεντρώσεις των CSH τείνουν να σταθεροποιηθούν στις 270 ημέρες χρόνου ενυδάτωσης, ενώ αυτές των CAH συνεχίζουν να αυξάνονται. Επίσης παρατηρείται ότι το ποσοστό σχηματισμού των CSH είναι μεγαλύτερο από αυτό των CAH, σταθερά, σε όλες τις ηλικίες ενυδάτωσης.



Σχήμα III.45: Επί τοις εκατό (%) μεταβολή του βάρους (Δm) των σχηματιζόμενων προϊόντων ενυδάτωσης CSH και CAH σε συνάρτηση με το χρόνο ενυδάτωσης, για την σύνθεση CaHG3.

Η καμπύλη ελάττωσης βάρους του $\text{Ca}(\text{OH})_2$, σε συνάρτηση με το χρόνο ενυδάτωσης, για την σύνθεση CaHG3 (Σχήμα III.46) που προκύπτει από την μεταβολή μάζας που καταγράφεται με TG, στο θερμοκρασιακό εύρος $\sim 410 - 460^\circ\text{C}$, για κάθε ηλικία ενυδάτωσης, δείχνει ότι μετά από ένα χρόνο ενυδάτωσης, έχει καταναλωθεί περίπου το 70% της αρχικής ποσότητας $\text{Ca}(\text{OH})_2$.



Σχήμα III.46: Επί τοις εκατό (%) μεταβολή του βάρους (Δm) του $\text{Ca}(\text{OH})_2$, σε συνάρτηση με το χρόνο ενυδάτωσης, για την σύνθεση CaHG3 .

Συγκρίνοντας, δε, το ποσοστό βάρους του πορτλανδίτη που καταναλώθηκε στη σύνθεση CaHG3 (70%), με το αντίστοιχο στη σύνθεση PM (60%), συμπεραίνεται ότι σε ένα έτος ενυδάτωσης, στη σύνθεση CaHG3 , έχει καταναλωθεί μεγαλύτερο ποσοστό από το ποσοστό του πορτλανδίτη που καταναλώθηκε στη σύνθεση PM. Ωστόσο, δεδομένου ότι τα αρχικά ποσοστά συμμετοχής του $\text{Ca}(\text{OH})_2$ στο κλάσμα του συνδετικού υλικού ήταν 70% κ.β στη σύνθεση CaHG3 και 50% κ.β στη σύνθεση PM, είναι εμφανές ότι το «καθαρό» ποσοστό $\text{Ca}(\text{OH})_2$ που καταναλώθηκε, αντιδρώντας με την ποζολάνη, είναι πολύ μεγαλύτερο στη σύνθεση CaHG3 από το αντίστοιχο στη σύνθεση PM. Άρα, θα μπορούσε να εξαχθεί το συμπέρασμα ότι η ποζολάνη Ηφαιστειακή Γαία, που συμμετέχει κατά 30% κ.β. στο κλάσμα του συνδετικού υλικού της σύνθεσης CaHG3 , είναι πολύ πιο δραστική από την ποζολάνη Lava Antica που συμμετέχει κατά 50% κ.β. στο κλάσμα του συνδετικού υλικού της σύνθεσης PM.

Επίσης, παρατηρώντας ότι μετά από ένα χρόνο ενυδάτωσης, ο πορτλανδίτης εμφανίζεται με το 30% περίπου του αρχικού του βάρους, ενώ το βάρος των προϊόντων της ποζολανικής αντίδρασης CAH και CSH έχει σταθεροποιητική τάση (ήδη από τις 270 ημέρες ενυδάτωσης), συμπεραίνεται ότι είτε ο πορτλανδίτης βρίσκεται σε περίσσεια σχετικά με την ποσότητα που θα μπορούσε να αντιδράσει με την ποζολάνη (Ηφαιστειακή Γαία), είτε η ποζολάνη δεν εμφανίζει την απαιτούμενη δραστηριότητα για να καταναλώσει όλο τον πορτλανδίτη (στις δεδομένες αναλογίες συστατικών της σύνθεσης CaHG3).

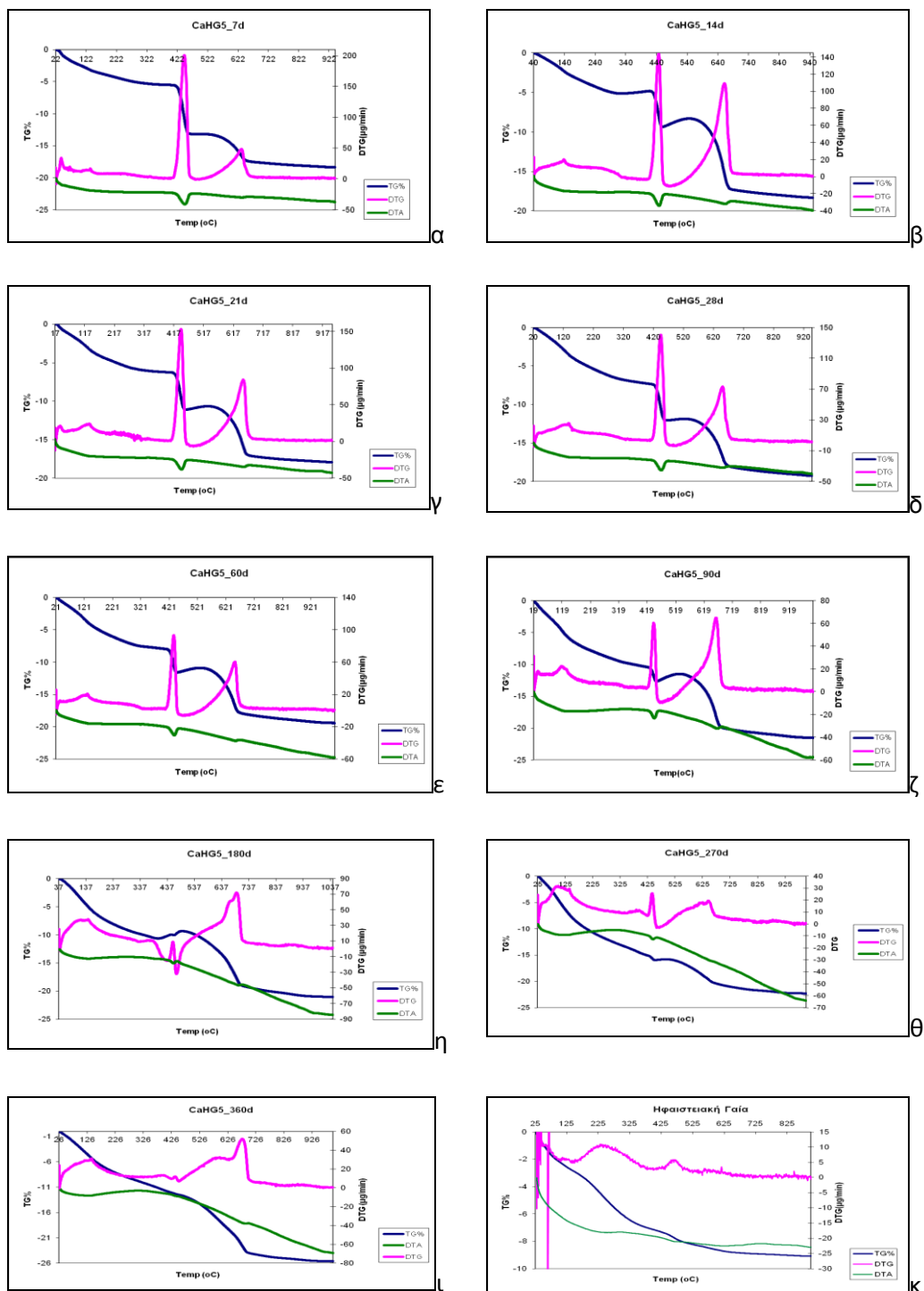
- Σύνθεση CaHG5

Στο Σχήμα III.47 παρουσιάζονται τα γραφήματα που απεικονίζουν τις καμπύλες TG, DTG και DTA συναρτήσει της θερμοκρασίας, για την σύνθεση CaHG5 σε ηλικίες ενυδάτωσης 7(α), 14(β), 21(γ), 28(δ), 60(ε), 90(ζ), 180(η), 270(θ) και 360(ι) ημερών, καθώς και για το ποζολανικό υλικό Ηφαιστειακή Γαία (κ). Στο θερμοκρασιακό εύρος των 25-1000 °C, όπου πραγματοποιήθηκε η θερμική μελέτη της σύνθεσης CaHG5, για κάθε ηλικία ενυδάτωσης, ταυτοποιούνται (ποιοτικά και ποσοτικά) οι ουσίες που συμμετέχουν ενεργά στην ποζολανική αντίδραση και καθορίζουν τον βαθμό και ρυθμό ενυδάτωσης της σύνθεσης. Οι ουσίες αυτές, που αποτελούν τα προϊόντα / αντιδρώντα της ποζολανικής αντίδρασης, είναι οι ίδιες που ταυτοποιήθηκαν με θερμική μελέτη στις συνθέσεις PM και CaHG3, και συνοψίζονται στις ακόλουθες: α) οι ασβεστοπυριτικές (CSH) και ασβεσταργλικές (CAH) ενυδατωμένες φάσεις (ασθενή ενδόθερμα φαινόμενα στους ~120 °C και ~260 °C, αντίστοιχα, λόγω της αφυδάτωσής τους), β) υδροξείδιο του ασβεστίου ($\text{Ca}(\text{OH})_2$ ή πορτλανδίτης) (έντονα ενδόθερμο φαινόμενο στους ~450 °C, λόγω της αφυδάτωσής του), γ) ασβεστίτης (CaCO_3) (ενδόθερμο φαινόμενο στους ~650 °C, λόγω της αποκαρβοξυλίωσής του).

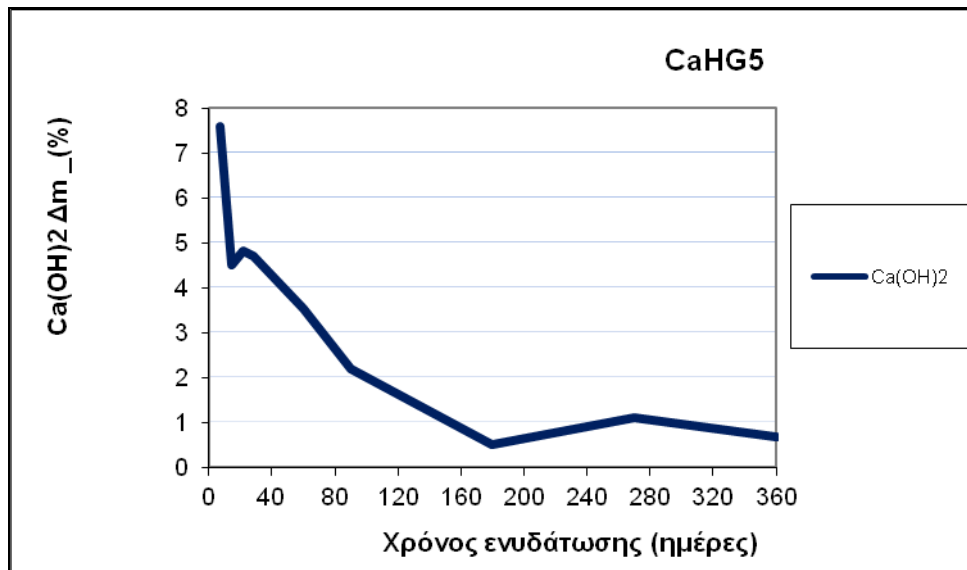
Παρατηρώντας τα γραφήματα α, β, γ, δ, ε, ζ, η, θ, ι στο Σχήμα III.47, που απεικονίζουν την θερμική συμπεριφορά της σύνθεσης CaHG5 σε ηλικίες ενυδάτωσης από 7 έως 360 ημέρες, φαίνεται ότι, μετά από ένα χρόνο ενυδάτωσης, το βάρος του πορτλανδίτη, έχει μειωθεί σε πολύ μεγάλο βαθμό, με ταυτόχρονη αύξηση του βάρους των CSH και CAH.

Η ποσοτική ταυτοποίηση του $\text{Ca}(\text{OH})_2$ σε συνάρτηση με το χρόνο ενυδάτωσης, για την σύνθεση CaHG5, (Σχήμα III.48) (όπως καταγράφηκε με την θερμοβαρυμετρική ανάλυση στο θερμοκρασιακό εύρος ~410 - 460°C), δείχνει ότι μετά από ένα χρόνο ενυδάτωσης, έχει καταναλωθεί περίπου το 90% της αρχικής ποσότητας $\text{Ca}(\text{OH})_2$ στην ποζολανική αντίδραση.

Συγκρίνοντας τα ποσοστά βάρους του πορτλανδίτη που καταναλώθηκαν σε ένα χρόνο ενυδάτωσης στις συνθέσεις CaHG5 (~90%), PM (~60%) και CaHG3 (~70%), συμπεραίνεται ότι στη σύνθεση CaHG5 έχει καταναλωθεί το μεγαλύτερο ποσοστό πορτλανδίτη. Ως εκ τούτου, σε συνδυασμό με την αύξηση του βάρους των CSH και CAH μετά από ένα χρόνο ενυδάτωσης, προκύπτει ότι στη σύνθεση CaHG5 (συγκριτικά με τις συνθέσεις CaHG3 και PM), μετά από 360 ημέρες ενυδάτωσης, η ποζολανική αντίδραση έχει προχωρήσει σημαντικά, με το μεγαλύτερο μέρος του πορτλανδίτη (αντιδρών) να έχει καταναλωθεί.



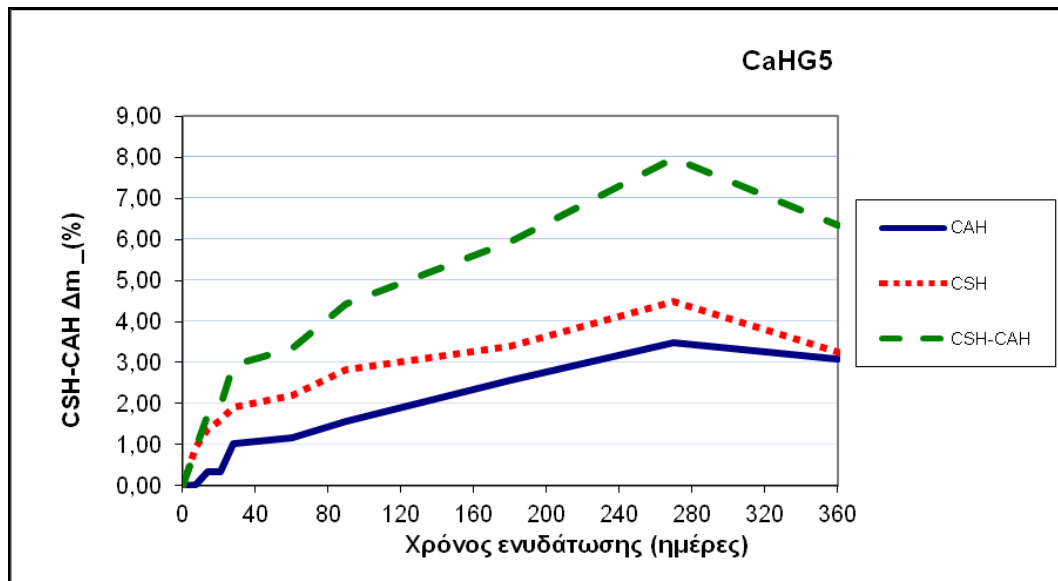
Σχήμα III.47: TG, DTG και DTA καμπύλες σε συνάρτηση με τη μεταβολή θερμοκρασίας της σύνθεσης CaHG5 σε ηλικίες ενυδάτωσης 7(α), 14(β), 21(γ), 28(δ), 60(ε), 90(ζ), 180(η), 270(θ) και 360(ι) ημερών και για το ποζολανικό υλικό Ηφαιστειακή Γαία (κ).



Σχήμα III.48: Επί τοις εκατό (%) μεταβολή του βάρους (Δm) του Ca(OH)_2 , σε συνάρτηση με το χρόνο ενυδάτωσης, για την σύνθεση CaHG5 .

Η σύνθεση CaHG5 έχει την ίδια κ.β. αναλογία πορτλανδίτη / ποζολάνης στο κλάσμα του συνδετικού υλικού με την σύνθεση PM (50/50 αντίστοιχα), με τη διαφορά ότι η ποζολάνη Ηφαιστειακή Γαία που περιέχεται στην σύνθεση CaHG5 , που είναι πολύ πιο λεπτόκοκκη από την ποζολάνη Lava Antica που περιέχεται στη σύνθεση PM. Συνεπώς στη σύνθεση με την πιο λεπτόκοκκη ποζολάνη (CaHG5) η ποζολανική αντίδραση προχωρεί με μεγαλύτερη ταχύτητα (η πιο λεπτόκοκκη ποζολάνη, λόγω της μεγαλύτερης επιφάνειας επαφής της, αντιδρά με τον πορτλανδίτη με μεγαλύτερη ταχύτητα).

Αντίθετα, στις συνθέσεις CaHG5 και CaHG3 , που περιέχουν την ίδια ποζολάνη (Ηφαιστειακή Γαία), αλλά διαφορετικές αναλογίες πορτλανδίτη /ποζολάνης στο συνδετικό τους υλικό (οι αναλογίες πορτλανδίτη/ποζολάνης στο συνδετικό υλικό για την σύνθεση CaHG3 είναι 70/30, ενώ για την σύνθεση CaHG5 είναι 50/50), το ποσοστό πορτλανδίτη που καταναλώνεται σε ένα χρόνο ενυδάτωσης επηρεάζεται από την συγκέντρωση του συνδετικού υλικού. Έτσι, είναι αναμενόμενο στη σύνθεση με το χαμηλότερο ποσοστό πορτλανδίτη και το μεγαλύτερο ποσοστό ποζολάνης (CaHG5), να καταναλώνεται η μεγαλύτερη ποσότητα πορτλανδίτη μετά από ένα χρόνο ενυδάτωσης, από την σύνθεση με το υψηλότερο ποσοστό πορτλανδίτη και το μικρότερο ποσοστό ποζολάνης (CaHG3).



Σχήμα III.49: Επί τοις εκατό (%) μεταβολή του βάρους (Δm) των σχηματιζόμενων προϊόντων ενυδάτωσης CSH και CAH σε συνάρτηση με το χρόνο ενυδάτωσης, για την σύνθεση CaHG5.

Η κινητική της διεργασίας ενυδάτωσης, μελετήθηκε βάση της ποσοτικής ανάλυσης σχηματισμού των ασβεσταργιλικών (CAH) και ασβεστοπυριτικών (CSH) ενυδατωμένων φάσεων, σε συνάρτηση με τον χρόνο ενυδάτωσης (Σχήμα III.49) (όπως προηγήθηκε για τις συνθέσεις PM και CaHG3). Ο σχηματισμός των CSH και CAH υπολογίστηκε στους ~ 85 - 160°C και ~ 160 - 360°C , αντίστοιχα, με συνυπολογισμό (αφαίρεση κατά 50%, λόγω της συμμετοχής της ποζολάνης κατά 50% κ.β. στο κλάσμα του συνδετικού υλικού της σύνθεσης CaHG5) των αντίστοιχων ποσοστών των αργιλοπυριτικών φάσεων της ποζολάνης (Πίνακας III.7), ώστε να μελετηθεί η κινητική της ενυδάτωσης με βάση τα σχηματιζόμενα CAH και CSH, προϊόντα της ποζολανικής αντίδρασης, χωρίς τα ποσοστά των αργιλοπυριτικών συστατικών της ποζολάνης. Από το Σχήμα III.49 προκύπτει ότι ο σχηματισμός των CAH και CSH ακολουθεί μια σταθερά ανοδική πορεία, αυξανόμενου του χρόνου ωρίμανσης, έως τις 270 ημέρες χρόνου ενυδάτωσης. Από τις 270 έως τις 360 ημέρες ενυδάτωσης παρατηρείται μια μικρή μείωση του σχηματισμού τόσο των CSH όσο και των CAH. Επίσης παρατηρείται ότι το ποσοστό σχηματισμού των CSH είναι μεγαλύτερο από αυτό των CAH, σταθερά, σε όλες τις ηλικίες ενυδάτωσης. Συγκρίνοντας το άθροισμα των % ποσοστών σχηματισμού των CSH και CAH, εμφανίζεται πολύ υψηλότερο από τα αντίστοιχα αθροίσματα των συνθέσεων CaHG3 και PM. Η παρατήρηση αυτή σε συνδυασμό με την μεγαλύτερη κατανάλωση $\text{Ca}(\text{OH})_2$ ενισχύει το

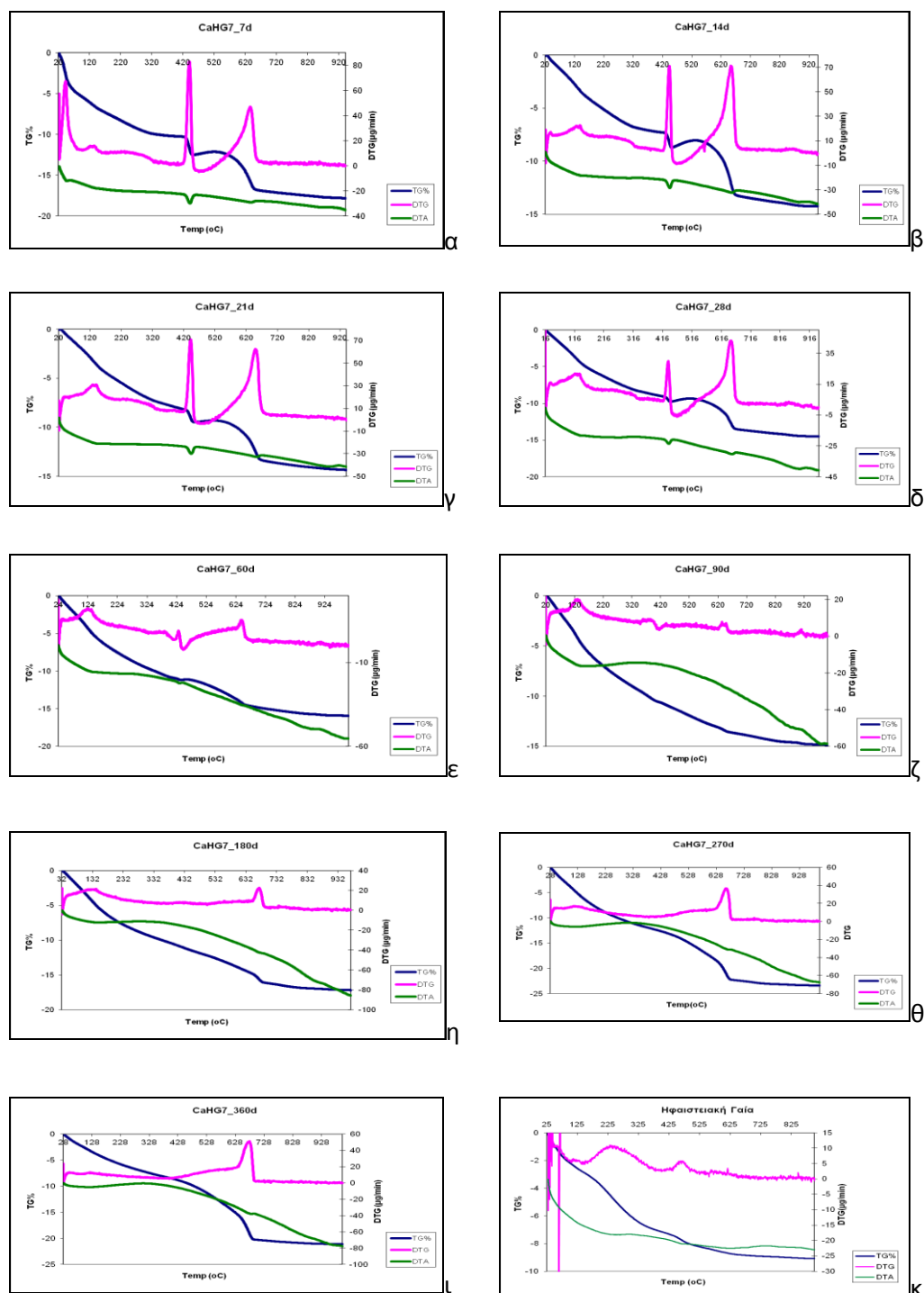
συμπέρασμα του ότι η ποζολανική αντίδραση έχει μεγαλύτερη απόδοση στη σύνθεση CaHG5 από ότι στις συνθέσεις CaHG3 και PM.

- Σύνθεση CaHG7

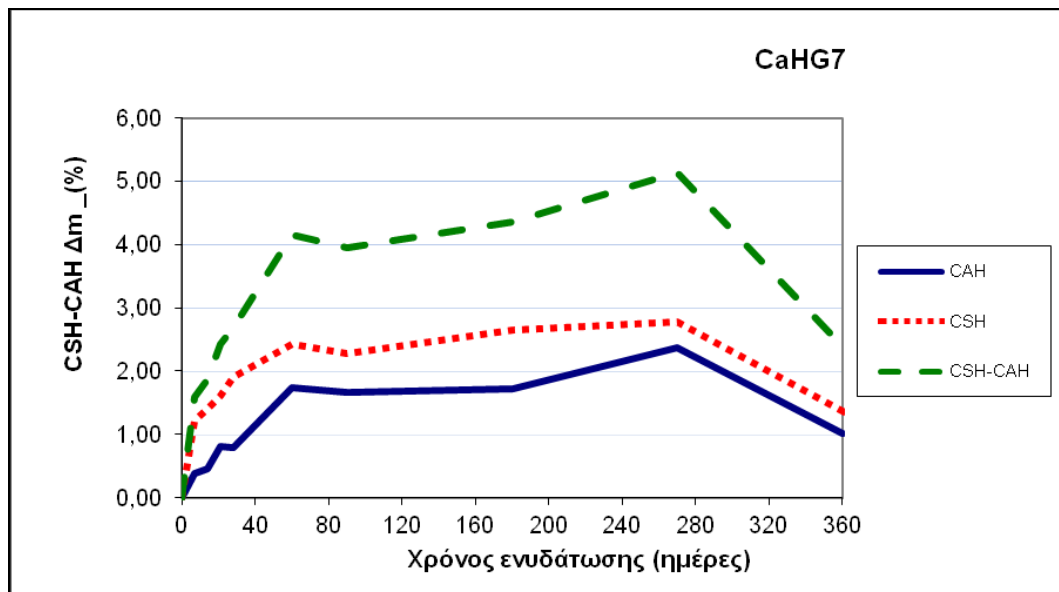
Στο Σχήμα III.50 παρουσιάζονται τα γραφήματα που απεικονίζουν τις καμπύλες TG, DTG και DTA συναρτήσει της θερμοκρασίας, για την σύνθεση CaHG7 σε ηλικίες ενυδάτωσης 7(α), 14(β), 21(γ), 28(δ), 60(ε), 90(ζ), 180(η), 270(θ) και 360(ι) ημερών, καθώς και για το ποζολανικό υλικό Ηφαιστειακή Γαία (κ). Η θερμική συμπεριφορά της σύνθεσης CaHG7 μελετήθηκε με τον ίδιο τρόπο, όπως και στις συνθέσεις PM, CaHG3 και CaHG5, με σκοπό την ποιοτική και ποσοτική ταυτοποίηση των αντιδρώντων / προϊόντων της ποζολανικής αντίδρασης και πιο συγκεκριμένα των ενυδατωμένων φάσεων (CSH - CAH) που προκύπτουν από την αντίδραση της υδράσβεστου με την ποζολάνη. Στο θερμοκρασιακό εύρος των 25-1000 °C, όπου πραγματοποιήθηκε η θερμική μελέτη της, για κάθε ηλικία ενυδάτωσης, ταυτοποιήθηκαν α) ασβεστοπυριτικές (CSH) και ασβεσταργλικές (CAH) ενυδατωμένες φάσεις (ασθενή ενδόθερμο φαινόμενα στους ~120 °C και ~260 °C, αντίστοιχα), β) πορτλανδίτης ($\text{Ca}(\text{OH})_2$) (έντονα ενδόθερμο φαινόμενο στους ~450 °C) που αντιδρά με την ποζολάνη, γ) ασβεστίτης (CaCO_3) (ενδόθερμο φαινόμενο στους ~650 °C) που σχηματίζεται σαν ενδιάμεσο προϊόν της αντίδρασης του $\text{Ca}(\text{OH})_2$ με την ποζολάνη.

Παρατηρώντας τα γραφήματα α, β, γ, δ, ε, ζ, η, θ, ι στο Σχήμα III.50, που απεικονίζουν την θερμική συμπεριφορά της σύνθεσης CaHG7 σε ηλικίες ενυδάτωσης από 7 έως 360 ημέρες, φαίνεται ότι στις 90 ημέρες ενυδάτωσης έχει ήδη καταναλωθεί όλη η ποσότητα του πορτλανδίτη, ενώ τα CSH και CAH δεν αυξάνονται ιδιαίτερα μετά από την ίδια ηλικία ενυδάτωσης.

Ομοίως με τις συνθέσεις PM, CaHG3 και CaHG5, η κινητική της διεργασίας ενυδάτωσης, για την σύνθεση CaHG7 μελετήθηκε βάση της ποσοτικής ανάλυσης σχηματισμού των ασβεσταργλικών (CAH) και ασβεστοπυριτικών (CSH) ενυδατωμένων φάσεων, σε συνάρτηση με τον χρόνο ενυδάτωσης (Σχήμα III.51). Τα ποσοστά των αργιλοπυριτικών συστατικών της ποζολάνης (Πίνακας III.7) αφαιρέθηκαν (αφαίρεση κατά 70%, λόγω της συμμετοχής της ποζολάνης κατά 70% κ.β. στο κλάσμα του συνδετικού υλικού της σύνθεσης CaHG7) κατά τον υπολογισμό των σχηματιζόμενων CSH και CAH.



Σχήμα III.50: TG, DTG και DTA καμπύλες σε συνάρτηση με τη μεταβολή θερμοκρασίας της σύνθεσης CaHG7 σε ηλικίες ενυδάτωσης 7(α), 14(β), 21(γ), 28(δ), 60(ε), 90(ζ), 180(η), 270(θ) και 360(ι) ημερών και για το ποζολανικό υλικό Ηφαιστειακή Γαία (κ).

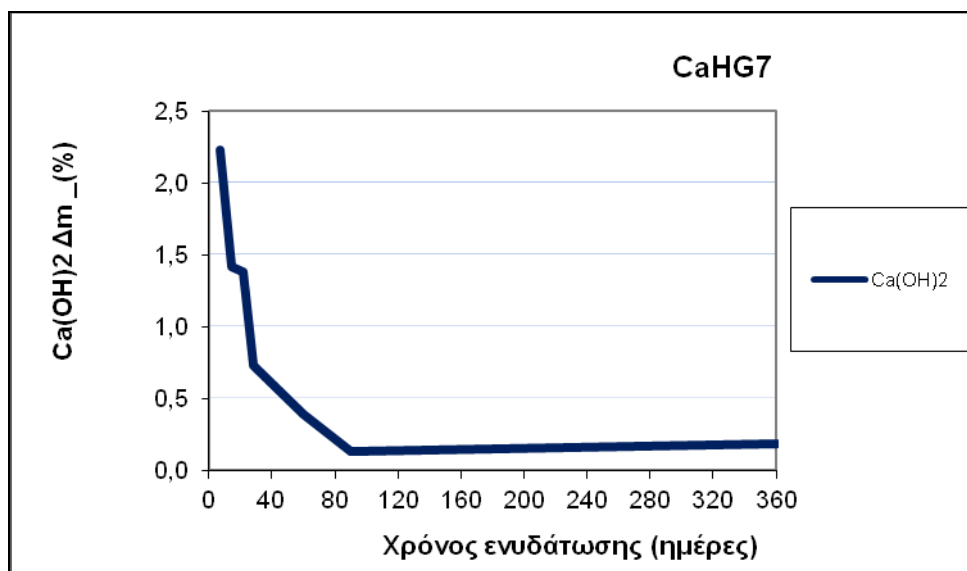


Σχήμα III.51: Επί τοις εκατό (%) μεταβολή του βάρους (Δm) των σχηματιζόμενων προϊόντων ενυδάτωσης CSH και CAH σε συνάρτηση με το χρόνο ενυδάτωσης, για την σύνθεση CaHG7.

Από το Σχήμα III.51 προκύπτει ότι ο σχηματισμός των CAH και CSH ακολουθεί μια σταθερά ανοδική πορεία, αυξανόμενου του χρόνου ωρίμανσης, έως τις 60 ημέρες χρόνου ενυδάτωσης. Από τις 60 έως τις 270 ημέρες σταθεροποιούνται τα CSH και CAH, ενώ από τις 270 έως τις 360 ημέρες ενυδάτωσης παρατηρείται μια μικρή μείωση του σχηματισμού τόσο των CSH όσο και των CAH. Επίσης παρατηρείται ότι το ποσοστό σχηματισμού των CSH είναι μεγαλύτερο από αυτό των CAH, σταθερά, σε όλες τις ηλικίες ενυδάτωσης. Το άθροισμα των % ποσοστών σχηματισμού των CSH και CAH δεν εμφανίζει σημαντικές διαφορές από τα αντίστοιχα αθροίσματα των συνθέσεων PM, CaHG3 και CaHG5. Ωστόσο ο ρυθμός σχηματισμού των CSH και CAH είναι υψηλότερος συγκριτικά με τις άλλες συνθέσεις (PM, CaHG3 και CaHG5).

Η καμπύλη μεταβολής βάρους του $\text{Ca}(\text{OH})_2$, σε συνάρτηση με το χρόνο ενυδάτωσης, για την σύνθεση CaHG7 (Σχήμα III.52) δείχνει ότι από την ηλικία ενυδάτωσης των 90 ημερών έχει ήδη καταναλωθεί όλη η ποσότητα $\text{Ca}(\text{OH})_2$. Σε συνδυασμό με το γεγονός ότι η ποσοτική ταυτοποίηση των CAH και CSH με TG έδειξε ότι ο σχηματισμός των CAH και CSH ακολουθεί μια σταθερά ανοδική πορεία, αυξανόμενου του χρόνου ωρίμανσης, έως

τις 60 ημέρες χρόνου ενυδάτωσης και μετά τείνει να σταθεροποιηθεί, εξάγεται το συμπέρασμα ότι η ποζολανική αντίδραση έχει περατωθεί στις 90 ημέρες ενυδάτωσης.

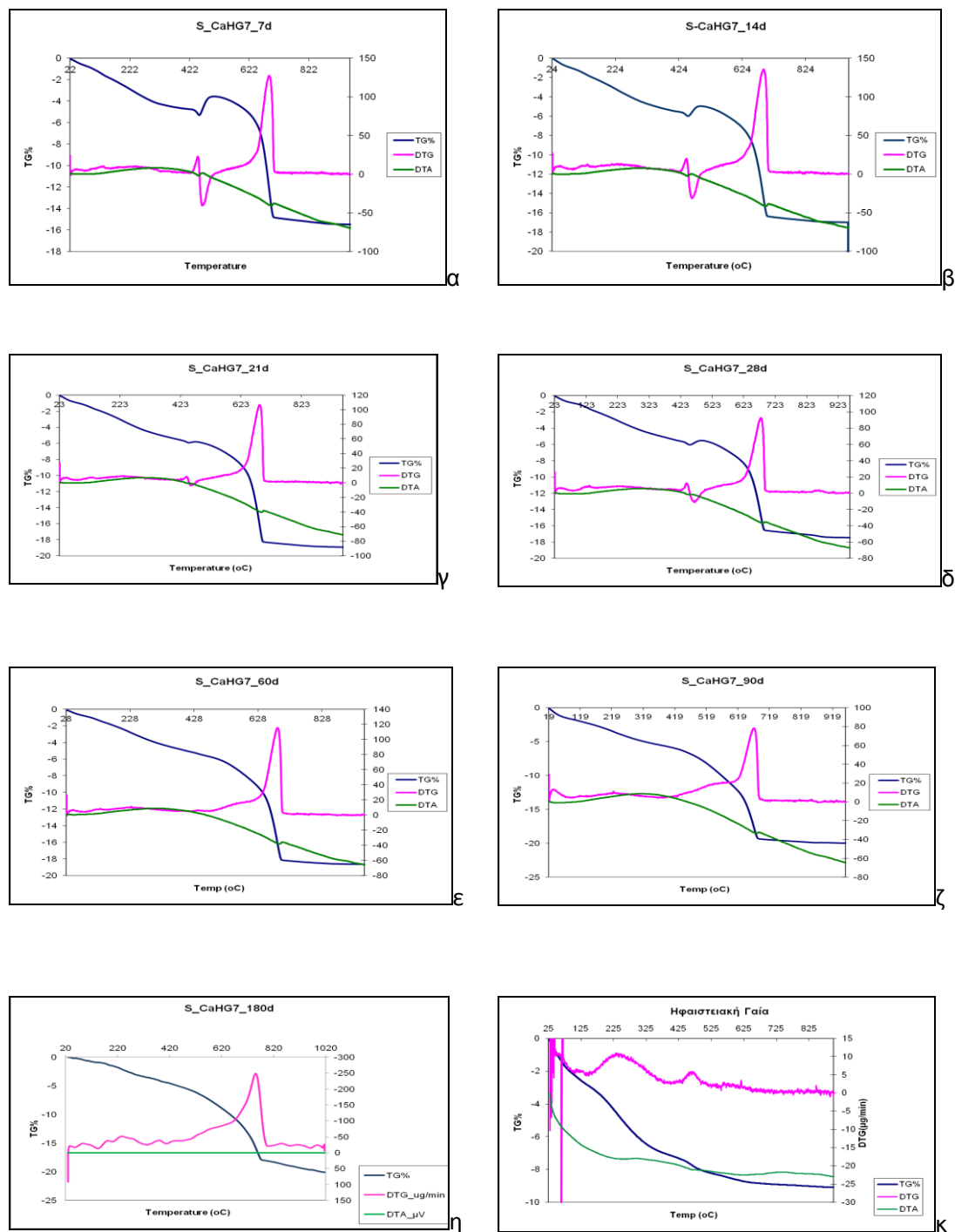


Σχήμα III.52: Επί τοις εκατό (%) μεταβολή του βάρους (Δm) του Ca(OH)_2 , σε συνάρτηση με το χρόνο ενυδάτωσης, για την σύνθεση CaHG7.

Συγκριτικά με τις συνθέσεις PM, CaHG3 και CaHG5, στη σύνθεση CaHG7, η ταχύτητα ενυδάτωσης είναι η μεγαλύτερη. Αυτό οφείλεται στο γεγονός ότι περιέχει το μεγαλύτερο ποσοστό ποζολάνης στο κλάσμα του συνδετικού της υλικού (CaHG7: η κ.β. αναλογία πορτλανδίτη/ποζολάνης είναι 30/70), συγκριτικά με τις άλλες συνθέσεις, άρα εμφανίζει και την μεγαλύτερη δραστικότητα.

- Σύνθεση S-CaHG7

Στο Σχήμα III.53 παρουσιάζονται τα γραφήματα που απεικονίζουν τις καμπύλες TG, DTG και DTA συναρτήσει της θερμοκρασίας, για την σύνθεση S-CaHG7 σε ηλικίες ενυδάτωσης 7(α), 14(β), 21(γ), 28(δ), 60(ε), 90(ζ), και 180(η) ημερών, καθώς και για το ποζολανικό υλικό Ηφαιστειακή Γαία (κ).

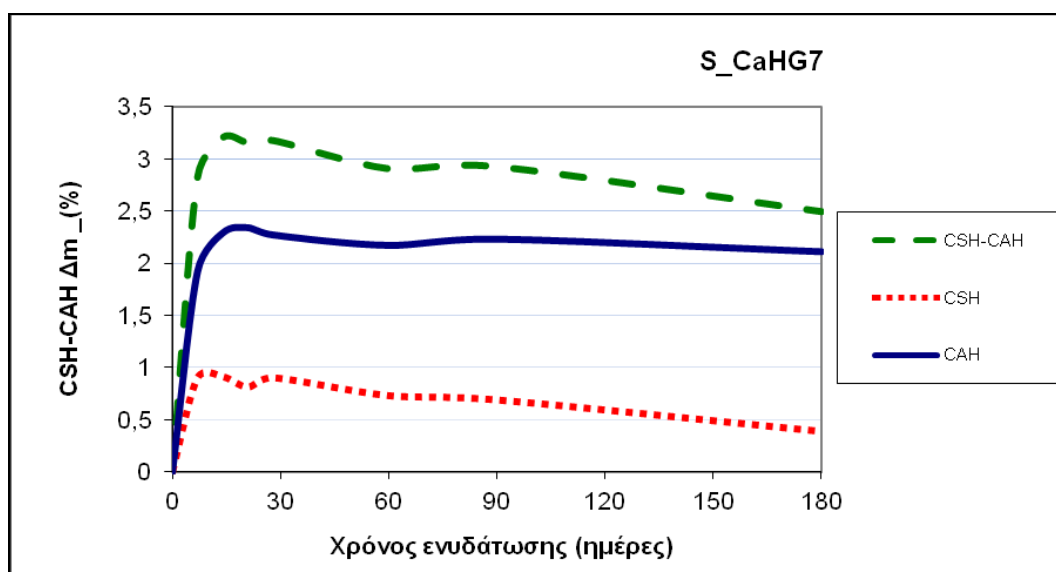


Σχήμα III.53: TG, DTG και DTA καμπύλες σε συνάρτηση με τη μεταβολή θερμοκρασίας της σύνθεσης S-CaHG7 σε ηλικίες ενυδάτωσης 7(α), 14(β), 21(γ), 28(δ), 60(ε), 90(ζ) και 180(η), ημερών και για το ποζολανικό υλικό Ηφαιστειακή Γαία (κ).

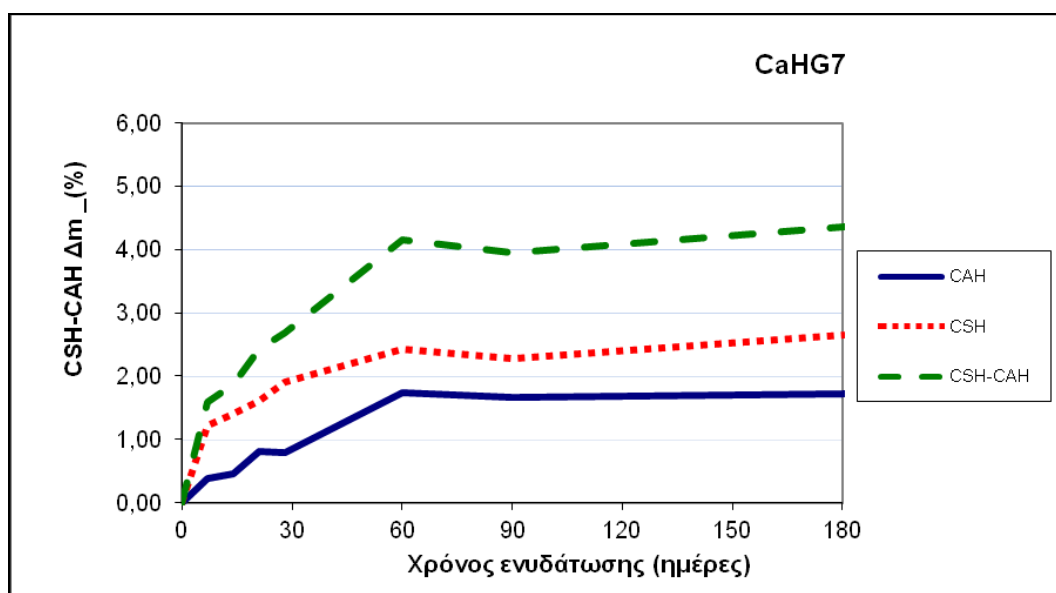
Η σύνθεση S-CaHG7 έχει την ίδια σύσταση με την σύνθεση CaHG7, ως προς την σύσταση του συνδετικού υλικού και την αναλογία νερού προς συνδετικό υλικό (w/c), και διαφέρει στο ότι περιέχει επιπλέον και αδρανή συστατικά (σε αναλογία κονιάς/αδρανών συστατικών = 1/3). Η θερμική ανάλυση κάθε ηλικίας ενυδάτωσης της σύνθεσης S-CaHG7 πραγματοποιήθηκε μετά από μηχανική απομάκρυνση των αδρανών από το δείγμα, ώστε να ταυτοποιηθούν οι ενυδατωμένες φάσεις (CSH - CAH) που προκύπτουν από την αντίδραση της υδράσβεστου με την ποζολάνη, κατά την διεργασία της ενυδάτωσης.

Στο θερμοκρασιακό εύρος των 25-1000 °C, όπου πραγματοποιήθηκε η θερμική μελέτη κάθε ηλικίας ενυδάτωσης της σύνθεσης S-CaHG7 (όπως και των συνθέσεων PM, CaHG3, CaHG5 και CaHG7), ταυτοποιήθηκαν α) ασβεστοπυριτικές (CSH) και ασβεσταργλικές (CAH) ενυδατωμένες φάσεις (ασθενή ενδόθερμα φαινόμενα στους ~120 °C και ~260 °C, αντίστοιχα), β) πορτλανδίτης ($\text{Ca}(\text{OH})_2$) (ενδόθερμο φαινόμενο στους ~440 °C) και γ) ασβεστίτης (CaCO_3) (έντονα ενδόθερμο φαινόμενο στους ~680 °C), που σχηματίζεται σαν ενδιάμεσο προϊόν της αντίδρασης του $\text{Ca}(\text{OH})_2$ με την ποζολάνη. Από τα γραφήματα α, β, γ, δ, ε, ζ, η του Σχήματος III.53 φαίνεται ότι το ποσοστό πορτλανδίτη που ταυτοποιείται είναι πολύ χαμηλό, ήδη από τις 7 ημέρες ενυδάτωσης και στις 60 ημέρες ενυδάτωσης έχει ήδη καταναλωθεί όλη η ποσότητα του πορτλανδίτη, που συνεπάγεται ότι η ποζολανική αντίδραση έχει περατωθεί στις 60 ημέρες ενυδάτωσης. Ωστόσο, το γεγονός κατά το οποίο τα ποσοστά σχηματισμού των CSH και CAH δεν μεταβάλλονται ιδιαίτερα μετά από τις 14 ημέρες ενυδάτωσης (Σχήμα III.54), οδηγεί σε ασυμφωνία με την παραπάνω εκτίμηση για τον χρόνο περάτωσης της ποζολανικής αντίδρασης. Πιθανότατα η ποζολανική αντίδραση έχει ήδη περατωθεί σε χρόνο ενυδάτωσης μικρότερο των 60 ημερών.

Για τον υπολογισμό των σχηματιζόμενων ασβεσταργλικών (CAH) και ασβεστοπυριτικών (CSH) ενυδατωμένων φάσεων, αυξανόμενου του χρόνου ενυδάτωσης, ώστε να μελετηθεί η κινητική του φαινομένου της ενυδάτωσης στη σύνθεση S-CaHG7 και να προκύψει το γράφημα του Σχήματος III.54, τα ποσοστά των αργιλοπυριτικών συστατικών της ποζολάνης (Πίνακας III.7) που αφαιρέθηκαν υπολογίστηκαν με βάση το ποσοστό συμμετοχής της ποζολάνης (70% κ.β.) στο κλάσμα του συνδετικού υλικού της σύνθεσης S-CaHG7, ανάγοντάς το τελικά στο ποσοστό συμμετοχής της ποζολάνης στο μίγμα των ξηρών υλικών (συνδετικό υλικό και αδρανή) της σύνθεσης (17,5% κ.β.). Έτσι τα ποσοστά των αργιλοπυριτικών συστατικών της ποζολάνης που αφαιρέθηκαν ήταν το 17,5% των ποσοστών του Πίνακα III.7. Με αυτό τον τρόπο θα ήταν δυνατή η σύγκριση του ποσοστού σχηματισμού των ενυδατωμένων φάσεων ανάμεσα στις συνθέσεις CaHG7 και S-CaHG7.

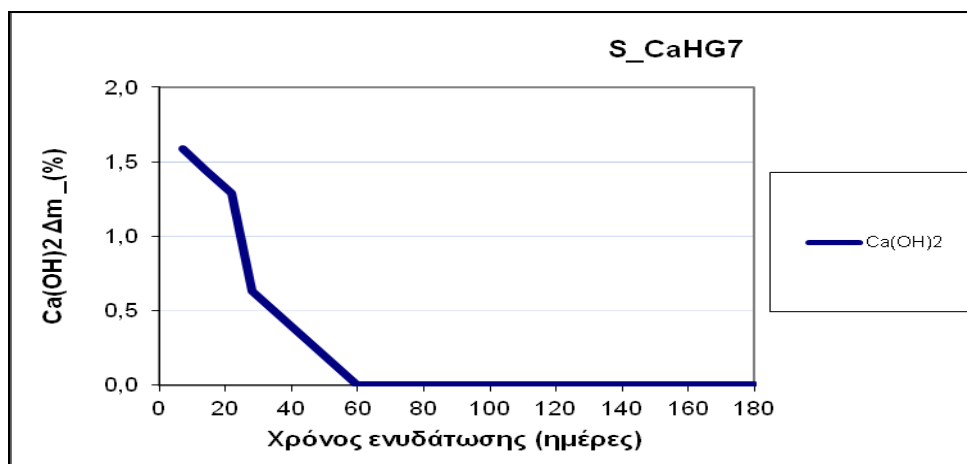


Σχήμα III.54: Επί τοις εκατό (%) μεταβολή του βάρους (Δm) των σχηματιζόμενων προϊόντων ενυδάτωσης CSH και CAH σε συνάρτηση με το χρόνο ενυδάτωσης, για την σύνθεση S-CaHG7.



Σχήμα III.55: Επί τοις εκατό (%) μεταβολή του βάρους (Δm) των σχηματιζόμενων προϊόντων ενυδάτωσης CSH και CAH σε συνάρτηση με το χρόνο ενυδάτωσης, για την σύνθεση CaHG7, σε χρόνο ενυδάτωσης έως 180 ημέρες.

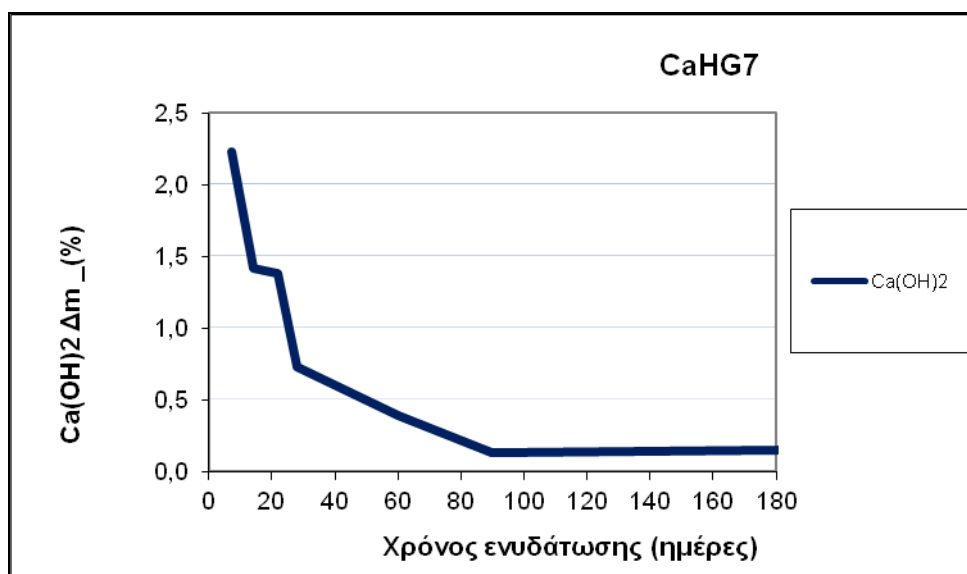
Συγκρίνοντας τα ποσοστά σχηματισμού των CSH και CAH στη σύνθεση CaHG7 (Σχήμα III.55), παρατηρούμε ότι στη σύνθεση CaHG7 (όπως και στις συνθέσεις PM, CaHG3 και CaHG5) τα ποσοστά σχηματισμού των CAH είναι χαμηλότερα από αυτά των CSH, ενώ στη σύνθεση S-CaHG7 (Σχήμα III.54) είναι υψηλότερα από αυτά των CSH. Επίσης στο Σχήμα III.54 φαίνεται ότι ο ρυθμός σχηματισμού των CSH και CAH, στις πρώτες 7-14 ημέρες ενυδάτωσης είναι σημαντικά μεγαλύτερος στη σύνθεση S-CaHG7 από τον αντίστοιχο ρυθμό στη σύνθεση CaHG7. Αυτές οι διαφορές στα αποτελέσματα θα μπορούσαν να αποδοθούν, αφ' ενός, στην ύπαρξη αδρανών συστατικών στα δείγματα κατά την ενυδάτωσή τους και, αφ' ετέρου, στη μη δυνατή αφαίρεση κατά 100% των αδρανών συστατικών από τα δείγματα των διαφόρων ηλικιών ενυδάτωσης της σύνθεσης S-CaHG7 (μετά την παύση ενυδάτωσης). Τα τυχόν εναπομείναντα ίχνη αδρανών συστατικών στα υπό εξέταση δείγματα, πιθανότατα οδήγησαν σε αποκλίσεις από τα αναμενόμενα αποτελέσματα. Επίσης, η ανομοιομορφία της κατανομής των αδρανών στη μάζα της σύνθεσης, πιθανότατα, προκάλεσε ανομοιομορφία στην κατανομή των ουσιών και ενυδατωμένων φάσεων που ταυτοποιήθηκαν με την θερμική ανάλυση.



Σχήμα III.56: Επί τοις εκατό (%) μεταβολή του βάρους (Δm) του Ca(OH)_2 , σε συνάρτηση με το χρόνο ενυδάτωσης, για την σύνθεση S-CaHG7.

Το Σχήμα III.56 απεικονίζει την μεταβολή βάρους του Ca(OH)_2 , σε συνάρτηση με το χρόνο ενυδάτωσης, για την σύνθεση S-CaHG7 όπως καταγράφηκε με την θερμοβαρυμετρική ανάλυση στο θερμοκρασιακό εύρος $\sim 410 - 460^\circ\text{C}$ και αντιστοιχεί στην

ποσότητα του $\text{Ca}(\text{OH})_2$ που δεν έχει αντιδράσει στην ποζολανική αντίδραση. Όπως είναι εμφανές, από την ηλικία ενυδάτωσης των 60 ημερών έχει καταναλωθεί όλη η ποσότητα $\text{Ca}(\text{OH})_2$. Συγκρίνοντας² τα ποσοστά του $\text{Ca}(\text{OH})_2$ που καταναλώθηκαν στη σύνθεση CaHG7 (Σχήμα III.57) και αυτά που καταναλώθηκαν στη σύνθεση S-CaHG7 (Σχήμα III.56), φαίνεται πως υπάρχει μια κοινή τάση αν και παρατηρούνται μικρές διαφορές ως προς την αρχική ποσότητα του $\text{Ca}(\text{OH})_2$ (μεγαλύτερη στη σύνθεση CaHG7) και ως προς την χρονική στιγμή που καταναλώθηκε όλη η ποσότητα του $\text{Ca}(\text{OH})_2$ (60 ημέρες ενυδάτωσης για την CaHG7 και 90 ημέρες ενυδάτωσης για την S-CaHG7). Οι διαφορές αυτές θα μπορούσαν και σε αυτή την περίπτωση να αποδοθούν στην παρουσία ελαχίστων ποσοτήτων αδρανών στα δείγματα (μη δυνατή αφαίρεση κατά 100%), που προκάλεσε ανομοιομορφία στην κατανομή των ουσιών που ταυτοποιήθηκαν την θερμική ανάλυση.



Σχήμα III.57: Επί τοις εκατό (%) μεταβολή του βάρους (Δm) του $\text{Ca}(\text{OH})_2$, σε συνάρτηση με το χρόνο ενυδάτωσης, για την σύνθεση CaHG7, σε χρόνο ενυδάτωσης έως 180 ημέρες.

² Για να είναι δυνατή η σύγκριση του ποσοστού του $\text{Ca}(\text{OH})_2$ που καταναλώνεται, αυξανόμενου του χρόνου ενυδάτωσης, ανάμεσα στις συνθέσεις CaHG7 και S-CaHG7 (δεδομένου ότι η S-CaHG7 περιέχει στη σύστασή της το 1/3 της κόνιας και κατ' επέκταση του $\text{Ca}(\text{OH})_2$ που περιέχεται στη σύνθεση CaHG7) τα ποσοστά του $\text{Ca}(\text{OH})_2$ που καταγράφηκαν με TG σε κάθε ηλικία ενυδάτωσης, για την σύνθεση S-CaHG7, πολλαπλασιάστηκαν επί 3.

III.4.4. Συμπεράσματα ταυτοποίησης ενυδατωμένων φάσεων

Τα προϊόντα της αντίδρασης ενυδάτωσης, μεταξύ της υδράσβεστου ($\text{Ca}(\text{OH})_2$) και των αργιλοπυριτικών (AS) συστατικών της ποζολάνης, που λαμβάνει χώρα, παρουσία νερού, κατά την πήξη των συνθέσεων που μελετήθηκαν, είναι οι ενυδατωμένες φάσεις των ένυδρων αργλικών (CAH) και πυριτικών (CSH) αλάτων του ασβεστίου. Τα προϊόντα ενυδάτωσης ταυτοποιήθηκαν με περιθλασιμετρία ακτίνων Χ (XRD), φασματοσκοπία υπέρυθρης ακτινοβολίας με μετασχηματισμό Fourier (FT-IR) και θερμική / θερμοβαρυμετρική ανάλυση (DTA / TG) (ποιοτικός / ποσοτικός προσδιορισμός). Η εξέλιξη της ανάπτυξης των ενυδατωμένων φάσεων μελετήθηκε σε περίοδο ενυδάτωσης 360 ημερών για τις συνθέσεις PM, CaHG3, CaHG5 και CaHG7, και 180 ημερών για την σύνθεση S-CaHG7, με ενδιάμεσες ηλικίες ενυδάτωσης 7, 14, 21, 28, 60, 90, 180 και 270 ημερών.

XRD

Κατά την ορυκτολογική μελέτη των συνθέσεων PM, CaHG3, CaHG5, CaHG7 και S-CaHG7, με XRD ταυτοποιήθηκαν τα CAH και τα CSH. Τα CAH ταυτοποιήθηκαν σε δύο μορφές χαμηλής κρυσταλλικότητας, στις $11^\circ 2\theta$ (calcium aluminum hydroxide hydrate) και $11,5^\circ 2\theta$ (calcium aluminum oxide carbonate hydrate). Η δεύτερη μορφή (ενανθρακωμένη φάση) επικρατεί σε προχωρημένα στάδια ενυδάτωσης και σχετίζεται με αντίδραση ενανθράκωσης που λαμβάνει χώρα παράλληλα με την ποζολανική αντίδραση (ανάκλαση ασβεστίτη στις $29,3^\circ 2\theta$). Τα χαμηλής κρυσταλλικότητας CSH ταυτοποιήθηκαν (μέσω της ορυκτής φάσης tobermorite) επίσης στις $29,3^\circ 2\theta$ (συμπίπτουν με τον ασβεστίτη) στις $30,2^\circ$ και $50^\circ 2\theta$. Η ορυκτολογική εξέταση όλων των συνθέσεων δείχνει ότι οι κορυφές των CSH αυξάνονται όσο αυξάνεται ο χρόνος ενυδάτωσης, με παράλληλη μείωση των κορυφών που αποδίδονται στον πορτλανδίτη (στις 18° , 28° , 34° , 47° , $50,7^\circ$ και $54,3^\circ 2\theta$). Η απουσία κορυφών πορτλανδίτη συνοδευόμενη από σταθεροποίηση των κορυφών CSH, συνεπάγεται περάτωση της ποζολανικής αντίδρασης. Θέτοντας ένα χρονικό όριο ενυδάτωσης και συγκρίνοντας την ένταση των κορυφών των CSH και $\text{Ca}(\text{OH})_2$, είναι δυνατό από την ορυκτολογική εξέταση να εξαχθούν περισσότερο ποιοτικά παρά ποσοτικά συμπεράσματα όσον αφορά στην κινητική της αντίδρασης ενυδάτωσης των συνθέσεων που μελετήθηκαν.

Στις συνθέσεις PM και CaHG3, η εμφάνιση των κορυφών πορτλανδίτη (με μειωτική τάση) και των κορυφών CSH (με αυξητική τάση), μετά από 360 ημέρες ενυδάτωσης, δείχνει είτε

ότι η αντίδραση ενυδάτωσης δεν έχει περατωθεί, είτε ότι η ποσότητα του πορτλανδίτη ήταν σε περίσσεια σχετικά με αυτή που μπορούσε να καταναλωθεί στην ποζολανική αντίδραση. Στην ίδια ηλικία ενυδάτωσης (360 ημέρες), η μειωτική τάση των κορυφών πορτλανδίτη και η αυξητική τάση των κορυφών CSH, εντείνονται στη σύνθεση CaHG5, συγκριτικά με τις συνθέσεις PM και CaHG3. Στη σύνθεση CaHG7, ήδη από τις 90 ημέρες ενυδάτωσης οι κορυφές πορτλανδίτη απουσιάζουν (έχει ήδη δεσμευτεί όλη η ποσότητα $\text{Ca}(\text{OH})_2$ από τα αργιλοπυριτικά συστατικά της ποζολάνης), με επικράτηση των κορυφών CAH και CSH. Παράλληλα, η εμφάνιση των υπολειμματικών ορυκτολογικών φάσεων της ποζολάνης, με την ίδια σχεδόν ένταση έως και τις 360 ημέρες ενυδάτωσης, δείχνει ότι στην σύνθεση CaHG7 η ποζολάνη που απαιτείται για την ποζολανική αντίδραση βρίσκεται σε περίσσεια. Στη σύνθεση S-CaHG7, σύμφωνα με την ορυκτολογική μελέτη, η ποζολανική αντίδραση έχει ήδη ολοκληρωθεί στις 60 ημέρες χρόνου ενυδάτωσης (απουσία κορυφών πορτλανδίτη και επικράτηση των CAH και CSH). Ένα άλλο σημείο που έχει ενδιαφέρον στη σύνθεση S-CaHG7, είναι η εντονότερη παρουσία ασβεστίτη, σε αύξουσα πορεία, από τις 7 ημέρες ενυδάτωσης, σε αντίθεση με τις άλλες συνθέσεις. Η εμφάνιση κορυφών ασβεστίτη αποτελεί ένδειξη αντίδρασης ενανθράκωσης (μέρος του $\text{Ca}(\text{OH})_2$ που δεν αντέδρασε με την ποζολάνη υπέστη ενανθράκωση) που έλαβε χώρα παράλληλα και λειτούργησε ανταγωνιστικά με την ποζολανική αντίδραση. Μεταξύ των συνθέσεων S-CaHG7 και CaHG7, η αύξηση της απόδοσης της αντίδρασης ενανθράκωσης (στην S-CaHG7) οφείλεται στην αύξηση του πορώδους στη σύνθεση S-CaHG7, λόγω της προσθήκης αδρανών συστατικών, δεδομένου ότι το πορώδες είναι ένας από τους παράγοντες που επηρεάζουν την απόδοση των δύο αντιδράσεων [Černý et al., 2006]. Συνεπώς, συγκρίνοντας τα ορυκτολογικά αποτελέσματα των S-CaHG7 και CaHG7, θα μπορούσε να εξαχθεί το συμπέρασμα ότι η προσθήκη αδρανών συστατικών δεν άλλαξε ουσιαστικά τον ρυθμό της ποζολανικής αντίδρασης, αλλά ευνόησε την αντίδραση ενανθράκωσης προς σχηματισμό ασβεστίτη.

Από την ανάπτυξη των XRD κορυφών που αποδίδονται στα αντιδρώντα και τα προϊόντα συστατικά της ποζολανικής αντίδρασης, στις συνθέσεις που μελετήθηκαν, εξάγεται το συμπέρασμα ότι η αύξηση της συγκέντρωσης ποζολάνης στο κλάσμα του συνδετικού υλικού (στις συνθέσεις CaHG3, CaHG5 και CaHG7), αυξάνει κατά πολύ την ταχύτητα της αντίδρασης. Επίσης, η συμμετοχή πιο λεπτόκοκκης ποζολάνης, σε ίδιο ποσοστό (στη σύνθεση CaHG5) ευνοεί την αύξηση της ταχύτητας της ποζολανικής αντίδρασης, σε αντιδιαστολή με την σύνθεση PM, που περιέχει πιο χονδρόκοκκη ποζολάνη, ιδίου ποσοστού με την CaHG5.

FT-IR

Η μελέτη των συνθέσεων PM, CaHG3, CaHG5, CaHG7 και S-CaHG7, με FT-IR οδήγησε στην ταυτοποίηση των CSH και CAH, μέσω των χαρακτηριστικών κορυφών απορρόφησης στα $\sim 970\text{ cm}^{-1}$ (για τα CSH) και στα $\sim 1420\text{-}1500\text{ cm}^{-1}$ (ευρεία κορυφή απορρόφησης με διάσπαση / σχάση στη μέση, που αποδίδεται σε ενανθρακωμένες ένυδρες αργιλοπυριτικές φάσεις). Η κορυφή που αποδίδεται στα CSH εμφανίζεται σε διαφορετικές ηλικίες ενυδάτωσης, για κάθε σύνθεση, ενώ η έντασή της έχει πάντα αυξητική πορεία. Στη σύνθεση PM εμφανίζεται στις 21 ημέρες ενυδάτωσης, στη σύνθεση CaHG3 εμφανίζεται στις 28 ημέρες ενυδάτωσης, στη σύνθεση CaHG5 εμφανίζεται στις 21 ημέρες ενυδάτωσης, ενώ στις συνθέσεις CaHG7 και S-CaHG7 εμφανίζεται στις 7 ημέρες ενυδάτωσης. Ο χρόνος εμφάνισης της κορυφής απορρόφησης του CSH αποτελεί ένδειξη της ταχύτητας της αντίδρασης ενυδάτωσης. Σύμφωνα με τα παραπάνω εξάγεται το συμπέρασμα ότι η διεργασία ενυδάτωσης, μέσω της ποζολανικής αντίδρασης, που έχει σαν προϊόν τα CSH, εξελίσσεται με διαφορετική ταχύτητα σε κάθε σύνθεση που μελετήθηκε. Επίσης, συνδυάζοντας την παρουσία / απουσία των κορυφών απορρόφησης των προϊόντων (CAH και CSH) και αντιδρώντων ($\text{Ca}(\text{OH})_2$ στα $\sim 3645\text{ cm}^{-1}$ και αργιλοπυριτικά της ποζολάνης στα $\sim 1045\text{ cm}^{-1}$ και $\sim 1200\text{ cm}^{-1}$) της ποζολανικής αντίδρασης, καθώς και τις συγκριτικές εντάσεις των αντιστοίχων απορροφήσεων, σε δεδομένη ηλικία ενυδάτωσης, εξάγονται συμπεράσματα (ημιποσοτικά) σε σχέση τόσο με την ταχύτητα αλλά και με την ολοκλήρωση της ποζολανικής αντίδρασης.

Με βάση τα παραπάνω, στις συνθέσεις PM και CaHG3, στις 360 ημέρες ενυδάτωσης, η ποζολανική αντίδραση δεν έχει περατωθεί και είναι σε εξέλιξη. Στην ίδια ηλικία ενυδάτωσης, στη σύνθεση CaHG5, οι κορυφές απορρόφησης που αποδίδονται στα αντιδρώντα της ποζολανικής αντίδρασης εμφανίζονται σημαντικά μειωμένες συγκριτικά με τις συνθέσεις PM και CaHG3. Αυτό σε συνδυασμό με την εμφάνιση της κορυφής του CSH σε μικρότερο χρόνο ενυδάτωσης (στις 21 ημέρες) συγκριτικά με τις συνθέσεις PM και CaHG3 (28 ημέρες ενυδάτωσης), δείχνει ότι στη σύνθεση CaHG5 η ποζολανική αντίδραση προχωρεί με μεγαλύτερη ταχύτητα από ότι στις συνθέσεις PM και CaHG3. Στις συνθέσεις CaHG7 και S-CaHG7 η ταχύτητα της ποζολανικής αντίδρασης είναι η μέγιστη συγκριτικά με τις συνθέσεις PM, CaHG3 και CaHG5 (εμφάνιση της κορυφής απορρόφησης του CSH στις 7 ημέρες ενυδάτωσης και απουσία της κορυφής πορτλανδίτη στις 90 ημέρες ενυδάτωσης).

Όσον αφορά την επίδραση της συγκέντρωσης της ποζολάνης στην ταχύτητα της αντίδρασης ενυδάτωσης, συμπεραίνεται ότι η αύξηση της συγκέντρωσης της ποζολάνης

(με συνακόλουθη μείωση της συγκέντρωσης του $\text{Ca}(\text{OH})_2$) στο κλάσμα του συνδετικού υλικού της σύνθεσης ευνοεί την αύξηση της ταχύτητας της ποζολανικής αντίδρασης.

Επίσης, σχετικά με την επίδραση της διαφορετικής κοκκομετρίας της ποζολάνης στην εξέλιξη της ενυδάτωσης, (σύγκριση μεταξύ των συνθέσεων PM και CaHG5, όπου διαφορετικής κοκκομετρίας ποζολάνες συμμετέχουν με το ίδιο ποσοστό στο κλάσμα του συνδετικού υλικού), φαίνεται ότι η μείωση της κοκκομετρίας (σύνθεση CaHG5) αυξάνει τόσο την απόδοση της ποζολανικής αντίδρασης όσο και την ταχύτητα της ενυδάτωσης.

Επιπλέον, η μελέτη της ενυδάτωσης των συνθέσεων CaHG7 και S-CaHG7 με FT-IR, έδειξε ότι η προσθήκη αδρανών ουσιαστικά δεν επηρεάζει την πορεία της ενυδάτωσης, δεδομένου ότι οι δύο συνθέσεις δεν παρουσιάζουν ουσιαστικές διαφορές σε ότι αφορά στις απορροφήσεις των μοριακών ομάδων που εμφανίζονται στα FT-IR φάσματά τους.

DTA-TG

Η θερμική μελέτη των συνθέσεων PM, CaHG3, CaHG5, CaHG7 και S-CaHG7 πραγματοποιήθηκε στο θερμοκρασιακό εύρος των 25-1000°C, ενώ τα προϊόντα ενυδάτωσης CSH και CAH ταυτοποιήθηκαν, μέσω των καμπυλών TG, DTG και DTA, στο εύρος των 85-360 °C. Τα CSH ταυτοποιήθηκαν με μείωση βάρους στους 85-160 °C (με κορυφή ενδόθερμου φαινομένου στους ~120 °C) και τα CAH στους 160-360 °C (με κορυφή στους ~260 °C. Για την εκτίμηση της κινητικής της διεργασίας ενυδάτωσης με θερμοβαρυμετρική ανάλυση (TG), ταυτοποιήθηκαν ποσοτικά οι ασβεσταργλικές (CAH) και ασβεστοπυριτικές (CSH) ενυδατωμένες φάσεις, σε συνάρτηση με τον χρόνο ενυδάτωσης. Από την μεταβολή της καμπύλης που σχηματίζεται, εξάγονται πληροφορίες σχετικά με την ταχύτητα της ποζολανικής αντίδρασης και από την κλίση της καμπύλης εξάγονται πληροφορίες σχετικά με τον ρυθμό της ποζολανικής αντίδρασης.

Τα ευρήματα των ποσοτικών ταυτοποιήσεων των CAH και CSH δείχνουν ότι, σε κάθε σύνθεση, ο σχηματισμός των CAH και CSH ακολουθεί μια ανοδική πορεία, αυξανόμενου του χρόνου ωρίμανσης, η οποία τείνει να σταθεροποιηθεί σε διαφορετικές ηλικίες ενυδάτωσης. Η ηλικία στην οποία σταθεροποιείται το ποσοστό σχηματισμού των προϊόντων ενυδάτωσης αντανάκλα το χρονικό σημείο όπου ολοκληρώνεται η ποζολανική αντίδραση. Η ηλικία ενυδάτωσης, όπου τείνουν να σταθεροποιηθούν τα CAH και CSH, είναι στις 360 ημέρες για τη σύνθεση PM, στις 270 ημέρες για τις συνθέσεις CaHG3 και CaHG5, στις 60 ημέρες ενυδάτωσης για τη σύνθεση CaHG7 και στις 14-60 ημέρες

ενυδάτωσης για τη σύνθεση S-CaHG7 (υπάρχει ασυμφωνία για τον χρόνο περάτωσης της ποζολανικής αντίδρασης, που υποδεικνύεται από την ηλικία που σταθεροποιούνται τα CAH-CSH και την ηλικία όπου έχει καταναλωθεί όλη η ποσότητα πορτλανδίτη αντίστοιχα).

Όσον αφορά στην απόδοση της ποζολανικής αντίδρασης, εξετάζοντας τα % ποσοστά σχηματισμού των CSH και CAH, συναρτήσει του χρόνου ενυδάτωσης, σε κάθε σύνθεση, παρατηρούνται τα ακόλουθα: στη σύνθεση CaHG5, το άθροισμα των % ποσοστών σχηματισμού των CSH και CAH, εμφανίζεται πολύ υψηλότερο από τα αντίστοιχα των συνθέσεων CaHG3 και PM. Στη σύνθεση CaHG7, αν και το άθροισμα των % ποσοστών σχηματισμού των CSH και CAH δεν εμφανίζει σημαντικές διαφορές από τα αντίστοιχα αθροίσματα των συνθέσεων PM, CaHG3 και CaHG5, ο ρυθμός σχηματισμού των CSH και CAH είναι υψηλότερος και ο χρόνος περάτωσης της ποζολανικής αντίδρασης συντομότερος συγκριτικά με τις άλλες συνθέσεις (PM, CaHG3 και CaHG5). Συνεπώς, η μικρότερη κοκκομετρία της ποζολάνης (σύνθεση CaHG5) από τη μία και η μεγαλύτερη συγκέντρωση της ποζολάνης στο κλάσμα του συνδετικού υλικού (σύνθεση CaHG7) από την άλλη, ευνοούν την αύξηση της ταχύτητας και της απόδοσης της ποζολανικής αντίδρασης.

Στις συνθέσεις PM, CaHG3, CaHG5 και CaHG7 παρατηρείται ότι το ποσοστό σχηματισμού των CSH είναι μεγαλύτερο από αυτό των CAH, σταθερά, σε όλες τις ηλικίες ενυδάτωσης. Αντίθετα στη σύνθεση S-CaHG7 τα ποσοστά σχηματισμού των CAH είναι υψηλότερα από αυτά των CSH. Μία επιπλέον διαφορά ανάμεσα στις συνθέσεις CaHG7 και S-CaHG7 έγκειται στον ρυθμό σχηματισμού των CSH και CAH, που στις πρώτες 7-14 ημέρες ενυδάτωσης είναι σημαντικά μεγαλύτερος στη σύνθεση S-CaHG7 από τον αντίστοιχο ρυθμό στη σύνθεση CaHG7. (Αυτές οι διαφορές στα αποτελέσματα οφείλονται πιθανότατα στην ανομοιομορφία της κατανομής των αδρανών στη μάζα της σύνθεσης, που πιθανότατα, προκάλεσε ανομοιομορφία στην κατανομή των ουσιών και ενυδατωμένων φάσεων που ταυτοποιήθηκαν με την θερμική ανάλυση.)

IV. ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ

Στην παρούσα διατριβή μελετήθηκε ο μηχανισμός πήξης των κονιαμάτων τύπου ασβέστη – φυσικής ποζολάνης, μέσω της διαδικασίας της ενυδάτωσης, δεδομένου ότι τα εν λόγω κονιάματα είναι υδραυλικά και πήζουν παρουσία νερού.

Η διερεύνηση του μηχανισμού ενυδάτωσης – πήξης, στα κονιάματα τύπου ασβέστη – φυσικής ποζολάνης, πραγματοποιήθηκε σε πέντε εργαστηριακές συνθέσεις, συναρτήσει δύο μεταβλητών:

- την συγκέντρωση της ποζολάνης και
- την κοκκομετρική διαβάθμιση της ποζολάνης που συμμετέχει στο μίγμα του συνδετικού υλικού.

Η υδράσβεστος (ασβέστης) που χρησιμοποιήθηκε σε όλες τις συνθέσεις ήταν κοινή. Από τις πέντε συνθέσεις, η πέμπτη και τελευταία στη σειρά πραγματοποίησης – διερεύνησης σύνθεση (S-CaHG7), περιείχε, εν αντιθέσει με τις άλλες, επιπλέον και αδρανή συστατικά στο κλάσμα των ξηρών υλικών της. Η S-CaHG7 είχε ίδια, κατά τα άλλα, σύσταση (ως προς την κονία και την αναλογία νερού προς κονία) με ένα από τα διμερή συστήματα (CaHG7) που είχαν ήδη μελετηθεί. Η μελέτη της S-CaHG7 σκόπευε στην εξέταση της προσθήκης αδρανών συστατικών ως δυνητικού παράγοντα, ουσιαστικής μεταβολής της διαδικασίας της ενυδάτωσης.

Η αναλυτική μεθοδολογία που εφαρμόστηκε εστιάστηκε σε τρεις άξονες:

- στην μελέτη του φαινομένου της ενυδάτωσης,
- στην μελέτη της εξέλιξης της μικροδομής και
- στην ταυτοποίηση των ενυδατωμένων φάσεων που προκύπτουν στην πορεία της ενυδάτωσης των υπό μελέτη συνθέσεων.

Η μελέτη του φαινομένου της ενυδάτωσης έλαβε χώρα με εφαρμογή της τεχνικής του πυρηνικού μαγνητικού συντονισμού πρωτονίου (^1H NMR), σε πραγματικό χρόνο και συνεχόμενα, από την στιγμή παρασκευής των συνθέσεων των κονιαμάτων, με την χρήση φορητού μαγνήτη χαμηλής συχνότητας. Επιπλέον, με εφαρμογή της τεχνικής του ^1H NMR επιτεύχθηκε καταγραφή και μελέτη της εξέλιξης της μικροδομής των συστημάτων που μελετήθηκαν, ομοίως σε πραγματικό χρόνο και συνεχόμενα από την στιγμή παρασκευής τους.

Εκτός του ^1H NMR, εφαρμόστηκε και η τεχνική της ηλεκτρονικής μικροσκοπίας σάρωσης (SEM) στη μελέτη του φαινομένου της ενυδάτωσης και της εξέλιξη της μικροδομής, των υπό διερεύνηση συνθέσεων. Η εξέλιξη της μικροδομής μελετήθηκε, επιπλέον, σε επιλεγμένα δείγματα (ορισμένων συνθέσεων), με ποροσιμετρία υδραργύρου (MIP) και ποροσιμετρία αζώτου (BET). Ταυτοποίηση των ενυδατωμένων φάσεων που προκύπτουν στην πορεία της ενυδάτωσης των κονιαμάτων, έγινε με περίθλαση ακτίνων X (XRD) (ποιοτικός προσδιορισμός), φασματοσκοπία υπέρυθρης ακτινοβολίας με μετασχηματισμό Fourier (FT-IR) (ποιοτικός προσδιορισμός) και θερμική ανάλυση (DTA / TG) (ποιοτικός και ποσοτικός προσδιορισμός).

Οι μέθοδοι SEM, MIP, BET, XRD, FT-IR και DTA-TG εφαρμόστηκαν σε δείγματα που ελήφθησαν από τις υπό μελέτη συνθέσεις, σε δεδομένες ηλικίες ενυδάτωσης και υποβλήθηκαν σε παύση της διαδικασίας ενυδάτωσης πριν την ανάλυση. Αντίθετα η τεχνική του ^1H NMR εφαρμόστηκε σε δείγματα των υπό μελέτη συνθέσεων, από την στιγμή της παρασκευής τους, συνεχόμενα και σε πραγματικό χρόνο.

IV.1. ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ ΓΙΑ ΤΗΝ ΕΞΕΛΙΞΗ ΤΗΣ ΔΙΑΔΙΚΑΣΙΑΣ ΤΗΣ ΕΝΥΔΑΤΩΣΗΣ

Κατά την μελέτη της ενυδάτωσης στις συνθέσεις κονιαμάτων τύπου ασβέστη – φυσικής ποζολάνης με ^1H NMR, πραγματοποιήθηκε παρακολούθηση της μεταβολής του χρόνου αποκατάστασης spin-πλέγματος T_1 των μορίων του ελεύθερου νερού, που βρίσκεται σε επαφή με τους κόκκους του συνδετικού υλικού του κονιάματος. Το ελεύθερο νερό, μετατρέπεται σε δεσμευμένο με την εξέλιξη της ενυδάτωσης, λόγω της προσρόφησής του στην επιφάνεια της πάστας και των προϊόντων ενυδάτωσης. Συνεπώς, από τις μετρήσεις του χρόνου αποκατάστασης T_1 παίρνουμε πληροφορίες σχετικά με την εξέλιξη της ενυδάτωσης.

Σε όλες τις συνθέσεις που μελετήθηκαν, ο χρόνος αποκατάστασης T_1 , στα πρώτα στάδια της ενυδάτωσης, ξεκινά από μία μέγιστη και σταθερή τιμή (σε παρόμοια επίπεδα για όλες τις συνθέσεις), που αντανakλά την ύπαρξη περισσότερου ελεύθερου και λιγότερου δεσμευμένου νερού στο σύστημα ασβέστη – ποζολάνης – νερού. Ακολουθεί σταδιακή μείωση του T_1 , για να φτάσει σε ένα κατώτατο επίπεδο, όπου οι τιμές του T_1 σταθεροποιούνται.

Η παράλληλη εξέταση της μικροδομής των συνθέσεων, με το ηλεκτρονικό μικροσκόπιο σάρωσης (SEM), δείχνει ότι καθώς αυξάνεται ο χρόνος ενυδάτωσης, παρατηρείται πύκνωση της μικροδομής, λόγω αυξανόμενης ανάπτυξης των προϊόντων ενυδάτωσης, των ένυδρων αργιλικών (CAH) και πυριτικών (CSH) αλάτων του ασβεστίου. Οι βελονοειδείς σχηματισμοί των CAH εμφανίζονται ήδη από τις πρώτες ημέρες ενυδάτωσης, ενώ τα CSH με τη μορφή gel εμφανίζονται σε πιο προχωρημένους χρόνους ενυδάτωσης. Από ένα χρονικό σημείο και μετά τα CSH επικρατούν και τείνουν να επικαλύψουν τα CAH.

Από τις κατανομές του T_1 χρόνου αποκατάστασης, συναρτήσει του χρόνου ενυδάτωσης, προκύπτει, ότι στα πρώτα στάδια της ενυδάτωσης, κάθε σύνθεση που μελετήθηκε παρουσιάζει μονή κατανομή χρόνου αποκατάστασης T_1 , η οποία διπλασιάζεται σε προχωρημένους χρόνους ενυδάτωσης και παραμένει σχεδόν αμετάβλητη μέχρι το τέλος της ενυδάτωσης.

Η εμφάνιση διπλής κατανομής του χρόνου αποκατάστασης T_1 (^1H NMR), συμπίπτει χρονικά με την εμφάνιση δύο πληθυσμών πόρων και την επικράτηση του CSH gel στη μικροδομή της κάθε σύνθεσης, όπως απεικονίζεται στις μικροφωτογραφίες SEM.

Μεταξύ των συνθέσεων που μελετήθηκαν, παρατηρήθηκε ότι η μεταβολή της κοκκομετρίας και της συγκέντρωσης της ποζολάνης επηρεάζουν τόσο τον χρόνο εμφάνισης της δεύτερης κατανομής χρόνου αποκατάστασης T_1 , όσο και την ανάπτυξη της μικροδομής και των ενυδατωμένων φάσεων (όπως προκύπτουν από το SEM), ως εξής:

- Η συμμετοχή της πιο λεπτόκοκκης ποζολάνης στο κλάσμα του συνδετικού υλικού, οδηγεί στην εμφάνιση δεύτερης κατανομής χρόνου αποκατάστασης T_1 σε συντομότερο χρόνο ενυδάτωσης (από την χονδροκόκκη) (^1H NMR) και συντελεί στην δημιουργία πιο πυκνής δομής, σε όλες τις ηλικίες ενυδάτωσης (SEM).
- Αύξηση της συγκέντρωσης της ποζολάνης στην σύσταση του δείγματος οδηγεί στην εμφάνιση δεύτερης κατανομής χρόνου αποκατάστασης T_1 σε μικρότερο χρόνο ενυδάτωσης (^1H NMR) και εμφάνιση του δεύτερου πληθυσμού πόρων σε μικρότερους χρόνους ενυδάτωσης, με εντονότερη ανάπτυξη των ενυδατωμένων φάσεων (SEM).

Η προσθήκη αδρανών υλικών στη σύσταση του δείγματος δεν επηρεάζει την χρονική στιγμή εμφάνισης της δεύτερης κατανομής χρόνου αποκατάστασης T_1 (^1H NMR), αλλά

μειώνει την πυκνότητα της μικροδομής, χωρίς να επηρεάζει ιδιαίτερα την ανάπτυξη και τον χρόνο εμφάνισης των προϊόντων ενυδάτωσης (SEM).

IV.2. ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ ΓΙΑ ΤΗΝ ΕΞΕΛΙΞΗ ΤΗΣ ΠΟΡΩΔΟΥΣ ΔΟΜΗΣ

Με μετατροπή των τιμών του χρόνου αποκατάστασης T_1 (^1H NMR) σε τιμές μεγέθους πόρων, είναι προφανές ότι η τεχνική ^1H NMR παρέχει πληροφορίες όχι μόνο σε σχέση με την ταχύτητα της ενυδάτωσης, αλλά και σχετικά με την εξέλιξη της πορώδους δομής των συνθέσεων τύπου ασβέστη – φυσικής ποζολάνης κατά την ενυδάτωσή τους. Οι κατανομές μεγέθους πόρων, συναρτήσει του χρόνου ενυδάτωσης, που προσδιορίστηκαν με ^1H NMR έδειξαν, σε όλα τα συστήματα που μελετήθηκαν, την ύπαρξη δύο διαφορετικών κατανομών μεγέθους πόρων, που συγκαταλέγονται στους μεσοπόρους και αντιστοιχούν στους μικρούς τριχοειδείς (με ακτίνα πόρου μεταξύ 2,5 και 10 nm) και μεσαίους τριχοειδείς πόρους (με ακτίνα πόρου μεταξύ 10 και 50 nm). Η χρονική εμφάνιση της δεύτερης κατανομής μεγέθους πόρων (που αντιστοιχεί στους μικρούς τριχοειδείς πόρους) επηρεάζεται τόσο από την διαφορετική συγκέντρωση όσο και από την διαφορετική κοκκομετρία της ποζολάνης που συμμετέχει στο κλάσμα του συνδετικού υλικού, ως εξής: τόσο η αύξηση της συγκέντρωσης της ποζολάνης όσο και η συμμετοχή της πιο λεπτόκοκκης ποζολάνης στο κλάσμα του συνδετικού υλικού επιταχύνει τον σχηματισμό δύο διαφορετικών πληθυσμών τριχοειδών πόρων (μικρών και μεσαίων τριχοειδών) στην πορώδη δομή.

Η εξέλιξη της πορώδους δομής μελετήθηκε, επιπλέον, σε επιλεγμένες συνθέσεις με ποροσιμετρία υδραργύρου (MIP) και ποροσιμετρία αζώτου (BET). Οι τεχνικές αυτές έδωσαν αποτελέσματα που είναι σε συμφωνία με αυτά του ^1H NMR, σε ότι αφορά τους πληθυσμούς των μεσοπόρων που ανιχνεύθηκαν.

Με τις τεχνικές MIP και BET, εκτός από τους μεσοπόρους (που προσδιορίστηκαν και με την τεχνική του ^1H NMR) ανιχνεύθηκε και ένα πολύ μικρό ποσοστό μικροπόρων (4,7-5,3 %), που δίνει ένα πολύ μικρό σήμα NMR και πρακτικά δεν εντοπίστηκε με ^1H NMR. Αυτό δείχνει ότι η τεχνική του ^1H NMR μειονεκτεί στον προσδιορισμό μικροπόρων, σε σχέση με τις MIP και BET. Ωστόσο, στις συνθέσεις κονιαμάτων ασβέστη – φυσικής ποζολάνης που μελετήθηκαν, ο πληθυσμός των μικροπόρων δεν επηρεάζει ουσιαστικά το φαινομενικό πορώδες (λόγω του εξαιρετικά μικρού ποσοστού του). Αντίθετα, οι μεσοπόροι δεδομένου ότι αποτελούν τον κύριο όγκο των δειγμάτων, έχουν τον σημαντικότερο ρόλο στην επιτελεσματικότητα (performance) των κονιαμάτων τύπου ασβέστη – φυσικής ποζολάνης

και συμμετέχουν σε όλες τις διαδικασίες που σχετίζονται με την ανάπτυξη μηχανικών αντοχών, διάχυση υγρασίας και φαινόμενα μεταφοράς υδατικών διαλυμάτων αλάτων.

Συνεπώς αποδεικνύεται ότι η τεχνική του ^1H NMR παρακολουθεί με αξιοπιστία την εξέλιξη της μικροδομής συνθέσεων ασβέστη – φυσικής ποζολάνης σε συνάρτηση με το χρόνο ενυδάτωσης. Επιπρόσθετα, η τεχνική του ^1H NMR εμφανίζει μεγαλύτερη διακριτική ικανότητα σε σχέση με τις MIP και BET, όσον αφορά το σύνολο και είδος των πόρων που ανιχνεύει³ και πλεονεκτεί έναντι των MIP και BET, δεδομένου ότι είναι μια γρήγορη και μη - καταστρεπτική τεχνική, που λαμβάνει χώρα σε πραγματικό χρόνο, επιτρέποντας την συνεχή και άμεση παρακολούθηση και καταγραφή της εξέλιξης της μικροδομής.

IV.3. ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ ΤΑΥΤΟΠΟΙΗΣΗΣ ΕΝΥΔΑΤΩΜΕΝΩΝ ΦΑΣΕΩΝ

Κατά την ορυκτολογική μελέτη των συνθέσεων ασβέστη – φυσικής ποζολάνης, με XRD, ταυτοποιήθηκαν ποιοτικά τα προϊόντα ενυδάτωσης CAH και CSH. Τα CAH ταυτοποιήθηκαν σε δύο μορφές πολύ χαμηλής κρυσταλλικότητας, στις $11^\circ 2\theta$ (*calcium aluminum hydroxide hydrate* - ταυτοποιείται στα πρώτα στάδια της ενυδάτωσης) και $11,5^\circ 2\theta$ (*calcium aluminum oxide carbonate hydrate* - επικρατεί σε προχωρημένα στάδια ενυδάτωσης και σχετίζεται με αντίδραση ενανθράκωσης που λαμβάνει χώρα παράλληλα με την ποζολανική αντίδραση). Τα επίσης χαμηλής κρυσταλλικότητας CSH ταυτοποιήθηκαν (μέσω της ορυκτής φάσης tobermorite) στις $29,3^\circ 2\theta$ (κορυφή που εμφανίζει κυρίως ανάκλαση ο ασβεστίτης) και στις $50^\circ 2\theta$. Το ύψος των κορυφών των CSH, σε όλες τις συνθέσεις, αυξάνεται με αύξηση του χρόνου ενυδάτωσης, με παράλληλη μείωση των κορυφών που αποδίδονται στον πορτλανδίτη (στις 18° , 28° , 34° , 47° , $50,7^\circ$ και $54,3^\circ 2\theta$). Ο χρόνος ενυδάτωσης όπου υπάρχει απουσία κορυφών πορτλανδίτη και σταθεροποίηση των κορυφών CSH, συνεπάγεται περάτωση της ποζολανικής αντίδρασης.

Τα προϊόντα ενυδάτωσης CSH και CAH ταυτοποιήθηκαν, κατά την μελέτη των συνθέσεων ασβέστη – φυσικής ποζολάνης με FT-IR, μέσω των χαρακτηριστικών

³ Οι τεχνικές MIP και BET μελετούν την μικροδομή θεωρώντας ότι αποτελείται από ένα δίκτυο ανοιχτών πόρων και επικοινωνούντων (διασυνδεδεμένων) πόρων, ενώ η τεχνική του ^1H NMR επιπρόσθετως ανιχνεύει μόρια νερού που βρίσκονται και σε κλειστούς και απομονωμένους πόρους (εκτός από τους ανοιχτούς και διασυνδεδεμένους).

κορυφών απορρόφησης στα $\sim 970\text{ cm}^{-1}$ για τα CSH και στα $\sim 1420\text{-}1500\text{ cm}^{-1}$ για τα CAH. Η ένταση των κορυφών απορρόφησης των CSH και CAH αυξάνονται με αύξηση του χρόνου ενυδάτωσης.

Κατά την θερμική μελέτη των συνθέσεων ασβέστη – φυσικής ποζολάνης, στο θερμοκρασιακό εύρος των $25\text{-}1000^\circ\text{C}$, ταυτοποιήθηκαν ποσοτικά (TG, DTG) και ποιοτικά (DTA) τα προϊόντα ενυδάτωσης CSH (στους $85\text{-}160^\circ\text{C}$, με κορυφή ενδόθερμου φαινομένου στους $\sim 120^\circ\text{C}$) και τα CAH (στους $160\text{-}360^\circ\text{C}$, με κορυφή στους $\sim 260^\circ\text{C}$). Από την ποσοτική ταυτοποίηση των CAH και CSH προκύπτει ότι ο σχηματισμός των CAH και CSH είναι ανάλογος με την αύξηση του χρόνου ενυδάτωσης, μέχρι ένα σημείο, όπου επέρχεται σταθεροποίηση. Το σημείο αυτό αποτελεί ένδειξη της ολοκλήρωσης της ποζολανικής αντίδρασης, όπου δεν υπάρχει περαιτέρω ανάπτυξη των προϊόντων ενυδάτωσης.

IV.4. ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ ΓΙΑ ΤΗΝ ΚΙΝΗΤΙΚΗ ΤΗΣ ΑΝΤΙΔΡΑΣΗΣ ΕΝΥΔΑΤΩΣΗΣ

Ποιοτικά συμπεράσματα για την κινητική της αντίδρασης ενυδάτωσης προκύπτουν από την μελέτη των συνθέσεων κονιαμάτων ασβέστη – φυσικής ποζολάνης με όλες τις μεθόδους που εφαρμόστηκαν στην παρούσα έρευνα.

Έτσι η χρονική εμφάνιση της δεύτερης κατανομής χρόνου αποκατάστασης T_1 (τεχνική ^1H NMR), που αντιστοιχεί και στην εμφάνιση δεύτερης κατανομής μεγέθους πόρων (σε ότι αφορά την πορώδη δομή) (^1H NMR, SEM, MIP, BET) είναι ενδεικτική της ταχύτητας ενυδάτωσης. Όσο νωρίτερα εμφανίζεται η δεύτερη κατανομή, τόσο μεγαλύτερη είναι η ταχύτητα της αντίδρασης.

Από την σύγκριση των εντάσεων των κορυφών που αντιστοιχούν στα προϊόντα και αντιδρώντα της ποζολανικής αντίδρασης που ταυτοποιούνται με XRD, FT-IR και DTA-TG, συναρτήσει του χρόνου ενυδάτωσης, εξάγονται συμπεράσματα σε σχέση τόσο με την ταχύτητα αλλά και με την ολοκλήρωση της ποζολανικής αντίδρασης.

Σε όλες τις περιπτώσεις παρατηρείται ότι τόσο η μεταβολή της συγκέντρωσης όσο και της κοκκομετρίας της ποζολάνης που συμμετέχει στο κλάσμα του συνδετικού υλικού επιδρούν ως εξής:

- Η αύξηση της συγκέντρωσης ποζολάνης στο κλάσμα του συνδετικού υλικού αυξάνει κατά πολύ την ταχύτητα της αντίδρασης.
- Η συμμετοχή πιο λεπτόκοκκης ποζολάνης ευνοεί την αύξηση της ταχύτητας της ποζολανικής αντίδρασης.

Αντίθετα η προσθήκη αδρανών συστατικών δεν μεταβάλλει ουσιαστικά τον ρυθμό της ποζολανικής αντίδρασης.

Ποσοτικά συμπεράσματα όσον αφορά στην κινητική της αντίδρασης ενυδάτωσης προκύπτουν από την θερμοβαρυμετρική ανάλυση (TG), από τις μεταβολές μάζας τόσο του πορτλανδίτη ($\text{CA}(\text{OH})_2$) που καταναλώνεται, όσο και των σχηματιζόμενων ενυδατωμένων φάσεων CAH και CSH, σε συνάρτηση με τον χρόνο ενυδάτωσης, για κάθε σύνθεση.

Το ποσοστό (%) μείωσης της μάζας του πορτλανδίτη, που αποτελεί αντιδρών συστατικό της αντίδρασης ενυδάτωσης (ποζολανική), καθώς και το ποσοστό (%) αύξησης της μάζας των CAH-CSH, συναρτήσει του χρόνου ενυδάτωσης, είναι ενδεικτικά της αύξησης της ταχύτητας της αντίδρασης ενυδάτωσης. Η απόδοση της αντίδρασης ενυδάτωσης προκύπτει από την μεταβολή (%) της μάζας των CAH-CSH, συναρτήσει του χρόνου ενυδάτωσης.

Για χρονικό διάστημα ενός έτους ενυδάτωσης προκύπτει ότι για την σύνθεση PM έχει καταναλωθεί το 60% της αρχικής ποσότητας του πορτλανδίτη, για την σύνθεση CaHG3 το 70% και για την σύνθεση CaHG5 το 90% της αρχικής ποσότητας του πορτλανδίτη. Για τις συνθέσεις CaHG7 και S-CaHG7 έχει καταναλωθεί το 100% της αρχικής ποσότητας πορτλανδίτη ήδη από τις 90 ημέρες ενυδάτωσης. Από τα ποσοστά (%) μείωσης της μάζας του πορτλανδίτη, σε συνάρτηση με τον χρόνο ενυδάτωσης, για κάθε σύνθεση, προκύπτει ότι η μεταβολή της συγκέντρωσης και της κοκκομετρίας της ποζολάνης που συμμετέχει στο κλάσμα του συνδετικού υλικού, έχουν άμεση επίδραση στον ρυθμό κατανάλωσης του πορτλανδίτη. Συγκεκριμένα, αύξηση της συγκέντρωσης και μείωση της κοκκομετρίας συμβάλλουν στην ταχύτερη κατανάλωση του πορτλανδίτη. Αντίθετα η προσθήκη αδρανών δεν επηρεάζει ουσιαστικά τον ρυθμό κατανάλωσης του πορτλανδίτη.

Τα ποσοστά σχηματισμού των προϊόντων ενυδάτωσης CAH-CSH ακολουθούν μια αυξητική πορεία, αυξανόμενου του χρόνου ενυδάτωσης. Συγκεκριμένα, σε ένα χρόνο ενυδάτωσης, η σύνθεση CaHG5, παρουσιάζει την μέγιστη τιμή του ποσοστού

σχηματισμού των CAH-CSH (7-8% κ.β.), ακολουθεί η σύνθεση PM (5,5% κ.β.) και οι συνθέσεις CaHG3 και CaHG7 (5% κ.β.). Η σύνθεση S-CaHG7 στις 180 ημέρες ενυδάτωσης παρουσιάζει ένα ποσοστό σχηματισμού των CAH-CSH της τάξης του 3,5% κ.β., ενώ η σύνθεση CaHG7 στην ίδια ηλικία ενυδάτωσης (180 ημέρες) εμφανίζει ένα ελαφρώς υψηλότερο ποσοστό (4% κ.β.). Συνεπώς παρατηρείται ότι η μεταβολή της κοκκομετρίας της ποζολάνης επιδρά αντιστρόφως ανάλογα στο ποσοστό σχηματισμού των CAH-CSH. Η προσθήκη αδρανών, αν και δεν επιφέρει δραματική μεταβολή, φαίνεται να λειτουργεί ελαφρώς ανασταλτικά στο σχηματισμό των CAH-CSH. Η μεταβολή της συγκέντρωσης της ποζολάνης επιδρά αναλόγως του ποσοστού σχηματισμού των CAH-CSH. Αυτό είναι ιδιαίτερα ευδιάκριτο εάν παρατηρήσει κανείς την κλίση των καμπυλών μεταβολής των σχηματιζομένων CAH-CSH, συναρτήσει του χρόνου ενυδάτωσης για κάθε σύνθεση.

Παρατηρώντας ωστόσο τα παρόμοια ποσοστά σχηματισμού CAH-CSH των συνθέσεων CaHG3 και CaHG7, σε ένα χρόνο ενυδάτωσης συμπεραίνεται ότι στις περιπτώσεις όπου υπάρχει περίσσεια είτε του πορτλανδίτη (σύνθεση CaHG3) είτε της ποζολάνης (σύνθεση CaHG7) στη σύσταση του συνδετικού υλικού, η τελική ποσοτική απόδοση σε προϊόντα ενυδάτωσης είναι μικρότερη από τις περιπτώσεις ισοκατανομής του πορτλανδίτη και της ποζολάνης (συνθέσεις PM, CaHG5).

Συνδυάζοντας τα αποτελέσματα των μεταβολών της μάζας του πορτλανδίτη και των προϊόντων ενυδάτωσης, που εξάγονται από την θερμοβαρυμετρική ανάλυση, για κάθε σύνθεση, συμπεραίνονται τα ακόλουθα σε ότι αφορά στην κινητική της ποζολανικής αντίδρασης (αντίδρασης ενυδάτωσης):

- Η συμμετοχή λεπτόκοκκης ποζολάνης στο κλάσμα του συνδετικού υλικού αυξάνει δραστικά την ταχύτητα και την απόδοση της ποζολανικής αντίδρασης.
- Η αύξηση της συγκέντρωσης της ποζολάνης στο κλάσμα του συνδετικού υλικού οδηγεί στην αύξηση της ταχύτητας και της απόδοσης της ποζολανικής αντίδρασης.
- Ισοκατανομή του πορτλανδίτη και της ποζολάνης στο κλάσμα του συνδετικού υλικού στα κονιάματα τύπου ασβέστη – φυσικής ποζολάνης ενισχύει την απόδοση της ποζολανικής αντίδρασης.

IV.5. ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ ΓΙΑ ΤΗΝ ΚΑΤΑΛΛΗΛΟΤΗΤΑ ΤΗΣ ΤΕΧΝΙΚΗΣ ΤΟΥ ΠΥΡΗΝΙΚΟΥ ΜΑΓΝΗΤΙΚΟΥ ΣΥΝΤΟΝΙΣΜΟΥ ΠΡΩΤΟΝΙΟΥ (^1H NMR) ΣΤΗ ΜΕΛΕΤΗ ΤΟΥ ΜΗΧΑΝΙΣΜΟΥ ΠΗΞΗΣ ΚΟΝΙΑΜΑΤΩΝ ΑΣΒΕΣΤΗ – ΦΥΣΙΚΗΣ ΠΟΖΟΛΑΝΗΣ

Η εφαρμογή της τεχνικής του πυρηνικού μαγνητικού συντονισμού πρωτονίου (^1H NMR) στη μελέτη του μηχανισμού πήξης κονιαμάτων ασβέστη – φυσικής ποζολάνης, χρησιμοποιώντας ένα φορητό, μόνιμο μαγνήτη σε χαμηλό εξωτερικό μαγνητικό πεδίο, αποτελεί ένα ευαίσθητο εργαλείο, ικανό να παρακολουθήσει με μεγάλη επιτυχία και σε πραγματικό χρόνο την χρονική εξέλιξη της διαδικασίας της ενυδάτωσης και της πορώδους δομής και να χαρακτηρίσει με ακριβή και λεπτομερή τρόπο το διαφορετικό πορώδες των συστημάτων που μελετούνται.

Τα αποτελέσματα του ^1H NMR είναι σε συμφωνία με τα αποτελέσματα των άλλων αναλυτικών μεθόδων που εφαρμόστηκαν στη μελέτη του μηχανισμού πήξης κονιαμάτων ασβέστη – φυσικής ποζολάνης. Το πλεονέκτημα του ^1H NMR είναι ότι παρακολουθεί το φαινόμενο συνεχόμενα και σε πραγματικό χρόνο, ενώ οι άλλες μέθοδοι απαιτούν παύση της ενυδάτωσης πριν την εφαρμογή τους, είναι καταστρεπτικές και δεν είναι σε θέση να παρακολουθήσουν την διαδικασία της πήξης συνεχόμενα.

Επιπρόσθετα, η δυνατότητα εφαρμογής του ^1H NMR με φορητό μαγνήτη και σε πραγματικό χρόνο, παρέχει το σημαντικό πλεονέκτημα της εφαρμογής της μεθόδου *in situ*, με δυνατότητα άμεσης παρακολούθησης της εξέλιξης της μικροδομής κατά την ενυδάτωση των κονιαμάτων και εκτίμησης της επέμβασης συντήρησης. Αυτό είναι ιδιαίτερα σημαντικό για την επιτυχή έκβαση της επέμβασης συντήρησης, καθώς καθιστά δυνατή την έγκαιρη παρέμβαση και διόρθωση εντοπισμένων αστοχιών.

V. ΜΕΛΛΟΝΤΙΚΟΙ ΣΤΟΧΟΙ

Όπως προέκυψε από την παρούσα έρευνα, η τεχνική του ^1H NMR αποτελεί μια δυναμική μέθοδο για συνεχή παρακολούθηση της διαδικασίας πήξης των κονιαμάτων και της εξέλιξης της μικροδομής τους και ενδείκνυται σαν ένα υποσχόμενο εργαλείο για επαγγελματίες που ασχολούνται με την συντήρηση και αναστήλωση αρχιτεκτονικών δομών.

Η επιτυχής εφαρμογή της με φορητό, μόνιμο μαγνήτη, στο εργαστήριο, θα μπορούσε να αποτελέσει έναυσμα για μελλοντική εφαρμογή της μεθόδου στο πεδίο. Η χρήση φορητής συσκευής NMR σε εφαρμογές πεδίου, όπου λαμβάνει χώρα αποκατάσταση μνημείων με κονιάματα συντήρησης, παρέχοντας σε πραγματικό χρόνο και συνεχόμενα πληροφορίες σχετικές με την εξέλιξη της μικροδομής, θα ήταν πολύτιμη στην επίτευξη αποτελεσματικής παρακολούθησης της διαδικασίας της πήξης των κονιαμάτων συντήρησης που εφαρμόζονται. Αυτό θα συντελούσε στην έγκαιρη και ακριβή εκτίμηση της επέμβασης συντήρησης και της ανθεκτικότητας και χρόνου ζωής των κονιαμάτων συντήρησης που εφαρμόστηκαν.

Για να επιτευχθούν τα παραπάνω προτείνονται οι εξής δράσεις:

- Διερεύνηση της κατάλληλης φορητής οργανολογίας για εφαρμογή της μεθόδου ^1H NMR στο πεδίο.
- Μελέτη της πήξης κονιαμάτων συντήρησης, διαφόρων συστάσεων, κατά την εφαρμογή τους στο πλαίσιο επέμβασης αποκατάστασης μνημείων, με ^1H NMR και σε πραγματικό χρόνο.
- Καταγραφή και δημιουργία αρχείου των μεταβολών του χρόνου αποκατάστασης T_1 και του αντίστοιχου μεγέθους πόρων για κάθε σύνθεση κονιάματος που μελετήθηκε με ^1H NMR, ώστε να αποτελέσει μια συμβουλευτική βάση δεδομένων, χρήσιμη τόσο για συντηρητές που θα επιχειρήσουν μελλοντικές επεμβάσεις συντήρησης με ανάλογα υλικά, όσο και για ερευνητές συντήρησης που θα ασχοληθούν με την διερεύνηση της καταλληλότητας και επιτελεσματικότητας κονιαμάτων συντήρησης.
- Μελέτη της πήξης συνθέσεων ασβέστη – τεχνητής ποζολάνης με ^1H NMR, όπου η ποζολάνη θα προέρχεται από τεχνητές πηγές και σύγκριση των αποτελεσμάτων με συνθέσεις που περιέχουν στο συνδετικό τους υλικό φυσικές ποζολάνες.

VI. ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

VI.1. ΕΛΛΗΝΙΚΗ ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

Βαλαβανίδης, Αθ. Π., 2006, *Φασματοσκοπία Οργανικών Ενώσεων*, Τμήμα Χημείας, Πανεπιστήμιο Αθηνών.

Ζαχαράκη, Δ., 2009, *Συμβολή στη διερεύνηση των μηχανισμών γεωπολυμερισμού μεταλλουργικών αποβλήτων με έμφαση στις σκωρίες ηλεκτροκαμίνων*, Διδακτορική Διατριβή, Τμήμα Μηχανικών Ορυκτών Πόρων, Πολυτεχνείο Κρήτης.

Κορωναίος Αιμ.Γ. και Πουλάκος Γ.Ι., 2006, *Τεχνικά Υλικά, Τόμος 1*, Εθνικό Μετσόβιο Πολυτεχνείο, Αθήνα 2006.

Μπούρας, Χ., 1991, *Μαθήματα Ιστορίας της Αρχιτεκτονικής*, Τόμος Α΄, Εκδόσεις Συμμετρία, Αθήνα.

Παλυβού, Κ., 2005, Οικοδομική τεχνολογία των Προϊστορικών Χρόνων, *Περιοδικό Αρχαιολογία και Τέχνες*, 94, 12-18.

Πάχτα, Β.Α., 2011, *Μελέτη Εξέλιξης Τεχνολογίας Κονιαμάτων*, Διδακτορική Διατριβή, Α.Π.Θ., Πολυτεχνική Σχολή, Τμήμα Πολιτικών Μηχανικών.

VI.2. ΞΕΝΟΓΛΩΣΣΗ ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

Abraham, A., 1961, *The Principles of Nuclear Magnetism*, Clarendon Press, Oxford.

Aligizaki, K., 2006, *Pore Structure of Cement – Based Materials, Testing, interpretation and requirements*, Taylor and Francis, London and New York.

Alvarez, J.I., Navarro, I. and Garcia Casado P.J., 2000, Thermal, mineralogical and chemical studies of the mortars used in the cathedral of Pamplona (Spain), *Thermochimica Acta*, 365, 177-187.

- Anferova S., Anferov V., Arnold J., Talnishnikh E., Voda M.A., Kupferschlager K., Blumler P., Clauser C., Blumich B., 2007, Improved Halbach sensor for NMR scanning of drill cores, *Magnetic Resonance Imaging*, 25, 474–480.
- Ashurst, J. and Dimes, F.G., 1998, *Conservation of Building and Decorative Stone*, Butterworth – Heinemann.
- Atkins P.W., 1990, *Physical Chemistry*, 4th edition, W.H. Freeman and Company, New York.
- Bakolas, A., Aggelakopoulou, E. and Moropoulou, A., 2008, Evaluation of pozzolanic activity and physicochemical characteristics in ceramic powder-lime pastes, *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, 92, 345-351.
- Baronio G., Binda L., 1997, Study of the pozzolanicity of some bricks and clays, *Construction and Building Materials*, Vol. 11, No 1, 41-46.
- Barrett, E.P., Joyner, L.G. and Halenda, P.P., 1951, The determination of pore volume and area distributions in porous substances. I. Computations from nitrogen isotherms, *Journal of the American Chemical Society*, 73, 373-380.
- Biscontin, G., Pellizon Birelli, M. and Zendri, E., 2002, Characterization of binders employed in the manufacture of Venetian historical mortars, *Journal of Cultural Heritage*, 3, 31–37.
- Blezard, R.G., 2004, The History of Calcareous Cements, in Hewlett P.C. (editor): *Lea's Chemistry of Cement and Concrete*, Fourth Edition, Elsevier Science & Technology Books, 1-23.
- Blinic, R., Dolinsek, J., Lahajnar, G., Sepe, A., Zupancic, I., Zumer, S., Milia, F. and Pintar, M.M., 1988, Spin – Lattice Relaxation of Water in Cement Gels, *Z. Naturforsch*, 43a, 1026–1038.
- Blumich, B., Perlo, J. and Casanova F., 2008, Mobile Single-Sided NMR, *Progress in Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy*, 52, 197-269.

- Bohris, A.J., Goerke, U., McDonald, P.J., Mulheron, M., Newling, B. and Le Page, B., 1998, A broad line NMR and MRI study of water and water transport in portland cement pastes, *Magnetic Resonance Imaging*, 16, 455–461.
- Branda, F., Luciani, G., Costantini, A. and Piccioli, C., 2001, Interpretation of the thermogravimetric curves of ancient pozzolanic concretes, *Archaeometry*, 43, 447-453.
- Brunauner, S., Emmett, P.H. and Teller, E., 1938, Adsorption of Gases in Multimolecular Layers, *Journal of the American Chemical Society*, 60, 309-319.
- Bruno, P., Calabrese, D., Di Pierro, M., Genga, A., Laganara, C., Manigrassi, D.A.P., Traini, A. and Ubbriaco P., 2004, Chemical–physical and mineralogical investigation on ancient mortars from the archaeological site of Monte Sannace (Bari—Southern Italy), *Thermochimica Acta*, 418, 131-141.
- BS EN 196-1, 1995, *Methods of testing cement — Part 1: Determination of strength*, British Standard Institution.
- BS EN 1015-3, 1999, *Methods of test for mortar for masonry - Part 3: Determination of consistence of fresh mortar (by flow table)*, British Standard Institution.
- Budak, M., Maravelaki-Kalaitzaki, P. and Kallithrakas-Kontos, N., 2008, Chemical characterization of Cretan clays for the design of restoration mortars, *Microchimica Acta*, 162, 325-331.
- Callebaut, K., Elsen, J., Van Balen, K. and Viaene W., 2001, Nineteenth century hydraulic restoration mortars in the Saint Michael's Church (Leuven, Belgium): Natural hydraulic lime or cement?, *Cement and Concrete Research*, 31, 397-403.
- Cano, F. de J., Bremner, T.W., McGregor, R.P. and Balcom, B.J., 2002, Magnetic Resonance imaging of ^1H , ^{23}Na , and ^{35}Cl penetration in Portland cement mortar, *Cement and Concrete Research*, 32, 1067-1070.

- Cazalla, O., Rodriguez – Navarro, C., Sebastian, E., Cultrone, G. and De la Torre M. J., 2000, Aging of lime putty: effects on traditional lime mortars carbonation, *Journal of the American Ceramic Society*, 83, 1070-1076.
- Černý R., Kunca, A., Tydlitát, V., Drchalová, J., Rovnaníková, P., 2006, Effect of pozzolanic admixtures on mechanical, thermal and hygric properties of lime plasters, *Construction and Building Materials*, 20, 849-857.
- Davey, N., 1961, *A History of Building Materials*, Phoenix House, London.
- De Araújo, J.H., da Silva N.F., Acchar W. and Gomes U. U., 2004, Thermal Decomposition of Illite, *Materials Research*, 7, 359-361.
- De Silva, P., Bucea, L., Moorehead, D.R. and Sirivavatnanon, V., 2006, Carbonate binders: Reaction kinetics, strength and microstructure *Cement and Concrete Composites*, 28, 613-620.
- Derrick, M.R., Stulik, D. and Landry, J.M., 1999, *Infrared Spectroscopy in Conservation Science, Scientific Tools for Conservation*, The Getty Conservation Institute, Los Angeles.
- Dheilly, R.M., Tudo, J., Sebaibi, Y. and Queneudec, M., 2002, Influence of storage conditions on the carbonation of powdered $\text{Ca}(\text{OH})_2$, *Construction and Building Materials*, 16, 155-161.
- Fardis, M., Papavassiliou, G., Abulnasr, L., Miljkovic, L., Rumm, R.J., Milia, F., Chaniotakis, E., and Frangoulis, D., 1994, Effect of Clay Minerals on the Hydration of Cement, *Advanced Cement Based Materials*, 1, 243-247.
- Farmer, V.C. (Ed.), 1974, *The Infrared Spectra of Minerals*, Mineralogical Society, Monograph 4.
- Frias, M. and Cabrera, J., 2001, Influence of MK on the reaction kinetics in MK / lime and MK - blended cement systems at 20 °C, *Cement and Concrete Research*, 31, 519-527.

- Gabel, K. and Tillman, A.J., 2005, Simulating operational alternatives for future cement production, *Journal of Cleaner Production*, 13, 1246-1257.
- Gregg, S.J. and Sing, K.S.W., 1982, *Adsorption, Surface Area and Porosity*, 2nd edition, Academic Press, London.
- Giergiczny, Z., 2006, The hydraulic activity of high calcium fly ash, *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, 83, 227-232.
- http://el.wikipedia.org/wiki/Μνημείο_Παγκόσμιας_Πολιτιστικής_Κληρονομιάς (last accessed on: January 2013).
- ICOMOS, 2001, *Recommendations for the analysis, conservation and structural restoration of architectural heritage*.
- Jaffel, H., Korb, J.-P., Ndobu – Epoy, J.-P., Guicquero, J.-P., and Morin, V., 2006, Multi-scale Approach Continuously Relating the Microstructure and the Microscopic Mechanical Properties of Plaster Pastes during their Settings, *Journal of Physical Chemistry B*, 18401-18407.
- Karakosta, E., Diamantopoulos, G., Katsiotis, M.S., Fardis, M., Papavassiliou, G., Pipilikaki, P., Protopapas, M., and Panagiotaras, D., 2010, In Situ Monitoring of Cement Gel Growth Dynamics. The Use of a Miniaturized Permanent Halbach Magnet for Precise ¹H NMR Studies, *Industrial and Engineering Chemistry Research*, 49, 613–622.
- Karatasios, I., Kilikoglou, V., Colston, B., Theoulakis, P. and Watt, D., 2007, Setting process of lime-based conservation mortars with barium hydroxide, *Cement and Concrete Research*, 37, 886–893.
- Koopal, L.K., 2001, *Manual of symbols and terminology for physicochemical quantities and units – Appendix II Definitions, Terminology and Symbols in Colloid and Surface Chemistry, Part I*, Adopted by the IUPAC Council at Washington DC, USA, on 23 July 1971 and Prepared for Internet Consultation in 2001 by L. K. Koopal, International Union of Pure and Applied Chemistry, Division of Physical Chemistry, Washington DC, USA, <

http://old.iupac.org/reports/2001/colloid_2001/manual_of_s_and_t.pdf >, last accessed January 2013.

Korringa, J., Seevers, D.O. and Torrey, H.C., 1962, Theory of Spin Pumping and Relaxation in Systems with a Low Concentration of Electron Spin Resonance Centers. *Phys. Rev.* 127, 1143-1150.

Laganas, E., Papavassiliou, G., Fardis, M., Leventis, A., Milia F., Chaniotakis, E. and Meletiou, C., 1995, Analysis of Complex ^1H nuclear magnetic resonance relaxation measurements in developing porous structures: A study in hydrating cement, *Journal of Applied Physics*, 77, 7, 3343-3348.

Lanas, J. and Alvarez J.I., 2003, Masonry repair lime-based mortars: Factors affecting the mechanical behavior, *Cement and Concrete Research*, 33, 1867-1876.

Lanas, J., Sirera, R. and Alvarez, J.I., 2005, Compositional changes in lime – based mortars exposed to different environments, *Thermochimica Acta*, 429, 219-226.

Leventis, A., Papavassiliou, G., Fardis, M., Milia, F., Chaniotakis, E., Dolinsek, J. and Apih, T., 2000, ^1H NMR study of the local magnetic field gradients in evolving porous structures. An application to cement gels, *Journal of Chemical Physics*, 113, 17, 7621-7626.

Luxan, M.P., Madruga, F. and Saavedra, S., 1989, Rapid evaluation of pozzolanic activity of natural products by conductivity measurement, *Cement and Concrete Research*, 19, 63-68.

Maravelaki-Kalaitzaki, P., Bakolas, A. and Moropoulou A., 2003, Physicochemical study of Cretan ancient mortars, *Cement and Concrete Research*, 33, 5, 651–661.

Maravelaki-Kalaitzaki, P., Bakolas, A., Karatasios, I. and Kilikoglou, V., 2005, Hydraulic lime mortars for the restoration of historic masonry in Crete, *Cement and Concrete Research*, 35, 1577– 158.

Martinez-Ramirez, S., Sanchez-Cortes, S., Garcia-Ramos, J.V., Domingo, C., Fortes, C. and Blanco-Varela, M.T., 2003, Micro-Raman spectroscopy applied to depth

- profiles of carbonates formed in lime mortar, *Cement and Concrete Research*, 33, 2063-2068.
- Massazza, F., 1993, Pozzolan Cements, *Cement and Concrete Composites*, 15, 185-214.
- Massazza, F., 1998, Pozzolana and Pozzolan Cements in: Hewlett, P.C. (ed.) *Lea's Chemistry of Cement and Concrete*, Elsevier Butterworth – Heinemann, Oxford, 471-635.
- Miller, S.A., Sakulich, A.R., Barsoum, M.W. and Sierra, E.J., 2010, Diatomaceous Earth as a Pozzolan in the Fabrication of an Alkali-Activated Fine-Aggregate Limestone Concrete, *Journal of the American Ceramic Society*, 93, 2828–2836.
- Mindess, S., Young, J.F. and Darwin, D., 2002, *Concrete*, 2nd edition, Prentice Hall, Englewood Cliffs, New Jersey.
- Moropoulou, A., Bakolas, A. and Aggelakopoulou, E., 2004a, Evaluation of pozzolanic activity of natural and artificial pozzolans by thermal analysis, *Thermochimica Acta*, 420, 135-140.
- Moropoulou, A., Cakmak, A., Labropoulos, K.C., Van Grieken R., Torfs, K., 2004b, Accelerated microstructural evolution of a calcium - silicate – hydrate (C-S-H) phase in pozzolan pastes using siliceous sources: Comparison with historic pozzolan mortars, *Cement and Concrete Research*, 34, 1-6.
- Moropoulou, A., Bakolas, A. and Anagnostopoulou, S., 2005, Composite materials in ancient structures, *Cement and Concrete Composites*, 27, 295-300.
- Moropoulou, A., Bakolas, A., Moundoulas, P., Aggelakopoulou, E. and Anagnostopoulou, S., 2005, Strength development and lime reaction in mortars for repairing historic masonries, *Cement & Concrete Composites*, 27, 289–294.
- Paniagua, J. C. and Pons M., 2006, NMR SPECTROSCOPY, in *Fundamentals of Chemistry*, [Ed. Sergio Carra], in *Encyclopedia of Life Support Systems (EOLSS)*,

Developed under the Auspices of the UNESCO, Eolss Publishers, Oxford, UK
[http://www.eolss.net] (accessed on: January 2013).

Papayianni, I., 2005, Design and manufacture of repair mortars for interventions on monuments and historical buildings. Proc. *2nd Int. Workshop Repair Mortars for Historic Masonry*, RILEM TC RMHM2, Delft, Holland, 26-28 January 2005.

Papayianni, I. and Stefanidou, M., 2006, Strength – porosity relationships in lime – pozzolan mortars, *Construction and Building Materials*, 20, 700-705.

Papayianni, 2009, Earth – Block Construction in South – Eastern Europe: From the Past to the Future. A low cost alternative for suburban and rural bioclimatic housing, Conference 2009, *Energy Efficient Buildings*, ECTP-E2BA, November 24th-25th, 2009, Brussels.

Poli T., Toniolo L., Valentini M., Bizzaro G., Melzi R., Tedoldi F. and Cannazza G., 2007, A portable NMR device for the evaluation of water presence in building materials, *Journal of Cultural Heritage*, 8, 134-140.

Proietti N., Capitani D., Lamanna R., Presciutti F, Rossi E. and Segre A.L., 2005, Fresco paintings studied by unilateral NMR, *Journal of Magnetic Resonance*, 177, 111-117.

Proietti N., Capitani D., Cozzolino S., Valentini M., Pedemonte E., Princi E., Vicini S. and Segre A.L., 2006, In Situ and Frontal Polymerization for the Consolidation of Porous Stones: A Unilateral NMR and Magnetic Resonance Imaging Study, *Journal of Physical Chemistry B*, 110, 23719-23728.

Proietti N., Capitani D., Rossi E., Cozzolino S. and Segre A.L., 2007, Unilateral NMR study of a XVI century wall painted, *Journal of Magnetic Resonance*, 177, 111-117.

Provencher, S.W., 1982, A constrained regularization method for inverting data represented by linear algebraic or integral equations, *Computer Physics Communications*, 27, 213-227.

- Rehan, R. and Nehdi, M., 2005, Carbon dioxide emissions and climate change: policy implications for the cement industry, *Environmental Science & Policy*, 8, 105–114.
- RILEM Technical Committee (TC 167-COM), 2000. *International workshop on Historic Mortars: Characteristics and Tests*, Batros P., Groot C., Hughes J.J. (Eds), Paisley, Scotland, 12-14 May 1999, RILEM Publications S.A.R.L.
- Rossi-Doria, P.R., 1986, Mortars for restoration: basic requirements and quality control, *Materials and structures*, 19, 114, 445-448.
- Sabbioni, C., Zappia, G., Riontino, C., Blanco-Varela, M.T., Aguilera, J., Puertas, F., Van Balen, K. and Toumbakari, E.E., 2001, Atmospheric deterioration of ancient and modern hydraulic mortars, *Atmospheric Environment*, 35, 3, 539–548.
- Sidall, R., 2000, *Plaster, Mortar, Cement & Concrete*, notes from the webpage of the Institute of Archaeology, UCL, London, URL: <http://www.ucl.ac.uk/~ucfbrxs/limes/G123notes.htm>, (accessed on: July 2011).
- Sierra, E.J., Miller, S.A., Sakulich, A.R., MacKenzie, K. and Barsoum, M.W., 2010, Pozzolanic Activity of Diatomaceous Earth, *Journal of the American Ceramic Society*, 93, 3406-3410.
- Silva, D.A., Wenk, H.R. and Monteiro, P.J.M., 2005, Comparative investigation of mortars from Roman Colosseum and cistern, *Thermochimica Acta*, 438, 35-40.
- Sing, K.S.W., Everett, D.H., Haul, R.A.W., Moscou, L., Pierotti, R.A., Rouquerol, J., Siemieniewska, J.T., 1985, Reporting physisorption data for gas/solid systems with special reference to the determination of surface area and porosity, *Pure and Applied Chemistry*, 603-619.
- Snellings, R., Mertens, G., Hertsens, S. and Elsen, J., 2009, The zeolite–lime pozzolanic reaction: Reaction kinetics and products by in situ synchrotron X-ray powder diffraction, *Microporous and Mesoporous Materials*, 126, 40-49.
- Song, S. and Jennings, H.M., 1999, Pore solution chemistry of alkali-activated ground granulated blast-furnace slag, *Cement and Concrete Research*, 159-170.

- Suzuki, S. and Sinn, E., 1993, 1.4 nm tobermorite – like calcium silicate hydrate prepared at room temperature from $\text{Si}(\text{OH})_4$ and CaCl_2 solutions, *Journal of Materials Science Letters*, 12, 542-544.
- Torraca, G., 1988, *Porous Building Material: Material Science for Architectural Conservation*, 3rd ed., ICCROM, Rome.
- Tziotziou, M., Karakosta, E., Karatasios, I., Diamantopoulos, G., Sapalidis, A., Fardis, M., Maravelaki-Kalaitzaki, P., Papavassiliou, G. and Kilikoglou V. (2011), Application of ^1H NMR to hydration and porosity studies of lime–pozzolan mixtures, *Microporous and Mesoporous Materials*, 139, 16-24.
- Ubbriaco, P. and Tasselli, F., 1998, A study of the hydration of lime – pozzolan binders, *Journal of Thermal Analysis*, 52, 1047-1054.
- Ubbriaco, P., Traini, A. and Manigrassi, D., 2008, Characterization of FDR fly ash and brick/lime mixtures, *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, 92, 301-305.
- Valckenborg, R.M.E., Pel, L., Hazrati, K., Kopinga, K. and Marchand, J., 2001, Pore water distribution in mortar during drying as determined by NMR, *Materials and Structures*, 34, 599–604.
- Wright, G.R.H., 2005, *Ancient Building Technology*, Parts 1: Text, Brill, Leiden, Boston.
- Yu, P., Kirkpatrick, R.J., Poe, B., McMillan, P.F and Cong, X., 1999, Structure of Calcium Silicate Hydrate (C-S-H): Near-, Mid-, and Far-Infrared Spectroscopy, *Journal of the American Ceramic Society*, 82, 742–748.
- Zamba, I.C., Stamatakis, M.G., Cooper, F.A., Themelis, P.G. and Zambas, C.G., 2007, Characterization of mortars used for the construction of Saithidai Heroon Podium

(1st century AD) in ancient Messene, Peloponnesus, Greece, *Materials Characterization*, 58 1229–1239.