

Μελέτη της διαστολής τσιμέντων με αυξημένο ποσοστό ιπταμένης τέφρας

Π. Πιπλικάκη

Α.Ε Τσιμέντων TITAN., Διεύθυνση Έρευνας και Ποιότητας, Τ.Θ. 18-19200, Ελευσίνα

Μ.Χανιωτάκης

Α.Ε Τσιμέντων TITAN., Διεύθυνση Έρευνας και Ποιότητας, Τ.Θ. 18-19200, Ελευσίνα

Λέξεις κλειδιά: ιπτάμενη τέφρα, διαστολή, ζεόλιθοι, λωμοντίτης, λεονχαρντίτης

ΠΕΡΙΛΗΨΗ: Στην παρούσα εργασία διερευνήθηκαν τα αίτια που προκάλεσαν αυξημένη διαστολή σε τσιμέντο με υψηλό ποσοστό ιπτάμενης τέφρας. Έτσι, παρασκευάστηκαν δείγματα πάστας τσιμέντου, στα οποία έγινε υδροθερμική κατεργασία στους 20, 40, 60, 80 και 100 °C για 3 ώρες. Επιπλέον, αντίστοιχα δείγματα τοποθετήθηκαν σε διαφορετικά ως προς την υγρασία περιβάλλοντα-υδατόλουτρο, ατμόλουτρο και πυριαντήριο και σε θερμοκρασία 100 °C. Στα δείγματα μετρήθηκε η διαστολή και ακολούθως αυτά εξετάστηκαν με περίθλαση ακτίνων X, SEM και EDAX. Συμπερασματικά, η πέρα από τα όρια διαστολή δεν προκλήθηκε από την ελευθέρα άσβεστο της ιπτάμενης τέφρας αλλά από τον σχηματισμό ζεόλιθων και συγκεκριμένα των λωμοντίτη και λεονχαρντίτη, ο μετασχηματισμός αυτών από την μια μορφή στην άλλη συνδέεται με φαινόμενα διαστολής. Αποδείχθηκε ότι τόσο η θερμοκρασία όσο και η υγρασία είναι καθοριστικοί παράγοντες αφού κάτω από τους 60°C και χωρίς εμβάπτιση σε υδατικό διάλυμα δεν εμφανίζεται ζεόλιθος και άρα διαστολή.

Study of expansion of cements with high amount of fly ash

P. Pipilikaki

TITAN S.A, RD&Q Department, PO Box 18-19200, Elefsina

M. Chaniotakis

TITAN S.A, RD&Q Department, PO Box 18-19200, Elefsina

ABSTRACT: This study examines the reasons that caused expansion of cement with high amount of fly ash. Thus samples of cement pastes were prepared and treated hydrothermally at 20, 40, 60, 80 and 100 °C for 3 hours. Furthermore, samples were heated (100 °C) in different moisture environments. The expansion was measured and the samples were examined by means of x-ray diffraction, ESEM and EDAX. Conclusively, the reported expansion was not due to fly ashes free lime but due to formation of the zeolites laumontite and leonhardite whose transformations from one form to the other is related with expansion phenomena. It was also proved that temperature and moisture are decisive factors for this process as under 60°C and without water solution there is no zeolite formation and therefore no expansion.

ΕΙΣΑΓΩΓΗ

Από γεωλογικής πλευράς ο σχηματισμός ζεόλιθων από ηφαιστειογενή πετρώματα είναι πολύ γνωστός. Πειράματα σε εργαστηριακό επίπεδο έχουν δείξει ότι είναι σχετικά εύκολος ο σχηματισμός ζεόλιθων από υλικά εμπλουτισμένα σε αργιλοπυριτικά υλικά. [Ghosh 1993]

Η ιπτάμενη τέφρα μοιάζει μορφολογικά με κάποια ηφαιστειογενή πετρώματα πρόδρομα των ζεόλιθων. Αυτός είναι ο λόγος για τον οποίο είναι εφικτή η σύνθεση διαφόρων ειδών ζεόλιθων με

κατάλληλη επεξεργασία της ιπτάμενης τέφρας. [Ghosh 1993, Querol 1999, Ojha 2004] Επίσης, αναφέρεται [Ghosh 1993] ότι τσιμέντα με ιπτάμενη τέφρα σε μεγάλο ποσοστό μπορούν να δημιουργήσουν ζεόλιθους όταν κατεργαστούν υδροθερμικά σε αλκαλικό περιβάλλον. Ο σχηματισμός αυτός μπορεί να αποφευχθεί αυξάνοντας την ποσότητα του κλίνκερ στο τσιμέντο.

Ο λωμοντίτης σχηματίζεται υδροθερμικά, με βέλτιστη θερμοκρασία σχηματισμού τους 100°C, σε αλκαλικό περιβάλλον.

Οι αντιστρεπτοί μετασχηματισμοί του λωμοντίτη και της μερικώς άνυδρης μορφής του, του λεονχαρτίτη αναφέρονται στο πρότυπο ASTM C 294 ως υπεύθυνοι για αποσάθρωση λόγω της μεταβολής όγκου κατά την ξήρανση-ύγρανση. Ως λεονχαρτίτης περιγράφεται μια ομάδα από αφυδατωμένες μορφές του λωμοντίτη οι οποίες παράγονται μέσω ξήρανσης. Ο γενικός τύπος του λωμοντίτη είναι $\text{Ca}_4[(\text{AlO}_2)_8(\text{SiO}_2)_{16-18} \cdot \text{H}_2\text{O}]$ ενώ ο λεονχαρτίτης μπορεί να έχει 12 ως 14 κρυσταλλικά νερά. Η διαφορά στον όγκο των διαφορετικών προϊόντων ενυδάτωσης είναι δύσκολο να προσδιοριστεί λόγω έλλειψης δεδομένων πυκνότητας για αρκετές μορφές λεονχαρτίτη. Παρόλα αυτά βασιζόμενοι σε υπολογισμούς χρησιμοποιώντας τις διαστάσεις των κυψελίδων, η μεταβολή του όγκου είναι περίπου 3 έως 6 %. Αυτή η μεταβολή μπορεί να επιφέρει αποσάθρωση του σκυροδέματος. [Jana 2007]

Η παρούσα εργασία έχει ως σκοπό την διερεύνηση της διαστολής που παρουσιάστηκε σε τσιμέντο με 45% ιπτάμενη τέφρα στο οποίο διαπιστώθηκε ο σχηματισμός του ζεόλιθου λωμοντίτη. Στα πλαίσια της διερεύνησης αυτής έγινε έλεγχος των συνθηκών σχηματισμού λωμοντίτη και της σύνδεσης του σχηματισμού αυτού με την εμφάνιση διόγκωσης.

ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ

Παρασκευάστηκαν δείγματα πάστας τσιμέντου σύμφωνα με το πρότυπο 196-3, στα οποία έγινε υδροθερμική κατεργασία στους 20, 40, 60, 80 και 100 °C για 3 ώρες. Επιπλέον, αντίστοιχα δείγματα τοποθετήθηκαν σε διαφορετικά ως προς την υγρασία περιβάλλοντα-υδατόλουτρο, ατμόλουτρο και πυριαντήριο και σε θερμοκρασία 100 °C. Στα δείγματα μετρήθηκε η διαστολή και ακολούθως αυτά εξετάστηκαν με περίθλαση ακτινών X, SEM και EDAX.

ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ ΚΑΙ ΣΥΖΗΤΗΣΗ ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΩΝ

1. Επίδραση της θερμοκρασίας

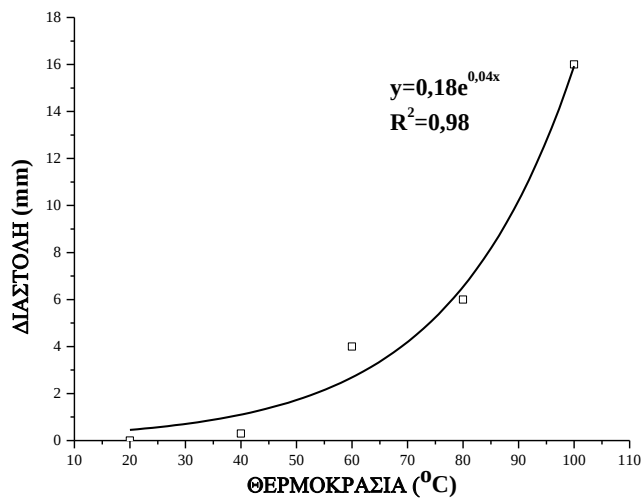
Όπως αναφέρθηκε παραπάνω κύρια παράμετρος για το σχηματισμό λωμοντίτη αποτελεί η υψηλή θερμοκρασία, έτσι έγινε έλεγχος της επίδρασης διαφορετικών θερμοκρασιών στην δημιουργία λωμοντίτη.

Από τις μετρήσεις των διαστολών που παρουσιάζονται στον Πίνακα 1 είναι εμφανές ότι η διαστολή των δειγμάτων αυξάνεται με την αύξηση της θερμοκρασίας. Συγκεκριμένα, σε θερμοκρασίες μεγαλύτερες από 60°C εμφανίζεται αυξημένη διαστολή.

Πίνακας 1: Μετρήσεις διαστολή σε διαφορετικές θερμοκρασίες

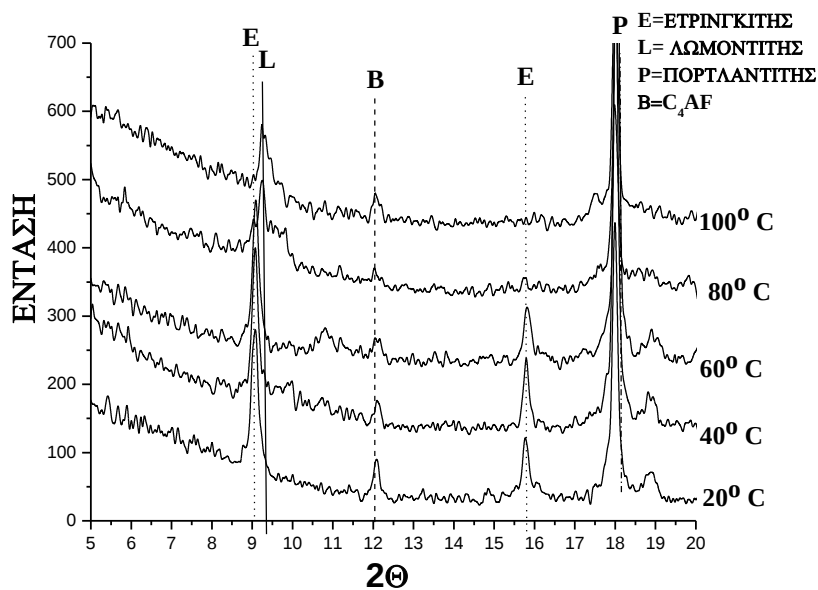
Θερμοκρασία (°C)	20	40	60	80	100
Διαστολή (mm)	0	0,3	13	17	29

Από την προσαρμογή καμπύλης στα πειραματικά δεδομένα προκύπτει ότι η διαστολή αυξάνεται εκθετικά από τη θερμοκρασία έκθεσης του δοκιμίου. Αυτό σημαίνει ότι για χαμηλές θερμοκρασίες η διαστολή είναι σχεδόν μηδενική ενώ αυξάνεται πολύ για μεγαλύτερες θερμοκρασίες. Η διαφορετική αυτή συμπεριφορά σε χαμηλές και υψηλές θερμοκρασίες αποδεικνύει ότι η αιτία της διαστολής εμφανίζεται σε θερμοκρασίες από περίπου 60°C και πάνω.



Εικόνα 1: Διάγραμμα διαστολής ως προς τη θερμοκρασία κατεργασίας

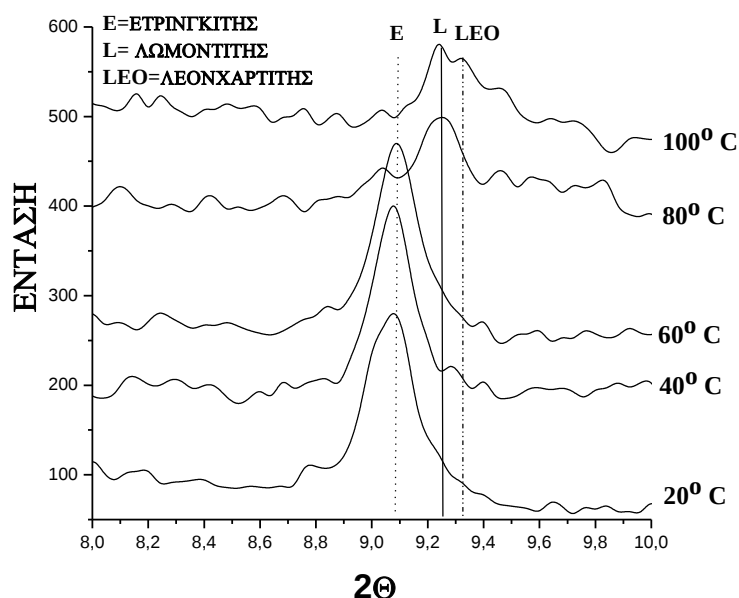
Προκειμένου να εξακριβωθεί η αιτία της διόγκωσης έγινε αξιολόγηση των δειγμάτων με ακτίνες X. Τα διαγράμματα παρουσιάζονται στην Εικόνα 2.



Εικόνα 2: Ακτινοδιαγράμματα παστών τσιμέντου που υπέστησαν υδροθερμική κατεργασία σε διαφορετικές θερμοκρασίες

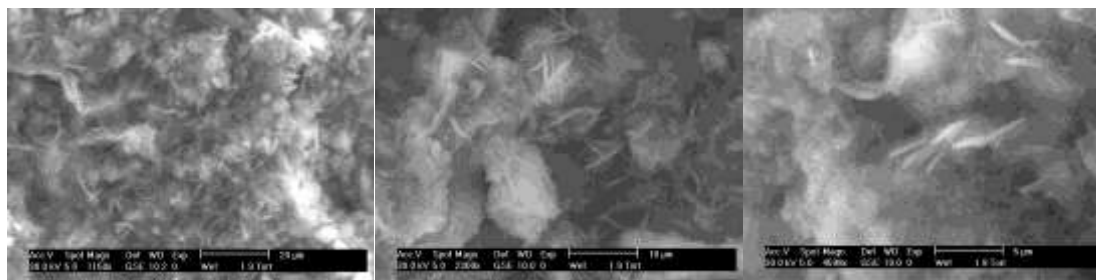
Από το παραπάνω διάγραμμα φαίνεται ότι ενώ στα δείγματα που δεν παρουσίασαν μικρή διαστολή εμφανίζονται οι κορυφές του ετρινγκίτη, στην πάστα που παρουσίασε διαστολή οι κορυφές του απουσιάζουν ενώ εμφανίζεται μια διπλή κορυφή σε $2\theta \sim 9,5$ η οποία αποδίδεται στο σύστημα ζεόλιθων λωμοντίτη – λεονχαρτίτη.

Μια πιο λεπτομερειακή εξέταση των ακτινοδιαγραμμάτων παρουσιάζεται στην Εικόνα 3 από όπου είναι σαφές ότι σε υψηλές θερμοκρασίες εμφανίζεται η κορυφή του λωμοντίτη καθώς και του λεονχαρτίτη. Έτσι, εξάγεται το συμπέρασμα ότι η διόγκωση που εμφανίζεται είναι αποτέλεσμα του μετασχηματισμού του λωμοντίτη σε λεονχαρτίτη λόγω της ξήρανσης του δείγματος μετά την έξοδο του από το υδατόλουτρο.



Εικόνα 3: Λεπτομέρεια ακτινοδιαγραμμάτων παστών τσιμέντου που υπέστησαν υδροθερμική κατεργασία σε διαφορετικές θερμοκρασίες

Τα δείγματα με και χωρίς διαστολή αξιολογήθηκαν με ηλεκτρονικό μικροσκόπιο σάρωσης (ESEM) και ενδεικτικές φωτογραφίες παρουσιάζονται παρακάτω.



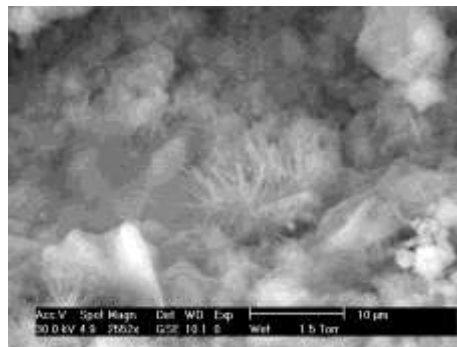
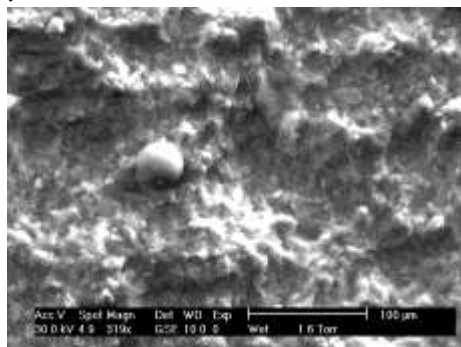
Εικόνα 4: Ενδεικτικές μικροφωτογραφίες κρυστ

άλλων που σχηματίστηκαν στην πάστα τσιμέντου με διαστολή

Η μελέτη των δειγμάτων με ηλεκτρονικό μικροσκόπιο σάρωσης έδειξε ότι, όπως είναι εμφανές στις μικροφωτογραφίες της Εικόνας 3, στο δείγμα που υπέστη διαστολή εμφανίστηκαν κρύσταλλοι μεγέθους ~2 μm διασπαρμένοι σε όλη τη μάζα του εξεταζόμενου δείγματος. Οι κρύσταλλοι αναλύθηκαν με ακτίνες X (EDAX) και είχαν σταθερή σύσταση με μέσο όρο $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2=0,5$, ενώ η θεωρητική τιμή του λόγου σύμφωνα με τη χημική σύσταση του λωμοντίτη είναι ~0,42. Επίσης, θα πρέπει να σημειωθεί ότι η ιπτάμενη τέφρα είχε προφανώς αντιδράσει καθώς οι κόκκοι τέφρας, συγκεκριμένα η υαλώδης φάση, δεν ήταν εμφανείς σε όλη τη μάζα του εξεταζόμενου δείγματος. Αυτό

οδηγεί στο συμπέρασμα ότι η ιπτάμενη τέφρα αντέδρασε προς σχηματισμό των εμφανιζόμενων κρυστάλλων.

Στην Εικόνα 5 παρουσιάζονται μικροφωτογραφίες του δείγματος που δεν υπέστη διαστολή.

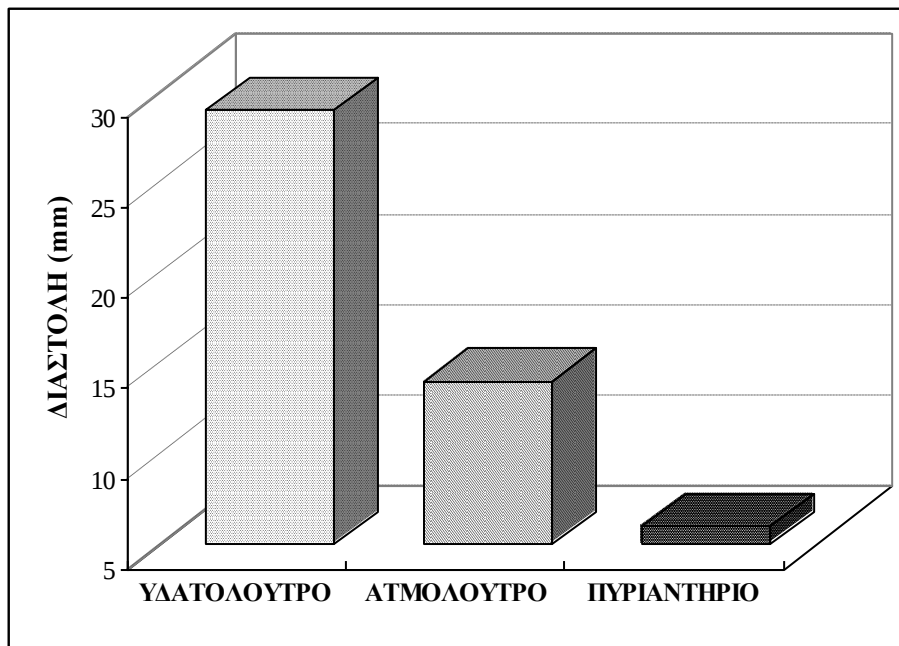


Εικόνα 5: Ενδεικτικές μικροφωτογραφίες πάστας τσιμέντου χωρίς διαστολή

Το δείγμα πάστας τσιμέντου που εξετάστηκε είχε την κανονική μορφολογία του ενυδατωμένου τσιμέντου, επίσης ήταν εμφανής η παρουσία κόκκων τέφρας (Εικόνα 5 αριστερά) ενώ παρατηρήθηκε και η ανάπτυξη κρυστάλλων ετρινγκίτη των πόρων (Εικόνα 5 δεξιά) ο οποίος εξάλλου ανιχνεύτηκε και με την ανάλυση με ακτίνες Χ.

2. Επίδραση της υγρασίας

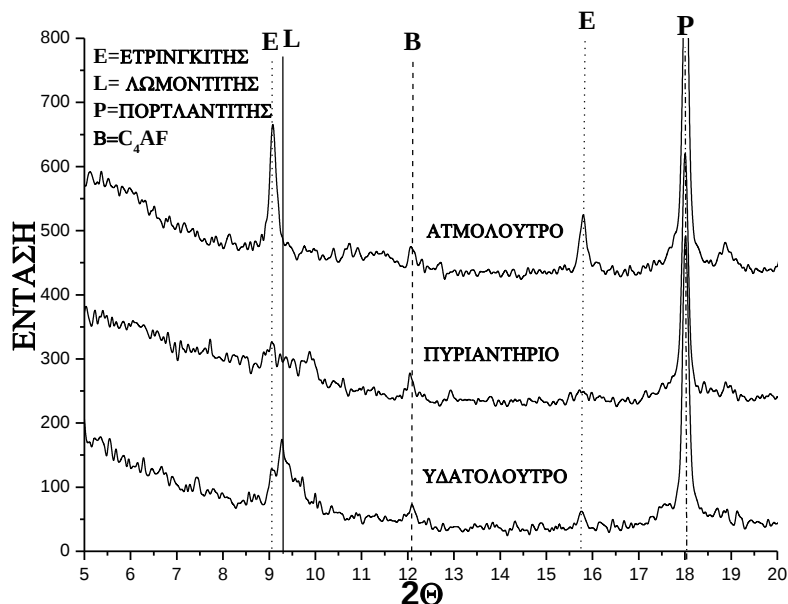
Ένας δεύτερος σημαντικός παράγοντας για το σχηματισμό του ζεόλιθου είναι η υγρασία. Συγκεκριμένα, αναφέρεται ότι απουσία υδατικού περιβάλλοντος δεν σχηματίζεται ζεόλιθος. Έτσι, έγιναν δοκιμές θέρμανσης σε διαφορετικά περιβάλλοντα υγρασίας: α) υδατόλουτρου όπου υπάρχει πλήρης εμβάπτιση του δοκιμίου σε νερό, β) ατμόλουτρου όπου υπήρχε έκθεση σε θερμούς υδρατμούς και γ) πυριαντηρίου όπου υπήρχε πλήρης απουσία νερού.



Εικόνα 6: Διαστολή δειγμάτων σε διαφορετικά περιβάλλοντα υγρασίας

Τα αποτελέσματα των μετρήσεων διαστολής έδειξαν ότι η μεγαλύτερη διαστολή παρουσιάζεται στην περίπτωση που τα δοκίμια βυθίστηκαν πλήρως εντός θερμού υδατικού διαλύματος. Ακολουθεί η διαστολή των δοκιμών που εκτέθηκαν σε υδρατμούς ενώ απουσία υγρασίας δεν υπήρξε πέρα από τα επιτρεπτά όρια διαστολή.

Ακολουθώντας των δοκιμών αυτών τα δείγματα ελέγχθηκαν με ακτίνες X. Τα ακτινοδιαγράμματα παρουσιάζονται στην Εικόνα 7.



Εικόνα 7: Διαστολή δειγμάτων σε διαφορετικά περιβάλλοντα υγρασίας

Από τα παραπάνω είναι προφανές ότι μόνο στην περίπτωση που το δείγμα ήταν βυθισμένο εντός υδατικού διαλύματος και με θέρμανση στους 100°C υπήρξε σχηματισμός των ζεολιθών λωμοντίτη και λεονχαρντίτη. Αντίθετα στην περίπτωση ατμοθέρμανσης (steam curing) η διόγκωση οφείλεται στον σχηματισμό ετρινγκίτη, ο οποίος παραδοσιακά σχηματίζεται σε τέτοιες συνθήκες.[Skalny 2002] Τέλος, φαίνεται ότι με θέρμανση απουσία υγρασίας δεν υπάρχει σχηματισμός καμιάς από τις παραπάνω ενώσεων.

ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ

Από την παραπάνω πειραματική διερεύνηση προκύπτουν τα ακόλουθα συμπεράσματα:

- Είναι εφικτό να σχηματιστεί ζεόλιθος από τον μετασχηματισμό των αργιλοπυριτικών συστατικών της ιπτάμενης τέφρας που περιέχει το τσιμέντο με υδροθερμική κατεργασία.
- Εάν ο ζεόλιθος που σχηματίστηκε είναι ο λωμοντίτης τότε κατά την δοκιμή Le Chatelier σύμφωνα με το EN 196-3 μπορεί να εμφανιστεί πέρα από τα φυσιολογικά όρια διαστολή στο τσιμέντο.
- Η δημιουργία του ζεολίθου από την ιπταμένη τέφρα μπορεί να ανασταλεί αν δεν υπάρχει η απαιτούμενη θερμοκρασία ή υγρασία για τον σχηματισμό του.

ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

ASTM C294. Standard descriptive nomenclature for constituents of concrete aggregates.

Ghosh S. and Sarkar S.,1993. Mineral admixtures in cement and concrete, Vol.4, ed. ABI Books Private Limited, 372-395

Jana D., 2007. Concrete scaling – a critical review. Proceedings of the twenty-ninth conference on cement microscopy Quebec City, Canada may 20 -24, 2007

Ojha K., Pradhan N. Samanta A.N., 2004. Zeolite from fly ash: synthesis and characterization. Bull. Mater. Sci., Vol 27, No., 555-564

Querol X., Umana J., Plana F., Alastuey A., Lopez-Soler A., Medinaceli A., Valero A., Domingo M., Garcia-Rojo E. 1999. Synthesis of zeolites from fly ash in a pilot plant scale. Examples of potential environmental applications. International Ash Utilization Symposium, Center for Applied Research, University of Kentucky, paper 12.

Skalny J., Marchand J., Odler I., 2002. Sulfate attack on concrete. New York, Spon Press