



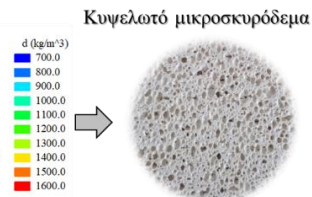
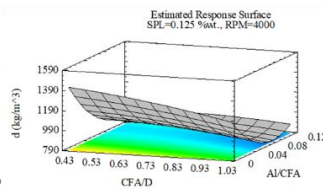
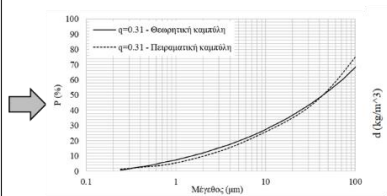
ΠΟΛΥΤΕΧΝΕΙΟ ΚΡΗΤΗΣ
ΣΧΟΛΗ ΜΗΧΑΝΙΚΩΝ ΟΡΥΚΤΩΝ ΠΟΡΩΝ

ΔΙΔΑΚΤΟΡΙΚΗ ΔΙΑΤΡΙΒΗ

**«Παραγωγή κυψελωτού μικροσκυροδέματος φυσικής σκλήρυνσης από
υπερλεπτομερή παραπροϊόντα της λατομικής βιομηχανίας»**

Λατομική παιπάλη
+
Ιπτάμενη τέφρα
+
Τσιμέντο Portland
+
Διογκωτικός
παράγοντας
+
Νερό

Μεθοδολογία σχεδιασμού



Αθανασία Σουλτανά

Διπλ. Μηχανικός Ορυκτών Πόρων, ΜΔΕ

Χανιά

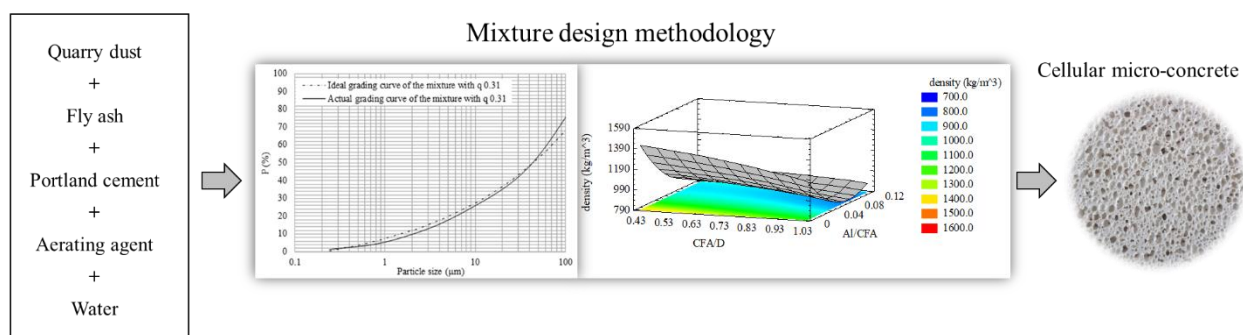
Μάρτιος, 2021



TECHNICAL UNIVERSITY OF CRETE
SCHOOL OF MINERAL RESOURCES ENGINEERING

PhD DISSERTATION

«Utilization of ultrafine quarry by-products for the production of non-autoclaved cellular micro-concrete»



Athanasia Soultana
Mineral Resources Engineer, MSc

Chania
March, 2021

Τριμελής Συμβουλευτική Επιτροπή

Καθηγητής Γαλετάκης Μιχάλης, Σχολή Μηχανικών Ορυκτών Πόρων, Πολυτεχνείο Κρήτης
(Επιβλέπων)

Ομότιμη Καθηγήτρια Παπαγιάννη Ιωάννα, Τμήμα Πολιτικών Μηχανικών, Αριστοτέλειο
Πανεπιστήμιο Θεσσαλονίκης

Καθηγήτρια Μαραβελάκη Παγώνα, Σχολή Αρχιτεκτόνων Μηχανικών, Πολυτεχνείο Κρήτης

Επταμελής Εξεταστική Επιτροπή

Καθηγητής Γαλετάκης Μιχάλης, Σχολή Μηχανικών Ορυκτών Πόρων, Πολυτεχνείο Κρήτης
(επιβλέπων)

Ομότιμη Καθηγήτρια Παπαγιάννη Ιωάννα, Τμήμα Πολιτικών Μηχανικών, Αριστοτέλειο
Πανεπιστήμιο Θεσσαλονίκης

Καθηγήτρια Μαραβελάκη Παγώνα, Σχολή Αρχιτεκτόνων Μηχανικών, Πολυτεχνείο Κρήτης

Καθηγητής Κομνίτσας Κωνσταντίνος, Σχολή Μηχανικών Ορυκτών Πόρων, Πολυτεχνείο
Κρήτης

Καθηγητής Τσακαλάκης Κωνσταντίνος, Σχολή Μηχανικών Μεταλλείων-Μεταλλουργών,
Εθνικό Μετσόβιο Πολυτεχνείο

Αναπληρώτρια Καθηγήτρια Μενεγάκη Μαρία, Σχολή Μηχανικών Μεταλλείων-Μεταλλουργών,
Εθνικό Μετσόβιο Πολυτεχνείο

Επίκουρος Καθηγητής Αναστασίου Ελευθέριος, Τμήμα Πολιτικών Μηχανικών, Αριστοτέλειο
Πανεπιστήμιο Θεσσαλονίκης

Advisory Committee

Professor Michael Galetakis, School of Mineral Resources Engineering, Technical University of Crete (Supervisor)

Professor Emeritus Ioanna Papayianni, School of Civil Engineering, Aristotle University of Thessaloniki

Professor Pagona Maravelaki, School of Architecture, Technical University of Crete

Examining Committee

Professor Michael Galetakis, School of Mineral Resources Engineering, Technical University of Crete (Supervisor)

Professor Emeritus Ioanna Papayianni, School of Civil Engineering, Aristotle University of Thessaloniki

Professor Pagona Maravelaki, School of Architecture, Technical University of Crete

Professor Konstantinos Komnitsas, School of Mineral Resources Engineering, Technical University of Crete

Professor Konstantinos Tsakalakis, School of Mining and Metallurgical Engineering, National Technical University of Athens

Associate Professor Maria Menegaki, School of Mining and Metallurgical Engineering, National Technical University of Athens

Assistant Professor Eleftherios Anastasiou, School of Civil Engineering, Aristotle University of Thessaloniki

Αφιερωμένη στην οικογένειά μου.

«Η έγκριση της παρούσης Διδακτορικής Διατριβής από τη Σχολή Μηχανικών Ορυκτών Πόρων του Πολυτεχνείου Κρήτης, δεν υποδηλώνει αποδοχή των γνώμων της συγγραφέως (Ν. 5343/1932, άρθρο 202, παρ.2)».

ΠΡΟΛΟΓΟΣ-ΕΥΧΑΡΙΣΤΙΕΣ

Η παρούσα διδακτορική διατριβή υλοποιήθηκε στο εργαστήριο Ελέγχου Ποιότητας-Υγιεινή και Ασφάλεια στη Μεταλλευτική της Σχολής Μηχανικών Ορυκτών Πόρων του Πολυτεχνείου Κρήτης με επιβλέποντα τον Καθηγητή κ. Μιχάλη Γαλετάκη.

Ολοκληρώνοντας τη διατριβή αισθάνομαι την ανάγκη να ευχαριστήσω όλους όσους συνέδραμαν σ' αυτό. Πρωτίστως, θα ήθελα να ευχαριστήσω ολόψυχα τον Καθηγητή κ. Μιχάλη Γαλετάκη, για την ανάθεση του θέματος, την πολύτιμη καθοδήγηση, την ενθάρρυνση και την αμέριστη υποστήριξή του καθ' όλη τη διάρκεια εκπόνησης της διατριβής.

Ευχαριστώ θερμά την Ομότιμη Καθηγήτρια κα. Ιωάννα Παπαγιάννη και την Καθηγήτρια κα. Παγώνα Μαραβελάκη, μέλη της Τριμελούς Συμβουλευτικής Επιτροπής, για τις χρήσιμες συμβουλές και τις ουσιαστικές παρατηρήσεις κατά την πορεία της διδακτορικής διατριβής.

Θα ήθελα να ευχαριστήσω ιδιαίτερος τον Καθηγητή κ. Κωνσταντίνο Κομνίτσα, τον Καθηγητή κ. Κωνσταντίνο Τσακαλάκη, την Αναπληρώτρια Καθηγήτρια κα. Μαρία Μενεγάκη και τον Επίκουρο Καθηγητή κ. Ελευθέριο Αναστασίου για τη συμμετοχή τους στην επταμελή εξεταστική επιτροπή και τον χρόνο που διέθεσαν στην αξιολόγηση της διατριβής.

Ευχαριστώ επίσης τον αφυπηρετήσαντα Αναπληρωτή Καθηγητή κ. Αλεβίζο Γεώργιο, για τη συνδρομή του σε θέματα που σχετίζονται με την τεχνική της οπτικής μικροσκοπίας που χρησιμοποιήθηκε για τον χαρακτηρισμό της μικροδομής των δοκιμίων που παρασκευάστηκαν.

Θα ήθελα επίσης να εκφράσω τις ευχαριστίες μου στο ειδικό εκπαιδευτικό και εργαστηριακό προσωπικό των εργαστηρίων της Σχολής Μηχανικών Ορυκτών Πόρων του Πολυτεχνείου Κρήτης για τη βοήθεια που μου προσέφεραν κατά τη διάρκεια της εκτέλεσης των πειραματικών δοκιμών. Ειδικότερα, ευχαριστώ τον Δρ. Αντώνιο Στρατάκη και το Εργαστήριο Γενικής & Τεχνικής Ορυκτολογίας, τους Δρ. Ευάγγελο Πετράκη και κα. Όλγα Παντελάκη, και το Εργαστήριο Εμπλουτισμού, την Δρ. Άννα Κρητικάκη και το Εργαστήριο Τεχνολογίας Κεραμικών & Υάλου, τους Δρ. Δημήτρη Μαρινάκη και κα. Ελένη Χαμηλάκη, και το Εργαστήριο Ανάλυσης Ρευστών & Πυρήνων Υπογείων Ταμιευτήρων, τον κ. Στυλιανό Μαυριγιαννάκη και το Εργαστήριο Μηχανικής Πετρωμάτων, και τους Δρ. Ευτυχία Ρεπούσκου, Δρ. Γεώργιο Τριανταφύλλου και κα. Πάολα Ροτόντο, και το Εργαστήριο Πετρολογίας & Οικονομικής Γεωλογίας.

Θα ήταν παράλειψή μου να μην ευχαριστήσω τα μέλη του εργαστηρίου Ελέγχου Ποιότητας-Υγιεινή και Ασφάλεια στη Μεταλλευτική, Στυλιανή Ράκα, Ανθή Βασιλείου και Βασίλειο Δεληγιώργη για την εξαιρετική συνεργασία κατά την εκπόνηση της διατριβής.

Ευχαριστώ θερμά το Ινστιτούτο Θαλάσσιας Βιολογίας, Βιοτεχνολογίας και Υδατοκαλλιεργειών του Ελληνικού Κέντρου Θαλασσίων Ερευνών (ΕΛΚΕΘΕ) και την κα. Κλεονίκη Κεκλίκoglou για την ουσιαστική συμβολή της στις αναλύσεις μέσω μικροτομογραφίας ακτίνων-X που πραγματοποιήθηκαν για τους σκοπούς της παρούσας διατριβής.

Ευχαριστώ επίσης τους υπεύθυνους της εταιρείας παραγωγής ετοιμών κονιαμάτων Finomix A.E. και του ατμοηλεκτρικού σταθμού της ΔΕΗ στον Άγιο Δημήτριο Κοζάνης για την παραχώρηση των δειγμάτων που χρησιμοποιήθηκαν στη διατριβή.

Τέλος, ευχαριστώ από καρδιάς την οικογένειά μου και τους φίλους μου για την κατανόηση και την ηθική στήριξη που μου προσέφεραν σε όλη αυτή τη διαδρομή.

ΕΠΙΣΤΗΜΟΝΙΚΕΣ ΔΗΜΟΣΙΕΥΣΕΙΣ

Στα πλαίσια της διδακτορικής διατριβής πραγματοποιήθηκαν οι ακόλουθες επιστημονικές δημοσιεύσεις.

Άρθρα σε επιστημονικά περιοδικά:

A. Soultana and M. Galetakis. Utilization of quarry dust and calcareous fly ash for the production of lightweight cellular micro-concrete-Synthesis and characterization. Buildings, 10 (2020) 12, 214; doi.org/10.3390/buildings10120214

M. Galetakis and A. Soultana. A review on the utilization of quarry and ornamental stone industry fine by-products in the construction sector. Construction and Building Materials, 102 (2016) 1, 769-781; doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2015.10.204

M. Galetakis, C. Piperidi, A. Vasileiou, G. Alevizos, E. Stiakakis, K. Komnitsas and A. Soultana. Experimental investigation of the utilization of quarry dust for the production of microcement-based building elements by self-flowing molding casting. Construction and Building Materials, 107 (2016) 247-254; doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2016.01.014

Άρθρα σε συνέδρια:

A. Σουλτανά και M. Γαλετάκης. Μεθοδολογία σχεδιασμού συνθέσεων για παραγωγή κυψελωτού σκυροδέματος φυσικής σκλήρυνσης με χρήση λατομικής παιπάλης. 5^ο Πανελλήνιο Συνέδριο ΕΒΙΠΑΡ, Θεσσαλονίκη, Ελλάδα, 7-8 Οκτωβρίου 2019.

M. Γαλετάκης, A. Βασιλείου, X. Πιπερίδη, A. Σουλτανά, K. Κομνίτσας, E. Στειακάκης και M. Γκίνος. Διερεύνηση της δυνατότητας παραγωγής δομικών στοιχείων από λατομική παιπάλη και ανακυκλωμένα αδρανή προερχόμενα από απόβλητα εκσκαφών-κατεδαφίσεων-κατασκευών. 4^ο Πανελλήνιο Συνέδριο ΕΒΙΠΑΡ, Θεσσαλονίκη, Ελλάδα, 11-12 Ιουνίου 2015.

Επίσης, στα πλαίσια παράλληλης ερευνητικής δραστηριότητας κατά τη διάρκεια εκπόνησης της διατριβής προέκυψαν οι ακόλουθες δημοσιεύσεις που σχετίζονται με το ευρύτερο επιστημονικό πεδίο στο οποίο εντάσσεται η παρούσα διατριβή.

Άρθρα σε επιστημονικά περιοδικά:

K. Komnitsas, A. Soultana and G. Bartzas. Marble waste valorization through alkali activation. Minerals, 11, (2021) 1, 46; doi.org/10.3390/min11010046

A. Soultana, A. Valouma, G. Bartzas and K. Komnitsas. Properties of inorganic polymers produced from brick waste and metallurgical slag. Minerals, 9 (2019) 9, 551; doi.org/10.3390/min9090551

Άρθρα σε συνέδρια:

M. Galetakis, A. Soultana, and T. Daskalakis. Production of upgraded recycled aggregates from construction and demolition waste for replacement of primary sand in cement mortars. EGU General Assembly 2020 (EGU2020), Online EGU2020-5137, 4-8 May 2020.

Μ. Γαλετάκης, Α. Σουλτανά, Θ. Δασκαλάκης, Σ. Ράκα, Α. Βασιλείου και Κ. Κομνίτσας. Παραγωγή δομικών στοιχείων χαμηλού αποτυπώματος CO₂ με χρήση ανακυκλωμένου σκυροδέματος από απόβλητα κατασκευών και κατεδαφίσεων (ΑΚΚ). 5^ο Πανελλήνιο Συνέδριο ΕΒΙΠΑΡ, Θεσσαλονίκη, Ελλάδα, 7-8 Οκτωβρίου 2019.

Α. Σουλτανά, Α. Βαλουμά, Κ. Κομνίτσας και Μ. Γαλετάκης. Συν-αξιοποίηση αποβλήτων κατασκευών και κατεδαφίσεων (ΑΚΚ) και μεταλλουργικής σκωρίας για την παραγωγή ανόργανων πολυμερών. 5^ο Πανελλήνιο Συνέδριο ΕΒΙΠΑΡ, Θεσσαλονίκη, Ελλάδα, 7-8 Οκτωβρίου 2019.

A. Soultana, A. Valouma, A.I. Vavouraki and K. Komnitsas. Mechanical and durability properties of alkali activated materials produced from brick waste and metallurgical slag. 7th International Conference on Sustainable Solid Waste Management, Crete, Greece, 26-29 June 2019.

Μ. Γαλετάκης, Α. Σουλτανά, Χ. Πιπερίδη, Α. Βασιλείου και Γ. Αλεβίζος. Παραγωγή και εργαστηριακός έλεγχος δομικών στοιχείων με χρήση ανακυκλωμένων αδρανών υλικών από απόβλητα εκσκαφών-κατεδαφίσεων-κατασκευών (ΑΕΚΚ). 18^ο Συνέδριο Σκυροδέματος, Αθήνα, Ελλάδα, 29-31 Μαρτίου 2018.

Μ. Γαλετάκης, Α. Σουλτανά, Χ. Πιπερίδη και Α. Βασιλείου. Χαρακτηρισμός ανακυκλωμένων αδρανών υλικών από απόβλητα εκσκαφών-κατεδαφίσεων-κατασκευών (ΑΕΚΚ) για παραγωγή δομικών στοιχείων βασισμένων σε τσιμέντο-Προκαταρκτική αξιολόγηση. 5^ο Διεθνές Συνέδριο ΕΕΔΣΑ, Αθήνα, Ελλάδα, 14-15 Δεκεμβρίου, 2017.

P. Kozlovcev, G. Triantafyllou, R. Prikryl, A. Soultana and J. Prikrylova. Mechanical properties of mortar specimens prepared from experimentally burnt impure limestones: effect

of raw material characteristics and burning conditions. EGU General Assembly 2017, (EGU2017), Vienna, Austria, 24-27 April, 2017.

M. Galetakis, C. Piperidi, A. Soultana, K. Komnitsas and D. Zaharaki. Mechanical and durability properties of building elements produced from recycled aggregates. 5th International Conference on Industrial and Hazardous Waste Management, Crete, Greece, 27-30 September, 2016.

ΠΕΡΙΕΧΟΜΕΝΑ

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 1	8
1.1 Εισαγωγή	8
1.2 Το πρόβλημα της λατομικής παιπάλης	11
1.3 Κυψελωτό μικροσκυροδέμα	17
1.3.1 Κατηγορίες κυψελωτού μικροσκυροδέματος	19
1.3.2 Βασικές ιδιότητες κυψελωτού μικροσκυροδέματος	22
1.4 Ενυδάτωση του τσιμέντου και απόκτηση αντοχών κυψελωτού μικροσκυροδέματος φυσικής σκλήρυνσης	26
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 2	31
2.1 Πυκνότητα στοίβαξης κόκκων	31
2.1.1 Συνεχή μοντέλα κοκκομετρικής διαβάθμισης για το σχεδιασμό μιγμάτων	33
2.1.2 Μοντέλα στοίβαξης κόκκων διακριτών μεγεθών	37
2.1.3 Μοντέλα διακριτών στοιχείων (DEM)	39
2.2 Μεθοδολογία σύνθεσης μιγμάτων κυψελωτού μικροσκυροδέματος	40
2.3 Παραγοντικός σχεδιασμός	41
2.4 Μεθοδολογία επιφανειών απόκρισης-Βελτιστοποίηση συνθέσεων	46
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 3	49
3.1 Μέθοδοι και υλικά	49
3.2 Χαρακτηρισμός λατομικής παιπάλης	50
3.3 Χαρακτηρισμός ιπτάμενης τέφρας	53
3.4 Τσιμέντο-Χημικά πρόσμικτα	56
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 4	58
4.1 Καθορισμός συνθέσεων	58
4.2 Παρασκευή δοκιμίων	66
4.3 Έλεγχος σκληρυμένων δοκιμίων	69
4.3.1 Αντοχή σε μονοαξονική θλίψη	69
4.3.2 Αντοχή σε κάμψη (κάμψη τριών σημείων)	70
4.3.3 Πυκνότητα	70
4.3.4 Υδατοαπορροφητικότητα	71
4.3.5 Συντελεστής θερμικής αγωγιμότητας	71

4.3.6	Προσδιορισμός της γραμμικής συρρίκνωσης	73
4.3.7	Προσδιορισμός του συντελεστή απορρόφησης ύδατος με τριχοειδή αναρρίχηση	73
4.4	Μελέτη της μικροδομής των δοκιμίων	74
4.4.1	Ηλεκτρονική Μικροσκοπία Σάρωσης (Scanning Electron Microscopy-SEM)	74
4.4.2	Μικροτομογραφία ακτίνων-X (micro-CT)	75
4.4.3	Κατανομή μεγέθους πόρων μέσω τεχνικών ανάλυσης εικόνας	77
4.4.4	Ποροσιμετρία υδραργύρου (Mercury Intrusion Porosimetry-MIP).....	78
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 5		79
5.1	Ανάλυση αποτελεσμάτων παραγοντικού σχεδιασμού για τη σειρά OPFA.....	79
5.1.1	Συσχέτιση της παραμέτρου κοκκομετρικής κατανομής q με τον λόγο w/s και την πυκνότητα d	81
5.1.2	Συσχέτιση των μεταβλητών απόκρισης και σύγκριση με τις αντίστοιχες του δοκιμίου αναφοράς.....	82
5.1.3	Ανάλυση αποτελεσμάτων του παραγοντικού σχεδιασμού	85
5.2	Ανάλυση αποτελεσμάτων παραγοντικού σχεδιασμού για τη σειρά WCHL	93
5.2.1	Συσχέτιση της παραμέτρου κοκκομετρικής κατανομής q με τον λόγο w/s	94
5.2.2	Συσχέτιση των μεταβλητών απόκρισης και σύγκριση με τις αντίστοιχες του δοκιμίου αναφοράς.....	95
5.2.3	Ανάλυση αποτελεσμάτων του παραγοντικού σχεδιασμού	97
5.3	Σύγκριση αποτελεσμάτων για τις σειρές συνθέσεων OPFA και WCHL	104
5.4	Τεχνικά χαρακτηριστικά δοκιμίων κυψελωτού μικροσκυροδέματος.....	108
5.4.1	Συρρίκνωση.....	108
5.4.2	Συντελεστής τριχοειδούς αναρρίχησης.....	111
5.4.3	Μέτρο ελαστικότητας	112
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 6		113
6.1	Μικροδομή κυψελωτού μικροσκυροδέματος.....	113
6.2	Χαρακτηρισμός της μικροδομής των δοκιμίων	116
6.2.1	Ανάλυση εικόνων	116
6.2.2	Οπτική μικροσκοπία και ηλεκτρονική μικροσκοπία σάρωσης.....	121
6.2.3	Ποροσιμετρία υδραργύρου	123
6.2.4	Μικροτομογραφία ακτίνων-X.....	125
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 7		131
7.1	Επιταχυνόμενη ωρίμανση σε περιβάλλον αυξημένης θερμοκρασίας.....	131

7.2	Επιταχυνόμενη ωρίμανση σε περιβάλλον CO ₂	136
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 8		141
8.1	Συζήτηση-Συμπεράσματα.....	141
8.2	Προτάσεις	147
ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ		149

ΚΑΤΑΛΟΓΟΣ ΠΙΝΑΚΩΝ

Πίνακας 1.1 Τυπική χημική σύσταση ασβεστολιθικής παιπάλης (%).....	12
Πίνακας 1.2 Ιδιότητες κυψελωτού μικροσκυροδέματος υδροθερμικής κατεργασίας σε σύγκριση με το κυψελωτό μικροσκυρόδεμα φυσικής σκλήρυνσης (Narayanan and Ramamurthy, 2000; Hamad, 2014).....	23
Πίνακας 1.3 Συστατικά κλίνκερ του τσιμέντου Portland, κατά βάρος περιεκτικότητα και χημικοί τύποι (Τσακαλάκης, 2010).....	27
Πίνακας 1.4 Ενυδάτωση τσιμέντου/Συμπεριφορά διαφόρων φάσεων (Τσακαλάκης, 2010).....	30
Πίνακας 2.1 Παραγοντικός σχεδιασμός 2 επιπέδων.....	42
Πίνακας 2.2 Παραγοντικός σχεδιασμός Box-Behnken για τρεις παράγοντες.....	45
Πίνακας 2.3 Αριθμός συνδυασμών που απαιτούνται στον κεντρικό σύνθετο σχεδιασμό (Central Composite Design), στον Box-Behnken και στον πλήρη παραγοντικό σχεδιασμό.	46
Πίνακας 3.1 Διάμετρος κόκκων d_{10} , d_{50} και d_{90} , και εύρος κατανομής μεγέθους σωματιδίων της αρχικής παιπάλης και των κλασμάτων που προέκυψαν με την αεροταξινόμηση.	52
Πίνακας 3.2 Χημική ανάλυση (%) δείγματος παιπάλης.....	53
Πίνακας 3.3 Χημική ανάλυση (%) δείγματος ιπτάμενης τέφρας ΑΗΣ Αγ. Δημητρίου.	54
Πίνακας 3.4 Ορυκτολογικές φάσεις ιπτάμενης τέφρας ΑΗΣ Αγ. Δημητρίου.....	55
Πίνακας 3.5 Τυπική σύσταση ($\pm 2\%$ κ.β.) τσιμέντου Portland CEM I.	56
Πίνακας 4.1 Συμβολισμός των παραγόντων σχεδιασμού και επίπεδα τιμών για τις συνθέσεις της σειράς OPFA.....	64
Πίνακας 4.2 Συμβολισμός των παραγόντων σχεδιασμού και επίπεδα τιμών για τις συνθέσεις της σειράς WCHL.	64
Πίνακας 4.3 Εξαρτημένες μεταβλητές.....	64
Πίνακας 4.4 Προκύπτουσες συνθέσεις της σειράς OPFA σύμφωνα με τον παραγοντικό σχεδιασμό Box-Behnken.	64
Πίνακας 4.5 Συνθέσεις της σειράς WCHL.	65
Πίνακας 4.6 Αναλογίες των συστατικών των μιγμάτων για τις συνθέσεις της σειράς OPFA.	66
Πίνακας 4.7 Αναλογίες των συστατικών των μιγμάτων για τις συνθέσεις της σειράς WCHL....	67
Πίνακας 5.1 Παράγοντες σχεδιασμού και αποτελέσματα πειραματικών μετρήσεων.	80
Πίνακας 5.2 Συντελεστές συσχέτισης Pearson των μεταβλητών απόκρισης (d , F_c , F_f , W_a , λ και w/s).....	83

Πίνακας 5.3 Κανονικοποιημένες τιμές κύριων επιδράσεων, αλληλεπιδράσεων και επιδράσεων δεύτερης τάξης των παραγόντων σχεδιασμού στις μεταβλητές απόκρισης.	90
Πίνακας 5.4 Αποτελέσματα βελτιστοποίησης.	93
Πίνακας 5.5 Παράγοντες σχεδιασμού και αποτελέσματα πειραματικών μετρήσεων.	94
Πίνακας 5.6 Συντελεστές συσχέτισης Pearson των μεταβλητών απόκρισης (d , F_c , F_f , W_a , λ και w/s).	96
Πίνακας 5.7 Κανονικοποιημένες τιμές κύριων επιδράσεων, αλληλεπιδράσεων και επιδράσεων δεύτερης τάξης των παραγόντων σχεδιασμού στις μεταβλητές απόκρισης.	102
Πίνακας 5.8 Αποτελέσματα βελτιστοποίησης.	104
Πίνακας 5.9 Σύγκριση των λόγων F_c/d για το κυψελωτό μικροσκυρόδεμα φυσικής σκλήρυνσης.	107
Πίνακας 5.10 Συντελεστής τριχοειδούς αναρρίχησης C και σφάλμα μέσης τιμής.	112
Πίνακας 5.11 Ιδιότητες δοκιμίων OPFA4 και WCHL1 σε σύγκριση με το κυψελωτό μικροσκυρόδεμα υδροθερμικής κατεργασίας και φυσικής σκλήρυνσης.	112
Πίνακας 6.1 Ταξινόμηση των πόρων με βάση το μέγεθός τους (Karagiannis et al., 2016).	114
Πίνακας 6.2 Χαρακτηριστικές διαμέτροι (d_{10} , d_{50} , d_{90}), εύρος κατανομής και μέσος συντελεστής σχήματος πόρων για τα δοκίμια της σειράς OPFA.	119
Πίνακας 6.3 Χαρακτηριστικές διαμέτροι (d_{10} , d_{50} , d_{90}), εύρος κατανομής και μέσος συντελεστής σχήματος πόρων για τα δοκίμια της σειράς WCHL.	120

ΚΑΤΑΛΟΓΟΣ ΣΧΗΜΑΤΩΝ

Σχήμα 1.1 (α) Σωρός απόθεσης λατομικής παιπάλης μετά από διαβροχή της, και (β) ξηρή λατομική παιπάλη.	11
Σχήμα 1.2 Παραγωγή αδρανών υλικών στην Ελλάδα για τα έτη 2008-2018.....	13
Σχήμα 1.3 Προτεινόμενες χρήσεις λατομικών παραπροϊόντων (Galetakis and Soultana, 2016). 15	
Σχήμα 1.4 Αντοχή σε θλίψη δοκιμίων σκυροδέματος που παρασκευάστηκαν σε διαφορετικά ποσοστά υποκατάστασης της άμμου με λατομική παιπάλη (Galetakis and Soultana, 2016).....	16
Σχήμα 1.5 Μέθοδοι παραγωγής (Galetakis and Soultana, 2016).	16
Σχήμα 1.6 Δομή κυψελωτού μικροσκυροδέματος.....	17
Σχήμα 1.7 Πλεονεκτήματα δομικών στοιχείων με δομή κυψελωτού μικροσκυροδέματος (Τροποποιημένο από http://www.aacplant.co.in).....	19
Σχήμα 1.8 Φάσεις παραγωγής κυψελωτού μικροσκυροδέματος υδροθερμικής κατεργασίας (Τροποποιημένο από Hamad, 2014).....	20
Σχήμα 1.9 Μηχανισμός αντίδρασης (Kanehira et al., 2013).	21
Σχήμα 1.10 Διάγραμμα θλιπτικής αντοχής ($\text{Compressive strength-N/mm}^2$) σε συνάρτηση με το πορώδες (Measured porosity-%) για το κυψελωτό μικροσκυρόδεμα, (Mydin and Wang, 2012).24	
Σχήμα 1.11 Σύγκριση μετρούμενων τιμών πορώδους (Measured Porosity) με αυτές που υπολογίζονται (Predicted Porosity) από την εξίσωση (1.4) ως συνάρτηση της πυκνότητας (Density), (Mydin and Wang, 2012).....	25
Σχήμα 1.12 Συντελεστής θερμικής αγωγιμότητας λ σε συνάρτηση με τη φαινόμενη πυκνότητα του υλικού (Τροποποιημένο από Κορωναίο και Πουλάκο, 2006).	26
Σχήμα 1.13 Ρυθμός έκλυσης θερμότητας και ανάπτυξη αντοχών κατά την ενυδάτωση του τσιμέντου Portland (Τσακαλάκης, 2010).....	29
Σχήμα 2.1 Σταδιακή αύξηση της πυκνότητας στοίβαξης ενός τυπικού συστήματος κόκκων αδρανών (Kumar and Santhaman, 2003).....	32
Σχήμα 2.2 Μορφολογία κόκκων αδρανών (Araujo et al., 2017).....	32
Σχήμα 2.3 Επίδραση του συντελεστή του μεγέθους των κόκκων q για το τροποποιημένο μοντέλο Andreasen ($D=32 \text{ mm}$, $d_o=0.17 \text{ }\mu\text{m}$) στο ελάχιστο αναμενόμενο πορώδες του μίγματος (Vogt, 2010).	35

Σχήμα 2.4 Βέλτιστες κοκκομετρικές κατανομές με βάση τις εξισώσεις (2.1), (2.2) και (2.3) για μέγιστο μέγεθος κόκκου 32 mm και ελάχιστο μέγεθος κόκκου 63 μm (Fennis and Walraven, 2012).	36
Σχήμα 2.5 (α) Επίδραση τοιχωμάτων (wall effect), και (β) αποδιοργάνωση της δομής (loosening effect) των κόκκων ενός μίγματος λόγω εισόδου κόκκου του μικρότερου μεγέθους (Mehdipour and Khayat, 2018).	38
Σχήμα 2.6 «Εικονική» δομή των αδρανών ενός κύβου σκυροδέματος ακμής 150 mm. Κάθε χρώμα αντιστοιχεί σε διαφορετικό κλάσμα μεγέθους κόκκου (πράσινο: 0/4 mm, κόκκινο: 4/8 mm, γαλάζιο: 8/16 mm), (Gyurkó and Nemes, 2018).	40
Σχήμα 2.7 Σχηματική απεικόνιση του κεντρικού σύνθετου σχεδιασμού.	44
Σχήμα 2.8 Σχηματική απεικόνιση του παραγοντικού σχεδιασμού κατά Box-Behnken για τρεις παράγοντες.	45
Σχήμα 3.1 Παιπάλη μαρμάρου ξηραντήρα.	50
Σχήμα 3.2 (α) Εγκαταστάσεις της εταιρείας Finomix A.E. όπου γίνεται η επεξεργασία της μαρμαρόσκονης για την παραγωγή ετοιμών κονιαμάτων (https://www.finomix.gr/), και (β) σιλό αποθήκευσης μαρμαρόσκονης και παιπάλης.	51
Σχήμα 3.3 Κοκκομετρική σύνθεση της αρχικής παιπάλης και των κλασμάτων που προέκυψαν με την αεροταξινόμηση.	52
Σχήμα 3.4 Ακτινοδιάγραμμα περίθλασης ακτίνων-X δείγματος παιπάλης.	53
Σχήμα 3.5 Κοκκομετρική καμπύλη ιπτάμενης τέφρας ΑΗΣ Αγ. Δημητρίου.	54
Σχήμα 3.6 Ακτινοδιάγραμμα περίθλασης ακτίνων-X ιπτάμενης τέφρας ΑΗΣ Αγ. Δημητρίου.	55
Σχήμα 3.7 Αύξηση της θερμοκρασίας με τον χρόνο κατά την δοκιμή προσδιορισμού της δραστηριότητας της ιπτάμενης τέφρας.	56
Σχήμα 4.1 Θεωρητική και πειραματική κοκκομετρική καμπύλη του μίγματος της σειράς OPFA για $q=0.31$, σύμφωνα με το τροποποιημένο μοντέλο Andreassen για $D=296 \mu\text{m}$ και $d_o=0.24 \mu\text{m}$.	58
Σχήμα 4.2 Θεωρητική και πειραματική κοκκομετρική καμπύλη του μίγματος της σειράς WCHL για $q=0.23$, σύμφωνα με το τροποποιημένο μοντέλο Andreassen για $D=296 \mu\text{m}$ και $d_o=0.24 \mu\text{m}$.	59
Σχήμα 4.3 Υπολογιστικό φύλλο που κατασκευάστηκε για τον προσδιορισμό της σύνθεσης με τη βέλτιστη κοκκομετρική διαβάθμιση με βάση το τροποποιημένο μοντέλο Andreassen.	61

Σχήμα 4.4 Εισαγωγή περιορισμών σχετικά με τις ελάχιστες ή και μέγιστες επιτρεπόμενες ποσοστιαίες αναλογίες των συστατικών και προσδιορισμός της σύστασης του μίγματος.	61
Σχήμα 4.5 Σχηματική απεικόνιση της διάταξης του μικροκόνου εξάπλωσης.	62
Σχήμα 4.6 Μίγματα της σειράς OPFA (α) πριν και (β) μετά τη διόγκωση.	68
Σχήμα 4.7 (α) Δοκίμια της σειράς WCHL μετά από τη διαμόρφωση της άνω επιφάνειας τους. (β) Τελική επιφάνεια δοκιμίου της σειράς WCHL.....	68
Σχήμα 4.8 Πειραματική διάταξη κελιού φόρτισης και πρισματικού δοκιμίου που χρησιμοποιήθηκε για την δοκιμή προσδιορισμού (α) της αντοχής σε θλίψη και (β) της αντοχής σε κάμψη τριών σημείων, σύμφωνα με το πρότυπο EN 196-1. Και στις δύο περιπτώσεις το φορτίο εφαρμόζεται σε επιφάνεια κάθετη στην διεύθυνση διόγκωσης του μίγματος.....	70
Σχήμα 4.9 Σχηματική παράσταση της μεθόδου ακτινικής διάδοσης θερμότητας (Τροποποιημένο από Zhao et al., 2016).	72
Σχήμα 4.10 Πειραματική διάταξη που χρησιμοποιήθηκε για τον υπολογισμό του συντελεστή θερμικής αγωγιμότητας.....	72
Σχήμα 4.11 (α) Συσκευή προσδιορισμού της γραμμικής συρρίκνωσης των δοκιμίων και (β) δοκίμια που μετρήθηκαν.....	73
Σχήμα 4.12 Σχηματική απεικόνιση της διαδικασίας κατασκευής της τρισδιάστατης απεικόνισης του αντικειμένου με βάση τις δισδιάστατες εικόνες προβολής που λαμβάνονται (Τροποποιημένο από Henry et al., 2014).	76
Σχήμα 4.13 Μικροτομογράφος Skyscan 1172.....	77
Σχήμα 4.14 (α) Φωτογραφία που λήφθηκε από το στερεομικροσκόπιο για τη σύνθεση OPFA22 (Πίνακας 4.4), και (β) επεξεργασμένη εικόνα από το λογισμικό ImageJ όπου απεικονίζονται τα περιγράμματα των πόρων.	78
Σχήμα 5.1 Μέση τιμή (α) του λόγου νερό/σύνολο στερεών (w/s) και (β) της πυκνότητας (d) σε σχέση με τον συντελεστή κατανομής μεγέθους κόκκων q. Το εύρος διακύμανσης που υπολογίστηκε αντιστοιχεί σε διάστημα εμπιστοσύνης 95%.....	82
Σχήμα 5.2 Διάγραμμα συσχέτισης των μεταβλητών απόκρισης (d, F _c , F _f , W _a , λ και w/s).....	83
Σχήμα 5.3 Σχετική μεταβολή των παραμέτρων απόκρισης ως προς τις αντίστοιχες του δοκιμίου αναφοράς σε σχέση με τον λόγο Al/CFA (διογκωτικός παράγοντας/τσιμέντο+ιπτάμενη τέφρα). (α) F _c , F _f , d (β) W _a , λ, d.....	85

Σχήμα 5.4 Διαγράμματα Pareto που δείχνουν την επίδραση των παραγόντων σχεδιασμού στις μεταβλητές απόκρισης: (α) πυκνότητα d , (β) αντοχή σε θλίψη F_c , (γ) αντοχή σε κάμψη F_f , (δ) υδατοαπορροφητικότητα W_a και (ε) συντελεστής θερμικής αγωγιμότητας λ	87
Σχήμα 5.5 Διαγράμματα κύριων επιδράσεων (α) για την πυκνότητα d , (β) για την αντοχή σε θλίψη F_c , (γ) για την αντοχή σε κάμψη F_f , (δ) για την υδατοαπορροφητικότητα W_a και (ε) για τον συντελεστή θερμικής αγωγιμότητας λ	88
Σχήμα 5.6 Διαγράμματα αλληλεπιδράσεων (α) για την πυκνότητα d , (β) για την αντοχή σε θλίψη F_c , (γ) για την αντοχή σε κάμψη F_f , (δ) για την υδατοαπορροφητικότητα W_a και (ε) για τον συντελεστή θερμικής αγωγιμότητας λ	89
Σχήμα 5.7 Επιφάνειες απόκρισης (α) της πυκνότητας, (β) της αντοχής σε θλίψη, (γ) της αντοχής σε κάμψη, (δ) της υδατοαπορροφητικότητας και (ε) του συντελεστή θερμικής αγωγιμότητας, σαν συνάρτηση των παραγόντων σχεδιασμού CFA/D και AI/CFA. Οι παράγοντες SPL και RPM είναι σταθεροί στο μεσαίο επίπεδο.	92
Σχήμα 5.8 Μεταβολή του λόγου νερό/σύνολο στερεών (w/s) σε σχέση με τον συντελεστή κατανομής μεγέθους κόκκων q (μέση τιμή και επίπεδο εμπιστοσύνης 95%).	95
Σχήμα 5.9 Σχετική μεταβολή των παραμέτρων απόκρισης ως προς τις αντίστοιχες του δοκιμίου αναφοράς σε σχέση με τον λόγο AI/CHL (διογκωτικός παράγοντας/τσιμέντο+υδράσβεστος). (α) F_c , F_f , d (β) W_a , λ , d	97
Σχήμα 5.10 Διαγράμματα Pareto που δείχνουν τις επιδράσεις των παραγόντων σχεδιασμού στις μεταβλητές απόκρισης: (α) για την πυκνότητα d , (β) για την αντοχή σε θλίψη F_c , (γ) για την αντοχή σε κάμψη F_f , (δ) για την υδατοαπορροφητικότητα W_a και (ε) για τον συντελεστή θερμικής αγωγιμότητας λ	99
Σχήμα 5.11 Διαγράμματα κύριων επιδράσεων (α) για την πυκνότητα d , (β) για την αντοχή σε θλίψη F_c , (γ) για την αντοχή σε κάμψη F_f , (δ) για την υδατοαπορροφητικότητα W_a και (ε) για τον συντελεστή θερμικής αγωγιμότητας λ	100
Σχήμα 5.12 Διαγράμματα αλληλεπιδράσεων (α) για την πυκνότητα d , (β) για την αντοχή σε θλίψη F_c , (γ) για την αντοχή σε κάμψη F_f , (δ) για την υδατοαπορροφητικότητα W_a και (ε) για τον συντελεστή θερμικής αγωγιμότητας λ	101
Σχήμα 5.13 Επιφάνειες απόκρισης (α) της πυκνότητας, (β) της αντοχής σε θλίψη, (γ) της αντοχής σε κάμψη, (δ) της υδατοαπορροφητικότητας και (ε) του συντελεστή θερμικής	

αγωγιμότητας, σαν συνάρτηση των παραγόντων σχεδιασμού Al/CHL και CHL/D. Ο παράγοντας HL/C είναι σταθερός στο μεσαίο επίπεδο.	103
Σχήμα 5.14 Θηκογράμματα των λόγων (α) F_c/d και (β) F_t/d για τις δύο σειρές συνθέσεων OPFA και WCHL.....	105
Σχήμα 5.15 Θηκόγραμμα του επιτυγχανόμενου συντελεστή διόγκωσης για τις δύο σειρές συνθέσεων OPFA και WCHL.	105
Σχήμα 5.16 Θηκόγραμμα για τις τιμές της υδατοαπορροφητικότητας των δοκιμίων για τις δύο σειρές συνθέσεων OPFA και WCHL.	106
Σχήμα 5.17 Λόγος F_c/d σε σχέση με την πυκνότητα d για τις συνθέσεις που συγκρίνονται.	108
Σχήμα 5.18 Ανηγμένη μεταβολή μήκους των δοκιμίων OPFA4 και WCHL1 σε συνάρτηση με τον χρόνο.....	110
Σχήμα 5.19 Ρυθμός απορρόφησης νερού των δοκιμίων.....	111
Σχήμα 6.1 Ταξινόμηση πόρων με βάση την δυνατότητα να επικοινωνούν με την επιφάνεια. (α) Κλειστοί πόροι που δεν επικοινωνούν με την επιφάνεια, (β, γ) ανοιχτοί πόροι στο ένα άκρο και (δ, ε) ανοιχτοί πόροι-κανάλια (Τροποποιημένο από Karagiannis et al., 2016).	115
Σχήμα 6.2 Δομή πόρων κυψελωτού μικροσκυροδέματος της σειράς OPFA, και μικρορηγματώσεις που αναπτύχθηκαν.	116
Σχήμα 6.3 (α) Φωτογραφία που ελήφθη από το στερεομικροσκόπιο για πλακίδιο της σύνθεσης OPFA22, (β) αντίστοιχη ασπρόμαυρη δυαδική εικόνα, και (γ) περιγράμματα των πόρων.	117
Σχήμα 6.4 Φωτογραφίες που λήφθηκαν από το στερεομικροσκόπιο για τα πλακίδια των δοκιμίων OPFA22, OPFA4 και OPFA20 με πυκνότητα (α) 680 kg/m^3 , (β) 900 kg/m^3 και (γ) 1080 kg/m^3 , αντίστοιχα.....	118
Σχήμα 6.5 Φωτογραφίες που λήφθηκαν από το στερεομικροσκόπιο για τα πλακίδια των δοκιμίων WCHL1, WCHL15 και WCHL11 με πυκνότητα (α) 830 kg/m^3 , (β) 850 kg/m^3 και (γ) 940 kg/m^3 , αντίστοιχα.....	119
Σχήμα 6.6 Ιστογράμματα της κατανομής του μεγέθους των πόρων των δοκιμίων OPFA22, OPFA4 και OPFA20 με πυκνότητα (α) 680 kg/m^3 , (β) 900 kg/m^3 και (γ) 1080 kg/m^3 , αντίστοιχα.	121
Σχήμα 6.7 Ιστογράμματα της κατανομής του μεγέθους των πόρων των δοκιμίων WCHL1, WCHL15 και WCHL11 με πυκνότητα (α) 830 kg/m^3 , (β) 850 kg/m^3 και (γ) 940 kg/m^3 , αντίστοιχα.	121

Σχήμα 6.8 (α), (β) Μικροφωτογραφίες στιλπνής τομής σε πολωτικό μικροσκόπιο (ανακλώμενο φως/Nicols) του δοκιμίου OPFA4.	122
Σχήμα 6.9 (α), (β) Μικροφωτογραφίες στιλπνής τομής σε πολωτικό μικροσκόπιο (ανακλώμενο φως/Nicols) του δοκιμίου WCHL1.	122
Σχήμα 6.10 Εικόνες SEM των δοκιμίων (α), (β) OPFA4 και (γ), (δ) WCHL1.	123
Σχήμα 6.11 Πορώδες των δοκιμίων (α) OPFA4 και (β) WCHL1, σε σχέση με τη μέση διάμετρο των πόρων. Για λόγους σύγκρισης δίνεται και το πορώδες των αντίστοιχων δοκιμίων αναφοράς.	124
Σχήμα 6.12 Σχηματική απεικόνιση ανοιχτού πόρου σε δύο και σε τρεις διαστάσεις (Bruker microCT method note).	125
Σχήμα 6.13 Τυπικές εικόνες-τομές που λήφθηκαν με τη μέθοδο της μικροτομογραφίας ακτίνων-X για τα δείγματα (α) OPFA4 και (β) WCHL1.	126
Σχήμα 6.14 (α) Τρισδιάστατο είδωλο του δείγματος OPFA4 που δημιουργήθηκε από την ανασύσταση των μικροτομογραφιών που ελήφθησαν και (β) κατανομή του μεγέθους των πόρων του. Για λόγους σύγκρισης δίνεται και η αθροιστική κατανομή του μεγέθους των πόρων (OPFA4_2D) όπως υπολογίστηκε με βάση την τεχνική ανάλυσης εικόνας (ενότητα 6.2.1).	127
Σχήμα 6.15 α) Τρισδιάστατο είδωλο του δείγματος WCHL1 που δημιουργήθηκε από την ανασύσταση των μικροτομογραφιών που ελήφθησαν και (β) κατανομή του μεγέθους των πόρων του. Για λόγους σύγκρισης δίνεται και η αθροιστική κατανομή του μεγέθους των πόρων (WCHL1_2D) όπως υπολογίστηκε με βάση την τεχνική ανάλυσης εικόνας (ενότητα 6.2.1). ..	127
Σχήμα 6.16 Εικόνες τομών που λήφθηκαν από (α) τη βάση και (β) την κορυφή, του δείγματος OPFA4.	129
Σχήμα 6.17 Εικόνες τομών που λήφθηκαν από (α) τη βάση και (β) την κορυφή, του δείγματος WCHL1.	129
Σχήμα 6.18 Τρισδιάστατο είδωλο που δημιουργήθηκε από την ανασύσταση των μικροτομογραφιών που ελήφθησαν από (α) τη βάση και (β) την κορυφή του δείγματος OPFA4, και κατανομή του μεγέθους των πόρων για τα δύο δείγματα OPFA4_Bottom και OPFA4_Top, αντίστοιχα.	130
Σχήμα 6.19 Τρισδιάστατο είδωλο που δημιουργήθηκε από την ανασύσταση των μικροτομογραφιών που ελήφθησαν από (α) τη βάση και (β) την κορυφή του δείγματος WCHL1,	

και κατανομή του μεγέθους των πόρων για τα δύο δείγματα WCHL1_Bottom και WCHL1_Top, αντίστοιχα.	130
Σχήμα 7.1 Φαινόμενο υπερπήδησης (crossover effect) κατά την ανάπτυξη της αντοχής σε θλίψη με τον χρόνο, για χαμηλή και υψηλή θερμοκρασία ωρίμανσης (Yousuf et al., 2019).	132
Σχήμα 7.2 Στάδια επιταχυνόμενης ωρίμανσης σε περιβάλλον αυξημένης θερμοκρασίας των δοκιμίων κυψελωτού μικροσκυροδέματος OPFA4 και WCHL1.	134
Σχήμα 7.3 Αντοχή σε θλίψη σε συνάρτηση με τον χρόνο των δοκιμίων OPFA4 και WCHL1 που υποβλήθηκαν σε επιταχυνόμενη ωρίμανση (50 ± 2 °C και $RH \approx 98\%$) σε σύγκριση με τα αντίστοιχα δοκίμια φυσικής σκλήρυνσης.	135
Σχήμα 7.4 Ανηγγμένη μεταβολή μήκους σε συνάρτηση με τον χρόνο των δοκιμίων OPFA4 και WCHL1 που υποβλήθηκαν σε επιταχυνόμενη ωρίμανση (50 ± 2 °C και $RH \approx 98\%$) σε σύγκριση με τα αντίστοιχα δοκίμια φυσικής σκλήρυνσης.	135
Σχήμα 7.5 Χαλύβδινο κελί (https://www.proserv.com/wp-content/uploads/2019/01/Sample-Cylinder-Catalogue-Rev001.pdf).	137
Σχήμα 7.6 Αντοχή σε θλίψη σε συνάρτηση με τον χρόνο των δοκιμίων OPFA4 και WCHL1 που υποβλήθηκαν σε επιταχυνόμενη ωρίμανση σε περιβάλλον CO ₂ σε σύγκριση με τα αντίστοιχα δοκίμια φυσικής σκλήρυνσης.	139
Σχήμα 7.7 Ανηγγμένη μεταβολή μήκους σε συνάρτηση με τον χρόνο των δοκιμίων OPFA4 και WCHL1 που υποβλήθηκαν σε επιταχυνόμενη ωρίμανση σε περιβάλλον CO ₂ σε σύγκριση με τα αντίστοιχα δοκίμια φυσικής σκλήρυνσης.	139
Σχήμα 7.8 Ανηγγμένη μεταβολή μήκους σε συνάρτηση με τον χρόνο των δοκιμίων OPFA4 και WCHL1 που υποβλήθηκαν στις δυο μεθόδους επιταχυνόμενης ωρίμανσης (ωρίμανση σε περιβάλλον αυξημένης θερμοκρασίας (50 ± 2 °C και $RH \approx 98\%$) και ωρίμανση σε περιβάλλον CO ₂) σε σύγκριση με τα αντίστοιχα δοκίμια φυσικής σκλήρυνσης.	140

ΠΕΡΙΛΗΨΗ

Το αντικείμενο της παρούσας διδακτορικής διατριβής είναι η διερεύνηση της δυνατότητας παραγωγής κυψελωτού μικροσκυροδέματος φυσικής σκλήρυνσης από υπερλεπτομερή παραπροϊόντα της λατομικής βιομηχανίας (λατομική παιπάλη). Η παιπάλη προέρχεται από τις λατομικές διεργασίες που σχετίζονται με την παραγωγή των αδρανών υλικών. Η διαχείριση-απόθεσή της αποτελεί ένα σημαντικό περιβαλλοντικό πρόβλημα με αξιοσημείωτες οικονομικές επιπτώσεις. Η αξιοποίηση της παιπάλης μπορεί να προσφέρει σημαντικά περιβαλλοντικά οφέλη και να βελτιώσει τα οικονομικά αποτελέσματα της λατομικής και κατασκευαστικής βιομηχανίας.

Στην κατεύθυνση αυτή, τα τελευταία χρόνια έχουν ενταθεί οι ερευνητικές προσπάθειες για τη χρήση των υπερλεπτομερών λατομικών παραπροϊόντων όπως η παιπάλη στην παραγωγή καινοτόμων δομικών στοιχείων, και κυρίως στην παραγωγή αυτοσυμπυκνούμενου σκυροδέματος, καθώς και δομικών στοιχείων τύπου τεχνητού λίθου. Αντίθετα, οι εργασίες που αφορούν στη χρήση της παιπάλης για παραγωγή ελαφροβαρών δομικών στοιχείων, όπως το κυψελωτό μικροσκυρόδεμα είναι περιορισμένες.

Η χρήση της παιπάλης για την αντικατάσταση της πυριτικής άμμου, καθώς και της ιπτάμενης τέφρας για τη μέγιστη δυνατή υποκατάσταση της ασβέστου και του τσιμέντου που χρησιμοποιούνται στην παρασκευή του κυψελωτού μικροσκυροδέματος, κρίνεται ως ιδιαίτερα ενδιαφέρουσα λύση που μπορεί να συνεισφέρει σημαντικά στην εξοικονόμηση πρωτογενών υλικών και στη μείωση των εκπομπών CO₂.

Κύριος στόχος της διδακτορικής διατριβής είναι η ανάπτυξη και υλοποίηση σε εργαστηριακή κλίμακα μεθοδολογίας για την παραγωγή κυψελωτού μικροσκυροδέματος προκαθορισμένων ιδιοτήτων με αποκλειστικό αδρανές την παιπάλη. Χρησιμοποιείται ιπτάμενη τέφρα για τη μέγιστη δυνατή υποκατάσταση των συνδετικών κονιών (ασβέστου και τσιμέντου), σκόνη αργιλίου ως διογκωτικός παράγοντας και επιλέγονται μη ενεργοβόρες διαδικασίες ωρίμανσης.

Ο καθορισμός της σύνθεσης μιγμάτων κυψελωτού μικροσκυροδέματος με κύριο αδρανές υλικό τη λατομική παιπάλη δεν μπορεί να βασιστεί στις υπάρχουσες μεθοδολογίες σύνθεσης μιγμάτων για σκυροδέματα και τσιμεντοκονιάματα, λόγω της πολύ λεπτόκοκκης, αλλά και παραπλήσιας κοκκομετρικής διαβάθμισης των αδρανών και της συνδετικής κονίας.

Η προτεινόμενη μεθοδολογία σύνθεσης των μιγμάτων βασίζεται αρχικά στο μοντέλο στοίβαξης κόκκων κατά Andreassen, ενώ για τον καθορισμό της βέλτιστης σύνθεσης χρησιμοποιείται ο κλασματικός παραγοντικός σχεδιασμός Box-Behnken σε συνδυασμό με την μέθοδο των επιφανειών απόκρισης.

Το μοντέλο Andreassen είναι κατάλληλο για τον σχεδιασμό συνθέσεων στις οποίες συμμετέχουν πολύ λεπτόκοκκα υλικά όπως η παιπάλη. Ωστόσο, λόγω των παραδοχών και των απλοποιήσεων που εισάγονται στο μοντέλο Andreassen, οι εκτιμήσεις του είναι προσεγγιστικές και γι' αυτό χρησιμοποιείται κατά το αρχικό στάδιο σχεδιασμού για τον υπολογισμό ενός ενδεικτικού εύρους των αναλογιών των συστατικών των μιγμάτων. Ο ακριβής καθορισμός της βέλτιστης σύστασης του μίγματος γίνεται με τη χρήση του κλασματικού παραγοντικού σχεδιασμού Box-Behnken σε συνδυασμό με τη μεθοδολογία των επιφανειών απόκρισης.

Ο σχεδιασμός των συνθέσεων γίνεται με βάση το συνδετικό υλικό που χρησιμοποιείται και περιλαμβάνει τη σειρά συνθέσεων OPFA (κοινό τσιμέντο Portland CEM I 42.5N και ασβεστόχα ιπτάμενη τέφρα από τον ΑΗΣ Αγ. Δημητρίου), και τη σειρά συνθέσεων WCHL (λευκό τσιμέντο Portland CEM I 52.5N και υδράσβεστος).

Η διαδικασία παραγωγής των δοκιμών περιλαμβάνει την ανάμιξη, χύτευση και ωρίμανση χωρίς τη χρήση αυτοκλείστου (φυσική σκλήρυνση). Τα δοκίμια που παρασκευάζονται, ελέγχονται ως προς την αντοχή τους σε μονοαξονική θλίψη και κάμψη, την πυκνότητα και την υδατοαπορροφητικότητα τους. Επιπλέον, προσδιορίζεται ο συντελεστής θερμικής αγωγιμότητας, ο συντελεστής απορρόφησης ύδατος με τριχοειδή αναρρίχηση, το μέτρο ελαστικότητας και η γραμμική συρρίκνωση των παραχθέντων δοκιμών, ενώ μελετάται και η μικροδομή τους.

Για τον χαρακτηρισμό της μικροδομής των δοκιμών κυψελωτού μικροσκυροδέματος, γίνεται χρήση της ηλεκτρονικής και οπτικής μικροσκοπίας σε συνδυασμό με τεχνικές ανάλυσης εικόνας, της ποροσιμετρίας υδραργύρου και της μικροτομογραφίας ακτίνων-X.

Επίσης, διερευνάται η δυνατότητα βελτίωσης των τεχνικών χαρακτηριστικών των δοκιμών όπως η αντοχή σε θλίψη και η γραμμική συρρίκνωση, μέσω της ταχείας ωρίμανσης σε περιβάλλον αυξημένης θερμοκρασίας και σε περιβάλλον CO₂.

Από τα αποτελέσματα των εργαστηριακών δοκιμών παρατηρείται ότι η πυκνότητα των δοκιμών κυψελωτού μικροσκυροδέματος και των δυο σειρών συνθέσεων (OPFA και WCHL) είναι αρκετά χαμηλότερη από αυτή του δοκιμίου αναφοράς και κυμαίνεται μεταξύ 680 και 1080

kg/m³. Η μείωση αυτή της πυκνότητας επηρεάζει καθοριστικά τις φυσικές και μηχανικές ιδιότητες των δοκιμίων κυψελωτού μικροσκυροδέματος που μετρώνται.

Συγκεκριμένα, παρατηρείται ότι για μια μείωση της πυκνότητας της τάξης του 50% σε σχέση με το δοκίμιο αναφοράς, η αντοχή σε κάμψη και η αντοχή σε θλίψη μειώνονται περίπου κατά 60 και 85%, αντίστοιχα. Αντίθετα, η μείωση της πυκνότητας οδηγεί σε σημαντική αύξηση της υδατοαπορροφητικότητας της τάξης του 90%, ενώ η σχετική μεταβολή του συντελεστή θερμικής αγωγιμότητας είναι παραπλήσια με αυτή της πυκνότητας.

Για τα δοκίμια τόσο της σειράς OPFA όσο και της WCHL ο λόγος του διογκωτικού παράγοντα προς τα συνδετικά υλικά έχει τη μεγαλύτερη επίδραση σε όλες τις ιδιότητες των δοκιμίων που μετρώνται (μεταβλητές απόκρισης), καθώς είναι αυτός που καθορίζει τον βαθμό διόγκωσης του μίγματος, άρα και την πυκνότητα των σκληρυμένων δοκιμίων. Σημαντική επίδραση στις μεταβλητές απόκρισης έχει επίσης η ποσότητα των συνδετικών υλών, ενώ η ποσότητα του υπερευστοποιητή και ο αριθμός των στροφών ανά λεπτό του αναδευτήρα, έχουν σημαντικά χαμηλότερη επίδραση.

Από τα αποτελέσματα των σεναρίων βελτιστοποίησης των συνθέσεων που εξετάζονται, φαίνεται ότι τα πολυωνυμικά μοντέλα δευτέρου βαθμού που αναπτύσσονται, περιγράφουν ικανοποιητικά την επίδραση των παραγόντων σχεδιασμού στις μεταβλητές απόκρισης, και επιτρέπουν τον σχεδιασμό συνθέσεων κυψελωτού μικροσκυροδέματος με προκαθορισμένες φυσικές και μηχανικές ιδιότητες ή συνθέσεων που εξασφαλίζουν τις βέλτιστες ιδιότητες.

Η γραμμική συρρίκνωση των δοκιμίων των κεντρικών συνθέσεων των σειρών OPFA και WCHL που εξετάζονται είναι υψηλή (1.1 και 1.7 mm/m, αντίστοιχα) και σταθεροποιείται μετά τις 140 ημέρες φυσικής ωρίμανσης. Οι απαιτήσεις του Ευρωκώδικα 6 (0.5 mm/m) όσον αφορά τη γραμμική συρρίκνωση κατά την εφαρμογή καλύπτονται μετά από ωρίμανση 42 και 35 ημερών, αντίστοιχα για τις σειρές OPFA και WCHL.

Από τη μελέτη της μικροδομής φαίνεται ότι η μέση διάμετρος των πόρων των δοκιμίων της σειράς OPFA είναι μικρότερη σε σχέση με αυτή των δοκιμίων της σειράς WCHL, ενώ η κατανομή των πόρων των δοκιμίων της σειράς WCHL είναι πιο ομοιόμορφη σε σχέση με αυτή της OPFA. Επιπλέον, το σχήμα των πόρων των δοκιμίων της σειράς OPFA είναι πιο επίμηκες σε σχέση με αυτό της WCHL. Οι παρατηρήσεις αυτές αποδίδονται στην ταχύτερη πήξη των μιγμάτων της σειράς OPFA, ως αποτέλεσμα της σύνθεσης και της διαδικασίας παραγωγής που ακολουθείται.

Η κατανομή του μεγέθους των πόρων που προσδιορίζεται με την ανάλυση σε τρεις διαστάσεις, διαφέρει σημαντικά από αυτήν που προκύπτει από την ανάλυση σε δύο διαστάσεις. Η διαφορά αυτή οφείλεται στο γεγονός ότι οι πόροι που σχηματίζονται σε μεγάλο βαθμό είναι συνδεδεμένοι μεταξύ τους δημιουργώντας έτσι διαύλους. Επίσης, από την ανάλυση σε τρεις διαστάσεις παρατηρείται ότι υπάρχει σημαντική διαφορά στο μέγεθος των πόρων που σχηματίζονται στη βάση σε σχέση με την κορυφή των δοκιμίων, λόγω της υδροστατικής πίεσης που ασκείται από το βάρος του νωπού μίγματος στα τοιχώματα των πόρων διόγκωσης.

Συνεπώς, για την ακριβέστερη απεικόνιση του είδους και της μορφής των πόρων των δοκιμίων απαιτείται η μελέτη της μικροδομής τους σε τρεις διαστάσεις.

Η επιταχυνόμενη ωρίμανση σε αυξημένη θερμοκρασία έχει ως αποτέλεσμα τη σημαντική αύξηση της πρώιμης αντοχής για τα δοκίμια της σειράς OPFA (υπερδιπλασιασμό πρώιμης αντοχής) και WCHL (αύξηση κατά 64%). Αντίθετα, η τελική αντοχή των δοκιμίων OPFA και WCHL είναι χαμηλότερη σε σχέση με τα δοκίμια φυσικής σκλήρυνσης (φαινόμενο υπερπήδησης) κατά 7 και 5%, αντίστοιχα.

Επιπρόσθετα, η ωρίμανση σε περιβάλλον αυξημένης θερμοκρασίας οδηγεί σε σημαντική μείωση της γραμμικής συρρίκνωσης των δοκιμίων της σειράς OPFA και WCHL κατά 34 και 37 %, αντίστοιχα. Οι απαιτούμενες ημέρες ωρίμανσης των δοκιμίων της σειράς OPFA και WCHL για συμμόρφωση με τον Ευρωκώδικα 6 μειώνονται από 42 και 35 σε 25 και 27 ημέρες ωρίμανσης, αντίστοιχα.

Από τα αποτελέσματα των δοκιμών για τα δοκίμια της σειράς OPFA και WCHL που υποβάλλονται σε επιταχυνόμενη ωρίμανση σε περιβάλλον CO₂, παρατηρείται ότι στο δοκίμιο της σειράς OPFA η πρώιμη αντοχή υπερδιπλασιάζεται, ενώ η τελική αντοχή αυξάνεται κατά 30%. Αντίστοιχα, στο δοκίμιο της σειράς WCHL η πρώιμη και τελική αντοχή αυξάνονται κατά 60 και 26 %, αντίστοιχα.

Η ωρίμανση σε περιβάλλον CO₂ μειώνει επίσης σημαντικά τη γραμμική συρρίκνωση των δοκιμίων της σειράς OPFA και WCHL κατά 70 και 67 %, αντίστοιχα. Συνεπώς, οι απαιτήσεις του Ευρωκώδικα 6 καλύπτονται με ωρίμανση 7 και 12 ημερών για τις σειρές OPFA και WCHL, αντίστοιχα.

SUMMARY

This study aims to the production of non-autoclaved cellular micro-concrete with the use of ultrafine quarry by-products (quarry dust). Aggregate quarrying operations produce a large amount of quarry dust, which is difficult to handle and poses several environmental and economic problems. Valorization of quarry dust in construction applications could lead to economic and environmental benefits for the quarrying industry.

Over the past few years many research efforts regarding the utilization of quarry dust for the production of several types of building elements (mostly self-compacting concrete and cement-based building elements), have been conducted. On the other hand, research studies related to the use of quarry dust for the production of lightweight building elements such as cellular concrete, are very limited.

The production of cellular micro-concrete using quarry dust to replace quartz sand, as well as fly ash for partial substitution of lime and cement, could reduce the environmental impact of raw materials extraction industry.

This dissertation focuses on the production of cellular micro-concrete, using quarry dust for total replacement of quartz sand, fly ash for the highest possible lime and cement substitution, and aluminum powder as aerating agent, under conventional curing processes used for cement-based building elements.

Regarding the mixture design methodology, due to the fine and similar grading of aggregates and binders used, specialized synthesis studies are required. The proposed mixture design methodology is based on Andreasen particle packing model, while Box-Behnken fractional factorial design of experiments, in combination with the response surface methodology are also used to determine optimal composition.

Due to the assumptions and simplifications introduced in the Andreasen model (e.g., particle characteristics like shape are not taken into account), its estimations are considered approximate and therefore is used in the initial mixture design stage. Consecutively, based on the initial estimations, the levels of design parameters are then selected for the determination of the optimum composition based on factorial design of experiments and response surface methodology.

Based on the binding material used, two mixture groups (OPFA and WCHL) are designed. OPFA group refers to the mixtures produced using common Portland cement CEM I 42.5N and

calcareous fly ash, while WCHL to the mixtures produced using white Portland cement CEM I 52.5N and hydrated lime.

Specimens' preparation includes the mixing of raw materials and casting into molds, followed by conventional moist-curing instead of the energy intensive autoclaving curing process. The specimens are tested for their compressive and flexural strength, density and water absorption. Additionally, the thermal conductivity, capillary rise coefficient, modulus of elasticity, and linear shrinkage of the produced specimens, are determined.

The microstructure of the produced cellular micro-concrete is also studied by means of optical and electron microscopy, mercury intrusion porosimetry, image analysis and X-ray microtomography.

Moreover, elevated temperature and accelerated carbonation curing techniques are investigated, in order to improve the mechanical characteristics of cellular micro-concrete, such as early-age compressive strength and linear shrinkage.

Results indicate that the density of both OPFA and WCHL hardened specimens varies from 680 to 1080 kg/m³ and is considerably lower than that of reference specimens (produced without Al powder). Density is considered to be the most characteristic physical property of all the produced specimens which largely determines all the measured properties.

More specifically, a decrease in density of about 50%, causes a compressive strength and flexural strength decrease of 60 and 85 %, respectively. On the other hand, a 50% decrease in density provokes a water absorption increase of about 90%, whereas the decrease rate of thermal conductivity is similar to the one of density.

Box-Behnken factorial design results show that the aerating agent has a significant effect on the density of the hardened specimens, since it affects the aeration degree of both OPFA and WCHL mixtures. The amount of binder used has a similar effect with aerating agent on response variables, whereas superplasticizer dosage and mixer speed (revolutions per minute) effect on response variables is significantly lower.

Regarding the developed polynomial models, it seems that they can adequately describe the influence of the design factors to response variables and can be successfully used for the production of cellular micro-concrete of predetermined properties.

Linear shrinkage of OPFA and WCHL specimens is high (1.1 and 1.7 mm/m, respectively) and reaches a stable value after 140 days of curing. OPFA and WCHL specimens meet the linear

shrinkage requirements according to Eurocode 6 (0.5 mm/m) after 42 and 35 days of curing, respectively.

Regarding microstructural observations, it seems that the median pore size of OPFA specimens is lower than the WCHL specimens, whereas pore size distribution of WCHL specimens appears to be more uniform than that of OPFA specimens. Moreover, pore shape of OPFA specimens appears to be elongated, as a result of the synthesis conditions and the mixing procedure used.

Pore size distribution obtained through 3D microstructural analysis, is different to the one determined using 2D image analysis technique. This is attributed to the fact that the aeration pores are connected forming pore tubes/channels.

Moreover, 3D analysis shows a significant difference between the size of the pores formed in the basis compared to the ones formed in the top of the specimens as a result of the hydrostatic pressure applied by the fresh mixture on the walls of macropores.

Consequently, in order to better elucidate the microstructure of cellular micro-concrete three-dimensional pore system analysis is required.

High-temperature curing results in a more than double increase of OPFA specimen's early-age compressive strength, while WCHL specimen shows an early-age compressive strength increase of 60%. On the contrary, the final strength (28 days) of OPFA and WCHL specimens cured under high-temperature is 7 and 5% lower (crossover effect) than the ones cured under conventional curing, respectively.

Moreover, high-temperature curing decreases the linear shrinkage of OPFA and WCHL specimens by 34 and 37 %, respectively. The required high-temperature curing days of OPFA and WCHL specimens according to Eurocode 6 decrease from 42 and 35 to 25 and 27 days, respectively.

Regarding accelerated carbonation, OPFA specimen shows a more than double early-age compressive strength increase, whereas its final strength increases by 30%. WCHL specimen shows an early-age compressive strength increase by 60% and a 28-days compressive strength increase by 26%.

Accelerated curing significantly reduces the linear shrinkage of OPFA and WCHL specimens by 70 and 67 %, respectively. Consequently, OPFA and WCHL specimens meet the Eurocode 6 requirements at 7 and 12 days of curing, respectively.

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 1

1.1 Εισαγωγή

Στη βιομηχανία παραγωγής αδρανών υλικών και κατά τις διαδικασίες εξόρυξης, μεταφοράς και θραύσης, παράγεται μεγάλος όγκος λεπτομερών ασβεστολιθικών παραπροϊόντων ($<63 \mu\text{m}$), που είναι γνωστά με την ονομασία παιπάλη, τα οποία παραμένουν σε μεγάλο βαθμό ανεκμετάλλευτα. Επιπλέον, κατά τη διαχείριση των λεπτομερών αυτών υλικών (αποθήκευση-απόθεση) απελευθερώνονται μεγάλες ποσότητες σκόνης στον αέρα με δυσμενείς επιπτώσεις για το περιβάλλον (Galetakis et al., 2012).

Η αξιοποίηση των υλικών αυτών μπορεί να συνεισφέρει σημαντικά στην αντιμετώπιση των επιπτώσεων της ρύπανσης, να βελτιώσει τα οικονομικά αποτελέσματα του κλάδου και να παρατείνει τη διάρκεια ζωής των λατομικών αποθεμάτων. Για την αξιοποίηση αυτών των παραπροϊόντων έχουν προταθεί διάφορες χρήσεις όπως, στον τομέα της χημικής βιομηχανίας (χρώματα, πλαστικά), σε περιβαλλοντικές εφαρμογές, όπως η αποκατάσταση ρυπασμένων εδαφών από όξινες απορροές, κ.ά. Οι παραπάνω χρήσεις λόγω διαφόρων περιορισμών που σχετίζονται κυρίως με τις απαιτήσεις ποιότητας και με το κόστος μεταφοράς δεν έχουν επιλύσει το πρόβλημα της αξιοποίησης των παραπροϊόντων αυτών (Galetakis and Leventakis, 2009).

Τα τελευταία χρόνια, έχουν ενταθεί οι ερευνητικές προσπάθειες να χρησιμοποιηθούν τα παραπροϊόντα αυτά στην παραγωγή δομικών στοιχείων. Ιδιαίτερη δε έμφαση έχει δοθεί στη χρησιμοποίησή τους για την παραγωγή καινοτόμων δομικών στοιχείων, όπως το αυτοσυμπυκνούμενο σκυρόδεμα, καθώς και τα δομικά στοιχεία τύπου τεχνητού λίθου. Η διερεύνηση της χρήσης της παιπάλης για παραγωγή ελαφροβαρών δομικών στοιχείων, όπως το κυψελωτό σκυρόδεμα, είναι μέχρι σήμερα εξαιρετικά περιορισμένη (Galetakis and Soultana, 2016).

Το κυψελωτό σκυρόδεμα είναι ένα ελαφρύ πορώδες υλικό αποτελούμενο από εξαιρετικά λεπτομερή αδρανή και για το λόγο αυτό αποκαλείται και κυψελωτό μικροσκυρόδεμα. Οι πρώτες ύλες για την παραγωγή του είναι η χαλαζιακή άμμος (λειοτριβημένη), η άσβεστος και το τσιμέντο, ενώ ο πιο συχνά χρησιμοποιούμενος διογκωτικός παράγοντας είναι η σκόνη αργιλίου (Kanehira et al., 2013; Hamad, 2014). Επίσης, οι πρώτες ύλες μπορεί να περιλαμβάνουν σε αρκετές περιπτώσεις και ιπτάμενη τέφρα για υποκατάσταση μέρους του τσιμέντου. Παράγεται με φαινόμενες πυκνότητες από 400 έως 1100 kg/m³ και σκληρύνεται (ωρίμανση) σε ειδικούς

θαλάμους (αυτόκλειστα) υπό πίεση 4-16 bar και σε θερμοκρασία 170-190 °C για χρονικό διάστημα 8-16 ωρών. Η αυξημένη πίεση και θερμοκρασία συμβάλλουν στην ταχεία ωρίμανση του κυψελωτού μικροσκυροδέματος και τη μετατροπή των δραστικών συστατικών του σε ενώσεις υψηλής αντοχής και σταθερότητας, όπως ο τομπερμορίτης (Narayanan and Ramamurthy, 2000). Η χρήση μεγάλων ποσοτήτων λεπτόκοκκης χαλαζιακής άμμου, που αποτελείται κυρίως από κρυσταλλικό διοξείδιο του πυριτίου (crystalline silica), είναι απαραίτητη για το σχηματισμό των ενώσεων της ομάδας των τομπερμοριτών που προσδίδουν στο κυψελωτό μικροσκυρόδεμα την απαιτούμενη αντοχή. Όμως το κρυσταλλικό διοξείδιο του πυριτίου είναι μια ιδιαίτερα βλαπτική σκόνη (ινογόνα) που δημιουργεί σοβαρές μη αναστρέψιμες βλάβες στο αναπνευστικό σύστημα των εργαζομένων που εκτίθενται σε αυτή (Driscoll and Guthrie, 2010; Normohammadi et al., 2016). Επίσης, η λειοτρίβηση της πυριτικής άμμου, καθώς και η ωρίμανση του κυψελωτού μικροσκυροδέματος με χρήση αυτοκλείστου σε σχετικά υψηλές θερμοκρασίες, αποτελούν ενεργοβόρες διαδικασίες. Είναι λοιπόν σημαντικό να διερευνηθεί η δυνατότητα παραγωγής κυψελωτού μικροσκυροδέματος με χρήση άλλων υλικών αντί της χαλαζιακής άμμου και με διαδικασίες παραγωγής λιγότερο ενεργοβόρες.

Στόχος της διδακτορικής διατριβής είναι η διερεύνηση της δυνατότητας παραγωγής κυψελωτού μικροσκυροδέματος με αποκλειστικό αδρανές την λατομική παιπάλη, με χρήση τσιμέντου ως βασικού συνδετικού υλικού, σκόνης αργιλίου ως διογκωτικού παράγοντα και με μη ενεργοβόρες διαδικασίες ωρίμανσης. Ως τέτοιες διαδικασίες ωρίμανσης επιλέχθηκαν για διερεύνηση η συμβατική ωρίμανση που χρησιμοποιείται για δομικά στοιχεία βασισμένα σε τσιμέντο, καθώς και η ταχεία ωρίμανση σε περιβάλλον CO₂ και σε περιβάλλον αυξημένης θερμοκρασίας. Η επιλογή διαφορετικών πρώτων υλών και διαδικασιών ωρίμανσης επέβαλλε την ανάπτυξη νέας μεθοδολογίας σύνθεσης μιγμάτων αφού οι υπάρχουσες δεν είναι σχεδιασμένες για να βελτιστοποιούν τις ιδιότητες δομικών στοιχείων που παράγονται από εξαιρετικά λεπτομερή αδρανή.

Η διδακτορική διατριβή αποτελείται από οκτώ κεφάλαια. Στο πρώτο κεφάλαιο παρουσιάζονται τα αποτελέσματα της εκτενούς βιβλιογραφικής έρευνας που διενεργήθηκε σχετικά με την αξιοποίηση των λεπτομερών λατομικών παραπροϊόντων στην παραγωγή δομικών στοιχείων και στη συνέχεια περιγράφεται συνοπτικά η διαδικασία παραγωγής του κυψελωτού μικροσκυροδέματος, οι ιδιότητες και οι χρήσεις του στον κατασκευαστικό τομέα.

Στο δεύτερο αναλύονται οι υφιστάμενες μεθοδολογίες καθορισμού των συνθέσεων που βασίζονται στα μοντέλα στοίβαξης κόκκων και στον παραγοντικό σχεδιασμό. Αναλύεται η προτεινόμενη μεθοδολογία που αποτελεί συνδυασμό του μοντέλου στοίβαξης κόκκων κατά Andreassen και του κλασματικού παραγοντικού σχεδιασμού Box-Behnken και έχει ως στόχο την βελτιστοποίηση των ιδιοτήτων των παραγόμενων δομικών στοιχείων.

Το τρίτο κεφάλαιο αναφέρεται στον χαρακτηρισμό των πρώτων υλών που χρησιμοποιήθηκαν για την παρασκευή των δοκιμών κυψελωτού μικροσκυροδέματος.

Το τέταρτο κεφάλαιο αφορά τον καθορισμό των συνθέσεων, την παρασκευή και τον εργαστηριακό έλεγχο των δοκιμών. Τα δοκίμια που παρασκευάστηκαν ελέγχθηκαν ως προς την αντοχή τους σε μονοαξονική θλίψη και κάμψη, και προσδιορίστηκε η πυκνότητα και η υδατοαπορροφητικότητα τους. Επιπλέον, προσδιορίστηκε ο συντελεστής θερμικής αγωγιμότητας, ο συντελεστής απορρόφησης ύδατος με τριχοειδή αναρρίχηση και η γραμμική συρρίκνωση των δοκιμών.

Στο πέμπτο κεφάλαιο της διατριβής παρουσιάζονται τα αποτελέσματα του κλασματικού παραγοντικού σχεδιασμού Box-Behnken και αναλύεται λεπτομερώς η επίδραση των κύριων παραγόντων (αναλογίες των συστατικών των μιγμάτων), καθώς και των αλληλεπιδράσεών τους στις ιδιότητες του κυψελωτού μικροσκυροδέματος που αναπτύχθηκε. Παρουσιάζονται επίσης τα αποτελέσματα της βελτιστοποίησης των συνθέσεων με χρήση της μεθοδολογίας επιφανειών απόκρισης και αναλύονται τα διαφορετικά σενάρια βελτιστοποίησης των συνθέσεων. Τα σενάρια βελτιστοποίησης που μελετήθηκαν περιελάμβαναν: α) τη μεγιστοποίηση της αντοχής σε θλίψη και την ελαχιστοποίηση της πυκνότητας των δοκιμών και β) τη μεγιστοποίηση της αντοχής σε θλίψη για προκαθορισμένες τιμές πυκνότητας.

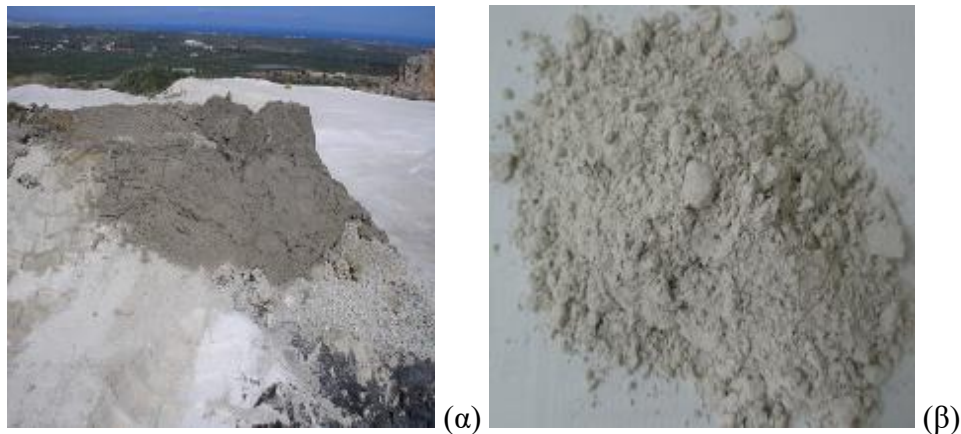
Στο έκτο κεφάλαιο παρουσιάζεται ο χαρακτηρισμός της μικροδομής επιλεγμένων δοκιμών. Η μελέτη της μικροδομής έγινε με χρήση της οπτικής μικροσκοπίας, της ηλεκτρονικής μικροσκοπίας σάρωσης, της ποροσιμετρίας υδραργύρου, της μικροτομογραφίας ακτίνων-X, καθώς και με τη χρήση τεχνικών ανάλυσης εικόνας.

Στο έβδομο κεφάλαιο περιγράφεται η μεθοδολογία της ταχείας ωρίμανσης των δοκιμών σε περιβάλλον CO₂ και σε περιβάλλον αυξημένης θερμοκρασίας και μελετάται η επίδραση των διαδικασιών ωρίμανσης στην αντοχή σε θλίψη και στη γραμμική συρρίκνωση.

Τέλος, το όγδοο κεφάλαιο περιλαμβάνει τα συμπεράσματα και τις προτάσεις για περαιτέρω διερεύνηση.

1.2 Το πρόβλημα της λατομικής παιπάλης

Η δημιουργία παιπάλης κατά τη διαδικασία παραγωγής θραυστών αδρανών σκυροδέματος και οδοποιίας, και η συσσώρευση αυτών των λεπτομερών παραπροϊόντων αποτελεί ένα από τα σημαντικότερα προβλήματα της βιομηχανίας των αδρανών (Σχήμα 1.1). Σημαντικό ποσοστό της παραγόμενης παιπάλης δημιουργείται κατά την απομάκρυνση μέρους του λεπτόκοκκου υλικού από τα αδρανή που προορίζονται για σκυρόδεμα, ασφαλτομίγματα και έτοιμα κονιάματα. Η απομάκρυνση είναι επιβεβλημένη από τους σχετικούς κανονισμούς και τις προδιαγραφές ποιότητας που καθορίζουν τη μέγιστη επιτρεπόμενη περιεκτικότητα σε παιπάλη ανάλογα με τη χρήση των αδρανών υλικών. Σύμφωνα με τον Ελληνικό Κανονισμό Τεχνολογίας Σκυροδέματος (ΕΚΤΣ-2016) αλλά και το Ευρωπαϊκό πρότυπο ΕΛΟΤ EN 12620 «Αδρανή για σκυρόδεμα», η περιεκτικότητα παιπάλης στα χονδρόκοκκα αδρανή (γνωστά με την εμπορική ονομασία ρυζάκι, γαρμπίλι και σκύρα) που προορίζονται για την παραγωγή σκυροδέματος δεν πρέπει να υπερβαίνει το 1.5% του ξηρού βάρους τους.



Σχήμα 1.1 (α) Σωρός απόθεσης λατομικής παιπάλης μετά από διαβροχή της, και (β) ξηρή λατομική παιπάλη.

Η παιπάλη είτε βρίσκεται προσκολλημένη στους κόκκους του αδρανούς εμποδίζοντας την πρόσφυση των αδρανών με τη συνδετική κονία, είτε σχηματίζει συσσωματώματα στη μάζα του σκυροδέματος. Παρουσιάζει πολύ μεγαλύτερη ειδική επιφάνεια σε σχέση με τα χονδρομερή αδρανή, καθώς και μεγαλύτερη ικανότητα απορρόφησης νερού με αποτέλεσμα να απαιτούνται μεγαλύτερες ποσότητες νερού κατά την ανάμιξή της με άλλα υλικά. Ο υψηλός λόγος νερό προς τσιμέντο οδηγεί σε φαινόμενα συρρίκνωσης και ερπυσμού του τελικού σκυροδέματος (Manning, 2004; Galetakis et al., 2012).

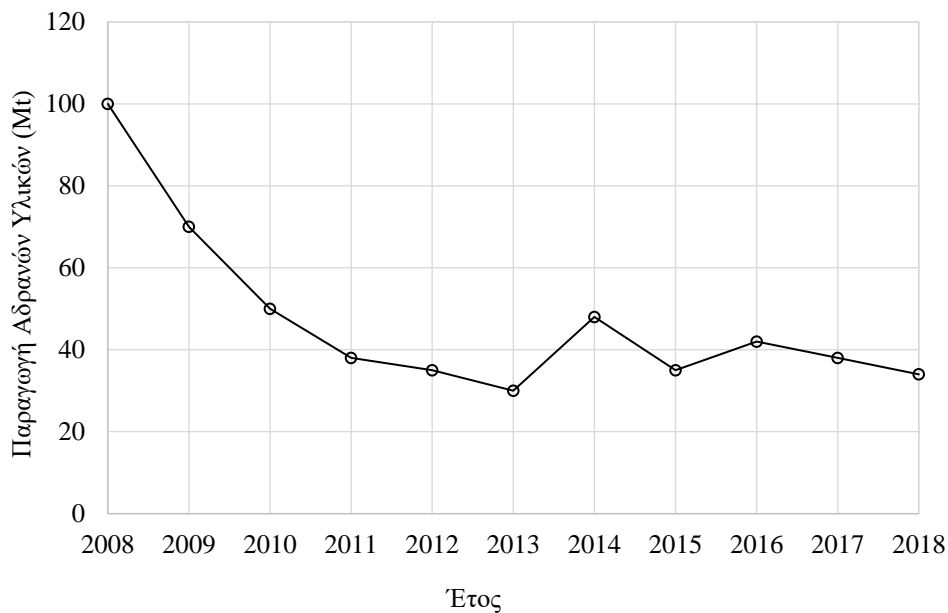
Στον Πίνακα 1.1, δίνεται η τυπική χημική σύσταση παιπάλης προερχομένης από τη διαδικασία παραγωγής θραυστών ασβεστολιθικών αδρανών υλικών, που αποτελούν και τη συντριπτική πλειοψηφία (95%) των παραγόμενων αδρανών στη χώρα μας. Το υψηλό ποσοστό σε CaO (50-55%) συνδέεται με την ασβεστολιθική σύσταση της παιπάλης, της οποίας το κύριο ορυκτολογικό συστατικό είναι ο ασβεστίτης (CaCO₃). Η επίσης υψηλή απώλεια πύρωσης (43-49%) συνδέεται με την παρουσία του ασβεστίτη καθώς κατά την πύρωση διασπάται και εκλύεται CO₂.

Πίνακας 1.1 Τυπική χημική σύσταση ασβεστολιθικής παιπάλης (%).

<i>CaO</i>	<i>Fe₂O₃</i>	<i>SiO₂</i>	<i>Al₂O₃</i>	<i>MgO</i>	<i>K₂O</i>	<i>Na₂O</i>	<i>LOI*</i>
50-55	0.1-0.3	0.1-0.6	0.2-0.3	0.5-0.9	<0.1	<0.1	43-49

* Απώλεια πύρωσης στους 1050 °C για 4 h.

Η διαχείριση της παιπάλης αποτελεί ένα σημαντικό θέμα στην Ελλάδα λόγω της αυξημένης χρήσης θραυστών ασβεστολιθικών αδρανών στον κατασκευαστικό τομέα. Η ετήσια παραγωγή αδρανών στη χώρα μας (Σχήμα 1.2), το 2008 ανερχόταν σε 100 Mt, ενώ μέχρι το 2011 μειώθηκε στους 38 Mt (Γαλετάκης κ.ά., 2012; Galetakis et al., 2012). Για το 2014 η παραγωγή πρωτογενών αδρανών υλικών κυμάνθηκε σε 48 Mt (έναντι 30 Mt για το 2013 και 25 Mt για το 2012) καταγράφοντας μικρή αύξηση μετά από αρκετά χρόνια ύφεσης (Τζεφέρης, 2015). Το 2016 η παραγωγή αδρανών υλικών ανερχόταν σε 42 Mt έναντι 35 Mt για το 2015 (Απολογισμός και Έκθεση Πεπραγμένων ΣΜΕ 2016). Η παραγωγή αδρανών υλικών το 2017 σημείωσε μικρή μείωση στους 38 Mt, ενώ το 2018 η παραγωγή ασβεστολιθικών αδρανών κυμάνθηκε σε 34 Mt (Απολογισμός και Έκθεση Πεπραγμένων ΣΜΕ 2017, 2018).



Σχήμα 1.2 Παραγωγή αδρανών υλικών στην Ελλάδα για τα έτη 2008-2018.

Παρά την μείωση της παραγωγής αδρανών υλικών που έχει σημειωθεί την τελευταία δεκαετία στη χώρα μας, οι παραγόμενες ποσότητες εξακολουθούν να είναι σημαντικές. Κατά συνέπεια και οι παραγόμενες ποσότητες παιπάλης σε αρκετές λατομικές μονάδες εξακολουθούν να δημιουργούνται και να συσσωρεύονται σε μεγάλες ποσότητες κάνοντας επιτακτική την ανάγκη αποτελεσματικής διαχείρισης του λατομικού αυτού αποβλήτου.

Σήμερα τα λεπτομερή αυτά λατομικά απόβλητα-παραπροϊόντα αποτελούν πρώτη ύλη σε πολλούς τομείς της βιομηχανίας όπως στη χαρτοβιομηχανία και στη βιομηχανία χρωμάτων και πλαστικών που χρησιμοποιούνται ως υλικά πλήρωσης. Επίσης, βρίσκουν εφαρμογή στη γεωργία ως πληρωτικά και εδαφοβελτιωτικά υλικά σε λιπάσματα, καθώς και ως φίλτρα απορρόπησης για την προστασία του περιβάλλοντος. Στη βιομηχανία σιδήρου και χάλυβα χρησιμοποιούνται στις πυρομεταλλουργικές διαδικασίες ως συλλίπασμα. Χρησιμοποιούνται επίσης στη βιομηχανία κεραμικών και στην υαλουργία για τη βελτίωση των μηχανικών ιδιοτήτων του γυαλιού (μείωση της ευθρυπτότητάς του), ενώ στην οδοποιία μπορούν να αντικαταστήσουν τα αδρανή υπόβασης. Στην παραγωγή τσιμέντου μπορούν να χρησιμοποιηθούν ως πρώτη ύλη για παραγωγή κλίνκερ, ενώ στην παραγωγή ασφαλτομίγματος χρησιμεύουν ως πληρωτικά υλικά και παίζουν καθοριστικό ρόλο στη σκλήρυνση του συνδετικού (Fowler, 1995; Galetakis et al., 2012; Hill et al., 2001; Manning, 2004; Smith and Slaughter, 1996).

Η αξιοποίηση των υλικών αυτών είναι σημαντική γιατί μπορεί να συμβάλλει στην ορθολογικότερη χρήση των αποθεμάτων ασβεστόλιθου και στην αύξηση του χρόνου ζωής των λατομείων. Σημαντικά επιπλέον πλεονεκτήματα από την εκμετάλλευσή τους είναι τα οικονομικά και περιβαλλοντικά οφέλη που δημιουργούνται με τη μείωση των εξόδων για απόθεση ή απόρριψή τους. Παρόλα αυτά οι παραπάνω χρήσεις, λόγω διαφόρων περιορισμών, δεν έχουν λύσει το πρόβλημα της αξιοποίησης των παραπροϊόντων αυτών και μεγάλο μέρος τους παραμένει αναξιοποίητο. Οι κυριότεροι λόγοι που δεν επιτρέπουν την αξιοποίηση της παιπάλης σχετίζονται είτε με το κόστος μεταφοράς, που καθιστά απαγορευτική τη διάθεση της παιπάλης σε βιομηχανίες εκτός της περιοχής όπου παράγεται η παιπάλη, είτε με την πρόσθετη επεξεργασία που απαιτείται για να συμμορφώνεται με τις προδιαγραφές που απαιτούνται για τη συγκεκριμένη χρήση. Η επεξεργασία αυτή μπορεί να είναι δύσκολη τεχνικά και δαπανηρή.

Η αξιολόγηση των χαρακτηριστικών της παιπάλης είναι απαραίτητη ώστε να καθοριστούν οι ιδιότητες του υλικού και στη συνέχεια τα πιθανά πεδία εφαρμογών της. Επίσης, θα πρέπει να λαμβάνονται υπόψη παράγοντες όπως, η γεωγραφική θέση του λατομείου και η ύπαρξη βιομηχανιών που να ενδιαφέρονται να τη χρησιμοποιήσουν, καθώς και το κόστος απόκτησης, λειτουργίας και συντήρησης του πρόσθετου εξοπλισμού που θα απαιτηθεί.

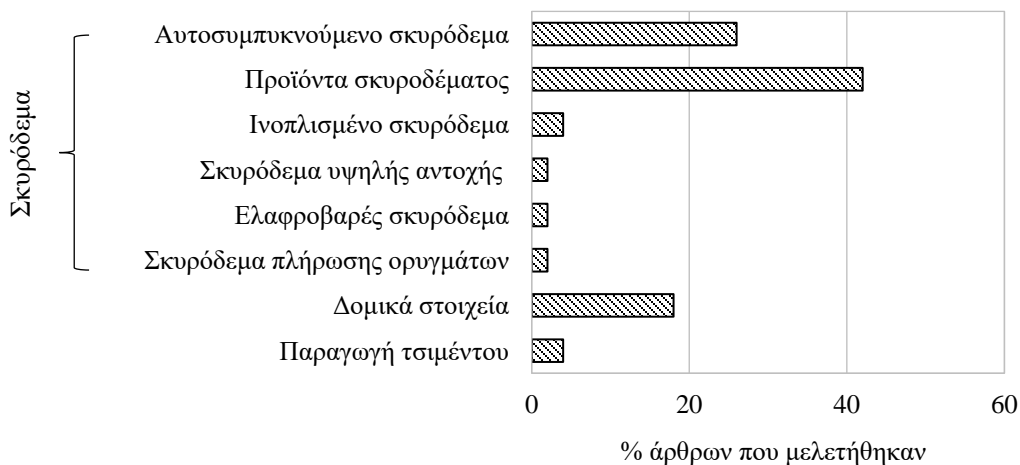
Σημαντικός είναι ο αριθμός των δημοσιευμένων επιστημονικών εργασιών που αφορούν στην αξιοποίηση της παιπάλης ως πρώτη ύλη στον κατασκευαστικό τομέα (Heikal et al., 2000; Hill et al., 2001; Harrison, 2003; Galetakis and Raka, 2004; Zhu and Gibbs, 2005; Safiuddin et al., 2007; Algin and Turgut, 2008; Galetakis and Leventakis, 2009; Turgut, 2010; Courard et al., 2011; Dehwah, 2012; Galetakis et al., 2012; Gesoglu et al., 2012; Balamurugan et al., 2013; Ilangoana et al., 2013; Celik 2014; Galetakis and Soultana, 2016; Galetakis et al., 2016; Soultana and Galetakis, 2020).

Οι Galetakis and Soultana, 2016, ανέλυσαν 49 δημοσιευμένες εργασίες που αφορούν στην αξιοποίηση των λατομικών παραπροϊόντων στον κατασκευαστικό τομέα και τις ταξινόμησαν με βάση τις προτεινόμενες χρήσεις (Σχήμα 1.3). Από την ταξινόμηση αυτή διακρίθηκαν τρεις κύριοι τομείς αξιοποίησης της παιπάλης που αφορούν στην παραγωγή αυτοσυμπυκνούμενου σκυροδέματος, δομικών στοιχείων τύπου τεχνητού λίθου και προϊόντων τσιμέντου. Η λατομική παιπάλη χρησιμοποιήθηκε κυρίως για υποκατάσταση (10-100% κ.β.) των λεπτόκοκκων αδρανών (άμμος). Το κύριο συνδετικό υλικό που χρησιμοποιήθηκε στις 49 περιπτώσεις που εξετάστηκαν ήταν το κοινό τσιμέντο Portland, ενώ σε αρκετές περιπτώσεις έγινε προσθήκη

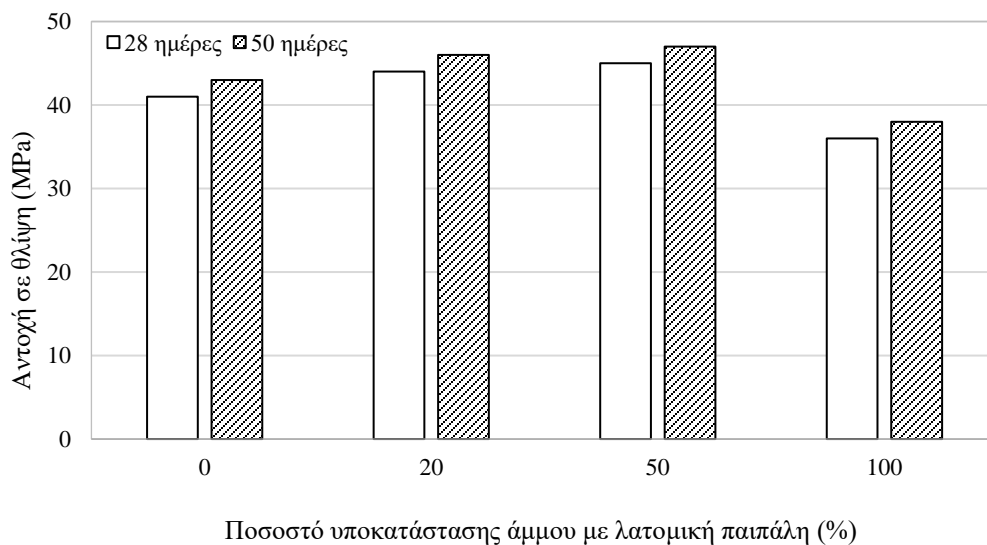
ιπτάμενης τέφρας και σκωρίας υψικαμίνων σε ποσοστό 5-55% κ.β. και 10-60% κ.β., αντίστοιχα. Για τη μείωση της περιεκτικότητας σε νερό και τη βελτίωση της ρεολογικής συμπεριφοράς των μιγμάτων χρησιμοποιήθηκαν βελτιωτικά πρόσμικτα σκυροδέματος όπως πλαστικοποιητές και υπερευστοποιητές (0.5-5% κ.β. τσιμέντου), καθώς και υπερλεπτομερής πυριτία σε ποσοστό 5-15% κ.β.

Ο έλεγχος των φυσικομηχανικών ιδιοτήτων των σκληρυμένων δοκιμίων που μελετήθηκαν από τους περισσότερους ερευνητές περιελάμβανε τον προσδιορισμό της αντοχής σε θλίψη και κάμψη, του μέτρου ελαστικότητας, της ταχύτητας διάδοσης υπερήχων, της πυκνότητας, της υδατοαπορροφητικότητας, της συστολής ξήρανσης, του πορώδους και του συντελεστή θερμικής αγωγιμότητας. Στο Σχήμα 1.4 παρουσιάζεται η αντοχή σε θλίψη (28 και 50 ημερών) δοκιμίων σκυροδέματος που παρασκευάστηκαν σε διαφορετικά ποσοστά υποκατάστασης της άμμου με λατομική παιπάλη. Από το Σχήμα 1.4 φαίνεται ότι είναι δυνατή η υποκατάσταση της άμμου από λατομική παιπάλη σε ποσοστό έως 50%, χωρίς σημαντική μεταβολή των τιμών της αντοχής σε θλίψη.

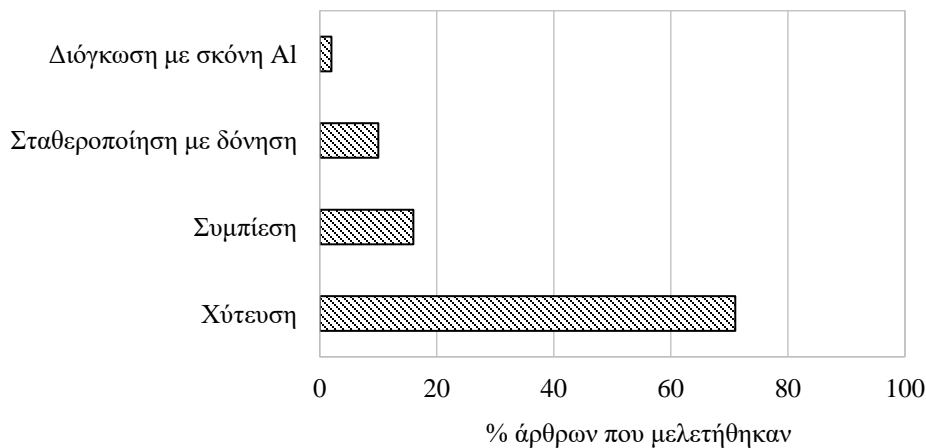
Η συνηθέστερη μέθοδος παραγωγής-μορφοποίησης των δοκιμίων που παρασκευάστηκαν ήταν η ανάμιξη και χύτευση του μίγματος σε καλούπια ακολουθούμενη από τη συμπίεση, ενώ η χρήση σκόνης αλουμινίου για την παραγωγή κυψελωτού μικροσκυροδέματος περιορίζεται σε εξαιρετικά μικρό αριθμό (Σχήμα 1.5).



Σχήμα 1.3 Προτεινόμενες χρήσεις λατομικών παραπροϊόντων (Galetakis and Soultana, 2016).



Σχήμα 1.4 Αντοχή σε θλίψη δοκιμίων σκυροδέματος που παρασκευάστηκαν σε διαφορετικά ποσοστά υποκατάστασης της άμμου με λατομική παιπάλη (Galetakis and Soultana, 2016).



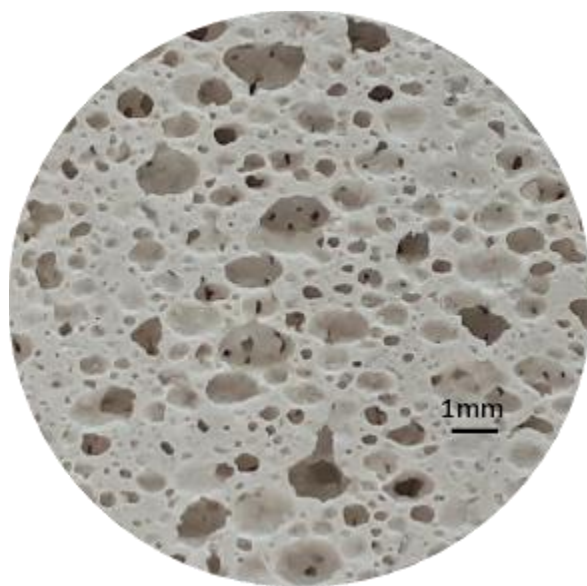
Σχήμα 1.5 Μέθοδοι παραγωγής (Galetakis and Soultana, 2016).

Από τη βιβλιογραφική ανασκόπηση καθίσταται σαφές ότι υπάρχει ανάγκη για περαιτέρω διερεύνηση της δυνατότητας χρήσης της παιπάλης στη βιομηχανία παραγωγής ελαφροβαρών δομικών στοιχείων, όπως το κυψελωτό μικροσκυροδέμα για την παραγωγή του οποίου απαιτείται μεγάλη ποσότητα λεπτομερών αδρανών υλικών. Συνεπώς, η χρησιμοποίηση των λεπτομερών λατομικών παραπροϊόντων για την παρασκευή κυψελωτού μικροσκυροδέματος

κρίνεται ως ιδιαίτερα ενδιαφέρουσα λύση, καθώς είναι δυνατό να απορροφηθούν μεγάλες ποσότητες λεπτομερών παραπροϊόντων με αποτέλεσμα να μειωθεί ακόμα περισσότερο το κόστος και η κατανάλωση ενέργειας κατά την παραγωγή του και να περιοριστούν οι επιπτώσεις από την απόρριψη των λατομικών παραπροϊόντων στο περιβάλλον. Επιπλέον, τα δομικά στοιχεία από κυψελωτό μικροσκυρόδεμα, ως ελαφρά δομικά υλικά με άριστες θερμομονωτικές και ηχομονωτικές ιδιότητες, εμφανίζουν σημαντική διείσδυση στην οικοδομική, ενώ παράλληλα αποτελούν προϊόντα με αυξημένη προστιθέμενη αξία σε σχέση με τα συμβατικά δομικά υλικά από σκυρόδεμα.

1.3 Κυψελωτό μικροσκυρόδεμα

Το κυψελωτό μικροσκυρόδεμα είναι ένα χαμηλής πυκνότητας σκυρόδεμα με χαρακτηριστική δομή αποτελούμενη από ομοιόμορφα διεσπαρμένους πόρους αέρα εντός της μάζας του (Σχήμα 1.6). Τα κενά αυτά επιτυγχάνονται είτε με προσθήκη ουσιών που μέσω χημικών αντιδράσεων απελευθερώνουν αέρια, είτε με αφρογόνα συστατικά που εξασφαλίζουν την εισαγωγή αέρα υπό μορφή φυσαλίδων μέσα στη μάζα του νωπού μικροσκυροδέματος κατά την παραγωγή του (Kurama et al., 2009; Hamad, 2014).



Σχήμα 1.6 Δομή κυψελωτού μικροσκυροδέματος.

Η πρώτη αναφορά κυψελωτού μικροσκυροδέματος γίνεται αρχές της δεκαετίας του 1920 όταν παρασκευάστηκε για πρώτη φορά ένα μίγμα τσιμέντου, ασβέστου, νερού και πυριτικής άμμου που διογκώθηκε με την προσθήκη σκόνης αργιλίου. Το 1923 στη Γερμανία, ο εφευρέτης Bayer B.H. ανακάλυψε μια τεχνική για την παραγωγή κυψελωτού μικροσκυροδέματος με τη χρησιμοποίηση προπαρασκευασμένου αφρού. Το 1929 ιδρύθηκε η πρώτη εταιρεία που ασχολήθηκε με την παραγωγή κυψελωτού μικροσκυροδέματος φυσικής σκλήρυνσης, αξιοποιώντας τη μέθοδο του Bayer. Κατά την περίοδο 1930-1950 συνεχίστηκαν οι έρευνες γύρω από το κυψελωτό μικροσκυρόδεμα, ενώ σταδιακά έκαναν την εμφάνισή τους σε διάφορες χώρες μικρές βιομηχανικές μονάδες παραγωγής του. Από τη δεκαετία του 1960 και μετέπειτα υπήρξε σημαντική πρόοδος στην ανάπτυξη του κυψελωτού μικροσκυροδέματος με μια συνεχή τεχνολογική εξέλιξη σε πολλές χώρες του κόσμου, όπως στη Σουηδία, στις Η.Π.Α., στη Γερμανία, στον Καναδά, στη Βρετανία και στην Ολλανδία (Valore, 1954; Rudnai, 1963; Mathey and Rossiter, 1988).

Βασικό πλεονέκτημα του κυψελωτού μικροσκυροδέματος αποτελεί η χαμηλή του πυκνότητα, που συνεισφέρει στη σημαντική εξοικονόμηση υλικού, ενώ για την παραγωγή του απαιτείται 20-50% λιγότερη ενέργεια (ανά παραγόμενο κυβικό μέτρο) από αυτήν που καταναλώνεται για την παραγωγή του συμβατικού σκυροδέματος. Επιπλέον, έχει υψηλή εργασιμότητα και εξαιρετικές θερμομονωτικές και ηχομονωτικές ιδιότητες, ενώ παρέχει δυνατότητες αξιοποίησης βιομηχανικών αποβλήτων που παράγονται σε μεγάλες ποσότητες, όπως η ιπτάμενη τέφρα. Ανάλογα με τη μέθοδο παραγωγής του έχει ένα ευρύ φάσμα πυκνοτήτων και μπορεί να χρησιμοποιηθεί στην κατασκευή προϊόντων για ειδικές εφαρμογές. Η πυκνότητά του είναι μέγεθος που μπορεί να προκαθοριστεί ανάλογα με τις απαιτήσεις της προοριζόμενης χρήσης του.

Τα δομικά υλικά με δομή κυψελωτού μικροσκυροδέματος παρουσιάζουν μια σειρά από σημαντικά πλεονεκτήματα συγκρινόμενα με τα αντίστοιχα συμβατικά. Όπως φαίνεται παραστατικά και στο Σχήμα 1.7, είναι εύκολα στην εφαρμογή τους και δίνουν ομαλές επιφάνειες, είναι ελαφρά, με θερμομονωτικές και ηχομονωτικές ιδιότητες, είναι πυράντοχα, και επιπλέον είναι ανακυκλώσιμα.



Σχήμα 1.7 Πλεονεκτήματα δομικών στοιχείων με δομή κυψελωτού μικροσκυροδέματος
(Τροποποιημένο από <http://www.aacplant.co.in>)

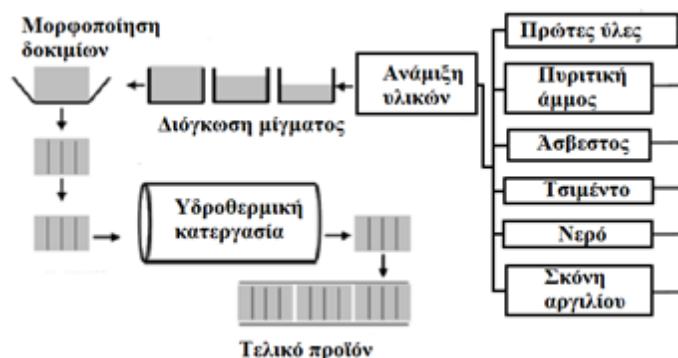
1.3.1 Κατηγορίες κυψελωτού μικροσκυροδέματος

Ανάλογα με τη μέθοδο παραγωγής τα κυψελωτά μικροσκυροδέματα διακρίνονται σε δύο βασικές κατηγορίες:

- Κυψελωτό μικροσκυρόδεμα φυσικής σκλήρυνσης, η σκλήρυνση (ωρίμανση) του οποίου επιτυγχάνεται χωρίς υδροθερμική κατεργασία (non-autoclaved aerated concrete).
- Κυψελωτό μικροσκυρόδεμα υδροθερμικής κατεργασίας (autoclaved aerated concrete). Παρασκευάζεται σε βιομηχανικές εγκαταστάσεις και χρησιμοποιείται ως δομικό στοιχείο για την κατασκευή ελαφράς τοιχοποιίας (Σχήμα 1.8).

Ειδικότερα, το κυψελωτό μικροσκυρόδεμα υδροθερμικής κατεργασίας σκληρύνεται τεχνητά με χρήση κεκορεσμένου ατμού υψηλής πίεσης (4-16 bar), σε θερμοκρασία 170-190 °C για 8-16 ώρες. Η διαδικασία αυτή συμβάλλει στην επιτάχυνση των αντιδράσεων μεταξύ των δραστικών συστατικών των ασβεστοπυριτικών πρώτων υλών και τη μετατροπή τους σε ενώσεις υψηλής αντοχής και σταθερότητας, οι οποίες χαρακτηρίζονται από καλά σχηματισμένους κρυστάλλους τομπερμορίτη. Αντίθετα, το κυψελωτό μικροσκυρόδεμα φυσικής σκλήρυνσης, αποτελείται από

ασβεστοπυριτικές φάσεις οι οποίες δημιουργούνται κατά τη «φυσική» ενυδάτωση του τσιμέντου και χαρακτηρίζεται από την ανάπτυξη χαμηλότερων μηχανικών αντοχών σε σχέση με τα προϊόντα υδροθερμικής κατεργασίας (Hamad, 2014; Chen et al., 2017).



Σχήμα 1.8 Φάσεις παραγωγής κυψελωτού μικροσκυροδέματος υδροθερμικής κατεργασίας (Τροποποιημένο από Hamad, 2014).

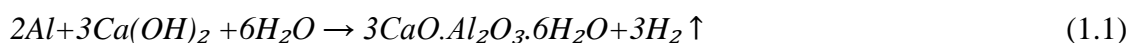
Ανάλογα με τη μέθοδο που ακολουθείται για τον σχηματισμό των πόρων διακρίνονται δύο τρόποι παραγωγής κυψελωτού μικροσκυροδέματος:

- με χρήση διογκωτικού παράγοντα, οπότε το παραγόμενο κυψελωτό μικροσκυρόδεμα ονομάζεται αεριομεπτόν, και
- με χρήση αφριστικών πρόσθετων οπότε το παραγόμενο κυψελωτό μικροσκυρόδεμα ονομάζεται αφρομεπτόν.

Για την παραγωγή κυψελωτού μικροσκυροδέματος με χρήση διογκωτικού παράγοντα χρησιμοποιούνται χημικές ουσίες όπως η σκόνη αργιλίου, το υπεροξείδιο του υδρογόνου και το καρβίδιο του ασβεστίου. Οι χημικές αυτές ουσίες αναμειγνύονται με το μίγμα των πρώτων υλών με αποτέλεσμα την παραγωγή αερίου υδρογόνου, οξυγόνου και ακετυλενίου αντίστοιχα, καταλήγοντας στην διόγκωση του μίγματος κατά την υγρή ή πλαστική κατάσταση και τον σχηματισμό κυψελώδους δομής κατά τη διαφυγή του παραγόμενου αερίου. Ο πιο συχνά χρησιμοποιούμενος διογκωτικός παράγοντας από τη βιομηχανία παραγωγής κυψελωτού μικροσκυροδέματος υδροθερμικής κατεργασίας είναι η σκόνη αργιλίου. Προστίθεται συνήθως σε αναλογίες που κυμαίνονται από 0.2 έως 0.5 % κατά βάρος του τσιμέντου. Η διόγκωση του μίγματος εξαρτάται κυρίως από τη λεπτότητα και την καθαρότητα της σκόνης, την αλκαλικότητα του τσιμέντου, την ποσότητα της σκόνης αργιλίου που θα αντιδράσει με το υδροξείδιο του ασβεστίου και το ιξώδες του μίγματος. Η ρευστότητα του μίγματος θα πρέπει να

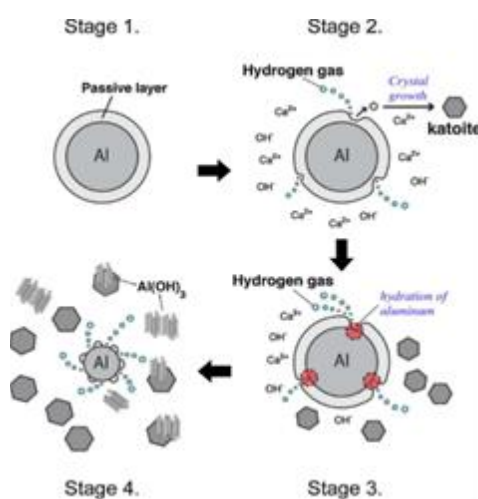
είναι τέτοια ώστε να αποτραπεί η διαφυγή του αερίου πριν από τη έναρξη της σκλήρυνσης του μίγματος (Narayanan and Ramamurthy, 2000).

Οι βασικές πρώτες ύλες που χρησιμοποιούνται για την παραγωγή κυψελωτού μικροσκυροδέματος υδροθερμικής κατεργασίας είναι η χαλαζιακή άμμος, η άσβεστος, το τσιμέντο και η σκόνη αργιλίου. Χρησιμοποιούνται επίσης σημαντικές ποσότητες ιπτάμενης τέφρας και σε μικρότερες ποσότητες σκωρίες. Όλα τα λεπτόκοκκα αδρανή και η άσβεστος αναμιγνύονται εν ξηρώ με το τσιμέντο. Στη συνέχεια, προστίθεται νερό στο μίγμα και ξεκινά η ενυδάτωση των συστατικών του μίγματος. Αφού ολοκληρωθεί η διαδικασία ανάμιξης, προστίθεται στο μίγμα η σκόνη αργιλίου που αντιδρά με το υδροξείδιο του ασβεστίου για την παραγωγή υδρογόνου σύμφωνα με την εξίσωση (1.1):



Το υδρογόνο ως ελαφρύ διαπιδυτικό αέριο διαφεύγει και αντικαθίσταται από τον αέρα. Αυτή η αντίδραση μεταξύ της σκόνης αργιλίου και του υδροξειδίου του ασβεστίου προκαλεί τον σχηματισμό μικροσκοπικών φυσαλίδων αέρα που έχουν ως αποτέλεσμα την αύξηση του όγκου του μίγματος κατά 2 έως 5 φορές σε σχέση με τον αρχικό (Kurama et al., 2009; Hamad, 2014).

Συγκεκριμένα, ο μηχανισμός της αντίδρασης παραγωγής υδρογόνου (Σχήμα 1.9) περιλαμβάνει τέσσερα στάδια: τη διάβρωση της εξωτερικής προστατευτικής επιφάνειας (passive layer) της σκόνης αργιλίου, την ενυδάτωση του αργιλίου, το σχηματισμό κρυστάλλων κατοΐτη (katoite) και την απελευθέρωση του υδρογόνου (Kanehira et al., 2013).



Σχήμα 1.9 Μηχανισμός αντίδρασης (Kanehira et al., 2013).

Όσον αφορά στην παραγωγή κυψελωτού μικροσκυροδέματος με χρήση αφριστικών πρόσθετων (αφρομπετόν), πρόκειται για την πιο οικονομική και ελεγχόμενη μέθοδο σχηματισμού πόρων, καθώς δεν λαμβάνουν χώρα χημικές αντιδράσεις. Ο σχηματισμός των πόρων επιτυγχάνεται με την εισαγωγή αφρού στο μίγμα του σκυροδέματος. Ο αφρός μπορεί είτε να παραχθεί ξεχωριστά από ειδικό σύστημα, με ανάμιξη του αερογόνου παράγοντα (αφριστικό) με μικρή ποσότητα νερού, και στη συνέχεια να εισαχθεί στο ρευστό σκυρόδεμα, είτε με ανάμιξη του αφριστικού με το μίγμα των πρώτων υλών από την αρχή. Το αποτέλεσμα της διαδικασίας αυτής είναι η δημιουργία μιας αφρώδους μάζας που παραμένει σταθερή μέχρι τη φυσική σκλήρυνσή της (Narayanan and Ramamurthy, 2000).

1.3.2 Βασικές ιδιότητες κυψελωτού μικροσκυροδέματος

Οι ιδιότητες του σκυροδέματος, όπως η αντοχή, η συρρίκνωση και ο ερπυσμός συνδέονται άμεσα με την δομή του και ιδίως με το πορώδες, την κατανομή και το μέγεθος των πόρων. Έτσι, ο χαρακτηρισμός της πορώδους δομής είναι εξαιρετικά σημαντικός, ιδιαίτερα στην περίπτωση του κυψελωτού μικροσκυροδέματος, όπου το πορώδες μπορεί να ανέλθει στο 80%. Η δομή του κυψελωτού μικροσκυροδέματος χαρακτηρίζεται από τη μικροπορώδη μάζα και τους μακροπόρους. Οι μακροπόροι σχηματίζονται λόγω της δημιουργίας ή εισαγωγής των φυσαλίδων αερίων ή αέρα που προκαλούνται κατά τη διόγκωση του μίγματος. Το σύστημα των μικροπόρων αναπτύσσεται στο χώρο μεταξύ των τοιχωμάτων των μακροπόρων και σχετίζεται τόσο με την πυκνότητα στοίβαξης των κόκκων όσο και τις αντιδράσεις των συστατικών του μίγματος. Ως μακροπόροι θεωρούνται οι πόροι με ακτίνα μεγαλύτερη από 60 μm , ενώ ως μικροπόροι εκείνοι με ακτίνα μικρότερη των 60 μm (Alexanderson, 1979).

Οι ιδιότητες του κυψελωτού μικροσκυροδέματος εξαρτώνται κυρίως από τη μικροδομή και τη σύνθεσή του, τα οποία επηρεάζονται από τον τύπο του συνδετικού υλικού που χρησιμοποιείται, τη μέθοδο σχηματισμού των πόρων και τη διαδικασία ωρίμανσης. Έτσι, υπάρχει σημαντική διαφορά στη δομή, και κατά συνέπεια και στις ιδιότητες, μεταξύ κυψελωτού μικροσκυροδέματος φυσικής σκλήρυνσης και κυψελωτού μικροσκυροδέματος υδροθερμικής κατεργασίας. Στον Πίνακα 1.2 φαίνονται οι τιμές των βασικών ιδιοτήτων του κυψελωτού μικροσκυροδέματος υδροθερμικής κατεργασίας σε σύγκριση με αυτές του κυψελωτού μικροσκυροδέματος φυσικής σκλήρυνσης.

Πίνακας 1.2 Ιδιότητες κυψελωτού μικροσκυροδέματος υδροθερμικής κατεργασίας σε σύγκριση με το κυψελωτό μικροσκυρόδεμα φυσικής σκλήρυνσης (Narayanan and Ramamurthy, 2000; Hamad, 2014).

<i>Τύπος κυψελωτού μικροσκυροδέματος</i>	<i>Πυκνότητα (kg/m³)</i>	<i>Αντοχή σε θλίψη (MPa)</i>	<i>Συντελεστής θερμικής αγωγιμότητας (3% υγρασία) (W/m·K)</i>
Υδροθερμικής κατεργασίας	300-700	3.2-7.0	0.12-0.20
Φυσικής σκλήρυνσης	400-800	0.5-2.0	0.16-0.23

Από τον Πίνακα 1.2 φαίνεται ότι το κυψελωτό μικροσκυρόδεμα παράγεται σε ευρύ φάσμα πυκνοτήτων καλύπτοντας τις ανάγκες διαφορετικών εφαρμογών. Οι διαφορετικές πυκνότητες επιτυγχάνονται με μεταβολή της σύνθεσης του μίγματος, η οποία με τη σειρά της οδηγεί στη μεταβολή της δομής, του μεγέθους και της κατανομής των πόρων.

Η αναλογία νερού-στερεών σχετίζεται άμεσα με τη δυνατότητα διόγκωσης του μίγματος και κατά συνέπεια και με την επιτυγχανόμενη πυκνότητα του. Η χαμηλή αναλογία νερού-στερεών οδηγεί σε ανεπαρκή διόγκωση λόγω του πολύ υψηλού ιξώδους του νωπού μίγματος και της μεγάλης συνοχής που εμφανίζει, ενώ η υψηλή αναλογία νερού-στερεών μπορεί να οδηγήσει σε κατάρρευση των αρχικά δημιουργούμενων κενών ως συνέπεια της εξαιρετικά μικρής συνοχής του νωπού μίγματος. Και οι δύο περιπτώσεις οδηγούν σε αυξημένη πυκνότητα του σκληρυμένου υλικού.

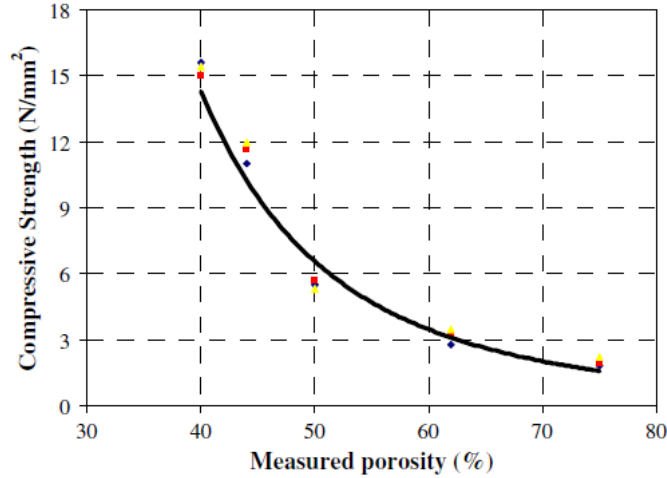
Εκτός της επιτυγχανόμενης πυκνότητας σημαντική είναι η μορφή και η κατανομή των δημιουργούμενων πόρων. Η ομοιόμορφη κατανομή των πόρων στη μάζα του μικροσκυροδέματος είναι ζωτικής σημασίας για την παραγωγή ισότροπου κυψελωτού μικροσκυροδέματος (Schober, 2005).

Τα χαρακτηριστικά του κυψελωτού μικροσκυροδέματος που επηρεάζουν την αντοχή σε μονοαξονική θλίψη είναι: η μέθοδος σχηματισμού των πόρων, η δομή των πόρων, ο χρόνος ωρίμανσης, η υγρασία, η σύνθεση και η μέθοδος σκλήρυνσης. Ειδικότερα, η μείωση της πυκνότητας με το σχηματισμό των μακροπόρων έχει σημαντική επίδραση στην τιμή της θλιπτικής αντοχής.

Οι Mydin and Wang, 2012 συσχέτισαν την αντοχή σε θλίψη του κυψελωτού μικροσκυροδέματος f_c με το πορώδες ε που αποκτά λόγω της διόγκωσης (Σχήμα 1.10). Έδειξαν ότι η f_c μπορεί να υπολογιστεί από το πορώδες του ε και την αντοχή σε θλίψη του μη

διογκωμένου σκυροδέματος $f_{c,0}$, με βάση τη σχέση (1.2). Η καλύτερη προσαρμογή ($R=0.91$) επιτεύχθηκε για $n=2.4$.

$$f_c = f_{c,0}(1 - \varepsilon)^n \quad (1.2)$$

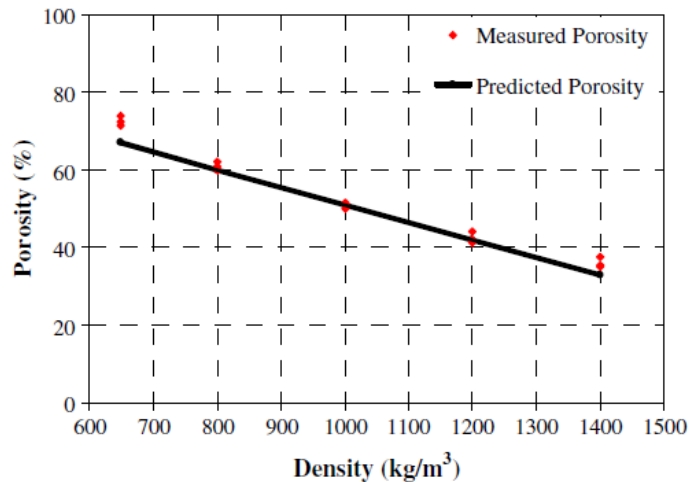


Σχήμα 1.10 Διάγραμμα θλιπτικής αντοχής ($Compressive\ strength-N/mm^2$) σε συνάρτηση με το πορώδες ($Measured\ porosity-\%$) για το κυψελωτό μικροσκυρόδεμα, (Mydin and Wang, 2012).

Επιπλέον, οι Mydin and Wang, 2012 έδειξαν ότι το πορώδες του κυψελωτού μικροσκυροδέματος συνδέεται με την πυκνότητα με βάση τη σχέση (1.3).

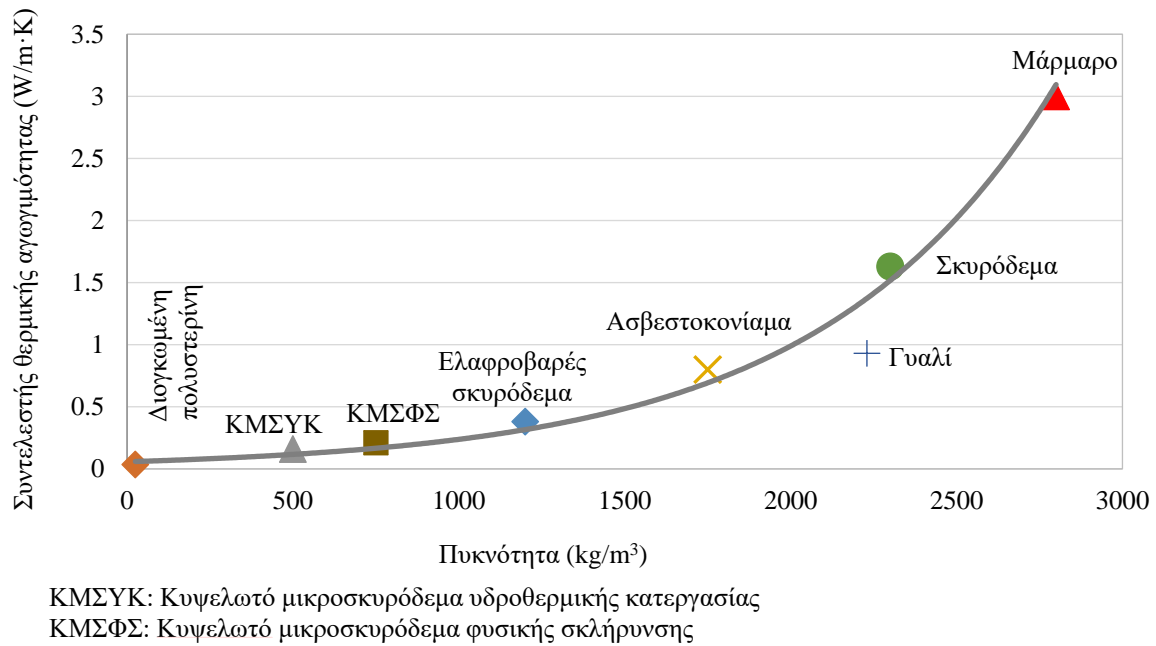
$$\varepsilon = (\rho_{sc} - \rho_{dry})/\rho_{sc} \quad (1.3)$$

όπου ε το πορώδες, ρ_{sc} η πυκνότητα του υλικού χωρίς διόγκωση και ρ_{dry} η πυκνότητα του ξηρού υλικού με διόγκωση. Η σχέση αυτή επιβεβαιώθηκε συγκρίνοντας τις μετρούμενες τιμές του πορώδους με αυτές που υπολογίστηκαν από την εξίσωση (1.3), όπως φαίνεται στο Σχήμα 1.11.



Σχήμα 1.11 Σύγκριση μετρούμενων τιμών πορώδους (*Measured Porosity*) με αυτές που υπολογίζονται (*Predicted Porosity*) από την εξίσωση (1.3) ως συνάρτηση της πυκνότητας (*Density*), (Mydin and Wang, 2012).

Η θερμική αγωγιμότητα του κυψελωτού μικροσκυροδέματος εξαρτάται κυρίως από την πυκνότητα του, την περιεχόμενη υγρασία και τη σύσταση του υλικού, ενώ δεν επηρεάζεται σημαντικά από τη μέθοδο σκλήρυνσης του. Πιο συγκεκριμένα, η θερμική αγωγιμότητα είναι σε μεγάλο βαθμό συνάρτηση της πυκνότητας, καθώς ο αριθμός και η κατανομή των πόρων είναι ζωτικής σημασίας για τη θερμομονωτική συμπεριφορά του υλικού. Στο Σχήμα 1.12 απεικονίζεται ο συντελεστής θερμικής αγωγιμότητας λ σε συνάρτηση με τη φαινόμενη πυκνότητα του υλικού. Ο συντελεστής θερμικής αγωγιμότητας λ , εξαρτάται από τη φαινόμενη πυκνότητα του υλικού και είναι χαρακτηριστικό μέγεθος του υλικού, ενώ καθορίζει τη θερμομονωτική ικανότητά του και αναφέρεται σε ομοιογενή υλικά. Όσο μικρότερη είναι η τιμή του λ , τόσο περισσότερο αποτελεσματικό είναι το υλικό ως θερμομονωτικό. Από το Σχήμα 1.12 και τον Πίνακα 1.2 φαίνεται ότι ο συντελεστής θερμικής αγωγιμότητας του κυψελωτού μικροσκυροδέματος υδροθερμικής κατεργασίας κυμαίνεται μεταξύ 0.1-0.2 W/m·K για πυκνότητες μεταξύ 400-800 kg/m³. Από τα παραπάνω συμπεραίνεται ότι η πυκνότητα του κυψελωτού μικροσκυροδέματος καθορίζει σε σημαντικό βαθμό την μηχανική και θερμομονωτική συμπεριφορά του.



Σχήμα 1.12 Συντελεστής θερμικής αγωγιμότητας λ σε συνάρτηση με τη φαινόμενη πυκνότητα του υλικού (Τροποποιημένο από Κορωναίο και Πουλάκο, 2006).

Ο προσδιορισμός της συρρίκνωσης του κυψελωτού μικροσκυροδέματος, είναι ιδιαίτερης σημασίας λόγω του υψηλού πορώδους του (40-80%). Το κυψελωτό μικροσκυρόδεμα που παρασκευάζεται με τη χρήση τσιμέντου, ως συνδετική κονία, φαίνεται να έχει μεγαλύτερη συρρίκνωση σε σχέση με αυτό που παρασκευάζεται με τη χρήση ασβέστου ή με τη χρήση ασβέστου και τσιμέντου. Η διάρκεια και η μέθοδος σκλήρυνσης, οι συνθήκες στις οποίες γίνεται η υδροθερμική κατεργασία του, η κοκκομετρία της χαλαζιακής άμμου, καθώς και ο χρόνος και οι συνθήκες φύλαξης των δοκιμίων, επηρεάζουν το βαθμό συρρίκνωσης. Τα πρόσθετα που χρησιμοποιούνται κατά την παραγωγή του, όπως υπερευστοποιητής και πυριτική παιπάλη, έχουν μικρή επίδραση στη συρρίκνωση (Ziembika, 1977; Narayanan, 1999).

1.4 Ενυδάτωση του τσιμέντου και απόκτηση αντοχών κυψελωτού μικροσκυροδέματος φυσικής σκλήρυνσης

Το τσιμέντο ανήκει στην κατηγορία των υδραυλικών κονιών, οι οποίες σε λεπτόκοκκο διαμερισμό και κάτω από την επίδραση νερού σχηματίζουν σταθερές ένυδρες ενώσεις που με την πάροδο του χρόνου αυξάνουν τη συνοχή των κονιαμάτων που παράγονται από αυτές και έχουν ως αποτέλεσμα την ανάπτυξη αντοχών. Προκύπτει από την όπτηση σε θερμοκρασία 1400-

1500 °C, ομογενοποιημένου μίγματος ασβεστολιθικών και αργιλοπυριτικών πρώτων υλών και στη συνέχεια συνάλεση του ενδιάμεσου προϊόντος (κλίνκερ) με κατάλληλη ποσότητα γύψου (Κορωναίος και Πουλάκος, 2006). Οι χημικές ενώσεις που προκύπτουν από την όπτηση των πρώτων υλών για την παρασκευή του κλίνκερ παρουσιάζονται στον Πίνακα 1.3.

Πίνακας 1.3 Συστατικά κλίνκερ του τσιμέντου Portland, κατά βάρος περιεκτικότητα και χημικοί τύποι (Τσακαλάκης, 2010).

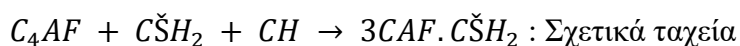
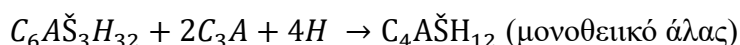
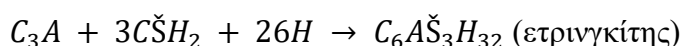
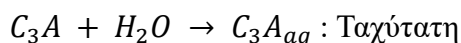
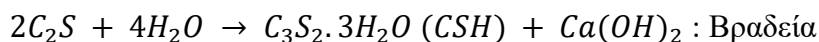
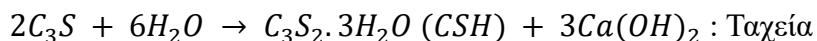
<i>Ένωση</i>	<i>Περιεκτικότητα (% κ.β.)</i>	<i>Χημικός Τύπος</i>	<i>Συντομογραφία*</i>
Πυριτικό τριασβέστιο (alite/αλίτης)	45-65%	$3\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$	C_3S
Πυριτικό διασβέστιο (belite/βελίτης)	15-35%	$2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$	C_2S
Αργιλικό τριασβέστιο (aluminate/σελίτης)	4-14%	$3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$	C_3A
Αργιλοσιδηρούχο τετρασβέστιο (ferrite/φερρίτης)	10-18%	$4\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$	C_4AF
Διένυδρο θεικό ασβέστιο (gypsum/γύψος)	3-5%	$\text{CaO} \cdot \text{SO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	$\text{C}\check{\text{S}}\text{H}_2$

*Στη χημεία του τσιμέντου, ακολουθούνται οι εξής συντμήσεις για κωδικοποίηση των βασικών του συστατικών: C=CaO, S=SiO₂, A=Al₂O₃, F=Fe₂O₃, H=H₂O, $\check{\text{S}}$ =SO₃

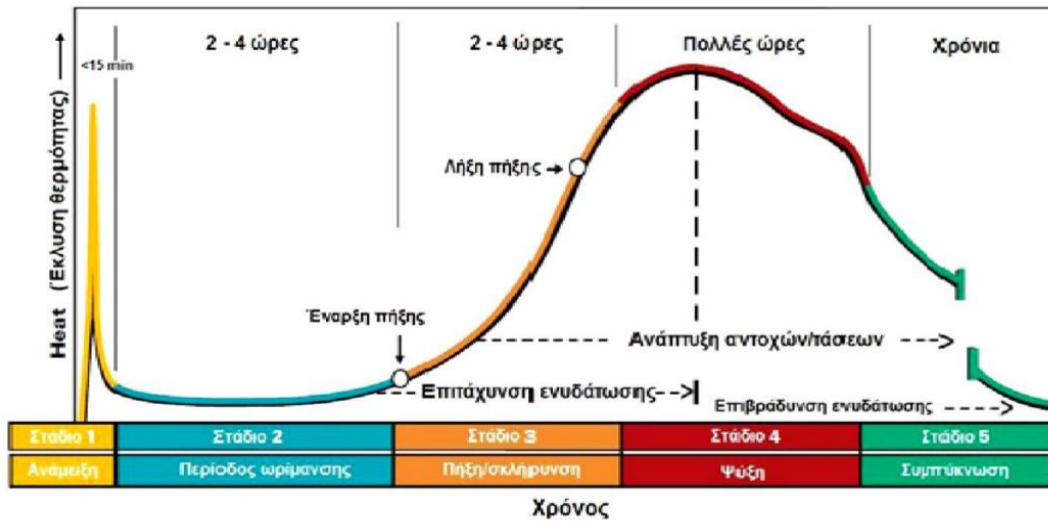
Τα βασικά συστατικά του τσιμέντου (υδροξείδιο του ασβεστίου, οξείδια του αργιλίου και πυριτικά άλατα) αντιδρούν με το νερό όταν έρθουν σε επαφή με αυτό. Η διεργασία της αντίδρασης αυτής ονομάζεται ενυδάτωση και περιλαμβάνει ένα σύνολο χημικών και φυσικομηχανικών μεταβολών, που έχουν ως αποτέλεσμα την πήξη και την ανάπτυξη αντοχών (σκλήρυνση) της πάστας του τσιμέντου με ταυτόχρονη έκλυση θερμότητας. Η πήξη δηλώνει τη σταδιακή απώλεια της πλαστικότητας της πάστας του τσιμέντου, χωρίς την ανάπτυξη αξιόλογων αντοχών και ολοκληρώνεται τις πρώτες ώρες μετά την ανάμιξη του τσιμέντου με το νερό. Η σκλήρυνση είναι το επόμενο στάδιο και περιλαμβάνει την αύξηση της σκληρότητας και την ανάπτυξη των μηχανικών αντοχών (Mehta and Monteiro, 2009; Τσίμας και Τσιβιλής, 2010).

Μόνο οι ασβεστοπυριτικές ενώσεις (C_3S , C_2S) ευθύνονται και συμμετέχουν στην αύξηση της αντοχής, οι φάσεις C_3A και C_4AF ενυδατώνονται αλλά δεν συμβάλλουν στην αντοχή της

πάστας του τσιμέντου. Η θερμότητα που εκλύεται κατά την ενυδάτωση οφείλεται στη δημιουργία και καταστροφή χημικών δεσμών που λαμβάνουν χώρα με την επίδραση του νερού. Οι βασικές αντιδράσεις που πραγματοποιούνται κατά την προσθήκη νερού στο τσιμέντο, συνοπτικά είναι οι ακόλουθες (Τσίμας, 2006; Winter, 2012):



Στο Σχήμα 1.13 φαίνονται τα στάδια ενυδάτωσης του τσιμέντου, η κατά προσέγγιση χρονική διάρκεια τους και ο ρυθμός έκλυσης θερμότητας. Στο στάδιο 1 φαίνεται η μικρή χρονική διάρκεια του σταδίου της υδρόλυσης της φάσης C_3A του τσιμέντου όπου απελευθερώνονται ιόντα Ca^{++} και OH^- , ενώ συνοδεύεται από υψηλό ρυθμό έκλυσης θερμότητας και αύξησης της θερμοκρασίας του διαλύματος κατά πολλούς βαθμούς. Το στάδιο 2 είναι γνωστό ως στάδιο ωρίμανσης, έχει χρονική διάρκεια 2-4 ώρες και είναι το χρονικό διάστημα κατά το οποίο το σκυρόδεμα διατηρεί πλαστικές ιδιότητες, πριν αρχίζει να πήζει και να σκληρύνεται. Μετά το στάδιο 2 αρχίζει η κύρια αντίδραση της ενυδάτωσης των πυριτικών φάσεων, δηλαδή η σταδιακή πήξη και σκλήρυνση του σκυροδέματος με παράλληλη έκλυση σημαντικής ποσότητας θερμότητας από την ενυδάτωση καταρχήν του C_3S . Οι φάσεις αυτές αναφέρονται στο στάδιο 3 και 4. Το στάδιο 5 αρχίζει πρακτικά μετά την πάροδο 36 ωρών και κατά τη διάρκεια του συνεχίζεται ο αργός σχηματισμός ένυδρων πυριτικών ενώσεων, εφόσον συνεχίζουν να υπάρχουν μη ενυδατωμένες πυριτικές ενώσεις και παρουσία νερού (Τσακαλάκης, 2010). Στον Πίνακα 1.4 παρουσιάζονται συνοπτικά οι ιδιότητες των διαφόρων αντιδράσεων ενυδάτωσης, καθώς και τα προϊόντα που προκύπτουν.



Σχήμα 1.13 Ρυθμός έκλυσης θερμότητας και ανάπτυξη αντοχών κατά την ενυδάτωση του τσιμέντου Portland (Τσακαλάκης, 2010).

Πίνακας 1.4 Ενυδάτωση τσιμέντου/Συμπεριφορά διαφόρων φάσεων (Τσακαλάκης, 2010).

Φάσεις Τσιμέντου		Προϊόντα ενυδάτωσης	Ταχύτητα ενυδάτωσης	Ιδιότητες συστατικών τσιμέντου
Ενώσεις πυριτικού ασβεστίου	C ₃ S (πυριτικό τριασβέστιο/αλίτης)	C-S-H gel (CaO-SiO ₂ -H ₂ O)/ Ένυδρες ασβεστοπυριτικές ενώσεις (κολλοειδή προϊόντα μικτής σύστασης) και Ca(OH) ₂ /Πορτλανδίτης (κρυσταλλικά ένυδρα προϊόντα)	Ταχεία	Ταχεία ανάπτυξη αντοχής- υπεύθυνο για την πρόιμη αντοχή του τσιμέντου (π.χ. 7 ημερών)
	C ₂ S (πυριτικό διασβέστιο/βελίτης)	C-S-H gel (CaO-SiO ₂ -H ₂ O)/ Ένυδρες ασβεστοπυριτικές ενώσεις (κολλοειδή προϊόντα μικτής σύστασης) και Ca(OH) ₂ /Πορτλανδίτης (κρυσταλλικά ένυδρα προϊόντα)	Αργή	Αργή ανάπτυξη αντοχής – υπεύθυνο για την τελική αντοχή του τσιμέντου
Αργιλο-πυριτικές ενώσεις	C ₃ A (αργιλικό τριασβέστιο/σελίτης)	C ₂ AH ₈ , C ₄ AH ₁₃ , C ₃ AH ₆ /C ₃ A.3CŠH ₃₂ (Ετρινγκίτης) C ₃ A.CŠH ₁₂ (μονοθειική ένωση)	Έντονα ταχεία (επιβράδυνση με προσθήκη γύψου)	Ταχεία ενυδάτωση (ελέγχεται από την παρουσία γύψου)- επιδεκτικό σε προσβολή από θειικά
	C ₄ AF (αργιλοσιδηρούχο τετρασβέστιο/φερρίτης)	C ₂ AH ₈ , C ₄ AH ₁₃ / C ₃ (A,F).3CŠH ₃₂ (Ετρινγκίτης) C ₃ (A,F).CŠH ₁₂ (μονοθειική ένωση)	Σχετικά Ταχεία	Μικρή συμβολή στην πήξη ή την αντοχή, υπεύθυνο για το γκρι χρώμα του τσιμέντου
Θεικές ενώσεις	CŠH ₂ (διένυδρο θεικό ασβέστιο/γύψος)	C ₃ A.3CŠH ₃₂ , C ₃ (A,F).3CŠH ₃₂ (Ετρινγκίτης, αντίδραση με C ₃ A και C ₄ AF, αντίστοιχα)	-	Έλεγχος ενυδάτωσης C ₃ A και C ₄ AF

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 2

2.1 Πυκνότητα στοίβαξης κόκκων

Μια σημαντική παράμετρος που πρέπει να λαμβάνεται υπόψη κατά τον σχεδιασμό μιας σύνθεσης μικροσκυροδέματος είναι ο τρόπος διάστρωσης των κόκκων των αδρανών (πυκνότητα στοίβαξης) στο μίγμα. Η πυκνότητα στοίβαξης εξαρτάται άμεσα από το είδος και το ποσοστό των αδρανών και σχετίζεται με τις ιδιότητες του νωπού μίγματος και του σκληρυμένου προϊόντος.

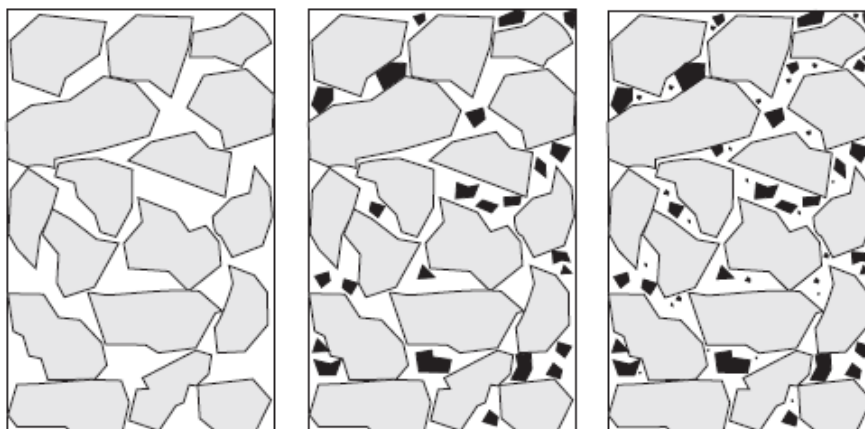
Σ' ένα μίγμα σκυροδέματος, οι κόκκοι των αδρανών υλικών στηρίζονται ο ένας πάνω στο άλλον, αλλά λόγω του ακανόνιστου πολυεδρικού σχήματος που έχουν, δεν εφάπτονται απόλυτα μεταξύ τους και αφήνουν ενδιάμεσα κενά. Τα κενά αυτά γεμίζουν με συνδετικό υλικό που συνδέει με αυτό τον τρόπο τους κόκκους σε ένα συμπαγές υλικό (Σχήμα 2.1). Η ποσότητα του συνδετικού υλικού που πληρώνει τα διάκενα μεταξύ των κόκκων επιδρά καθοριστικά στις ιδιότητες του νωπού και σκληρυμένου σκυροδέματος. Για το λόγο αυτό η ποσότητα του συνδετικού υλικού πρέπει να είναι τουλάχιστον ίση με τα μεταξύ των κόκκων κενά. Επειδή το συνδετικό υλικό είναι λιγότερο ανθεκτικό από το πέτρωμα των αδρανών, όσο λιγότερα είναι τα κενά που γεμίζει το συνδετικό υλικό τόσο μεγαλώνει η αντοχή και η πυκνότητα του τελικού σκληρυμένου σκυροδέματος (Fennis and Walraven, 2012).

Σύμφωνα με τα παραπάνω, η επίτευξη της κατάλληλης κοκκομετρικής διαβάθμισης με στόχο να πληρωθούν αποτελεσματικά τα κενά μεταξύ των κόκκων μπορεί να αυξήσει σημαντικά τις αντοχές και να μειώσει την απαίτηση του μίγματος σε νερό. Για το σκοπό αυτό, είναι κρίσιμο να επιτευχθεί η μεγαλύτερη δυνατή «σωματιδιακή πλήρωση», άρα και η υψηλότερη πυκνότητα στοίβαξης του μίγματος. Όταν το κριτήριο σχεδιασμού δεν είναι η μεγιστοποίηση των μηχανικών αντοχών, αλλά απαιτείται μεγαλύτερη εργασιμότητα, τότε η υψηλότερη πυκνότητα στοίβαξης, δεν συνεπάγεται απαραίτητα και την βέλτιστη πυκνότητα στοίβαξης ενός μίγματος (Kumar and Santhaman, 2003).

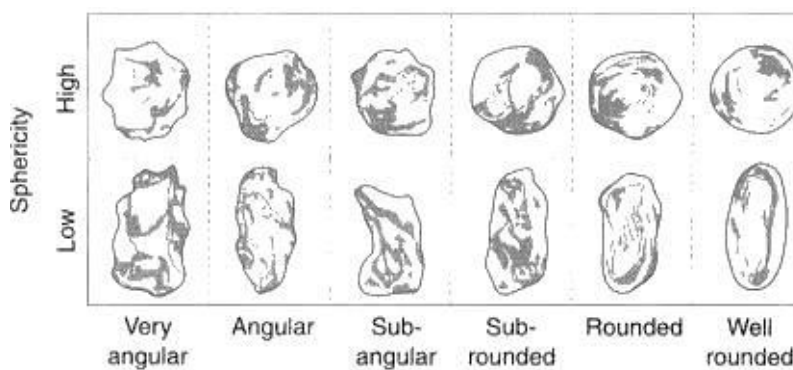
Εκτός από το μέγεθος των κόκκων, το σχήμα και η μορφή τους επηρεάζουν εξίσου τις ιδιότητες του σκυροδέματος (Σχήμα 2.2). Ειδικότερα, οι σφαιρικοί κόκκοι μειώνουν την εσωτερική τριβή και βελτιώνουν την εργασιμότητα του μίγματος. Όσο το σχήμα των κόκκων απομακρύνεται από το σφαιρικό, αυξάνεται η εσωτερική τριβή και μειώνεται η εργασιμότητα και η ρεολογική ικανότητα του μίγματος. Επιπλέον, βελτιώνεται η μηχανική αντοχή του

σκυροδέματος, καθώς αυξάνεται η στήριξη μεταξύ των κόκκων και η επιφάνεια επαφής τους με το κονίαμα (Ghasemi, 2017).

Η αύξηση του ποσοστού των λεπτόκοκκων αδρανών στο μίγμα μπορεί να μειώσει την εσωτερική τριβή και να βελτιώσει τη ρεολογική συμπεριφορά του σκυροδέματος (Husken and Brouwers, 2008). Ειδικότερα, η προσθήκη λεπτόκοκκων αδρανών στο μίγμα, καθορίζει την κινητικότητα των χονδρόκοκκων αδρανών και βελτιώνει την εργασιμότητα και την συνοχή του νωπού σκυροδέματος. Η προσθήκη όμως λεπτότερων κλασμάτων αυξάνει την ειδική επιφάνεια των αδρανών, με συνέπεια την αύξηση των απαιτήσεων του μίγματος σε νερό. Η αύξηση αυτή μπορεί να αντισταθμιστεί με τη χρήση κατάλληλων υπερευστοποιητών (Kwan et al., 2014).



Σχήμα 2.1 Σταδιακή αύξηση της πυκνότητας στοίβαξης ενός τυπικού συστήματος κόκκων αδρανών (Kumar and Santhaman, 2003).



Σχήμα 2.2 Μορφολογία κόκκων αδρανών (Araujo et al., 2017).

Αρκετοί ερευνητές εργάστηκαν σε θεωρητικό και πειραματικό επίπεδο με στόχο την ανάπτυξη μεθόδων για τον προσδιορισμό της βέλτιστης πυκνότητας στοίβαξης των κοκκωδών υλικών ενός μίγματος (Fuller and Thomson, 1907; Furnas, 1929; Andreassen and Andersen, 1930; Stovall et al., 1986; Funk and Dinger, 1994; Stroeven and Stroeven, 1999; Kolonko et al., 2008).

Ειδικότερα τις τελευταίες δεκαετίες, με την εισαγωγή νέων τύπων σκυροδέματος όπως το σκυρόδεμα υψηλής επιτελεστικότητας, το αυτοσυμπυκνούμενο σκυρόδεμα, κ.ά., το θέμα του καθορισμού της βέλτιστης πυκνότητας στοίβαξης των κόκκων απέκτησε αυξημένο ενδιαφέρον, όπως φαίνεται και από ένα μεγάλο αριθμό σχετικών επιστημονικών δημοσιεύσεων (De Larrard, 1999; Fu and Deikelbab, 2003; Kumar and Santhaman, 2003; Brouwers and Radix, 2005; Vogt and Lagerblad, 2006; Wong and Kwan, 2008; Fennis et al., 2013).

Οι μέθοδοι που έχουν προταθεί για τον προσδιορισμό της βέλτιστης κατανομής των κόκκων ενός μίγματος διακρίνονται σε τρεις κατηγορίες. Στην πρώτη κατηγορία ανήκουν οι μέθοδοι που βασίζονται στη θεώρηση της συνεχούς μεταβολής του μεγέθους των κόκκων εντός ενός συγκεκριμένου εύρους και η βέλτιστη κοκκομετρική διαβάθμιση δίνεται σε μορφή μιας συνεχούς καμπύλης που περιγράφεται από μια εξίσωση (continuum models), συνήθως εμπειρική. Στη δεύτερη κατηγορία ανήκουν τα αναλυτικά μοντέλα για τον υπολογισμό της βέλτιστης στοίβαξης των κόκκων ενός μίγματος, θεωρώντας ότι οι κόκκοι μπορούν να λαμβάνουν συγκεκριμένα διακριτά μεγέθη (discrete models) και στην τρίτη κατηγορία ανήκουν τα υπολογιστικά μοντέλα διακριτών στοιχείων DEM (Discrete Element Models).

2.1.1 Συνεχή μοντέλα κοκκομετρικής διαβάθμισης για το σχεδιασμό μιγμάτων

Η πιο γνωστή καμπύλη βελτιστοποίησης της πυκνότητας στοίβαξης των κόκκων ενός μίγματος είναι η καμπύλη Fuller (Fuller and Thompson, 1907), η οποία χρησιμοποιείται μέχρι σήμερα στο σχεδιασμό συνθέσεων, και περιγράφεται από την εξίσωση (2.1).

$$P(d) = \left(\frac{d}{D}\right)^{0.5} \times 100 \quad (2.1)$$

όπου,

P : το αθροιστικό ποσοστό του υλικού με διάμετρο μικρότερη από d και

D : το μέγιστο μέγεθος κόκκου στο μίγμα.

Οι Andreasen and Andersen, 1930 προσπάθησαν να βελτιώσουν την καμπύλη Fuller και πρότειναν τη χρήση ενός συντελεστή κατανομής του μεγέθους των κόκκων q , ως εκθέτη στην εξίσωση (2.1), αντί της τιμής 0.5. Ο συντελεστής q προσδιορίζεται πειραματικά, σχετίζεται άμεσα με τη ρεολογία του μίγματος και λαμβάνει συνήθως τιμές από 0.20 έως 0.37. Όταν το κυρίαρχο κριτήριο σχεδιασμού ενός μίγματος είναι η αυξημένη ρεολογική ικανότητα, τότε απαιτείται αραιότερη πυκνότητα στοίβαξης και λαμβάνεται τιμή q μικρότερη από 0.23. Αντίθετα, όταν επιζητείται η μεγιστοποίηση των μηχανικών αντοχών του σκληρυμένου τελικού προϊόντος, η κοκκομετρική κατανομή των αδρανών που χρησιμοποιούνται θα πρέπει να οδηγεί στην υψηλότερη πυκνότητα στοίβαξης και η τιμή q να είναι μεγαλύτερη από 0.32 (Kumar and Santhanam, 2003).

Η καμπύλη Andreasen που προέκυψε με την εισαγωγή του συντελεστή q περιγράφεται από την εξίσωση (2.2).

$$P(d) = \left(\frac{d}{D}\right)^q \times 100 \quad (2.2)$$

όπου,

P : το αθροιστικό ποσοστό του υλικού με διάμετρο μικρότερη από d ,

D : το μέγιστο μέγεθος κόκκου στο μίγμα και

q : ο συντελεστής κατανομής του μεγέθους των κόκκων.

Οι Funk and Dinger, 1994 τροποποίησαν την εξίσωση Andreasen (2.2) και όρισαν ένα ελάχιστο μέγεθος κόκκου d_o , το οποίο θα πρέπει να λαμβάνεται υπόψη για τον προσδιορισμό της βέλτιστης κοκκομετρικής κατανομής, σε αντίθεση με την καμπύλη Fuller σύμφωνα με την οποία λαμβάνεται υπόψη μόνο το μέγιστο μέγεθος κόκκου D .

Με βάση τα παραπάνω προέκυψε η τροποποιημένη εξίσωση Andreasen (2.3):

$$P(d) = \frac{(d^q - d_o^q)}{(D^q - d_o^q)} \times 100 \quad (2.3)$$

όπου,

P : το αθροιστικό ποσοστό του υλικού με διάμετρο μικρότερη από d ,

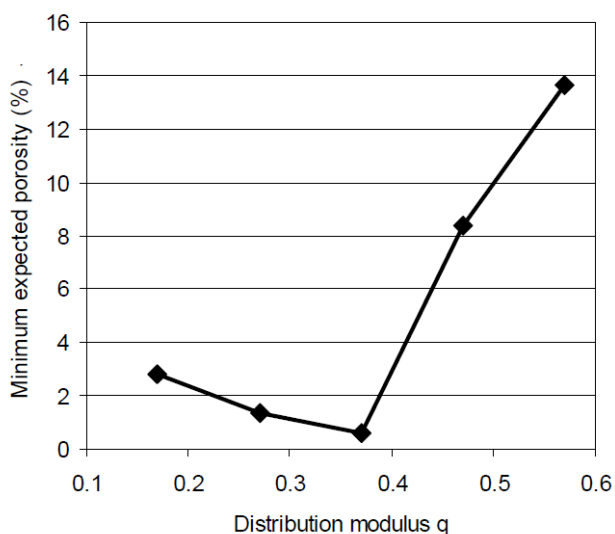
D : το μέγιστο μέγεθος κόκκου στο μίγμα,

d_o : το ελάχιστο μέγεθος κόκκου στο μίγμα και

q : ο συντελεστής κατανομής του μεγέθους των κόκκων.

Το Σχήμα 2.3 απεικονίζει την επίδραση του συντελεστή κατανομής του μεγέθους των κόκκων q για το τροποποιημένο μοντέλο Andreassen στο ελάχιστο αναμενόμενο πορώδες του μίγματος (Vogt, 2010). Η βέλτιστη στοίβαξη, που δίνει το μικρότερο πορώδες, αντιστοιχεί στην τιμή $q=0.37$. Για τιμές του q μεγαλύτερες του 0.37 το πορώδες αυξάνει απότομα, ενώ αντίθετα για τιμές μικρότερες η αύξηση του πορώδους είναι σημαντικά μικρότερη. Η μεταβολή αυτή του αναμενόμενου ελάχιστου πορώδους του μίγματος σε σχέση με το q αιτιολογεί στην πράξη την επιλογή τιμών q από 0.20 έως 0.37.

Ουσιαστικά, η τιμή του συντελεστή q , αποτελεί ένδειξη για την ποσότητα του λεπτομερούς κλάσματος που θα μπορούσε να χρησιμοποιηθεί στο μίγμα. Η αύξηση του συντελεστή q υποδηλώνει την αύξηση των χονδρόκοκκων υλικών στο μίγμα, ενώ αντίθετα η μείωσή του δηλώνει την υψηλότερη περιεκτικότητα του μίγματος σε λεπτομερή υλικά (Kumar and Santhanam, 2003).



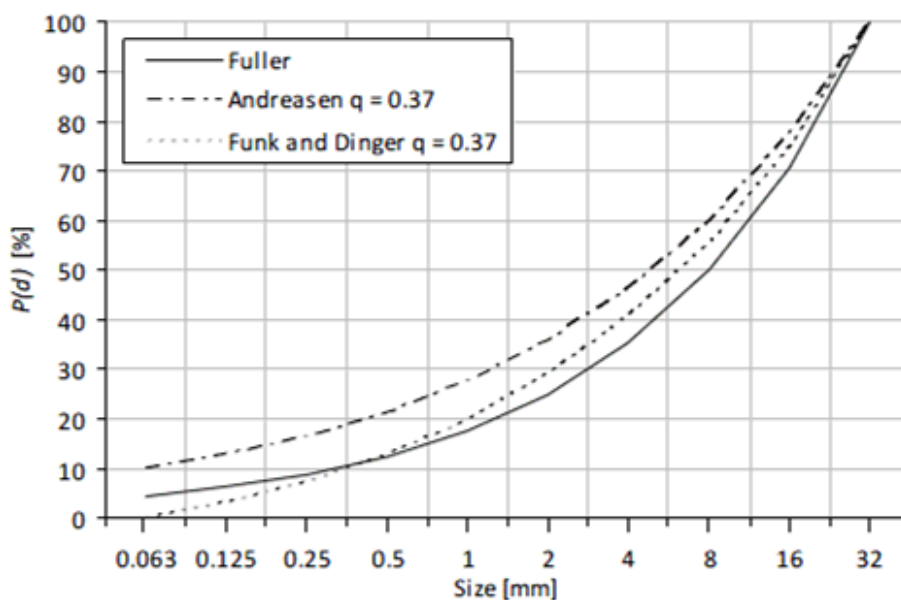
Σχήμα 2.3 Επίδραση του συντελεστή του μεγέθους των κόκκων q για το τροποποιημένο μοντέλο Andreassen ($D=32\text{ mm}$, $d_o=0.17\text{ }\mu\text{m}$) στο ελάχιστο αναμενόμενο πορώδες του μίγματος (Vogt, 2010).

Στο Σχήμα 2.4 παρουσιάζονται οι καμπύλες βέλτιστης κοκκομετρικής διαβάθμισης που προκύπτουν από τις εξισώσεις (2.1), (2.2) και (2.3) για μέγιστο μέγεθος κόκκου τα 32 mm και ελάχιστο μέγεθος κόκκου τα 63 μm . Για τις (2.2) και (2.3) ο συντελεστής $q=0.37$ αντιστοιχεί στην υψηλότερη πυκνότητα στοίβαξης (Fennis and Walraven, 2012).

Από το Σχήμα 2.4 παρατηρείται ότι, η καμπύλη Fuller οδηγεί σε μίγματα με μεγαλύτερο μέσο μέγεθος κόκκου και χαμηλότερη πυκνότητα στοίβαξης, σε σχέση με τις καμπύλες που

προκύπτουν με βάση την εξίσωση Andreasen (2.2) και την τροποποιημένη εξίσωση Andreasen (2.3).

Επιπλέον, φαίνεται ότι η καμπύλη που προκύπτει από την τροποποιημένη εξίσωση Andreasen (2.3) με συντελεστή $q=0.37$ αντιστοιχεί στην υψηλότερη πυκνότητα στοίβαξης, αφού περιγράφει μια συνεχή και πιο ομοιόμορφη κοκκομετρική διαβάθμιση.



Σχήμα 2.4 Βέλτιστες κοκκομετρικές κατανομές με βάση τις εξισώσεις (2.1), (2.2) και (2.3) για μέγιστο μέγεθος κόκκου 32 mm και ελάχιστο μέγεθος κόκκου 63 μm (Fennis and Walraven, 2012).

Ο σχεδιασμός μιας σύνθεσης σκυροδέματος και η προσαρμογή της κοκκομετρικής του κατανομής σε μια θεωρητική καμπύλη βέλτιστης κοκκομετρικής διαβάθμισης, είναι μια σχετικά απλή διαδικασία που απαιτεί την εισαγωγή περιορισμένου αριθμού παραμέτρων, όπως την τιμή του συντελεστή q και την κοκκομετρική κατανομή των υλικών του μίγματος. Ωστόσο, στη διαδικασία αυτή δεν λαμβάνεται υπόψη η μορφολογία των κόκκων, η οποία επηρεάζει σε μεγάλο βαθμό την πυκνότητα στοίβαξης ενός μίγματος. Για το λόγο αυτό πολλοί ερευνητές χρησιμοποίησαν το τροποποιημένο μοντέλο Andreasen για τον προσδιορισμό της βέλτιστης πυκνότητας στοίβαξης μιγμάτων σκυροδέματος προσαρμόζοντας όμως την τιμή του συντελεστή q με βάση τα πειραματικά τους αποτελέσματα ή/και την επιδιωκόμενη ρευστότητα του μίγματος (Kumar and Santhanam, 2003; Brouwers and Radix, 2005; Vogt and Lagerblad, 2006; Garas and Kurtis, 2008).

2.1.2 Μοντέλα στοίβαξης κόκκων διακριτών μεγεθών

Τα μοντέλα στοίβαξης κόκκων διακριτών μεγεθών χρησιμοποιούνται για τον υπολογισμό της θεωρητικής πυκνότητας στοίβαξης ενός μίγματος. Ο υπολογισμός αυτός γίνεται με τη χρήση μαθηματικών εξισώσεων, οι οποίες βασίζονται στη θεώρηση της ύπαρξης συγκεκριμένου αριθμού μεγεθών κόκκων στο μίγμα.

Από τα πλέον γνωστά και ευρέως χρησιμοποιούμενα μοντέλα είναι τα δυαδικά (binary), στα οποία θεωρείται ότι το μίγμα αποτελείται από δυο μεγέθη κόκκων, τους κόκκους μεγάλου και τους κόκκους μικρού μεγέθους. Αναπτύχθηκαν από τον Furnas, 1929, ο οποίος βασίστηκε στην παραδοχή ότι οι μικρότεροι κόκκοι συμπληρώνουν τα ενδιάμεσα κενά μεταξύ των μεγαλύτερων κόκκων, δεν αλληλεπιδρούν μεταξύ τους και διατηρούν τη μορφολογία τους κατά τη στοίβαξη.

Η πυκνότητα στοίβαξης ενός τέτοιου μίγματος δίνεται σύμφωνα με το μοντέλο Furnas από τις σχέσεις (2.4) και (2.5).

$$\alpha_t = \frac{a_1}{1-r_2} = \frac{a_1}{r_1} \quad \text{όταν στο μίγμα επικρατούν οι μεγαλύτεροι κόκκοι} \quad (2.4)$$

$$\alpha_t = \frac{1}{r_1 + (r_2^2/a_2)} \quad \text{όταν στο μίγμα επικρατούν οι μικρότεροι κόκκοι} \quad (2.5)$$

όπου,

α_t : η πυκνότητα στοίβαξης του μίγματος,

α_1 : η πυκνότητα στοίβαξης των μεγαλύτερων κόκκων,

α_2 : η πυκνότητα στοίβαξης των μικρότερων κόκκων,

r_1 : το ογκομετρικό κλάσμα των μεγαλύτερων κόκκων και

r_2 : το ογκομετρικό κλάσμα των μικρότερων κόκκων.

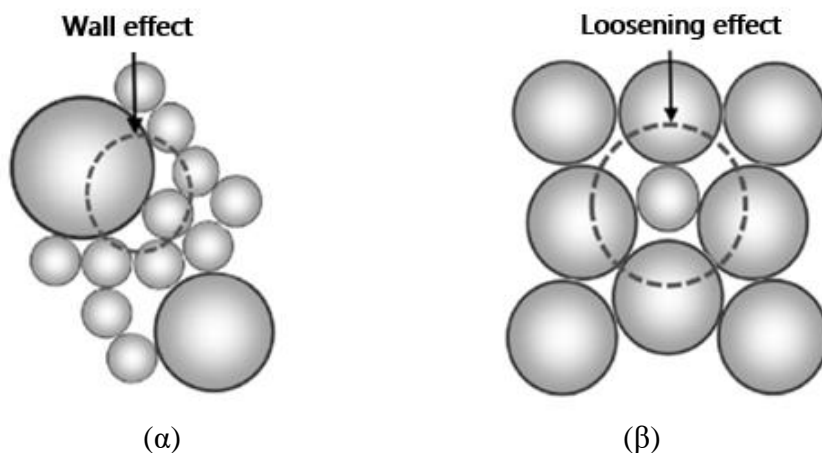
Ισχύει: $r_1 + r_2 = 1$.

Στην πραγματικότητα, οι κόκκοι ενός μίγματος αλληλεπιδρούν μεταξύ τους και μπορεί να διατάσσονται με τέτοιο τρόπο ώστε να μειώνεται σημαντικά η πυκνότητας στοίβαξης. Παραδείγματα τέτοιων αλληλεπιδράσεων είναι η επίδραση των τοιχωμάτων (wall effect) και η χαλάρωση της δομής (loosening effect) μεταξύ των κόκκων (Σχήμα 2.5).

Η επίδραση των τοιχωμάτων (wall effect) συμβαίνει όταν οι κόκκοι μικρότερου μεγέθους παρεμβάλλονται μεταξύ των κόκκων μεγαλύτερου μεγέθους με τέτοιο τρόπο ώστε το κενό μεταξύ τους να μην μπορεί να πληρωθεί (Σχήμα 2.5α). Αντίθετα, η χαλάρωση της δομής (loosening effect) συμβαίνει όταν οι μικρότεροι κόκκοι δεν μπορούν να χωρέσουν στα

ενδιάμεσα κενά των μεγαλύτερων κόκκων, με αποτέλεσμα να μειώνεται η πυκνότητα στοίβαξης (Σχήμα 2.5β).

Τις αλληλεπιδράσεις αυτές περιέγραψαν οι Schwanda, 1966, Aïm and Le Goff, 1967, Stovall et al., 1986 και De Larrard, 1999, εισάγοντας έτσι την έννοια της γεωμετρικής αλληλεπίδρασης (διάταξης) των κόκκων στο αρχικό μοντέλο του Furnas, 1929.



Σχήμα 2.5 (α) Επίδραση τοιχωμάτων (wall effect), και (β) αποδιοργάνωση της δομής (loosening effect) των κόκκων ενός μίγματος λόγω εισόδου κόκκου του μικρότερου μεγέθους (Mehdipour and Khayat, 2018).

Το δυαδικό μοντέλο στοίβαξης κόκκων του Furnas επεκτάθηκε από τους Toufar, Born και Klose, 1976 σε τριαδικό (ternary) με θεώρηση τριών μεγεθών κόκκων στο μίγμα, ενώ ο De Larrard, 1999 πρότεινε ένα πολυτροπικό (multimodal) μοντέλο, θεωρώντας πολλά διαφορετικά μεγέθη κόκκων στο μίγμα. Τα παραπάνω μοντέλα έχουν χρησιμοποιηθεί ως έχει ή με τροποποιήσεις για τον υπολογισμό της βέλτιστης σύνθεσης ενός μίγματος λαμβάνοντας υπόψη την κοκκομετρική κατανομή και την πυκνότητα στοίβαξης όλων των επιμέρους υλικών που χρησιμοποιούνται στο μίγμα. Οι τροποποιήσεις των μοντέλων αυτών προτάθηκαν για να αντιμετωπίσουν κυρίως το πρόβλημα των γεωμετρικών αλληλεπιδράσεων μεταξύ των κόκκων (Fennis and Walraven, 2012).

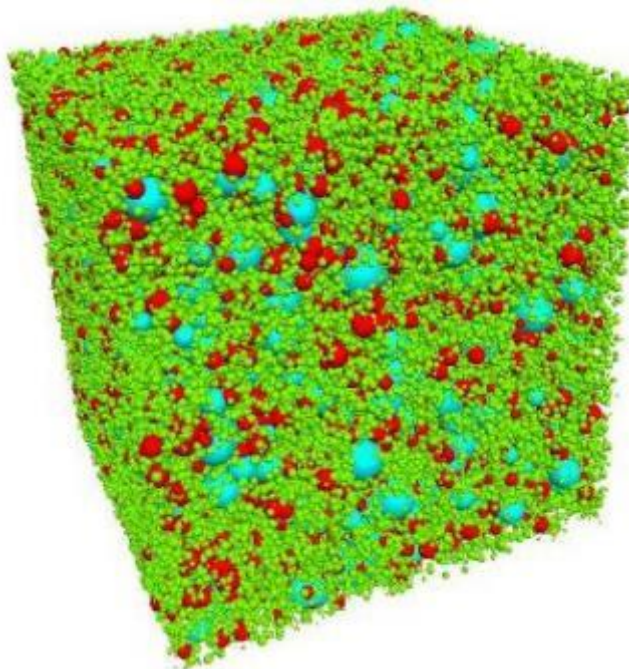
2.1.3 Μοντέλα διακριτών στοιχείων (DEM)

Τα μοντέλα διακριτών στοιχείων αποτελούν υπολογιστικά μοντέλα που μπορούν να χρησιμοποιηθούν για τη δημιουργία της «εικονικής» δομής ενός συστήματος κόκκων με βάση την κοκκομετρική τους κατανομή.

Τα πρώτα μοντέλα διακριτών στοιχείων που αναπτύχθηκαν, αφορούσαν στατικές προσομοιώσεις, στις οποίες οι κόκκοι τοποθετούνται τυχαία σ' έναν καθορισμένο χώρο, χωρίς τη δυνατότητα να μετακινηθούν. Το αποτέλεσμα είναι ένας τρισδιάστατος χώρος ο οποίος πληρώνεται από κόκκους διαφορετικών μεγεθών, οι οποίοι συνήθως δεν έρχονται σε επαφή μεταξύ τους (Zheng and Stroeven, 1999).

Με την αύξηση της υπολογιστικής ισχύος, αναπτύχθηκαν δυναμικά μοντέλα προσομοίωσης σύμφωνα με τα οποία οι κόκκοι είναι δυνατό να μετακινούνται και να αλληλεπιδρούν, αναπροσαρμόζοντας ταυτόχρονα το μέγεθος του χώρου που αυτοί διατάσσονται (Fu και Dekelbab, 2003). Το αποτέλεσμα μιας τέτοιας προσομοίωσης είναι μια «εικονική» δομή, για την οποία το μέγεθος και η θέση όλων των κόκκων είναι γνωστά. Παράδειγμα μια τέτοιας προσομοίωσης φαίνεται στο Σχήμα 2.6, στο οποίο παρουσιάζεται η «εικονική» δομή των αδρανών ενός κύβου σκυροδέματος ακμής 150 mm. Κάθε χρώμα αντιστοιχεί σε διαφορετικό κλάσμα μεγέθους κόκκου (πράσινο: 0/4 mm, κόκκινο: 4/8 mm και γαλάζιο: 8/16 mm), (Gyurkó and Nemes, 2018).

Η προκύπτουσα προσομοίωση παρέχει πληροφορίες που μπορούν να χρησιμοποιηθούν για τον προσδιορισμό της βέλτιστης πυκνότητας στοίβαξης των κόκκων, οι διεπιφάνειες μεταξύ των κόκκων, στη συμπεριφορά του συστήματος σε επιβαλλόμενα φορτία, κλπ. (Stroeven and Stroeven, 1999; Kolonko et al., 2008). Για την προσομοίωση αυτή απαιτείται ο υπολογισμός μιας σειράς παραμέτρων για κάθε κόκκο του μίγματος. Το γεγονός αυτό αποτελεί το μεγαλύτερο μειονέκτημα των μοντέλων διακριτών στοιχείων, καθώς τα καθιστά εξαιρετικά χρονοβόρα και απαιτητικά σε υπολογιστική ισχύ. Ειδικότερα, για ευρείες κατανομές μεγέθους κόκκων, ο απαιτούμενος χρόνος υπολογισμών αυξάνεται σημαντικά, λόγω του υψηλού ποσοστού κόκκων μικρού μεγέθους στο μίγμα (Fennis and Walraven, 2012).



Σχήμα 2.6 «Εικονική» δομή των αδρανών ενός κύβου σκυροδέματος ακμής 150 mm. Κάθε χρώμα αντιστοιχεί σε διαφορετικό κλάσμα μεγέθους κόκκων (πράσινο: 0/4 mm, κόκκινο: 4/8 mm, γαλάζιο: 8/16 mm), (Gyurkó and Nemes, 2018).

2.2 Μεθοδολογία σύνθεσης μιγμάτων κυψελωτού μικροσκυροδέματος

Ο καθορισμός της σύνθεσης μιγμάτων κυψελωτού μικροσκυροδέματος με κύριο αδρανές υλικό τη λατομική παιπάλη (εξαιρετικά λεπτομερές υλικό) δεν μπορεί να βασιστεί στις υπάρχουσες μεθοδολογίες σύνθεσης μιγμάτων για σκυροδέματα και τσιμεντοκονιάματα, λόγω της πολύ λεπτόκοκκης, αλλά και παραπλήσιας κοκκομετρικής διαβάθμισης των αδρανών και της συνδετικής κονίας.

Από τα μοντέλα σχεδιασμού μιγμάτων που αναφέρθηκαν παραπάνω, το πλέον κατάλληλο για σχεδιασμό μιγμάτων που αποτελούνται από πολύ λεπτόκοκκα υλικά θεωρείται το τροποποιημένο μοντέλο Andreasen (Funk and Dinger, 1994). Λόγω των παραδοχών και των απλοποιήσεων που εισάγονται στο μοντέλο Andreasen (δε λαμβάνεται υπόψη η μορφολογία των κόκκων, η επίδραση των χημικών προσμίκτων, κ.ά.), οι εκτιμήσεις του είναι προσεγγιστικές και για τον λόγο αυτό χρησιμοποιήθηκε για τον υπολογισμό ενός ενδεικτικού εύρους των αναλογιών των συστατικών των μιγμάτων (αρχικό στάδιο καθορισμού των συνθέσεων). Στη συνέχεια, ο ακριβής καθορισμός της βέλτιστης σύστασης του μίγματος έγινε με τη χρήση παραγοντικού σχεδιασμού τριών επιπέδων σε συνδυασμό με τη μεθοδολογία των επιφανειών απόκρισης

(response surface methodology). Το εύρος των αναλογιών των συστατικών των μιγμάτων που προσδιορίστηκε στην αρχική φάση χρησιμοποιήθηκε για την επιλογή των επιπέδων πειραματισμού στον παραγοντικό σχεδιασμό. Για την αποδοτικότερη λειτουργία της πειραματικής διαδικασίας έγινε χρήση του κλασματικού παραγοντικού σχεδιασμού κατά Box-Behnken. Τα πειραματικά αυτά σχέδια απαιτούν τρία επίπεδα μεταβολής για κάθε παράγοντα και χρησιμοποιούνται ευρέως για την ανάπτυξη μοντέλων δεύτερης τάξης όταν γίνεται χρήση των επιφανειών απόκρισης για τη βελτιστοποίηση (Myers, 1999; Myers and Montgomery, 2002).

2.3 Παραγοντικός σχεδιασμός

Ο παραγοντικός σχεδιασμός πειραμάτων είναι η οργανωμένη και συστηματοποιημένη σχεδίαση, εκτέλεση και ανάλυση μιας σειράς πειραμάτων, με στόχο τη διερεύνηση σχέσεων που διέπουν τις παραμέτρους σχεδιασμού και τις αποκρίσεις ενός συστήματος. Με βάση τις σχέσεις αυτές, είναι δυνατό στη συνέχεια να γίνει η βέλτιστη επιλογή των τιμών των ελεγχόμενων παραγόντων μιας διαδικασίας (παράμετροι σχεδιασμού), έτσι ώστε το αποτέλεσμα της διαδικασίας (μεταβλητές απόκρισης) να προσεγγίζει όσο περισσότερο γίνεται τις επιθυμητές τιμές. Τα πειράματα λαμβάνουν χώρα σταδιακά και με συγκεκριμένες κατευθύνσεις, με συνέπεια να μη γίνεται σπατάλη χρόνου και κόπου σε περιοχές που δεν αναμένονται ικανοποιητικά αποτελέσματα (Box and Draper, 1987).

Ο πιο απλός τύπος παραγοντικού σχεδιασμού είναι εκείνος που εξετάζει την επίδραση ενός μόνο ελεγχόμενου παράγοντα σε μια συγκεκριμένη μεταβλητή απόκρισης. Ο παράγοντας αυτός μπορεί να είναι μια παράμετρος μιας παραγωγικής διαδικασίας και η μεταβλητή απόκρισης μπορεί να είναι το χαρακτηριστικό ποιότητας του παραγόμενου προϊόντος του οποίου οι τιμές ενδιαφέρουν τον μελετητή.

Στις περισσότερες όμως πρακτικές εφαρμογές η μεταβολή των τιμών μιας τυχαίας μεταβλητής, η οποία εκφράζει το χαρακτηριστικό ποιότητας που ενδιαφέρει, εξαρτάται από δύο ή περισσότερους παράγοντες, οι οποίοι γενικά αλληλεπιδρούν. Κύρια επίδραση ενός παράγοντα σε μια τυχαία μεταβλητή Y λέγεται η μεταβολή της τυχαίας μεταβλητής που οφείλεται σε αλλαγή της τιμής του παράγοντα, ενώ αλληλεπίδραση μεταξύ παραγόντων υπάρχει όταν η μεταβολή της Y μεταξύ δύο τιμών ενός παράγοντα εξαρτάται από τα επίπεδα τιμών των άλλων παραγόντων (Ταγαράς, 2001).

Προκειμένου να εξεταστούν όχι μόνο οι κύριες επιδράσεις (όπως γίνεται με τον παραδοσιακό τρόπο διεξαγωγής πειραμάτων), αλλά και οι αλληλεπιδράσεις, τα επίπεδα τιμών των διαφόρων παραγόντων είναι αναγκαίο να μεταβάλλονται ταυτόχρονα. Τα πειράματα που σχεδιάζονται και εκτελούνται με αυτόν τον τρόπο ονομάζονται παραγοντικά πειράματα. Οι απλούστεροι τύποι παραγοντικών σχεδιασμών είναι αυτοί με δύο μόνο επίπεδα γνωστοί και ως 2^k παραγοντικοί σχεδιασμοί (όπου k =αριθμός παραγόντων). Τα επίπεδα των παραγόντων μπορούν χάριν ευκολίας να ονομαστούν χαμηλό και υψηλό επίπεδο και συμβολίζονται με -1 και $+1$ αντίστοιχα. Ο Πίνακας 2.1 παρουσιάζει ένα παράδειγμα παραγοντικού σχεδιασμού της μορφής 2^2 , με παράγοντες A, B και αλληλεπίδραση AB. Τα πρόσημα στη στήλη της αλληλεπίδρασης AB προκύπτουν ως γινόμενα των πρόσημων των στηλών A και B και δεν έχουν κάποιο φυσικό νόημα όσον αφορά στο σχεδιασμό και την εκτέλεση του πειράματος αλλά αξιοποιούνται στους υπολογισμούς.

Πίνακας 2.1 Παραγοντικός σχεδιασμός 2 επιπέδων.

Συνδυασμός	A	B	AB
1	-1	-1	-1
2	+1	-1	-1
3	-1	+1	-1
4	+1	+1	+1

Η επίδραση ενός παράγοντα x_i σε μια μεταβλητή απόκρισης y ορίζεται ως η μεταβολή της μεταβλητής απόκρισης λόγω της αλλαγής επιπέδου του παράγοντα. Αυτό συνήθως καλείται κύρια επίδραση (main effect) επειδή αναφέρεται στους παράγοντες που είναι πρωταρχικής σημασίας στο πείραμα. Σε ορισμένα πειράματα η διαφορά στην απόκριση μεταξύ των επιπέδων ενός παράγοντα δεν είναι η ίδια σε όλα τα επίπεδα των άλλων παραγόντων. Σε αυτή την περίπτωση λέμε ότι υπάρχει αλληλεπίδραση (interaction) μεταξύ των παραγόντων. Τα παραγοντικά σχέδια 2^k είναι κατάλληλα για την εκτίμηση των κύριων επιδράσεων και των αλληλοεπιδράσεων χαμηλής τάξης και χρησιμοποιούνται για την κατασκευή πολυωνυμικών μοντέλων παλινδρόμησης 1^{ης} τάξης. Για τη μελέτη της μη γραμμικής επίδρασης των παραγόντων σχεδιασμού στις μεταβλητές απόκρισης χρησιμοποιούνται παραγοντικοί σχεδιασμοί στους οποίους οι παράγοντες μεταβάλλονται σε τρία επίπεδα, γνωστά ως παραγοντικά σχέδια 3^k . Τα παραγοντικά αυτά σχέδια μπορούν να υπολογίσουν και τις μη γραμμικές επιδράσεις των παραγόντων σχεδιασμού στις μεταβλητές απόκρισης καθώς και τις

αλληλεπιδράσεις ανώτερης τάξης. Χρησιμοποιούνται για την κατασκευή πολυωνυμικών μοντέλων παλινδρόμησης 2^{ης} τάξης και την εύρεση των βέλτιστου συνδυασμού των παραγόντων σχεδιασμού.

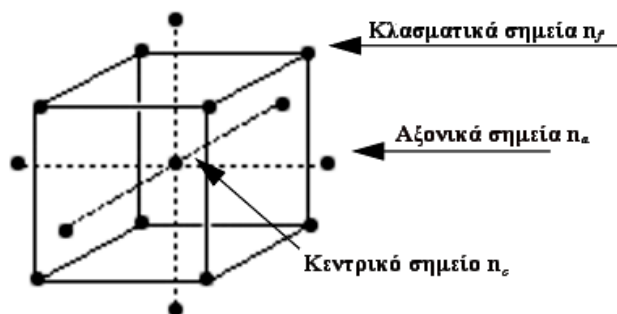
Όταν οι παράγοντες είναι πολλοί και τα επίπεδα τιμών κάθε παράγοντα είναι επίσης πολλά, ο αριθμός των δυνατών συνδυασμών γίνεται απαγορευτικά μεγάλος από οικονομική άποψη. Για παράδειγμα ένας πλήρης πειραματικός σχεδιασμός για τη μελέτη τριών παραγόντων που μεταβάλλονται σε τρία επίπεδα δίνει $3^3=27$ συνδυασμούς, ενώ αν ο αριθμός των παραγόντων αυξηθεί σε 4 δίνει $3^4=81$ συνδυασμούς. Στις περιπτώσεις αυτές χρησιμοποιούνται τα κλασματικά παραγοντικά πειράματα (fractional factorial experiments), που περιλαμβάνουν ένα τμήμα μόνο των συνδυασμών του πλήρους παραγοντικού σχεδίου. Με την επιλογή του κατάλληλου κλασματικού παραγοντικού σχεδίου είναι δυνατό να εκτιμηθούν όλες οι κύριες επιδράσεις των παραγόντων 1^{ης} και δεύτερης τάξης και ορισμένες αλληλεπιδράσεις χαμηλής συνήθως τάξης, αλλά όχι όλες οι δυνατές αλληλεπιδράσεις. Οι αλληλεπιδράσεις που δεν εξετάζονται άμεσα συγχωνεύονται με κύριες επιδράσεις ή αλληλεπιδράσεις χαμηλότερης ή και ίδιας τάξης, οι οποίες όμως εκτιμώνται μέσα από το πείραμα. Αυτό σημαίνει ότι η εκτίμηση των αλληλεπιδράσεων χαμηλής τάξης δεν είναι αμιγής, αλλά εμπεριέχει και κάποιες αλληλεπιδράσεις υψηλότερης τάξης, οι οποίες όμως θεωρούνται αμελητέες (Ταγαράς, 2001). Οι πλέον χρησιμοποιούμενοι κλασματικοί παραγοντικοί σχεδιασμοί για την επίλυση προβλημάτων βελτιστοποίησης των παραγόντων σχεδιασμού είναι ο κεντρικός σύνθετος σχεδιασμός (Central Composite Design ή CCD) και ο κλασματικός παραγοντικός σχεδιασμός κατά Box-Behnken (Box-Behnken Design).

Οι Box και Wilson (1951) εισήγαγαν τον κεντρικό σύνθετο σχεδιασμό ο οποίος περιέχει έναν πλήρη 2^k παραγοντικό σχεδιασμό (n_f κλασματικά σημεία), ένα αξονικό μέρος το οποίο αποτελείται από $2k$ αξονικά σημεία (n_a) διατεταγμένα έτσι ώστε δύο σημεία να επιλέγονται στον άξονα κάθε παράγοντα ελέγχου απόστασης a από το κέντρο του σχεδιασμού και n_c κεντρικά σημεία (Σχήμα 2.7).

Τα αξονικά σημεία αντιπροσωπεύουν ακραίες τιμές (χαμηλές και υψηλές) για κάθε παράγοντα στο σχεδιασμό. Αν η απόσταση από το κέντρο του χώρου σχεδιασμού σε ένα παραγοντικό σημείο είναι ± 1 μονάδα για κάθε παράγοντα, η απόσταση από το κέντρο του χώρου σχεδιασμού σε ένα αξονικό σημείο είναι a , με $|a| > 1$. Η ακριβής τιμή των a εξαρτάται από ορισμένες ιδιότητες που θέλουμε για τον σχεδιασμό και τον αριθμό των παραγόντων που

εμπλέκονται. Ομοίως, ο αριθμός των κεντρικών σημείων εξαρτάται από ορισμένες ιδιότητες που απαιτούνται για τον σχεδιασμό.

Η αναπαράσταση ενός κεντρικού σύνθετου σχεδιασμού έχει είτε κυβοειδή (για $\alpha=1$) είτε σφαιρική μορφή. Για παράδειγμα, για έναν 2^3 παραγοντικό σχεδιασμό, αν υποθέσουμε ότι ο συμβολισμός είναι ο συνήθης για τα επίπεδα των παραγόντων του 2^3 ($\pm 1, \pm 1, \pm 1$), τότε το κεντρικό σημείο n_c είναι το $(0,0,0)$ και τα αξονικά σημεία n_a είναι τα: $(\pm\alpha, 0, 0), (0, \pm\alpha, 0), (0, 0, \pm\alpha)$. Το μοντέλο που προκύπτει από τα 15 αυτά σημεία είναι ένας κεντρικός σύνθετος σχεδιασμός.



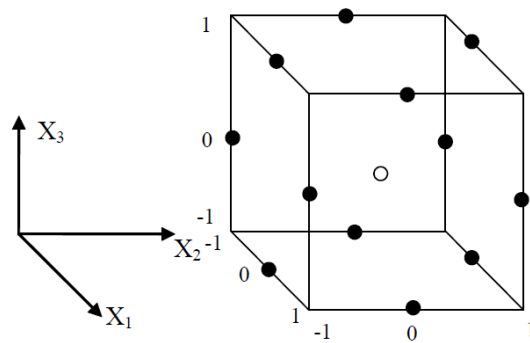
Σχήμα 2.7 Σχηματική απεικόνιση του κεντρικού σύνθετου σχεδιασμού.

Ο σχεδιασμός κατά Box-Behnken αναπτύχθηκε από τους Box και Behnken (1960) και χρησιμοποιεί τρία επίπεδα για κάθε παράγοντα. Οι συνδυασμοί βρίσκονται στα κέντρα των ακμών του χώρου πειραματισμού και στο κέντρο, δηλαδή είναι σφαιρικός. Για παράδειγμα, 3 παράγοντες σχεδιασμού X_1, X_2, X_3 που εξετάζονται σε 3 επίπεδα πειραματισμού, χαμηλό, μεσαίο και υψηλό επίπεδο $(-1, 0, +1)$ οδηγούν σε 12 συνδυασμούς, όπως φαίνεται στον Πίνακα 2.2 που είναι διατεταγμένοι στα μέσα των ακμών και στο κέντρο του χώρου πειραματισμού (Σχήμα 2.8), ενώ το κεντρικό σημείο αποτελεί τον 13^ο συνδυασμό.

Η χρήση του Box-Behnken σχεδιασμού είναι διαδεδομένη στη βιομηχανική έρευνα γιατί είναι ένας οικονομικός σχεδιασμός και απαιτεί μόνο τρία επίπεδα για κάθε παράγοντα και επιπλέον για μικρό αριθμός παραγόντων σχεδιασμού (έως 4) απαιτεί μικρότερο αριθμό πειραματισμών έναντι του CCD, όπως φαίνεται στον Πίνακα 2.3.

Πίνακας 2.2 Παραγοντικός σχεδιασμός Box-Behnken για τρεις παράγοντες.

Συνδυασμός	Παράγοντας		
	X_1	X_2	X_3
1	-1	-1	0
2	-1	+1	0
3	+1	-1	0
4	+1	+1	0
5	-1	0	-1
6	-1	0	+1
7	+1	0	-1
8	+1	0	+1
9	0	-1	-1
10	0	-1	+1
11	0	+1	-1
12	0	+1	+1
13	0	0	0



Σχήμα 2.8 Σχηματική απεικόνιση του παραγοντικού σχεδιασμού κατά Box-Behnken για τρεις παράγοντες.

Πίνακας 2.3 Αριθμός συνδυασμών που απαιτούνται στον κεντρικό σύνθετο σχεδιασμό (Central Composite Design), στον Box-Behnken και στον πλήρη παραγοντικό σχεδιασμό.

Αριθμός παραγόντων	Αριθμός συνδυασμών		
	CCD	Box-Behnken	Πλήρης παραγοντικός σχεδιασμός
3	20	15	27
4	31	27	81
5	52	46	243
6	90	54	729

2.4 Μεθοδολογία επιφανειών απόκρισης-Βελτιστοποίηση συνθέσεων

Η μεθοδολογία της επιφάνειας απόκρισης (Response Surface Methodology), για τη βέλτιστη επιλογή τιμών των ελεγχόμενων παραμέτρων μιας διαδικασίας, αποτελεί ένα συνδυασμό στατιστικών και μαθηματικών τεχνικών, που έχει αποδειχτεί αποτελεσματικός σε προβλήματα βελτιστοποίησης μιας μεταβλητής απόκρισης y , οι τιμές της οποίας επηρεάζονται από τις τιμές των παραγόντων σχεδιασμού x_1, x_2, \dots, x_k σύμφωνα με τη γενική σχέση $y=f(x_1, x_2, \dots, x_k)$. Η συνάρτηση f προσδιορίζεται συνήθως προσεγγιστικά με μοντέλα πολλαπλής παλινδρόμησης (συνήθως πολυωνυμικά μοντέλα 1^{ου} και 2^{ου} βαθμού). Για την βελτιστοποίηση της f χρησιμοποιούνται διάφορες τεχνικές μαθηματικού προγραμματισμού με συνηθέστερη τη μέθοδο της μέγιστης ανόδου εφόσον η f είναι παραγωγίσιμη σε όλο το πεδίο τιμών της, ή ευρετικοί αλγόριθμοι αν η συνάρτηση f δεν είναι παραγωγίσιμη.

Στην περίπτωση πολλών μεταβλητών απόκρισης, ο προσδιορισμός των βέλτιστων παραμέτρων ελέγχου, που μεγιστοποιούν ή ελαχιστοποιούν ταυτόχρονα όλες τις αποκρίσεις, είναι ένα πιο περίπλοκο πρόβλημα. Μια από τις πιο δημοφιλείς μεθόδους που χρησιμοποιείται στην βελτιστοποίηση των πολλαπλών αποκρίσεων είναι η μέθοδος που βασίζεται στη συνάρτηση της επιθυμητής τιμής (desirability function). Η μέθοδος βρίσκει τιμές των παραμέτρων ελέγχου που παρέχουν τις πιο «επιθυμητές» τιμές απόκρισης. Η βασική ιδέα της λειτουργίας της συνάρτησης της επιθυμητής τιμής είναι να μετασχηματίσει ένα πρόβλημα πολλαπλής απόκρισης, σε ένα απλό πρόβλημα απόκρισης (μονής απόκρισης) μέσω μαθηματικών μετασχηματισμών (Myers and Montgomery, 2002).

Συνεπώς, για την ταυτόχρονη βελτιστοποίηση περισσότερων μεταβλητών απόκρισης y_i κατασκευάζεται μια νέα μεταβλητή d που συνδυάζει όλες τις προς βελτιστοποίηση μεταβλητές

απόκρισης y_i λαμβάνοντας υπόψη την βαρύτητα κάθε μεταβλητής σχεδιασμού στο επιδιωκόμενο αποτέλεσμα. Για κάθε απόκριση y_i , μια συνάρτηση επιθυμητής τιμής $d_i(y_i)$ αποδίδει αριθμούς μεταξύ 0 και 1 στις πιθανές τιμές του y_i , με το $d_i(y_i)=0$ να αντιπροσωπεύει μια εντελώς ανεπιθύμητη τιμή του y_i και του $d_i(y_i)=1$, να αντιπροσωπεύει μια εντελώς επιθυμητή ή ιδανική τιμή απόκρισης.

Οι απαιτούμενοι μετασχηματισμοί των y_i σε d_i , ανάλογα με το επιδιωκόμενο αποτέλεσμα της βελτιστοποίησης (μεγιστοποίηση, ελαχιστοποίηση ή τιμή στόχος), δίνονται από τις παρακάτω σχέσεις (Harrington, 1965; Derringer and Suich, 1980):

Όταν επιζητείται μεγιστοποίηση της y_i :

$$d_i = \begin{cases} 0 & y_i < L \\ \left(\frac{y_i - L}{U - L} \right)^s & L \leq y_i \leq U \\ 1 & y_i > U \end{cases} \quad (2.6)$$

Όταν επιζητείται ελαχιστοποίηση της y_i :

$$d_i = \begin{cases} 1 & y_i < L \\ \left(\frac{U - y_i}{U - L} \right)^s & L \leq y_i \leq U \\ 0 & y_i > U \end{cases} \quad (2.7)$$

Όταν επιζητείται επίτευξη συγκεκριμένης τιμής T για την y_i :

$$d_i = \begin{cases} 0 & y_i < L \\ \left(\frac{y_i - L}{T - L} \right)^s & L \leq y_i \leq T \\ \left(\frac{y_i - U}{T - U} \right)^t & T \leq y_i \leq U \\ 0 & y_i > U \end{cases} \quad (2.8)$$

όπου L , U και T η ελάχιστη, η μέγιστη και η επιθυμητή τιμή στόχος της παραμέτρου απόκρισης y_i αντίστοιχα. Οι εκθέτες s και t στις σχέσεις (2.6) έως (2.8) καθορίζουν την μορφή της d_i και

αντικατοπτρίζουν την επίδραση της απόκλισης από την επιθυμητή τιμή, στον επιδιωκόμενο στόχο της βελτιστοποίησης. Για $s=1$ και $t=1$ η απόκλιση της y_i σχετίζεται γραμμικά με την d_i .

Η συνολική αντικειμενική συνάρτηση, που αναφέρεται ως συνολική συνάρτηση επιθυμητής τιμής D , ορίζεται ως ο γεωμετρικός μέσος των n επιμέρους d_i και δίνεται από τη σχέση (2.9). Επειδή κάθε μεταβλητή d_i βελτιστοποιείται όταν λαμβάνει την τιμή 1, είναι προφανές ότι και η D λαμβάνει τη βέλτιστη τιμή της για την ίδια τιμή (Γαλετάκης κ.ά., 2010).

$$D = \left(\prod_{i=1}^n d_i \right)^{\frac{1}{n}} \quad (2.9)$$

Αν θεωρηθεί ότι ορισμένες αποκρίσεις είναι πιο σημαντικές από άλλες, μπορεί να καθοριστεί ένας κατάλληλος συντελεστής βαρύτητας w_i για κάθε απόκριση d_i . Στην περίπτωση αυτή η συνολική συνάρτηση επιθυμητής τιμής D είναι ο σταθμισμένος γεωμετρικός μέσος και δίνεται από τη σχέση (2.10):

$$D = (d_1^{w_1} d_2^{w_2} \dots d_i^{w_i} \dots d_n^{w_n})^{1 / \sum_{i=1}^n w_i} \quad (2.10)$$

Όταν ο αριθμός των μεταβλητών απόκρισης είναι μικρός, αντί να χρησιμοποιηθεί η συνάρτηση της επιθυμητής τιμής, μπορούν να χρησιμοποιηθούν διαγράμματα που υπολογίζουν για κάθε μεταβλητή απόκρισης το βέλτιστο σημείο γραφικά (Galetakis et al., 2016).

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 3

3.1 Μέθοδοι και υλικά

Όπως προαναφέρθηκε στο Κεφάλαιο 1 οι πρώτες ύλες για την παραγωγή του κυψελωτού μικροσκυροδέματος υδροθερμικής κατεργασίας είναι η χαλαζιακή άμμος, η άσβεστος και το τσιμέντο, ενώ ο πιο συχνά χρησιμοποιούμενος διογκωτικός παράγοντας είναι η σκόνη αργιλίου.

Η χαλαζιακή άμμος για την παραγωγή της και ιδιαίτερα κατά τη φάση της λεπτομερούς λειοτρίβησης απαιτεί σημαντικά ποσά ενέργειας. Επίσης, η άσβεστος και το τσιμέντο απαιτούν μεγάλα ποσά ενέργειας για την παραγωγή τους και επιβαρύνουν ενεργειακά τη διαδικασία παραγωγής του κυψελωτού μικροσκυροδέματος. Επιπρόσθετα, για την παραγωγή τόσο της χαλαζιακής άμμου, όσο και του τσιμέντου και της ασβέστου χρησιμοποιούνται σημαντικές ποσότητες πρωτογενών ορυκτών υλικών. Η χρήση λατομικής παιπάλης για αντικατάσταση της πυριτικής άμμου, ιπτάμενης τέφρας για τη μέγιστη δυνατή υποκατάσταση της ασβέστου και του τσιμέντου, μπορεί να συνεισφέρει σημαντικά τόσο στην εξοικονόμηση πρωτογενών υλικών, όσο και στη μείωση της απαιτούμενης ενέργειας. Τα ανωτέρω συντελούν σημαντικά στην ελαχιστοποίηση των περιβαλλοντικών επιπτώσεων από την εξόρυξη και επεξεργασία ορυκτών πρώτων υλών, καθώς και στη μείωση των εκπομπών του CO₂.

Η ιπτάμενη τέφρα παράγεται κατά την καύση του λιγνίτη για την παραγωγή ηλεκτρικής ενέργειας αποτελεί ένα σημαντικό παραπροϊόν. Οι ετησίως παραγόμενες ποσότητες Ελληνικών τεφρών εκτιμώνται σε περισσότερο από 8 Mt. Προέρχονται από ατμοηλεκτρικούς σταθμούς (ΑΗΣ) της ΔΕΗ στην περιοχή Κοζάνης-Πτολεμαΐδας και χαρακτηρίζονται ως τέφρες ασβεστο-αργιλο-πυριτικής σύστασης με ποζολανικές ή/και υδραυλικές ιδιότητες. Συγκεκριμένα, οι τέφρες περιοχής Πτολεμαΐδας που προέρχονται από τα ορυχεία του Νοτίου Πεδίου και της Καρδιάς ανήκουν στις ασβεστούχες τέφρες, ενώ οι προερχόμενες από τα ορυχεία Αμυνταίου, Φλώρινας, καθώς και της Μεγαλόπολης ανήκουν στις τέφρες αργιλοπυριτικής σύστασης. Παρά το γεγονός ότι οι ιδιότητες της τέφρας την καθιστούν ένα χρήσιμο υλικό προς αξιοποίηση, ένα μικρό μόνο ποσοστό της τάξης του 10% αξιοποιείται σήμερα σε διάφορες εφαρμογές στην Ελλάδα, όπως στην παραγωγή τσιμέντου, ενώ το υπόλοιπο αποτίθεται μαζί με τα άγωνα υλικά των ορυχείων (Anastasiou and Papayianni, 2005; Tsimas and Moutsatsou-Tsima, 2005).

Οι ασβεστούχες τέφρες της περιοχής της Πτολεμαΐδας (ορυχεία Ν. Πεδίου και Καρδιάς) είναι εξαιρετικά πλούσιες σε ελεύθερη άσβεστο (free lime, CaO), (Tsimas and Moutsatsou-

Tsima, 2005) και εκτιμάται ότι μπορεί να υποκαταστήσουν πλήρως την άσβεστο που χρησιμοποιείται για την παραγωγή κυψελωτού μικροσκυροδέματος με χρήση σκόνης αργιλίου ως διογκωτικού παράγοντα.

Στα πλαίσια της διδακτορικής διατριβής παρήχθησαν δοκίμια κυψελωτού μικροσκυροδέματος με χρήση λατομικής παιπάλης ασβεστολιθικής σύστασης για την πλήρη υποκατάσταση της χαλαζιακής άμμου και ασβεστούχας ιπτάμενης τέφρας για τη μέγιστη δυνατή υποκατάσταση της ασβέστου και του τσιμέντου, που χρησιμοποιούνται ως συνδετικές κονίες στο συμβατικό κυψελωτό μικροσκυρόδεμα υδροθερμικής κατεργασίας.

3.2 Χαρακτηρισμός λατομικής παιπάλης

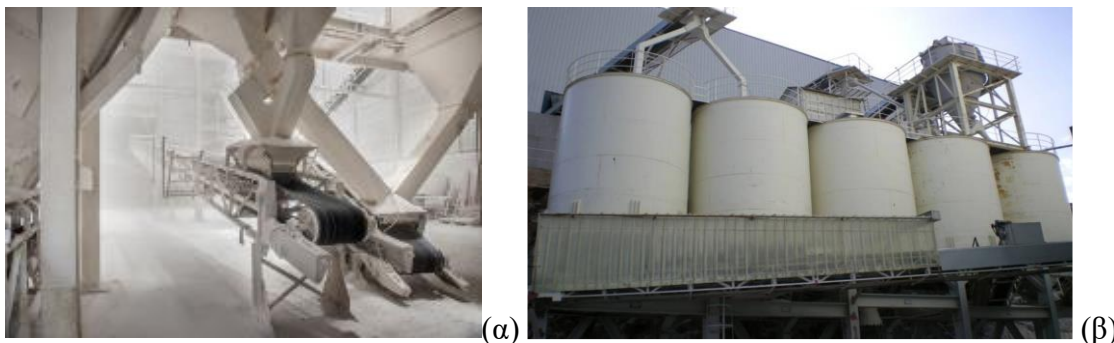
Η παιπάλη που χρησιμοποιήθηκε για την παραγωγή του κυψελωτού μικροσκυροδέματος προέρχεται από το σύστημα ξήρανσης και αποκονίωσης των λεπτομερών αδρανών (μαρμαρόσκονης) που χρησιμοποιούνται για την παραγωγή ετοιμών κονιαμάτων (Σχήμα 3.1).

Το υπερλεπτομερές κλάσμα της μαρμαρόσκονης (παιπάλη) απομακρύνεται με τη χρήση ρεύματος αέρα, συλλέγεται με τη χρήση κατάλληλων διατάξεων και σειρά ειδικών φίλτρων, και συγκεντρώνεται σε σιλό. Η απομάκρυνση της παιπάλης από τη μαρμαρόσκινη επιβάλλεται από τις προδιαγραφές κοκκομετρίας των αδρανών υλικών των ετοιμών κονιαμάτων. Η παιπάλη που απομακρύνεται αποτελεί σημαντικό ποσοστό της χρησιμοποιούμενης μαρμαρόσκονης αφού ανέρχεται στο 25% της μάζας της.

Η παιπάλη που χρησιμοποιήθηκε στην παρούσα διατριβή προέρχεται από τις εγκαταστάσεις της εταιρείας παραγωγής ετοιμών κονιαμάτων Finomix A.E. (Σχήμα 3.2α). Από τα σιλό αποθήκευσης της παιπάλης (Σχήμα 3.2β) λήφθηκε αντιπροσωπευτικό δείγμα και προσδιορίστηκε η κοκκομετρία της, η ορυκτολογική και χημική της σύσταση και η ειδική επιφάνεια κατά Blaine.



Σχήμα 3.1 Παιπάλη μαρμάρου ξηραντήρα.

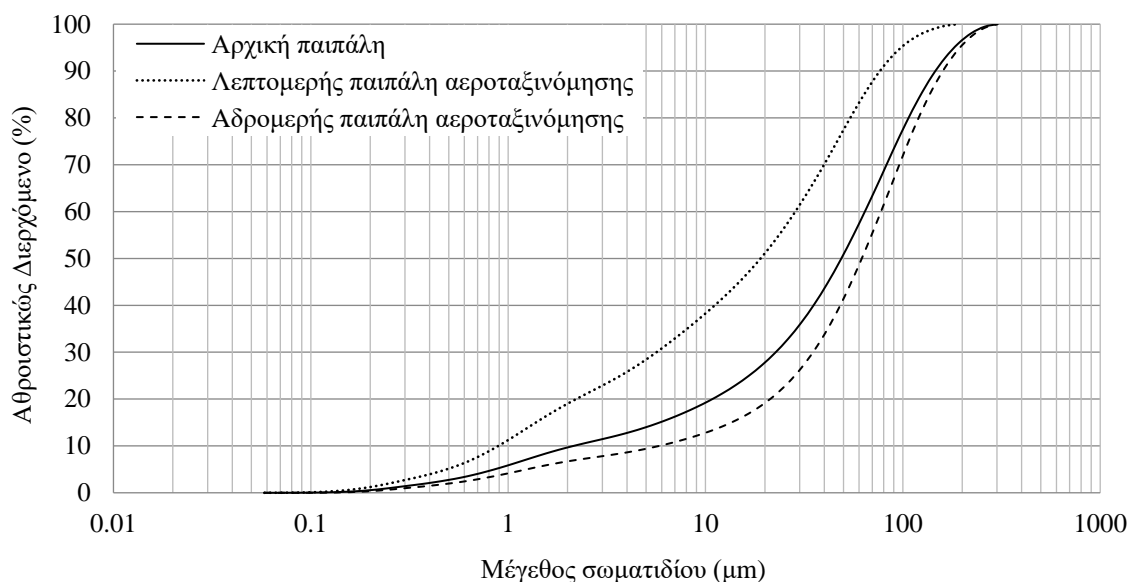


Σχήμα 3.2 (α) Εγκαταστάσεις της εταιρείας Finomix A.E. όπου γίνεται η επεξεργασία της μαρμαρόσκονης για την παραγωγή ετοιμών κονιαμάτων (<https://www.finomix.gr/>), και (β) σιλό αποθήκευσης μαρμαρόσκονης και παιπάλης.

Η κοκκομετρική ανάλυση πραγματοποιήθηκε με τη μέθοδο περίθλασης ακτίνων laser (Malvern Instruments, Mastersize-S). Η κοκκομετρική ανάλυση (Σχήμα 3.3) έδειξε ότι ένα μεγάλο ποσοστό (30%) της παιπάλης είναι εξαιρετικά λεπτόκοκκο. Αυτό αυξάνει την απαίτηση του μίγματος σε νερό, γεγονός που επιδρά αρνητικά στις φυσικές και μηχανικές ιδιότητες των σκληρυμένων δοκιμίων κυψελωτού μικροσκυροδέματος. Για τον λόγο αυτό η παιπάλη διαχωρίστηκε μέσω συστήματος αεροταξινόμησης σε δύο κοκκομετρικά κλάσματα ένα αδρόκοκκο και ένα λεπτόκοκκο, όπως φαίνεται στο Σχήμα 3.3 και χρησιμοποιήθηκε το αδρομερέστερο κλάσμα της παιπάλης αεροταξινόμησης. Η αεροταξινόμηση της παιπάλης αν και αποτελεί μια πρόσθετη διεργασία εντούτοις είναι εξαιρετικά χρήσιμη αφού δημιουργούνται τρία διαφορετικά κοκκομετρικά κλάσματα (αρχική, λεπτομερές και αδρομερές κλάσμα) γεγονός που επιτρέπει τον καλύτερο έλεγχο της κοκκομετρίας των δημιουργούμενων μιγμάτων για την παραγωγή κυψελωτού μικροσκυροδέματος και επιτρέπει την κοκκομετρική βελτιστοποίηση μέσω του προτεινόμενου μοντέλου στοίβαξης κόκκων.

Οι χαρακτηριστικές διάμετροι κόκκων d_{10} , d_{50} και d_{90} (αντιστοιχούν σε αθροιστικά διερχόμενο ποσοστό 10, 50 και 90 %, αντίστοιχα), και το εύρος διακύμανσης ως προς τη d_{50} της αρχικής, της λεπτομερούς και της αδρομερούς παιπάλης, που προέκυψαν από την αεροταξινόμηση, δίνονται στον Πίνακα 3.1.

Από το Σχήμα 3.3 και τον Πίνακα 3.1 φαίνεται ότι το εύρος διακύμανσης της λεπτομερούς παιπάλης είναι μεγαλύτερο από αυτή της αρχικής παιπάλης. Αντιθέτως, το εύρος διακύμανσης της αδρομερούς παιπάλης σε σχέση με την αρχική παιπάλη δεν διαφοροποιείται σημαντικά.



Σχήμα 3.3 Κοκκομετρική σύνθεση της αρχικής παιπάλης και των κλασμάτων που προέκυψαν με την αεροταξινόμηση.

Πίνακας 3.1 Διάμετρος κόκκων d_{10} , d_{50} και d_{90} , και εύρος κατανομής μεγέθους σωματιδίων της αρχικής παιπάλης και των κλασμάτων που προέκυψαν με την αεροταξινόμηση.

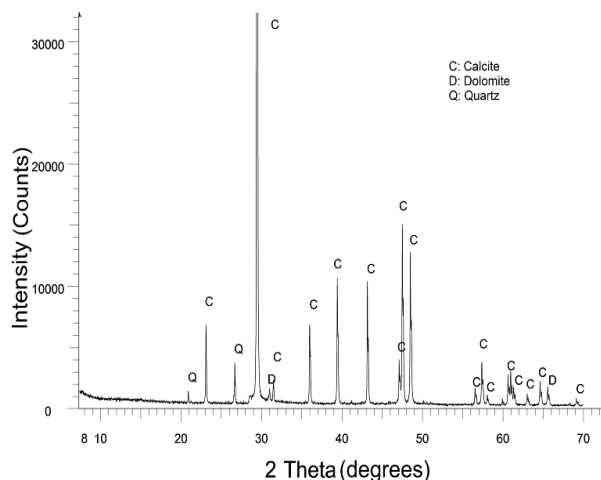
Δείγμα	$d_{10} (\mu m)$	$d_{50} (\mu m)$	$d_{90} (\mu m)$	Εύρος διακύμανσης*
Αρχική παιπάλη	2.1	56.2	141.5	2.5
Λεπτομερής παιπάλη	0.9	22.5	76.5	3.4
Αδρομερής παιπάλη	5.7	66.5	163.7	2.4

*($d_{90}-d_{10}$)/ d_{50}

Η ορυκτολογική ανάλυση πραγματοποιήθηκε με τη μέθοδο περιθλασιμετρίας ακτίνων-X (X-Ray Diffraction), χρησιμοποιώντας το σύστημα αυτόματης περιθλασιμετρίας ακτίνων-X τύπου D8-Advance της εταιρείας Bruker AXS. Η ορυκτολογική ανάλυση με βάση το ακτινοδιάγραμμα περίθλασης ακτίνων-X (Σχήμα 3.4) έδειξε ότι το βασικό ορυκτολογικό συστατικό της παιπάλης είναι ο ασβεστίτης σε ποσοστό 96%, ενώ σε μικρότερα ποσοστά εμφανίζονται δολομίτης και χαλαζίας.

Η χημική ανάλυση της παιπάλης προσδιορίστηκε με χρήση του φασματομέτρου ακτίνων-X διασκορπιζόμενης ενέργειας (XRF-EDS) Bruker-AXS S2Range και παρουσιάζεται στον Πίνακα 3.2.

Η ειδική επιφάνεια κατά Blaine της αρχικής παιπάλης, του λεπτομερούς και του αδρομερούς κλάσματος από την αεροταξινόμηση προσδιορίστηκε αντίστοιχα σε 3276, 5172 και 2671 cm^2/g .



Σχήμα 3.4 Ακτινοδιάγραμμα περίθλασης ακτίνων-Χ δείγματος παιπάλης.

Πίνακας 3.2 Χημική ανάλυση (%) δείγματος παιπάλης.

CaO	Al ₂ O ₃	SiO ₂	Fe ₂ O ₃	MgO	Na ₂ O	K ₂ O	LOI*	Σύνολο
54.7	1.0	0.9	<0.1	1.0	0.1	<0.1	42.1	99.9

* Απώλεια πύρωσης στους 1050 °C για 4 h.

3.3 Χαρακτηρισμός ιπτάμενης τέφρας

Η ιπτάμενη τέφρα που χρησιμοποιήθηκε προέρχεται από τον ατμοηλεκτρικό σταθμό (ΑΗΣ) της ΔΕΗ στον Άγιο Δημήτριο Κοζάνης. Για το χαρακτηρισμό της ιπτάμενης τέφρας προσδιορίστηκαν η χημική και ορυκτολογική της σύσταση, η κοκκομετρία της, η ειδική επιφάνεια της κατά Blaine και η δραστηρότητά της με βάση το πρότυπο ASTM C-110. Επιπλέον, έγινε στοιχειακή ανάλυση C-H-N-S για τον προσδιορισμό της περιεκτικότητάς της σε άκαυστο άνθρακα.

Η χημική ανάλυση της ιπτάμενης τέφρας παρουσιάζεται στον Πίνακα 3.3. Στο Σχήμα 3.5 φαίνεται η κοκκομετρική ανάλυση της ιπτάμενης τέφρας σύμφωνα με την οποία η διάμετρος κόκκων d₁₀, d₅₀ και d₉₀ του υλικού είναι 3.1, 19.3 και 76.4 μm, αντίστοιχα. Στο Σχήμα 3.6 φαίνεται το ακτινοδιάγραμμα περίθλασης ακτίνων-Χ της ιπτάμενης τέφρας ΑΗΣ Αγ. Δημητρίου. Η παρουσία υψηλού ποσοστού άμορφων συστατικών στο δείγμα απαιτεί την ποσοτική αξιολόγηση του ακτινοδιαγράμματος με χρήση εσωτερικού προτύπου με βάση τη μέθοδο Rietveld. Τα αποτελέσματα της ανάλυσης παρουσιάζονται στον Πίνακα 3.4. Τέλος, η ειδική επιφάνεια κατά Blaine προσδιορίστηκε σε 4878 cm²/g, ενώ η περιεκτικότητα της ιπτάμενης τέφρας σε άκαυστο άνθρακα υπολογίστηκε σε 2%.

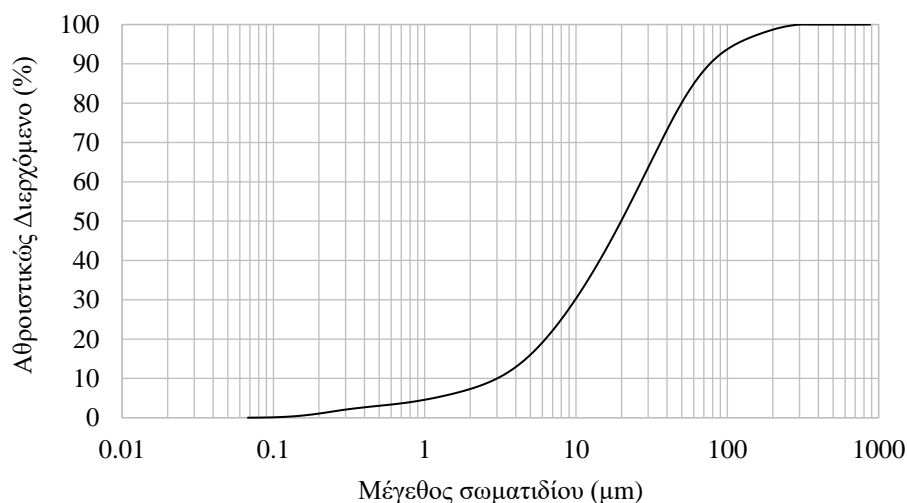
Από το Σχήμα 3.6 και τους Πίνακες 3.3 και 3.4, φαίνεται ότι η ιπτάμενη τέφρα που χρησιμοποιήθηκε ανήκει στις ασβεστούχες τέφρες. Ειδικότερα, από τον Πίνακα 3.4 φαίνεται ότι η ιπτάμενη τέφρα που χρησιμοποιήθηκε περιέχει υψηλό ποσοστό οξειδίου του ασβεστίου (22%).

Στο Σχήμα 3.7 παρουσιάζεται η αύξηση της θερμοκρασίας με τον χρόνο κατά την δοκιμή προσδιορισμού της δραστηρότητας της ιπτάμενης τέφρας, λαμβάνοντας υπόψη το ποσοστό του περιεχόμενου ελεύθερου CaO. Από το Σχήμα 3.7 παρατηρείται ότι η αύξηση της θερμοκρασίας κατά 40 °C συντελείται σε χρόνο μεγαλύτερο από 6 min. Συνεπώς, σύμφωνα με το πρότυπο ASTM C-110, η ιπτάμενη τέφρα χαρακτηρίζεται από σχετικά χαμηλή δραστηρότητα.

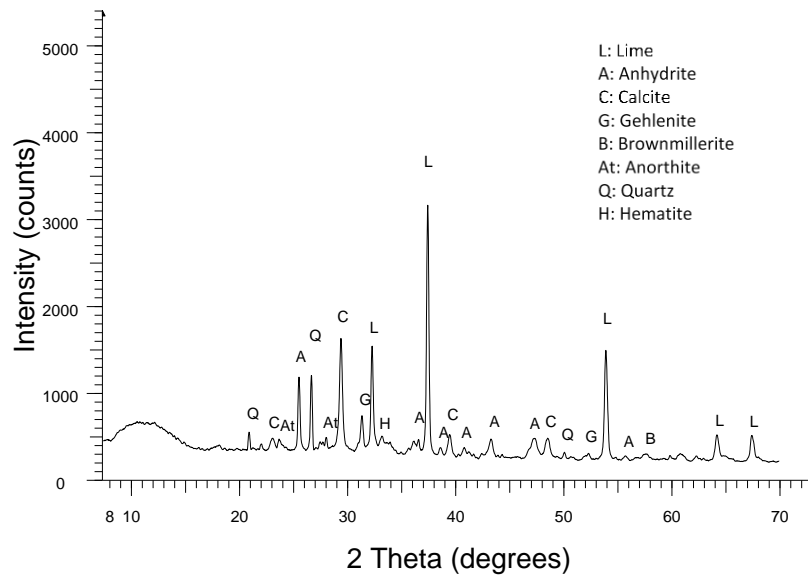
Πίνακας 3.3 Χημική ανάλυση (%) δείγματος ιπτάμενης τέφρας ΑΗΣ Αγ. Δημητρίου.

CaO	Al ₂ O ₃	SiO ₂	Fe ₂ O ₃	MgO	Na ₂ O	K ₂ O	TiO ₂	P ₂ O ₅	SO ₃	LOI*	Σύνολο
53.2	4.8	19.4	4.1	1.4	<0.1	0.9	0.5	<0.1	7.1	7.5	99.1

* Απώλεια πύρωσης στους 1050 °C για 4 h.



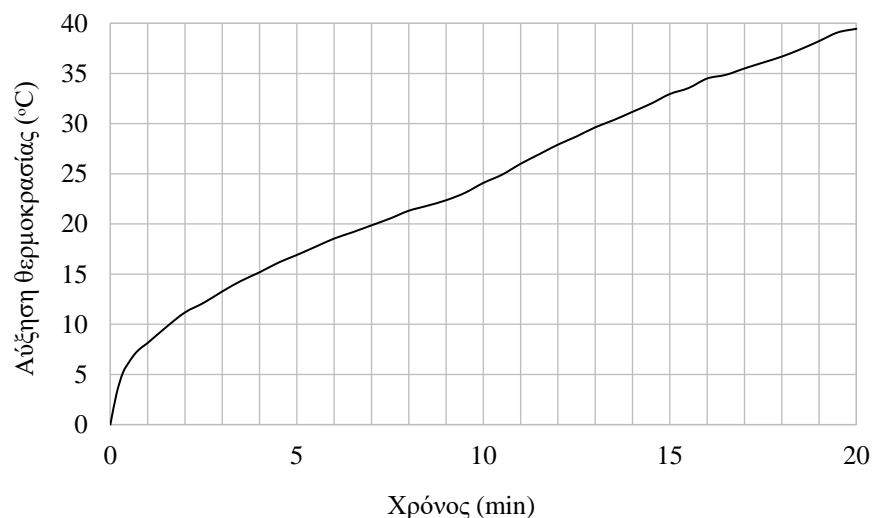
Σχήμα 3.5 Κοκκομετρική καμπύλη ιπτάμενης τέφρας ΑΗΣ Αγ. Δημητρίου.



Σχήμα 3.6 Ακτινοδιάγραμμα περίθλασης ακτίνων-Χ ιπτάμενης τέφρας ΑΗΣ Αγ. Δημητρίου.

Πίνακας 3.4 Ορυκτολογικές φάσεις ιπτάμενης τέφρας ΑΗΣ Αγ. Δημητρίου.

Συστατικό	% κ.β.
Άμορφο υλικό	20
Άσβεστος, CaO	22
Ανυδρίτης, CaSO_4	7
Ασβεστίτης, CaCO_3	24
Μπραουνμιλλερίτης, $\text{Ca}_2(\text{Al,Fe})_2\text{O}_5$	7
Χαλαζίας, SiO_2	7
Γκελενίτης, $\text{Ca}_2\text{Al}_2\text{SiO}_7$	4
Ανορθίτης, $\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$	6
Αιματίτης, Fe_2O_3	1
Πυριτικό διασβέστιο, Ca_2SiO_4	2



Σχήμα 3.7 Αύξηση της θερμοκρασίας με τον χρόνο κατά την δοκιμή προσδιορισμού της δραστηρότητας της ιπτάμενης τέφρας.

3.4 Τσιμέντο-Χημικά πρόσμικτα

Για την παρασκευή των δοκιμών κυψελωτού μικροσκυροδέματος επιλέχθηκαν δυο διαφορετικοί τύποι τσιμέντου. Ειδικότερα, επιλέχθηκε το φαιό τσιμέντο Portland τύπου CEM I 42.5N ως ένα συνδετικό υλικό ευρείας χρήσης για την παραγωγή δοκιμών κυψελωτού μικροσκυροδέματος σχετικά χαμηλού κόστους, και το λευκό τσιμέντο Portland τύπου CEM I 52.5N για την παραγωγή αρχιτεκτονικών στοιχείων κυψελωτού μικροσκυροδέματος.

Η τυπική χημική σύσταση των τσιμέντων Portland που συμμορφώνονται με το πρότυπο EN 197-1, καθώς και οι φάσεις που απαντώνται στο κλίνκερ του, δίνονται στον Πίνακα 3.5. Η ονοματολογία και τα σύμβολα είναι εκείνα που χρησιμοποιούνται από τη CCN (Cement Chemist Notation).

Η ειδική επιφάνεια κατά Blaine για το κοινό τσιμέντο Portland CEM I 42.5N και το λευκό τσιμέντο Portland CEM I 52.5N προσδιορίστηκε σε 2960 και 3454 cm²/g, αντίστοιχα.

Πίνακας 3.5 Τυπική σύσταση ($\pm 2\%$ κ.β.) τσιμέντου Portland CEM I.

Χημική σύσταση (%)									Φάσεις κλίνκερ (%)*			
CaO	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	Na ₂ O	K ₂ O	MgO	Free CaO	SO ₃	C ₃ S	C ₂ S	C ₃ A	C ₄ AF
64	22	7	3	0.2	0.3	1	0.5	2	49	24	15	9

*Ονοματολογία CCN (Cement Chemist Notation) όπου C: CaO, S: SiO₂, A: Al₂O₃, F: Fe₂O₃

Επιπλέον, χρησιμοποιήθηκε υδράσβεστος η οποία ανταποκρίνεται στις απαιτήσεις του πρότυπου EN 459-1, σύμφωνα με το οποίο η ελάχιστη περιεκτικότητα αθροίσματος $\text{CaO}+\text{MgO}$ είναι 90% και η μέγιστη περιεκτικότητα σε MgO 5%. Η ειδική επιφάνεια κατά Blaine προσδιορίστηκε σε $3558 \text{ cm}^2/\text{g}$.

Για τη διόγκωση των μιγμάτων χρησιμοποιήθηκε διογκωτικός παράγοντας τύπου RO 260, ο οποίος αποτελείται από 10% σκόνη αργιλίου αναμεμιγμένη σε σκόνη ασβεστόλιθου. Τα σωματίδια του Al έχουν μέση διάμετρο περίπου $45 \mu\text{m}$ και υψηλή ειδική επιφάνεια ($\sim 19000 \text{ cm}^2/\text{g}$).

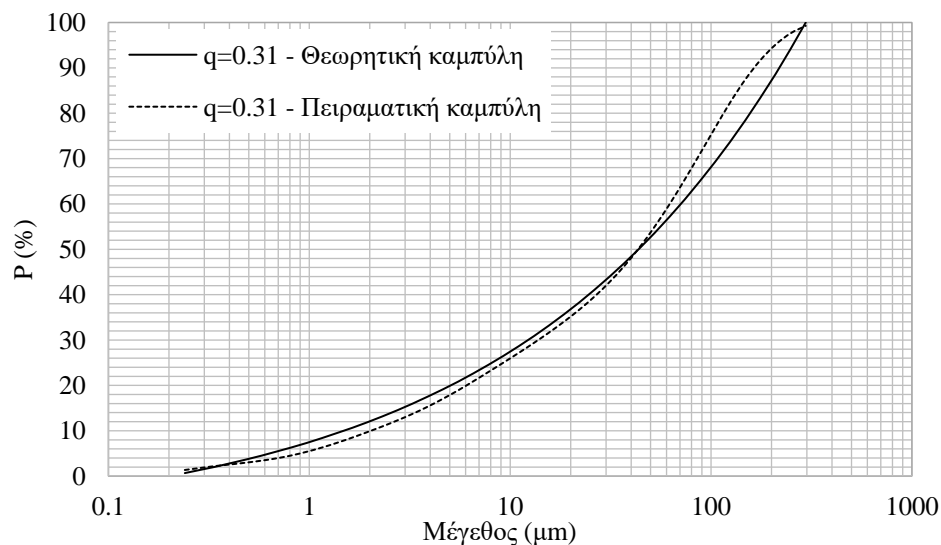
Για τη μείωση του απαιτούμενου νερού και την επίτευξη της βέλτιστης ρεολογικής συμπεριφοράς των μιγμάτων χρησιμοποιήθηκε υπερευστοποιητής πολυκαρβοξυλικής βάσης τύπου Melflux 2651F, σε αναλογία 0.1-0.5% σε σχέση με τα συνολικά στερεά, σύμφωνα με την προτεινόμενη από τον κατασκευαστή δοσολογία.

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 4

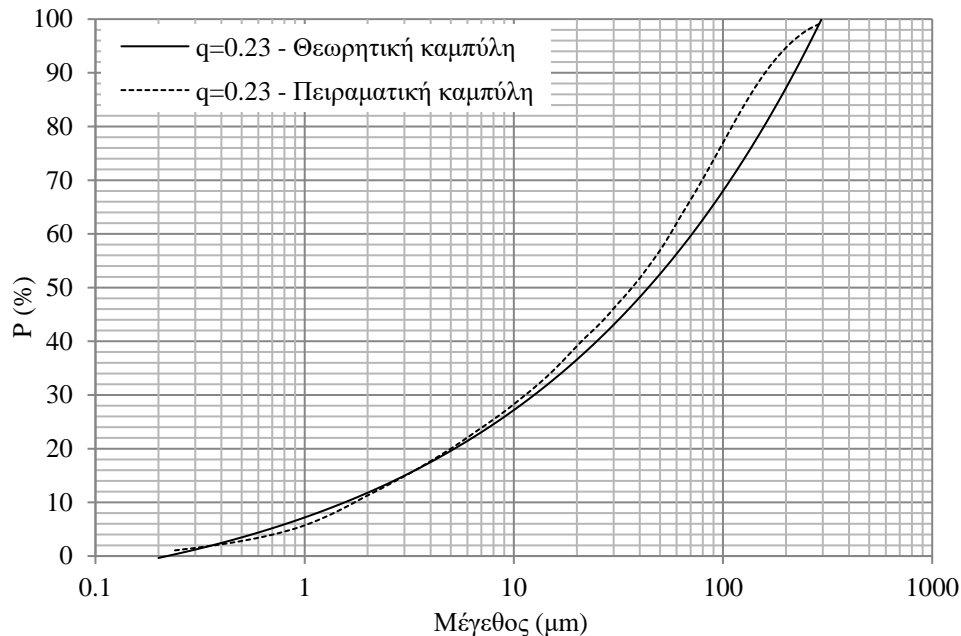
4.1 Καθορισμός συνθέσεων

Σχεδιάστηκαν δύο σειρές συνθέσεων με βάση το συνδετικό υλικό που χρησιμοποιήθηκε. Στην πρώτη σειρά ως συνδετική κονία χρησιμοποιήθηκε κοινό τσιμέντο Portland τύπου CEM I 42.5N και ασβεστόχυα ιπτάμενη τέφρα από τον ΑΗΣ Αγ. Δημητρίου. Η σειρά αυτή των συνθέσεων έλαβε το γενικό κωδικό OPFA (Ordinary Portland cement, Fly Ash). Στη δεύτερη σειρά συνθέσεων χρησιμοποιήθηκε λευκό τσιμέντο Portland τύπου CEM I 52.5N και υδράσβεστος και έλαβε το γενικό κωδικό WCHL (White Cement Hydrated Lime).

Για τον αρχικό καθορισμό των συνθέσεων χρησιμοποιήθηκε η τροποποιημένη εξίσωση Andreassen (εξίσωση 2.3), ενώ επιλέχθηκαν τιμές q μικρότερες από 0.32 με στόχο τη βέλτιστη ρεολογική συμπεριφορά των μιγμάτων. Στα Σχήματα 4.1 και 4.2 παρουσιάζονται οι θεωρητικές και οι πειραματικές κοκκομετρικές καμπύλες επιλεγμένων μιγμάτων που σχεδιάστηκαν σύμφωνα με το τροποποιημένο μοντέλο Andreassen για τις σειρές συνθέσεων OPFA και WCHL με $D=296 \mu\text{m}$, $d_o=0.24 \mu\text{m}$ και συντελεστή q ίσο με 0.31 και 0.23, αντίστοιχα.



Σχήμα 4.1 Θεωρητική και πειραματική κοκκομετρική καμπύλη του μίγματος της σειράς OPFA για $q=0.31$, σύμφωνα με το τροποποιημένο μοντέλο Andreassen για $D=296 \mu\text{m}$ και $d_o=0.24 \mu\text{m}$.



Σχήμα 4.2 Θεωρητική και πειραματική κοκκομετρική καμπύλη του μίγματος της σειράς WCHL για $q=0.23$, σύμφωνα με το τροποποιημένο μοντέλο Andreasen για $D=296 \mu\text{m}$ και $d_o=0.24 \mu\text{m}$.

Ειδικότερα, η μεθοδολογία για τον αρχικό σχεδιασμό των συνθέσεων με βάση το τροποποιημένο μοντέλο Andreasen περιελάμβανε τα παρακάτω βήματα:

1. Εισαγωγή της κοκκομετρίας όλων των πρώτων υλών που χρησιμοποιήθηκαν για τις συνθέσεις.
2. Καθορισμός του ελάχιστου και μέγιστου ποσοστού των επιμέρους συστατικών στο μίγμα με βάση οικονομικά και τεχνικά κριτήρια. Οι περιορισμοί που τέθηκαν στο βήμα αυτό έλαβαν υπόψη την παραγόμενη ποσότητα κάθε παραπροϊόντος, τη διαθεσιμότητα και το κόστος του. Ο στόχος που τέθηκε ήταν να χρησιμοποιηθούν όσον το δυνατόν μεγαλύτερες ποσότητες παραπροϊόντων στις συνθέσεις και να μειωθεί ταυτόχρονα το κόστος παραγωγής.
3. Απόδοση αρχικών τιμών στις αναλογίες των επιμέρους συστατικών του μίγματος, λαμβάνοντας υπόψη του περιορισμούς του βήματος 2 και υπολογισμός της προκύπτουσας κοκκομετρικής καμπύλης του μίγματος.
4. Προσαρμογή της θεωρητικής κοκκομετρικής καμπύλης του τροποποιημένου μοντέλου Andreasen στην προκύπτουσα κοκκομετρική καμπύλη του μίγματος και υπολογισμός του συντελεστή κατανομής q . Η προσαρμογή της θεωρητικής κοκκομετρικής καμπύλης βασίστηκε στην ελαχιστοποίηση του μέσου τετραγωνικού

σφάλματος (Root Mean Square Error-RMSE) θεωρητικής και προκύπτουσας κοκκομετρικής καμπύλης του μίγματος.

5. Έλεγχος της παραμέτρου κοκκομετρικής κατανομής q αν εμπίπτει εντός της επιθυμητής περιοχής (0.20-0.32). Εφόσον η σύνθεση πληροί το κριτήριο αυτό τότε καταχωρείται στις αποδεκτές, διαφορετικά αγνοείται.
6. Μεταβολή των αναλογιών των συστατικών του μίγματος για δημιουργία νέας σύνθεσης με επανάληψη των βημάτων 3 έως 5.

Για την υλοποίηση των απαιτούμενων βημάτων αναπτύχθηκε ένα υπολογιστικό φύλλο με χρήση του λογισμικού Excel (Σχήμα 4.3). Για τον προσδιορισμό της βέλτιστης σύνθεσης του μίγματος χρησιμοποιήθηκε ο επιλυτής εξισώσεων του Excel (Σχήμα 4.4) στον οποίο εισήχθησαν εξισώσεις που αφορούσαν τους περιορισμούς που τέθηκαν στο βήμα 2 σχετικά με το ποσοστό των επιμέρους συστατικών του μίγματος, καθώς και τον έλεγχο του συντελεστή q (βήμα 5). Η εύρεση της ελάχιστης τιμής του RMSE έγινε με την μέθοδο GRG (Generalized Reduced Gradient) που χρησιμοποιεί ο επιλυτής εξισώσεων του Excel.

Με βάση την παραπάνω μεθοδολογία υπολογίστηκε θεωρητικά μια σειρά συνθέσεων που πληρούν τα κριτήρια σχεδιασμού που τέθηκαν στα βήματα 2 και 5. Τυπικό παράδειγμα υπολογισμού σύνθεσης με την παραπάνω μεθοδολογία δίνεται στα Σχήματα 4.3 και 4.4.

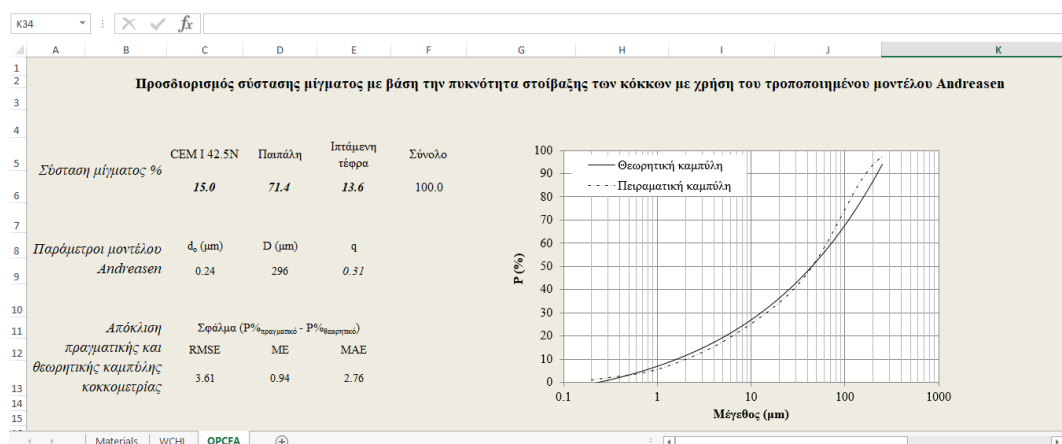
Το εύρος των αναλογιών των συστατικών των συνθέσεων αυτών χρησιμοποιήθηκε για τον καθορισμό των επιπέδων του παραγοντικού σχεδιασμού που ακολούθησε. Οι αναλογίες του διογκωτικού παράγοντα και του υπερευστοποιητή που χρησιμοποιήθηκαν, επιλέχθηκαν με βάση την προτεινόμενη δοσολογία από τον κατασκευαστή.

Η απαιτούμενη ποσότητα νερού για την επίτευξη της κατάλληλης ρεολογίας του μίγματος καθορίστηκε με διαδικασίες εκτός παραγοντικού σχεδιασμού.

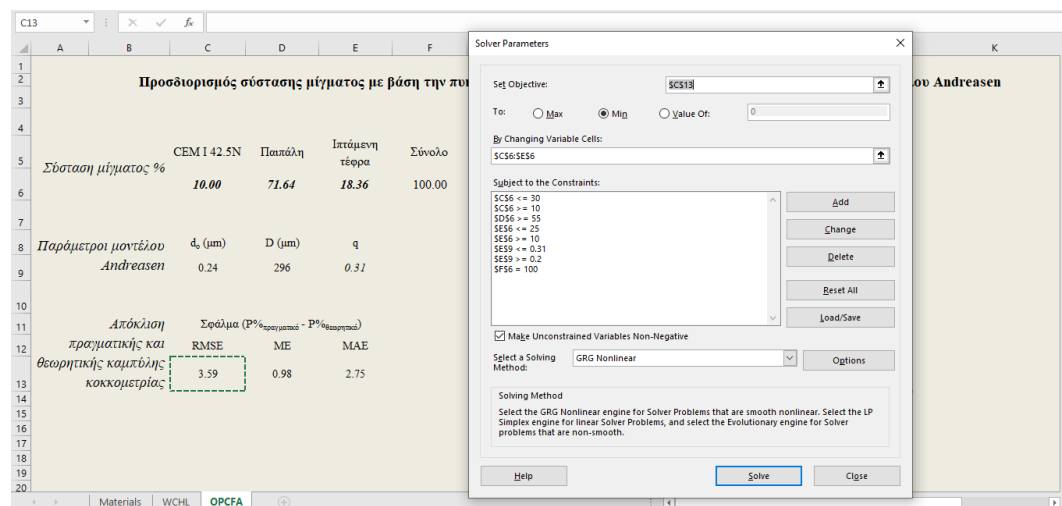
Ειδικότερα, η κατάλληλη ρεολογία του μίγματος προσδιορίστηκε με τη βοήθεια του μικροκώνου εξάπλωσης, καθώς και με τη χρήση συσκευής μέτρησης της έντασης του ρεύματος στον αναδευτήρα ανάμιξης.

Η δοκιμή του μικροκώνου εξάπλωσης αποτελεί μια τροποποιημένη εκδοχή της δοκιμής του κώνου εξάπλωσης του νωπού αυτοσυμπυκνούμενου σκυροδέματος (EN 12350-8). Ο μικροκώνος που χρησιμοποιήθηκε (Σχήμα 4.5) έχει ύψος 60 mm, μικρή διάμετρο 21 mm και μεγάλη διάμετρο 40 mm. Για την δοκιμή, γινόταν σταδιακή προσθήκη νερού στο μίγμα, ώστε αυτό να αποκτήσει την επιθυμητή ρευστότητα για να μπορεί να διογκωθεί. Οι αποδεκτές τιμές

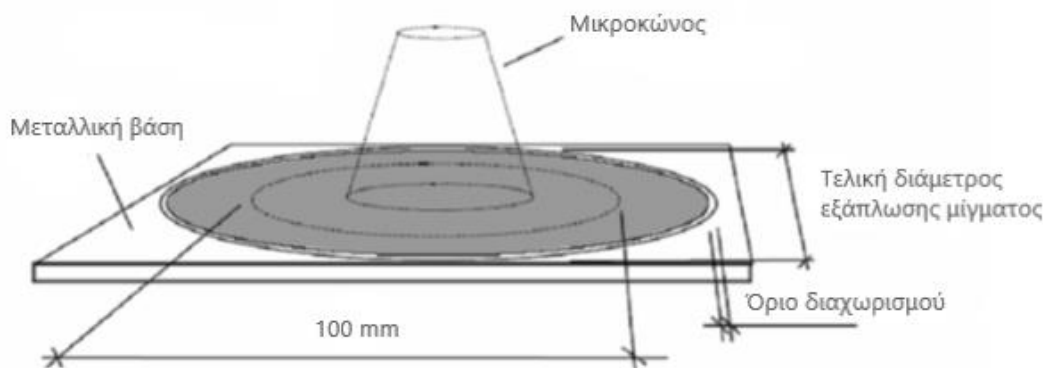
εξάπλωσης του μικροκώνου κυμάνθηκαν μεταξύ 12 και 13 cm. Η διάμετρος του μικροκώνου εξάπλωσης συσχετίστηκε με τη μέτρηση της έντασης του ηλεκτρικού ρεύματος στον αναδευτήρα παρασκευής του μίγματος και χρησιμοποιήθηκε ως ταχεία μέθοδος εκτίμησης της ρεολογικής ικανότητας του μίγματος (Prasittisopin and Trejo, 2014).



Σχήμα 4.3 Υπολογιστικό φύλλο που κατασκευάστηκε για τον προσδιορισμό της σύνθεσης με τη βέλτιστη κοκκομετρική διαβάθμιση με βάση το τροποποιημένο μοντέλο Andreasen.



Σχήμα 4.4 Εισαγωγή περιορισμών σχετικά με τις ελάχιστες ή και μέγιστες επιτρεπόμενες ποσοστιαίες αναλογίες των συστατικών και προσδιορισμός της σύστασης του μίγματος.



Σχήμα 4.5 Σχηματική απεικόνιση της διάταξης του μικροκώνου εξάπλωσης.

Όπως προαναφέρθηκε στην ενότητα 3.3, η ιπτάμενη τέφρα που χρησιμοποιήθηκε περιέχει υψηλό ποσοστό οξειδίου του ασβεστίου το οποίο κατά την εξώθερμη αντίδρασή του με το νερό για τον σχηματισμό Ca(OH)_2 έχει ως αποτέλεσμα την ταχύτερη πήξη των μιγμάτων της σειράς OPFA (Papadakis, 2000). Αυτό δημιουργεί την ανάγκη για μικρότερους χρόνους ανάμιξης και χύτευσης και μεγαλύτερη περιεκτικότητα των μιγμάτων σε νερό σε σχέση με αυτά της σειράς WCHL.

Για την ταχύτερη ανάμιξη των μιγμάτων της σειράς OPFA και τη βέλτιστη διασπορά των κόκκων των υλικών (βλ. ενότητα 4.2), χρησιμοποιήθηκε αναμίκτης ταχείας ανάδευσης με δυνατότητα προεπιλογής του αριθμού των στροφών ανά λεπτό (0-8000 rpm). Για τον παραγοντικό πειραματικό σχεδιασμό επιλέχθηκε η περιοχή 3000-5000 rpm, ενώ ο χρόνος ανάμιξης κρατήθηκε σταθερός στα 30 s. Η επιλογή του απαιτούμενου χρόνου ανάμιξης, καθώς και του αριθμού των στροφών ανά λεπτό βασίστηκε σε προκαταρκτικές δοκιμές οι οποίες είχαν ως στόχο την διατήρηση της κατάλληλης ρεολογίας του μίγματος και την επίτευξη της βέλτιστης διασποράς των κόκκων των υλικών. Από τις δοκιμές φάνηκε ότι ο αυξημένος αριθμός στροφών ανά λεπτό (>5000 rpm) οδηγεί σε μειωμένη εργασιμότητα των μιγμάτων.

Οι παράγοντες σχεδιασμού των συνθέσεων της σειράς OPFA που επιλέχθηκαν ήταν οι αναλογίες τσιμέντου, ιπτάμενης τέφρας, διογκωτικού παράγοντα, υπερευστοποιητή και ο αριθμός των στροφών του αναμικτήρα. Για τα μίγματα της σειράς WCHL, στα οποία χρησιμοποιήθηκε κοινός εργαστηριακός αναμικτήρας τσιμεντοκονιαμάτων, οι παράγοντες σχεδιασμού που εξετάστηκαν είναι οι αναλογίες τσιμέντου, υδρασβέστου, παιπάλης και διογκωτικού παράγοντα στο μίγμα.

Στους Πίνακες 4.1 και 4.2, παρουσιάζονται οι παράγοντες πειραματικού σχεδιασμού και τα επίπεδα τιμών, για τις διαφορετικές σειρές συνθέσεων (OPFA και WCHL, αντίστοιχα), ενώ οι μεταβλητές απόκρισης (εξαρτημένες μεταβλητές) που μετρήθηκαν φαίνονται στον Πίνακα 4.3. Για την δημιουργία των πινάκων του πειραματικού σχεδιασμού κατά Box-Behnken (συνδυασμοί των επιπέδων των παραγόντων σχεδιασμού) και για την ανάλυση των αποτελεσμάτων χρησιμοποιήθηκε το λογισμικό στατιστικής ανάλυσης STATGRAPHICS 5 Plus. Ο δημιουργούμενος πίνακας πειραματικού σχεδιασμού δίνει τους συνδυασμούς των επιπέδων των παραγόντων με τυχαία σειρά η οποία και ακολουθήθηκε κατά την παραγωγή των αντίστοιχων συνθέσεων. Η τυχαιοποίηση (randomization) είναι σημαντική σε ένα παραγοντικό σχεδιασμό για να μειωθεί η επίδραση της μεροληψίας στα πειραματικά αποτελέσματα (bias reduction). Για τον υπολογισμό του σφάλματος μέτρησης των μεταβλητών απόκρισης, η σύνθεση στο μεσαίο επίπεδο (0) επαναλήφθηκε τρεις φορές.

Ο Πίνακας 4.1 του πειραματικού σχεδιασμού που δημιουργήθηκε για την σειρά OPFA περιλαμβάνει 27 συνθέσεις (OPFA1, OPFA2, ..., OPFA27). Οι συνθέσεις αυτές αντιστοιχούν στους συνδυασμούς που προκύπτουν κατά τον πειραματικό σχεδιασμό Box-Behnken για τέσσερις παράγοντες και τρία επίπεδα πειραματισμού. Επιπλέον, περιέχει και μια σύνθεση για τη δημιουργία του δοκιμίου αναφοράς.

Αντίστοιχα, ο Πίνακας 4.2 του πειραματικού σχεδιασμού που δημιουργήθηκε για την σειρά WCHL περιλαμβάνει 15 συνθέσεις (WCHL1, WCHL2, ..., WCHL15). Οι συνθέσεις αυτές αντιστοιχούν στους συνδυασμούς που προκύπτουν για τρεις παράγοντες και τρία επίπεδα πειραματισμού κατά Box-Behnken. Και η σειρά αυτή περιέχει μια επιπλέον σύνθεση για τη δημιουργία του δοκιμίου αναφοράς.

Οι συνθέσεις που χρησιμοποιήθηκαν για την παρασκευή των δοκιμίων αναφοράς δεν περιέχουν διογκωτικό παράγοντα (σκόνη Al). Τα δοκίμια αναφοράς (χωρίς διόγκωση) χρησιμοποιήθηκαν για σύγκριση με τα δοκίμια των υπόλοιπων συνθέσεων και για να εκτιμηθεί ο επιτυγχανόμενος βαθμός διόγκωσης.

Πίνακας 4.1 Συμβολισμός των παραγόντων σχεδιασμού και επίπεδα τιμών για τις συνθέσεις της σειράς OPFA.

Παράγοντες	Συμβολισμός	Επίπεδα παράγοντα		
		Χαμηλό (-1)	Μεσαίο (0)	Υψηλό (1)
A: (Τσιμέντο+Ιπτάμενη τέφρα)/Παιπάλη	CFA/D	0.43	0.715	1.00
B: Διογκωτικός παράγοντας/(Τσιμέντο+Ιπτάμενη τέφρα)	AI/CFA	0.05	0.075	0.10
C: Υπερευστοποιητής (% κβ.στ.)	SPL	0.00	0.125	0.25
D: Αριθμός στροφών ανά λεπτό (rpm)	RPM	3000	4000	5000

Πίνακας 4.2 Συμβολισμός των παραγόντων σχεδιασμού και επίπεδα τιμών για τις συνθέσεις της σειράς WCHL.

Παράγοντες	Συμβολισμός	Επίπεδα παράγοντα		
		Χαμηλό (-1)	Μεσαίο (0)	Υψηλό (1)
A: Διογκωτικός παράγοντας/(Τσιμέντο+Υδράσβεστος)	AI/CHL	0.017	0.024	0.03
B: (Τσιμέντο+Υδράσβεστος)/Παιπάλη	CHL/D	0.540	0.770	1.00
C: Υδράσβεστος/Τσιμέντο	HL/C	0.500	0.750	1.00

Πίνακας 4.3 Εξαρτημένες μεταβλητές.

Συμβολισμός	Περιγραφή μεταβλητής
F _c	Αντοχή σε θλίψη (MPa)
F _f	Αντοχή σε κάμψη (MPa)
d	Πυκνότητα (kg/m ³)
w/s	Αναλογία νερού/σύνολο στερεών
λ	Συντελεστής θερμικής αγωγιμότητας (W/m·K)
W _a	Υδατοαπορροφητικότητα (%)

Πίνακας 4.4 Προκύπτουσες συνθέσεις της σειράς OPFA σύμφωνα με τον παραγοντικό σχεδιασμό Box-Behnken.

Σύνθεση	Παράγοντες σχεδιασμού			
	(Τσιμέντο+Ιπτάμενη τέφρα)/Παιπάλη (A)	Διογκωτικός παράγοντας/(Τσιμέντο+Ιπτάμενη τέφρα)(B)	Υπερευστοποιητής (C)	Αριθμός στροφών ανά λεπτό (D)
OPFA1	0.430	0.075	0.000	4000
OPFA2	0.715	0.075	0.125	4000
OPFA3	1.000	0.075	0.125	3000
OPFA4	0.715	0.075	0.125	4000
OPFA5	0.715	0.050	0.125	5000
OPFA6	0.430	0.075	0.125	3000

OPFA7	0.715	0.050	0.000	4000
OPFA8	0.715	0.075	0.125	4000
OPFA9	0.715	0.100	0.125	3000
OPFA10	1.000	0.075	0.000	4000
OPFA11	1.000	0.075	0.250	4000
OPFA12	0.430	0.075	0.250	4000
OPFA13	0.430	0.100	0.125	4000
OPFA14	0.715	0.075	0.250	5000
OPFA15	0.430	0.050	0.125	4000
OPFA16	0.715	0.100	0.250	4000
OPFA17	0.715	0.100	0.125	5000
OPFA18	1.000	0.050	0.125	4000
OPFA19	1.000	0.075	0.125	5000
OPFA20	0.715	0.050	0.250	4000
OPFA21	0.715	0.075	0.000	3000
OPFA22	0.715	0.100	0.000	4000
OPFA23	0.715	0.050	0.125	3000
OPFA24	0.715	0.075	0.250	3000
OPFA25	0.715	0.075	0.000	5000
OPFA26	0.430	0.075	0.125	5000
OPFA27	1.000	0.100	0.125	4000
Δοκίμιο αναφοράς	0.715	0.000	0.125	4000

Πίνακας 4.5 Συνθέσεις της σειράς WCHL.

Σύνθεση	Παράγοντες σχεδιασμού		
	Διογκωτικός παράγοντας/ (Τσιμέντο+Υδράσβεστος)	(Τσιμέντο+Υδράσβεστος) /Παιπάλη	Υδράσβεστος /Τσιμέντο
	(A)	(B)	(C)
WCHL1	0.024	0.77	0.75
WCHL2	0.024	0.77	0.75
WCHL3	0.017	0.77	1.00
WCHL4	0.017	0.77	0.50
WCHL5	0.017	0.54	0.75
WCHL6	0.024	0.77	0.75
WCHL7	0.030	0.77	1.00
WCHL8	0.024	1.00	1.00
WCHL9	0.030	1.00	0.75
WCHL10	0.024	0.54	1.00
WCHL11	0.024	0.54	0.50
WCHL12	0.030	0.77	0.50
WCHL13	0.017	1.00	0.75
WCHL14	0.030	0.54	0.75
WCHL15	0.024	1.00	0.50

4.2 Παρασκευή δοκιμίων

Με βάση τους Πίνακες 4.4 και 4.5 υπολογίστηκαν οι απαιτούμενες ποσότητες υλικών για κάθε σύνθεση (σε kg/m^3 μίγματος πριν την διόγκωση). Στους Πίνακες 4.6 και 4.7 παρουσιάζονται οι αναλογίες των συστατικών των μιγμάτων για τις συνθέσεις της σειράς OPFA και WCHL, αντίστοιχα.

Πίνακας 4.6 Αναλογίες των συστατικών των μιγμάτων για τις συνθέσεις της σειράς OPFA.

Σύνθεση	Ιπτάμενη τέφρα (kg/m^3)	Τσιμέντο (kg/m^3)	Παιπάλη (kg/m^3)	Διογκωτικός παράγοντας (kg/m^3)	Υπερευστοποιητής (kg/m^3)	Νερό (kg/m^3)
OPFA1	140	210	817	26	0.0	370
OPFA2	173	255	592	32	1.3	379
OPFA3	195	293	489	37	1.3	422
OPFA4	173	255	592	32	1.3	379
OPFA5	174	256	593	21	1.3	388
OPFA6	126	190	737	24	1.3	351
OPFA7	196	288	667	24	0.0	388
OPFA8	173	255	592	32	1.3	379
OPFA9	173	254	590	43	1.3	370
OPFA10	218	327	546	41	0.0	430
OPFA11	184	276	460	34	2.4	370
OPFA12	117	176	685	22	2.5	313
OPFA13	125	188	732	31	1.3	351
OPFA14	158	233	541	29	2.4	361
OPFA15	127	191	743	16	1.3	351
OPFA16	161	236	548	40	2.5	332
OPFA17	172	252	586	42	1.3	379
OPFA18	199	299	498	25	1.3	414
OPFA19	200	300	500	37	1.3	396
OPFA20	164	241	559	20	2.5	332
OPFA21	194	285	661	36	0.0	388
OPFA22	187	276	640	46	0.0	414
OPFA23	171	252	584	21	1.3	405
OPFA24	161	237	549	30	2.4	342
OPFA25	195	287	666	36	0.0	379
OPFA26	124	187	726	23	1.3	370
OPFA27	196	294	490	49	1.3	405
Δοκίμιο αναφοράς	175	257	597	0	1.3	405

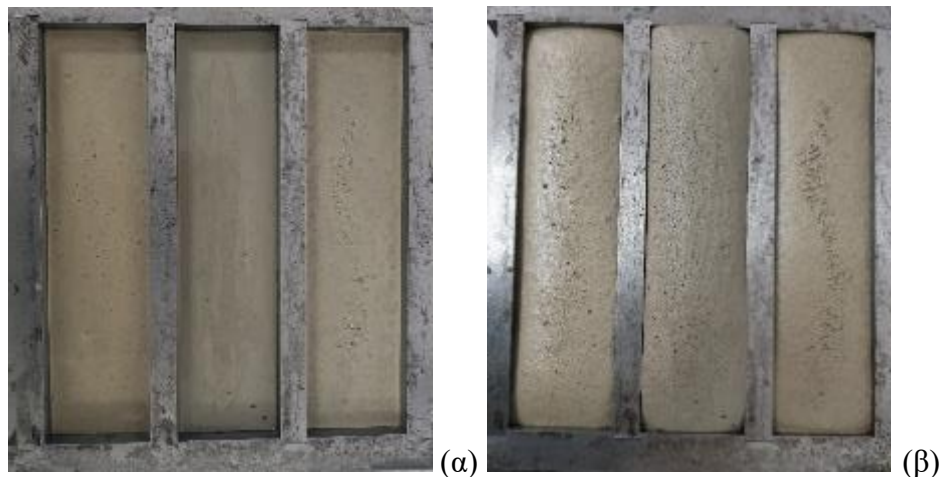
Πίνακας 4.7 Αναλογίες των συστατικών των μιγμάτων για τις συνθέσεις της σειράς WCHL.

Σύνθεση	Υδράσβεστος (kg/m ³)	Τσιμέντο (kg/m ³)	Παιπάλη (kg/m ³)	Διογκωτικός παράγοντας (kg/m ³)	Υπερευστοποιητής (kg/m ³)	Νερό (kg/m ³)
WCHL1	239	319	726	13	4.5	443
WCHL2	239	319	726	13	4.5	443
WCHL3	280	280	728	10	4.5	521
WCHL4	187	374	728	10	4.5	378
WCHL5	194	258	838	8	4.5	417
WCHL6	239	319	726	13	4.5	443
WCHL7	279	279	724	17	4.5	521
WCHL8	320	320	642	15	4.5	534
WCHL9	274	365	639	19	4.5	508
WCHL10	226	226	836	11	4.5	521
WCHL11	151	301	836	11	4.5	339
WCHL12	186	371	724	17	4.5	404
WCHL13	276	368	643	11	4.5	482
WCHL14	193	257	834	13	4.5	417
WCHL15	214	427	641	15	4.5	365
Δοκίμιο αναφοράς	239	319	726	0	4.5	443

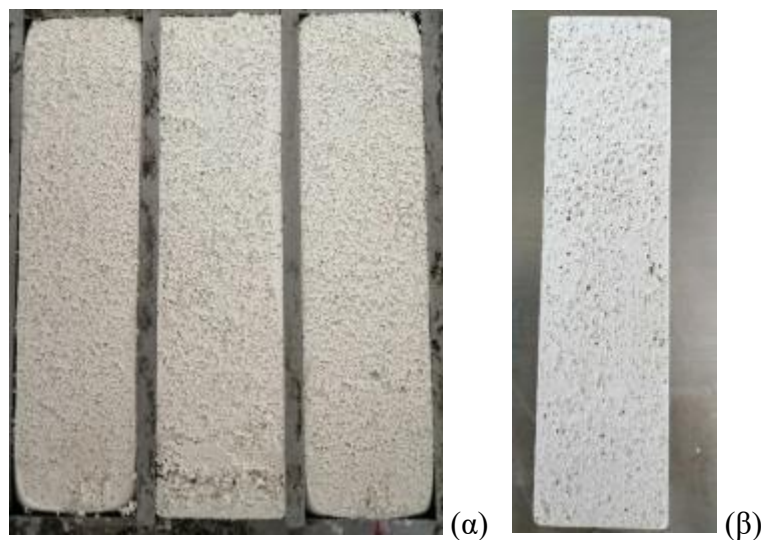
Για την παρασκευή των δοκιμών της σειράς OPFA χρησιμοποιήθηκε εργαστηριακή συσκευή ταχείας ανάμιξης της εταιρείας SOWER με δυνατότητα προεπιλογής του αριθμού των στροφών ανά λεπτό (0-8000 rpm), ενώ για την παρασκευή των δοκιμών της σειράς WCHL χρησιμοποιήθηκε εργαστηριακός αναμκτήρας κονιαμάτων της εταιρείας MATEST με συχνότητα περιστροφής του βάλκρου ανάμιξης 285 στροφές/λεπτό και συχνότητα περιστροφής του μηχανισμού περιφερειακής κίνησης 125 στροφές/λεπτό.

Αρχικά, όλες οι ποσότητες των υλικών που χρησιμοποιήθηκαν στα μίγματα, ζυγίστηκαν με ακρίβεια εκατοστού του γραμμαρίου σε ειδική ζυγαριά ακριβείας. Αμέσως μετά τη ζύγιση των ξηρών υλικών, ακολούθησε η ανάμιξη για 30 s στον αναμκτήρα ταχείας ανάδευσης για τα μίγματα OPFA ή για 3 min στον συμβατικό αναμκτήρα κονιαμάτων για τα μίγματα WCHL. Κατά τη διάρκεια της ανάμιξης, έγινε η προσθήκη της απαιτούμενης ποσότητας νερού ώστε το μίγμα να αποκτήσει την επιθυμητή ρευστότητα. Στο στάδιο αυτό υπολογίστηκε για κάθε μίγμα η αναλογία νερού/σύνολο στερεών (w/s). Στη συνέχεια το μίγμα χυτεύτηκε σε τρίδυμες μεταλλικές πρισματικές μήτρες διαστάσεων 40x40x160 mm³. Κατά τη χύτευση η καθεμία από τις μήτρες γεμίζονταν περίπου μέχρι τη μέση, για να υπάρχει έτσι αρκετός ελεύθερος χώρος για τη διόγκωση των δοκιμών (Σχήμα 4.6). Μετά από την διόγκωση του μίγματος (~15 min),

ακολουθούσε η διαμόρφωση της άνω επιφάνειας του δοκιμίου με την αφαίρεση του επιπλέον διογκωμένου υλικού (Σχήμα 4.7). Οι συνθήκες θερμοκρασίας και υγρασίας παρέμειναν σταθερές κατά την παρασκευή όλων των δοκιμίων. Για κάθε σύνθεση παρασκευάστηκαν 3 πρισματικά δοκίμια. Την επόμενη μέρα τα δοκίμια αφαιρέθηκαν από τις μήτρες και τοποθετήθηκαν σε θάλαμο ωρίμανσης της εταιρείας MATEST. Η ωρίμανση των δοκιμίων έγινε σύμφωνα με τον Ελληνικό Κανονισμό Τεχνολογίας Σκυροδέματος σε θερμοκρασία 20 ± 1 °C και υγρασία κατ' ελάχιστο 95% για 27 ημέρες.



Σχήμα 4.6 Μίγματα της σειράς OPFA (α) πριν και (β) μετά τη διόγκωση.



Σχήμα 4.7 (α) Δοκίμια της σειράς WCHL μετά από τη διαμόρφωση της άνω επιφάνειας τους. (β) Τελική επιφάνεια δοκιμίου της σειράς WCHL.

4.3 Έλεγχος σκληρυμένων δοκιμίων

Ο έλεγχος των σκληρυμένων δοκιμίων περιελάμβανε την μέτρηση της αντοχής σε θλίψη και κάμψη σύμφωνα με το πρότυπο EN 196-1, τον προσδιορισμό της πυκνότητας και της υδατοαπορροφητικότητας σύμφωνα με το πρότυπο EN 13755, τον προσδιορισμό του συντελεστή θερμικής αγωγιμότητας σύμφωνα με τη μέθοδο ακτινικής διάδοσης θερμότητας- radial heat flow method (Zhao et al., 2016), τον προσδιορισμό της γραμμικής συρρίκνωσης των δοκιμίων σύμφωνα με το πρότυπο ASTM C490 και τον προσδιορισμό του συντελεστή απορρόφησης ύδατος με τριχοειδή αναρρίχηση σύμφωνα με το πρότυπο EN 15801.

4.3.1 Αντοχή σε μονοαξονική θλίψη

Μετά το πέρας των 28 ημερών ωρίμανσης των δοκιμίων, μετρήθηκε η αντοχή τους σε μονοαξονική θλίψη (F_c) σύμφωνα με το πρότυπο EN 196-1. Για κάθε σύνθεση έγινε θραύση έξι δοκιμίων και υπολογίστηκε η μέση τιμή της αντοχής τους.

Η δοκιμή έγινε σε μηχανή τύπου C 123N της εταιρείας MATEST με σταθερό ρυθμό φόρτισης μεταξύ 0.5-1.0 MPa/s. Η συσκευή περιλαμβάνει παράλληλες πλάκες φόρτισης για τη μεταφορά του φορτίου στο δοκίμιο και σφαιρική κεφαλή έδρασης στο πάνω μέρος του δοκιμίου, ο άξονας της οποίας πρέπει να είναι ευθυγραμμισμένος με τον άξονα του δοκιμίου και το κέντρο της πλάκας φόρτισης. Η επιβολή του φορτίου και η καταγραφή φορτίου και μετατόπισης γίνεται από ηλεκτρονικό σύστημα. Τα δεδομένα επεξεργάζονται και η αντοχή σε μονοαξονική θλίψη προκύπτει από τη σχέση:

$$F_c = F_{max}/A \quad (4.1)$$

όπου F_c η αντοχή σε θλίψη του δοκιμίου, F_{max} το μέγιστο φορτίο (δύναμη) που δέχθηκε το δοκίμιο μέχρι να αστοχήσει και A η επιφάνεια της πλάκας φόρτισης (40x40 mm²).

Η συσκευή που χρησιμοποιείται για τον προσδιορισμό της αντοχής σε θλίψη των πρισματικών δοκιμίων εφαρμόζει φορτία έως 500 kN και έχει ακρίβεια $\pm 1\%$ του καταγραφόμενου φορτίου σύμφωνα με το πρότυπο EN ISO 7500-1 και ρυθμό φόρτισης 2400 ± 200 N/s. Το δοκίμιο τοποθετείται στη συσκευή (Σχήμα 4.8α) και αυξάνεται γραμμικά το επιβαλλόμενο φορτίο μέχρι τη θραύση του δοκιμίου.

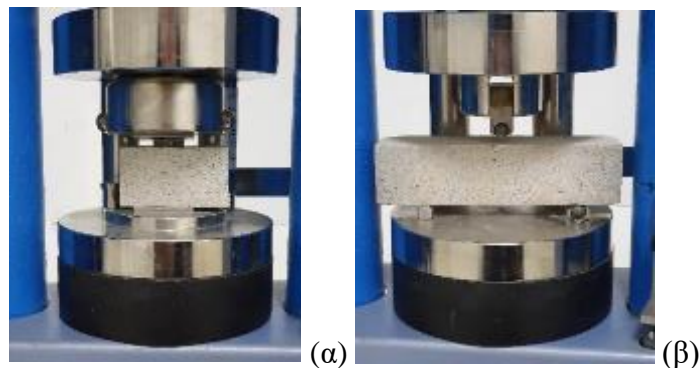
4.3.2 Αντοχή σε κάμψη (κάμψη τριών σημείων)

Ο προσδιορισμός της αντοχής σε κάμψη (F_f) έγινε σύμφωνα με το πρότυπο EN 196-1. Για κάθε σύνθεση έγινε θραύση τριών δοκιμίων και υπολογίστηκε η μέση τιμή της αντοχής τους. Η δοκιμή έγινε σε μηχανή τύπου C 123N της εταιρείας MATEST, η οποία εφαρμόζει φορτία έως 15 kN με ακρίβεια $\pm 1\%$ του καταγραφόμενου φορτίου με ρυθμό φόρτισης 50 ± 10 N/s. Το κελί φόρτισης που χρησιμοποιείται έχει δύο χαλύβδινους κυλίνδρους διαμέτρου 10 ± 0.5 mm για την έδραση του πρισματικού δοκιμίου. Η μεταξύ τους απόσταση είναι 100 ± 0.5 mm, ενώ ένας τρίτος χαλύβδινος κύλινδρος ίδιας διαμέτρου, που είναι τοποθετημένος στο μέσο της απόστασης των άλλων δύο, εφαρμόζει το φορτίο (δοκιμή κάμψης τριών σημείων). Το πρισματικό δοκίμιο τοποθετείται στη συσκευή (Σχήμα 4.8β) και εφαρμόζεται κατακόρυφο φορτίο αυξάνοντάς το γραμμικά μέχρι τη θραύση του δοκιμίου.

Η αντοχή σε κάμψη των δοκιμίων υπολογίζεται από τη σχέση:

$$F_f = (1.5Fl)/b^3 \quad (4.2)$$

όπου F_f η αντοχή σε κάμψη του δοκιμίου, b η πλευρά της τετραγωνικής διατομής του πρίσματος, F το φορτίο που εφαρμόζεται στο μέσο του πρίσματος κατά τη θραύση και l η απόσταση μεταξύ των δύο χαλύβδινων κυλίνδρων.



Σχήμα 4.8 Πειραματική διάταξη κελιού φόρτισης και πρισματικού δοκιμίου που χρησιμοποιήθηκε για την δοκιμή προσδιορισμού (α) της αντοχής σε θλίψη και (β) της αντοχής σε κάμψη τριών σημείων, σύμφωνα με το πρότυπο EN 196-1. Και στις δύο περιπτώσεις το φορτίο εφαρμόζεται σε επιφάνεια κάθετη στην διεύθυνση διόγκωσης του μίγματος.

4.3.3 Πυκνότητα

Η φαινόμενη πυκνότητα (d) του κάθε δοκιμίου υπολογίστηκε από τον τύπο $d = m/V$, όπου m είναι η μάζα του δοκιμίου και V ο όγκος του.

Αρχικά, τα δοκίμια τοποθετήθηκαν για 24 ώρες σε φούρνο στους 105 °C και έπειτα σε ξηραντήρα για να αποκτήσουν θερμοκρασία περιβάλλοντος.

Στη συνέχεια μετρήθηκε η μάζα του κάθε δοκιμίου σε ζυγαριά ακριβείας (0.01 g), ενώ ο όγκος του υπολογίστηκε από τις διαστάσεις του δοκιμίου (μήκος, πλάτος, ύψος) που μετρήθηκαν με τη βοήθεια παχύμετρου με ακρίβεια 0.1 mm.

4.3.4 Υδατοαπορροφητικότητα

Για τον προσδιορισμό της υδατοαπορροφητικότητας σύμφωνα με το EN 13755, τμήματα των δοκιμίων από όλες τις συνθέσεις, με διαστάσεις περίπου 40x40x20 mm³, τοποθετήθηκαν σε δοχείο με απιονισμένο νερό για 24 ώρες. Μετά το πέρας των 24 ωρών, τα δοκίμια σκουπίστηκαν και ζυγίστηκαν. Έπειτα, τοποθετήθηκαν για 24 ώρες σε φούρνο στους 105 °C και τέλος, τοποθετήθηκαν σε ξηραντήρα για να αποκτήσουν θερμοκρασία περιβάλλοντος και μετρήθηκε ξανά το βάρος τους. Η υδατοαπορροφητικότητα (W_a) υπολογίστηκε από τη σχέση:

$$W_a = [(W_w - W_d)/W_d] \times 100 \quad (4.3)$$

όπου W_w το βάρος του δοκιμίου μετά από 24 ώρες μέσα στο νερό και W_d το βάρος του ξηρού δοκιμίου.

4.3.5 Συντελεστής θερμικής αγωγιμότητας

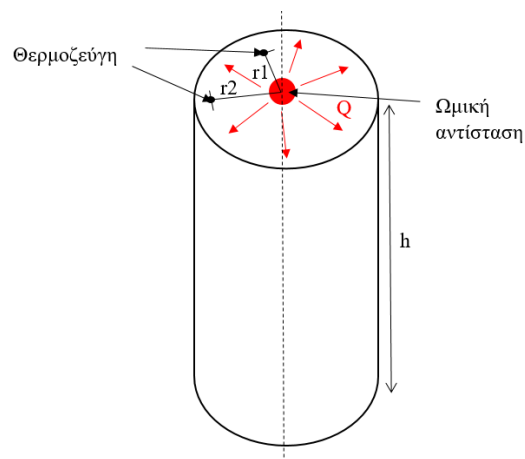
Ο συντελεστής θερμικής αγωγιμότητας (λ), καθορίζει τον ρυθμό με τον οποίο διαδίδεται η θερμότητα μέσα από ένα υλικό με αγωγή. Ο προσδιορισμός του έγινε σύμφωνα με τη μέθοδο ακτινικής διάδοσης θερμότητας (Σχήμα 4.9) βάσει της οποίας με κατάλληλο πειραματικό σχεδιασμό, επιτυγχάνονται συνθήκες κυλινδρικής συμμετρίας, ώστε να αποτελεί καλή προσέγγιση η διάδοση θερμότητας ακτινικά μέσα στο υπό μελέτη δείγμα (Zhao et al., 2016).

Για τη δοκιμή χρησιμοποιήθηκε κυλινδρικό δοκίμιο με διάμετρο 35 mm και ύψος 40 mm, στο εσωτερικό του οποίου τοποθετήθηκε σε επαφή με το δοκίμιο κυλινδρική ωμική αντίσταση. Εφαρμόζοντας ηλεκτρική τάση στα άκρα της, η αντίσταση διαρρέεται από ρεύμα και θερμαίνεται. Η θερμότητα μεταδίδεται μέσα στο δοκίμιο με αγωγή, ακτινικά προς όλες τις διευθύνσεις, αυξάνοντας τη θερμοκρασία. Τελικά επέρχεται θερμική ισορροπία, όπου η θερμοκρασία δεν μεταβάλλεται πλέον σε κανένα σημείο του δοκιμίου και τότε ο (σταθερός) ρυθμός παροχής θερμικής ενέργειας από την αντίσταση προς το δοκίμιο εξισώνεται με το ρυθμό αποβολής ενέργειας από το δοκίμιο προς το περιβάλλον. Όταν η ωμική αντίσταση φτάσει σε

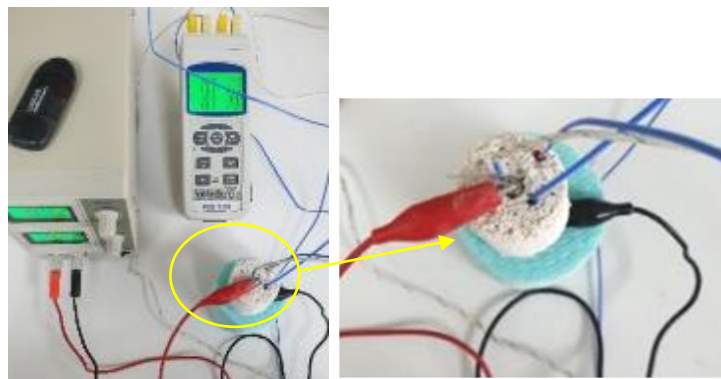
σταθερή θερμοκρασία, με τη βοήθεια θερμοζεύγους μετράται η θερμοκρασία του δοκιμίου σε διαφορετικές αποστάσεις και κατευθύνσεις από την αντίσταση και υπολογίζεται ο συντελεστής θερμικής αγωγιμότητας, με την βοήθεια της εξίσωσης:

$$\lambda = Q \ln \left(\frac{r_2}{r_1} \right) / 2\pi h \Delta T \quad (4.4)$$

όπου r_1 και r_2 οι ακτινικές αποστάσεις των δύο θερμοζευγών, h το ύψος του δοκιμίου (συμπίπτει με το μήκος της αντίστασης), ΔT η διαφορά θερμοκρασίας μεταξύ των θερμοζευγών, Q το ποσοστό της θερμότητας που άγεται διαμέσου του υλικού (Σχήμα 4.9). Η πειραματική διάταξη που χρησιμοποιήθηκε φαίνεται στην Σχήμα 4.10. Όλες οι δοκιμές πραγματοποιήθηκαν στις ίδιες συνθήκες θερμοκρασίας και υγρασίας.



Σχήμα 4.9 Σχηματική παράσταση της μεθόδου ακτινικής διάδοσης θερμότητας (Τροποποιημένο από Zhao et al., 2016).



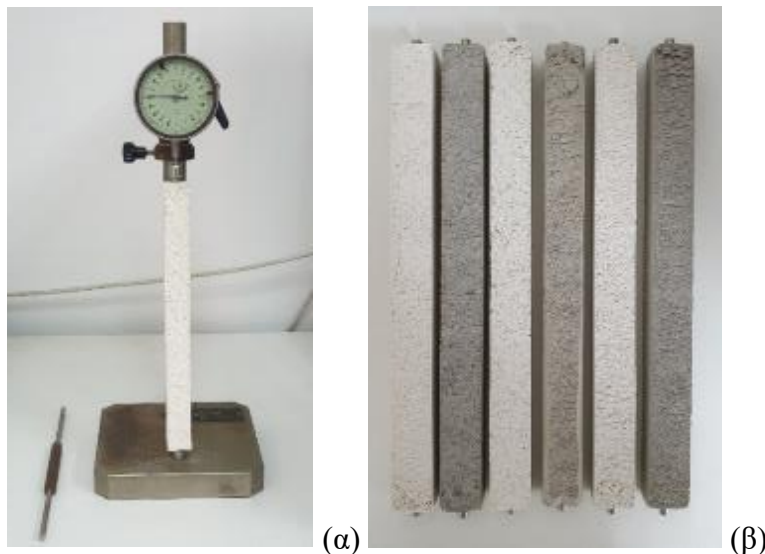
Σχήμα 4.10 Πειραματική διάταξη που χρησιμοποιήθηκε για τον υπολογισμό του συντελεστή θερμικής αγωγιμότητας.

4.3.6 Προσδιορισμός της γραμμικής συρρίκνωσης

Για τον προσδιορισμό της γραμμικής συρρίκνωσης παρασκευάστηκαν πρισματικά δοκίμια διαστάσεων 25x25x285 mm. Τα δοκίμια συντηρήθηκαν σε συνθήκες υγρασίας της τάξης του 50%, και σε θερμοκρασία 20 °C και ελέγχθηκε η μεταβολή στο μήκος τους μετά από 7, 14, 28, 56, 72, 90, 120 και 180 ημέρες, σύμφωνα με το πρότυπο ASTM C490. Η συσκευή μέτρησης της μεταβολής του μήκους των δοκιμίων που χρησιμοποιήθηκε φαίνεται στο Σχήμα 4.11. Ο υπολογισμός της γραμμικής συρρίκνωσης των δοκιμίων έγινε σύμφωνα με την εξίσωση:

$$L = (L_x - L_i)/G \times 100 \quad (4.5)$$

όπου L η μεταβολή στο μήκος του δοκιμίου, L_x το μήκος του δοκιμίου στις x μέρες σε σχέση με το μήκος της ράβδου αναφοράς που μετρήθηκε στις x μέρες, L_i το μήκος του δοκιμίου την 1^η μέρα σε σχέση με το μήκος της ράβδου αναφοράς που μετρήθηκε την 1^η μέρα και G το μήκος της ράβδου αναφοράς της συσκευής, που σ' αυτή την περίπτωση ήταν 250 mm.



Σχήμα 4.11 (α) Συσκευή προσδιορισμού της γραμμικής συρρίκνωσης των δοκιμίων και (β) δοκίμια που μετρήθηκαν.

4.3.7 Προσδιορισμός του συντελεστή απορρόφησης ύδατος με τριχοειδή αναρρίχηση

Με τη μέθοδο προσδιορισμού της απορρόφησης ύδατος με τριχοειδή αναρρίχηση, αξιολογείται η δυνατότητα διείσδυσης του νερού στο εσωτερικό των υλικών. Ο προσδιορισμός του συντελεστή τριχοειδούς αναρρίχησης έγινε με βάση το πρότυπο EN 15801 ως εξής:

Αρχικά, έγινε ξήρανση των δοκιμίων σε θερμοκρασία 90 °C για 48 h για την εξάτμιση της περιεχόμενης υγρασίας. Στη συνέχεια τα δοκίμια ζυγίστηκαν και τοποθετήθηκαν σε στρώμα

διηθητικού χαρτιού εμποτισμένο με απιονισμένο νερό. Τα δοκίμια ζυγίστηκαν ανά τακτά χρονικά διαστήματα: 1-10 min, 15 min, 30 min, 1 h, 1.30 h, 2-8 h, 24 h και 48 h. Ο συντελεστής τριχοειδούς αναρρίχησης (C) υπολογίστηκε σύμφωνα με τη σχέση:

$$C = \Delta B / (A \times t^{1/2}) \quad (4.6)$$

Όπου, ΔB η μεταβολή βάρους του δοκιμίου, A η επιφάνεια του δοκιμίου που έρχεται σε επαφή με το νερό και t ο χρόνος επαφής.

4.4 Μελέτη της μικροδομής των δοκιμίων

Η εξέταση της μικροδομής των σκληρυμένων δοκιμίων που παρήχθησαν έγινε τόσο με οπτική μικροσκοπία (τεχνική του ανακλώμενου πολωμένου φωτός) όσο και με ηλεκτρονική μικροσκοπία σάρωσης. Για την παρατήρηση με το οπτικό μικροσκόπιο πολωμένου φωτός (Carl Zeiss JenaLab) παρασκευάστηκαν ειδικά δοκίμια (στιλπνές τομές). Η διαδικασία παρασκευής περιελάμβανε την προετοιμασία και τον εμποτισμό του δείγματος σε ρητίνη, και την λείανση και την στίλβωση της τομής. Για τη μελέτη της μικροδομής με ηλεκτρονικό μικροσκόπιο σάρωσης παρασκευάστηκαν δοκίμια που υπέστησαν στη συνέχεια επιγραφίτωση.

Επιπλέον, εξετάστηκε η κατανομή μεγέθους πόρων μέσω τεχνικών ανάλυσης εικόνας. Για το σκοπό αυτό παρασκευάστηκαν πλακίδια κυψελωτού μικροσκυροδέματος των οποίων η επιφάνεια εξετάστηκε οπτικά με το στερεομικροσκόπιο (Optika, SZM-2) και στη συνέχεια φωτογραφήθηκε με τη βοήθεια της ενσωματωμένης ψηφιακής κάμερας που διέθετε. Οι φωτογραφίες που λήφθηκαν επεξεργάστηκαν με τη χρήση του λογισμικού ανάλυσης εικόνας ImageJ (<https://imagej.nih.gov/ij/>).

Τέλος, η μικροδομή των παραγόμενων δοκιμίων μελετήθηκε με χρήση της ποροσιμετρίας υδραργύρου και της μικροτομογραφίας ακτίνων-X.

4.4.1 Ηλεκτρονική Μικροσκοπία Σάρωσης (Scanning Electron Microscopy-SEM)

Η μελέτη της μορφολογίας των δειγμάτων, έγινε με τη βοήθεια του ηλεκτρονικού μικροσκοπίου σάρωσης (SEM) τύπου JEOL JSM 540, το οποίο είναι συνδεδεμένο με σύστημα μικροανάλυσης (EDS, Oxford Energy Dispersive X-ray, τύπου INCA energy 300).

Η ηλεκτρονική μικροσκοπία σάρωσης είναι μια μέθοδος με υψηλή διακριτική ανάλυση, η οποία χρησιμοποιείται για την μελέτη της μορφολογίας των υλικών και η οποία χρησιμοποιεί δέσμη ηλεκτρονίων, όπως και το οπτικό μικροσκόπιο χρησιμοποιεί το ορατό φως.

Για την εκτέλεση της δοκιμής, η επιφάνεια του εξεταζόμενου δείγματος θα πρέπει να είναι αγωγήμη. Για τον λόγο αυτό, απαιτείται η επικάλυψη του δείγματος με γραφίτη ή χρυσό.

4.4.2 Μικροτομογραφία ακτίνων-X (micro-CT)

Η μικροτομογραφία ακτίνων-X είναι μια νέα τεχνική παρόμοια με την ιατρική τομογραφία, αλλά εφαρμόζεται σε κλίμακες μεγέθους χιλιοστού ή εκατοστού και παράγει εικόνες υψηλότερης διακριτικής ικανότητας. Η τεχνική αυτή επιτρέπει την απεικόνιση της εξωτερικής και εσωτερικής δομής του υπό μελέτη αντικειμένου σε τρεις διαστάσεις. Αυτό αποτελεί σημαντικό πλεονέκτημα για τη μελέτη της μικροδομής σε σχέση με τις μεθόδους οπτικής και ηλεκτρονικής μικροσκοπίας. Η ανάλυση με οποιοδήποτε οπτικό ή ηλεκτρονικό μικροσκόπιο έχει ως μειονεκτήματα τη δημιουργία δισδιάστατης εικόνας της επιφάνειας ενός δοκιμίου, το οποίο πρέπει τις περισσότερες φορές να υποστεί καταστροφική επεξεργασία, ενώ η πληροφορία κατά μεγάλο βαθμό περιορίζεται μόνο στο επίπεδο της τομής. Με την μικροτομογραφία το δείγμα δεν υφίσταται καμία επεξεργασία, καθώς η τεχνική αυτή ανήκει στις μη καταστροφικές μεθόδους, ενώ υπάρχει δυνατότητα δημιουργίας τρισδιάστατου προτύπου από τη λήψη πολλαπλών διαδοχικών δισδιάστατων τομών.

Ο μικροτομογράφος ακτίνων-X απαρτίζεται από 3 υποσυστήματα: την πηγή ακτινοβολίας X, τους ανιχνευτές ακτινοβολίας και τη μονάδα επεξεργασίας. Η αρχή λειτουργίας του βασίζεται στην αλληλεπίδραση ιονίζουσας ακτινοβολίας (ακτίνων-X) με την ύλη. Οι ακτίνες-X έχουν την ικανότητα να διαπερνούν την ύλη και η απορρόφησή τους είναι διαφορετική από τα διάφορα υλικά και εξαρτάται κυρίως από το πάχος τους και τον ατομικό αριθμό του στοιχείου που διαπερνά. Το δείγμα ακτινοβολείται με ακτίνες-X και στη συνέχεια γίνεται ψηφιακή επεξεργασία της γεωμετρίας της προβολής του σε ειδικούς ανιχνευτές ακτινοβολίας οι οποίοι είναι εφοδιασμένοι με κάμερα, προκειμένου να παραχθεί η τρισδιάστατη εικόνα του, από μια μεγάλη σειρά δισδιάστατων εικόνων ακτίνων-X, που λαμβάνονται γύρω από έναν ενιαίο άξονα περιστροφής (Kachelrieß, 2008). Ειδικότερα, η δημιουργία μίας τρισδιάστατης εικόνας πραγματοποιείται σε τρία βήματα (Σχήμα 4.12):

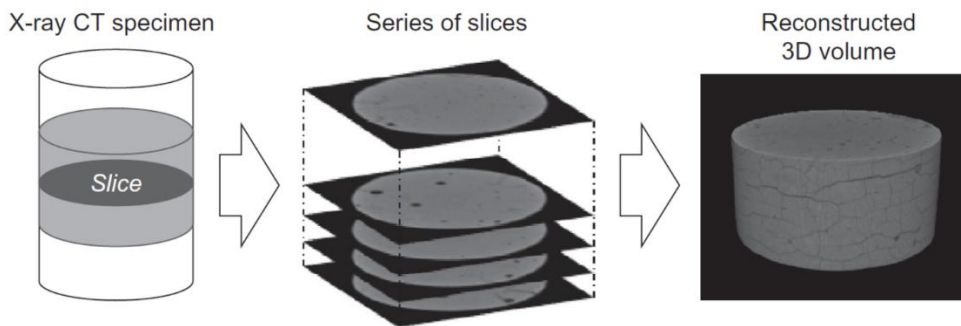
- Σάρωση και λήψη εικόνων προβολής. Το δείγμα τοποθετείται μεταξύ μιας κάμερας (ανιχνευτής) και μιας πηγής ακτίνων-X και περιστρέφεται. Από κάθε γωνία (συνήθως μικρότερη από 1°) λαμβάνεται μια ασπρόμαυρη εικόνα της προβολής του υπό μελέτη αντικειμένου που απεικονίζει την απορρόφηση των ακτίνων-X από την ύλη. Οι περιοχές με έντονη απορρόφηση

των ακτίνων-X εμφανίζονται με μαύρο χρώμα, περιοχές με λιγότερη έντονη απορρόφηση των ακτίνων-X με διαβαθμίσεις του γκρι και οι περιοχές με ελάχιστη απορρόφηση με λευκό χρώμα.

- Ανακατασκευή εικόνας. Από το σύνολο των εικόνων προβολής υπολογίζεται ένα δεύτερο σύνολο εικόνων οι οποίες αποτελούν τις δισδιάστατες τομές του αντικειμένου. Για κάθε εικόνα προβολής υπολογίζονται όλες οι δυνατές θέσεις των σημείων απορρόφησης και απεικονίζονται ως γραμμές. Επαναλαμβάνοντας τη διαδικασία αυτή για κάθε οπτική γωνία, η εικόνα βελτιώνεται.

- Επεξεργασία εικόνων. Το σύνολο των τομογραφιών μπορεί να αναλυθεί ποιοτικά και ποσοτικά. Για την ποσοτική ανάλυση των τρισδιάστατων δεδομένων υπάρχει πληθώρα λογισμικών. Η ποιοτική ανάλυση μπορεί να γίνει είτε σε δύο διαστάσεις (εικόνες τομών), είτε σε τρεις διαστάσεις: η στοίβα των τομών απεικονίζονται ως τρισδιάστατο είδωλο το οποίο μπορεί να περιστρέφεται, να μεγεθύνεται και να τέμνεται εικονικά (Faulwetter and Arvanitidis, 2012).

Στην εργασία αυτή χρησιμοποιήθηκε ο μικροτομογράφος Skyscan 1172 της εταιρείας Bruker (Σχήμα 4.13). Τα δείγματα που μελετήθηκαν είχαν διαστάσεις περίπου 10x10x10 mm. Η ανάλυση που χρησιμοποιήθηκε για την μελέτη των δειγμάτων ήταν της τάξης των 20 $\mu\text{m}/\text{pixel}$. Οι παράμετροι λειτουργίας για την πηγή ακτίνων-X ελέγχου του μικροτομογράφου ήταν: τάση 80 kV, ένταση ρεύματος 0.124 mA και φίλτρο Al 0.5 mm. Χρησιμοποιήθηκε κάμερα CCD (Charge Coupled Device) 11 Megapixel, με μέγιστη ανάλυση 0.8 $\mu\text{m}/\text{pixel}$ και η ανασύσταση των εικόνων πραγματοποιήθηκε με τη χρήση του λογισμικού NRecon (SkyScan, Bruker).



Σχήμα 4.12 Σχηματική απεικόνιση της διαδικασίας κατασκευής της τρισδιάστατης απεικόνισης του αντικειμένου με βάση τις δισδιάστατες εικόνες προβολής που λαμβάνονται (Τροποποιημένο από Henry et al., 2014).

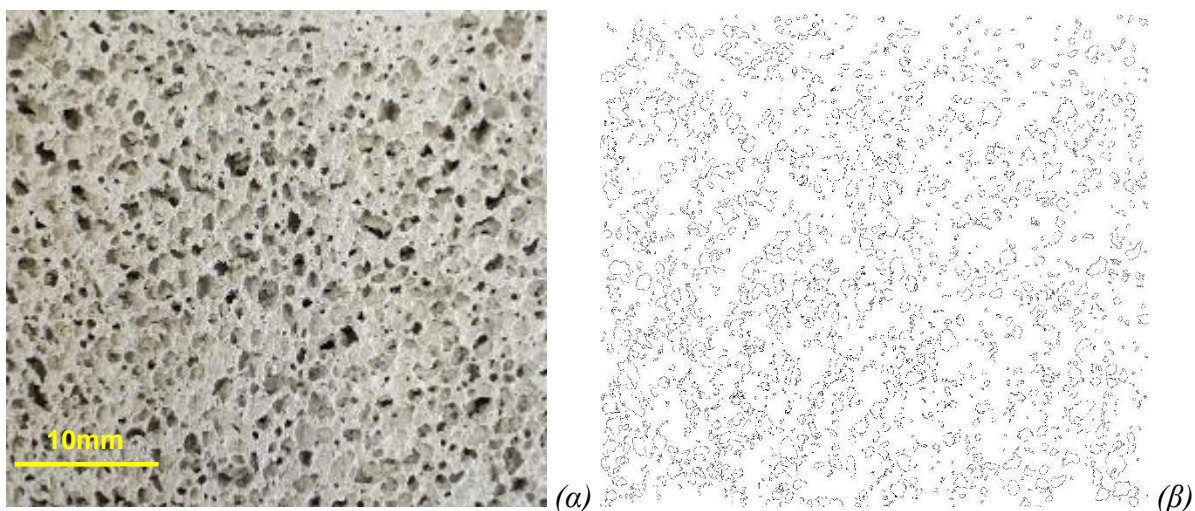


Σχήμα 4.13 Μικροτομογράφος Skyscan 1172.

4.4.3 Κατανομή μεγέθους πόρων μέσω τεχνικών ανάλυσης εικόνας

Για τη μελέτη του συστήματος των μακροπόρων που σχηματίζονται κατά τη διόγκωση του μίγματος παρασκευάστηκαν πλακίδια καθορισμένων διαστάσεων ($4 \times 4 \times 1 \text{ cm}^3$) τα οποία στη συνέχεια εξετάστηκαν χρησιμοποιώντας τριοφθάλμιο στερεομικροσκόπιο SZM-2 της εταιρείας Optika. Με τη βοήθεια ψηφιακής κάμερας Optikam B3 λήφθηκαν φωτογραφίες από τα εξεταζόμενα δείγματα, οι οποίες επεξεργάστηκαν με τη χρήση του προγράμματος ImageJ (<https://imagej.nih.gov/ij/>).

Για να προσδιοριστούν οι πόροι που σχηματίζονται κατά τη διόγκωση από τη σκόνη αργιλίου, η εικόνα που λαμβάνεται μέσω της ψηφιακής κάμερας, μετατρέπεται σε 8-bit binary image ώστε να είναι ευδιάκριτοι οι πόροι του δείγματος. Με τη βοήθεια του λογισμικού ImageJ, επιλέγονται οι πόροι του δείγματος (Σχήμα 4.14) και υπολογίζεται το ποσοστό της εξεταζόμενης επιφάνειας που καταλαμβάνουν, καθώς και η κατανομή του μεγέθους τους.



Σχήμα 4.14 (α) Φωτογραφία που λήφθηκε από το στερεομικροσκόπιο για τη σύνθεση OPFA22 (Πίνακας 4.4), και (β) επεξεργασμένη εικόνα από το λογισμικό ImageJ όπου απεικονίζονται τα περιγράμματα των πόρων.

4.4.4 Ποροσιμετρία υδραργύρου (Mercury Intrusion Porosimetry-MIP)

Η ποροσιμετρία υδραργύρου χρησιμοποιείται για την ανάλυση της μικροδομής ενός υλικού και τον προσδιορισμό του πορώδους του. Στηρίζεται στη βαθμιαία διείσδυση υδραργύρου (μη διαβρέχον υγρό) σε ένα απαερωμένο υλικό, αυξάνοντας την πίεση και εν συνεχεία στην απομάκρυνση του υδραργύρου με την μείωση της πίεσης.

Για την ανάλυση της δομής του υλικού που μελετάται, μετράται ο όγκος του εισερχόμενου υδραργύρου σε σχέση με την εφαρμοζόμενη πίεση και υπολογίζεται η ειδική επιφάνεια και η μέση διάμετρος των πόρων, η φαινόμενη και η πραγματική πυκνότητα του υλικού και το ολικό ανοιχτό πορώδες. Επιπλέον, από τα δεδομένα που συλλέγονται προσδιορίζεται η κατανομή του εισερχόμενου όγκου του υδραργύρου ως προς την διάμετρο των ανοιχτών πόρων (Μοροπούλου και Μπακόλας, 2017).

Για τη δοκιμή χρησιμοποιήθηκε ποροσίμετρο τύπου Micromeritics AutoPore 9400 (Micromeritics, Atlanta, GA, USA).

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 5

Το κεφάλαιο 5 αποτελείται από τέσσερα μέρη. Στο πρώτο και δεύτερο μέρος αναλύονται τα αποτελέσματα του παραγοντικού σχεδιασμού, γίνεται σύγκριση με τα δοκίμια αναφοράς και υπολογίζονται οι βέλτιστες συνθέσεις για τις σειρές συνθέσεων (OPFA και WCHL), αντίστοιχα. Στο τρίτο μέρος συγκρίνονται τα αποτελέσματα των σειρών OPFA και WCHL, και τέλος στο τέταρτο μέρος μελετώνται επιπλέον κρίσιμα τεχνικά χαρακτηριστικά του κυψελωτού μικροσκυροδέματος, όπως η γραμμική συρρίκνωση, ο συντελεστής τριχοειδούς αναρρίχησης και το μέτρο ελαστικότητας.

5.1 Ανάλυση αποτελεσμάτων παραγοντικού σχεδιασμού για τη σειρά OPFA

Τα αποτελέσματα του παραγοντικού σχεδιασμού για τη σειρά συνθέσεων OPFA δίνονται στον Πίνακα 5.1. Η πυκνότητα (d) των δοκιμίων του κυψελωτού μικροσκυροδέματος κυμαίνεται μεταξύ 680 και 1080 kg/m³ και είναι αρκετά χαμηλότερη από αυτή του δοκιμίου αναφοράς (1530 kg/m³). Η μείωση αυτή της πυκνότητας επηρέασε καθοριστικά και τις άλλες φυσικές και μηχανικές ιδιότητες των δοκιμίων του κυψελωτού μικροσκυροδέματος που μετρήθηκαν (F_c , F_f , λ , W_a).

Για την εκτίμηση της επίδρασης των παραμέτρων σχεδιασμού των συνθέσεων στις ιδιότητες του κυψελωτού μικροσκυροδέματος η ανάλυση των αποτελεσμάτων περιελάμβανε τα παρακάτω στάδια:

- Τη συσχέτιση της παραμέτρου q της κοκκομετρικής κατανομής των συστατικών του μίγματος με τον λόγο w/s για την επίτευξη της επιθυμητής ρεολογικής συμπεριφοράς του κατά την ανάμιξη. Η παράμετρος q συσχετίστηκε επίσης με την πυκνότητα των σκληρυμένων δοκιμίων προκειμένου να διαπιστωθεί η επίδραση της στις ιδιότητες του κυψελωτού μικροσκυροδέματος.
- Τη συσχέτιση των μεταβλητών απόκρισης που μετρήθηκαν στα σκληρυμένα δοκίμια (d , F_c , F_f , λ , W_a) και τη σύγκριση τους με τις αντίστοιχες του δοκιμίου αναφοράς. Η σύγκριση της πυκνότητας d , αλλά και των υπόλοιπων χαρακτηριστικών του δοκιμίου αναφοράς με τα δοκίμια των συνθέσεων του κυψελωτού μικροσκυροδέματος επιτρέπει την εκτίμηση της διόγκωσης που επιτεύχθηκε και την μεταβολή στις φυσικές και μηχανικές ιδιότητες που επήλθε λόγω αυτής. Η συσχέτιση των d , F_c , F_f , λ , W_a , w/s

μεταξύ τους απαιτείται προκειμένου να διαπιστωθεί η μεταξύ τους εξάρτηση και να επιλεγούν οι πλέον κατάλληλες προς βελτιστοποίηση.

- Τον υπολογισμό της επίδρασης των παραγόντων σχεδιασμού στις μεταβλητές απόκρισης χρησιμοποιώντας την μεθοδολογία ανάλυσης παραγοντικών σχεδίων που βασίζεται στην ανάλυση διασποράς (ANOVA). Με τη μεθοδολογία αυτή υπολογίζονται τόσο οι κύριες επιδράσεις (1^{ης} και 2^{ης} τάξης), όσο και οι αλληλεπιδράσεις των παραγόντων σχεδιασμού, που συνήθως αγνοούνται σε συνήθεις πειραματικούς σχεδιασμούς που βασίζονται στη μεταβολή ενός παράγοντα κάθε φορά. Επιπλέον, η μεθοδολογία αυτή επιτρέπει τον εντοπισμό των στατιστικά σημαντικών επιδράσεων ελαχιστοποιώντας την πιθανότητα να ληφθούν ως επιδράσεις οι μεταβολές στις τιμές των παραμέτρων απόκρισης που οφείλονται σε εργαστηριακά λάθη μετρήσεων.
- Την ανάπτυξη των μαθηματικών σχέσεων (πλήρη πολυωνυμικά μοντέλα 2^{ης} τάξης) που συνδέουν τους παράγοντες σχεδιασμού με τις μεταβλητές απόκρισης για τον καθορισμό συνθέσεων (βέλτιστες συνθέσεις) που επιτυγχάνουν προκαθορισμένες τιμές ιδιοτήτων κυψελωτού μικροσκυροδέματος ή οδηγούν σε μεγιστοποίηση ή ελαχιστοποίηση επιλεγμένων ιδιοτήτων του.

Πίνακας 5.1 Παράγοντες σχεδιασμού και αποτελέσματα πειραματικών μετρήσεων.

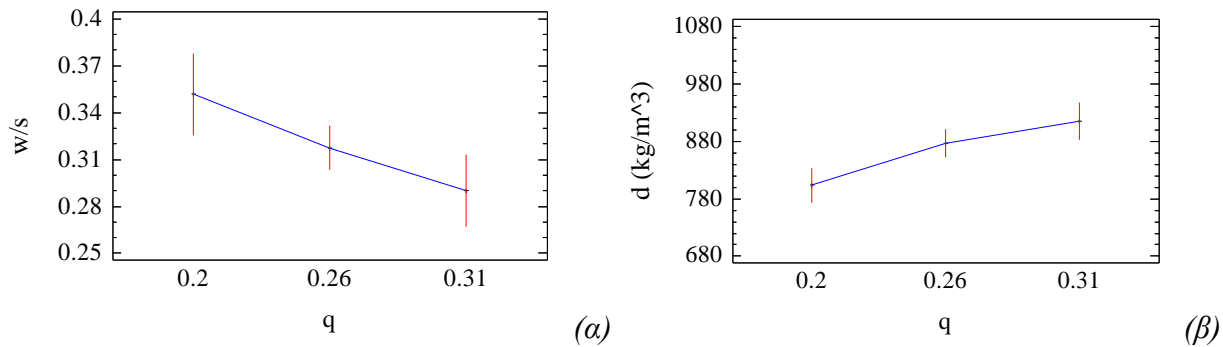
Σύνθεση	Παράγοντες σχεδιασμού				Μεταβλητές απόκρισης						
	CFA/D	Al/CFA	SPL	RPM	w/s	q	d (kg/m ³)	F _c (MPa)	F _f (MPa)	λ (W/m·K)	W _a (%)
OPFA1	0.430	0.075	0.000	4000	0.31	0.31	780	2.8	2.6	0.20	37.2
OPFA2	0.715	0.075	0.125	4000	0.32	0.26	870	3.9	3.3	0.24	32.3
OPFA3	1.000	0.075	0.125	3000	0.37	0.20	770	4.3	2.6	0.24	37.3
OPFA4	0.715	0.075	0.125	4000	0.32	0.26	900	4.0	3.4	0.25	31.1
OPFA5	0.715	0.05	0.125	5000	0.33	0.26	950	5.3	3.5	0.30	30.1
OPFA6	0.430	0.075	0.125	3000	0.29	0.31	920	4.3	3.2	0.27	30.7
OPFA7	0.715	0.050	0.000	4000	0.33	0.26	890	3.8	3.1	0.24	32.2
OPFA8	0.715	0.075	0.125	4000	0.32	0.26	910	4.7	3.4	0.29	31.4
OPFA9	0.715	0.100	0.125	3000	0.31	0.26	900	4.2	3.3	0.28	30.3
OPFA10	1.000	0.075	0.000	4000	0.38	0.20	690	2.4	1.9	0.18	45.1
OPFA11	1.000	0.075	0.250	4000	0.31	0.20	900	6.4	3.4	0.28	31.9
OPFA12	0.430	0.075	0.250	4000	0.25	0.31	930	5.5	3.3	0.28	30.4

OPFA13	0.430	0.100	0.125	4000	0.29	0.31	930	3.4	3.0	0.25	30.6
OPFA14	0.715	0.075	0.250	5000	0.30	0.26	860	6.1	3.8	0.24	33.8
OPFA15	0.430	0.050	0.125	4000	0.29	0.31	1030	6.3	3.4	0.33	26.3
OPFA16	0.715	0.100	0.250	4000	0.27	0.26	970	6.3	4.2	0.28	28.5
OPFA17	0.715	0.100	0.125	5000	0.32	0.26	860	4.9	3.3	0.23	34.2
OPFA18	1.000	0.050	0.125	4000	0.36	0.20	810	4.3	2.7	0.22	34.8
OPFA19	1.000	0.075	0.125	5000	0.34	0.20	860	6.7	2.8	0.23	33.5
OPFA20	0.715	0.050	0.250	4000	0.27	0.26	1080	7.1	5.6	0.31	23.8
OPFA21	0.715	0.075	0.000	3000	0.33	0.26	830	3.3	2.5	0.25	34.1
OPFA22	0.715	0.100	0.000	4000	0.36	0.26	680	1.9	1.9	0.19	40.1
OPFA23	0.715	0.050	0.125	3000	0.35	0.26	880	5.3	3.5	0.28	33.6
OPFA24	0.715	0.075	0.250	3000	0.28	0.26	850	5.0	3.5	0.27	30.2
OPFA25	0.715	0.075	0.000	5000	0.32	0.26	720	2.5	4.4	0.19	41.3
OPFA26	0.430	0.075	0.125	5000	0.31	0.31	900	4.5	3.2	0.24	32.8
OPFA27	1.000	0.100	0.125	4000	0.35	0.20	790	3.6	2.7	0.22	36.2
Δοκίμιο αναφοράς	0.715	0.000	0.125	4000	0.35	0.26	1530	25.8	7.4	0.49	18.1

5.1.1 Συσχέτιση της παραμέτρου κοκκομετρικής κατανομής q με τον λόγο w/s και την πυκνότητα d

Στο Σχήμα 5.1α δίνεται η μεταβολή της μέσης τιμής του λόγου w/s και του εύρους διακύμανσής του (για επίπεδο βεβαιότητας 95%) σε σχέση με τιμές του συντελεστή q (0.20, 0.26, 0.31). Ομοίως, στο Σχήμα 5.1β δίνεται η μεταβολή της μέσης τιμής της πυκνότητας d και του εύρους διακύμανσής της σε σχέση με τον συντελεστή q . Οι μέσες τιμές των λόγων w/s και της πυκνότητας d υπολογίστηκαν για τις συνθέσεις κυψελωτού μικροσκυροδέματος με ίδιο συντελεστή q .

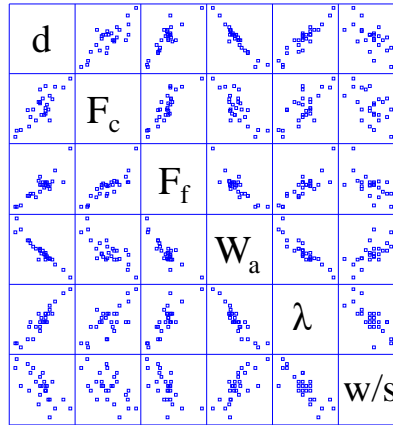
Από το Σχήμα 5.1α φαίνεται ότι η αύξηση του συντελεστή q από 0.20 σε 0.31 οδήγησε σε μείωση της απαίτησης σε νερό αφού ο λόγος w/s μειώθηκε από 0.35 σε 0.29. Αν και η μείωση του λόγου w/s επιδρά θετικά στις μηχανικές ιδιότητες των σκληρυμένων δοκιμών, η περαιτέρω μείωση του λόγου w/s με αύξηση του q σε τιμές μεγαλύτερες από 0.31 οδηγούν σε μίγματα με υψηλή πυκνότητα στοίβαξης και μειωμένη ρεολογική ικανότητα, με αποτέλεσμα να μειώνεται η ικανότητα διόγκωσης του μίγματος κατά την προσθήκη της σκόνης ΑΙ. Η συμπεριφορά αυτή απεικονίζεται και στο Σχήμα 5.1β, όπου η αύξηση του συντελεστή q από 0.20 σε 0.31 οδήγησε σε αύξηση της πυκνότητας των σκληρυμένων δοκιμών από 810 σε 920 kg/m³.



Σχήμα 5.1 Μέση τιμή (α) του λόγου νερό/σύνολο στερεών (w/s) και (β) της πυκνότητας (d) σε σχέση με τον συντελεστή κατανομής μεγέθους κόκκων q . Το εύρος διακύμανσης που υπολογίστηκε αντιστοιχεί σε διάστημα εμπιστοσύνης 95%.

5.1.2 Συσχέτιση των μεταβλητών απόκρισης και σύγκριση με τις αντίστοιχες του δοκιμίου αναφοράς

Για να διαπιστωθεί αν οι μεταβλητές απόκρισης (d , F_c , F_f , W_a , λ και w/s) που μετρήθηκαν είναι ανεξάρτητες ή συσχετίζονται μεταξύ τους κατασκευάστηκε το διάγραμμα συσχέτισης τους (Σχήμα 5.2) και υπολογίστηκαν οι συντελεστές συσχέτισης Pearson που δίνονται στον Πίνακα 5.2. Οι μεταβλητές απόκρισης παρουσιάζουν ισχυρές συσχετίσεις μεταξύ τους, αφού η απόλυτη τιμή του συντελεστή συσχέτισης Pearson κυμαίνεται από 0.55 έως 0.96. Η πυκνότητα d εμφανίζει την ισχυρότερη συσχέτιση με τις άλλες μεταβλητές απόκρισης (η απόλυτη τιμή του συντελεστή συσχέτισης κυμαίνεται από 0.70 έως 0.96) και μπορεί να θεωρηθεί ως η πιο χαρακτηριστική ιδιότητα του κυψελωτού μικροσκυροδέματος, η οποία καθορίζει σε μεγάλο βαθμό όλες τις άλλες μεταβλητές απόκρισης που μελετήθηκαν. Πιο συγκεκριμένα η πυκνότητα εμφανίζει ισχυρή θετική συσχέτιση με την αντοχή σε μονοαξονική θλίψη (0.80) και με την αντοχή σε κάμψη τριών σημείων (0.87), πολύ ισχυρή θετική συσχέτιση με τον συντελεστή θερμικής αγωγιμότητας (0.93), πολύ ισχυρή αρνητική συσχέτιση με την υδαταπορροφητικότητα (-0.96) και αρνητική συσχέτιση με τον λόγο w/s (-0.70). Με βάση τις διαπιστωθείσες συσχετίσεις η πυκνότητα και η αντοχή σε μονοαξονική θλίψη κρίνονται ως οι καταλληλότερες μεταβλητές απόκρισης προς βελτιστοποίηση.



Σχήμα 5.2 Διάγραμμα συσχέτισης των μεταβλητών απόκρισης (d , F_c , F_f , W_a , λ και w/s).

Πίνακας 5.2 Συντελεστές συσχέτισης Pearson των μεταβλητών απόκρισης (d , F_c , F_f , W_a , λ και w/s).

	d	F_c	F_f	W_a	λ	w/s
d	1.00	0.80	0.87	-0.96	0.93	-0.70
F_c	0.80	1.00	0.84	-0.75	0.69	-0.55
F_f	0.87	0.84	1.00	-0.86	-0.83	-0.65
W_a	-0.96	-0.75	-0.86	1.00	-0.91	0.73
λ	0.93	0.69	0.83	-0.91	1.00	-0.79
w/s	-0.70	-0.55	-0.65	0.73	-0.79	1.00

Η σύγκριση των μεταβλητών απόκρισης που μετρήθηκαν στα σκληρυμένα δοκίμια (d , F_c , F_f , λ , W_a) με τις αντίστοιχες του δοκιμίου αναφοράς υπολογίστηκε για τα διαφορετικά επίπεδα του λόγου Al/CFA (διογκωτικός παράγοντας/τσιμέντο+ιπτάμενη τέφρα). Στο Σχήμα 5.3 παρουσιάζεται η ποσοστιαία μεταβολή των d , F_c , F_f , W_a και λ , σε σχέση με το Al/CFA . Η μεταβολή αυτή υπολογίστηκε για τα τρία επίπεδα (0.05, 0.075 και 0.1) πειραματικού σχεδιασμού του λόγου Al/CFA σε σχέση με το δοκίμιο αναφοράς, στο οποίο δεν έγινε προσθήκη σκόνης αργιλίου ($Al/CFA=0.00$). Η ποσοστιαία μεταβολή των μεταβλητών απόκρισης εξετάζεται σε σύγκριση με τον λόγο Al/CFA , καθώς αυτός καθορίζει τον βαθμό της διόγκωσης του μίγματος, άρα και την πυκνότητα των σκληρυμένων δοκιμίων που είναι καθοριστικής σημασίας για το κυψελωτό μικροσκυρόδεμα, καθώς επηρεάζει σημαντικά όλες τις άλλες ιδιότητες.

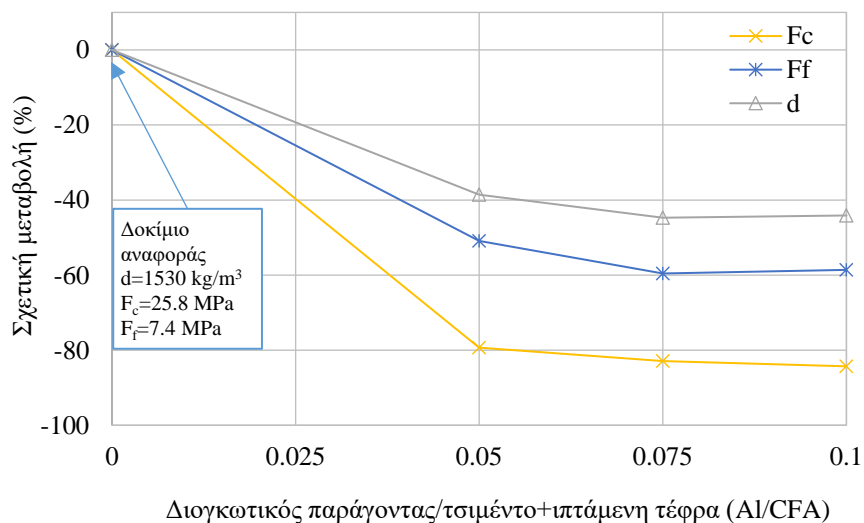
Στο Σχήμα 5.3α φαίνεται ότι η σχετική μεταβολή (μείωση) της αντοχής σε θλίψη (F_c) είναι μεγαλύτερη της αντίστοιχης της κάμψης (F_f) και της πυκνότητας (d). Πιο συγκεκριμένα, για τα

δοκίμια με $Al/CFA=0.05$ η πυκνότητα μειώνεται κατά 39% σε σχέση με το δοκίμιο αναφοράς, η αντοχή σε κάμψη μειώνεται κατά 51% και η αντοχή σε θλίψη κατά 80%. Η παρατήρηση αυτή αποδίδεται στην ανισοτροπία της δομής των δοκιμίων κυψελωτού μικροσκυροδέματος, η οποία αναλύεται διεξοδικά στο κεφάλαιο 6.

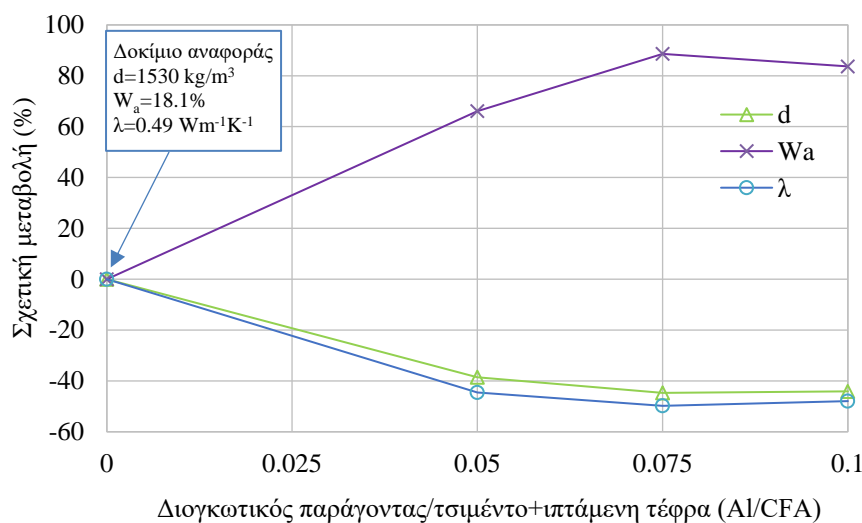
Αντίθετα, η μείωση της πυκνότητας οδηγεί σε σημαντική αύξηση της υδατοαπορροφητικότητας (W_a), όπως φαίνεται στο Σχήμα 5.3β. Πιο συγκεκριμένα, για $Al/CFA=0.075$, μια μείωση κατά 45% στην πυκνότητα οδηγεί σε αύξηση της υδατοαπορροφητικότητας κατά 89%.

Επιπλέον, από το Σχήμα 5.3β φαίνεται ότι η σχετική μεταβολή της πυκνότητας είναι παραπλήσια με αυτή του συντελεστή θερμικής αγωγιμότητας (λ). Αυτό αποδίδεται στο γεγονός ότι υπάρχει ισχυρή συσχέτιση μεταξύ του συντελεστή λ και της πυκνότητας (Bourret et al., 2013).

Από το Σχήμα 5.3 παρατηρείται επίσης ότι η αύξηση στο λόγο Al/CFA από 0.075 σε 0.1 δεν έχει σημαντική επίδραση στις μετρηθείσες ιδιότητες. Αυτό μπορεί να αποδοθεί στο γεγονός ότι στα μίγματα που παρασκευάστηκαν με υψηλό λόγο Al/CFA , η υπάρχουσα ποσότητα ελεύθερου CaO ήταν ανεπαρκής. Υπήρξε δηλαδή περίσσεια διογκωτικού παράγοντα (σκόνης αργιλίου) που δεν αντέδρασε.



(α)



(β)

Σχήμα 5.3 Σχετική μεταβολή των παραμέτρων απόκρισης ως προς τις αντίστοιχες του δοκιμίου αναφοράς σε σχέση με τον λόγο Al/CFA (διογκωτικός παράγοντας/τσιμέντο+ιπτάμενη τέφρα). (α) F_c , F_f , d (β) W_a , λ , d .

5.1.3 Ανάλυση αποτελεσμάτων του παραγοντικού σχεδιασμού

Τα αποτελέσματα του παραγοντικού σχεδιασμού αναλύθηκαν με βάση την μεθοδολογία ανάλυσης πειραματικών σχεδίων των Myers και Montgomery, 2002. Η ανάλυση περιελάμβανε τον υπολογισμό των κύριων επιδράσεων (πρώτης και δεύτερης τάξης) και των αλληλεπιδράσεων των παραγόντων σχεδιασμού (CFA/D, Al/CFA, SPL και RPM) στις μεταβλητές απόκρισης (d , F_c , F_f , W_a και λ), προκειμένου να προσδιοριστούν αυτές με τη σημαντικότερη επίδραση στις μεταβλητές απόκρισης.

Η κύρια επίδραση πρώτης τάξης ενός παράγοντα σχεδιασμού σε μια μεταβλητή απόκριση υπολογίζεται ως η διαφορά μεταξύ της απόκρισης της μεταβλητής στο υψηλό και στο χαμηλό επίπεδο του παράγοντα, όταν όλοι οι άλλοι παράγοντες είναι στο μεσαίο επίπεδο. Οι αλληλεπιδράσεις μεταξύ δύο παραγόντων σχεδιασμού εκφράζουν την επίδραση του ενός παράγοντα, για το υψηλό και το χαμηλό επίπεδο του άλλου παράγοντα. Τέλος, οι επιδράσεις δεύτερης τάξης εκφράζουν την μη γραμμική σχέση (τετραγωνική) μεταξύ των παραγόντων σχεδιασμού και των μεταβλητών απόκρισης (Galetakis and Roumpos, 2015; Vamvuka et al., 2016).

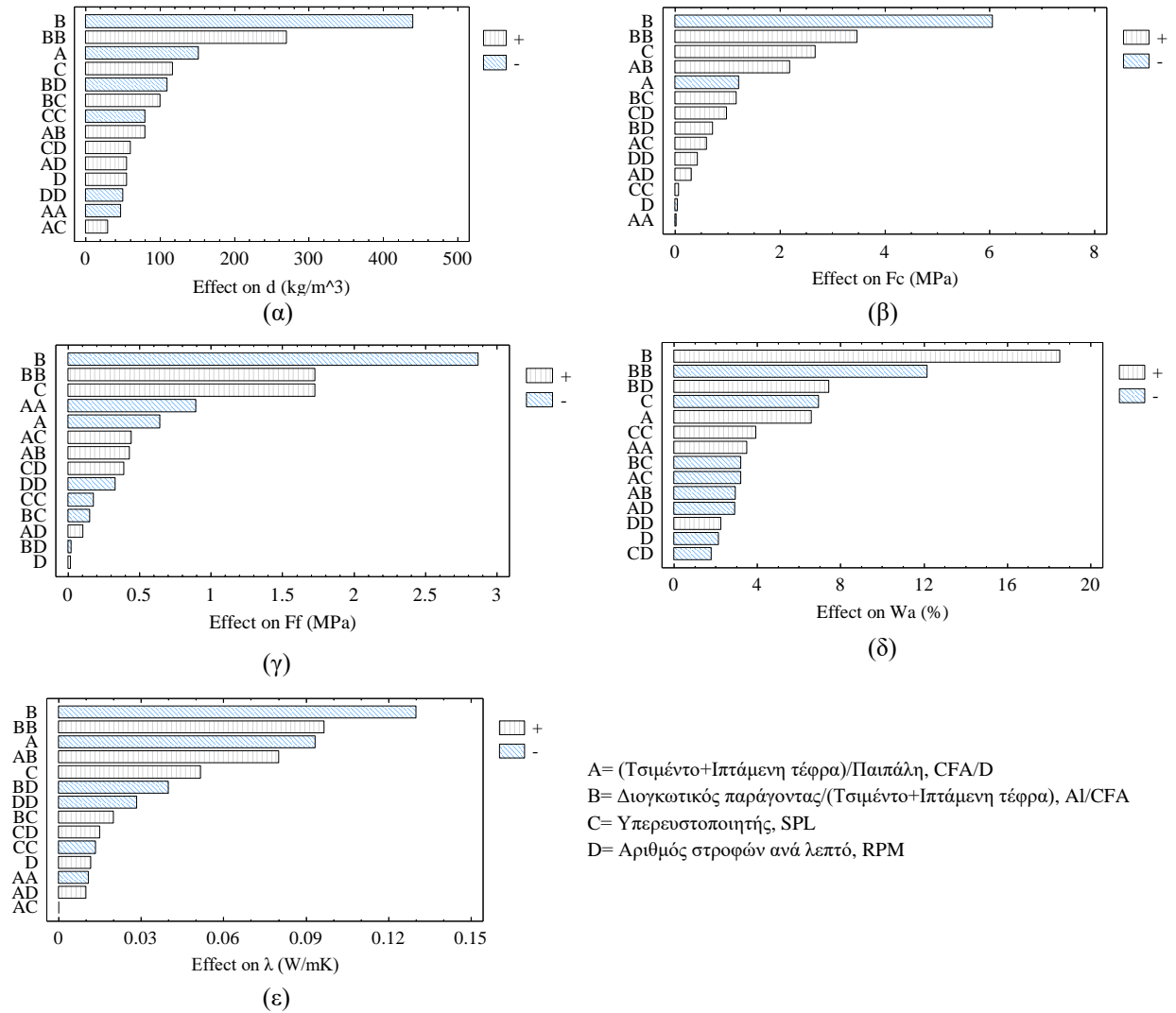
Στη συνέχεια, οι εκτιμώμενες επιδράσεις διαιρούνται με το εκάστοτε εργαστηριακό σφάλμα μέτρησης και προκύπτουν οι κανονικοποιημένες τιμές. Στατιστικά σημαντικές θεωρούνται οι

κανονικοποιημένες τιμές των οποίων οι απόλυτες τιμές υπερβαίνουν την τιμή 1.96. Η τιμή αυτή αντιστοιχεί στο επίπεδο βεβαιότητας 95%, που επιλέχθηκε ως ικανοποιητικό για τους σκοπούς αυτής της εργασίας.

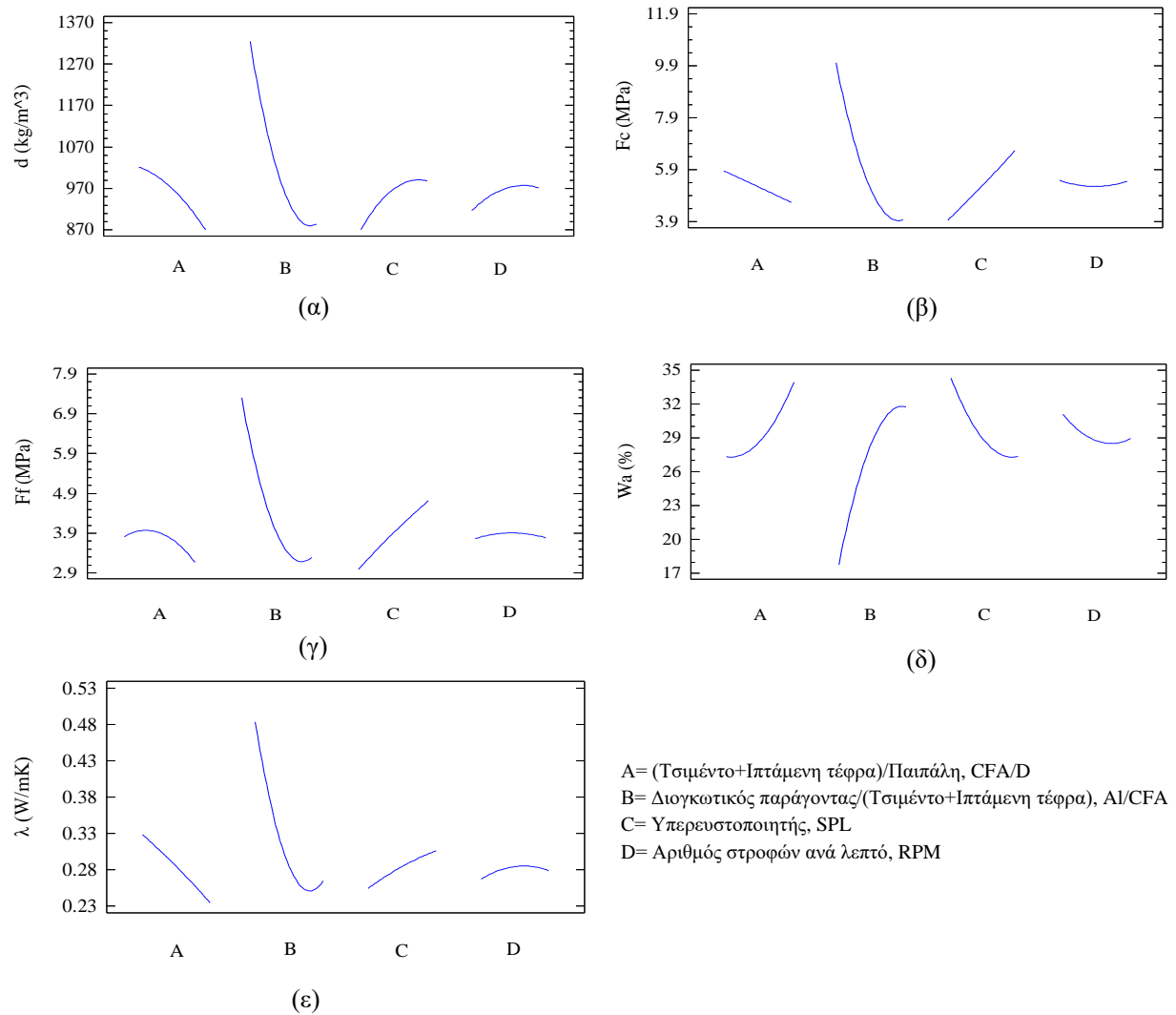
Οι στατιστικά σημαντικοί παράγοντες χρησιμοποιούνται για να κατασκευαστούν τα πολυώνυμα δευτέρου βαθμού που συνδέουν τις μεταβλητές απόκρισης με τους παράγοντες σχεδιασμού και χρησιμοποιούνται στο στάδιο της βελτιστοποίησης με χρήση της μεθοδολογίας των επιφανειών απόκρισης.

Οι επιδράσεις των παραγόντων σχεδιασμού στις μεταβλητές απόκρισης απεικονίζονται κατά φθίνουσα σειρά στα διαγράμματα Pareto του Σχήματος 5.4. Οι κανονικοποιημένες τιμές των κύριων επιδράσεων, αλληλεπιδράσεων και επιδράσεων δεύτερης τάξης που προσδιορίστηκαν δίνονται στον Πίνακα 5.3. Από τον Πίνακα 5.3 και το Σχήμα 5.4 φαίνεται ότι ο παράγοντας AI/CFA έχει την μεγαλύτερη επίδραση σε όλες τις μεταβλητές απόκρισης, σε σύγκριση με τους υπόλοιπους παράγοντες. Η αύξηση στον παράγοντα AI/CFA μειώνει σημαντικά τις d , F_c , F_f και λ (αρνητική επίδραση) και αυξάνει σημαντικά την W_a (θετική επίδραση). Ο παράγοντας CFA/D έχει όμοια δράση με τον παράγοντα AI/CFA στις μεταβλητές απόκρισης, ωστόσο η επίδραση του είναι σημαντικά χαμηλότερη. Ο παράγοντας SPL έχει αντίθετη δράση στις μεταβλητές απόκρισης συγκρινόμενος με τους παράγοντες CFA/D και AI/CFA. Οι κύριες επιδράσεις του παράγοντα RPM στις μεταβλητές απόκρισης είναι μικρές και στατιστικά σημαντικές για τις d και W_a .

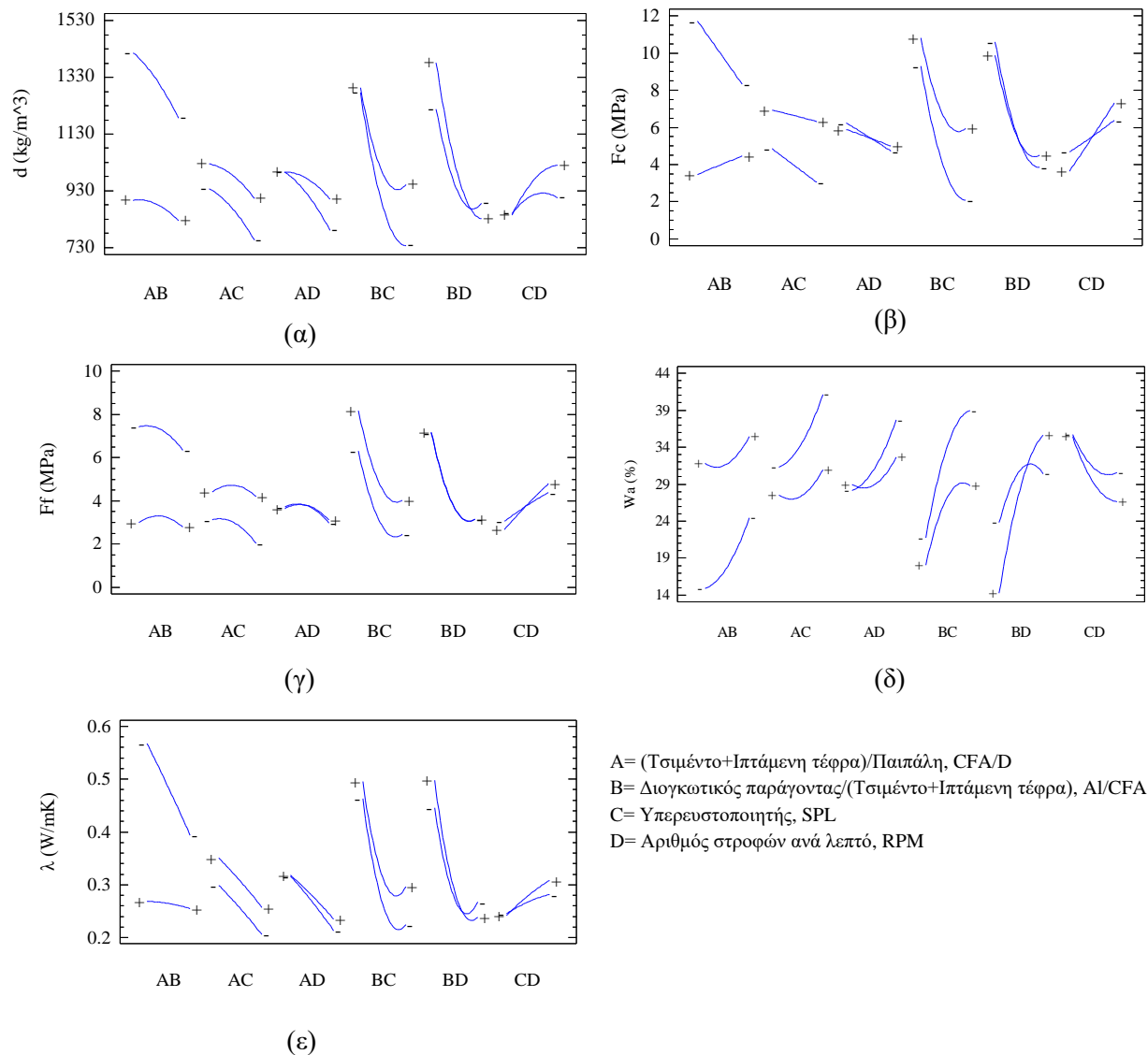
Όσον αφορά τις αλληλεπιδράσεις και τις επιδράσεις δεύτερης τάξης αρκετές από αυτές είναι στατιστικά σημαντικές γεγονός που αποδεικνύει την μη-γραμμική σχέση μεταξύ των παραγόντων σχεδιασμού και των μεταβλητών απόκρισης. Στα Σχήματα 5.5 και 5.6, όπου δίνεται η μεταβολή των μεταβλητών απόκρισης και των αλληλεπιδράσεών τους αντίστοιχα κατά την αλλαγή των παραγόντων σχεδιασμού, φαίνεται καθαρά η μη γραμμική συσχέτιση.



Σχήμα 5.4 Διαγράμματα Pareto που δείχνουν την επίδραση των παραγόντων σχεδιασμού στις μεταβλητές απόκρισης: (α) πυκνότητα d , (β) αντοχή σε θλίψη F_c , (γ) αντοχή σε κάμψη F_f , (δ) υδατοαπορροφητικότητα W_a και (ε) συντελεστής θερμικής αγωγιμότητας λ .



Σχήμα 5.5 Διαγράμματα κύριων επιδράσεων (α) για την πυκνότητα d , (β) για την αντοχή σε θλίψη F_c , (γ) για την αντοχή σε κάμψη F_f , (δ) για την υδατοαπορροφητικότητα W_a και (ε) για τον συντελεστή θερμικής αγωγιμότητας λ .



Σχήμα 5.6 Διαγράμματα αλληλεπιδράσεων (α) για την πυκνότητα d , (β) για την αντοχή σε θλίψη F_c , (γ) για την αντοχή σε κάμψη F_f , (δ) για την υδατοαπορροφητικότητα W_a και (ε) για τον συντελεστή θερμικής αγωγιμότητας λ .

Πίνακας 5.3 Κανονικοποιημένες τιμές κύριων επιδράσεων, αλληλεπιδράσεων και επιδράσεων δεύτερης τάξης των παραγόντων σχεδιασμού στις μεταβλητές απόκρισης.

Μεταβλητή απόκρισης	Κύριες επιδράσεις				Αλληλεπιδράσεις						Επιδράσεις δεύτερης τάξης			
	A CFA/D	B AI/CFA	C SPL	D RPM	AxB	AxC	AxD	BxC	BxD	CxD	A ²	B ²	C ²	D ²
d	-8.92	-25.88	6.86	3.24	4.71	1.76	3.24	5.88	-6.47	3.53	-2.12	26.18	-4.04	-2.27
F _c	-2.42	-12.11	5.36	-0.09	7.30	1.98	1.03	3.90	2.37	3.27	1.41	54.61	1.71	2.89
F _f	-6.42	-28.70	17.27	0.18	4.30	4.40	1.05	-1.50	-0.20	3.90	-8.25	27.72	-1.07	-2.62
W _a	13.18	37.06	-13.91	-4.28	-5.90	-6.41	-5.86	-6.44	14.88	-3.59	7.54	-15.83	8.44	5.06
λ	-9.33	-13.00	5.17	1.17	8.00	0.01	1.00	2.00	-4.00	1.50	-0.55	17.87	-0.80	-2.30

Οι στατιστικά σημαντικοί παράγοντες επιλέχθηκαν για να κατασκευαστούν τα πολυώνυμα δεύτερης τάξης που συνδέουν τις μεταβλητές απόκρισης με τους παράγοντες σχεδιασμού. Τα πολυώνυμα αυτά δίνονται στις εξισώσεις (5.1) έως (5.5).

$$d = 1083.33 - 374.27A - 8407.02B - 253.333C + 0.18D - 292.40A^2 + 2807.02AB + 0.10AD + 54000.00B^2 + 8000.00BC - 1.1BD - 2560.0C^2 + 0.24CD - 0.000025D^2 \quad (R=0.91) \quad (5.1)$$

$$F_c = 20.77 - 7.01A - 220.91B - 15.62C - 0.0025D + 76.84AB + 8.35AC + 684.67B^2 + 93.6BC + 0.0065BD + 0.0039CD + 2.05 \times 10^{-7} D^2 \quad (R=0.96) \quad (5.2)$$

$$F_f = 4.81 + 4.33A - 107.60B - 4.05C + 0.00073D - 4.88A^2 + 15.09AB + 6.18AC + 564.25B^2 + 0.0016CD - 1.15 \times 10^{-7} D^2 \quad (R=0.96) \quad (5.3)$$

$$W_a = 38.74 + 9.73A + 106.35B + 12.18C - 0.01D + 23.21A^2 - 103.51AB - 44.98AC - 0.0051AD - 1582.60B^2 - 257.6BC + 0.074BD + 135.08C^2 - 0.0072CD + 0.0000013D^2 \quad (R=0.95) \quad (5.4)$$

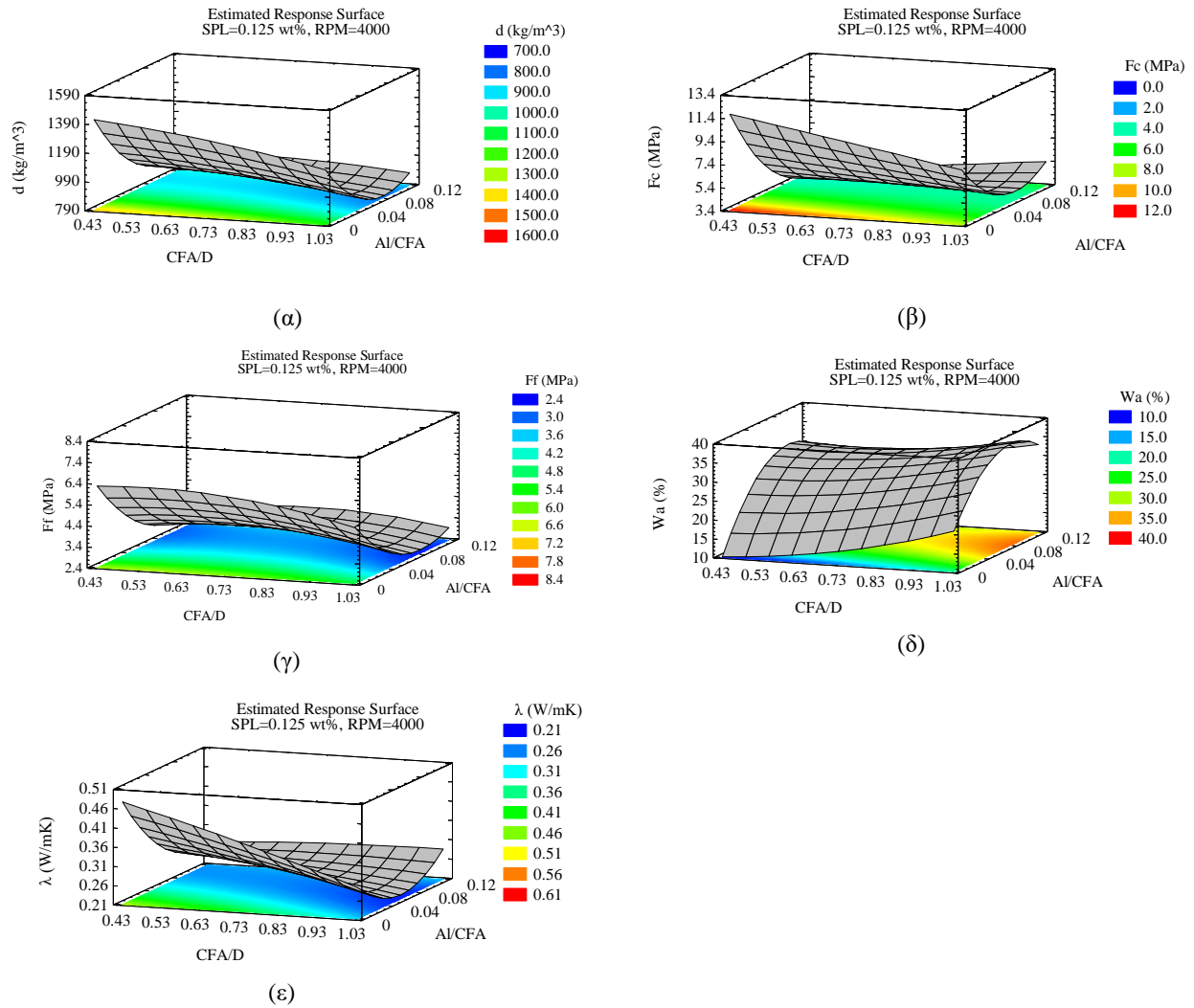
$$\lambda = 0.48 - 0.30A - 7.2B + 0.13C + 0.000091D + 2.81AB + 36.71B^2 + 1.60BC - 0.00023BD - 9.97 \times 10^{-9} D^2 \quad (R=0.97) \quad (5.5)$$

Οι συντελεστές συσχέτισης R των μοντέλων που αναπτύχθηκαν κυμαίνονται μεταξύ 0.91 και 0.97 και δείχνουν ότι υπάρχει πολύ καλή συμφωνία μεταξύ των προβλεπόμενων και των μετρούμενων τιμών. Τα πολυωνμικά μοντέλα που αναπτύχθηκαν (5.1) έως (5.5) θεωρείται ότι περιγράφουν ικανοποιητικά την επίδραση των παραγόντων σχεδιασμού στις μεταβλητές απόκρισης, και επιτρέπουν τον σχεδιασμό συνθέσεων κυψελωτού μικροσκυροδέματος με προκαθορισμένες φυσικές και μηχανικές ιδιότητες. Ωστόσο, τα μοντέλα αυτά είναι ακριβή και αξιόπιστα μόνο όταν οι παράγοντες σχεδιασμού βρίσκονται μέσα στο εύρος πειραματισμού που χρησιμοποιήθηκε. Για την ανάλυση του παραγοντικού σχεδιασμού, την ανάπτυξη των πολυωνμικών μοντέλων και την βελτιστοποίηση μέσω της μεθοδολογίας των επιφανειών

απόκρισης (Response surface methodology) και των συναρτήσεων επιθυμητής τιμής (Desirability functions) χρησιμοποιήθηκε το λογισμικό Statgraphics 5.0 Plus.

Στο Σχήμα 5.7 παρουσιάζονται οι επιφάνειες απόκρισης για την πυκνότητα, την αντοχή σε θλίψη και κάμψη, την υδατοαπορροφητικότητα και τον συντελεστή θερμικής αγωγιμότητας, σαν συνάρτηση των παραγόντων AI/CFA και CFA/D με βάση τα πολυωνυμικά μοντέλα (5.1) έως (5.5), αντίστοιχα. Οι παράγοντες SPL και RPM ελήφθησαν σταθεροί στο μεσαίο επίπεδο.

Από το Σχήμα 5.7 φαίνεται ότι η πυκνότητα, η αντοχή σε θλίψη και κάμψη, και ο συντελεστής θερμικής αγωγιμότητας έχουν παρόμοιες επιφάνειες απόκρισης, καθώς έχουν ισχυρή θετική συσχέτιση. Η επιφάνεια απόκρισης για την υδατοαπορροφητικότητα παρουσιάζεται ανεστραμμένη, καθώς η πυκνότητα και η υδατοαπορροφητικότητα έχουν ισχυρή αρνητική συσχέτιση.



Σχήμα 5.7 Επιφάνειες απόκρισης (α) της πυκνότητας, (β) της αντοχής σε θλίψη, (γ) της αντοχής σε κάμψη, (δ) της υδατοαπορροφητικότητας και (ε) του συντελεστή θερμικής αγωγιμότητας, σαν συνάρτηση των παραγόντων σχεδιασμού CFA/D και Al/CFA. Οι παράγοντες SPL και RPM είναι σταθεροί στο μεσαίο επίπεδο.

Με βάση τα μοντέλα (5.1) έως (5.5) που αναπτύχθηκαν, εξετάστηκαν τρία διαφορετικά σενάρια υπολογισμού βέλτιστων συνθέσεων κυψελωτού μικροσκυροδέματος. Στο πρώτο και δεύτερο σενάριο, στόχος της βελτιστοποίησης ήταν ο υπολογισμός της σύνθεσης που οδηγεί σε μεγιστοποίηση της αντοχής σε θλίψη για προκαθορισμένες τιμές πυκνότητας. Οι τιμές πυκνότητας που καθορίστηκαν ήταν $d=700 \text{ kg/m}^3$ και $d=800 \text{ kg/m}^3$, αντίστοιχα. Στο τρίτο σενάριο, στόχος της βελτιστοποίησης ήταν ο υπολογισμός της σύνθεσης που οδηγεί σε ελαχιστοποίηση της πυκνότητας με ταυτόχρονη μεγιστοποίηση της αντοχής σε θλίψη. Οι βέλτιστες συνθέσεις που υπολογίστηκαν για κάθε σενάριο, καθώς και οι προβλεπόμενες τιμές

για την πυκνότητα και αντοχή σε θλίψη δίνονται στον Πίνακα 5.4. Για την επιβεβαίωση της ορθότητας των αποτελεσμάτων της βελτιστοποίησης παρασκευάστηκαν οι αντίστοιχες συνθέσεις και μετρήθηκαν οι τιμές της πυκνότητας και της αντοχής σε θλίψη. Όπως φαίνεται από τον Πίνακα 5.4, οι μετρηθείσες τιμές επιβεβαιώνουν την μεθοδολογία σχεδιασμού, καθώς η διαφορά μεταξύ των μετρούμενων και των προβλεπόμενων τιμών είναι στο εύρος του εργαστηριακού σφάλματος μέτρησης (0.5 MPa για την F_c και 17 kg/m^3 για την d).

Πίνακας 5.4 Αποτελέσματα βελτιστοποίησης.

	Στόχος βελτιστοποίησης	Βέλτιστες τιμές				Προβλεπόμενες		Μετρηθείσες	
		CFA/D	AI/CFA	SPL	RPM	d (kg/m^3)	F_c (MPa)	d (kg/m^3)	F_c (MPa)
1	$d=700 \text{ kg/m}^3$ & $F_c=\text{max}$	1.000	0.057	0.000	3000	700	3.4	715	3.8
2	$d=800 \text{ kg/m}^3$ & $F_c=\text{max}$	1.000	0.042	0.076	3000	800	4.9	810	5.2
3	$d=\text{min}$ & $F_c=\text{max}$	1.000	0.036	0.250	3000	813	6.6	830	7.1

5.2 Ανάλυση αποτελεσμάτων παραγοντικού σχεδιασμού για τη σειρά WCHL

Τα αποτελέσματα του παραγοντικού σχεδιασμού για τη σειρά συνθέσεων WCHL δίνονται στον Πίνακα 5.5. Από τον Πίνακα 5.5 φαίνεται ότι η πυκνότητα των παραγόμενων δοκιμίων είναι αρκετά χαμηλότερη από αυτή του δοκιμίου αναφοράς (1870 kg/m^3) και κυμαίνεται μεταξύ 830 και 940 kg/m^3 . Επιπλέον, φαίνεται ότι η μείωση της πυκνότητας επηρέασε σημαντικά και τις υπόλοιπες ιδιότητες των δοκιμίων που μετρήθηκαν.

Η ανάλυση των αποτελεσμάτων της σειράς συνθέσεων WCHL, περιελάμβανε:

- Τη συσχέτιση της παραμέτρου q της κοκκομετρικής κατανομής των συστατικών του μίγματος με τον λόγο w/s .
- Τη συσχέτιση των μεταβλητών απόκρισης και τη σύγκριση τους με τις αντίστοιχες του δοκιμίου αναφοράς, προκειμένου να διαπιστωθεί η μεταξύ τους εξάρτηση και να επιλεγούν οι πλέον κατάλληλες προς βελτιστοποίηση.
- Τον υπολογισμό της επίδρασης των παραγόντων του σχεδιασμού στις μεταβλητές απόκρισης χρησιμοποιώντας την μεθοδολογία ανάλυσης παραγοντικών σχεδίων που βασίζεται στην ανάλυση διασποράς (ANOVA).

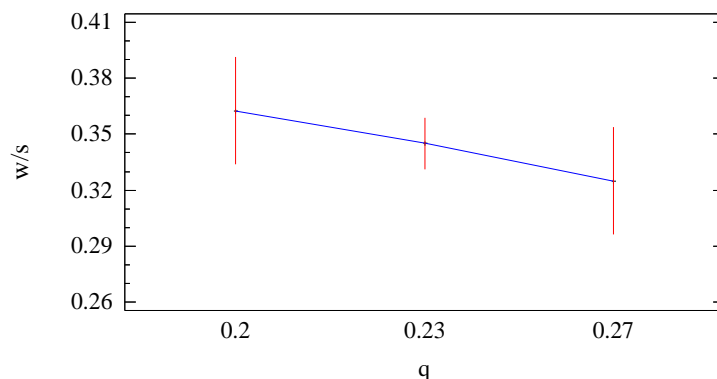
- Την ανάπτυξη των μαθηματικών σχέσεων (πλήρη πολυωνυμικά μοντέλα 2^{ης} τάξης) που συνδέουν τους παράγοντες σχεδιασμού με τις μεταβλητές απόκρισης για τον καθορισμό συνθέσεων (βέλτιστες συνθέσεις) που επιτυγχάνουν προκαθορισμένες τιμές ιδιοτήτων κυψελωτού μικροσκυροδέματος.

Πίνακας 5.5 Παράγοντες σχεδιασμού και αποτελέσματα πειραματικών μετρήσεων.

Σύνθεση	Παράγοντες σχεδιασμού					Μεταβλητές απόκρισης				
	Al/CHL	CHL/D	HL/C	w/s	q	d (kg/m ³)	F _c (MPa)	F _f (MPa)	λ (W/m·K)	W _a (%)
WCHL1	0.024	0.77	0.75	0.34	0.23	830	4.0	1.8	0.23	25.4
WCHL2	0.024	0.77	0.75	0.34	0.23	850	5.5	2.2	0.24	22.3
WCHL3	0.017	0.77	1.00	0.40	0.23	830	4.1	2.1	0.22	25.3
WCHL4	0.017	0.77	0.50	0.29	0.23	870	4.5	2.3	0.27	22.2
WCHL5	0.017	0.54	0.75	0.32	0.27	910	5.8	2.7	0.28	20.7
WCHL6	0.024	0.77	0.75	0.34	0.23	840	4.6	1.9	0.24	25.8
WCHL7	0.030	0.77	1.00	0.40	0.23	860	4.9	2.0	0.26	24.1
WCHL8	0.024	1.00	1.00	0.41	0.20	850	4.5	1.6	0.25	22.8
WCHL9	0.030	1.00	0.75	0.39	0.20	840	4.4	1.7	0.25	26.1
WCHL10	0.024	0.54	1.00	0.40	0.27	870	5.0	1.9	0.27	22.0
WCHL11	0.024	0.54	0.50	0.26	0.27	940	6.1	2.8	0.29	19.8
WCHL12	0.030	0.77	0.50	0.31	0.23	890	6.6	2.5	0.28	21.7
WCHL13	0.017	1.00	0.75	0.37	0.20	900	6.9	2.7	0.28	20.5
WCHL14	0.030	0.54	0.75	0.32	0.27	910	5.4	2.3	0.29	21.3
WCHL15	0.024	1.00	0.50	0.28	0.20	850	6.0	2.1	0.26	22.0
Δοκίμιο αναφοράς	0.000	0.77	0.75	0.34	0.23	1870	40.6	6.7	0.58	12.5

5.2.1 Συσχέτιση της παραμέτρου κοκκομετρικής κατανομής q με τον λόγο w/s

Στο Σχήμα 5.8 παρουσιάζονται οι μέσες τιμές του λόγου w/s (0.32, 0.35 και 0.36) σε σχέση με τον συντελεστή q. Οι μέσες τιμές των λόγων w/s υπολογίστηκαν για τις συνθέσεις κυψελωτού μικροσκυροδέματος με όμοιο συντελεστή q. Από το Σχήμα 5.8 φαίνεται ότι η αύξηση του συντελεστή q από 0.20 σε 0.27 οδήγησε σε μείωση της απαίτησης σε νερό αφού ο λόγος w/s μειώθηκε από 0.36 σε 0.32.



Σχήμα 5.8 Μεταβολή του λόγου νερό/σύνολο στερεών (w/s) σε σχέση με τον συντελεστή κατανομής μεγέθους κόκκων q (μέση τιμή και επίπεδο εμπιστοσύνης 95%).

5.2.2 Συσχέτιση των μεταβλητών απόκρισης και σύγκριση με τις αντίστοιχες του δοκιμίου αναφοράς

Στον Πίνακα 5.6 παρουσιάζονται οι συντελεστές συσχέτισης Pearson των μεταβλητών απόκρισης (d , F_c , F_f , W_a , λ και w/s). Από τον Πίνακα 5.6, φαίνεται ότι οι μεταβλητές απόκρισης παρουσιάζουν ισχυρές συσχετίσεις μεταξύ τους, αφού η απόλυτη τιμή του συντελεστή συσχέτισης Pearson κυμαίνεται από 0.45 έως 0.86. Η πυκνότητα (d) έχει τον υψηλότερο συντελεστή συσχέτισης με τις άλλες μεταβλητές απόκρισης, αφού η απόλυτη τιμή του κυμαίνεται από 0.51 έως 0.86. Πιο συγκεκριμένα η πυκνότητα εμφανίζει ισχυρή θετική συσχέτιση με την αντοχή σε μονοαξονική θλίψη (0.71) και με την αντοχή σε κάμψη τριών σημείων (0.83), πολύ ισχυρή θετική συσχέτιση με τον συντελεστή θερμικής αγωγιμότητας (0.81), πολύ ισχυρή αρνητική συσχέτιση με την υδαταπορροφητικότητα (-0.86) και αρνητική συσχέτιση με τον λόγο w/s (-0.51). Με βάση τα παραπάνω η πυκνότητα και η αντοχή σε μονοαξονική θλίψη κρίνονται ως οι καταλληλότερες μεταβλητές απόκρισης προς βελτιστοποίηση.

Πίνακας 5.6 Συντελεστές συσχέτισης Pearson των μεταβλητών απόκρισης (d , F_c , F_f , W_a , λ και w/s).

	d	F_c	F_f	W_a	λ	w/s
d	1.00	0.71	0.83	-0.86	0.81	-0.51
F_c	0.71	1.00	0.78	-0.79	0.64	-0.45
F_f	0.83	0.78	1.00	-0.77	0.73	-0.60
W_a	-0.86	-0.79	-0.77	1.00	-0.72	0.50
λ	0.81	0.64	0.73	-0.72	1.00	-0.47
w/s	-0.51	-0.45	-0.60	0.50	-0.47	1.00

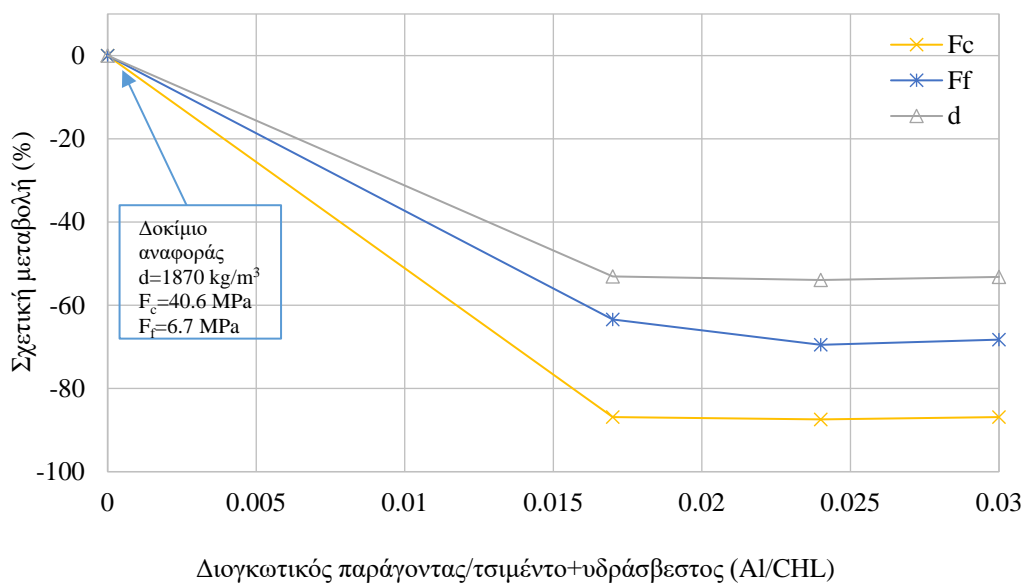
Στο Σχήμα 5.9 παρουσιάζεται η ποσοστιαία μεταβολή των μεταβλητών απόκρισης d , F_c , F_f , W_a και λ , για τα τρία επίπεδα (0.017, 0.024 και 0.03) του λόγου Al/CHL (διογκωτικός παράγοντας/τσιμέντο+υδράσβεστος), σε σχέση με το δοκίμιο αναφοράς, στο οποίο δεν έγινε προσθήκη σκόνης αργιλίου ($Al/CHL=0.00$).

Στο Σχήμα 5.9α φαίνεται ότι η μείωση της αντοχής σε θλίψη (F_c) είναι μεγαλύτερη της αντίστοιχης της κάμψης (F_f) και της πυκνότητας (d). Πιο συγκεκριμένα, για τα δοκίμια με $Al/CHL=0.017$ η πυκνότητα μειώνεται κατά 53% σε σχέση με το δοκίμιο αναφοράς, η αντοχή σε κάμψη μειώνεται κατά 63% και η αντοχή σε θλίψη κατά 87%.

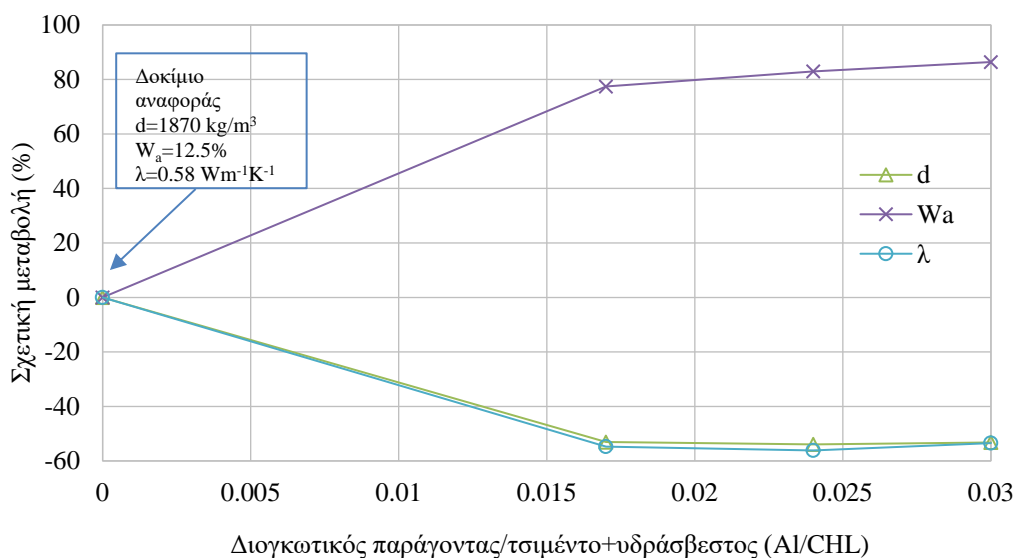
Όπως φαίνεται στο Σχήμα 5.9β, η μείωση της πυκνότητας οδηγεί σε σημαντική αύξηση της υδατοαπορροφητικότητας (W_a). Πιο συγκεκριμένα, για $Al/CHL=0.024$, μια μείωση κατά 54% στην πυκνότητα οδηγεί σε αύξηση της υδατοαπορροφητικότητας κατά 83%.

Επιπλέον, από το Σχήμα 5.9β φαίνεται ότι η σχετική μεταβολή της πυκνότητας είναι παραπλήσια με αυτή του συντελεστή θερμικής αγωγιμότητας (λ), καθώς υπάρχει ισχυρή συσχέτιση μεταξύ του συντελεστή λ και της πυκνότητας (Bourret et al., 2013).

Από το Σχήμα 5.9 παρατηρείται επίσης ότι η αύξηση στο λόγο Al/CHL από 0.017 σε 0.03 δεν έχει σημαντική επίδραση στις μετρηθείσες ιδιότητες. Αυτό αποδίδεται στο στενό εύρος πειραματισμού που επιλέχθηκε για τους παράγοντες σχεδιασμού (Πίνακας 4.2), καθώς και στο γεγονός ότι το επίπεδο πειραματισμού που επιλέχθηκε για τον παράγοντα Al/CHL (0.017-0.03) είναι υψηλό με αποτέλεσμα τα μίγματα που παρασκευάστηκαν να έχουν επαρκή ποσότητα σκόνης αργιλίου.



(α)



(β)

Σχήμα 5.9 Σχετική μεταβολή των παραμέτρων απόκρισης ως προς τις αντίστοιχες του δοκιμίου αναφοράς σε σχέση με τον λόγο Al/CHL (διογκωτικός παράγοντας/τσιμέντο+υδράσβεστος). (α) F_c , F_f , d (β) W_a , λ , d .

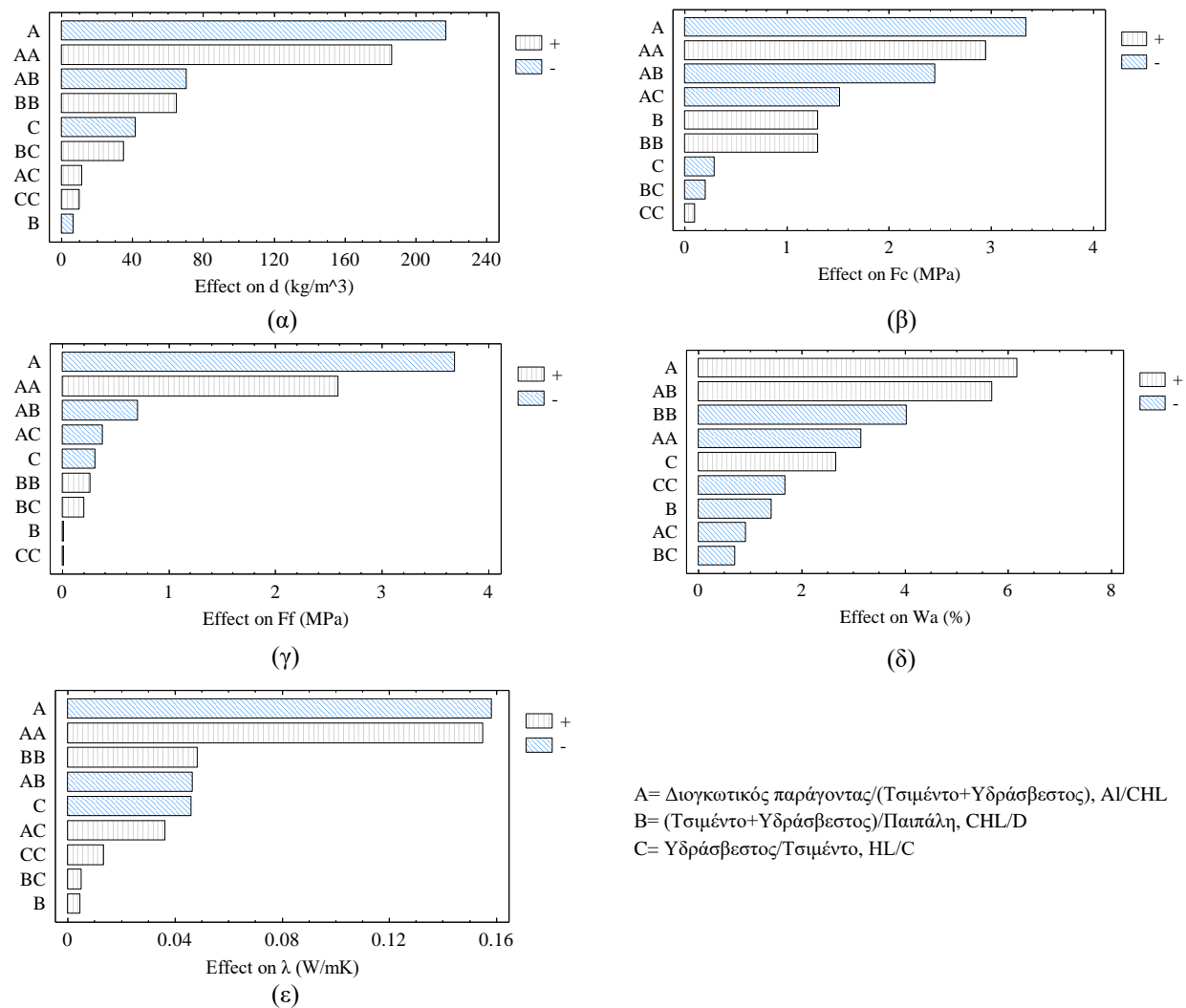
5.2.3 Ανάλυση αποτελεσμάτων του παραγοντικού σχεδιασμού

Η ανάλυση των αποτελεσμάτων του παραγοντικού σχεδιασμού για τη σειρά συνθέσεων WCHL έγινε με τον ίδιο τρόπο όπως και για τη σειρά OPFA, και περιελάμβανε τον υπολογισμό

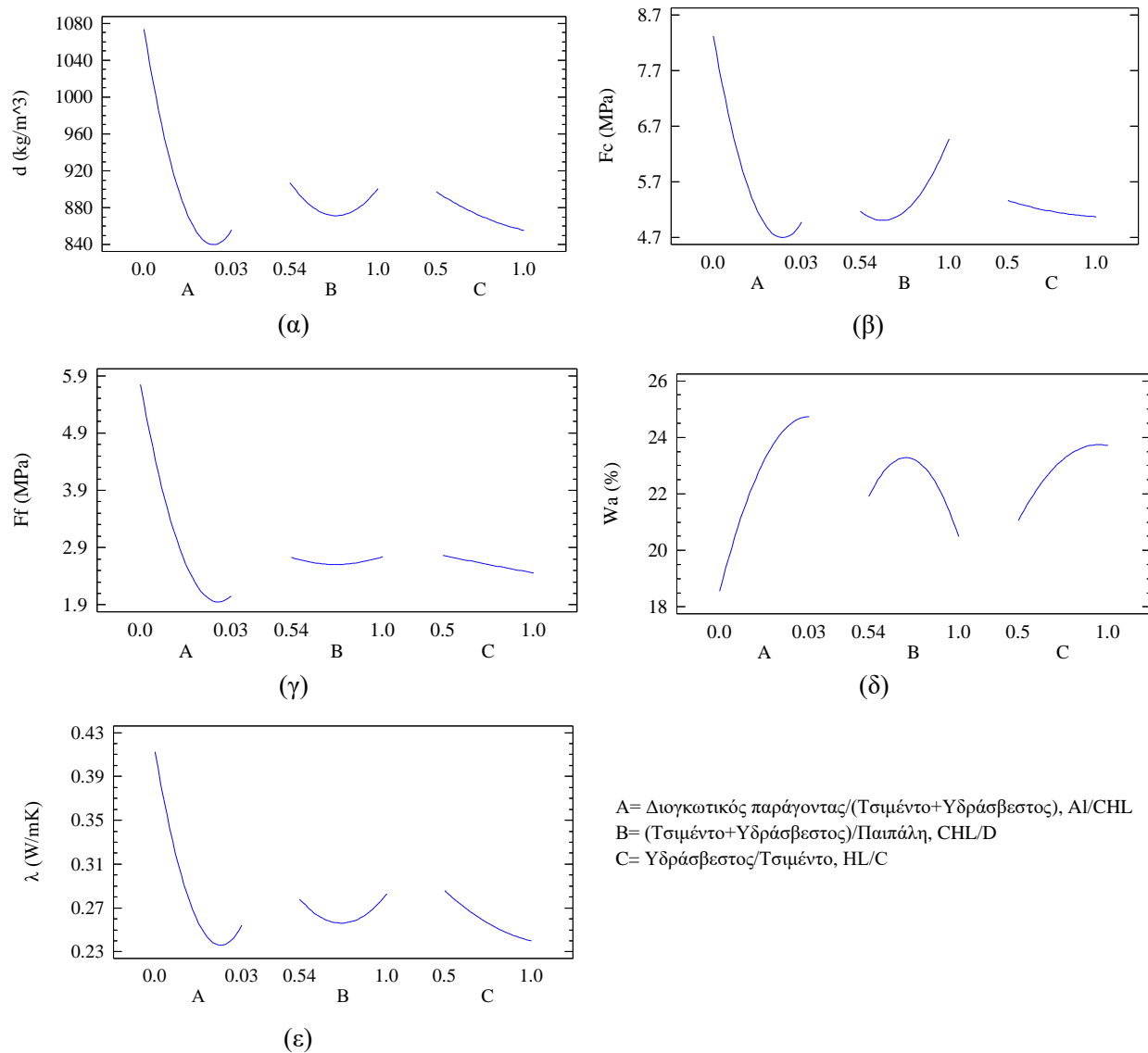
των κύριων επιδράσεων (πρώτης και δεύτερης τάξης) και των αλληλεπιδράσεων των παραγόντων σχεδιασμού (AI/CHL, CHL/D και HL/C) στις μεταβλητές απόκρισης (d , F_c , F_f , W_a και λ), (Πίνακας 5.7).

Στο Σχήμα 5.10 απεικονίζονται κατά φθίνουσα σειρά οι επιδράσεις των παραγόντων σχεδιασμού στις μεταβλητές απόκρισης (διαγράμματα Pareto). Από τον Πίνακα 5.7 και το Σχήμα 5.10 φαίνεται ότι ο παράγοντας AI/CHL έχει την μεγαλύτερη επίδραση σε όλες τις μεταβλητές απόκρισης. Η αύξηση στον παράγοντα AI/CHL μειώνει σημαντικά τις d , F_c , F_f και λ (αρνητική επίδραση) και αυξάνει σημαντικά την W_a (θετική επίδραση). Η κύρια επίδραση του παράγοντα CHL/D είναι στατιστικά σημαντική μόνο για την F_c (θετική επίδραση). Η αύξηση στον παράγοντα HL/C μειώνει τις d και λ και αυξάνει την W_a . Ορισμένες αλληλεπιδράσεις και επιδράσεις δεύτερης τάξης είναι στατιστικά σημαντικές αποδεικνύοντας την μη-γραμμική σχέση μεταξύ των παραγόντων σχεδιασμού και των μεταβλητών απόκρισης.

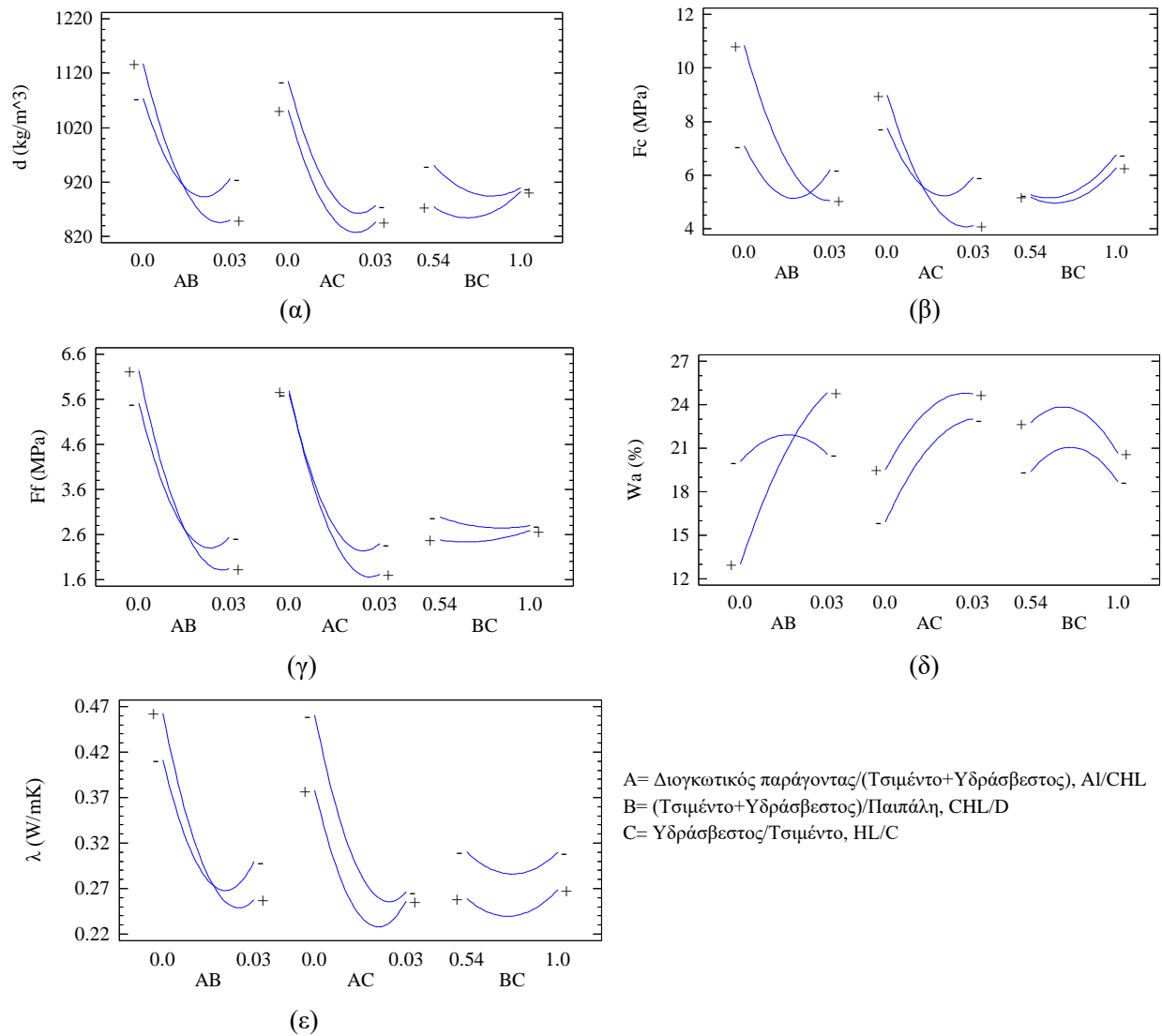
Στα Σχήματα 5.11 και 5.12, όπου δίνεται η μεταβολή των μεταβλητών απόκρισης και των αλληλεπιδράσεών τους κατά την αλλαγή των παραγόντων σχεδιασμού, φαίνεται καθαρά η μη γραμμική συσχέτιση.



Σχήμα 5.10 Διαγράμματα Pareto που δείχνουν τις επιδράσεις των παραγόντων σχεδιασμού στις μεταβλητές απόκρισης: (α) για την πυκνότητα d , (β) για την αντοχή σε θλίψη F_c , (γ) για την αντοχή σε κάμψη F_f , (δ) για την υδατοαπορροφητικότητα W_a και (ε) για τον συντελεστή θερμικής αγωγιμότητας λ .



Σχήμα 5.11 Διαγράμματα κύριων επιδράσεων (α) για την πυκνότητα d , (β) για την αντοχή σε θλίψη F_c , (γ) για την αντοχή σε κάμψη F_f , (δ) για την υδατοαπορροφητικότητα W_a και (ε) για τον συντελεστή θερμικής αγωγιμότητας λ .



Σχήμα 5.12 Διαγράμματα αλληλεπιδράσεων (α) για την πυκνότητα d , (β) για την αντοχή σε θλίψη F_c , (γ) για την αντοχή σε κάμψη F_f , (δ) για την υδατοαπορροφητικότητα W_a και (ε) για τον συντελεστή θερμικής αγωγιμότητας λ .

Πίνακας 5.7 Κανονικοποιημένες τιμές κύριων επιδράσεων, αλληλεπιδράσεων και επιδράσεων δεύτερης τάξης των παραγόντων σχεδιασμού στις μεταβλητές απόκρισης.

Μεταβλητή απόκρισης	Κύριες επιδράσεις			Αλληλεπιδράσεις			Επιδράσεις δεύτερης τάξης		
	A Al/CHL	B CHL/D	C HL/C	AxB	AxC	BxC	A ²	B ²	C ²
d	-21.71	-0.65	-4.17	-2.39	0.39	1.19	28.22	2.34	0.47
F _c	-6.68	2.60	-0.58	-1.96	-1.22	-0.16	23.29	1.17	0.20
F _f	-18.42	0.06	-1.53	-4.48	-2.38	1.27	21.30	1.67	0.08
W _a	6.17	-1.41	2.66	5.89	-0.95	-0.73	-8.35	-4.20	-1.77
λ	-15.82	0.46	-4.62	-4.64	3.63	0.50	15.49	4.83	1.33

Οι στατιστικά σημαντικοί παράγοντες επιλέχθηκαν για να κατασκευαστούν τα πολυώνυμα δεύτερης τάξης που συνδέουν τις μεταβλητές απόκρισης με τους παράγοντες σχεδιασμού. Τα πολυώνυμα αυτά δίνονται στις εξισώσεις (5.6) έως (5.10).

$$d = 2448.69 - 81140.2A - 1091.16B - 506.675C + 1.84528E6A^2 - 10196.2AB + 1533.92AC + 650.517B^2 + 304.348BC + 110.598C^2 \quad (R=0.97) \quad (5.6)$$

$$F_c = 40.0556 - 2645.74A - 11.7238B + 0.735126C + 64537.8A^2 - 354.624AB - 202.36AC + 13.7524B^2 - 1.73913BC + 2.04003C^2 \quad (R=0.96) \quad (5.7)$$

$$F_f = 7.90198 - 260.728A - 3.56421B - 1.35327C + 7473.15A^2 - 102.604AB - 50.1475AC + 2.48515B^2 + 1.73913BC + 0.103429C^2 \quad (R=0.97) \quad (5.8)$$

$$W_a = -14.7522 + 391.62A + 48.1502B + 32.2863C - 17883.1A^2 + 823.394AB - 122.124AC - 38.3183B^2 - 6.08696BC - 13.6326C^2 \quad (R=0.94) \quad (5.9)$$

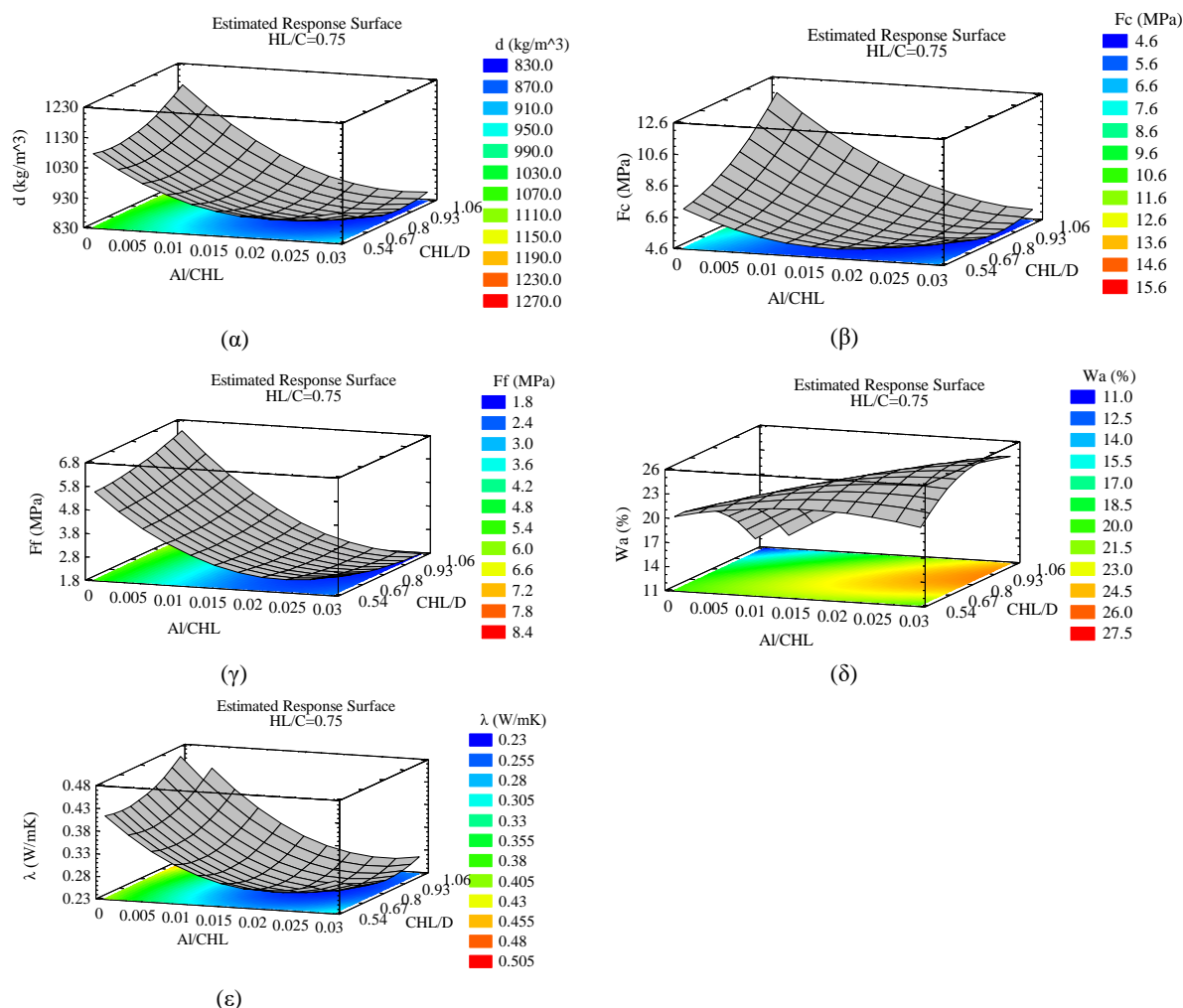
$$\lambda = 0.806969 - 14.0427A - 0.625133B - 0.358375C + 344.17A^2 - 6.73336AB + 4.83776AC + 0.456837B^2 + 0.0434783BC + 0.106667C^2 \quad (R=0.98) \quad (5.10)$$

Οι συντελεστές συσχέτισης των μοντέλων που αναπτύχθηκαν κυμαίνονται μεταξύ 0.94 και 0.98, αποδεικνύοντας ότι υπάρχει πολύ καλή συμφωνία μεταξύ των προβλεπόμενων και των μετρούμενων τιμών.

Στο Σχήμα 5.13 παρουσιάζονται οι επιφάνειες απόκρισης για την πυκνότητα, την αντοχή σε θλίψη και κάμψη, την υδατοαπορροφητικότητα και τον συντελεστή θερμικής αγωγιμότητας, σαν συνάρτηση των παραγόντων Al/CHL και CHL/D με βάση τα πολυωνμικά μοντέλα (5.6) έως (5.10), αντίστοιχα. Ο παράγοντας HL/C ελήφθη σταθερός στο μεσαίο επίπεδο.

Από το Σχήμα 5.13 φαίνεται ότι η πυκνότητα και η αντοχή σε θλίψη και κάμψη, και ο συντελεστής θερμικής αγωγιμότητας έχουν παρόμοιες επιφάνειες απόκρισης, καθώς έχουν

ισχυρή θετική συσχέτιση. Η επιφάνεια απόκρισης για την υδατοαπορροφητικότητα παρουσιάζεται ανεστραμμένη, καθώς η πυκνότητα και η υδατοαπορροφητικότητα έχουν ισχυρή αρνητική συσχέτιση.



Σχήμα 5.13 Επιφάνειες απόκρισης (α) της πυκνότητας, (β) της αντοχής σε θλίψη, (γ) της αντοχής σε κάμψη, (δ) της υδατοαπορροφητικότητας και (ε) του συντελεστή θερμικής αγωγιμότητας, σαν συνάρτηση των παραγόντων σχεδιασμού Al/CHL και CHL/D . Ο παράγοντας HL/C είναι σταθερός στο μεσαίο επίπεδο.

Με βάση τα μοντέλα (5.6) έως (5.10) που αναπτύχθηκαν, εξετάστηκε ένα σενάριο υπολογισμού βέλτιστης σύνθεσης κυψελωτού μικροσκυροδέματος. Στόχος της βελτιστοποίησης ήταν ο υπολογισμός της σύνθεσης που οδηγεί σε ελαχιστοποίηση της πυκνότητας με ταυτόχρονη μεγιστοποίηση της αντοχής σε θλίψη. Η βέλτιστη σύνθεση που υπολογίστηκε, καθώς και οι προβλεπόμενες τιμές για την πυκνότητα και αντοχή σε θλίψη δίνονται στον Πίνακα 5.8. Για την

επιβεβαίωση της ορθότητας των αποτελεσμάτων της βελτιστοποίησης παρασκευάστηκε η αντίστοιχη σύνθεση και μετρήθηκαν οι τιμές της πυκνότητας και της αντοχής σε θλίψη.

Όπως φαίνεται από τον Πίνακα 5.8, οι μετρηθείσες τιμές επιβεβαιώνουν την μεθοδολογία σχεδιασμού, καθώς η διαφορά μεταξύ των μετρούμενων και των προβλεπόμενων τιμών είναι στο εύρος του εργαστηριακού σφάλματος μέτρησης (0.5 MPa για την F_c και 10 kg/m³ για την d).

Πίνακας 5.8 Αποτελέσματα βελτιστοποίησης.

Στόχος βελτιστοποίησης	Βέλτιστες τιμές			Προβλεπόμενες		Μετρηθείσες	
	Al/CHL	CHL/D	HL/C	d (kg/m ³)	F_c (MPa)	d (kg/m ³)	F_c (MPa)
$d=850 \text{ kg/m}^3$ & $F_c=\max$	0.023	0.89	0.5	850	5.5	840	5.9

5.3 Σύγκριση αποτελεσμάτων για τις σειρές συνθέσεων OPFA και WCHL

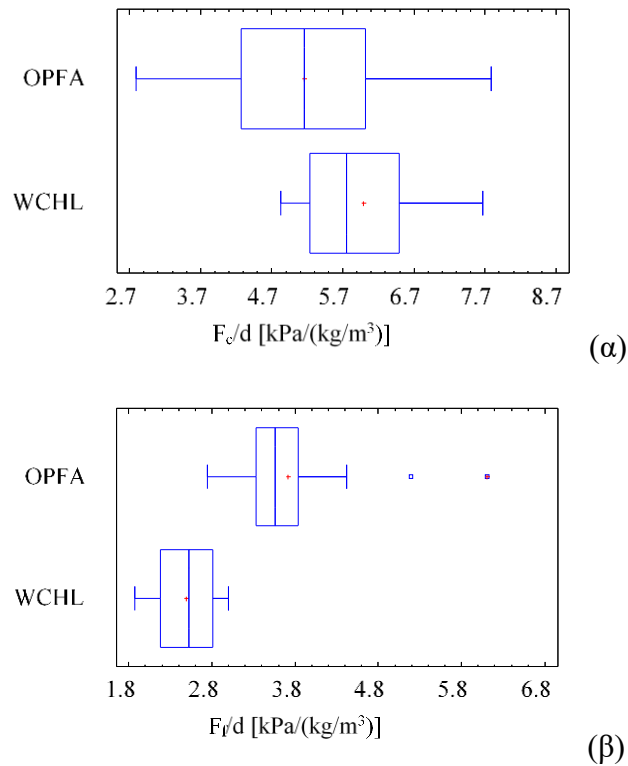
Στα Σχήματα 5.14 και 5.15 δίνονται τα θηκογράμματα (boxplots) των λόγων F_c/d και F_t/d (Σχήμα 5.14α και 5.14β, αντίστοιχα), καθώς και του επιτυγχανόμενου συντελεστή διόγκωσης (Σχήμα 5.15), ο οποίος υπολογίστηκε ως ο λόγος $d_{\text{αναφοράς}}/d$, για τις δυο σειρές συνθέσεων OPFA και WCHL.

Από το Σχήμα 5.14α παρατηρείται ότι οι περισσότερες συνθέσεις της σειράς WCHL είχαν υψηλότερους λόγους F_c/d σε σχέση με αυτές της σειράς OPFA. Ωστόσο, η κατανομή των τιμών αυτών για τη σειρά WCHL φαίνεται να έχει μικρότερο εύρος. Αυτό οφείλεται στο στενό εύρος πειραματισμού που επιλέχθηκε για τους παράγοντες σχεδιασμού της σειράς WCHL. Από το Σχήμα 5.14β παρατηρείται ότι οι επιτυγχανόμενοι λόγοι F_t/d της σειράς OPFA είναι υψηλότεροι σε σχέση με αυτούς της σειράς WCHL. Επιπλέον, φαίνεται ότι ο λόγος F_t/d για τη σειρά συνθέσεων OPFA παρουσιάζει δύο ακραίες τιμές (5.2 και 6.2 kPa/(kg/m³)).

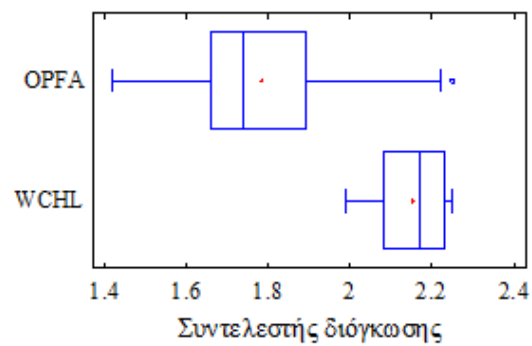
Από τα παραπάνω φαίνεται ότι τα δομικά στοιχεία κυψελωτού μικροσκυροδέματος δεν έχουν την ίδια συμπεριφορά όταν καταπονούνται σε θλίψη και κάμψη με το κοινό σκυρόδεμα. Η παρατήρηση αυτή αποδίδεται στην ανισοτροπία της δομής των δοκιμίων, η οποία περιγράφεται διεξοδικά σε επόμενο κεφάλαιο της διατριβής (Κεφάλαιο 6).

Στο Σχήμα 5.15 παρουσιάζεται ο συντελεστής διόγκωσης των μιγμάτων της σειράς OPFA σε σχέση με αυτόν της σειράς WCHL. Φαίνεται ότι η επιτυγχανόμενη διόγκωση για τις συνθέσεις της σειράς WCHL είναι μεγαλύτερη. Ωστόσο, το εύρος κατανομής του συντελεστή διόγκωσης

για την σειρά συνθέσεων WCHL είναι σημαντικά μικρότερο σε σχέση με αυτόν της σειράς OPFA.



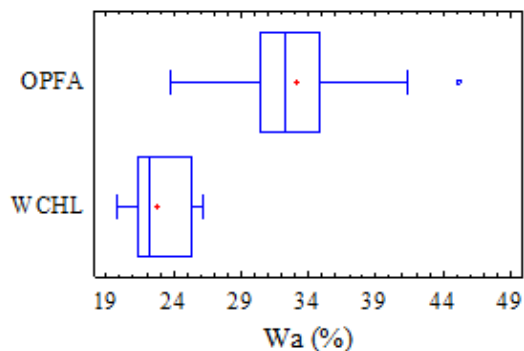
Σχήμα 5.14 Θηκογράμματα των λόγων (α) F_c/d και (β) F_f/d για τις δύο σειρές συνθέσεων OPFA και WCHL.



Σχήμα 5.15 Θηκόγραμμα του επιτυγχανόμενου συντελεστή διόγκωσης για τις δύο σειρές συνθέσεων OPFA και WCHL.

Στο Σχήμα 5.16 παρουσιάζεται το θηκόγραμμα για τις τιμές της υδατοαπορροφητικότητας των δοκιμών για τις δύο σειρές συνθέσεων OPFA και WCHL. Από το Σχήμα 5.16 και από τους Πίνακες 5.1 και 5.5 φαίνεται ότι οι τιμές υδατοαπορροφητικότητας που μετρήθηκαν για τα δοκίμια της σειράς OPFA είναι υψηλότερες σε σχέση με αυτές που μετρήθηκαν για τα δοκίμια

της σειράς WCHL. Αυτό αποδίδεται στις διαφορές της μικροδομής μεταξύ των δυο σειρών συνθέσεων, οι οποίες αναλύονται στο Κεφάλαιο 6.



Σχήμα 5.16 Θηκόγραμμα για τις τιμές της υδατοαπορροφητικότητας των δοκιμών για τις δύο σειρές συνθέσεων OPFA και WCHL.

Στη συνέχεια γίνεται σύγκριση των βέλτιστων επιτυγχανόμενων λόγων F_c/d με τα αντίστοιχα πειραματικά αποτελέσματα της βιβλιογραφίας που αφορούν σε κυψελωτό μικροσκυρόδεμα φυσικής σκλήρυνσης (σε 20 ± 2 °C και σχετική υγρασία 90% για 28 μέρες) με πυκνότητες που κυμαίνονται μεταξύ 450 και 1250 kg/m³. Τα αποτελέσματα της σύγκρισης παρουσιάζονται στον Πίνακα 5.9. Όπως φαίνεται στον Πίνακα 5.9, οι δημοσιευμένες μελέτες που αφορούν στην παραγωγή κυψελωτού μικροσκυροδέματος με χρήση σκόνης αργιλίου ως διογκωτικό παράγοντα είναι περιορισμένες. Συγκεκριμένα, οι Goual et al., (2006) χρησιμοποίησαν καολίνη, τσιμέντο τύπου CEM I 52.5N και σκόνη αργιλίου για την παρασκευή κυψελωτού μικροσκυροδέματος. Ο λόγος F_c/d κυμάνθηκε από 1.1 έως 3.7 kPa/(kg/m³) για πυκνότητες μεταξύ 850-1050 kg/m³.

Οι Kumar and Ramamurthy, (2015) μελέτησαν τις ιδιότητες κυψελωτού μικροσκυροδέματος που παρασκευάστηκε με άμμο ποταμού και ποζολανικό τσιμέντο. Για τη διόγκωση του μίγματος χρησιμοποιήθηκε σκόνη αργιλίου. Ο λόγος F_c/d κυμάνθηκε μεταξύ 0.6-8.3 kPa/(kg/m³) και η πυκνότητα μεταξύ 450-1250 kg/m³.

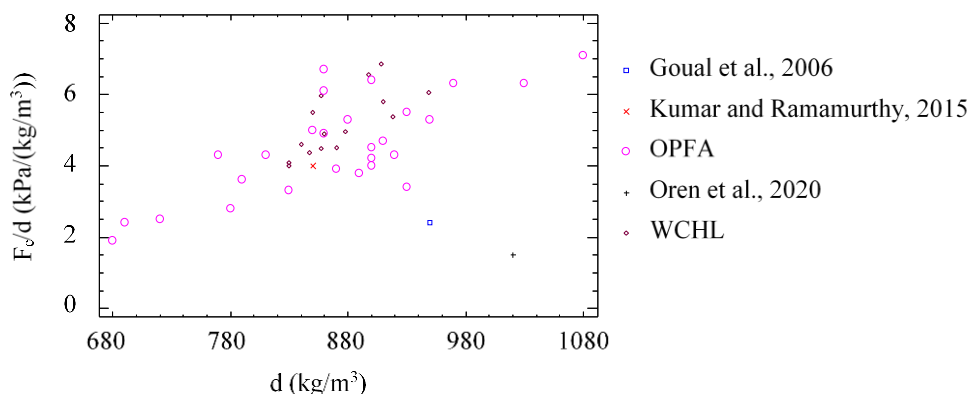
Οι Oren et al., (2020) παρασκεύασαν κυψελωτό μικροσκυρόδεμα με άμμο ποταμού, πυριτική ιπτάμενη τέφρα, σκωρία υψικαμίνων, γύψο, τσιμέντο τύπου CEM II 42.5R και αφριστικό πρόσθετο για την διόγκωση του μίγματος. Ο λόγος F_c/d που υπολογίστηκε κυμάνθηκε από 1.0-1.4 kPa/(kg/m³) και η πυκνότητα από 920-1130 kg/m³.

Στην παρούσα διατριβή, για τη σειρά συνθέσεων OPFA, ο λόγος F_c/d κυμαίνεται από 2.8 έως 6.5 kPa/(kg/m³) και η πυκνότητα από 680 έως 1080 kg/m³. Για τη σειρά συνθέσεων WCHL, ο λόγος F_c/d κυμαίνεται από 4.8 έως 7.7 kPa/(kg/m³) και η πυκνότητα από 830 έως 940 kg/m³.

Με βάση τις τιμές του λόγου F_c/d , οι συνθέσεις κυψελωτού μικροσκυροδέματος που παρασκευάστηκαν στα πλαίσια της παρούσας διατριβής υπερτερούν των συνθέσεων που εξετάστηκαν βιβλιογραφικά (Σχήμα 5.17) για πυκνότητες μικρότερες από 1000 kg/m^3 .

Πίνακας 5.9 Σύγκριση των λόγων F_c/d για το κυψελωτό μικροσκυρόδεμα φυσικής σκλήρυνσης.

Πρώτες ύλες	Παράγοντας διόγκωσης	Λόγος F_c/d ($\text{kPa}/(\text{kg}/\text{m}^3)$)	Πυκνότητα (kg/m^3)	Αναφορά
Καολινίτης, CEM I 52.5N	Σκόνη αργιλίου	1.1-3.7	850-1050	Goual et al., 2006
Άμμος φυσική, Ποζολανικό τσιμέντο	Σκόνη αργιλίου	0.6-8.3	450-1250	Kumar and Ramamurthy, 2015
Άμμος ποταμού, πυριτική ιπτάμενη τέφρα, σκωρία υψικαμίνων, γύψος, CEM II 42.5R	Αφριστικό πρόσθετο	1.0-1.4	920-1130	Oren et al., 2020
Λατομική παιπάλη, ασβεστούχα ιπτάμενη τέφρα, CEM I 42.5N	Σκόνη αργιλίου	2.8-6.5	680-1080	Σειρά OPFA
Λατομική παιπάλη, υδράσβεστος, λευκό CEM I 52.5N	Σκόνη αργιλίου	4.8-7.7	830-940	Σειρά WCHL



Σχήμα 5.17 Λόγος F_c/d σε σχέση με την πυκνότητα d για τις συνθέσεις που συγκρίνονται.

5.4 Τεχνικά χαρακτηριστικά δοκιμών κυψελωτού μικροσκυροδέματος

Στη συνέχεια αναλύονται τα κρίσιμα τεχνικά χαρακτηριστικά των δοκιμών κυψελωτού μικροσκυροδέματος που μετρήθηκαν και αφορούν τη γραμμική συρρίκνωση, τον συντελεστή τριχοειδούς αναρρίχησης και το μέτρο ελαστικότητας. Η μέτρηση των τεχνικών αυτών χαρακτηριστικών πραγματοποιήθηκε στις κεντρικές συνταγές των δύο σειρών συνθέσεων OPFA και WCHL (OPFA4 και WCHL1, σύμφωνα με τους Πίνακες 4.1 και 4.2).

5.4.1 Συρρίκνωση

Η συρρίκνωση του σκυροδέματος είναι μια πολύπλοκη διεργασία η οποία αφορά την παραμόρφωση του σκυροδέματος με τον χρόνο και οφείλεται κυρίως στην απομάκρυνση από τους πόρους του των μη χημικά δεσμευμένων μορίων νερού. Για την κατανόηση αυτής της διεργασίας αναλύονται στη συνέχεια οι μορφές του περιεχόμενου νερού (Τριανταφύλλου, 2013):

- **Ελεύθερο νερό.** Βρίσκεται σε κενά και πόρους με μέγεθος μεγαλύτερο από 50 nm και δεν προκαλεί μεταβολές στον όγκο του σκυροδέματος κατά την απομάκρυνσή του.
- **Προσροφημένο νερό.** Βρίσκεται στην επιφάνεια των πόρων ως «φυσικά προσροφημένο νερό» λόγω της δράσης των ελκτικών δυνάμεων των τελευταίων και η απομάκρυνσή του είναι υπεύθυνη για τη συρρίκνωση του σκυροδέματος λόγω ξήρανσης.
- **Τριχοειδές νερό.** Βρίσκεται σε τριχοειδείς πόρους με μέγεθος 5-50 nm και η απομάκρυνσή του προκαλεί τη συρρίκνωση του σκυροδέματος.

- **Ενδοκρυσταλλικό νερό.** Συνδέεται με την κρυσταλλική δομή του σκυροδέματος. Αποβάλλεται μόνο μετά από πύρωση του σκυροδέματος, με αποτέλεσμα τη σημαντική συρρίκνωση της δομής του.
- **Χημικά δεσμευμένο νερό.** Εμπεριέχεται στα στερεά προϊόντα της ενυδάτωσης και δεν απομακρύνεται κατά την ξήρανση του σκυροδέματος.

Από τα παραπάνω γίνεται κατανοητό ότι η απομάκρυνση του νερού από τους πόρους του σκυροδέματος σχετίζεται με τις μεταβολές στον όγκο του (συρρίκνωση ξήρανσης). Οι μεταβολές αυτές καθορίζονται από παράγοντες που επηρεάζουν την κίνηση του νερού στη δομή του σκυροδέματος, όπως η κρυσταλλική του κατάσταση, η κατανομή των πόρων του και το ποσοστό της περιεχόμενης υγρασίας.

Σε ορισμένα σκυροδέματα (κυρίως στα σκυροδέματα υψηλών αντοχών), εκτός από την συρρίκνωση ξήρανσης αναπτύσσεται και η αυτογενής συρρίκνωση. Η αυτογενής συρρίκνωση είναι μικρή σε σύγκριση με την συρρίκνωση ξήρανσης και οφείλεται στην μείωση του όγκου των συνδετικών κατά την φάση της ενυδάτωσης. Αναπτύσσεται κυρίως τις πρώτες μέρες και εξαρτάται από την ποσότητα των συνδετικών που χρησιμοποιούνται (Τριανταφύλλου, 2013).

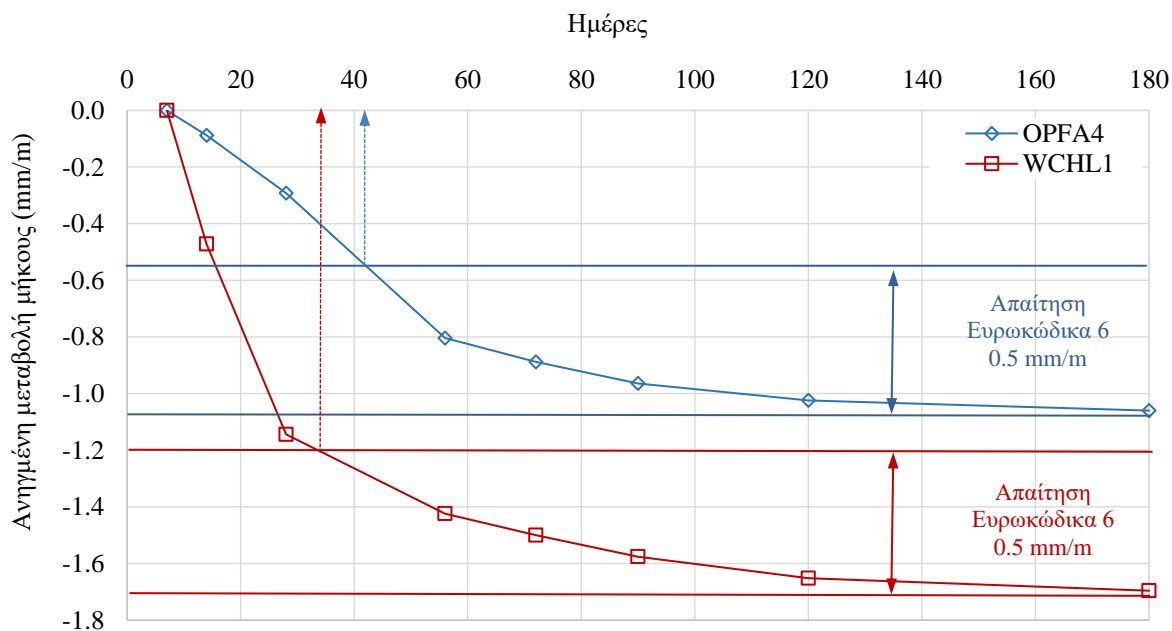
Όσον αφορά το κυψελωτό μικροσκυροδέμα, ο προσδιορισμός της συρρίκνωσής του είναι ιδιαίτερης σημασίας λόγω του υψηλού πορώδους του (40-80%), καθώς αυτή συνδέεται άμεσα με τη δομή του και ιδίως με το πορώδες, την κατανομή και το μέγεθος των πόρων (Ziembicka 1977; Narayanan and Ramamurthy, 2000). Ειδικότερα, η τελική τιμή της συρρίκνωσης του κυψελωτού μικροσκυροδέματος είναι καθοριστικό μέγεθος και εξαρτάται από:

- Τη δομή των πόρων. Σημαντικό ρόλο στην τελική τιμή συρρίκνωσης διαδραματίζει το ποσοστό των μικροπόρων, καθώς το νερό που συγκρατείται από τους μικροπόρους, είναι αυτό που κατά την ξήρανση απομακρύνεται τελευταίο.
- Την κρυσταλλική δομή. Σχετίζεται με τον τύπο και τα ποσοστά των προϊόντων ενυδάτωσης. Η τελική τιμή της συρρίκνωσης μειώνεται όσο υπερσχύουν οι κρυσταλλικές φάσεις.
- Τις παραμέτρους σύνθεσης και ωρίμανσης. Η τελική τιμή της συρρίκνωσης, εξαρτάται από τις πρώτες ύλες που χρησιμοποιούνται για την παραγωγή του κυψελωτού μικροσκυροδέματος, καθώς και τις συνθήκες ωρίμανσης (Narayanan, 1999; Nambiar and Ramamurthy, 2009).

Σύμφωνα με τον Ευρωκώδικα 6, η ανηγμένη μεταβολή (συρρίκνωση) στο μήκος του κυψελωτού μικροσκυροδέματος υδροθερμικής κατεργασίας κατά την εφαρμογή δεν πρέπει να υπερβαίνει τα 0.5 mm/m. Για τα εμπορικά δομικά στοιχεία κυψελωτού μικροσκυροδέματος υδροθερμικής κατεργασίας τύπου «YTONG» η αντίστοιχη ανηγμένη μεταβολή μήκους συνήθως δεν ξεπερνά τα 0.2 mm/m.

Για το κυψελωτό μικροσκυρόδεμα φυσικής σκλήρυνσης η ανηγμένη μεταβολή μήκους κυμαίνεται από 0.6 μέχρι 30 mm/m (Narayanan and Ramamurthy, 2000).

Στο Σχήμα 5.18 παρουσιάζεται η ανηγμένη μεταβολή μήκους των δοκιμίων κυψελωτού μικροσκυροδέματος που μετρήθηκε για τις 7, 14, 28, 56, 72, 90, 120 και 180 ημέρες. Από το Σχήμα 5.18 παρατηρείται ότι η ανηγμένη μεταβολή του μήκους των δοκιμίων OPFA4 και WCHL1 τείνει να σταθεροποιηθεί μετά τις 140 ημέρες περίπου στα 1.1 και 1.7 mm/m, αντίστοιχα. Όπως φαίνεται και από το Σχήμα 5.18, για τις δύο σειρές συνθέσεων OPFA και WCHL οι απαιτήσεις του Ευρωκώδικα 6 (0.5 mm/m) καλύπτονται στις 42 και 35 ημέρες ωρίμανσης, αντίστοιχα.

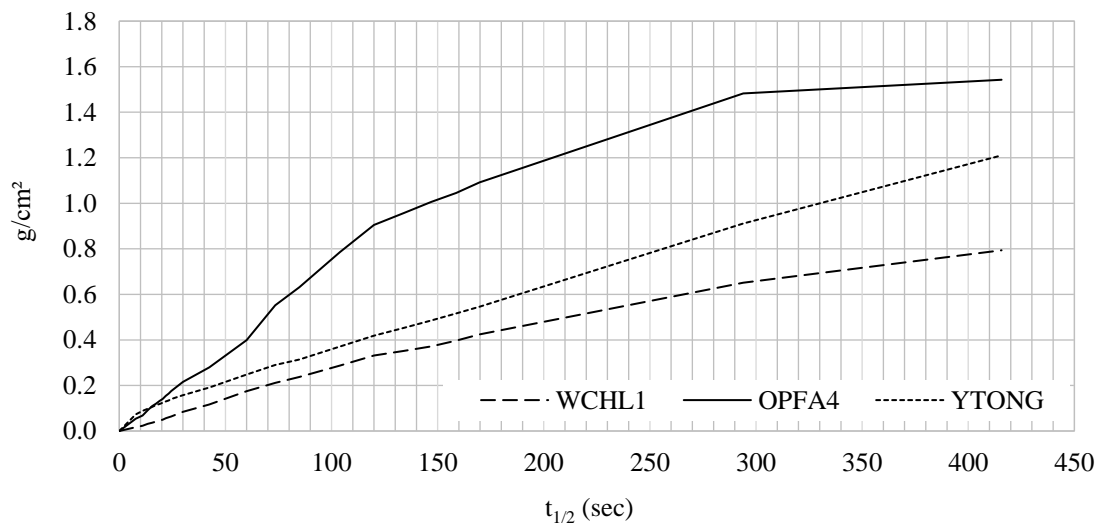


Σχήμα 5.18 Ανηγμένη μεταβολή μήκους των δοκιμίων OPFA4 και WCHL1 σε συνάρτηση με τον χρόνο.

5.4.2 Συντελεστής τριχοειδούς αναρρίχησης

Η απορρόφηση και μεταφορά του νερού στους πόρους των δομικών υλικών αποτελεί τον κυριότερο μηχανισμό φθοράς τους. Ο συνήθης τρόπος διείδυσης του νερού στο εσωτερικό των δομικών υλικών είναι η τριχοειδής αναρρίχηση, η οποία σχετίζεται με την κίνηση του νερού στους τριχοειδείς πόρους με τη βοήθεια των ροφητικών δυνάμεων. Το πείραμα της τριχοειδούς αναρρίχησης και ο προσδιορισμός του συντελεστή τριχοειδούς αναρρίχησης χρησιμοποιείται για τον χαρακτηρισμό της τάσης των δομικών υλικών να απορροφούν νερό μέσω των τριχοειδών πόρων (Karagiannis et al., 2016).

Για τον προσδιορισμό του συντελεστή τριχοειδούς αναρρίχησης, εκτός από τα δοκίμια OPFA4 και WCHL1 μετρήθηκε και ένα δοκίμιο κυψελωτού μικροσκυροδέματος υδροθερμικής κατεργασίας του εμπορίου (YTONG) για λόγους σύγκρισης. Στο Σχήμα 5.19 παρουσιάζεται ο ρυθμός απορρόφησης του νερού, ενώ στον Πίνακα 5.10 παρουσιάζονται οι τιμές των συντελεστών τριχοειδούς αναρρίχησης των δοκιμίων που μετρήθηκαν, καθώς και το σφάλμα μέσης τιμής που υπολογίστηκε για διάστημα εμπιστοσύνης 95%. Από το Σχήμα 5.19 και τον Πίνακα 5.10 παρατηρείται ότι το δοκίμιο OPFA4 έχει τον υψηλότερο ρυθμό απορρόφησης νερού μέσω των τριχοειδών πόρων και ακολουθεί το δοκίμιο του εμπορίου (YTONG) και τέλος το δοκίμιο WCHL1. Οι παρατηρήσεις αυτές αποδίδονται στις διαφορές στη μικροδομή μεταξύ των δοκιμίων οι οποίες περιγράφονται αναλυτικά στο κεφάλαιο 6.



Σχήμα 5.19 Ρυθμός απορρόφησης νερού των δοκιμίων.

Πίνακας 5.10 Συντελεστής τριχοειδούς αναρρίχησης C και σφάλμα μέσης τιμής.

Δοκίμιο	C ($mg/cm^2 s^{1/2}$)
OPFA4	6.8 ± 0.34
WCHL1	2.5 ± 0.11
YTONG	5.0 ± 0.7

5.4.3 Μέτρο ελαστικότητας

Στον Πίνακα 5.11 δίνεται το μέτρο ελαστικότητας (E) των δοκιμίων που μελετώνται, το οποίο υπολογίστηκε με βάση την σχέση (5.11) λαμβάνοντας υπόψη την αντοχή σε θλίψη των δοκιμίων. Από την σχέση (5.11) υπολογίστηκε επίσης το μέτρο ελαστικότητας κυψελωτού μικροσκυροδέματος φυσικής σκλήρυνσης και υδροθερμικής κατεργασίας για λόγους σύγκρισης (Πίνακας 5.11). Οι τιμές της αντοχής σε θλίψη που χρησιμοποιήθηκαν για τους υπολογισμούς βασίστηκαν σε δεδομένα της βιβλιογραφίας (Narayanan and Ramamurthy, 2000; Hamad, 2014).

$$E = 1550 (S)^{0.7} \quad (5.11)$$

Όπου, S η αντοχή σε θλίψη σε kg/cm^2 (Narayanan and Ramamurthy, 2000).

Από τα αποτελέσματα του Πίνακα 5.11 παρατηρείται ότι για παραπλήσιες τιμές πυκνότητας, το μέτρο ελαστικότητας των δοκιμίων κυψελωτού μικροσκυροδέματος που μελετώνται είναι σημαντικά υψηλότερο σε σχέση με αυτό που υπολογίστηκε για το κυψελωτό μικροσκυρόδεμα φυσικής σκλήρυνσης.

Πίνακας 5.11 Ιδιότητες δοκιμίων OPFA4 και WCHL1 σε σύγκριση με το κυψελωτό μικροσκυρόδεμα υδροθερμικής κατεργασίας και φυσικής σκλήρυνσης.

Κυψελωτό μικροσκυρόδεμα	Πυκνότητα (kg/m^3)	Αντοχή σε θλίψη (MPa)	Μέτρο ελαστικότητας (GPa)
OPFA4	900	3.7	1.85
WCHL1	830	4.1	1.82
Φυσικής σκλήρυνσης	800	2.0	0.84
Υδροθερμικής κατεργασίας	700	7.0	2.41

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 6

Οι ιδιότητες του κυψελωτού μικροσκυροδέματος όπως η αντοχή και η συρρίκνωση συνδέονται άμεσα με την μικροδομή του και ιδίως με το πορώδες του, το οποίο μπορεί να ανέλθει στο 80% (Chung et al., 2017). Για το λόγο αυτό η εξέταση της μικροδομής του κυψελωτού μικροσκυροδέματος και ειδικότερα του συστήματος των πόρων που το χαρακτηρίζει είναι ιδιαίτερης σημασίας για την κατανόηση της συμπεριφοράς του.

Στο παρόν κεφάλαιο αναλύεται η μικροδομή επιλεγμένων δοκιμίων κυψελωτού μικροσκυροδέματος. Ο έλεγχος της μικροδομής αφορά κυρίως την ανάλυση του συστήματος των πόρων που διαμορφώνεται για τις διαφορετικές σειρές συνθέσεων, και συγκεκριμένα την κατανομή του μεγέθους, το είδος και την μορφολογία των πόρων.

Οι τεχνικές που επιλέχθηκαν για την μελέτη της μικροδομής είναι:

- η οπτική μικροσκοπία και η ηλεκτρονική μικροσκοπία σάρωσης, με στόχο την λεπτομερή παρατήρηση του είδους και της μορφολογίας των πόρων που δημιουργήθηκαν λόγω διόγκωσης,
- η ποροσιμετρία υδραργύρου για τον προσδιορισμό του πορώδους των δοκιμίων, και κυρίως του πορώδους που οφείλεται στους πόρους που δημιουργήθηκαν κατά τη διόγκωση του μίγματος,
- η τεχνική της ανάλυσης εικόνας για την μελέτη της γεωμετρίας των πόρων διόγκωσης, και τον προσδιορισμό της κατανομής του μεγέθους των πόρων διόγκωσης σε σχέση με την επιτυγχανόμενη πυκνότητα, και τέλος
- η μικροτομογραφία ακτίνων-X για την απεικόνιση της μικροδομής των δοκιμίων σε τρεις διαστάσεις με στόχο την μελέτη του συστήματος των πόρων όπως αυτό αναπτύσσεται κατά την διεύθυνση διόγκωσης του μίγματος.

6.1 Μικροδομή κυψελωτού μικροσκυροδέματος

Στο σκυρόδεμα διακρίνονται τρία κύρια είδη πόρων οι οποίοι συχνά αναφέρονται ως «μακροπόροι», «μεσοπόροι» και «μικροπόροι». Ο όρος «μακροπόροι» χρησιμοποιείται για να περιγράψει τους πόρους που σχετίζονται με το νερό και τον περιεχόμενο αέρα (κενά κατά την συμπίκνωση του σκυροδέματος). Ο όρος «μικροπόροι» αφορά τους πόρους που αναπτύσσονται στον χώρο μεταξύ των τοιχωμάτων των μακροπόρων και σχετίζονται με την πυκνότητα

στοίβαξης των κόκκων και τις αντιδράσεις των συστατικών του μίγματος. Οι «μεσοπόροι» αφορούν τους τριχοειδείς πόρους και καλύπτουν την περιοχή μεταξύ των μικροπόρων και των μακροπόρων (Mays, 2007; Mehta and Monteiro, 2009).

Στον Πίνακα 6.1 παρουσιάζεται η ταξινόμηση των πόρων με βάση τη διάμετρό τους σύμφωνα με τους Mindess et al., 2003 και Mehta and Monteiro, 2009, καθώς και τη Διεθνή Ένωση Θεωρητικής και Εφαρμοσμένης Χημείας (IUPAC). Σύμφωνα με τον Πίνακα 6.1 οι μακροπόροι έχουν διάμετρο μεγαλύτερη από 50 nm, οι μικροπόροι καλύπτουν μεγέθη μικρότερα από 2 nm και οι μεσοπόροι κυμαίνονται μεταξύ 2 και 50 nm.

Οι πόροι ταξινομούνται επίσης με βάση την δυνατότητά τους να συνδέονται με την επιφάνεια του υλικού. Διακρίνονται σε κλειστούς πόρους, οι οποίοι βρίσκονται στο εσωτερικό του υλικού και δεν συνδέονται με την επιφάνεια (Σχήμα 6.1α), σε ανοιχτούς πόρους στο ένα άκρο (Σχήμα 6.1β, γ) και στους ανοιχτούς πόρους-κανάλια (Σχήμα 6.1δ, ε), (Karagiannis et al., 2016).

Μια σημαντική ιδιότητα η οποία εξαρτάται από το είδος και το μέγεθος των πόρων είναι το πορώδες και ορίζεται ως ο όγκος των πόρων προς τον συνολικό όγκο του υλικού. Διακρίνεται σε ανοιχτό πορώδες και συνολικό πορώδες. Το ανοιχτό πορώδες περιλαμβάνει τους ανοιχτούς πόρους, ενώ το συνολικό πορώδες περιλαμβάνει και τους κλειστούς πόρους (Mehta and Monteiro, 2009).

Πίνακας 6.1 Ταξινόμηση των πόρων με βάση το μέγεθός τους (Karagiannis et al., 2016).

Σύμφωνα με την IUPAC			Σύμφωνα με τους Mehta and Monteiro (2009)		Σύμφωνα με τους Mindess et al. (2003)	
	Μέγεθος		Μέγεθος		Μέγεθος	
Μικροπόροι	<2 nm	Πόροι μεταξύ των προϊόντων ενυδάτωσης	1-3 nm	Μικροπόροι μεταξύ των κρυσταλλικών φάσεων	< 0.5 nm	
				Μικροπόροι	0.5-2.5 nm	
Μεσοπόροι	2-50 nm	Τριχοειδείς πόροι (χαμηλός λόγος νερό/συνδετικό)	10-50 nm	Μικροί τριχοειδείς πόροι	2.5-10 nm	
		Τριχοειδείς πόροι (υψηλός λόγος νερό/συνδετικό)	3-5 μm	Μεσαίοι τριχοειδείς πόροι	10-50 nm	
Μακροπόροι	>50 nm	Πόροι αέρα (από διόγκωση ή κενά συμπίκνωσης)	50 μm-1 mm	Μεγάλοι τριχοειδείς πόροι	50 nm-10 μm	
				Πόροι αέρα (από διόγκωση ή κενά συμπίκνωσης)	0.1-1 mm	



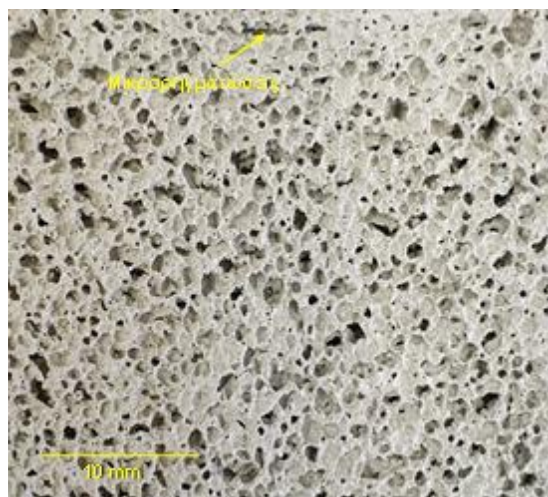
Σχήμα 6.1 Ταξινόμηση πόρων με βάση την δυνατότητα να επικοινωνούν με την επιφάνεια. (α) Κλειστοί πόροι που δεν επικοινωνούν με την επιφάνεια, (β, γ) ανοιχτοί πόροι στο ένα άκρο και (δ, ε) ανοιχτοί πόροι-κανάλια (Τροποποιημένο από Karagiannis et al., 2016).

Στην περίπτωση του κυψελωτού μικροσκυροδέματος οι πόροι που ενδιαφέρουν κυρίως είναι οι μακροπόροι που σχηματίζονται κατά την διόγκωση του μίγματος. Έχουν μέγεθος μεγαλύτερο από 60 μm και σχετίζονται με το 25-70% του συνολικού πορώδους του υλικού (Schober, 2011).

Σημαντικό στοιχείο της δομής του κυψελωτού μικροσκυροδέματος αποτελούν επίσης οι μικρορηγματώσεις (Σχήμα 6.2) οι οποίες δημιουργούνται κατά την διόγκωση του μίγματος. Έχουν διεύθυνση κάθετη στην διεύθυνση διόγκωσης και οφείλονται στο υψηλό ιξώδες του μίγματος (Alexanderson, 1979; Schober, 2005).

Ειδικότερα, το υψηλό ιξώδες και η γρήγορη πήξη δεν επιτρέπουν την ομαλή διόγκωση του νωπού μίγματος λόγω των δυνάμεων συνοχής που αναπτύσσονται, με αποτέλεσμα την δημιουργία μικρών πόρων και μικρορηγματώσεων. Αντίθετα, σε μίγματα με χαμηλό ιξώδες το υδρογόνο που δημιουργείται κατά την διόγκωση είτε διαφεύγει είτε σχηματίζει μεγάλους συνδεδεμένους πόρους. Οι πόροι αυτοί αναπτύσσονται παράλληλα στην διεύθυνση διόγκωσης του μίγματος και οδηγούν στην ανισοτροπία της δομής του κυψελωτού μικροσκυροδέματος στην διεύθυνση αυτή (Qu and Zhao, 2017; Chung et al., 2017).

Έχει παρατηρηθεί ότι οι μετρούμενες μηχανικές αντοχές του κυψελωτού μικροσκυροδέματος όταν αυτό φορτίζεται κάθετα στην διεύθυνση διόγκωσης του μίγματος είναι υψηλότερες σε σχέση με αυτές που μετρώνται όταν το φορτίο εφαρμόζεται παράλληλα στην διεύθυνση διόγκωσης. Η διαφορά αυτή οφείλεται στις προαναφερθείσες μικρορηγματώσεις που αναπτύσσονται κατά την διάρκεια της διόγκωσης του μίγματος και κυμαίνεται από 5 έως 25 % (Schober, 2005).



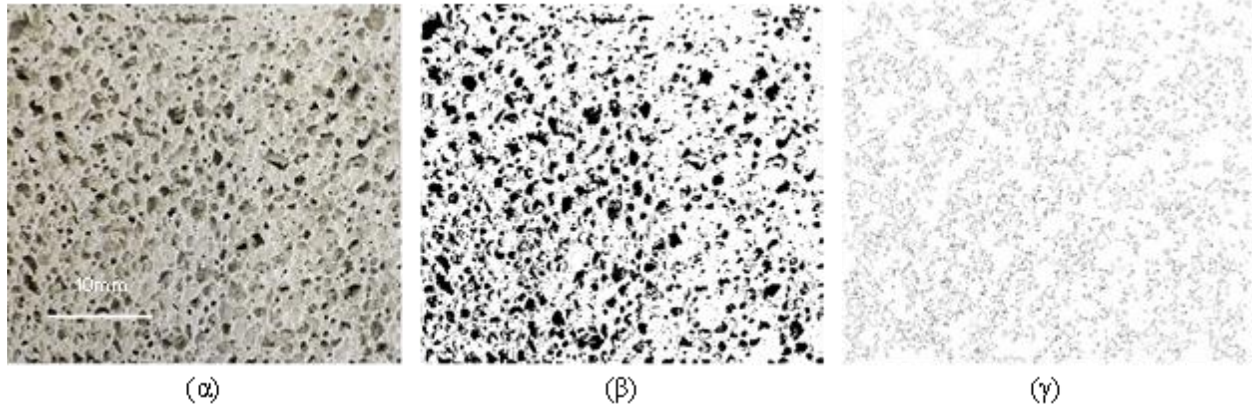
Σχήμα 6.2 Δομή πόρων κυψελωτού μικροσκυροδέματος της σειράς OPFA, και μικρορηγματώσεις που αναπτύχθηκαν.

6.2 Χαρακτηρισμός της μικροδομής των δοκιμίων

6.2.1 Ανάλυση εικόνων

Όπως περιγράφεται στην παράγραφο 4.4.3, για τη μελέτη του συστήματος των μακροπόρων που σχηματίζονται κατά τη διόγκωση του μίγματος λήφθηκαν φωτογραφίες πλακιδίων κυψελωτού μικροσκυροδέματος με τη βοήθεια διάταξης στερεοσκοπίου-ψηφιακής κάμερας. Η επεξεργασία των εικόνων που ελήφθησαν πραγματοποιήθηκε με βοήθεια του λογισμικού επεξεργασίας εικόνων ανοικτής πρόσβασης ImageJ.

Για την μελέτη των πόρων των δοκιμίων μέσω του ImageJ, η εικόνα που ελήφθη μέσω της ψηφιακής κάμερας (Σχήμα 6.3α), μετατράπηκε ασπρόμαυρη δυαδική εικόνα (binary), ώστε να είναι ευδιάκριτοι οι πόροι του δείγματος (Σχήμα 6.3β). Στη συνέχεια, κατασκευάστηκε το περίγραμμά τους (Σχήμα 6.3γ), υπολογίστηκε το ποσοστό της εξεταζόμενης επιφάνειας που καταλαμβάνουν οι πόροι, και μετρήθηκαν τα μορφολογικά τους χαρακτηριστικά.



Σχήμα 6.3 (α) Φωτογραφία που ελήφθη από το στερεομικροσκόπιο για πλακίδιο της σύνθεσης OPFA22, (β) αντίστοιχη ασπρόμαυρη δυαδική εικόνα, και (γ) περιγράμματα των πόρων.

Η ανάλυση πραγματοποιήθηκε για όλα τα δοκίμια των συνθέσεων OPFA και WCHL που παρασκευάστηκαν, για τα οποία προσδιορίστηκαν οι χαρακτηριστικές διαμέτροι (d_{10} , d_{50} , d_{90}), η κατανομή του μεγέθους και ο συντελεστής σχήματος των πόρων.

Η διάμετρος d των πόρων υπολογίστηκε με βάση την επιφάνεια A κάθε πόρου, όπως μετρήθηκε με το λογισμικό ImageJ κατά την ανάλυση της εικόνας, με βάση τη σχέση (6.1) και θεωρείται ως η «ισοδύναμη κυκλική διάμετρος».

$$d = \sqrt{(4 \times A / \pi)} \quad (6.1)$$

Ο συντελεστής σχήματος των πόρων (SF , Shape Factor) περιγράφει την γεωμετρία των πόρων και δίνεται από την εξίσωση (6.2). Ειδικότερα, ο SF ισούται με τη μονάδα για τον τέλειο κύκλο, ενώ παίρνει τιμές μεγαλύτερες του 1 για ακανόνιστο σχήμα πόρων (Nambiar and Ramamurthy, 2007).

$$SF = P^2 / (4 \times \pi \times A) \quad (6.2)$$

Όπου, P η περίμετρος και A η επιφάνεια των πόρων.

Στο Σχήμα 6.4(α-γ) παρουσιάζονται οι φωτογραφίες των πλακιδίων των δοκιμίων OPFA22, OPFA4 και OPFA20 (Πίνακας 5.1) με τιμές πυκνότητας 680, 900 και 1080 kg/m³, αντίστοιχα. Ομοίως, στο Σχήμα 6.5(α-γ) παρουσιάζονται οι φωτογραφίες των πλακιδίων των δοκιμίων WCHL1, WCHL15 και WCHL11 (Πίνακας 5.5) με πυκνότητα 830, 850 και 940 kg/m³, αντίστοιχα.

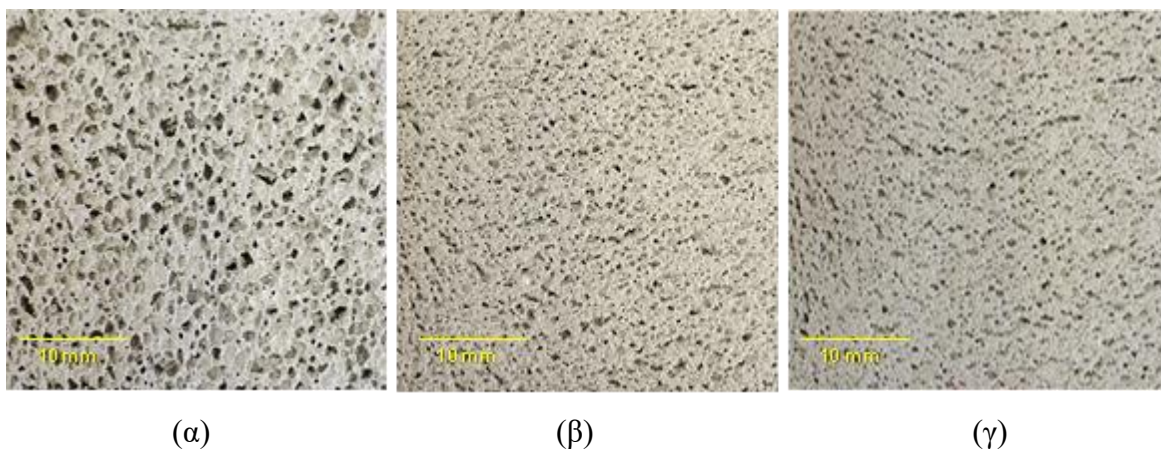
Από τα Σχήματα 6.4 και 6.5 και για τις δυο σειρές συνθέσεων παρατηρείται ότι όσο μειώνεται το μέγεθος και αυξάνεται ο αριθμός των πόρων, η πυκνότητα των δοκιμίων αυξάνεται.

Στους Πίνακες 6.2 και 6.3 παρουσιάζονται οι χαρακτηριστικές διαμέτροι (d_{10} , d_{50} , d_{90}), το εύρος κατανομής και ο μέσος συντελεστής σχήματος πόρων για τα δοκίμια της σειράς OPFA και WCHL, αντίστοιχα.

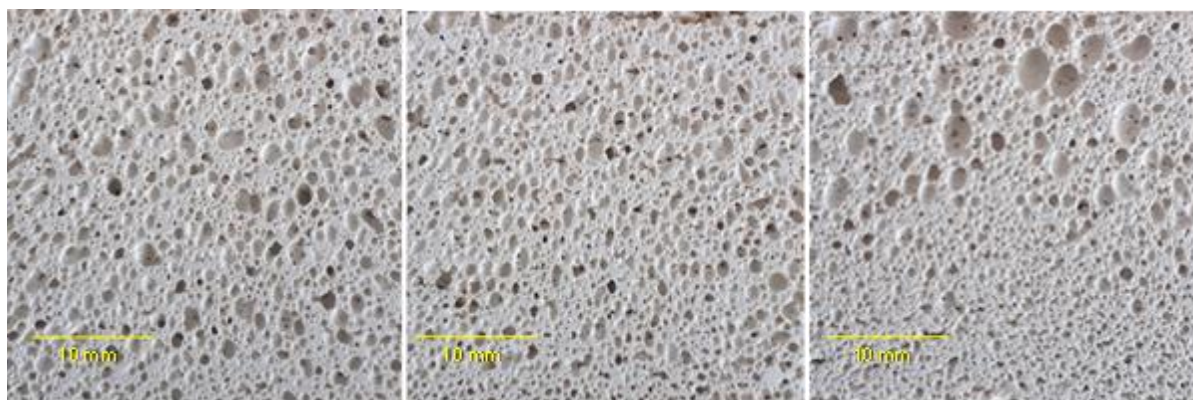
Από τον Πίνακα 6.2 φαίνεται ότι η διάμετρος των πόρων των δοκιμίων της σειράς OPFA κυμαίνεται από 0.10 έως 0.75 mm με εύρος κατανομής από 1.19 έως 3.66. Αντίστοιχα, από τον Πίνακα 6.3 φαίνεται ότι για τα δοκίμια της σειράς WCHL η διάμετρος των πόρων κυμαίνεται μεταξύ 0.11-1.25 mm με εύρος κατανομής μεταξύ 2.00-2.98.

Από τα παραπάνω φαίνεται ότι η μέση διάμετρος των πόρων των δοκιμίων της σειράς OPFA είναι μικρότερη σε σχέση με αυτή των δοκιμίων της σειράς WCHL.

Επιπλέον, από τους Πίνακες 6.2 και 6.3 παρατηρείται ότι το σχήμα των πόρων των δοκιμίων της σειράς OPFA είναι πιο επίμηκες σε σχέση με αυτό της σειράς WCHL. Η παρατήρηση αυτή αποδίδεται στην ταχύτερη πήξη των μιγμάτων της σειράς OPFA, ως αποτέλεσμα της σύνθεσης και της διαδικασίας παραγωγής που ακολουθήθηκε.



Σχήμα 6.4 Φωτογραφίες που λήφθηκαν από το στερεομικροσκόπιο για τα πλακίδια των δοκιμίων OPFA22, OPFA4 και OPFA20 με πυκνότητα (α) 680 kg/m^3 , (β) 900 kg/m^3 και (γ) 1080 kg/m^3 , αντίστοιχα.



(α)

(β)

(γ)

Σχήμα 6.5 Φωτογραφίες που λήφθηκαν από το στερεομικροσκόπιο για τα πλακίδια των δοκιμών WCHL1, WCHL15 και WCHL11 με πυκνότητα (α) 830 kg/m^3 , (β) 850 kg/m^3 και (γ) 940 kg/m^3 , αντίστοιχα.

Πίνακας 6.2 Χαρακτηριστικές διάμετροι (d_{10} , d_{50} , d_{90}), εύρος κατανομής και μέσος συντελεστής σχήματος πόρων για τα δοκίμια της σειράς OPFA.

Σύνθεση OPFA	$d_{10} \text{ (mm)}$	$d_{50} \text{ (mm)}$	$d_{90} \text{ (mm)}$	Εύρος κατανομής*	SF
1	0.12	0.22	0.51	1.80	1.87
2	0.11	0.17	0.37	1.54	2.22
3	0.12	0.20	0.55	2.09	1.95
4	0.11	0.17	0.41	1.71	2.19
5	0.11	0.18	0.38	1.46	2.23
6	0.11	0.19	0.45	1.74	2.00
7	0.12	0.21	0.51	1.85	1.91
8	0.11	0.18	0.38	1.47	2.35
9	0.11	0.19	0.37	1.37	2.16
10	0.10	0.15	0.62	3.66	1.76
11	0.11	0.18	0.39	1.49	2.11
12	0.11	0.18	0.44	1.76	2.12
13	0.10	0.15	0.29	1.19	2.70
14	0.11	0.17	0.37	1.51	2.20
15	0.11	0.18	0.38	1.48	2.13
16	0.11	0.16	0.31	1.22	2.35
17	0.11	0.17	0.38	1.54	2.23
18	0.11	0.18	0.51	2.14	2.01
19	0.11	0.17	0.36	1.45	2.40
20	0.11	0.17	0.37	1.48	2.14
21	0.11	0.17	0.35	1.41	2.08
22	0.11	0.20	0.75	3.22	1.91
23	0.12	0.23	0.56	1.94	1.85
24	0.11	0.18	0.44	1.77	1.97

25	0.11	0.20	0.64	2.63	2.06
26	0.11	0.18	0.42	1.66	2.15
27	0.11	0.18	0.37	1.43	2.38

*($d_{90}-d_{10}$)/ d_{50}

Πίνακας 6.3 Χαρακτηριστικές διάμετροι (d_{10} , d_{50} , d_{90}), εύρος κατανομής και μέσος συντελεστής σχήματος πόρων για τα δοκίμια της σειράς WCHL.

Σύνθεση WCHL	d_{10} (mm)	d_{50} (mm)	d_{90} (mm)	Εύρος κατανομής*	SF
1	0.12	0.26	0.89	2.95	1.73
2	0.12	0.27	0.86	2.72	1.54
3	0.12	0.30	1.01	2.90	1.91
4	0.14	0.44	1.25	2.51	1.51
5	0.12	0.26	0.65	2.06	1.88
6	0.11	0.26	0.89	2.98	1.76
7	0.12	0.25	0.72	2.43	1.95
8	0.13	0.28	0.82	2.48	1.88
9	0.12	0.28	0.78	2.32	1.82
10	0.12	0.25	0.63	2.00	1.93
11	0.12	0.26	0.67	2.11	1.78
12	0.12	0.27	0.74	2.33	1.90
13	0.12	0.26	0.70	2.23	1.96
14	0.11	0.27	0.74	2.31	1.92
15	0.12	0.24	0.82	2.97	1.65

*($d_{90}-d_{10}$)/ d_{50}

Στο Σχήμα 6.6(α-γ) παρουσιάζονται τα ιστογράμματα της κατανομής του μεγέθους των πόρων για τα δοκίμια OPFA22, OPFA4 και OPFA20 με τιμές πυκνότητας 680, 900 και 1080 kg/m³, αντίστοιχα. Ομοίως, στο Σχήμα 6.7(α-γ) παρουσιάζονται τα ιστογράμματα της κατανομής του μεγέθους των πόρων για τα δοκίμια WCHL1, WCHL15 και WCHL11 με πυκνότητα 830 kg/m³, 850 kg/m³ και 940 kg/m³, αντίστοιχα.

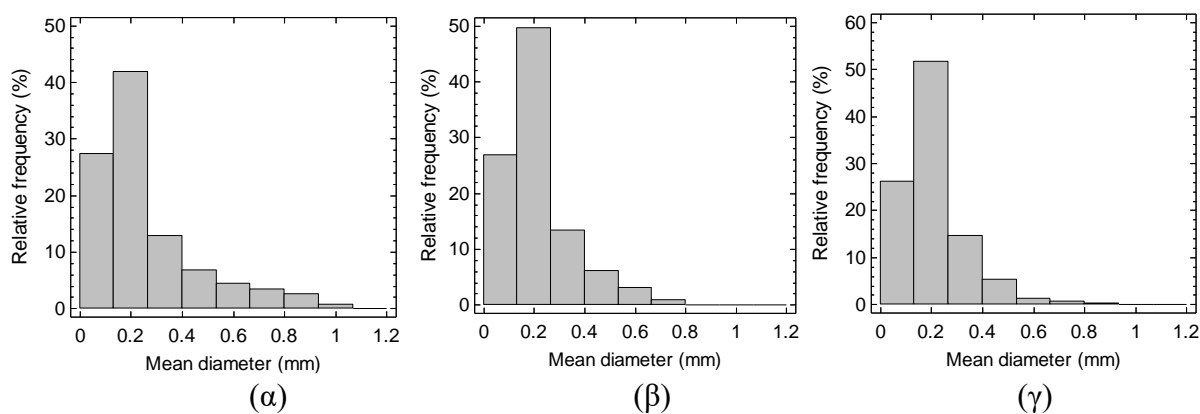
Από τα Σχήματα 6.6 και 6.7 παρατηρείται ότι η διάμετρος d των πόρων ακολουθεί την λογαριθμική κατανομή αφού μεγάλος αριθμός πόρων έχει διαμέτρους στο κατώτερο άκρο της κατανομής, ενώ ο αριθμός των πόρων με μεγαλύτερες διαμέτρους φθίνει σταδιακά.

Στα δοκίμια της σειράς WCHL (Σχήμα 6.7) παρατηρείται μεγαλύτερο ποσοστό πόρων με μέγεθος πάνω από 0.2 mm σε σχέση με τα δοκίμια της σειράς OPFA (Σχήμα 6.6). Η παρατήρηση αυτή αποδίδεται αρχικά στη μικρή διασπορά της σκόνης αργιλίου κατά την ανάδευση των μιγμάτων WCHL. Συγκεκριμένα, η μειωμένη διασπορά της σκόνης αργιλίου δημιουργεί «σημεία-κέντρα» μέσα στην μάζα του μίγματος στα οποία συγκεντρώνονται

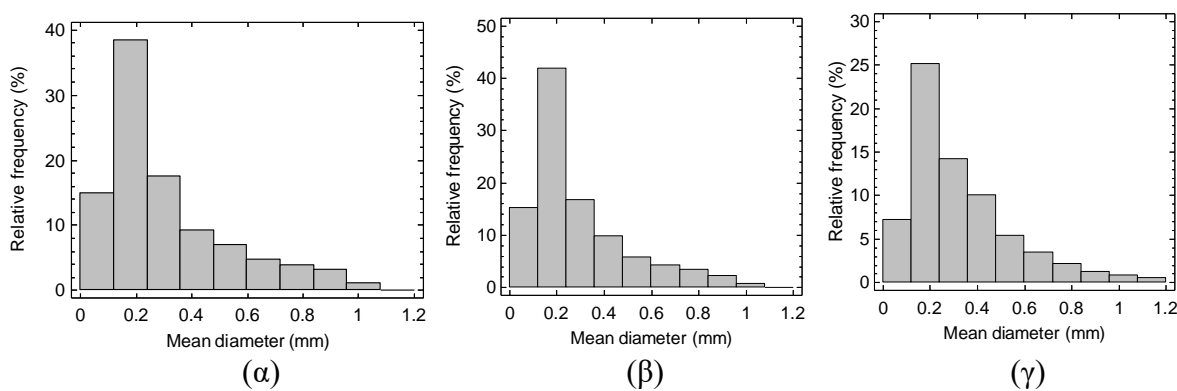
περισσότεροι κόκκοι σκόνης Al, οι οποίοι αντιδρούν και δημιουργούν μεγαλύτερους πόρους διόγκωσης. Εν συνεχεία, οι πόροι αυτοί μπορεί να συνενωθούν και να δημιουργήσουν ακόμη μεγαλύτερα κενά στην πορώδη μάζα.

Επιπλέον, ο μικρότερος αριθμός πόρων με μέγεθος πάνω από 0.2 mm της σειράς OPFA αποδίδεται στο υψηλότερο ιξώδες του μίγματος κατά την διαδικασία της διόγκωσης, που είχε ως αποτέλεσμα την δημιουργία μικρότερων και λιγότερο σφαιρικών πόρων (μικρορηγματώσεις).

Οι παραπάνω παρατηρήσεις είναι σε συμφωνία με τα αποτελέσματα που παρουσιάστηκαν στο Σχήμα 5.15 σύμφωνα με τα οποία η επιτυγχανόμενη διόγκωση για τις συνθέσεις της σειράς WCHL είναι μεγαλύτερη.



Σχήμα 6.6 Ιστογράμματα της κατανομής του μεγέθους των πόρων των δοκιμών OPFA22, OPFA4 και OPFA20 με πυκνότητα (α) 680 kg/m³, (β) 900 kg/m³ και (γ) 1080 kg/m³, αντίστοιχα.



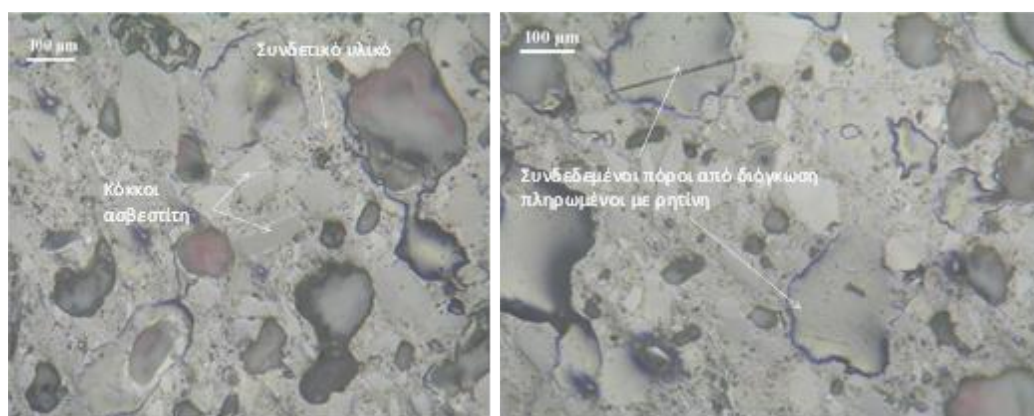
Σχήμα 6.7 Ιστογράμματα της κατανομής του μεγέθους των πόρων των δοκιμών WCHL1, WCHL15 και WCHL11 με πυκνότητα (α) 830 kg/m³, (β) 850 kg/m³ και (γ) 940 kg/m³, αντίστοιχα.

6.2.2 Οπτική μικροσκοπία και ηλεκτρονική μικροσκοπία σάρωσης

Η μορφολογία των πόρων των δοκιμών κυψελωτού μικροσκυροδέματος μελετήθηκε με την βοήθεια της οπτικής μικροσκοπίας και της ηλεκτρονικής μικροσκοπίας σάρωσης (SEM).

Στα Σχήματα 6.8 και 6.9 παρουσιάζονται τυπικές μικροφωτογραφίες στιλπνής τομής σε πολωτικό μικροσκόπιο (ανακλώμενο φως/Nicols) των δοκιμίων OPFA4 (Σχήμα 6.8) και WCHL1 (Σχήμα 6.9). Στα Σχήματα 6.8 και 6.9 διακρίνεται το συνδετικό υλικό των δοκιμίων και οι κόκκοι της παιπάλης (πρισματικοί/γωνιώδεις κόκκοι ασβεστίτη).

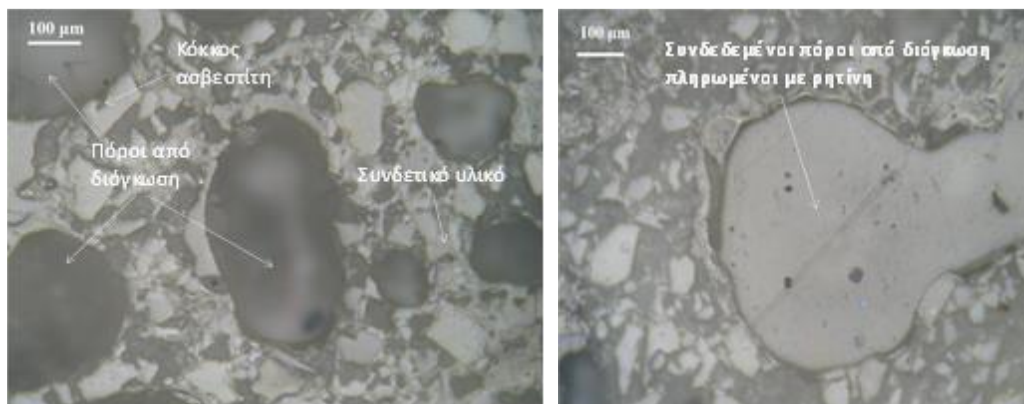
Όσον αφορά στους πόρους των δοκιμίων που σχηματίστηκαν κατά την διόγκωση του μίγματος, παρατηρείται ότι οι πόροι του δοκιμίου WCHL1 εμφανίζονται πιο σφαιρικοί και ομοιόμορφοι σε σχέση με τους πόρους του δοκιμίου OPFA4 οι οποίοι εμφανίζονται πιο ακανόνιστοι. Τέλος, και στα δύο δοκίμια παρατηρούνται συνδεδεμένοι πόροι που έχουν πληρωθεί με ρητίνη, φαίνεται όμως πως για το δοκίμιο WCHL1 οι πόροι αυτοί έχουν μεγαλύτερο μέγεθος.



(α)

(β)

Σχήμα 6.8 (α), (β) Μικροφωτογραφίες στιλπνής τομής σε πολωτικό μικροσκόπιο (ανακλώμενο φως/Nicols) του δοκιμίου OPFA4.

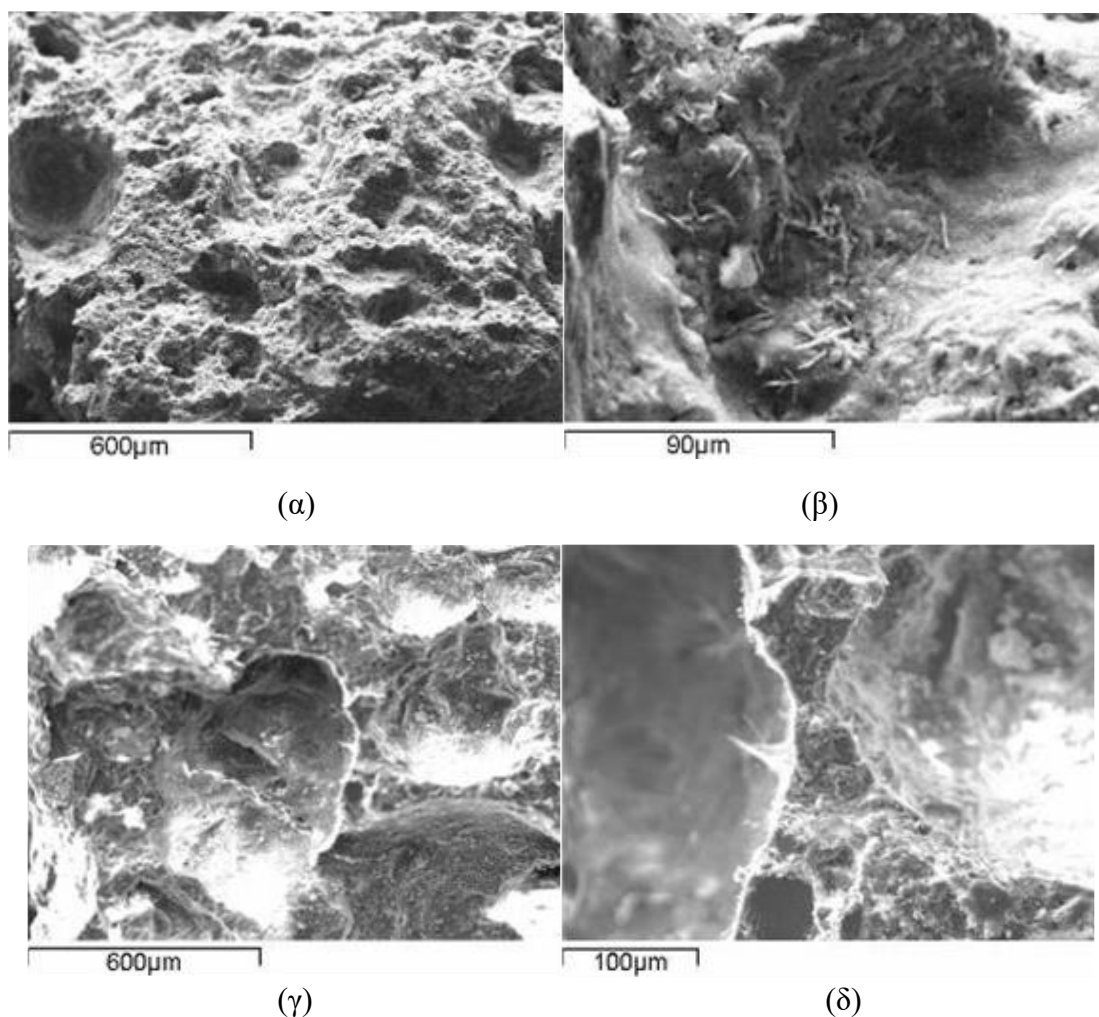


(α)

(β)

Σχήμα 6.9 (α), (β) Μικροφωτογραφίες στιλπνής τομής σε πολωτικό μικροσκόπιο (ανακλώμενο φως/Nicols) του δοκιμίου WCHL1.

Στο Σχήμα 6.10 παρουσιάζονται οι εικόνες SEM των δοκιμίων OPFA4 (Σχήμα 6.10α,β) και WCHL1 (Σχήμα 6.10γ,δ). Στις μικρότερες μεγεθύνσεις (Σχήμα 6.10α,γ) διακρίνονται οι πόροι διαφόρων μεγεθών που προέρχονται από τη διόγκωση του μίγματος. Οι πόροι του δοκιμίου WCHL1 εμφανίζονται μεγαλύτεροι και πιο σφαιρικοί σε σχέση με τους πόρους του δοκιμίου OPFA4. Στο Σχήμα 6.10β φαίνονται οι βελονοειδείς κρύσταλλοι ετρινγκίτη που αναπτύχθηκαν στο εσωτερικό ενός πόρου διόγκωσης. Στο Σχήμα 6.10δ φαίνεται το τοίχωμα μεταξύ δυο πόρων που σχηματίστηκαν κατά την διόγκωση με ελάχιστο πάχος περίπου τα 30 μm .



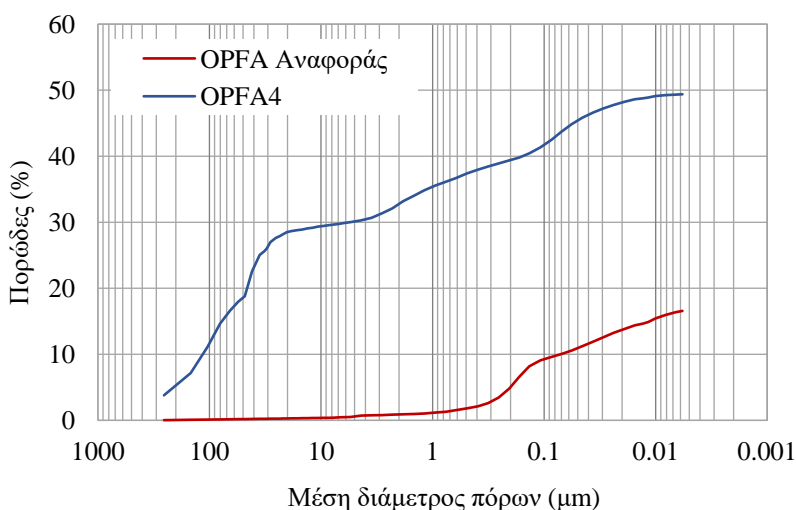
Σχήμα 6.10 Εικόνες SEM των δοκιμίων (α), (β) OPFA4 και (γ), (δ) WCHL1.

6.2.3 Ποροσιμετρία υδραργύρου

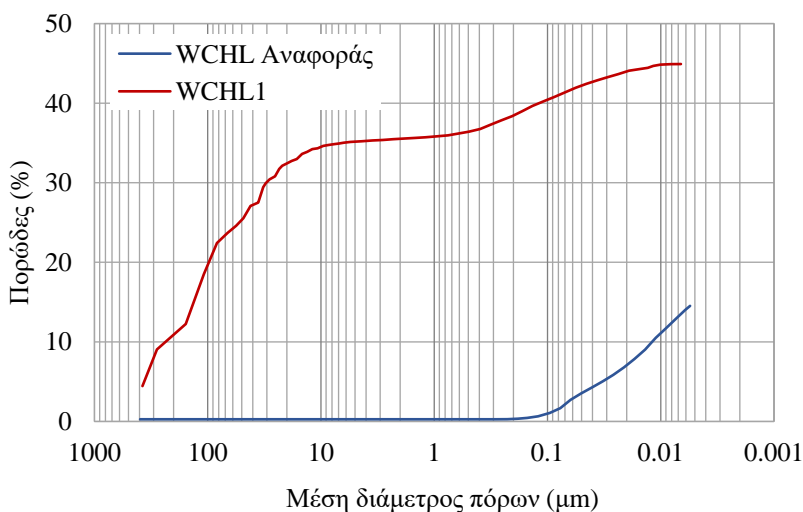
Στο Σχήμα 6.11 παρουσιάζεται το πορώδες των δοκιμίων OPFA4 (Σχήμα 6.11α) και WCHL1 (Σχήμα 6.11β) σε σχέση με το μέγεθος των πόρων όπως προσδιορίστηκε με τη βοήθεια της ποροσιμετρίας υδραργύρου. Για λόγους σύγκρισης δίνεται και το πορώδες των αντίστοιχων

δοκιμίων αναφοράς. Από το Σχήμα 6.11 προκύπτει ότι το πορώδες των δοκιμίων OPFA4 και WCHL1 είναι 49 και 45%, αντίστοιχα.

Επιπλέον, από το Σχήμα 6.11 παρατηρείται ότι στο πορώδες των δοκιμίων κυψελωτού μικροσκυροδέματος OPFA4 και WCHL1, συνεισφέρουν και πόροι διόγκωσης με μέγεθος μικρότερο από τα 60 μm που αναφέρεται στην βιβλιογραφία (Alexanderson, 1979; Schober, 2005).



(α)

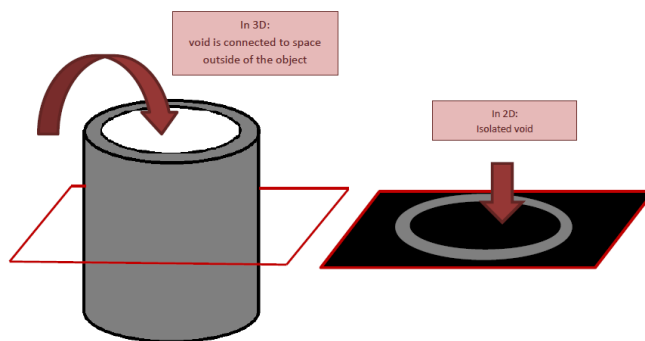


(β)

Σχήμα 6.11 Πορώδες των δοκιμίων (α) OPFA4 και (β) WCHL1, σε σχέση με τη μέση διάμετρο των πόρων. Για λόγους σύγκρισης δίνεται και το πορώδες των αντίστοιχων δοκιμίων αναφοράς.

6.2.4 Μικροτομογραφία ακτίνων-X

Σε μια δισδιάστατη μικροφωτογραφία-τομή ενός υλικού ένας πόρος μπορεί να εμφανίζεται ως κλειστός πόρος και στην πραγματικότητα να είναι ένας ανοιχτός πόρος ή ένα κανάλι (Σχήμα 6.12). Αυτή η πληροφορία σχετικά με το είδος και τη μορφή του πόρου μπορεί να αποκτηθεί μόνο με τη χρήση μεθόδων τρισδιάστατης απεικόνισης της δομής ενός υλικού. Για το λόγο αυτό επιλέχθηκε και η χρήση της μικροτομογραφίας ακτίνων-X για την μελέτη της μικροδομής των δοκιμίων κυψελωτού μικροσκυροδέματος σε τρεις διαστάσεις.



Σχήμα 6.12 Σχηματική απεικόνιση ανοιχτού πόρου σε δύο και σε τρεις διαστάσεις (Bruker microCT method note).

Όπως αναφέρθηκε και στην ενότητα 4.4.2, η διακριτική ανάλυση του μικροτομογράφου που χρησιμοποιήθηκε για την μελέτη των δειγμάτων ήταν της τάξης των 20 $\mu\text{m}/\text{pixel}$. Για κάθε δείγμα που αναλύθηκε, ελήφθησαν περίπου 500 μικροτομογραφίες-εικόνες τομών.

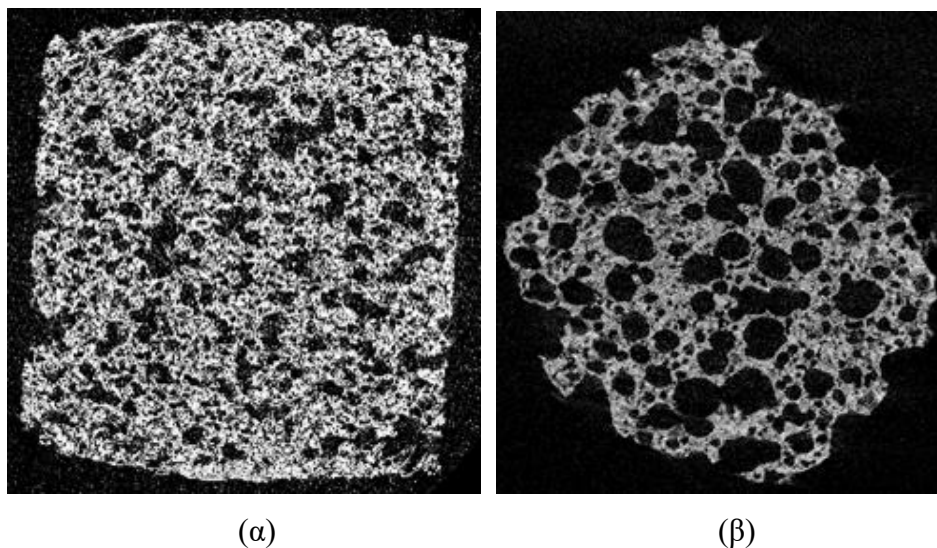
Στη συνέχεια, με τη χρήση του λογισμικού NRecon (SkyScan, Bruker) οι μικροτομογραφίες αυτές επεξεργάστηκαν, ανασυντέθηκε το τρισδιάστατο είδωλο και προσδιορίστηκε η κατανομή του μεγέθους των πόρων κάθε δείγματος.

Στο Σχήμα 6.13 δίνονται τυπικές μικροφωτογραφίες-εικόνες τομών που ελήφθησαν για τα δοκίμια OPFA4 (Σχήμα 6.13α) και WCHL1 (Σχήμα 6.13β) που μελετήθηκαν. Από το Σχήμα 6.13 επιβεβαιώνονται οι παρατηρήσεις που προέκυψαν από την ανάλυση εικόνων (ενότητα 6.2.1) σχετικά με το επίμηκες σχήμα των πόρων του δοκιμίου OPFA4 και το μεγαλύτερο και πιο σφαιρικό μέγεθος πόρων διόγκωσης του δοκιμίου WCHL1 σε σχέση με το δοκίμιο OPFA4.

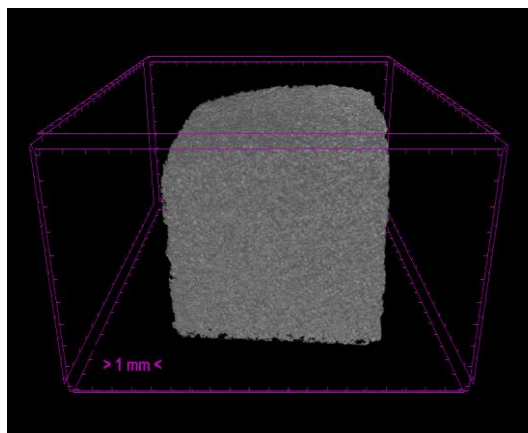
Στα Σχήματα 6.14 και 6.15, παρουσιάζεται η κατανομή του μεγέθους των πόρων των δοκιμίων OPFA4 και WCHL1, αντίστοιχα. Για λόγους σύγκρισης δίνεται και η αθροιστική κατανομή του μεγέθους των πόρων για τα δοκίμια OPFA4 (OPFA4_2D) και WCHL1 (WCHL1_2D) όπως αυτή υπολογίστηκε με βάση τα αποτελέσματα της ανάλυσης εικόνων

(ενότητα 6.2.1). Σύμφωνα με τα αποτελέσματα της ανάλυσης σε τρεις διαστάσεις για το δοκίμιο OPFA4 (Σχήμα 6.14), το 50% των πόρων του δοκιμίου έχει μέγεθος μικρότερο από 150 μm , ενώ με βάση τα αποτελέσματα της ανάλυσης σε δύο διαστάσεις το ίδιο ποσοστό πόρων αντιστοιχεί σε μέγεθος μικρότερο από 100 μm . Όσον αφορά την ανάλυση σε τρεις διαστάσεις του δοκιμίου WCHL1 (Σχήμα 6.15), φαίνεται ότι το 50% των πόρων αντιστοιχεί σε μέγεθος μικρότερο από 450 μm , ενώ με βάση τα αποτελέσματα της ανάλυσης σε δύο διαστάσεις το αντίστοιχο ποσοστό των πόρων έχει μέγεθος μικρότερο από 150 μm .

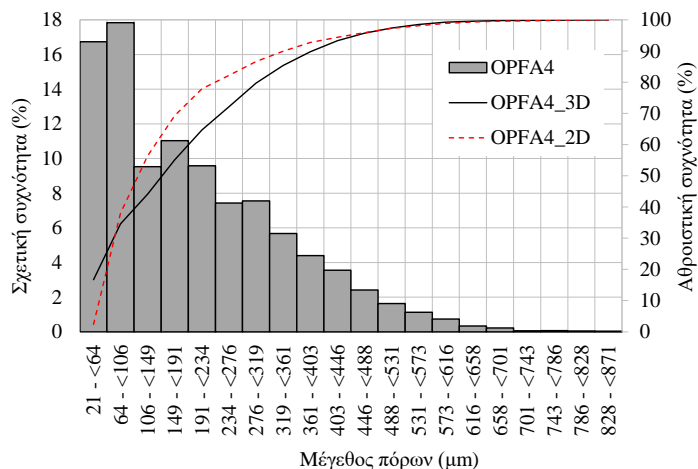
Από τα παραπάνω φαίνεται ότι η κατανομή του μεγέθους των πόρων όπως αυτή προέκυψε από την ανάλυση των δοκιμίων σε δύο διαστάσεις (ενότητα 6.2.1), διαφέρει σημαντικά από αυτήν που προσδιορίστηκε με την ανάλυση σε τρεις διαστάσεις. Αυτό αποδίδεται στο γεγονός ότι οι πόροι που σχηματίστηκαν σε μεγάλο βαθμό είναι συνδεδεμένοι μεταξύ τους δημιουργώντας μεγαλύτερους επιμήκεις πόρους. Πόροι τέτοιας μορφής δεν απεικονίζονται αντιπροσωπευτικά όταν μελετάται ένα δείγμα σε δύο διαστάσεις, αλλά απαιτείται η μελέτη τους σε τρεις διαστάσεις.



Σχήμα 6.13 Τυπικές εικόνες-τομές που λήφθηκαν με τη μέθοδο της μικροτομογραφίας ακτίνων-X για τα δείγματα (α) OPFA4 και (β) WCHL1.

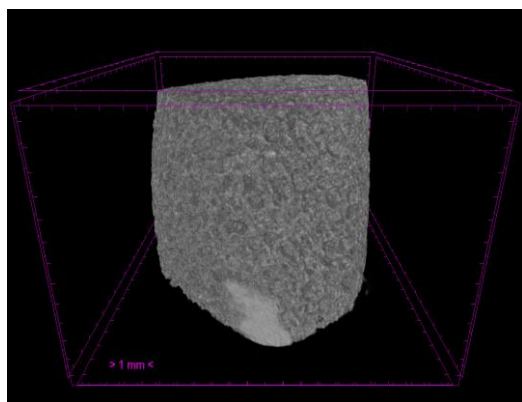


(α)

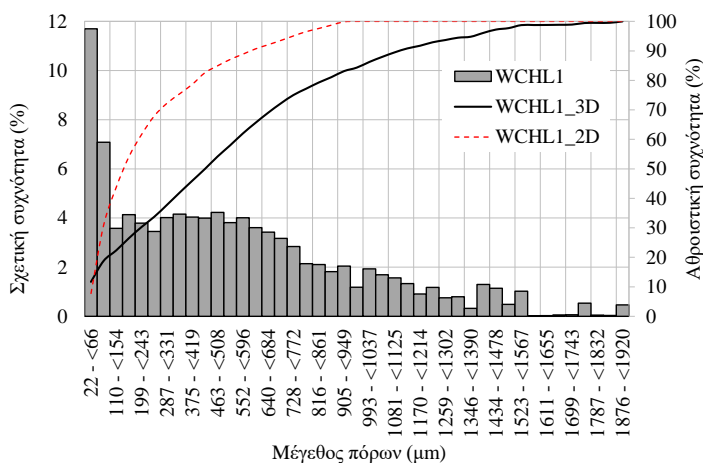


(β)

Σχήμα 6.14 (α) Τρισδιάστατο είδωλο του δείγματος OPFA4 που δημιουργήθηκε από την ανασύσταση των μικροτομογραφιών που ελήφθησαν και (β) κατανομή του μεγέθους των πόρων του. Για λόγους σύγκρισης δίνεται και η αθροιστική κατανομή του μεγέθους των πόρων (OPFA4_2D) όπως υπολογίστηκε με βάση την τεχνική ανάλυσης εικόνας (ενότητα 6.2.1).



(α)



(β)

Σχήμα 6.15 α) Τρισδιάστατο είδωλο του δείγματος WCHL1 που δημιουργήθηκε από την ανασύσταση των μικροτομογραφιών που ελήφθησαν και (β) κατανομή του μεγέθους των πόρων του. Για λόγους σύγκρισης δίνεται και η αθροιστική κατανομή του μεγέθους των πόρων (WCHL1_2D) όπως υπολογίστηκε με βάση την τεχνική ανάλυσης εικόνας (ενότητα 6.2.1).

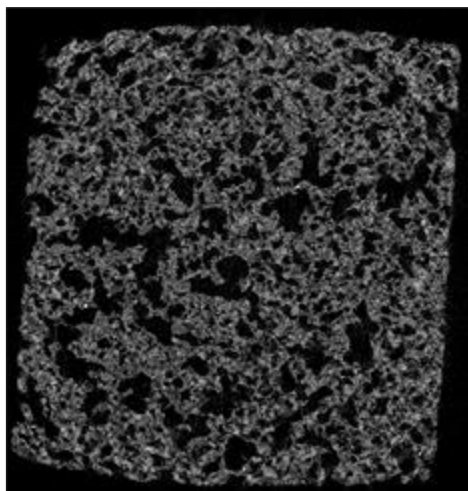
Για την μελέτη της ανισοτροπίας της δομής των πόρων των δοκιμίων κατά μήκος της διεύθυνσης διόγκωσης του μίγματος, ελήφθησαν εικόνες τομών από τη βάση και την κορυφή των δειγμάτων OPFA4 (Σχήμα 6.16) και WCHL1 (Σχήμα 6.17), κατασκευάστηκαν τα αντίστοιχα τρισδιάστατα είδωλα και προσδιορίστηκε η κατανομή των πόρων τους (Σχήματα 6.18 και 6.19).

Από τις εικόνες-τομές (Σχήματα 6.16 και 6.17), καθώς και τα τρισδιάστατα είδωλα (Σχήματα 6.18 και 6.19) των δοκιμίων OPFA4 και WCHL1, παρατηρείται σημαντική διαφορά στο μέγεθος των πόρων που σχηματίστηκαν στη βάση σε σχέση με την κορυφή τους. Η διαφορά αυτή αποδίδεται στην υδροστατική πίεση που ασκείται από το βάρος του νωπού μίγματος στα τοιχώματα του πόρου διόγκωσης που δημιουργείται από το αέριο που απελευθερώνει ο διογκωτικός παράγοντας. Η υδροστατική πίεση αυξάνει με την απόσταση από την ελεύθερη επιφάνεια του μίγματος και κατά συνέπεια δυσχεραίνεται η διόγκωσή του. Συνεπώς, όσο μειώνεται η απόσταση από την ελεύθερη επιφάνεια του μίγματος, τόσο αυξάνεται το μέγεθος των πόρων διόγκωσης.

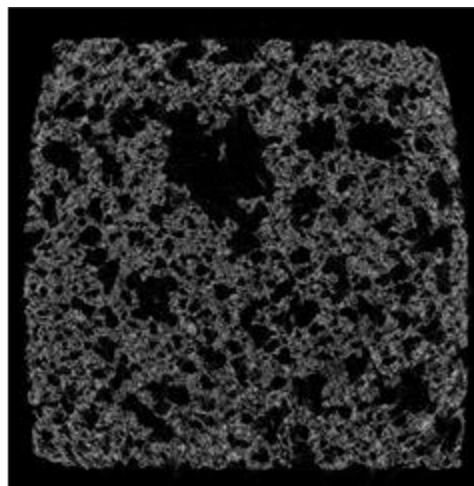
Επίσης, τα μεγάλα κενά που παρατηρούνται στην κορυφή των δοκιμίων OPFA4 και WCHL1 (Σχήματα 6.16β και 6.17β), αποδίδονται στην συνένωση των πόρων διόγκωσης που σχηματίστηκαν.

Από το Σχήμα 6.18 παρατηρείται ότι έχει δημιουργηθεί ένα σημαντικό ποσοστό πόρων (~20%) στην κορυφή του δοκιμίου OPFA4 (OPFA4_Top) με μέγεθος μεγαλύτερο από 400 μm . Αντίστοιχα, στη βάση του δοκιμίου (OPFA4_Bottom) το ποσοστό των πόρων με μέγεθος μεγαλύτερο από 400 μm είναι περίπου 10%. Από το Σχήμα 6.18 φαίνεται επίσης ότι στην κορυφή του δοκιμίου (OPFA4_Top) έχει δημιουργηθεί και ένα ποσοστό πόρων (~5%) με μέγεθος μεγαλύτερο από 750 μm , οι οποίοι όπως προαναφέρθηκε σχηματίστηκαν κατά την συνένωση των πόρων διόγκωσης του μίγματος.

Τέλος, από το Σχήμα 6.19, φαίνεται ότι για μεγέθη πόρων έως 700 μm και μεγέθη πόρων μεγαλύτερα από 1400 μm δεν σημειώνονται σημαντικές διαφορές μεταξύ της βάσης (WCHL1_Bottom) και της κορυφής του δοκιμίου (WCHL1_Top). Αντίθετα, για μεγέθη πόρων μεταξύ 700 και 1400 μm παρατηρείται σχετική ανισοτροπία της μικροδομής του δοκιμίου WCHL1.

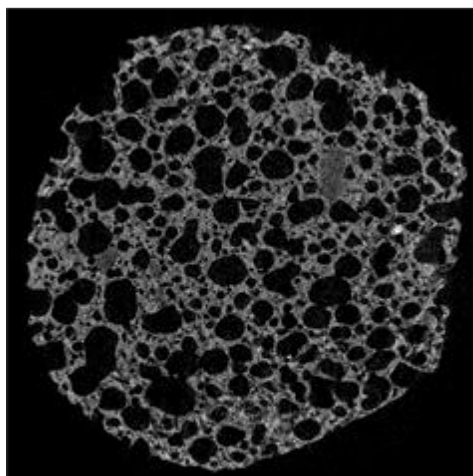


(α)

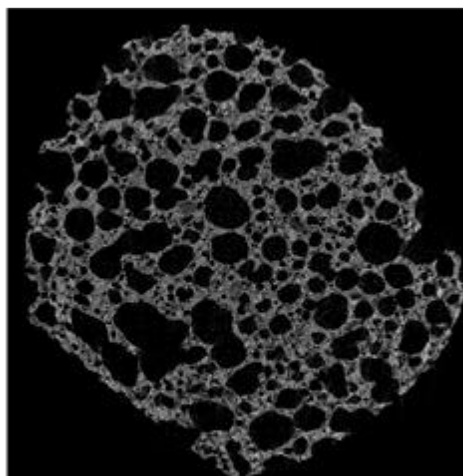


(β)

Σχήμα 6.16 Εικόνες τομών που λήφθηκαν από (α) τη βάση και (β) την κορυφή, του δείγματος OPFA4.

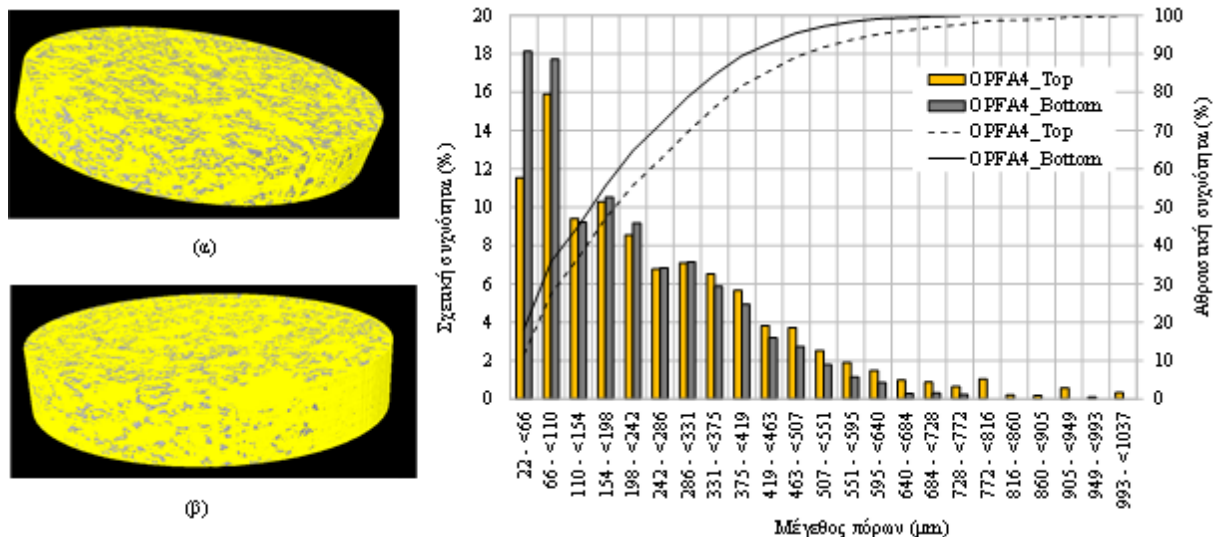


(α)

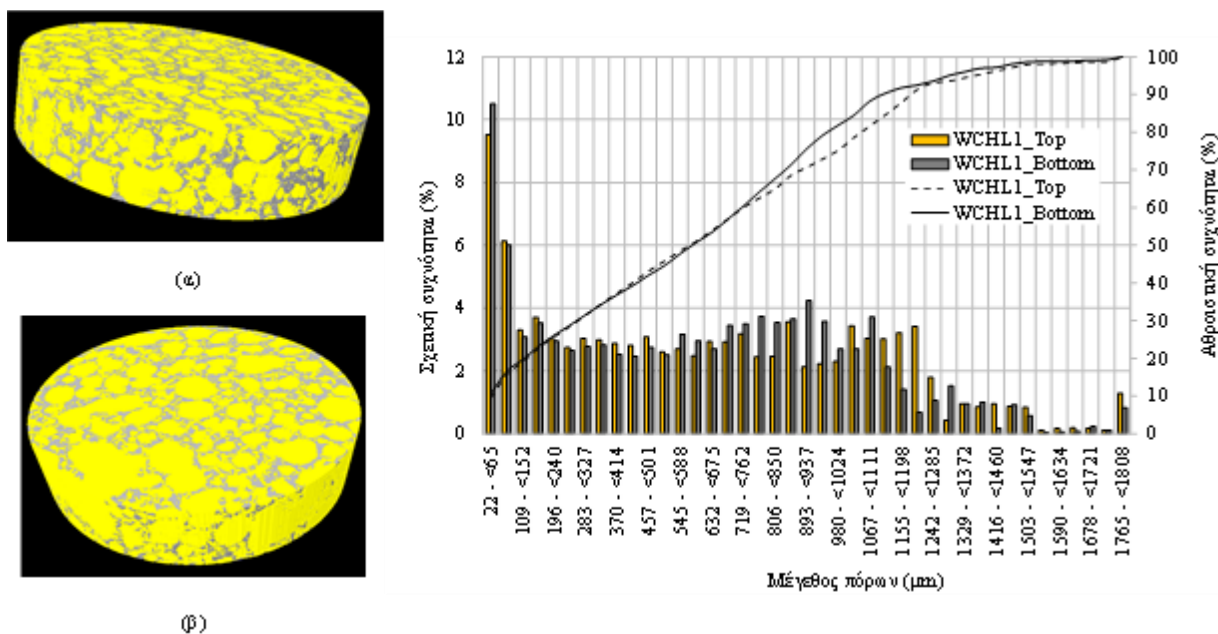


(β)

Σχήμα 6.17 Εικόνες τομών που λήφθηκαν από (α) τη βάση και (β) την κορυφή, του δείγματος WCHL1.



Σχήμα 6.18 Τρισδιάστατο είδωλο που δημιουργήθηκε από την ανασύσταση των μικροτομογραφιών που ελήφθησαν από (α) τη βάση και (β) την κορυφή του δείγματος OPFA4, και κατανομή του μεγέθους των πόρων για τα δύο δείγματα OPFA4_Bottom και OPFA4_Top, αντίστοιχα.



Σχήμα 6.19 Τρισδιάστατο είδωλο που δημιουργήθηκε από την ανασύσταση των μικροτομογραφιών που ελήφθησαν από (α) τη βάση και (β) την κορυφή του δείγματος WCHL1, και κατανομή του μεγέθους των πόρων για τα δύο δείγματα WCHL1_Bottom και WCHL1_Top, αντίστοιχα.

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 7

Στο κεφάλαιο αυτό διερευνώνται διαφορετικές διαδικασίες επιταχυνόμενης ωρίμανσης των δοκιμίων κυψελωτού μικροσκυροδέματος όπως η ωρίμανση σε περιβάλλον CO₂ και η ωρίμανση σε περιβάλλον αυξημένης θερμοκρασίας. Θα πρέπει να τονιστεί ότι δεν αποτέλεσε στόχο της διδακτορικής διατριβής η διεξοδική μελέτη των διαδικασιών επιταχυνόμενης ωρίμανσης των δοκιμίων κυψελωτού μικροσκυροδέματος που παρήχθησαν, αλλά η αρχική διερεύνηση της δυνατότητας βελτίωσης των τεχνικών χαρακτηριστικών των δοκιμίων με ελαχιστοποίηση του απαιτούμενου χρόνου ωρίμανσης. Αφορμή για τη διερεύνηση αυτή αποτέλεσαν τα αποτελέσματα που προέκυψαν από την μέτρηση της συρρίκνωσης, που παρουσιάστηκε στο κεφάλαιο 5.4.1, όπου φάνηκε ότι για συμμόρφωση των παραγόμενων δοκιμίων για τις δύο σειρές συνθέσεων OPFA και WCHL στις απαιτήσεις του Ευρωκώδικα 6 απαιτούνται 42 και 35 ημέρες ωρίμανσης, αντίστοιχα. Ο χρόνος αυτός θεωρήθηκε μεγάλος και για τον λόγο αυτό αποφασίστηκε η διερεύνηση εναλλακτικών διαδικασιών επιταχυνόμενης ωρίμανσης μικρής ενεργειακής απαίτησης, όπως η ωρίμανση σε περιβάλλον CO₂ και η ωρίμανση σε περιβάλλον αυξημένης θερμοκρασίας σημαντικά όμως μικρότερης εκείνης των αυτοκλείστων που χρησιμοποιούνται για την παραγωγή του AAC.

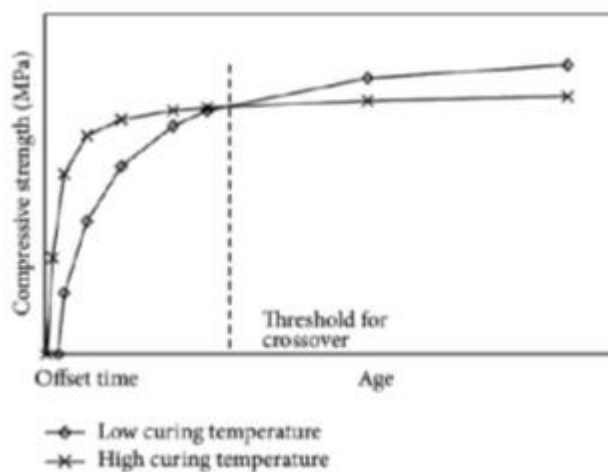
Οι συνθήκες και ο χρόνος ωρίμανσης των δοκιμίων επιλέχθηκαν με βάση δεδομένα της βιβλιογραφίας (Erdem et al., 2003; Bertos et al., 2004; Shi and Wu, 2008; Kosmatka and Wilson, 2011; Shi et al., 2012; Zhan et al., 2014; Hussain et al., 2016; Hernández-Bautista et al., 2017; Yousuf et al., 2019) και περιγράφονται αναλυτικά στη συνέχεια του κεφαλαίου. Η διερεύνηση πραγματοποιήθηκε για τις κεντρικές συνταγές των δύο σειρών συνθέσεων OPFA και WCHL (OPFA4 και WCHL1 σύμφωνα με τους Πίνακες 4.1 και 4.2). Ως παράμετροι ελέγχου των διαφορετικών διαδικασιών ωρίμανσης επιλέχθηκαν η αντοχή σε θλίψη και η γραμμική συρρίκνωση των δοκιμίων που μελετήθηκαν.

7.1 Επιταχυνόμενη ωρίμανση σε περιβάλλον αυξημένης θερμοκρασίας

Η διαδικασία της ωρίμανσης του σκυροδέματος έχει ως στόχο να εξασφαλίσει την κατάλληλη υγρασία και θερμοκρασία κατά τα αρχικά στάδια της ενυδάτωσης του τσιμέντου για την ανάπτυξη των απαιτούμενων αντοχών. Κρίσιμες παράμετροι για την ωρίμανση του σκυροδέματος είναι η υγρασία, η θερμοκρασία και ο χρόνος ωρίμανσης.

Οι αντιδράσεις ενυδάτωσης του τσιμέντου είναι ισχυρά εξώθερμες αντιδράσεις και ο ρυθμός τους εξαρτάται από τον τύπο του τσιμέντου, τον λόγο νερό/τσιμέντο και τις συνθήκες ωρίμανσης του σκυροδέματος. Η θερμότητα που εκλύεται κατά τις αντιδράσεις αυτές, και ιδιαίτερα κατά τα πρώιμα στάδια της ενυδάτωσης, οδηγεί στην εξάτμιση του νερού που απαιτείται για την ενυδάτωση και την δημιουργία μικρορωγμών με αποτέλεσμα την απώλεια της αντοχής και της ανθεκτικότητας του σκυροδέματος. Συνεπώς, για την επαρκή ενυδάτωση του τσιμέντου και την ανάπτυξη αντοχών βασική προϋπόθεση είναι η διατήρηση της απαιτούμενης υγρασίας κατά την ωρίμανση του σκυροδέματος (Mehta and Monteiro, 2009).

Όσον αφορά την θερμοκρασία ωρίμανσης, αυτή σχετίζεται άμεσα με την ανάπτυξη της αντοχής του σκυροδέματος. Συγκεκριμένα, η αύξηση της θερμοκρασίας ωρίμανσης αυξάνει την ταχύτητα των αντιδράσεων ενυδάτωσης και τον ρυθμό ανάπτυξης της πρώιμης αντοχής του σκυροδέματος. Ωστόσο, έχει παρατηρηθεί ότι υψηλές θερμοκρασίες ωρίμανσης (συνήθως άνω των 60 °C) οδηγούν σε ανομοιόμορφη διάταξη των προϊόντων ενυδάτωσης και στη δημιουργία μεγαλύτερου πορώδους, με αποτέλεσμα η τελική αντοχή του σκυροδέματος να είναι χαμηλότερη σε σύγκριση με το σκυρόδεμα φυσικής σκλήρυνσης. Αυτό το φαινόμενο περιγράφεται ως «φαινόμενο υπερπήδησης» ή «crossover effect» (Σχήμα 7.1). Επιπλέον, η υψηλή θερμοκρασία ωρίμανσης με την δημιουργία μεγαλύτερου πορώδους μπορεί να οδηγήσει στον μετασχηματισμό των μονοθεϊκών ενώσεων σε δευτερογενή ετρινγκίτη με αποτέλεσμα την μείωση της αντοχής και της ανθεκτικότητας του σκυροδέματος (Erdem et al., 2003; Li et al., 2017; Yousuf et al., 2019).



Σχήμα 7.1 Φαινόμενο υπερπήδησης (crossover effect) κατά την ανάπτυξη της αντοχής σε θλίψη με τον χρόνο, για χαμηλή και υψηλή θερμοκρασία ωρίμανσης (Yousuf et al., 2019).

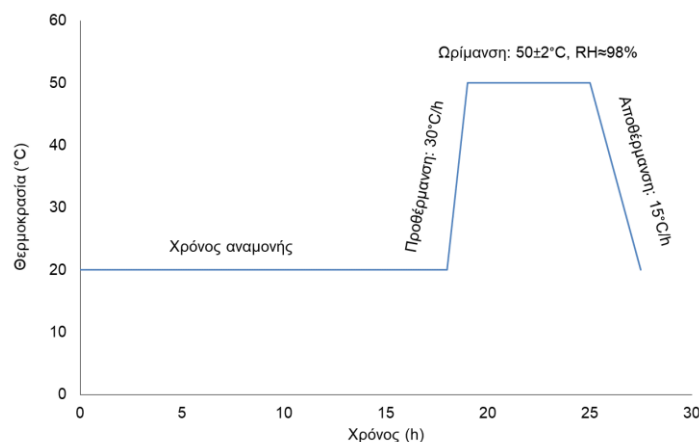
Με βάση τα παραπάνω, η ωρίμανση σε περιβάλλον αυξημένης θερμοκρασίας μπορεί να επιταχύνει τις αντιδράσεις ενυδάτωσης και να οδηγήσει σε αύξηση της πρώιμης αντοχής του σκυροδέματος, απαιτεί όμως την κατάλληλη επιλογή συνθηκών και τον ακριβή καθορισμό των σταδίων της διαδικασίας ωρίμανσης.

Μια τυπική ακολουθία των σταδίων επιταχυνόμενης ωρίμανσης σε περιβάλλον αυξημένης θερμοκρασίας περιλαμβάνει τα παρακάτω (Erdem et al., 2003; Yazici et al., 2005; Kosmatka and Wilson, 2011):

1. Στάδιο αναμονής. Η έκθεση του νωπού σκυροδέματος αμέσως μετά την παρασκευή του σε περιβάλλον αυξημένης θερμοκρασίας οδηγεί στην δημιουργία εφελκυστικών τάσεων λόγω της πίεσης που ασκείται από την διαστολή του αέρα και του νερού των πόρων. Αυτό έχει ως αποτέλεσμα την μείωση των τελικών αντοχών του σκυροδέματος έως και 30%. Για τον λόγο αυτό είναι απαραίτητο να προηγηθεί της θέρμανσης μια περίοδος αναμονής (συνήθως 3-5 h) έτσι ώστε το νωπό μίγμα να αποκτήσει μια ελάχιστη εφελκυστική αντοχή.
2. Στάδιο προθέρμανσης. Για την αποφυγή της δημιουργίας εφελκυστικών τάσεων είναι επίσης απαραίτητο ένα στάδιο προθέρμανσης του σκυροδέματος με ρυθμό που συνήθως κυμαίνεται μεταξύ 20 και 30 °C/h.
3. Στάδιο ωρίμανσης. Κατά το στάδιο της ωρίμανσης το σκυρόδεμα παραμένει στην απαιτούμενη θερμοκρασία για διάστημα 6-20 h. Η σχετική υγρασία κατά την ωρίμανσή του πρέπει να είναι μεγαλύτερη από 95%.
4. Στάδιο αποθέρμανσης. Η αποθέρμανση του σκυροδέματος πρέπει να γίνεται αργά με προτιμώμενο ρυθμό 5-20 °C/h.

Στο Σχήμα 7.2 παρουσιάζονται οι συνθήκες που επιλέχθηκαν για την επιταχυνόμενη ωρίμανση σε περιβάλλον αυξημένης θερμοκρασίας των δοκιμίων κυψελωτού μικροσκυροδέματος OPFA4 και WCHL1. Η θερμοκρασία ωρίμανσης των δοκιμίων ήταν 50±2 °C και η υγρασία ~98%.

Όπως φαίνεται από το Σχήμα 7.2 ο χρόνος αναμονής των δοκιμίων (18 h) ήταν μεγαλύτερος από αυτόν που απαιτείται για το συμβατικό σκυρόδεμα, λόγω της χαμηλής αντοχής των δοκιμίων κυψελωτού μικροσκυροδέματος που δεν επιτρέπει την αποκαλούπωση σε μικρότερους χρόνους.



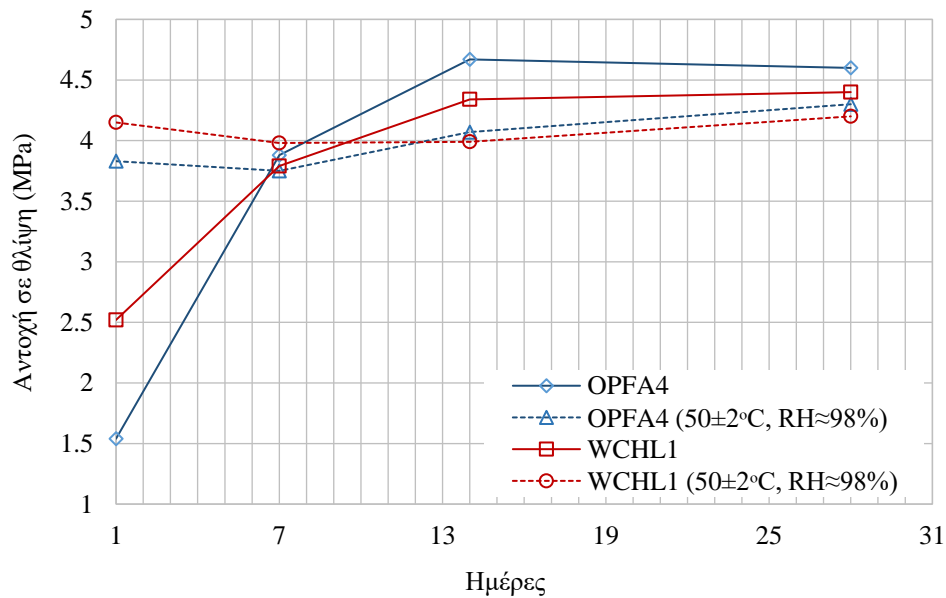
Σχήμα 7.2 Στάδια επιταχυνόμενης ωρίμανσης σε περιβάλλον αυξημένης θερμοκρασίας των δοκιμίων κυψελωτού μικροσκυροδέματος OPFA4 και WCHL1.

Τα δοκίμια που υποβλήθηκαν σε επιταχυνόμενη ωρίμανση σε περιβάλλον αυξημένης θερμοκρασίας, ελέγχθηκαν ως προς την αντοχή τους σε θλίψη στις 1, 7, 14 και 28 ημέρες μετά την δοκιμή. Επιπλέον, προσδιορίστηκε και η γραμμική συρρίκνωση των δοκιμίων μετά από 7, 14, 28, 56, 72, 90, 120 και 180 ημέρες. Τα αποτελέσματα των δοκιμών προσδιορισμού της αντοχής σε θλίψη, καθώς και της γραμμικής συρρίκνωσης παρουσιάζονται στα Σχήματα 7.3 και 7.4, αντίστοιχα. Για σκοπούς σύγκρισης, στα Σχήματα 7.3 και 7.4 δίνονται και τα αποτελέσματα της αντοχής σε θλίψη, και της γραμμικής συρρίκνωσης των δοκιμίων κυψελωτού μικροσκυροδέματος φυσικής σκλήρυνσης OPFA4 και WCHL1.

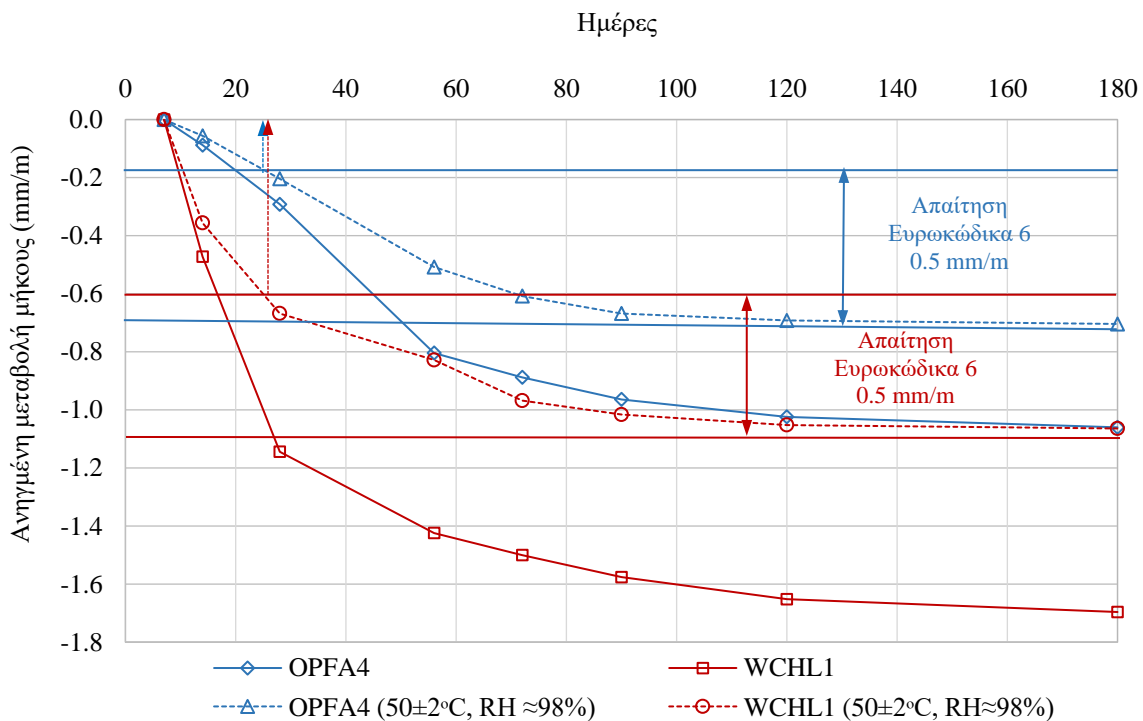
Από το Σχήμα 7.3 παρατηρείται ότι η επιταχυνόμενη ωρίμανση των δοκιμίων OPFA4 και WCHL1 σε αυξημένη θερμοκρασία είχε ως αποτέλεσμα την αύξηση των πρώιμων αντοχών στα 3.8 MPa από 1.5 MPa για το δοκίμιο OPFA4 και στα 4.1 MPa από 2.5 MPa για το δοκίμιο WCHL1. Παρατηρείται επίσης ότι η τελική αντοχή των δοκιμίων είναι χαμηλότερη κατά 7% (OPFA4) και 5% (WCHL1) σε σχέση με τα αντίστοιχα δοκίμια φυσικής σκλήρυνσης. Αυτό αποδίδεται στο φαινόμενο υπερπήδησης το οποίο παρατηρήθηκε την 7^η ημέρα για το δοκίμιο OPFA4 και μεταξύ 9^{ης} και 10^{ης} ημέρας για το δοκίμιο WCHL1.

Από το Σχήμα 7.4 φαίνεται ότι η ωρίμανση σε περιβάλλον αυξημένης θερμοκρασίας μείωσε την γραμμική συρρίκνωση των δοκιμίων OPFA4 και WCHL1 κατά 34 και 37 %, αντίστοιχα.

Επιπλέον, από το Σχήμα 7.4 παρατηρείται ότι η επιταχυνόμενη ωρίμανση των δοκιμίων OPFA και WCHL σε περιβάλλον αυξημένης θερμοκρασίας μείωσε τις απαιτούμενες ημέρες ωρίμανσης για συμμόρφωση με τον Ευρωκώδικα 6 (0.5 mm/m) από 42 και 35 σε 25 και 27 ημέρες ωρίμανσης, αντίστοιχα.



Σχήμα 7.3 Αντοχή σε θλίψη σε συνάρτηση με τον χρόνο των δοκιμίων OPFA4 και WCHL1 που υποβλήθηκαν σε επιταχυνόμενη ωρίμανση ($50\pm 2^\circ\text{C}$ και $RH \approx 98\%$) σε σύγκριση με τα αντίστοιχα δοκίμια φυσικής σκλήρυνσης.

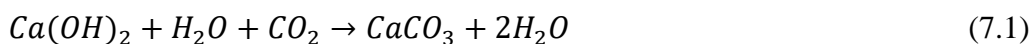


Σχήμα 7.4 Ανηγμένη μεταβολή μήκους σε συνάρτηση με τον χρόνο των δοκιμίων OPFA4 και WCHL1 που υποβλήθηκαν σε επιταχυνόμενη ωρίμανση ($50\pm 2^\circ\text{C}$ και $RH \approx 98\%$) σε σύγκριση με τα αντίστοιχα δοκίμια φυσικής σκλήρυνσης.

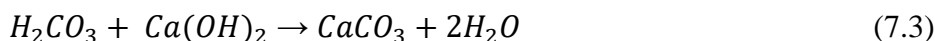
7.2 Επιταχυνόμενη ωρίμανση σε περιβάλλον CO₂

Η επιταχυνόμενη ωρίμανση σε περιβάλλον CO₂ είναι μια αναπτυσσόμενη τεχνολογία, η οποία αυξάνει τις μηχανικές αντοχές και την ανθεκτικότητα των δομικών στοιχείων βασισμένων σε τσιμέντο ταχύτερα συγκρινόμενη με την φυσική σκλήρυνση (Shi and Wu, 2008). Η επίτευξη υψηλών αντοχών σε σύντομο χρονικό διάστημα συνδέεται με την επιτάχυνση της αντίδρασης ενανθράκωσης (carbonation) των φάσεων του μίγματος (Bertos et al., 2004).

Η αντίδραση της ενανθράκωσης αφορά την διαλυτοποίηση των αλκαλικών συστατικών της τσιμεντόπαστας και τον σχηματισμό ανθρακικού ασβεστίου. Είναι ισχυρά εξώθερμη αντίδραση και περιγράφεται από την εξίσωση (7.1), (El-Turki et al., 2009).



Αρχικά, το CO₂ διαχέεται στους πόρους μέσω των τριχοειδών και αντιδρά με το νερό των πόρων σχηματίζοντας ανθρακικό οξύ (εξίσωση 7.2). Στη συνέχεια, το ανθρακικό οξύ διαλυτοποιεί τα αλκαλικά συστατικά της τσιμεντόπαστας και αντιδρά με το υδροξείδιο του ασβεστίου σχηματίζοντας ανθρακικό ασβέστιο (εξίσωση 7.3). Το ανθρακικό ασβέστιο καταβυθίζεται στους πόρους με αποτέλεσμα την μείωση της διαπερατότητας και την αύξηση της πυκνότητας και της αντοχής του υλικού (Hussain et al., 2016).



Η αντίδραση της ενανθράκωσης ελέγχεται από το ρυθμό διάχυσης του CO₂ στους πόρους και εξαρτάται από το είδος και την ποσότητα του συνδετικού υλικού, τον λόγο νερού/συνδετικό, το πορώδες, την πίεση και την συγκέντρωση του CO₂ και την διάρκεια έκθεσης στο περιβάλλον CO₂. Σημαντικό ρόλο στον ρυθμό της ενανθράκωσης έχουν επίσης η θερμοκρασία και η σχετική υγρασία του περιβάλλοντος.

Ειδικότερα, οι υψηλότεροι ρυθμοί ενανθράκωσης εμφανίζονται για θερμοκρασίες έως 60 °C και σχετική υγρασία 50-75%. Η υψηλότερη θερμοκρασία μειώνει την διαλυτότητα του CO₂ στο νερό. Επιπλέον, σε σχετική υγρασία μικρότερη από 25%, ο ρυθμός ενανθράκωσης είναι εξαιρετικά μικρός, ενώ σε υψηλά ποσοστά σχετικής υγρασίας παρεμποδίζεται η διάχυση του CO₂ στους πόρους (Bertos et al., 2004).

Παρόλο που η ενανθράκωση αποτελεί μια επιθυμητή διεργασία και οδηγεί σε σημαντική αύξηση των αντοχών, στην περίπτωση του οπλισμένου σκυροδέματος μπορεί να αποβεί

καταστροφική, καθώς η διαλυτοποίηση των αλκαλικών συστατικών οδηγεί σε μείωση του pH της τσιμεντόπαστας ($\text{pH} < 9$) με αποτέλεσμα τη διάβρωση του σιδηρού οπλισμού.

Στην περίπτωση του κυψελωτού μικροσκυροδέματος, το υψηλό πορώδες του ευνοεί τη διάχυση του CO_2 εντός της μάζας του υλικού με αποτέλεσμα να εμφανίζει μεγαλύτερους ρυθμούς ενανθράκωσης και σημαντική αύξηση των αντοχών σε σχέση με το συμβατικό σκυρόδεμα (Song and Kwon, 2007).

Εκτός από την επιτάχυνση της αντίδρασης ενανθράκωσης των φάσεων του μίγματος, η επίτευξη υψηλών αντοχών σε σύντομο χρονικό διάστημα συνδέεται και με την ταχύτερη αντίδραση των υπολειπόμενων άνυδρων ασβεστοπυριτικών φάσεων του τσιμέντου και ειδικότερα του C_3S με το νερό που εισέρχεται στους πόρους του δείγματος (Baojian et al., 2013; El-Hassan and Shao, 2015).

Η πειραματική διάταξη που χρησιμοποιήθηκε για την επιταχυνόμενη ωρίμανση των δοκιμίων OPFA4 και WCHL1 περιελάμβανε:

- Χαλύβδινο κελί όγκου 1 L (Σχήμα 7.5) στο οποίο τοποθετούνταν το δοκίμιο κυψελωτού μικροσκυροδέματος διαστάσεων $40 \times 40 \times 160 \text{ mm}^3$.
- Φιάλη CO_2 που τροφοδοτούσε με αέριο το κελί.
- Αντλία κενού για την αφαίρεση του ατμοσφαιρικού αέρα με σκοπό την κατά το δυνατόν μεγαλύτερη πλήρωση των πόρων του δοκιμίου με CO_2 .
- Μανόμετρο-εκτονωτή για την ρύθμιση της πίεσης εξόδου της φιάλης CO_2 .
- Ψηφιακό μανόμετρο για την μέτρηση της πίεσης στο κελί.
- Ψηφιακό θερμομέτρο για την καταγραφή της θερμοκρασίας στο εξωτερικό τοίχωμα του χαλύβδινου κελιού.



Σχήμα 7.5 Χαλύβδινο κελί (<https://www.proserv.com/wp-content/uploads/2019/01/Sample-Cylinder-Catalogue-Rev001.pdf>).

Τα βήματα που ακολουθήθηκαν για την εκτέλεση της δοκιμής ήταν τα εξής:

1. Το δοκίμιο τοποθετήθηκε στο χαλύβδινο κελί και εφαρμόστηκε κενό.

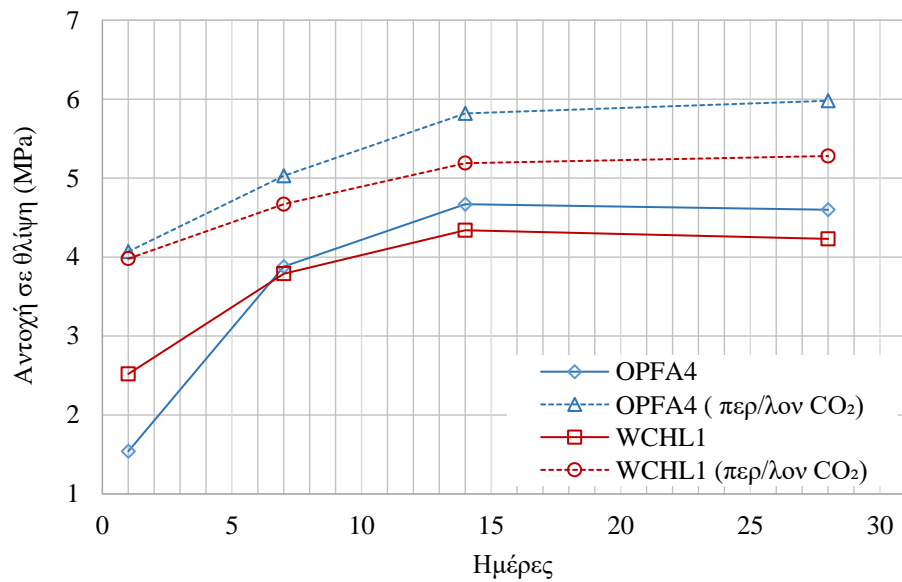
2. Το κελί τροφοδοτήθηκε με αέριο CO₂ και το σύστημα αφέθηκε σε ηρεμία για 2-3 λεπτά.
3. Έγινε εκ νέου εφαρμογή κενού για να εξασφαλιστεί η μέγιστη δυνατή πλήρωση των πόρων με αέριο.
4. Το κελί τροφοδοτήθηκε και πάλι με CO₂ μέχρι την σταθεροποίηση της πίεσης στα 1.5 bar.
5. Καταγράφηκε η θερμοκρασία του κελιού κατά την διάρκεια της δοκιμής. Η σταθεροποίηση της μετρούμενης θερμοκρασίας σηματοδότησε την ολοκλήρωση της δοκιμής (~2 h).

Τα δοκίμια που υποβλήθηκαν σε επιταχυνόμενη ωρίμανση σε περιβάλλον CO₂, ελέγχθηκαν ως προς την αντοχή τους σε θλίψη στις 1, 7, 14 και 28 ημέρες μετά την δοκιμή. Επιπλέον, προσδιορίστηκε και η γραμμική συρρίκνωση των δοκιμίων μετά από 7, 14, 28, 56, 72, 90, 120 και 180 ημέρες.

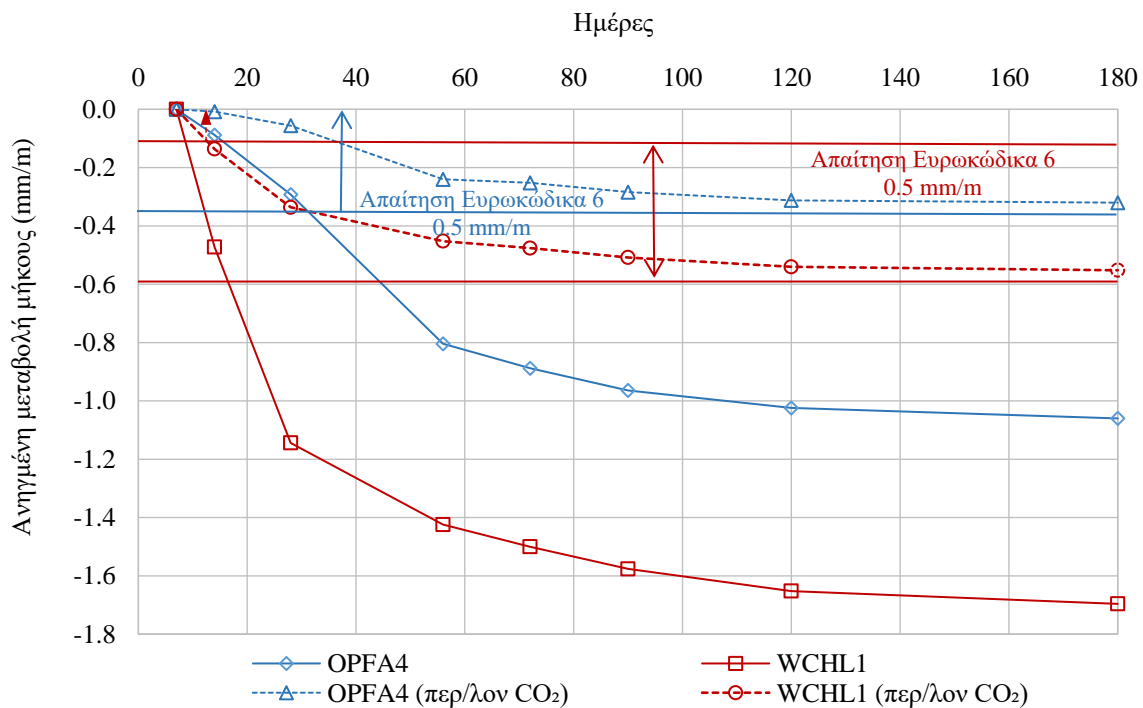
Τα αποτελέσματα των δοκιμών προσδιορισμού της αντοχής σε θλίψη, καθώς και της γραμμικής συρρίκνωσης των δοκιμίων OPFA4 και WCHL1 παρουσιάζονται στα Σχήματα 7.6 και 7.7, αντίστοιχα. Για σκοπούς σύγκρισης, στα Σχήματα 7.6 και 7.7 δίνονται και τα αποτελέσματα της αντοχής σε θλίψη, και της γραμμικής συρρίκνωσης των δοκιμίων κυψελωτού μικροσκυροδέματος φυσικής σκλήρυνσης OPFA4 και WCHL1.

Από το Σχήμα 7.6 παρατηρείται ότι η επιταχυνόμενη ωρίμανση των δοκιμίων OPFA4 και WCHL1 σε περιβάλλον CO₂ είχε ως αποτέλεσμα τη σημαντική αύξηση των πρώιμων αντοχών στα 4.1 MPa από 1.5 MPa για το δοκίμιο OPFA4, και στα 4.0 MPa από 2.5 MPa για το δοκίμιο WCHL1. Δεν παρατηρήθηκε το φαινόμενο υπερπήδησης γεγονός που οδήγησε σε σημαντική αύξηση και στην αντοχή των 28 ημερών για τα δοκίμια και των δύο σειρών.

Από το Σχήμα 7.7 φαίνεται ότι η ωρίμανση σε περιβάλλον CO₂ μείωσε σημαντικά την γραμμική συρρίκνωση των δοκιμίων OPFA4 και WCHL1 κατά 70 και 67 %, αντίστοιχα. Επιπλέον, από το Σχήμα 7.7 φαίνεται ότι για το δοκίμιο OPFA4 οι απαιτήσεις του Ευρωκώδικα 6 (0.5 mm/m) καλύπτονται στις 7 ημέρες, ενώ για το δοκίμιο WCHL1 οι απαιτήσεις του Ευρωκώδικα 6 (0.5 mm/m) καλύπτονται στις 12 ημέρες.

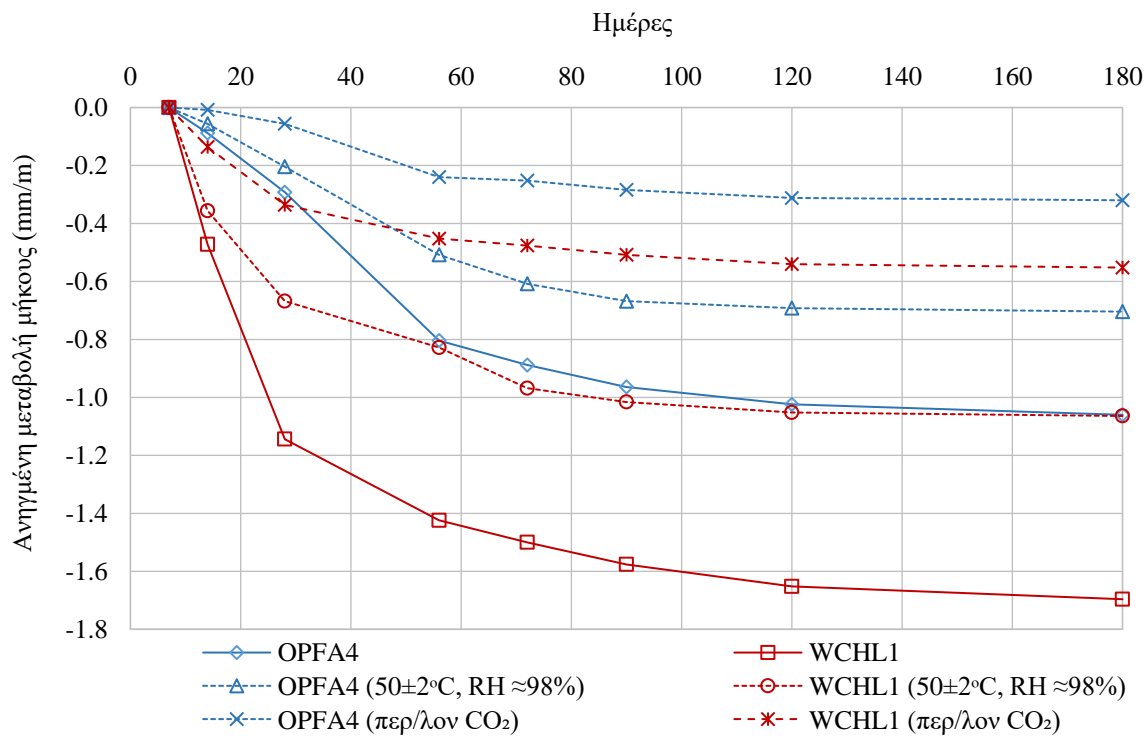


Σχήμα 7.6 Αντοχή σε θλίψη σε συνάρτηση με τον χρόνο των δοκιμίων OPFA4 και WCHL1 που υποβλήθηκαν σε επιταχυνόμενη ωρίμανση σε περιβάλλον CO₂ σε σύγκριση με τα αντίστοιχα δοκίμια φυσικής σκλήρυνσης.



Σχήμα 7.7 Ανηγγμένη μεταβολή μήκους σε συνάρτηση με τον χρόνο των δοκιμίων OPFA4 και WCHL1 που υποβλήθηκαν σε επιταχυνόμενη ωρίμανση σε περιβάλλον CO₂ σε σύγκριση με τα αντίστοιχα δοκίμια φυσικής σκλήρυνσης.

Στο Σχήμα 7.8 παρουσιάζεται η γραμμική συρρίκνωση των δοκιμίων OPFA4 και WCHL1 που υποβλήθηκαν σε επιταχυνόμενη ωρίμανση σε περιβάλλον αυξημένης θερμοκρασίας (50 ± 2 °C και $RH \approx 98\%$) και ωρίμανση σε περιβάλλον CO_2 , σε σύγκριση με τα αντίστοιχα δοκίμια φυσικής σκλήρυνσης. Από το Σχήμα 7.8 φαίνεται ότι τα δοκίμια που υποβλήθηκαν σε επιταχυνόμενη ωρίμανση σε περιβάλλον CO_2 είχαν τη σημαντικότερη μείωση της γραμμικής συρρίκνωσης, σε σύγκριση με τα αντίστοιχα δοκίμια φυσικής σκλήρυνσης.



Σχήμα 7.8 Ανηγγμένη μεταβολή μήκους σε συνάρτηση με τον χρόνο των δοκιμίων OPFA4 και WCHL1 που υποβλήθηκαν στις δυο μεθόδους επιταχυνόμενης ωρίμανσης (ωρίμανση σε περιβάλλον αυξημένης θερμοκρασίας (50 ± 2 °C και $RH \approx 98\%$) και ωρίμανση σε περιβάλλον CO_2) σε σύγκριση με τα αντίστοιχα δοκίμια φυσικής σκλήρυνσης.

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 8

8.1 Συζήτηση-Συμπεράσματα

Η συσσώρευση της λατομικής παιπάλης, που παράγεται ως λεπτομερές παραπροϊόν κατά την παραγωγή αδρανών υλικών, αποτελεί ένα σημαντικό πρόβλημα για τη λατομική βιομηχανία. Η αξιοποίηση της παιπάλης, ιδιαίτερα σε εφαρμογές στον κατασκευαστικό τομέα, μπορεί να συμβάλλει σημαντικά στη μείωση των περιβαλλοντικών επιπτώσεων, στην ορθολογικότερη χρήση των αποθεμάτων ασβεστόλιθου και στην αύξηση του χρόνου ζωής των λατομείων.

Από τη βιβλιογραφική έρευνα που πραγματοποιήθηκε φάνηκε ότι η αξιοποίηση τέτοιων λεπτομερών παραπροϊόντων για την παραγωγή ελαφροβαρών δομικών στοιχείων είναι περιορισμένη, παρά το γεγονός ότι αποτελεί έναν τομέα που έχει τη δυνατότητα απορρόφησης σημαντικών ποσοτήτων λεπτομερών παραπροϊόντων, όπως η παιπάλη.

Κύριος στόχος της διδακτορικής διατριβής ήταν η ανάπτυξη μεθοδολογίας για την παραγωγή κυψελωτού μικροσκυροδέματος φυσικής σκλήρυνσης με χρήση λατομικής παιπάλης για πλήρη υποκατάσταση της πυριτικής άμμου, ιπτάμενης τέφρας για τη μέγιστη δυνατή υποκατάσταση της ασβέστου και του τσιμέντου, και σκόνης αργιλίου ως διογκωτικό παράγοντα.

Η επιλογή διαφορετικών πρώτων υλών επέβαλε την ανάπτυξη νέας μεθοδολογίας σύνθεσης μιγμάτων αφού οι υπάρχουσες δεν είναι σχεδιασμένες για να βελτιστοποιούν τις ιδιότητες δομικών στοιχείων που παράγονται από εξαιρετικά λεπτομερή αδρανή.

Η μεθοδολογία που αναπτύχθηκε αποτελεί συνδυασμό του μοντέλου στοίβαξης κόκκων κατά Andreasen και του κλασματικού παραγοντικού σχεδιασμού Box-Behnken με στόχο την βελτιστοποίηση των ιδιοτήτων του παραγόμενου κυψελωτού μικροσκυροδέματος.

Λόγω των παραδοχών και των απλοποιήσεων που εισάγονται στο μοντέλο Andreasen (δε λαμβάνεται υπόψη η μορφολογία των κόκκων, η επίδραση των χημικών προσμίκτων, κ.ά.), οι εκτιμήσεις του είναι προσεγγιστικές και για τον λόγο αυτό χρησιμοποιήθηκε στο αρχικό στάδιο καθορισμού των συνθέσεων για τον υπολογισμό ενός ενδεικτικού εύρους των αναλογιών των συστατικών των μιγμάτων.

Ο ακριβής καθορισμός της βέλτιστης σύστασης του μίγματος έγινε με τη χρήση του κλασματικού παραγοντικού σχεδιασμού κατά Box-Behnken σε συνδυασμό με τη μεθοδολογία των επιφανειών απόκρισης.

Ο κλασματικός παραγοντικός σχεδιασμός κατά Box-Behnken επιλέχθηκε με στόχο την οικονομία του απαιτούμενου πειραματικού χρόνου και τη μελέτη όχι μόνο των κύριων επιδράσεων (όπως γίνεται με τον παραδοσιακό τρόπο διεξαγωγής πειραμάτων), αλλά και των αλληλεπιδράσεων μεταξύ των παραγόντων σχεδιασμού.

Ο συνδυασμός του παραγοντικού σχεδιασμού Box-Behnken και των επιφανειών απόκρισης οδήγησε στον προσδιορισμό των παραγόντων που επηρεάζουν τη διόγκωση των μιγμάτων και καθορίζουν άμεσα τις ιδιότητες του παραγόμενου κυψελωτού μικροσκυροδέματος. Ταυτόχρονα, είχε ως αποτέλεσμα τον σχεδιασμό συνθέσεων με προκαθορισμένες ιδιότητες που ενδιαφέρουν.

Με βάση το συνδετικό υλικό που χρησιμοποιήθηκε σχεδιάστηκαν δύο σειρές συνθέσεων:

- Η σειρά OPFA με συνδετικό υλικό το CEM I 42.5N και ιπτάμενη τέφρα από τον ΑΗΣ Αγ. Δημητρίου, και
- η σειρά WCHL με λευκό τσιμέντο CEM I 52.5N και υδράσβεστο.

Τα δοκίμια που παρασκευάστηκαν, ελέγχθηκαν ως προς την αντοχή τους σε μονοαξονική θλίψη και κάμψη, την πυκνότητα, την υδατοαπορροφητικότητα και τον συντελεστή θερμικής αγωγιμότητας.

Επιπλέον, μελετήθηκαν κρίσιμα τεχνικά χαρακτηριστικά των δοκιμίων όπως ο συντελεστής απορρόφησης ύδατος με τριχοειδή αναρρίχηση, το μέτρο ελαστικότητας και η γραμμική συρρίκνωση, ενώ μελετήθηκε και η μικροδομή τους και συσχετίστηκε με αυτά.

Επίσης, διερευνήθηκε η δυνατότητα βελτίωσης της αντοχής σε θλίψη και της γραμμικής συρρίκνωσης, μέσω της ταχείας ωρίμανσης σε περιβάλλον αυξημένης θερμοκρασίας και σε περιβάλλον CO₂.

Όσον αφορά τα αποτελέσματα για τη σειρά συνθέσεων OPFA, η πυκνότητα των δοκιμίων κυψελωτού μικροσκυροδέματος ήταν αρκετά χαμηλότερη από αυτή του δοκιμίου αναφοράς (1530 kg/m³) και κυμάνθηκε μεταξύ 680 και 1080 kg/m³. Η μείωση της πυκνότητας επηρέασε καθοριστικά τις φυσικές και μηχανικές ιδιότητες των δοκιμίων κυψελωτού μικροσκυροδέματος που μετρήθηκαν μετά από φυσική ωρίμανση 28 ημερών.

Ειδικότερα, για μια μείωση της πυκνότητας κατά 45% σε σχέση με το δοκίμιο αναφοράς, η αντοχή σε κάμψη μειώθηκε κατά 60% και η αντοχή σε θλίψη κατά 83%. Αντίθετα, αυτή η μείωση της πυκνότητας οδήγησε σε σημαντική αύξηση της υδατοαπορροφητικότητας κατά 89%, ενώ η σχετική μεταβολή του συντελεστή θερμικής αγωγιμότητας ήταν παραπλήσια με αυτή της πυκνότητας.

Από το διάγραμμα συσχέτισης των ιδιοτήτων που μετρήθηκαν για τη σειρά συνθέσεων OPFA και τους συντελεστές συσχέτισης Pearson που υπολογίστηκαν φάνηκε ότι η πυκνότητα έχει την ισχυρότερη συσχέτιση με τις άλλες ιδιότητες και μπορεί να θεωρηθεί ως η πιο χαρακτηριστική ιδιότητα του κυψελωτού μικροσκυροδέματος.

Συγκεκριμένα, η πυκνότητα εμφανίζει ισχυρή θετική συσχέτιση με την αντοχή σε μονοαξονική θλίψη και την αντοχή σε κάμψη τριών σημείων, πολύ ισχυρή θετική συσχέτιση με τον συντελεστή θερμικής αγωγιμότητας, πολύ ισχυρή αρνητική συσχέτιση με την υδαταπορροφητικότητα και αρνητική συσχέτιση με τον λόγο νερού/σύνολο στερεών.

Η ανάλυση των αποτελεσμάτων του παραγοντικού σχεδιασμού για τη σειρά συνθέσεων OPFA έδειξε ότι ο διογκωτικός παράγοντας έχει τη μεγαλύτερη επίδραση σε όλες τις μεταβλητές απόκρισης, καθώς είναι αυτός που καθορίζει τον βαθμό διόγκωσης του μίγματος, άρα και την πυκνότητα των σκληρυμένων δοκιμίων. Παρόμοια δράση με τον διογκωτικό παράγοντα στις μεταβλητές απόκρισης έχει η ποσότητα των συνδετικών πρώτων υλών (τσιμέντο και ιπτάμενη τέφρα), ενώ η ποσότητα του υπερευστοποιητή και ο αριθμός των στροφών ανά λεπτό του αναδευτήρα, έχουν σημαντικά χαμηλότερη επίδραση.

Οι στατιστικά σημαντικοί παράγοντες χρησιμοποιήθηκαν για να κατασκευαστούν τα πολυώνυμα 2^{ου} βαθμού που συνδέουν τις μεταβλητές απόκρισης με τους παράγοντες σχεδιασμού. Με βάση τα μοντέλα που αναπτύχθηκαν, εξετάστηκαν διαφορετικά σενάρια υπολογισμού βέλτιστων συνθέσεων κυψελωτού μικροσκυροδέματος. Στόχος της βελτιστοποίησης ήταν ο υπολογισμός των συνθέσεων που οδηγούν: α) σε μεγιστοποίηση της αντοχής σε θλίψη για προκαθορισμένες τιμές πυκνότητας, και β) σε ελαχιστοποίηση της πυκνότητας με ταυτόχρονη μεγιστοποίηση της αντοχής σε θλίψη.

Από τα αποτελέσματα των σεναρίων βελτιστοποίησης των συνθέσεων που εξετάστηκαν, φάνηκε ότι τα πολυωνμικά μοντέλα 2^{ου} βαθμού που αναπτύχθηκαν, περιγράφουν ικανοποιητικά την επίδραση των παραγόντων σχεδιασμού στις μεταβλητές απόκρισης. Αυτό είναι εξαιρετικά χρήσιμο αφού επιτρέπει τον σχεδιασμό συνθέσεων κυψελωτού μικροσκυροδέματος με προκαθορισμένες φυσικές και μηχανικές ιδιότητες (π.χ. πυκνότητα και θλιπτική ή καμπτική αντοχή) ή συνθέσεων που εξασφαλίζουν τις βέλτιστες ιδιότητες (π.χ. μέγιστη καμπτική ή θλιπτική αντοχή για προκαθορισμένη πυκνότητα).

Όσον αφορά τα αποτελέσματα για τη σειρά συνθέσεων WCHL, η πυκνότητα των παραγόμενων δοκιμίων ήταν αρκετά χαμηλότερη από αυτή του δοκιμίου αναφοράς (1870

kg/m³), κυμάνθηκε μεταξύ 830 και 940 kg/m³ και είχε τον υψηλότερο συντελεστή συσχέτισης με τις άλλες ιδιότητες.

Η μείωση της πυκνότητας κατά 53% σε σχέση με το δοκίμιο αναφοράς, οδήγησε σε μείωση της αντοχής σε κάμψη κατά 68% και της αντοχής σε θλίψη κατά 87%, και αύξηση της υδατοαπορροφητικότητας κατά 86%, ενώ η σχετική μεταβολή του συντελεστή θερμικής αγωγιμότητας ήταν παραπλήσια με αυτή της πυκνότητας.

Από τα αποτελέσματα του παραγοντικού σχεδιασμού φάνηκε ότι ο διογκωτικός παράγοντας έχει τη μεγαλύτερη επίδραση σε όλες τις μεταβλητές απόκρισης που μελετήθηκαν.

Με βάση τα μοντέλα που αναπτύχθηκαν, εξετάστηκε ένα σενάριο υπολογισμού βέλτιστης σύνθεσης κυψελωτού μικροσκυροδέματος που οδηγεί σε ελαχιστοποίηση της πυκνότητας με ταυτόχρονη μεγιστοποίηση της αντοχής σε θλίψη. Το σενάριο βελτιστοποίησης που εξετάστηκε, επιβεβαίωσε την ορθότητα της μεθοδολογίας σχεδιασμού των συνθέσεων κυψελωτού μικροσκυροδέματος.

Θα πρέπει να τονιστεί ότι η μεθοδολογία που αναπτύχθηκε, μπορεί να εφαρμοστεί και για τον σχεδιασμό συνθέσεων κυψελωτού μικροσκυροδέματος με χρήση άλλων υπερλεπτομερών παραπροϊόντων, ωστόσο θα πρέπει να επισημανθεί ότι τα πολυωνυμικά μοντέλα που προκύπτουν είναι ακριβή και αξιόπιστα μόνο όταν οι παράγοντες σχεδιασμού των συνθέσεων βρίσκονται μέσα στο εύρος του παραγοντικού πειραματισμού.

Όσον αφορά τα κρίσιμα τεχνικά χαρακτηριστικά που μελετήθηκαν:

- Τα δοκίμια των κεντρικών συνθέσεων των σειρών OPFA και WCHL είχαν ρυθμό απορρόφησης νερού μέσω των τριχοειδών πόρων 6.8 και 2.5 mg/cm²s^{1/2}, αντίστοιχα.
- Το μέτρο ελαστικότητας που υπολογίστηκε για τα δοκίμια των κεντρικών συνθέσεων των σειρών OPFA και WCHL ήταν ~1.8 GPa, και ήταν σημαντικά υψηλότερο σε σχέση με αυτό που υπολογίστηκε για το κυψελωτό μικροσκυρόδεμα φυσικής σκλήρυνσης (0.84 GPa) για παραπλήσιες τιμές πυκνότητας με βάση τη βιβλιογραφία.
- Η γραμμική συρρίκνωση των δοκιμίων των κεντρικών συνθέσεων των σειρών OPFA και WCHL ήταν υψηλή (1.1 και 1.7 mm/m, αντίστοιχα) και σταθεροποιήθηκε μετά τις 140 ημέρες φυσικής ωρίμανσης. Οι απαιτήσεις του Ευρωκώδικα 6 (0.5 mm/m) όσον αφορά τη γραμμική συρρίκνωση κατά την εφαρμογή, καλύφθηκαν μετά από ωρίμανση 42 και 35 ημερών, αντίστοιχα για τις σειρές OPFA και WCHL.

Η μικροδομή των δοκιμίων της σειράς OPFA και WCHL μελετήθηκε με χρήση της οπτικής μικροσκοπίας, της ηλεκτρονικής μικροσκοπίας σάρωσης, της ποροσιμετρίας υδραργύρου, της μικροτομογραφίας ακτίνων-X, καθώς και με τη χρήση τεχνικών ανάλυσης εικόνας μέσω των οποίων υπολογίστηκαν οι χαρακτηριστικές διάμετροι (d_{10} , d_{50} , d_{90}), το εύρος κατανομής και ο συντελεστής σχήματος πόρων.

Η διάμετρος των πόρων των δοκιμίων της σειράς OPFA κυμάνθηκε από 0.10 έως 0.75 mm με εύρος κατανομής από 1.19 έως 3.66. Αντίστοιχα, για τα δοκίμια της σειράς WCHL η διάμετρος των πόρων κυμάνθηκε μεταξύ 0.11 και 1.25 mm με εύρος κατανομής μεταξύ 2.00 και 2.98.

Η μέση διάμετρος των πόρων των δοκιμίων της σειράς OPFA ήταν μικρότερη σε σχέση με αυτή των δοκιμίων της σειράς WCHL, ενώ η κατανομή των πόρων των δοκιμίων της σειράς WCHL ήταν πιο ομοιόμορφη σε σχέση με αυτή της σειράς OPFA.

Επιπλέον, το σχήμα των πόρων των δοκιμίων της σειράς OPFA είναι πιο επίμηκες σε σχέση με αυτό της σειράς WCHL. Οι παρατηρήσεις αυτές αποδίδονται στην ταχύτερη πήξη των μιγμάτων της σειράς OPFA, ως αποτέλεσμα της σύνθεσης και της διαδικασίας παραγωγής που ακολουθήθηκε.

Η ανάλυση εικόνας έδειξε ότι η διάμετρος των πόρων των δοκιμίων και των δυο σειρών που μελετήθηκαν ακολουθεί την λογαριθμική κατανομή, ενώ η επικρατούσα κλάση και για τις δυο σειρές συνθέσεων είναι τα 0.2 mm. Επιπλέον, έδειξε ότι τα δοκίμια της σειράς WCHL είχαν μεγαλύτερο ποσοστό πόρων με μέγεθος πάνω από 0.2 mm σε σχέση με τα δοκίμια της σειράς OPFA.

Από τα αποτελέσματα της ποροσιμετρίας υδραργύρου, φάνηκε ότι το πορώδες των δοκιμίων των κεντρικών συνθέσεων των σειρών OPFA και WCHL ήταν 49 και 45 %, αντίστοιχα. Επιπλέον, παρατηρήθηκε ότι στο πορώδες των δοκιμίων κυψελωτού μικροσκυροδέματος OPFA και WCHL που μελετήθηκαν, συνεισφέρουν και πόροι διόγκωσης με μέγεθος μικρότερο από τα 60 μm που αναφέρεται στην βιβλιογραφία.

Η κατανομή του μεγέθους των πόρων όπως αυτή προέκυψε από την ανάλυση των δοκιμίων σε δύο διαστάσεις (τεχνική ανάλυσης εικόνων), είχε σημαντικές διαφορές από αυτήν που προσδιορίστηκε με την ανάλυση σε τρεις διαστάσεις (μικροτομογραφία ακτίνων-X).

Ειδικότερα, σύμφωνα με την ανάλυση σε τρεις διαστάσεις, το 50% των πόρων του δοκιμίου της κεντρικής σύνθεσης της σειράς OPFA είχε μέγεθος μικρότερο από 150 μm , ενώ με βάση τα

αποτελέσματα της ανάλυσης σε δύο διαστάσεις το ίδιο ποσοστό πόρων αντιστοιχεί σε μέγεθος μικρότερο από 100 μm .

Ομοίως, σύμφωνα με τα αποτελέσματα της ανάλυσης σε τρεις διαστάσεις, το 50% των πόρων του δοκιμίου της κεντρικής σύνθεσης της σειράς WCHL αντιστοιχεί σε μέγεθος μικρότερο από 450 μm , ενώ με βάση τα αποτελέσματα της ανάλυσης σε δύο διαστάσεις το αντίστοιχο ποσοστό πόρων έχει μέγεθος μικρότερο από 150 μm .

Η διαφορά αυτή οφείλεται στο γεγονός ότι οι πόροι που σχηματίστηκαν σε μεγάλο βαθμό είναι συνδεδεμένοι μεταξύ τους δημιουργώντας έτσι διαύλους.

Από την ανάλυση σε τρεις διαστάσεις που έγινε με στόχο να προσδιοριστεί η ανισοτροπία της δομής των πόρων κατά μήκος της διεύθυνσης διόγκωσης του μίγματος, φάνηκε ότι υπάρχει σημαντική διαφορά στο μέγεθος των πόρων που σχηματίστηκαν στη βάση σε σχέση με την κορυφή των δοκιμίων που μελετήθηκαν.

Αναλυτικότερα, στην κορυφή των δοκιμίων παρατηρήθηκαν μεγάλα κενά, τα οποία αποδίδονται στη συνένωση των πόρων που σχηματίστηκαν κατά τη διόγκωση του μίγματος. Στην κορυφή του δοκιμίου της σειράς OPFA παρατηρήθηκε ένα ποσοστό πόρων (~5%) με μέγεθος μεγαλύτερο από 750 μm , καθώς και ένα σημαντικό ποσοστό πόρων (~20%) με μέγεθος μεγαλύτερο από 400 μm . Αντίστοιχα, στη βάση του δοκιμίου της σειράς OPFA το ποσοστό των πόρων με μέγεθος μεγαλύτερο από 400 μm είναι περίπου 10%.

Ομοίως, στο δοκίμιο της σειράς WCHL, για μεγέθη πόρων έως 700 μm και μεγέθη πόρων μεγαλύτερα από 1400 μm δε σημειώθηκαν σημαντικές διαφορές μεταξύ της βάσης και της κορυφής του δοκιμίου. Αντίθετα, για μεγέθη πόρων μεταξύ 700 και 1400 μm παρατηρήθηκε σχετική ανισοτροπία της δομής του.

Συνεπώς, για την ακριβέστερη απεικόνιση του είδους και της μορφής των πόρων των δοκιμίων απαιτείται η μελέτη της μικροδομής τους σε τρεις διαστάσεις.

Σχετικά με τις διαφορετικές μεθοδολογίες ωρίμανσης των δοκιμίων των κεντρικών συνθέσεων των σειρών OPFA και WCHL που μελετήθηκαν, παρατηρήθηκε ότι η επιταχυνόμενη ωρίμανση σε αυξημένη θερμοκρασία είχε ως αποτέλεσμα τον υπερδιπλασιασμό της πρώιμης αντοχής (1^η ημέρα) για το δοκίμιο της σειράς OPFA και τη σημαντική αύξηση της πρώιμης αντοχής για το δοκίμιο της σειράς WCHL κατά 64%. Παρατηρήθηκε επίσης ότι, η τελική αντοχή των δοκιμίων ήταν χαμηλότερη κατά 7% (σειρά OPFA) και 5% (σειρά WCHL) σε σχέση με τα αντίστοιχα δοκίμια φυσικής σκλήρυνσης. Αυτό αποδίδεται στο φαινόμενο υπερπήδησης το

οποίο παρατηρήθηκε την 7^η ημέρα για το δοκίμιο της σειράς OPFA και μεταξύ 9^{ης} και 10^{ης} ημέρας για το δοκίμιο της σειράς WCHL.

Η ωρίμανση σε περιβάλλον αυξημένης θερμοκρασίας μείωσε τη γραμμική συρρίκνωση των δοκιμίων της σειράς OPFA και WCHL κατά 34 και 37 %, αντίστοιχα. Επιπλέον, μείωσε τις απαιτούμενες ημέρες ωρίμανσης των δοκιμίων της σειράς OPFA και WCHL για συμμόρφωση με τον Ευρωκώδικα 6 από 42 και 35 σε 25 και 27 ημέρες ωρίμανσης, αντίστοιχα.

Ομοίως, από τα αποτελέσματα των δοκιμών για τα δοκίμια της σειράς OPFA και WCHL που υποβλήθηκαν σε επιταχυνόμενη ωρίμανση σε περιβάλλον CO₂, παρατηρήθηκε σημαντική αύξηση τόσο των πρώιμων όσο και των τελικών θλιπτικών αντοχών τόσο για τη σειρά OPFA όσο και για τη σειρά WCHL. Πιο συγκεκριμένα, στο δοκίμιο της σειράς OPFA η πρώιμη αντοχή (1^η ημέρα) υπερδιπλασιάστηκε, ενώ η τελική αντοχή (28 ημερών) αυξήθηκε κατά 30%. Αντίστοιχα, στο δοκίμιο της σειράς WCHL αυξήθηκε η πρώιμη αντοχή (1^η ημέρα) κατά 60% και η τελική (28 ημερών) κατά 26%.

Η ωρίμανση σε περιβάλλον CO₂ μείωσε επίσης σημαντικά τη γραμμική συρρίκνωση των δοκιμίων της σειράς OPFA και WCHL κατά 70 και 67 %, αντίστοιχα. Αυτό είχε ως συνέπεια να καλύπτονται οι απαιτήσεις του Ευρωκώδικα 6 με ωρίμανση 7 και 12 ημερών για τις σειρές OPFA και WCHL, αντίστοιχα.

8.2 Προτάσεις

Για περαιτέρω διερεύνηση του θέματος προτείνεται:

- Η εκτενέστερη διερεύνηση των προτεινόμενων μεθόδων επιταχυνόμενης ωρίμανσης σε περιβάλλον CO₂, μελετώντας κρίσιμες παραμέτρους όπως η συγκέντρωση του CO₂, η θερμοκρασία, η πίεση, η υγρασία και ο απαιτούμενος χρόνος ωρίμανσης, σε σχέση με τις παραμέτρους σύνθεσης των μιγμάτων και τις μεθόδους παραγωγής.
- Ο σχεδιασμός συνθέσεων με υψηλότερα ποσοστά υποκατάστασης του τσιμέντου και της ασβέστου από ιπτάμενη τέφρα, καθώς και η συνδυασμένη χρήση ιπτάμενων τεφρών (αργιλοπυριτικών και ασβεστούχων) σε κατάλληλες αναλογίες, με στόχο τον έλεγχο της απαιτούμενης ρεολογίας του νωπού μίγματος, και τη μείωση της απαίτησης σε νερό.
- Η προσθήκη διαφόρων τύπων ινών για τη βελτίωση της μηχανικής συμπεριφοράς των παραγόμενων δοκιμίων, και ιδίως για την αύξηση της αντοχής τους σε κάμψη.

- Η βελτιστοποίηση των συνθέσεων με ενσωμάτωση και οικονομικών παραμέτρων όπως, το κόστος των πρώτων υλών και το κόστος παραγωγής.
- Η χρήση αριθμητικών υπολογιστικών μοντέλων σε συνδυασμό με την ανάλυση της μικροδομής σε τρεις διαστάσεις μέσω μικροτομογραφίας ακτίνων Χ .

ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

- Aïm B. R. and Le Goff P., (1967). Effet de paroi dans les empilements désordonnés de sphères et application à la porosité de mélanges binaires. *Powder Technology*, 1(5):281-290.
- Alexanderson J., (1979). Relations between structure and mechanical properties of autoclaved aerated concrete. *Cement and Concrete Research*, 9:507-14.
- Algin H.M. and Turgut P., (2008). Cotton and limestone powder wastes as brick material. *Construction and Building Materials*, 22:1074-80.
- Anastasiou E. and Papayianni I., (2005). Production of concrete of high environmental standards with the use of industrial by-products. 1st National Conference of EVIPAR, Thessaloniki, Greece.
- Andreasen A.H.M. and Andersen J., (1930). Ueber die beziehung zwischen kornabstufung und zwischenraum in produkten aus losen körnern (mit einigen experimenten). *Kolloid-Zeitschrift*. 50:217-228.
- Araujo G.S., Bicalho K.V. and Tristão F.A., (2017). Use of digital image analysis combined with fractal theory to determine particle morphology and surface texture of quartz sands. *Journal of Rock Mechanics and Geotechnical Engineering*, 9(6):1-9.
- Balamurugan G. and Perumal P., (2013). Behavior of concrete on the use of quarry dust to replace sand-An experimental study. *Engineering Science and Technology, an International Journal*, 3(6):6.
- Baojian Z., Poon C. and Shi C., (2013). CO₂ curing for improving the properties of concrete blocks containing recycled aggregates, *Cement and Concrete Composites* 42:1-8.
- Bertos M.F., Simons S.J.R., Hills C.D. and Carey P.J., (2004). A review of accelerated carbonation technology in the treatment of cement-based materials and sequestration of CO₂. *Journal of Hazardous Materials B112*, 193-205.
- Bourret J., Tessier-Doyen N., Naït-Ali B., Pennec F., Alzina A., Peyratout C.S. and Smith D.S., (2013). Effect of the pore volume fraction on the thermal conductivity and mechanical properties of kaolin-based foams. *Journal of the European Ceramic Society*, 33:1487-1495.

- Box G. E. P. and Behnken D., (1960). New three level designs for study of quantitative variables. *Technometrics*, 2(4):455-475.
- Box G. E. P. and Wilson K. B., (1951). *Journal of the Royal Statistical Society. Series B (Methodological)*, 13(1):1-45.
- Box G.E.P. and Draper N.R., (1987). *Wiley series in probability and mathematical statistics. Empirical Model-Building and Response Surfaces*. John Wiley and Sons, New York.
- Box G.E.P., Hunter W.G. and Hunter J.S., (1978). *Statistics for Experimenters: An introduction to design, data analysis and model buildings*. John Wiley and Sons, New York, I.S.B.N. 0-471-09315-7.
- Brouwers H.J.H. and Radix H.J., (2005). Self-compacting concrete: Theoretical and experimental study. *Cement and Concrete Research*, 35:2116-2136.
- Bruker microCT Method Note: Porosity analysis, Introduction to porosity, June 2014, Kontich, Belgium, http://partners.brukermicroct.com/system/files/filedepot/MN059_PorosityAnalysis.pdf, accessed November 2020.
- Celik K., Jackson M.D., Mancio M., Meral C., Emwas A-H., Mehta P.K. and Monteiro P.J.M., (2014). High-volume natural volcanic pozzolan and limestone powder as partial replacements for Portland cement in self-compacting and sustainable concrete. *Cement and Concrete Composites*, 45:136-47.
- Chen Y. L., Chang J-E., Lai Y. C. and Chou M. I. M., (2017). A comprehensive study on the production of autoclaved aerated concrete: Effects of silica-lime-cement composition and autoclaving conditions. *Construction and Building Materials*, 153:622-29.
- Chung S.Y., Lehmann C., Elrahman M.A., Stephan D., (2017). Pore characteristics and their effects on the material properties of foamed concrete evaluated using micro-CT images and numerical approaches. *Applied Sciences*, 7(6), 550.
- Courard L., Michel F. and Pierard J., (2011). Influence of clay in limestone fillers for self-compacting cement-based composites. *Construction and Building Materials*, 25:1356-61.
- De Larrard, F., (1999). *Concrete mixture proportioning: a scientific approach*. London: E & FN Spon.

- Dehwah H.A.F., (2012). Mechanical properties of self-compacting concrete incorporating quarry dust powder, silica fume or fly ash. *Construction and Building Materials*, 26:547-51.
- Derringer G. and Suich. R., (1980). Simultaneous Optimization of Several Response Variables. *Journal of Quality Technology*, 12(4):214-219.
- Driscoll K.E. and Guthrie G.D., (2010). Crystalline silica and silicosis. *Comprehensive Toxicology* (Second 2nd edition), 8:331-50.
- El-Hassan H. and Shao Y., (2015). Early carbonation curing of concrete masonry units with Portland limestone cement, *Cement and Concrete Composites* 62:168-177.
- El-Turki A., Carter M.A., Wilson M.A., Ball R.J. and Allen G.C., (2009). A microbalance study of the effects of hydraulicity and sand grain size on carbonation of lime and cement. *Construction and Building Materials* 23:1423-1428.
- Erdem T.K., Turanli L. and Erdogan T.Y., (2003). Setting time: An important criterion to determine the length of the delay period before steam curing of concrete. *Cement and Concrete Research* 33:741-745
- Faulwetter S. and Arvanitidis C., (2012). Microtomography: new approaches to marine biodiversity research. 10th Panhellenic Symposium of Oceanography and Fisheries, Athens, Greece.
- Felekoglou B., (2007). Effects of PSD and surface morphology of micro-aggregates on admixture requirement and mechanical performance of micro-concrete. *Cement and Concrete Composites*, 29(6):481-489.
- Fennis S.A.A.M. and Walraven J.C., (2012). Using particle packing technology for sustainable concrete mixture design. *Heron*, 57(2):73-100.
- Fennis S.A.A.M., Walraven J.C. and Uijl J.A. den, (2013). Compaction-interaction packing model: an extended basis to design concrete mixtures including aggregates and fillers. *Materials and Structures*, 46:463-479.
- Ferreira S.L.C., Bruns R.E., Ferreira H.S., Matos G.D., David J.M., Brandao G.C., E.G.P. da Silva, Portugal L.A., P.S. dos Reis, Souza A.S. and W.N.L. dos Santos, (2007). Box-Behnken

design: An alternative for the optimization of analytical methods. *Analytica Chimica Acta*, 597:179-186.

Fowler J., (1995). Construction uses of quarry fines. Proceedings of 3rd ICAR annual symposium, www.icar.utexas.edu.

Fu G. and Dekelbab W., (2003). 3-D random packing of polydisperse particles and concrete aggregate grading. *Powder Technology*, 133:147-155.

Fuller W.B. and Thompson S.E., (1907). The laws of proportioning concrete. *Transactions of the American Society of Civil Engineers*, 59:67-143.

Funk J.E. and Dinger D.R., (1994). Predictive process control of crowded particulate suspensions-Applied to ceramic manufacturing. Boston: Kluwer Academic Publishers.

Funk J.E., Dinger D.R. and Funk J.E. Jr., (1980). Coal grinding and particle size distribution studies for coal-water slurries at high solids content. Final Report, Empire State Electric Energy Research Corporation (ESEERCO), New York.

Furnas C.C., (1929). Flow of gasses through beds of broken solids. *Bureau of Mines Bulletin*, 307.

Galetakis M. and Leventakis K., (2009). Characterization of quarry fines for construction recycling uses. In: Agioutantis Z. and Komnitsas K. editors., Proceedings of 3rd International symposium on Advances in Mineral Resources Management and Environmental Geotechnology, 131-137.

Galetakis M. and Raka S., (2004). Utilization of limestone dust for artificial stone production: An experimental approach. *Minerals Engineering*, 17:355-57.

Galetakis M. and Roumpos C., (2015). A multi-objective response surface analysis for the determination of the optimal cut-off quality and minimum thickness for selective mining of multiple-layered lignite deposits. *Energy Sources, Part A: Recovery, Utilization and Environmental Effects*, 37 (4):428-439.

Galetakis M. and Soultana A., (2016). A review on the utilization of quarry and ornamental stone industry fine by-products in the construction sector. *Construction and Building Materials*, 102:769-781.

Galetakis M., Alevizos G. and Leventakis K., (2012). Evaluation of fine limestone quarry by-products, for the production of building elements-An experimental approach. *Construction and Building Materials*, 26:122-30.

Galetakis M., Piperidi C., Alevizos G., Stiakakis E., Komnitsas K., Soultana A. and Vasileiou A., (2016). Experimental investigation of the utilization of quarry dust for the production of microcement-based building elements by moulding casting. *Construction and Building Materials*, 107: 247-254.

Garas V.Y. and Kurtis K.E., (2008). Assessment of methods for optimizing ternary blended concrete containing metakaolin. *Magazine of Concrete Research*, 60(7):499-510.

Gesoglu M., Güneyisi E., Kocabag M.E., Bayram V. and Mermerdas K., (2012). Fresh and hardened characteristics of self-compacting concretes made with combined use of marble powder, limestone filler, and fly ash. *Construction and Building Materials*, 37:160-70.

Ghasemi Y., (2017). Aggregates in concrete mix design. Licentiate thesis, Department of Civil, Environmental and Natural Resources Engineering, Luleå University of Technology, Luleå, Sweden.

Goual M.S., Bali A., de Barquin F., Dheilly R.M. and Quéneudec M., (2006). Isothermal moisture properties of Clayey Cellular Concretes elaborated from clayey waste, cement and aluminum powder. *Cement and Concrete Research*, 36:1768-1776.

Gyurkó Z. and Nemes R., (2018). Discrete Element Modelling of compressive strength testing of no-fines concrete. *Proceedings*, doi:10.3390/ICEM18-05470.

Hamad A. J., (2014). Materials, production, properties and application of aerated lightweight concrete: Review. *International Journal of Materials Science and Engineering*, 2:152-157.

Harrington E.C. Jr., (1965). The desirability function. *Industrial Quality Control*, 21(10):494-498.

Harrison D. J., (2003). From waste to wealth: developing saleable mineral products from quarry waste. In: *Recycling and Reuse of Waste Materials*, Eds Dhir, R. K., Newlands M. D., Halliday J. E., pp. 281-286.

- Heikal M., El-Didamony H. and Morsy M.S., (2000). Limestone-filled pozzolanic cement. *Cement and Concrete Research*, 30:1827-34.
- Henry M., Darma I.S. and Sugiyama T., (2014). Analysis of the effect of heating and re-curing on the microstructure of high-strength concrete using X-ray CT. *Construction and Building Materials* 67:37-46.
- Hernández-Bautista E., Sandoval-Torres S., de J. Cano-Barrita P.F. and Bentz D.P., (2017). Modeling heat and moisture transport in steam-cured mortar: application to AASHTO type VI beams. *Construction and Building Materials*, 151:186-195.
- Hill A.R., Dawson A.R. and Mundy M., (2001). Utilization of aggregate materials in road construction and bulk fill. *Resources. Conservation and Recycling*, 32:305-320.
- Husken G. and Brouwers H.J.H., (2008). A new mix design concept for earth-moist concrete: A theoretical and experimental study. *Cement and Concrete Research*, 38:1246-1259.
- Hussain S., Bhunia D. and Singh S.B., (2016). An experimental investigation of accelerated carbonation on properties of concrete. *Engineering Journal*, 20(2), 29-38.
- Ilangovana R., Mahendrana N. and Nagamanib K., (2008). Strength and durability properties of concrete containing quarry rock dust as fine aggregate. *Journal of Applied Sciences Research*, 3(5):7.
- Kachelrieß M., (2008). Micro CT-Molecular imaging I. *Handbook of Experimental Pharmacology*, Springer-Verlag Berlin Heidelberg, 23-48.
- Kanehira S., Kanamori S., Nagashima K., Saeki T., Visbal H., Fukui T. and Hirao K., (2013). Controllable hydrogen release via aluminum powder corrosion in calcium hydroxide solutions. *Journal of Asian Ceramic Societies*, 1:296-303.
- Karagiannis N., Karoglou M., Bakolas A., Moropoulou A., (2016). Building materials capillary rise coefficient: Concepts, determination and parameters involved. In: Delgado J. (eds) *New approaches to building pathology and durability. Building pathology and rehabilitation*, vol 6. Springer, Singapore.
- Kolonko M., Raschdorf S. and Wäsch D., (2008). An hierarchical approach to estimate the space filling of particle mixtures with broad size distributions. pp. 28.

- Kosmatka S.H. and Wilson M.L., (2011). Design and Control of Concrete Mixtures, EB001, 15th edition, Portland Cement Association, Skokie, Illinois, USA, 460 pages.
- Kumar E.M. and Ramamurthy K., (2015). Effect of fineness and dosage of aluminum powder on the properties of moist-cured aerated concrete. *Construction and Building Materials*, 95:486-496.
- Kumar S.V. and Santhanam M., (2003). Particle packing theories and their application in concrete mixture proportioning: A review. *Indian Concrete Journal*, 77:1324-1331.
- Kurama H., Topçu I.B. and Karakurt C., (2009). Properties of the autoclaved aerated concrete produced from coal bottom ash. *Journal of Materials Processing Technology*, 209:767-773.
- Kwan A.K.H., Ng P.L. and Huen K.Y., (2014). Effects of fines content on packing density of fine aggregate in concrete. *Construction and Building Materials*, 61:270-277.
- Li M., Wang Q. and Yang J., (2017). Influence of steam curing method on the performance of concrete containing a large portion of mineral admixtures. *Advances in Materials Science and Engineering*, 2017, doi.org/10.1155/2017/9863219.
- Manning D., (2004). Exploitation and use of quarry fines. MIRO-Final Report, 60p.
- Mathey R. G. and Rossiter W. J. Jr., (1988). A review of autoclaved aerated concrete products. United States department of commerce, National Bureau of Standards, 80p. NBSIR 87-3670.
- Mays T.J., (2007). A new classification of pore sizes. *Studies in surface science and catalysis* 160:57-62.
- Mehdipour I. and Khayat K. H., (2018). Understanding the role of particle packing characteristics in rheo-physical properties of cementitious suspensions: A literature review. *Construction and Building Materials*, 161:340-353.
- Mehta P. K. and Monteiro P. J. (2009). Σκυρόδεμα: μικροδομή, ιδιότητες, και υλικά (I. Παπαγιάννη, Μεταφ.). Εκδόσεις Κλειδάριθμος, Αθήνα.
- Mindess S., Young J.F., Darwin D., (2003). *Concrete*, 2nd edition, second ed. Prentice Hall, New Jersey.
- Mydin M. O. and Wang Y. C., (2012). Mechanical properties of foamed concrete exposed to high temperatures. *Construction and Building Materials*, 26(1):638-654.

- Myers R.H. and Montgomery D.C., (2002). Response Surface Methodology: Product and Process Optimization Using Designed Experiments. 2nd edition, John Wiley and Sons, New York.
- Myers R.H., (1999). Response surface methodology-current status and future directions (with discussion). Journal of Quality Technology, 31:30-44.
- Nambiar E.K.K. and Ramamurthy K., (2007). Air-void characterisation of foam concrete. Cement and Concrete Research, 37:221-230.
- Nambiar E.K.K. and Ramamurthy K., (2009). Shrinkage behavior of foam concrete. Journal of Materials in Civil Engineering, 21(11):631-636.
- Narayanan N. and Ramamurthy K., (2000). Structure and properties of aerated concrete: a review. Cement and Concrete Composites, 22:321-29.
- Narayanan N., (1999). Influence of composition on the structure and properties of aerated concrete. M.S thesis. IIT Madras.
- Normohammadi M., Kakooei H., Omid L., Yari S. and Alimi R., (2016). Risk assessment of exposure to silica dust in building demolition sites. Safety and Health at Work, 7 (3):251-5.
- Oren O. H., Gholampour A., Gencel O. and Ozbakkaloglu T., (2020). Physical and mechanical properties of foam concretes containing granulated blast furnace slag as fine aggregate. Construction and Building Materials, 238:117774.
- Papadakis V. G., (2000). Effect of fly ash on Portland cement systems Part II. High-calcium fly ash. Cement and Concrete Research 30, 1647-1654.
- Prasittisopin L. and Trejo D., (2014). Effects of mixing variables on hardened characteristics of Portland cement mortars. ACI Materials Journal, 111, 1-6.
- Qu X. and Zhao X, (2017). Previous and present investigations on the components, microstructure and main properties of autoclaved aerated concrete-A review. Construction and Building Materials, 135:505-516.
- Rudnai G., (1963). Light weight concretes. Budapest: Akademi Kiado.
- Safiuddin M., Raman S.N. and Zain M.F.M., (2007). Utilization of quarry waste fine aggregate in concrete mixtures. Journal of Applied Sciences Research, 3(3):202-8.

Schober G., (2005). The most important aspects of microstructure influencing strength of AAC. Autoclaved Aerated Concrete-Limbachiya and Roberts (eds), Taylor & Francis Group, London, ISBN 0-415-38356-0.

Schober G., (2011). Porosity in autoclaved aerated concrete (AAC): A review on pore structure, types of porosity, measurement methods and effects of porosity on properties. Cement, Wapno, Beton. 351-359.

Schwanda F., (1966). Das rechnerische verfahren zur bestimmung des hohlraumes und zementleimanspruches von zuschlägen und seine bedeutung für spannbetonbau. Zement und Beton, 37:8-17.

Shi C. and Wu Y., (2008). Studies on some factors affecting CO₂ curing of lightweight concrete products. Resources, Conservation and Recycling 52:1087-1092.

Shi C., He F. and Wu Y., (2012). Effect of pre-conditioning on CO₂ curing of lightweight concrete blocks mixtures. Construction and Building Materials 26:257-267.

Smith J.O. and Slaughter P., (1996). Uses for by-product fines. Proceedings of 4th ICAR annual symposium, www.icar.utexas.edu.

Song H.W. and Kwon S.J., (2007). Permeability characteristics of carbonated concrete considering capillary pore structure. Cement and Concrete Research, 37: 909-915.

Soultana A. and Galetakis M., (2020). Utilization of quarry dust and calcareous fly ash for the production of lightweight cellular micro-concrete - Synthesis and characterization. Buildings, 10(12):214.

Stovall T., Larrard F. de and Buil M., (1986). Linear packing density model of grain mixtures. Powder Technology, 48:1-12.

Stroeven P. and Stroeven M., (1999). Assessment of packing characteristics by computer simulation. Cement and Concrete Research, 29:1201-1206.

Taylor H.W.F., (1997). Cement chemistry. 2nd ed., Thomas Telford, London, United Kingdom.

Toufar W., Born M. and Klose E., (1976). Contribution of optimization of components of different density in polydispersed particles systems, in 'Freiberger Booklet A 558' (VEB Deutscher Verlag für Grundstoffindustrie), 29-44 (in German).

- Tsimas S. and Moutsatsou-Tsima A., (2005). Management of Hellenic fly ashes. 1st National Conference of EVIPAR, Thessaloniki, Greece.
- Turgut P., (2010). Masonry composite material made of limestone powder and fly ash. *Powder Technology*, 204:42-7.
- UNI EN 15801, (2010) (English/Italian): Conservation of cultural property-Test methods-Determination of water absorption by capillarity
- Valore R.C., (1954). Cellular concretes preparation. *Journal of American Concrete Institute*, 25:733-817.
- Vamvuka D., Galetakis M. and Merkoulidi G., (2016). Investigation of the combustion performance of residues from vineyards and processing industry via fluidized bed experiments, factorial design and modeling. *Combustion Science and Technology*, 189 (5):890-907.
- Vogt C. and Lagerblad B., (2006). Ultrafine particles to save cement and improve concrete properties. *Advances in cement and concrete X*. July 2-7, Davos, Switzerland.
- Vogt C., (2010). Ultrafine particles in concrete: influence of ultrafine particles on concrete properties and application to concrete mix design. PhD Thesis, School of Architecture and the Built Environment, Royal Institute of Technology, Stockholm, Sweden.
- Winter N.B., (2012). Understanding Cement: An introduction to cement production, cement hydration and deleterious processes in concrete. Microanalysis Consultants, Woodbridge, United Kingdom.
- Wong H.H.C. and Kwan, A.K.H., (2008). Packing density of cementitious materials: measurement and modelling. *Magazine of Concrete Research*, 60(3):165-175.
- Yazici H., Aydin S., Yiğiter H. and Baradan B., (2005). Effect of steam curing on class C high-volume fly ash concrete mixtures. *Cement and Concrete Research* 35:1122-1127.
- Yousuf S., Shafigh P., Ibrahim Z., Hashim H. and Panjehpour M., (2019). Crossover Effect in Cement-Based Materials: A Review. *Applied Sciences*, 9, 2776, doi:10.3390/app9142776.
- Zhan B., Poon C.S., Liu Q., Kou S. and Shi C., (2014). Experimental study on CO₂ curing for enhancement of recycled aggregate properties. *Construction and Building Materials* 67:3-7.

Zhao D., Qian X., Gu X., Jajja S.A. and Yang R., (2016) Measurement techniques for thermal conductivity and interfacial thermal conductance of bulk and thin film materials. *Journal of Electronic Packaging* *J Electron Packag*, 138:4, 040802.

Zheng J. and Stroeven P., (1999). Computer-simulation of particle section patterns from sieve curve for spherical aggregate. In: Dhir, R.K. and Dyer, T.D. (eds). *Modern concrete materials: binders, additions and admixtures: proceedings of the international Conference held at the University of Dundee, Scotland, UK on 8-10 September*.

Zhu W. and Gibbs J.C., (2005). Use of different limestone and chalk powders in self-compacting concrete. *Cement and Concrete Research*, 35:1457-62.

Ziembika H., (1977). Effect of micropore structure on cellular concrete shrinkage. *Cement and Concrete Research*, 7:323-32.

Γαλετάκης Μ., (2019). Έλεγχος ποιότητας ορυκτών πρώτων υλών. Σημειώσεις του μαθήματος του 8^{ου} εξαμήνου, Σχολή Μηχανικών Ορυκτών Πόρων, Πολυτεχνείο Κρήτης, Χανιά.

Γαλετάκης Μ., Αλεβίζος Γ., Πιπερίδη Χ. και Στειακάκης Ε., (2012). Αξιοποίηση υπερλεπτομερών λατομικών παραπροϊόντων για παραγωγή ειδικών δομικών υλικών. Πρακτικά 4^{ου} Διεθνούς Συνεδρίου ΕΕΔΣΑ: Διαχείριση Στερεών Αποβλήτων σε Κρίση, Αθήνα, 11-18.

Γαλετάκης Μ., Ρούμπος Χ. και Παυλουδάκης Φ., (2010). Μεθοδολογία καθορισμού του απολήψιμου λιγνίτη, κατά την εξόρυξή του με καδοφόρους εκσκαφείς, με στόχο τη βέλτιστη αξιοποίηση του κοιτάσματος. Τιμητικός τόμος στη μνήμη του Καθηγητή Κωνσταντίνου Καβουρίδη. Τμήμα Μηχανικών Ορυκτών Πόρων, Πολυτεχνείο Κρήτης, Χανιά, 43-56.

Ηλιοπούλου Π., (2015). Περιγραφή γεωγραφικών δεδομένων-βασικοί γεωστατιστικοί δείκτες. Γεωγραφική ανάλυση, Σύνδεσμος Ελληνικών Ακαδημαϊκών Βιβλιοθηκών, Αθήνα.

Κορωνάιος Α. και Πουλάκος Γ., (2006). Τεχνικά Υλικά. Τμήμα Πολιτικών Μηχανικών, Εθνικό Μετσόβιο Πολυτεχνείο, Αθήνα.

Μοροπούλου Α. και Μπακόλας Α., (2017). Επιστήμη και τεχνική υλικών. Εργαστηριακός οδηγός του 7^{ου} εξαμήνου, Σχολή Χημικών Μηχανικών, Εθνικό Μετσόβιο Πολυτεχνείο, Αθήνα.

Ταγαράς, Γ., (2001). Στατιστικός έλεγχος ποιότητας. Εκδόσεις Ζήτη, Θεσσαλονίκη.

Τζεφέρης Π., (2015). Η εξορυκτική/μεταλλουργική δραστηριότητα στην Ελλάδα. Στατιστικά δεδομένα 2013-2014. Δ/ση Πολιτικής και Ερευνών ΥΠΑΠΕΝ, Ιούλιος 2015.

Τζεφέρης Π., (2016). Απολογισμός και Έκθεση Πεπραγμένων. Σύνδεσμος Μεταλλευτικών Επιχειρήσεων (ΣΜΕ).

Τζεφέρης Π., (2017). Απολογισμός και Έκθεση Πεπραγμένων. Σύνδεσμος Μεταλλευτικών Επιχειρήσεων (ΣΜΕ).

Τζεφέρης Π., (2018). Απολογισμός και Έκθεση Πεπραγμένων. Σύνδεσμος Μεταλλευτικών Επιχειρήσεων (ΣΜΕ).

Τριανταφύλλου Α.Χ., (2013). Δομικά υλικά. Ιδιωτική έκδοση, Πάτρα.

Τσακαλάκης Κ., (2010). Τεχνολογία παραγωγής τσιμέντου και σκυροδέματος. Ε.Μ.Π., Αθήνα.

Τσίμας Σ. και Τσιβιλής Σ., (2010). Επιστήμη και τεχνολογία τσιμέντου. Ε.Μ.Π., Αθήνα.

Τσίμας Σ., (2006). Τεχνολογία δομικών υλικών. Σχολή Χημικών Μηχανικών Ε.Μ.Π, Αθήνα.