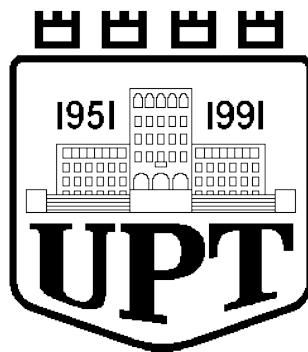




Universiteti Politeknik i Tiranës
Fakulteti i Inxhinierisë Matematike dhe Inxhinierisë Fizike
Departamenti i Fizikës

DISERTACION PËR MARRJEN E TITULLIT DOKTOR

TEMA E DISERTACIONIT

***Influenca e materialeve suplementare dhe e metodave të
tharjeve në porozitetin e pastave të çimentos***

Kandidati:
Msc.Denis **ASKUSHAJ**

Udhëheqësi shkencor
Prof.Dr. Tatjana **MULAJ**

2017, TIRANË

KOMISIONI

1. Prof. Dr. Partizan **MALKAJ**

Kryetar

2. Prof. Dr. Lulëzime **ALIKO**

Anëtar, oponent

3. Prof. Asoc. Altin **GJEVORI**

Anëtar, oponent

4. Prof. Asoc. Fisnik **KADIU**

Anëtar

5. Prof. Dr. Fatos **KLOSI**

Anëtar

...dedikuar mbesës sime ARLEN HOXHA...

Falenderim

Dëshiroj të falenderoj pa masë udhëheqësen shkencore të këtij punim Prof. Dr. Tatjana Mulaj, për përkrahjen e vazhdueshme, ndihmën, inkurajimin dhe këshillat e vyera profesionale gjatë gjithë etapave të trajtimit të këtij punimi.

Falenderimet e mia i shkojnë dhe shefit të departamentit të Inxhinierisë Fizike Prof. Dr. Partizan Malkaj, për gjithëmbështetjen e pakursyer dhe predispozitën e treguar. Nuk mund të lë pa falenderuar kolegët të cilët më kanë mbështetur gjatë këtij rrugëtimi të gjatë e të lodhshëm i cili u përfundua me sukses. Si dhe nuk mund të lë pa përmendur mirënjohjen ndaj Prof. Dr. Ing Thomas A. Bier, për mikëpritjen, ndihmën dhe këshillat e tij të pa fundme të cilat ishin thelbësore për krijimin e kësaj teze.

Në fund, një falenderim i vecantë për familjen time e cila më ka qëndruar pranë dhe më ka mbështetur maksimalisht gjatë këtij rrugëtimi.

Abstrakt

Në këtë studim përfshihet analizimi i strukture poroze të pastës së çimentos me ose pa skorje dhe hi fluturues, duke siguruar një njohuri të vlefshme të SCM-ve, e cila është e rëndësishme për performancën e strukturave të betonizuara.

Materialet suplementare të çimentos (SCMs), siç janë skorjet, hiri fluturues dhe pluhuri i silicit, po përdoren gjerësisht si zëvendësues të çimentos portland me qëllim që të rriten vetitë inxhinierike dhe qëndrueshmëria e betonit. Duke u bazuar në studimet e kryera, rritja e vetive inxhinierike, mund të shpjegohen nëpërmjet përpunimit të të dhënave të marra nga stuktura poroze e pastës së çimentos. Përpos kësaj, vetitë kimike dhe fizike të këtyre materialeve si dhe konditat e stazhionimit të mostrave (që përfshijnë lagështinë dhe temperaturën) influençojnë në mikrostrukturën e pastës së hidratuar.

Poroziteti është përcaktuar me disa metoda të ndryshme Siç janë: porozimetria me ndërftje mërkuri (MIP), mikroskopi me skanim elektronik (SEM), dhe absorbimi me azot (NA). Me këto metoda arrijmë të marrim një varësi informacioni për karakteristikat e poreve (poroziteti total, shpërndarja e poreve sipas madhësive, kufijtë e poreve etj).

Pastat e çimentove (me raport ujë/çimento = 0.3 dhe 0.45) me dhe pa skorje si dhe hi fluturues, të kuruara në ujë në temperaturë ambjenti dhe me pas të thara në metoda të ndryshme, janë përdorur për të dalluar impaktin e kombinimeve të shtojcave të SMC-ve dhe kushteve të stazhionimit, në strukturën poroze të pastave për periudhat 2,7,28 ditore dhe 3,6,12 mujore. Poroziteti i gjetur krasasohet me modelin bazë, sistemi vetëm me OPC (ordinary portland cement).

Metodat e porozimetrisë MIP dhe SEM tregojnë që janë të përshtatëshme për të karakterizuar parametrat e poreve të pastave të çimentove. MIP është një metodë e thjeshtë dhe e shpejtë e cila mbulon një zonë të gjerë të madhësive të poreve. SEM është një metodë direkte, mirëpo ka disa të meta teknike si përshebull kosto të lartë për zmadhime të ndryshme, të cilat kërkojnë për të analizuar një zonë të gjerë poresh si dhe përgatitjen e duhur të mostrave (polirimi).

Në këtë studim u arritën disa konkluzione të rëndësishme të cilat japin një informacion të detajuar në lidhje me sasinë e përdorur të skorjes, e cila ka një ndikim tek poroziteti i materialit ku ky i fundit është një faktor kyc që ndikon drejtë për së drejti në fortësinë e kampionit. U vu re se pastat me 40 % skorje kanë një tendencë që pas 28 ditësh të dallohet efekti i skorjes, i cili vjen si rezultat i futjes me vonesë në reaksion. Pra këto sisteme pastash kanë një qëndrueshmëri më të madhe në shtypje dhe një porozitet më të ulët pas 28 ditëve të para, kjo u vu re nga përdorimi i metodës me skanim elektronik (SEM) si dhe nga porozimetria me ndërftje mërkuri (MIP) dhe adsorbimi me azot (NA).

Fjalët kyce: pasta e çimentos, materialet suplementare të çimentos (SCM), MIP, SEM, NA, metodat eksperimentale, struktura poroze.

Abstract

This thesis comprises investigations of pore structure of pastes with and without slag and fly ash, providing a valuable knowledge of supplementary cementitious materials (SCM), which is relevant for performance based design of concrete structures. Here we provides guidelines for porosity investigations with focus on the applicability of the methods and source errors.

Supplementary cementitious materials such as slag, fly ash and silica fume, are increasingly used as a substitute for portland cement in the interests of improvement of engineering properties and sustainability of concrete. According to studies improvement of engineering properties can be explained by a refinement of the pore structure in the paste. Among others, chemical and physical properties of these supplementary cementitious materials and the curing conditions (moisture and temperature) have affect to the microstructure of the hydrated pastes.

Pore structure was determined by several methods, such as mercury intrusion porosimetry (MIP), nitrogen adsorption (NA) and scanning electron microscopy (SEM). These methods provide information on various pore characteristics (total porosity, threshold pore size, pore size distribution etc) in different size range and do therefore to a large extent supplement each other.

Cements pastes (with w/c ration 0.3 and 0.45) with and without slag and fly ash, cured in saturated water at room temperature (20° - 21°) and after that dried at different drying methods were used to investigate the combined impact of SCMs additions for pastes cured up to 2, 7, 28 days and 3, 6 and 12 months. The results were compared with porosity modelling find in the literatures.

The porosity methods MIP, NA and SEM have been shown to be suitable to characterise pore parameters of pastes. MIP is simple and fast method which covers a large range of pore sizes. NA is used to be compared with MIP about the same range of pore size. SEM is relevant as it is a direct method, however different magnifications are required to analyse a large range of pore and a proper sample preparation (impregnation and polishing).

In this study, several important conclusions were reached which provide detailed information about the amount of slag used, which has an impact on the porosity of the material where the latter is a key factor that directly affects the hardness of the sample. It has been observed that 40% slag pastes have a tendency to distinguish the effect of slag after 28 days, which is the result of delayed in the reaction. Thus, these pastes systems have a higher durability and a lower porosity after the first 28 days, this was observed by using the SEM method as well as mercury porosimetry (MIP) and adsorption With nitrogen (NA).

Key words: cement pastes, supplementary cementitious materials (SCM), MIP, SEM, NA, experimental methods, pore structures.

Përmbajtja e punimit:

Falenderimet	iv
Abstrakt	v
Lista e simboleve dhe kuptimi i tyre	x
Hyrje	xi
Objektivat	xiii
Qëllimi	xiii
Plani	xiv
Kapitulli I	2
1. Materialet me bazë çimentoje dhe poroziteti i tyre	2
1.1 Çimento Portland	2
1.2 Materialet çimentuese suplementare	5
1.2.1 Skorjet e marra nga furnaltat	11
1.2.2 Hiri fluturues HW	13
1.3 Poret dhe uji në materialet me bazë çimentoje	14
1.3.1 Poret në materialet me bazë çimentoje	15
1.3.1.1 Poret në trajtë xheli, hapësirat ndërfaqore të C-S-H, mikro dhe nano porët	16
1.3.1.2 Poret kapilare, makroporet dhe mesoporet	17
1.3.1.3 Boshllëqet e ajrit	17
1.3.2 Uji në materialet me bazë çimentoje	17
1.3.2.1 Uji i pa avulluar	17
1.3.2.2 Uji në trajtë xheli	18
1.3.2.3 Uji në kapilaret dhe uji në gjendje të lirë	18
1.4 Impakti i materialeve çimentuese suplementare në strukturën e poreve	19
1.5 Derdhja dhe konditat e stazhionimit tek sturktura e poreve	24
1.5.1 Përjerja e materialeve	24
1.5.2 Temperatura	24
1.5.3 Lagështira	28
1.5.4 Djersitja	29
1.5.5 Kapja në kurth e boshllëqeve të ajrit	30
1.5.6 Largimi i kripërave	30
1.6 Impakti i konditave në strukturën e poreve	31
1.6.1 Tharja	31
1.6.2 Karbonizimi	34

Kapitulli II	35
2. Karakterizimi i porozitetit	35
2.1 Modelet për porozitetin e materialeve me bazë çimentoje	35
2.2 Parametrat e poreve	37
2.2.1 Kufiri i pores	38
2.2.2 Madhësia e pores	38
2.2.3 Vëllimi i pores	38
2.3 Metodat për të vlerësuar strukturën e poreve	39
2.3.1 Porozimetria me ndërfutje mërkuri (MIP)	40
2.3.1.1 Parimet e MIP	41
2.3.1.2 Llogaritja e karakteristikave të poreve	42
2.3.1.3 Shqyrtimi i elementëve	42
2.3.2 Mikroskopia me skanim elektronik (SEM)	46
2.3.2.1 Parimet e SEM	48
2.3.2.2 Karakteristikat e porozitetit nga imazhi prej elektroneve të prapësura	49
2.3.3 Porozimetria me adsorbim azoti (NA)	50
2.3.3.1 Vëllimi total i poreve dhe shpërndarja vëllimore e poreve	50
2.3.3.2 Zona e sipërfaqes specifike	52
2.3.3.3 Avantazhet dhe të metat e metodës NA	52
2.3.3.4 Krahasimi i MIP me NA	53
2.4 Metodat shpesh	54
2.4.1 H NMR (Rezonanca magnetike bërthamore)	54
2.4.2 Metodat e tharjes	55
2.4.3 Deformimet vetëgjeneruese	55
Kapitulli III	57
3. Pjesa eksperimentale	57
3.1 Pasqyrimi i pjesës eksperimentale	57
3.2 Materialet	57
3.2.1 Përbërja kimike e materialeve të përdorura	57
3.2.2 Përgatitja e kampionëve	59
3.2.3 Heterogjeniteti i kampionëve	61
3.2.4 Boshllëqet e ajrit	62
3.3 Procedurat e ndjekura për analizimin e kampionëve	63
3.3.1 Porozimetri me ndërfutje mërkuri (MIP)	63
3.3.2 Mikroskopia me skanim elektronik (SEM)	65
3.3.3 Porozimetria me adsorbim azoti (NA)	65
3.3.4 Metodat e tjera	66

Kapitulli IV	70
4. Rezultatet dhe Diskutimet	70
4.1 MIP	71
4.2 SEM	74
4.3 NA	78
4.4 HNMR	82
4.5 Deformimet vetëgjeneruese	83
4.6 Metodat e tharjes	86
4.7 Rezistenca në përkulje dhe ngjeshje	89
4.8 Krahاسimi I metodës MIP dhe NA	94
Kapitulli V	99
5. Përfundimet	99
<i>Referencat</i>	102

Lista e simboleve dhe kuptimi i tyre:

MIP	Porozimetria me ndërfitje mërkuri
SEM	Mikroskopia me skanim elektronik
NA	Adsorbimi me azot
XRD	Difraksioni me rreze X
NMR	Rezonanca magnetike bërthamore
F	Hiri fluturues
PC	Cimento Portland
AFm	Monosulfate
Aft	Etringiti
SCM	Materiale cimentuese suplementare
S	Skorje
G	Energjia e lirë e Gibbs-it
P	Shtypja
P_0	Shtypja fillestare
P_w	Shtypja e aplikuar tek mërkuri
R	Konstantja universale e gazit
RH	Lagështia relative
r_k	Rrezja e pores tek ekuacioni i Kelvin-it
r_t	Rrezja totale
r_w	Rrezja e pores tek ekuacioni I Washburn-it
T_{observd}	Koha e matur e qetësisë
$T_{\text{Sipërfaqe}}$	Koha e qetësimit të sipërfaqes së ujit
u/c	Raporti ujë/cimento
V_{Hg}	Vëllimi i mërkurit
V	Vëllimi i absorbuar
A_{tp}	Zona totale e poreve, fraksioni
A_b	Zona e pikselave të zinj, μm^2
A_t	Zona totale e shkallës gri të histogramës, μm^2
γ_{s-l}	tensioni sipërfaqësor trup i ngurtë-lëng, N/m
θ	këndi i kontaktit ndërmjet lëngut dhe murit të pores

Hyrje

Ky punim përshtatet mirë në nevojat aktuale dhe në prespektivë të së ardhmes, ku qëllimi bazë është që të arrijmë në ndërtimin e objekteve të qëndrueshme dhe infrastrukturave në një mënyrë që të përmbushin kërkesat dhe të ketë kosto efektive, duke minimizuar harxhimin e burimeve të energjisë dhe lëndëve të para si dhe për të optimizuar performancën gjatë gjithë ciklit të tyre jetësor. Industria e çimentos është një nga përgjegjësit kryesor në konsumimin e rezervave natyrore dhe paraqet një barrierë për të reduktuar emetimet e industrisë në mjedis. Duke përdorur materialet suplementare të çimentos (SCM) për klinkerin e çimentos, industria e çimentos ka ulur ndjeshëm përdorimin e lëndëve të para dhe si rezultat ka ulur emetimin e CO₂ (shiko Battelle, 2002). Për të analizuar zëvendësimin e çimentos me SCM, stuktura poroze është një nga parametrat bazë që vërehet për fortësinë, vetitë e transportit dhe qëndrueshmërinë e materialeve çimentuese.

Shembuj për SCM janë skorjet e marra nga furrat e shkrirjes së hekurit dhe hiri fluturues nga qymyri i djegur nëpër termocentrale. SCM mund të kenë disa avantazhe në përdorim krahasuar me çimenton Portland në rastin e përmirësimit të stukturës poroze (Hooton, 1986, Malhorta, 1993). Studimet e kryera vitet e kaluara (Malhorta, 1993, Mehta dhe Gjorv, 1982, Mehta dhe Monteiro, 2006, Roy dhe Idron, 1982) kanë traguuar rritje në fortësi dhe qëndrueshmëri me anë të përdorimit të SCM. Megjithatë, avantzhet e përdorimit të SCM-ve mund të kompromentohen nga vetitë e tyre fizike dhe kimike, përqindjet e shtojcave dhe nga niveli i ulët i fortësisë së hershme (Al-Amoudi 2004, Chen dhe Brouwers, 2007, Neuwald, 2005). Hulumtimet e kryera nga Feldman (1981) me MIP kanë treguar efektin e ndikimit të SCM-të me kalimin e kohës, ishte e qartë që zëvendësimi me një përqindje të lartë tenton të rrisë volumin e poreve në pastat me hi fluturues.

Një rol mjaft të rëndësishëm në zhvillimin e stukturës poroze të matrialeve çimentuese, e cila është vëzhguar nga analizimet e kryera, luan edhe kondita e stazhionimit (Bentz, 2007, Laura, 2001, Zhang, 2007). Reaksionet e hidratimit zhvillohen më shpejtë në temperatura të larta gjë që rezulton të krijojë pasta më pak të homogjenizuara. Gjithashtu, densiteti i C-S-H rritet me temperaturën (Zhang, 2007). Rritja e temperaturës së stazhionimit sjell ndryshim në ekuilibrin e krijuar të fazës solide të çimentos (fazat Aft dhe AFm) dhe si rezultat ul volumin solid dhe rrit porozitetin (Lothenbach, 2008). Hulumtimet e kryera na sjellin dy efekte të rritjes së temperaturës

në pastat e çimentove, së pari vëzhgohet rritja e porozitetit dhe në një gradë të caktuar kemi reduktim të hidratimit (Escalante-Garcia dhe Sharp, 2001). Escalante-Garcia dhe Sharp (2001) vunë re një avantazh në efektin e përdorimit të skorjeve në rezistencën e shtypjes të pastës së çimentos të kuruar në temperaturën 60°C, gjë e cila nuk u vu re tek pastat me hi fluturues.

Rëndësia e konditave të lagështisë në porozitet u trajtua nga Bentz dhe Stutzman (2008). Sistemi kapilar i poreve në pasta e çimentove të kuruar në dy kondita të ndryshme e para duke i mbyllur mostrat e më pas duke i futur në ujë dhe tjetra duke i futur direkt në ujë të saturuar.

Metoda të ndryshme janë përdorur për të përcaktuar stukturën e poreve në materialet me bazë çimentoje (si p.sh porozimetria me ndërfutje mërkuri (MIP), mikroskopia me skanim elektronik (SEM), adsorbimi me azot (nitrogen adsorption). Këto metoda na japin informacion mbi karakteristikat e ndryshme të poreve (kufijtë e poreve, volumi i poreve, shpërndarja e poreve sipas madhësisë etj.) në kufij të ndryshëm (nga nm në cm). Në përgjithësi, metodat janë indirekte çka nënkuton që ato kanë si bazë marrëdhëniet fizike dhe modelet gjeometrike të cilat na thjeshtojnë strukturën e ndërlikuar të poreve. Matjet e porozitetit kanë treguar gjerësisht një variacion vlerash. Për shembull, Diamond (1971) krijoi lidhjen midis MIP dhe metodës me ujë, modele kurbash të ndryshme u gjetën për shpërndarjen e poreve sipas madhësisë. Hulumtimet e tanishme (Sun dhe Scherer, 2010) kanë treguar një volum më të ulët të poreve për pastat e testuara nga MIP në krahasim me ato nga përthija me gaz.

Për vlerat e sakta të parametrave të porozimetrisë të dhëna në literaturë mund të ngrihen pyetje për nga mënyra se si janë përgatitur mostrat, matja dhe vlerësimi i të dhënave. Të dhënat për porozitet të marra nga MIP dhe SEM mund të ndikohen ndjeshëm nga tharja, por tharja mund të ndryshojë mikrostrukturën e materialeve me bazë çimentoje, shiko (Jennings, 2007, Diamond 2000). Tharja e drejtpërdrejtë me furrë tenton të shkatërrojë mikrostrukturën dhe largon një pjesë të mirë të ujit lidhës që rrethon materialin (bound water – uji lidhës) (Aono 2007, Galle 2001, Konecny dhe Naqvi 1993, Korpa dhe Trettin 2006). Impakt më të limituar gjatë tharjes është gjetur kur përdorim tretësa të ndryshëm (Kocaba, 2009); por materiali i gjetur në literaturë është disi kontradiktor (Taylor dhe Turner, 1987).

Modelime termodinamike mund të përdoren për të parashikuar volumin e poreve të çimentos me kompozime të ndryshme dhe kondita të ndryshme stazhionimi, shiko (Atkins, 1992, Lothenbach 2008,). Studime të mëtejshme të kryera nga Lothenbach dhe bashkëpunuesit e tij kanë treguar se

është e mundur të modelohet poroziteti edhe në qoftë se aplikojmë kondita të ndryshme stazhionimi për mostrat që do analizojmë. Megjithatë, disa supozime janë kryer për të thjeshtuar ndërlikimet që kanë sistemet me bazë çimentoje (Lothenbach 2008). Vështirësia rritet në rastin kur shtojmë SCM-të; si për shembull mungesa e njohurive për vetitë termodinamike të S-C-H për raport të ulët të S/C.

Teknikat dhe metodat e zgjedhura për të karakterizuar porozitetin janë shpjeguar në vazhdim të këtij punimi.

Objektivat

Objektivat kryesore të këtij punimi janë që të japi informacion në:

- Impakti i SCM-ve në zhvillimin e porozimetrisë në pastat e çimentove të hidratuara
- Impakti i konditave të ndryshme të stazhionimit (lagështia dhe temperatura) në zhvillimin e porozimetrisë në pastat e çimentove
- Aplikimi i metodave të zgjedhura për të karakterizuar porozimetrinë në materialet çimentuese

Qëllimi

Zhvillimi i strukturës së poreve në pastat çimentuese me dhe pa SCM (skorje dhe hi fluturues) të kuruara në lagështi të ndryshme dhe temperaturë ambjenti për kohën: 2,7,28,90,180 dhe 360 ditore. Materialet u përzgjedhën në bazë të karakteristikave të tyre fiziko – kimike.

CEM I 42.5 N; CEM III B 32.5 R; SLAG Lafarge; Fly Ash WH;

Metodat kryesore për të karakterizuar strukturën poroze të pastave çimentuese janë:

- Adsorbimi me azot të lëngshëm (NA)
- Porozimetria me ndërfitje mërkuri (MIP)
- Skanimi me mikroskop elektronik (SEM)

Fokusimi i këtij punimi është përqëndruar në NA dhe MIP për të karakterizuar strukturën poroze të pastës së hidratuar. NA është përdorur me qëllim për të dhënë një informacion për strukturën e poreve të pastës së saturuar (Bager, 1987, Bager dhe Sellevold, 1986, Villadsen, 1992. Pajistjet për analizimet e parametrave janë mundësuar nga departamenti i materialeve të ndërtimit, në TU-Bergakademie, Freiberg, Sachsen, Germany. MIP është një metodë e përdorur gjerësisht për të karakterizuar strukturën e poreve (Canut dhe Geiker, 2011, Kumar dhe Bhattacharjee, 2003b, Zhou, 2010). Hetimi për karakterizimin e porozimetrisë me këtë metodë është i thjeshtë, i shpejtë dhe më pak i kushtueshëm krahasuar me metodën e skanimit me mikroskop elektronik (SEM) dhe depërtueshmërinë e ujit. Metoda duket e përshtatshme për të ilustruar korelacionin ndërmjet vëllimit dhe madhësisë prag të poreve dmth jep lidhjen me madhësinë e poreve.

Metodat shitesë që janë përdorur janë:

- Rezonanca magnetike nukleare (NMR)
- Metodat e tharjes
- Deformimet e vetëgjeneruara
- Fortësia në përkulje dhe ngjeshje

Metodat shitesë janë përdorur për të ndihmuar në interpretimin e të dhënave të marra për porozimetrinë nga metodat kryesore. H – NMR tregoj një ndryshim ndërmjet të dhënave për mostra të ngjashme. Metoda e ndryshimit të tretësave dhe tharja në furrë në temperaturën 50°C u realizuan për të vërejtur efektin që ka tharja në pastat e çimentos, sikurse i kërkon për të analizuar mostrat teknika MIP dhe SEM. Deformimet vetëgjeneruese u realizuan për të marrë informacion rreth ndryshimit në vëllim të pastës me dhe pa skorje. Fortësia në përkulje dhe ngjeshje u realizua për të marrë një informacion për fortësinë e kampionëve të realizuar me dhe pa SCM për periudha të ndryshme kurimi.

Plani

Punimi është i ndarë në V kapituj. Në kapitullin e parë paraqitet fillimisht impakti i përdorimit të SCM-ve në terma të mikrostrukturës. Kapitulli i dytë është i ndarë në dy pjesë: në të parën jepen parametrat kryesorë (kufiri i madhësisë së poreve, vëllimi total që zenë poret), për të karakterizuar strukturën porozë të materialeve çimentuese, kurse në pjesën e dytë fokusohemi në metodat e përdorura për të karakterizuar strukturën porozë duke përfshirë supozimet dhe kufizimet e tyre. Kapitulli tretë paraqet pjesën eksperimentale të punimit ku janë pëshkruar hollësisht materialet dhe testimet e kryera. Në kapitullin e katërt janë dhënë rezultatet e arritura për strukturën porozë të pastave çimentuese të ndryshme, të ndjekura nga diskutime ose komente të bazuara nga studimet e mëparshme të gjetura nëpër literaturat e përdorura për këtë punim. Në kapitullin e pestë janë përmbledhur përfundimet e arritura nga ky punim. Si dhe në fund janë paraqitur referencat në të cilat jam bazuar për realizimin teorik të këtij puni. Pjesa eksperimentale është realizuar në TU-Freiberg, Sachsen, Gjermani.

PJESA E PARË

Kapitulli I

1 Materialet me bazë çimentoje dhe poroziteti i tyre

Ky kapitull përmban informacione të rëndësishme mbi vetitë fiziko-kimike, reaksionet kryesore dhe produktet e përftuara nga lidhjet e përdorura në këtë punim: çimento Portland (PC) dhe materialet çimentuese suplementare (SCM).

Jepen gjithashtu raportet e hapësirave poroze dhe ujit në cimenton e hidratuar. Përpos kësaj, tregohen diferencat në emërtime dhe madhësi të poreve të dhëna në literaturë. Në fund të këtij kapitulli përfshihen impakti kryesor i shtesave të SCM-ve, mbushjeve të mostrave si dhe konditat e stazhionimit të materileve çimentuese.

1.1 Çimento Portland (PC)

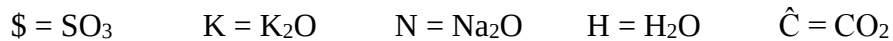
Klinkeri i çimentos portland konsiston zakonisht në katër faza kristaline: trikalçium silikat (C_3S); dikalçium silikat (C_2S); trikalçium aluminat (C_3Al) dhe tetrakalçium aluminoferrit (C_4AlFe). Shumica e klinkerave të çimentos përmbajnë gjithashtu përqindje të vogla (0-3 % të peshës) oksid kalçiumi të lirë (CaO), oksid magnezi (MgO) dhe baza (K_2O dhe Na_2O) (Taylor, 1997). Në fazën finale të produktit, klinkeri përziehet me rreth 4-6 % gips në mënyrë që të përftojë çimento portland (PC). Informacionet për katër fazat kryesore të çimentos portland jepen në tabelën e mëposhteme.

Tabela 1: Komponimet kryesore të klinkerit dhe karakteristikat e tyre në pastat e çimentove të hidratuara (Lea, 2004, Taylor, 1997)

Komponimet kimike	C_3S	C_2S	C_3A	C_4AF
Emërtimi teknik	Alit	Belit	Faza aluminate	Faza ferrite
Sasia në çimento (%)	40-80	0-30	3-15	4-15
Aktiviteti kimik	I lartë	I ulët	I lartë	I ulët
Komponimet e mudnshme që mund të ndodhen	Al_2O_3 , Fe_2O_3 , MgO	Al_2O_3 , Fe_2O_3 , Na_2O , K_2O , SO_3	Fe_2O_3 , Na_2O , K_2O , MgO	MgO , SiO_2 , TiO_2
Nxehtësia e çliruar gjatë hidratimit (J/g)	450-500	250	1340	420
Influenca në fortësi	E lartë në moshën e re	E lartë në kohën e mëvonshme	E lartë në ditët e para	Shumë e ulët

Kompozimet e klinkerit të çimentos portland dhe çimentos jepen zakonisht me simbole për arësye që të shkruhen formulat, si më poshtë:

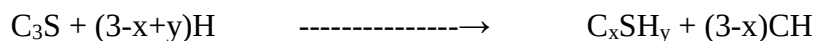
$C = CaO$ $S = SiO_2$ $A = Al_2O_3$ $F = Fe_2O_3$ $M = MgO$



Materialet çimentuese janë karakterizuar si materiale bashkëvepruese me ujin:

“Materialet bashkëvepruese me ujin (hydraulic materials) kanë veti çimentuese. Ato lidhen dhe ngrutësohen në bashkëveprim me ujin dhe janë të afta ta kenë këtë aftësi edhe nën ujë (A. C. I. 2004)”

Komponimet kryesore të çimentos portland, alite (C_3S) dhe belite (C_2S), reagojnë me ujin duke formuar calcium silicate hydrate (C-S-H) dhe hidroksil kalçiumi (CH). Reaksioni i alitit jepet si më poshtë:



Ku x është raporti C/S, y është raporti H/S. Bazuar tek Zhang raporti C/S varion nga 0.8 deri në 2 (Zhang, 2007). Atkins dhe Glasser (2002) sugjeruan që raporti C/S duhet të jetë në intervalin 0,85 dhe 1,70. Neville (2002) raportoi një raport për C/S 1.5 kur përdoret nxjerrës kimik dhe 2.0 kur përdorim metodën termogravimetrike. Ballonis dhe Glasser (2008) vunë në dukje se vlerat e matura për raportin C/S mund të kenë disa gabime për shkak të joneve (psh alkali, alumina, sulfate) të inkorporuara në C-S-H.

C-S-H (calcium aluminate hydrate) ka një shtresë strukturore të çrregullt: shtresa individuale prej oksid kalçiumi (CaO) janë formuar të cilat janë të lidhura me tetrahedale silicate (SiO_4) dhe grupet hidroksile (OH), dhe hapësira ndërfaqore mbushet me jone kalçiumi dhe molekula uji (Taylor, 1997), shiko figurën e mëposhtme. C-S-H është një produkt gjysëm amorf; për shkak të strukturës së varfër kristaline, karakterizimi i strukturës së tij të ndërmjetme është zakonisht e vështirë (Ballonis dhe Glasser, 2008; Taylor, 1997). Taylor (1997) e ndau fazën C-S-H në dy forma jo perfekte prej 1,4 nm, në tobermorite dhe jennite. Modelet mikrostrukturorë janë përdorur për të përshkruar mikrostrukturën e C-S-H, shiko pjesën 2.1 . Gjithësesi, struktura e C-S-H vazhdon të jetë akoma një çështje në studim me materialet çimentuese të hidratuar; dhe ajo varjon sipas literaturës (Jennings, 1999; Powers, 1960).

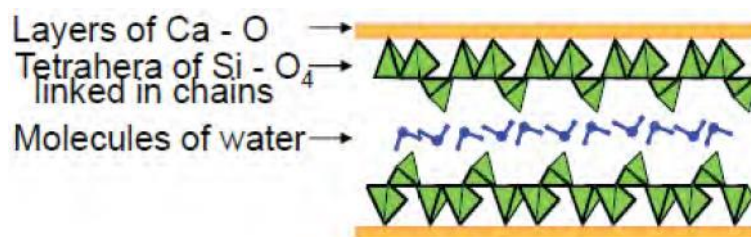


Figura 1.1: Struktura C-S-H (në analogji me mineralin natyral të tobermorite (Scrivener, 2010))

Hidroksidi i kalçiumit (CH, portlanditi), një nga produktet kryesore të hidratimit të materialeve çimentuese, zakonisht ka strukturë kristaline heksagonale. CH zë pjesë në pastën çimentuese afërsisht 15%. Gjatë procesit të hidratimit është e mundur të vërehet formimi i CH në tretësirën e

kapilarëve të mëdhenj të vendosur në zona të caktuara prej reaksionit të kokrrizave të palagura të çimentos.

Fazat oksid alumini janë gjithashtu prezente në materialet çimentuese të vendosura në kontakt me ujin. Oksid alumini (Al_2O_3), gjëndet zakonisht në format C_3A dhe C_4AF . C_3A luan një rol kryesor në hidratimin e hershëm të pastave të çimentos. Kurse C_4AF reagon pak më ngadalë. Aluminati në produktet e hidratuara zakonisht ndodhet në dy forma kryesore: AFm ($\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Fe}_2\text{O}_3\text{-mono}$) dhe AFt ($\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Fe}_2\text{O}_3\text{-tri}$). Faza AFt, e njohur ndryshe edhe si etringiti, formohet prej reaksionit ndërmjet C_3A me sulfatin prej gipsit, shiko ekuacionin 1.2 dhe ekuacionin 1.3 (Lea, 2004, Taylor, 1997).



ose,



Kur sulfati konsumohet plotësisht, etringiti reagon me C_3A për të formuar monosulfatin, shiko ekuacionin 2.4.



Stekiometria e reaksionit të hidratimit të çimentos nuk është saktësisht e njohur, bazuar në literaturë (Atkins dhe Glasser,1992, Taylor, 1997, Tayler dhe Turnes,1987) sasia e ujit të nevojshëm për C-S-H varion me temperaturën dhe uji i kombinuar me aluminatet ndryshon në lidhje me kohën për shkak të komponimeve: sulfateve dhe karbonateve.

Procesi i hidratimit të çimentos Portland (PC) mund të ndahet në pesë faza, shiko Figurën 1.2 (Lea,2004, Taylor, 1997):

- I. Faza fillestare. Në momentin e parë kur kokrrizat e çimentos vihen në kontakt me ujin komponentët e tretshëm si fazat alkalis calcium sulfat dhe gëlqerja treten nga uji. Reaksioni kryesor në këtë fazë është reaksioni ekzotermik i C_3A me gipsin. Tretësira e formuar ka rritje pH deri në atë pikë kur arrihet tejngopja.
- II. Faza e qetësisë. Kjo fazë karakterizohet nga reaksioni i qëndrueshëm dhe i ngadaltë, në të cilën hidratimi dhe mikrostruktura nuk kanë ndryshime të mëdha. Faza fillestare e pastës fillon në përfundim të kësaj periudhe.
- III. Faza përshpejtuese. C_3A dhe C_3S përshpejtohen në një nivel të lartë dhe arrihet reaksioni maksimal. Fillon të krijohet C-S-H nga reaksioni i C_3S me ujin gjë që sjell rritjen e fortësisë së pastës. C_2S fillon të reagojë në një nivel të ulët krahasuar me C_3A dhe C_3S . Vëllimi i poreve fillon të ulet me rritjen e reaksioneve kimike si dhe me pakësimin e raportit ujë/çimento.
- IV. Faza e stabilizimit. Përqindja e reaksioneve ulet dhe reaksioni kryesor kontrollohet prej difuzionit të silikateve përmes shtresave të produktit të krijuar. C-S-H e brendëshme fillon

të formohet në brendësi të shtresës prej hidratimit të vazhdueshëm të C_3S . Reaksioni sekondar i C_3A fillon dhe shkon drejt krijimit të AFt.

- V. Faza përfundimtare. Kjo është faza e reaksioneve të qëndrueshme dhe zvogëlimit të procesit të difuzionit. Hidratimi pengohet nga mungesa e hapësirës. Nga dita e parë deri në të tretën, C_3A reagon me AFt duke formuar plane heksagonale Afm-je. Afërsisht pas shtatë ditësh, C-S-H e brendëshme e formuar është e mjaftueshme për të ulur ndarjen e “guackës” dhe koren e pastës. Kurse C-S-H-ja e jashtme bëhet më fibroze. Hidratimi vazhdon me ritme të ulëta, disa nga materialet e mbetura të thata reagojnë duke formuar C-S-H të brendëshme shtesë. Faza ferrite nuk merr pjesë në reaksion.

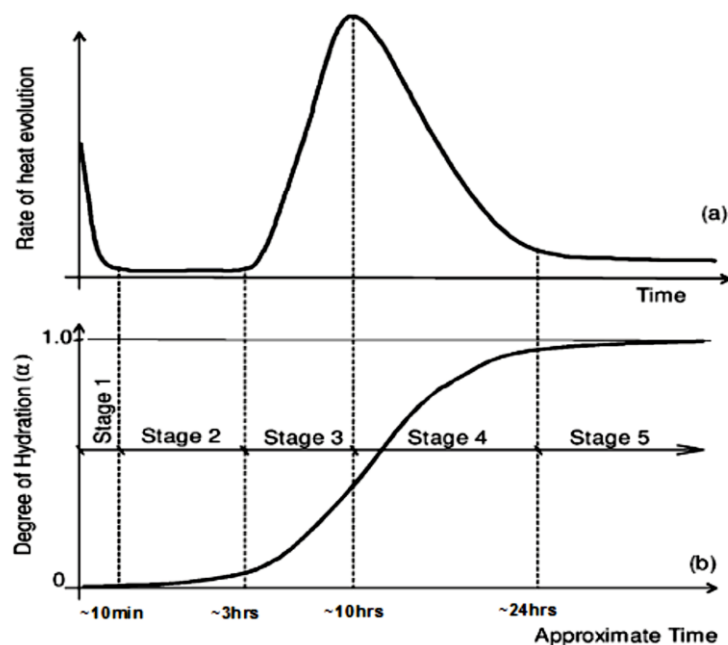
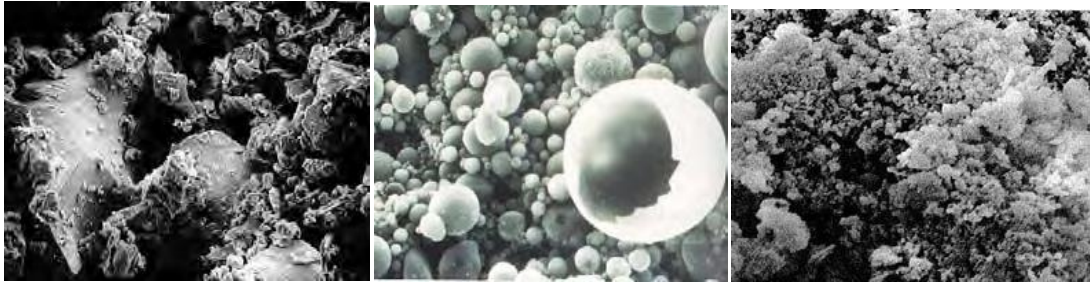


Figura 1.2: Shpërndarje e çlirimit të nxehtësisë (a) dhe shkalla e hidratimit (b) e materialeve çimentuese (Byfors, 1980)

1.2 Materialet çimentuese suplementare

Materialet çimentuese suplementare (SCM) janë sipas prodhimit (skorje, hi dhe pluhur gëlqeror) të përdorshme si zëvendësuese të çimentos Portland (PC) që marrin pjesë në reaksionin e hidratimit dhe duke marrë një kontribut të konsiderueshëm tek hidratimi dhe mikrostruktura e materialeve çimentuese. SCM-të mund të dallohen midis tyre prej vetive kimike dhe fizike, shiko Figurën 1.3 dhe 1.4 si dhe Tabelën 1.2



(a)

(b)

(c)

Figura 1.4: Morfologjia e skorjes (a) (2100X), (b) hiri (1000X) dhe (c) pluhur gëlqereje (5000) (Kosmatka, 2002)

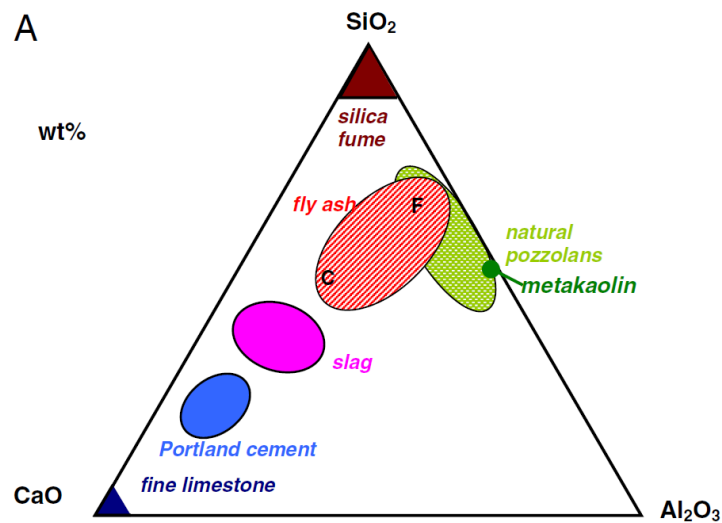


Figura 1.3: Diagrama fazore e cimentos Portland dhe SCM (Scrivener, 2010)

Tabela 1.2: Klasifikimi, kompozimet, densiteti dhe karakteristikat e pjesëzave të skorjeve, hirit dhe pluhurit gëlqeror (Kocaba, 2007, Mehta dhe Monterio, 2006)

Materialet	Skorje nga furrat	Hi	Pluhur silici
Origjina	Prodhim hekuri	Qymyr guri i djegur në TEC-et	Lidhje hekur-silic dhe prodhimi i silicit
Klasifikimi sipas reaksionit	Çimentues dhe pozolanik	Pozolanik	Pozolanik me aktivitet të lartë
Kompazimi	Silic, kalçium, magnez, alumin	Silic, alumin, kalçium dhe ferrit	Silic në formë jo kristaline
Densiteti	2.6 g/cm ³	2.10 – 2.78 g/cm ³	2.2 g/cm ³
Karakteristikat e pjesëzave	Pjesëza më të vogla se 45µm	Sfera solide me diametër më të vogël se 20 µm (10-15% e pjesëzave janë më të mëdha se 45µm)	Pluhur i imët me sfera dolide që kanë diametër afërsisht 0.1µm

Në përgjithësi, SCM-të konsistojnë në qelqe amorfe të cilan kanë një përqindje të lartë të SiO_2 shpesh edhe Al_2O_3 , dhe një përqindje të vogël të CaO në krahasim me çimenton Portland (Kocaba, 2009, Lothenbach, 2010, Richardson dhe Groves, 1997). Qelqi prej skorjeve të furrave konsiston në monosilikate të tipit “Q” si tek klinkeri i çimentos Portland (Fraaji, 1989). SCM-të mund të gjenden në mënyrë artificiale ose natyrale: artificialet janë materiale si hiri dhe pluhuri i silicit dhe natyrale janë argjilat si dhe materialet vullkanike (A.C.I. 2004).

Neuwald (2005) sugjeron një përcaktim për SCM-të duke u bazuar tek reaksionet që ato i nënshtrihen: materiale hidraulike reagojnë në mënyrë direkte me ujin duke formuar komponime çimentuese, kurse materialet pozolanike reagojnë me hidroksidin e kalçiumit (CH) në prezencë të lagështirës duke formuar komponime që zotërojnë veti çimentuese, shiko Figurën 2.4. Duke u bazuar tek Kocaba (2009) skorjet mund të konsiderohen si materiale hidraulike më shumë se sa si pozolanike për shkak se raporti i saj C/S është më i lartë se materialet pozolanike, shiko Figurën. 1.5. Duke u bazuar tek ACI “ Terminologjia e Betonit dhe Çimentos” SCM-të mund të përcaktohen si:

“Materialet inorganike si hiri, pluhur scilici, metakaolina ose skorjet e marra nga furrat që reagojnë në mënyrë pozolanike ose hodraulike. (A.C.I. 2004)”

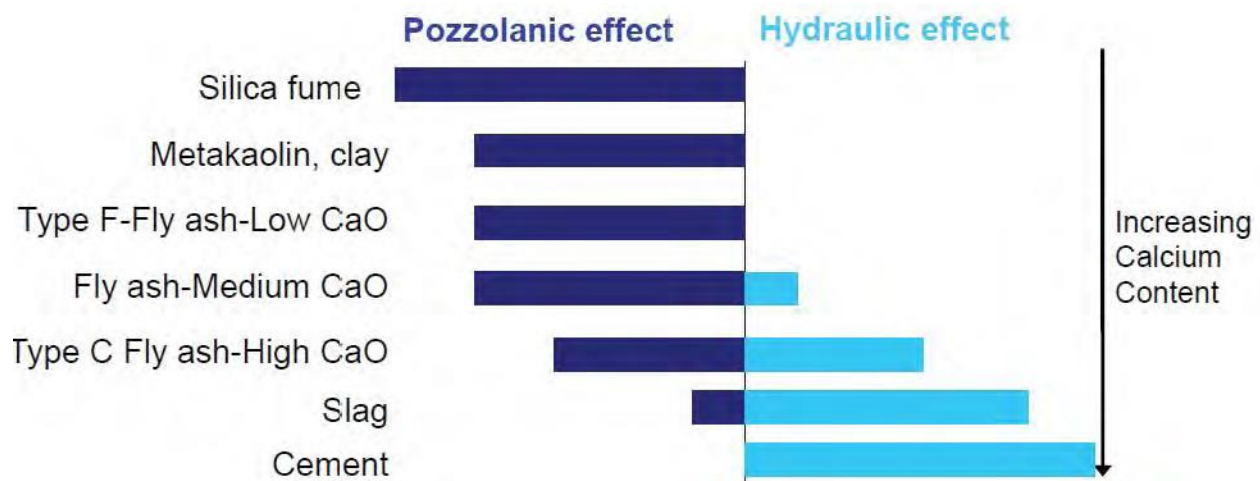


Figura 1.5. Efektet pozolanike dhe hidraulike dhe përmbajtja e kalçiumit sipas (Scrivener, 2010)

Studimet e kryera arrijnë në përfundimin se reaksioni i SCM-ve aktivizohet nga jonet hidroksil të ndodhura në pore gjatë hidratimit të çimentos Portland (Cook, 1986, Takemoto dhe Uchikawa, 1980, Roy dhe Idorn, 1982). Kur aktivizohet reaksioni, skorjet e furrave treten ndërsa hiri dekompozohet si pasojë e prishjes së strukturës silikate (grupet Si dhe OH). Si rezultat i dekompozimit të hirit, jonet (SiO_4^{4-} dhe H_2O^{2+}) absorbojnë Ca^{2+} nga hidratimi i çimentos Portland. Skorjet duhen të aktivizohen, kurse hiri ka nevojë për gëlqere (pozolanike). Aktivizimi i skorjeve ndodh në nivele të ulëta pH (p.sh. më pak se 12), kurse hiri ka nevojë për nivel pH më të madh se sa 13 (Fraaij, 1989, Taylor, 1997). Alkaliniteti formohet që në ditët e para, gjatë kësaj kohe reaksioni i SCM-së mund të neglizhohet. Reaksioni i silicit prej SCM-së me CH e çimentos (i njohur si reaksioni sekondar) jepet sipas Ekuacionit 1.5:



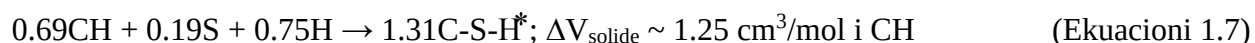
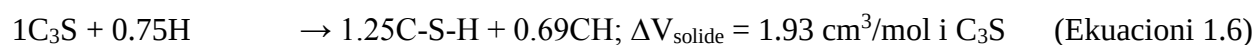
Përgjatë reaksionit të dytë, SiO_2 nga SCM-ja reagon me CH duke formuar fazë shtesë C-S-H. Konsumimi i CH vërehet tek çimento me hi ose me pluhur silici; për përzjerjet me skorje është më pak i qartë (Kocaba, 2009, Lothenbach, 2010). Faza shtesë e C-S-H është në mënyrë të konsideueshme e ndryshme nga faza C-S-H tek çimento Portland; është propozuar një strukturë e ngjashme me atë të tobermoritit (Lothenbach, 2010, Richardson, 2008). Faza C-S-H e formuar tek SCM-të ka një raport më të ulët të C/S (më të ulët se 1.2) duke u krahasuar me atë të çimentos Portland (Kocaba, 2007b). Krijimi i C-S-H me përqindje të ulët C/S lejon të kemi rritje të sasisë së aluminut. Studimet e Richardson dhe Groves (1997) duke përdorur spektroskopinë NMR dhe TEM gjetën alumin në zinxhirët lidhës të silikateve (Richardson, 2008). Zhdukja e fazës së monosulateve është paraqitur gjithashtu në literaturë (Lothenbach, 2010). Në vazhdim, diferencat në karakteristikat difuzuese të C_3A dhe C-S-H janë të dukshme gjatë reaksionit të SCM-së; C_3A formohet jashtë SCM-së kurse fazat C-S-H gjenden në sipërfaqe të SCM-së. Ky mekanizëm është quajtur difuzion i kontrolluar shpërndarës dhe përshkruhet nga disa autorë (Cook, 1986, Taylor, 1997, Roy dhe Idorn, 1982). Richardson dhe Groves (1997) raportuan që në një shkallë të ulët të reaksionit të SCM-së mund të vihet re produkti “i brendshëm” dhe “i jashtëm” i C-S-H ndërmjet klinkerit dhe granulave të SCM-së. Gjithsesi më pas, përreth pjesëzave të SCM-së është e mundur të shikohen nivele të ndryshme rrathësh gri për shkak të një niveli të lartë ndërfazash (p.sh. alumin) (Kocaba, 2009, Richardson dhe Groves, 1997). Studimet nxorën një përfundim që aty ka një ndërlidhje të hidratimit të klinkerit dhe SCM-së, i cili mund të influençojë në matjet e shkallëve të reaksionit të këtyre dy komponentëve në mënyrë të ndarë nga njëri-tjetri.

Një ndryshim në vëllim të produktit nga shtimi i SCM-së është gjithashtu raportuar në literaturë dhe që i cili mund të ketë një impakt në vetitë mekanike dhe qëndrueshmërinë e materialit. Duke marrë në konsideratë densitetet e këtyre elementëve (shiko Tabelën 1.3) është e mundur të përcaktohet ndryshimi në vëllim i përmbatjes solide për shkak të reaksionit të SCM-së (Ekuacini 1.6 dhe 1.7)

Tabela 1.3: Densitetet e reaktantëve dhe produkteve nga reaksioni i SCM-së (Lea, 2004)

Produktet nga reaksioni SCM-së	C_3S	C-S-H*	CH	S
Densiteti	3.17 g/cm ³	1.90 g/cm ³	2.23 g/cm ³	2.20 g/cm ³

*densiteti i produktit të C-S-H është marrë prej llogaritjeve të vëllimit molar



Një vëllim solid ekstra (C-S-H) prej rreth 1.25 cm³/mol është vlerësuar prej reaksionit të SCM-së (Ekuacioni 1.7). Rritja e vëllimit solid të C-S-H sjell zvogëlimin në vëllim të poreve kapilare ku si pasojë sjell rritjen në vëllim të poreve në trajtë xheli. Studimet e kryera gjatë zhvillimit të

mikrostrukturës kur përdorim SCM kanë dalë në përfundime që kemi një zvogëlim të kufijve të madhësive të poreve (Diamond, 1999, Martys dhe Ferraris, 1997, Zhang, 1998).

Përveç përmirësimit të madhësisë së poreve, vëllimi i okupuar prej CH, që tashmë është konsumuar, është mbushur me C-S-H. Ulja e përqindjes së CH ka si pasojë rritjen e vetive mekanike të materialeve me bazë çimentoje (Hooton, 1986, Mehta dhe Monteiro, 2006, Stefanovic, 2007). Një përqindje e lartë prej portlanditi në pastat e çimentos sjell si pasojë një joqëndrueshmëri të betonit kur ekspozohet ndaj tretësirave acide gjithashtu edhe ndaj temperaturave të larta. Hooton (1986) dhe Mehta (1981) gjithashtu nxorrën konkluzionin se reduktimi i sasisë së CH përmirëson rezistencën ndaj sulfateve dhe Cl^- (joneve të klorit) të pastave të ngurtësuar.

Efekti mbushës është gjithashtu një faktor kontribues i SCM-ve (Gutteridge dhe Dalziel, 1990, Lange, 1997). Gutteridge dhe Parrot (1976) gjetën që materialet inerte të përziera me çimento kanë një efekt të rëndësishëm në reaksionet e tyre. Në ditët e para kur nuk kemi reaksion të SCM-ve, efektet kinetike të hidratimit dominohen prej efekteve të mbushësave. Janë sugjeruar dy mekanizma kryesorë për efektin e mbushësave: 1) Pjesëzat e SCM-ve që mbushin boshllëkun ndërmjet granulave të çimentos kanë si rezultat imobilizimin e ujit; dhe 2) SCM-të sillen si “farë” për rritjen e C-S-H e cila sjell rritjen e vëllimit solid dhe uljen e poreve (Gutteridge dhe Dalziel, 1990, Gutteridge dhe Parrott, 1976).

Siç u diskutua më sipër, një përqindje e lartë poroziteti në pasta e hidratuara të SCM-ve në moshë të re është e pritëshme kur kemi një shkallë të ulët të reaksionit. Kjo është më shumë e dukshme për pastat kur ka një përqindje të lartë të zëvendësimit të çimentos. Studimet e kryera për SCM-të kanë treguar që zakonisht ka një reduktim në nxehtësinë e çliruar gjatë hidratimit në materialet çimentuese (Mehta, 1986, Taylor, 1997).

Vonesa në reaksionin e hidratimit janë të lidhura gjithashtu me tipin dhe sasinë e përziersësit. Hiri fluturues duket të ketë një impakt më të lartë në vonesën e hidratimit krahasuar me skorjet (Stefanovic, 2007). Kërkimet e Stefanovic-it (2007) japin një shembull të shkallës së reagimit të hirit, përqëndrimi i CH është përdorur si një parametër për progresin e reaksionit të hidratimit, shiko Figurën 1.6. Siç mund të shikohet, duhen rreth shtatë ditë (faza VI dhe VII) që të fillojë reagimi hirit. E kundërta e kësaj, nga studimet shikohet që pastat me pluhur silici nuk e kanë këtë vonesë për hidratimin krahasuar me materialet me Portland, kjo mund të vij si rezultat i sipërfaqes së madhe të pjesëzave të pluhurit të silicit, shiko shembullin (Mehta dhe Gjorv, 1982, Radjy 1986, Sellenvold dhe F.F. 1983). Konditat e stazhionimit kanë gjithashtu një impakt në shkallën e reaksionit (Geiker, 1999, Taylor 1997, Zhang, 2007). Në temperatura më të ulëta se 15°C reaksionet janë më të ulëta; në temperatura (prej 30°C) vihet re e kundërta (Zhang, 2007). Perioda efektive për kontributin në fortësi gjithashtu ndikohet prej vonesës në procesin e hidratimit të skorjes dhe hirit, shiko Figurën 1.7 (Mehta, 1986).

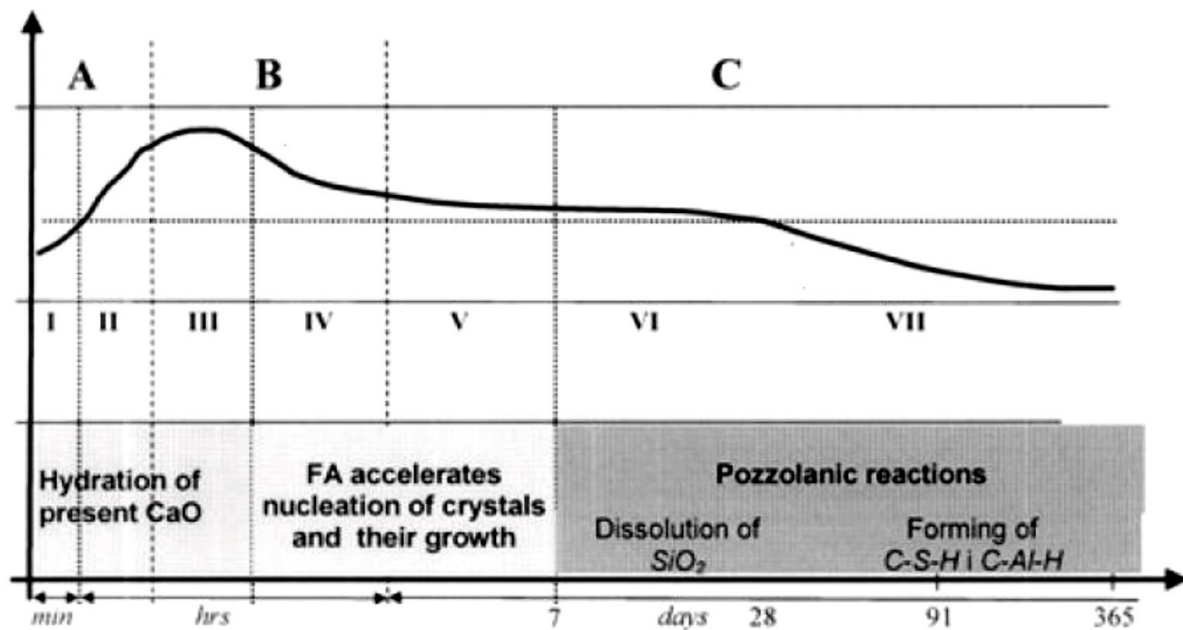


Fig.

Figura 1.6: Hidratimi i çimentos Portland me shtues hiri (FA) (Stefanovic, 2007)

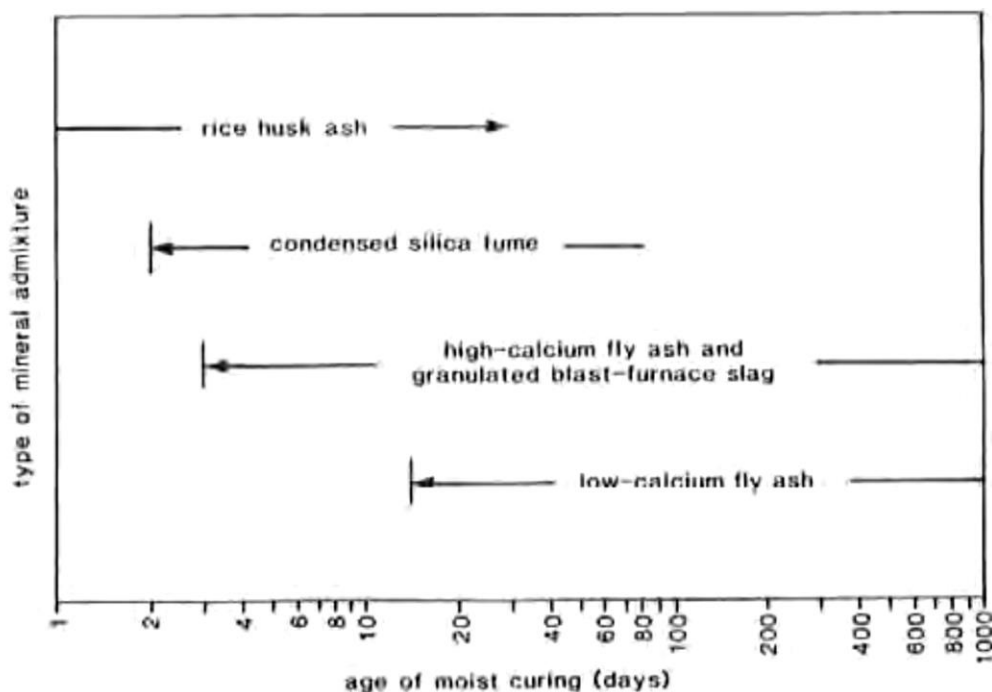


Figura 1.7: Kontributi i moshës në fortësinë prej disa shtesave minerale (Mehta, 1986)

Në terma qëndrueshmërie, është raportuar një përfitim i madh duke përdorur SCM në ndërtimet inxhinierike (Hooton, 1986, Malhotra, 1993, Mehta dhe Gjorv, 1982). Zëvendësimi i çimentos me SCM duket që është zgjidhje e mudnëshme për industrinë e çimentos për të minimizuar emetimin e dioksidit të karbonit (CO_2), kursimin e energjisë si dhe redukton nxjerrjen e lëndës së parë. Në Tabelën 1.4 jepen në përqindjet përfitimet që merren duke përdorur skorjet dhe hirin, të dhënat janë marrë nga “Shoqata e Skorjeve dhe Çimentos” (SCA) dhe jep krahasimin e sistemeve

vetëm me çimento Portland dhe sistemeve me shtesa skorjesh ose hiri (SCA, 2003). Përqindja e shtesave të çimentos varjon duke u bazuar në aplikimin që do bëhet dhe mund të ndryshojë vetitë përfundimtare të materialit, shiko Tabelën 1.5.

Tabela 1.4: Përfitimet mjedisore, krahasimi ndërmjet shtimit të skorjeve dhe hirit (SCA, 2003)

Përfitimet mjedisore	Skorje (35%)	Skorje (50%)	Hi (20%)
Reduktimi i emetimit të dioksidit të karbonit*	30%	43%	17%
Kursim energjie*	21%	30%	14%
Reduktim në nxjerrjen e lëndëve të para*	5%	7%	3%

*Përqindja e bazuar në sistemet me 100% çimento Portland krahasuar me sistemet e marra

Tabela 1.5: Përqindja që lejohet për SCM nga Shoqëria e Skorjeve dhe Çimentos (SCA,2007)

Aplikimi	Skorje	Hi	Pluhur silici
Beton i zakonshëm	25-50%	10-30%	0-10%
Me preformancë të lartë	35-65%	15-30%	5-15%
Masë	50-80%	25-50%	0-10%
I parapërgatitur	20-50%	10-30%	0-15%

1.2.1 Skorjet e marra nga furnaltat

Skorje të tilla janë produkt i përpunimit të hekurit. Përbëhet kryesisht nga silikate, kalçium, oksid alumini dhe magnez. Një përqindje e lartë e CaO është gjetur në skorjet krahasuar me SCM-të e tjera, gjë e cila i jep materialit një karakteristikë të vecantë nga të gjitha SCM-të. Kocaba (2009) referon që skorjet janë materiale hidraulike “të fshehta”, me disa karakteristika të vogla pozolanike. Në procesin e përpunimit të hekurit skorja e marrë formohet në temperaturat 1350-1550°C. Për të marrë një material me veti çimentuese, skorjen (në gjëndje të shkrirë) e ftohim në mënyrë të shpejtë në temperatura nën 800°C. Ky proces minimizon kristalizimin e materilait. Produkti i përpunuar (i tharë dhe i copëtuar) përmban pjesëza me përmasa më të vogla se 45µm dhe 95% qelq dhe quhet skorje e marrë nga furnaltat ose thjesht skorje (Taylor,1997, Mehta dhe Monteiro, 2006). Desiteti i saktë i skorjeve i matur me piknometër me helium jep vlerën e 2.6g/cm³ (Kocaba, 2007b).

Skorja modifikon kompozimin e hidratuar: C-S-H ka zakonisht një raport Ca/Si rreth 1.2 dhe Al/Ca afersisht 0.19 (Kocaba, 2009). Është vërejtur gjithashtu se skorja favorizon hidratimin e fazës ferrite (Kocaba, 2009). Përmbledhja e llogaritjeve të fazave e kryer nga Lothenbach (2010) tregojnë rezultate të krahasueshme për pastat e çimentos të përziera me skorje, hi dhe pluhur silici: reduktim portlanditi, formimi i C-S-H me raport të ulët C/S dhe konsum monokarbonati, shiko Figurën 1.8. Gjithësesi, avantazhi i njohjes së vetive termodinamike të C-S-H me raport të

ulët C/S, për më tepër jo stabiliteti i fazës mund të na japi informacion të gabuar të materialit të zgjedhur. Është e rëndësishme të theksohet që modeli termodinamik duhet të shoqërohet me të dhënat eksperimentale. Kocaba (2009) raportoi që nuk ka rënie të CH tek pastat me skorje edhe pas një viti stazhionimi.

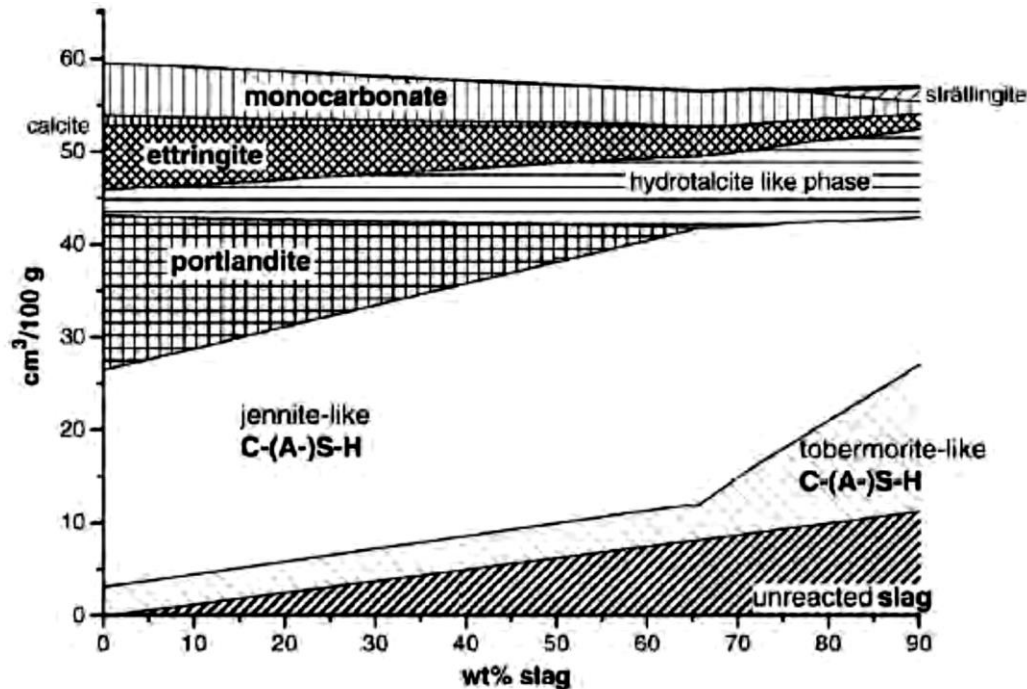
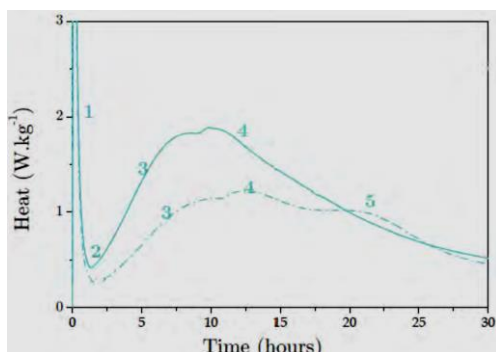


Figura 1.8: Modelimi i fazave në pastat me skorje pas hidratimit (Lothornbach, 2010)

Studimet duke përdorur mikroskopinë elektronike me transmetim (TEM) tregojnë që me një rritje të vogël limit të skorjes në përzierje, mikrostruktura e pjesës së jashtme të produktit bëhet më pak fibroze dhe më shumë si peta. Është sugjeruar që ajo zvogëlon lidhjen dhe vëllimin e sistemit të poreve (Taylor, 1997). Kocaba (2007) dhe Roy me Idorn (1982) treguan një çlirim të ulët dhe të lartë të nxehtësisë në temperatura normale për çimenton me skorje, e cila sjell si pasojë një porozitet të lartë dhe mund të rrezikojë fortësinë në shtypje të sistemit me skorje në kohë të hershme (24 h), shiko Figurën 1.9.



1. Tretja e materialeve dhe formimi i etringitit
2. Faza e induksionit, rritja e përqendrimit të kalçiumit
3. Formimi i shpejtë i CH dhe C-S-H
4. Riformatimi i etringitit
5. Formimi i monosulfatit

Figura. 1.9. Çlirimi i nxehtësisë për pastat e çimentos me 40% skorje (Kocaba, 2007b)

Gjithashtu procesi i tretjes influencohet nga shtimi i skorjeve (ndryshimi dhe forma e piqueve), shiko Figurën. 1.9. Roy dhe Idorn (1982) vunë re më pak tkurrje nga ana kimike në kohët e hershme për pasta me 50% skorje në përbërje të kuruar në temperaturë ambjenti e cila sjell si pasojë një shkallë më të ulët të ragimit të skorjes (Figurën. 1.10)

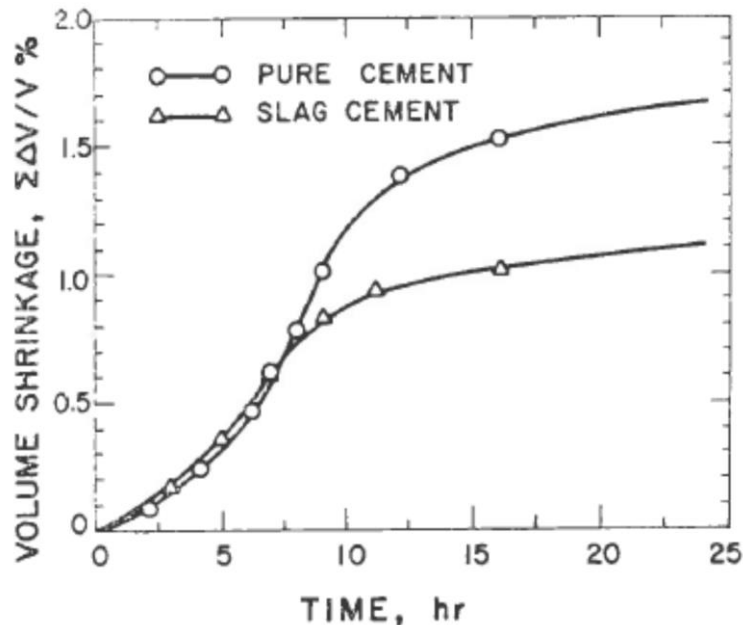


Figura 1.10: Tkurra nga ana kimike e pastës së çimentos me 50% skorje e kuruar në temperaturë ambjenti (Roy dhe Idorn, 1982)

1.2.2 Hiri fluturues HW

Hiri është një produkt pozolanik i prodhuar nga djegia e pluhurit të qymyrit nëpër TEC-e, një përbërës amorf i qymyrit të djegur formohet përgjatë ftohjes së shpejtë. Forma solide e hirit është në trajtë sferash të lëmuara me diametër nga 1 deri në 100μm. Densiteti i hirit është afërsisht në zonën prej 2.10 deri në 2.78 g/cm³. Densiteti i hirit është shumë i vështirë për tu përcaktuar për shkak të prezencës së zgavrave sferike dhe aspektit sfungjeror (Heardlt, 2008, Taylor, 1997).

Kompozimi kimik i hirit është zakonisht qelq me përmbajtje silikatesh, alumini dhe ferriti. Përqindja e CaO të hiri mund të varrojë: më pak se 15% e CaO (Qymyr bituminoz) dhe 15 deri në 40% të CaO (linjit). ASTM C618-08a (2008) (Shoqëria Amerikane e Materialeve dhe Testimit) ka klasifikuar hirin për nga përmbajtja e CaO: klasa F e hirit me përmbajtje të ulët të CaO dhe klasa C e hirit me përmbajtje të lartë të CaO. Hiri me përmbajtje të lartë të kalçiumit është më shumë reagues sepse përmban më shumë kalçium në trajtë komponimesh kristaline reaktive (Mehta dhe Monteiro 2006). Hiri i klasës F është më me tepri dhe më i përdorshëm, diskutimet e mëtejshme janë bazuar në këtë lloj hiri.

Duke u bazuar në literaturë (Lea, 2004, Taylor, 1997), hiri është afërsisht i ngjashëm me C-S-H e prodhuar nga hidratimi i çimentos Portland. Me gjithë se siç është përshkruar më lartë hiri nuk futet në reaksion në moshën e hershme. Reaksioni i hirit fillon kur pH është në vlera 1.3 dhe duke

u bazuar tek Neville (2002) kjo ndodh pas një jave ose më vonë. Haerd (2008) na sugjeron që pas 28 ditësh shkalla e reaksionit e sistemit me hi është në vlerat 10%. Studimet e Stefanovic (2007), tregojnë që arësyeja e aktivitetit të ulët të hirit shtrihet në dy faktorë: (1) sipërfaqja e shtresës së fazës së qelqit në pjesëzat e hirit është e dendur dhe kimikisht stabël dhe (2) zinxhiri i brendshëm Si-Al janë të vështirë për tu këputur në mënyrë që të lejohet aktiviteti. Lothenbach (2010) raportoij një gabim të madh llogaritjet termodinamike të sistemeve me hi të shkaktuar nga përqindja e lartë e oksidit të aluminit të ndodhur në sistem dhe bashkohet me ngritjen e lartë të aluminit në C-S-H. Modeli i tyre për hirin gjeti destabilizim të portlanditit dhe forminin e C-S-H shtesë, si dhe uljen e raportit Ca/Si. Gjithashtu një ulje të etringitit dhe një rritje të përqindjes së Afm-së për shkak të përmbajtjes së lartë të Al_2O_3 dhe përmbajtjes së ulët të SO_4 .

Studimet kanë treguar që ulja e reaksioneve kimike në betonet me hi, kjo ka si pasojë: që efekti i hirit të shtuar në pastaj e çimentos sjell një rritje në përforcimin e strukturave të betonit (Bijen 1996, Hooton, 1986). Disa disavantazhe u nxorën nga studimet e Stefanovic (2007), fortësia në shtypje e pastave me hi ulet me shtimin e sasisë së hirit. Është shumë e rëndësishme të mbahet mend që efektet e SCM-ve, si p.sh. hiri varet nga tipi dhe sasia e shtuar në përzierje, gjithashtu mosha, konditat e stazhionimit etj. shiko Malhorta, 1993.

1.3 Poret dhe uji në materialet me bazë çimentoje

Reaksioni i ujit me çimenton na çon drejt krijimit të materilit çimentues poroz. Një pjesë e ujit është përbërës i produktit të ri solid nga reaksionet kimike të zhvilluara, ndërsa pjesa tjetër e tij është në gjendje të lirë dhe mund të ndryshojë në lidhje me ambjentin ku ekspozohet materiali si dhe ka një influencë të lartë në shkallën e porozitetit të pastës së ngurtësuar (Powers dhe Brownyard, 1947). Në Tabelën 1.6 tregohet diferenca në terminologji të ujit dhe poreve të ndodhura në materialet çimentues të ngurtësuar.

Tabela 1.6: Tipet e ujit dhe poreve në materialet çimentuese (Feldman, 1981, Jennings, 1999, Lea, 2004, Mehta dhe Monteiro, 2006, Mindness, 2002, Powers dhe Brownyard, 1947, Taylor, 1997, McDonald 2010).

Tipi i ujit	Tipi i poreve
Uji i pa avulluar, uji i lidhur kimikisht, uji strukturor	
Uji në trajtë xheli, Uji i avulluar	Poret xhel, hapësira ndërfaqore e C-S-H, nano poret, mikroporet, shtresat e jashtëme dhe të brendëshme të xhelit në C-S-H
Uji i absorbuar fizikisht, uji në trajtë xheli, një pjesë e avulluar e ujit	
Uji i ndodhur në kapilare, uji në gjendje të lirë, një pjesë e avulluar e ujit, uji i avulluar	Poret kapilare, kavitete e kapilarëve, mezoporet
	Boshllëqe ajri, ajër i zënë në kurth

1.3.1 Poret në materialet me bazë çimentoje

Poret janë hapësira, të zbrazëta ose të mbushura me ujë (tretësirë), në materialet çimentuese të ngurtësuara (Westermarck, 2000). Tipe të ndryshme poresh mund të shikohen në një material solid poroz, siç tregohet në Tabelën 1.7 dhe Figurën 1.11.

Tabela 1.7: Klasifikimi i poreve në materialet me bazë çimentoje

Emërtimi i poreve	Karakteristikat	Të ilustruara
Poret e hapura	Komunikojnë me sipërfaqen	Fig.2.11 (a)
Poret në trajtë shisheje	Hyrja më e vogël se madhësia e pores (Nielsen, 1970)	Fig. 2.11 (b)
Poret e mbyllura	Nuk ka komunikim me sipërfaqen	Fig. 2.11 (c)
Poret me fund e krye të hapura	Hapësira të zbrazëta ndërmjet grimcave (Westermarck,2000)	Fig. 2.11 (d)

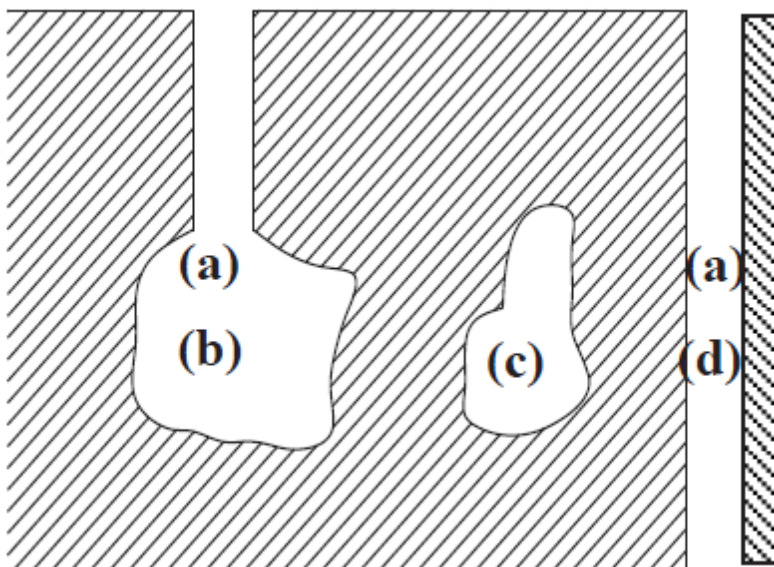


Figura 1.11: Tipet e poreve: (a) poret e hapura; (b) poret në trajtë shisheje; (c) poret e mbyllura; (d) poret fund e krye të hapura (Westermarck,2000)

Klasifikimi i poreve është shumë i vështirë për shkak të natyrës komplekse dhe ndërlidhjeve të rrjetit të poreve në pastat prej çimentoje. Një përhapje tipike e madhësive të poreve për një material çimentues përfshin një zonë mjaft të gjerë poresh me madhësi të ndryshme, duke filluar nga ata me diametër të rendit cm deri tek ato nm. Nuk është vendosur ende një klasifikim standart për madhësitë e poreve për materialet çimentuese, kështu që është e mundur që të hasim diferenca në terminologji dhe në gamë të madhësive të poreve, shiko Figurën 1.12.

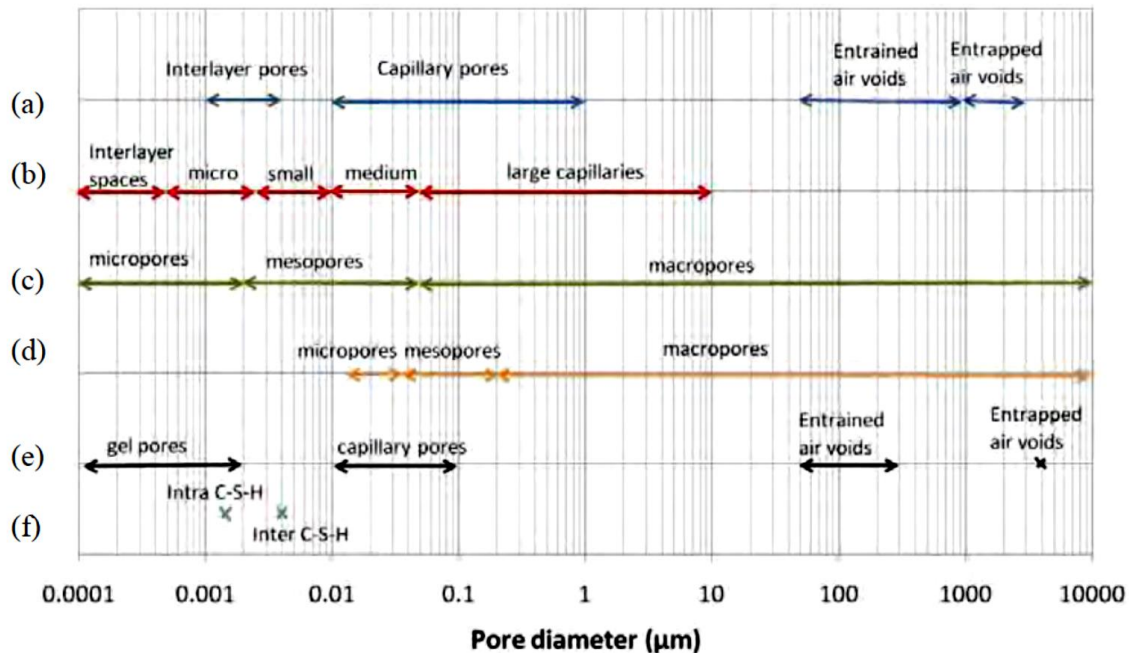


Figura 1.12: Gama dhe terminologjia e poreve nga: (a) Powers dhe Brownyard; (b) Mindness 2002; (c) IUPAC 1998; (d) Mindness 2002; (e) Mehta dhe Monteiro 2006; (f) McDonald 2010

Në këtë punim, poret në trajtë xheli dhe kapilaresh ndahen në: (McDonald,2010, Mindness,2002)

- Pore në trajtë xheli $\leq 0.004 \mu\text{m}$
- Kapilarë të vegjël $0.004 - 0.010 \mu\text{m}$
- Kapilarë mesatarë $0.010 - 0.050 \mu\text{m}$
- Kapilarë të mëdhenj $0.050 - 10 \mu\text{m}$

1.3.1.1 Poret në trajtë xheli, hapësirat ndërfaqore të C-S-H, mikroporet, nanoporet

Hapësira ndërfaqore tek C-S-H, poret në trajtë xheli ose mikroporet mund të përcaktohen si: poroziteti në trajtë xheli në pjesën e brendëshme të C-S-H (Mindness,2002).

Duke u bazuar tek Powers (1975) diametri i poreve në trajtë xheli është afërsisht nga 0.002 deri në $0.004 \mu\text{m}$. Feldman dhe Sereda (1968) sugjeruan që gjerësia e këtyre poreve mund të variojë nga 0.0005 deri në $0.0025 \mu\text{m}$. Kurse McDonald në punimet e tij ka dalë në konkluzionin se madhësia e poreve në trajtë xheli nën shtresën C-S-H është $0.004 \mu\text{m}$ kurse mbi shtresën C-S-H $0.0015 \mu\text{m}$.

Poret në trajtë xheli zënë 26 deri në 28% të porozitetit të pastës dhe është konstatuar se ato kanë një impakt të ulët ose s'kanë impakt në fortësi dhe në depërtueshmëri (Powers dhe Brownyard,1947). Older dhe Robler (1985) kanë nxjerrë përfundimin se poret me madhësi deri në $0.010 \mu\text{m}$ kanë një impakt të neglizhueshëm në fortësinë e pastës. Gjithsesi, poret e këtij tipi mund të influençojnë në tkurrje dhe në shkarje (Mehta dhe Monteiro,2006, Mindness,2007).

1.3.1.2 Poret kapilare, makroporet dhe mezoporet

Poret kapilare, makroporet dhe mezoporet janë hapësira boshe të krijuara gjatë hidratimit të produktit (Mehta dhe Monteiro, 2006). Termi “poret kapilare” është përdorur për të përcaktuar këto tipe poresh. Termi *Capilla*, vjen nga latinishtja dhe do të thotë fije floku, është përdorur për pore të madhësive të vogla në të cilat mund të futet vetëm një fije e tillë (Nga fjalori,2010). Mindness (2002) ndau poret kapilare në kapilarë të mëdhenj të rendit 0.050 deri në 10 μm , të mesëm të rendit 0.010 deri në 0.050 μm dhe të vegjël të rendit 0.0025 deri në 0.010 μm . Poret quhen kapilare në qoftë se ka vetitë e kapilaritetit (difuzioni jonik).

Studimet e kryera nga Pores dhe Brownyard (1947) tregojnë që poret kapilare nuk fillojnë të mbushen poshtë shtypjes 0.45 p_s (shtypja e saturimit). Studimet tregojnë që këto lloj poresh ndikojnë drejt për së drejti në fortësi dhe qëndrueshmëri (Hooton,2010, Nilson,2002).

1.3.1.3 Boshllëqet e ajrit

Duke u bazuar tek Mehta dhe Monteiro (2006), boshllëqet e ajrit kanë në përgjithësi formë sferike dhe ndahen në entrained (boshllëqe ajri të krijuara gjatë përzierjes që kanë madhësi nga 50 deri në 200 μm) dhe “të zëna në kurth” (me madhësi afërsisht 3 mm). Llojet e para të boshllëqeve të ajrit janë të krijuara gjatë përzierjes dhe derdhjes së pastës në trajtë të lëngshme. Kurse lojet e dyta (të zëna në kurth) krijohen gjatë shtimit të përbërësve kimik tek përzierja e çimentos (Mehta dhe Monteiro,2006). Është vërtetuar që boshllëqet e ajrit të tipit të parë ndikojnë në rritjen e rezistencës së çimentos ndaj ngricave (Powers,1975).

1.3.2 Uji në materilet me bazë çimentoje

Uji, një element thelbësor për nisjen e reaksionit të çimentos dhe të SCM-ve, shtohet gjatë procesit të përzierjes në mikser ku në të ndodhen fillimisht çimentoja, llaci ose betoni. Gjëndja e poreve nga uji varen kryesisht nga jonet e tretësirave. Në këtë punim është përdorur termi “avullimi” i ujit për mostrat e futura në furrë nën temperaturën 40/50 - 105°C. Ndërkohë që kemi edhe një pjesë uji “të pa avulluar”, kjo shikohet kur futet mostra në temperatura 105 – 1050 °C.

1.3.2.1 Uji i pa avulluar

Uji i pa avulluar është një pjesë përbërëse, prej materiali solid, e pastës së çimentos (Powers dhe Brownyard,1947). Kjo pjesë uji mund të largohet duke e ekspozuar kampionin në lagështira relativisht të ulëta ose në temperatura të larta. Disa autorë (Jensen dhe Hansen, 1999, Powers dhe Brownyard, 1947), kanë sugjeruar që pjesa e ujit të pa avulluar mund të jetë ajo humbje në masë e materialit të tharë në furra midis temperaturave 105 deri në 1050 °C. Modeli i Power (1960) përcakton që raporti i ujit të pa avulluar me çimenton e hyrë në reaksion, për pastën tërësisht të hidratuar është ekuivalent me vlerën 0.23.

1.3.2.2 Uji në trajtë xheli

Powers dhe Browyard (1947) përcaktuan me termin uji në trajtë xheli, ujin e ndodhur në poret e C-S-H në trajtë xheli. Uji në trajtë xheli mund të ndahet në: ujë i absorbuar dhe nënshtresor (Mehta dhe Monteiro, 2006). Mehta dhe Monteiro (2006) sugjerojnë që uji në trajtë xheli i absorbuar mund të largohet kur pasta e çimentos e hidratuar të thahet në lagështi relative (RH) në vlera rreth 30% kurse për nënshtresorët nën vlerën 11% RH.

Duke u bazuar tek Powers dhe Browyard (1947) pesha e ujit në trajtë xheli në pasta e saturuara është në vlera 4Vm, ku Vm është vëllimi molar (e matur nga BET - Brunauer–Emmett–Teller). Në modelin e Powers uji në trajtë xheli në raport me çimenton e hyrë në reaksion është në vlera 0.19. Na është sugjeruar gjithashtu që uji në trajtë xheli nuk influencon në fortësinë e pastës së çimentos dhe largimi i tij mund të shkaktojë plasaritje dhe tkurrje gjatë tharjes (Kurtis, 2007, Mehta dhe Monteiro, 2006).

1.3.2.3 Uji në kapilare dhe uji në gjendje të lirë

Uji në kapilare dhe uji në trajtë xheli futen në grupin e ujit të “avullueshëm”, i cili mund të hiqet prej materialeve me bazë çimentoje nëpërmjet furrave në temperatura deri në 105 °C (Powers, 1960). Të shumta janë metodat e përdorura dhe të paraqitura nëpër literatura të ndryshme për të larguar ujin “e avullueshëm” si për shembull: “D-drying”, “P-drying”, shkëmbimi i tretësirave (Thomas dhe Jennings, 2008)

Uji i avullueshëm gjithashtu mund të përfaqësohet prej ujit të ndodhur në pastë si funksion i presionit relativ të avullit, shiko Figurën 1.13.

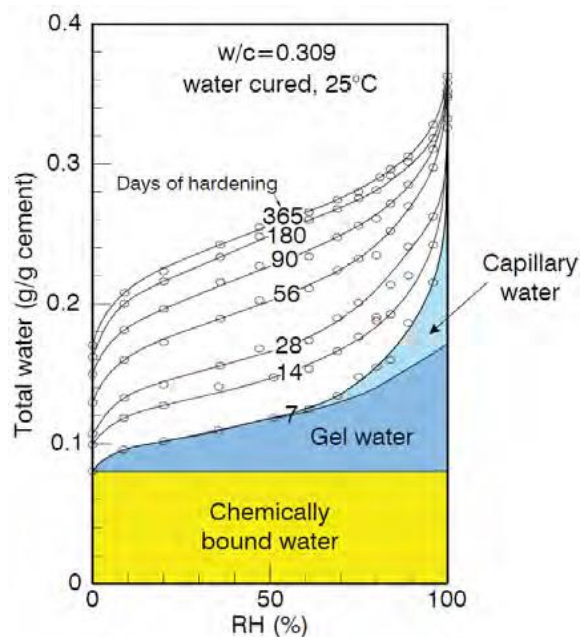


Figura 1.13: Ndarja e ujit në trajtë xheli dhe kapilar sipas ((Jensen,2010) dhe (Powers dhe Browyard, 1947))

Duke u bazuar tek Powers dhe Brownyard (1947), uji kapilar gjëndet tek poret e mëdha prej forcave kapilare dhe mund të paraqitet prej isothermave të çlirimit në lagështi relative nga 40-100% shiko Figurën 1.13. Mehta dhe Monteiro sugjerojnë që në temperturat 20°C dhe në kondita saturimi, uji i ndodhur në poret e mëdha të rendit $>0.050\ \mu\text{m}$ është i lëvizshëm ndërsa uji i ndodhur në kapilarë të vegjël mund të konsiderohet si i palëvizshëm.

1.4 Impakti i SCM-ve në strukturën e poreve

Përdorimi i SCM-ve si zëvendësues të çimentos është raportuar që të ketë influencë në përmirësimin e stukturës së poreve. Nga diskutimet mësipërme (Pjesët 1.1 dhe 1.2) është e qartë se do të kemi ndryshime në mikrostrukturë gjatë përdorimit të SCM-ve. Gjatë hulumtimeve nëpër literatura janë vërejtur disa vështirësi për të dhënë një informacion më të detajuar për efektin e SCM-ve kur shtohen në pastën e çimentos. Një sistem edhe më kompleks është vërejtur kur kemi shtuar SCM, si dhe kemi mungesë informacioni në lidhje me formimin e C-S-H “së re” në raporte të ulëta të C/S dhe të disa joneve të inkorporuar si K, Na, Al. Në të dhënat nga literatura, tregohet që sistemet me SCM kanë një kinetik më të ndërlikuar dhe kanë gjithashtu edhe disa kufizime për të parashikuar fazat e tyre, për më tepër shiko (Lothenbach dhe De Weerd, 2011). Këto vështirësi mund të reflektojnë drejt për së drejti në interpretimin e mikrostrukturës së materialeve SCM, kur formohen produktet e reja, për shembull C-S-H (densiteti, ngjyra, forma, orientimi). Për këtë arsye në këtë punim është bërë një parqitje e efekteve të SCM-ve në strukturën e poreve të pastës së hidratuar. Të dhënat e marra nga literatura do të krahasohen me matjet e kryera eksperimentalisht në vazhdim të punimit.

Feldman (1981) raportoj efektin e SCM-ve për pastat me 35% hi dhe 70% skorje me raport ujë/çimento w/c 0.45 dhe të kuruara për 1,3,7,14,28,90,180,360 dhe 540 ditë, duke i analizuar me MIP (Figura 1.14). Autori nuk ka dhënë shumë informacion të detajuar (për metodat e tharjes, madhësisë së granulave të materialeve të përdorura).

Në Figurën 1.14 jepen madhësia prag e poreve dhe vëllimi i poreve nga Feldman gjë e cila është ilustruar edhe në Figurën 1.15. Madhësia e pragut është siguruar prej dy tangenteve në kurbën e ndërftjes së mërkurit në lidhje me madhësinë e poreve (detaje të mëtejshme në pjesën 2.3.2): çimento Portland (o), çimento Portland me 35% hi (□) dhe çimento Portland me 70% skorje (Δ) (Figura 1.14). Madhësia prag e poreve është llogaritur në bazë të ekuacionit të

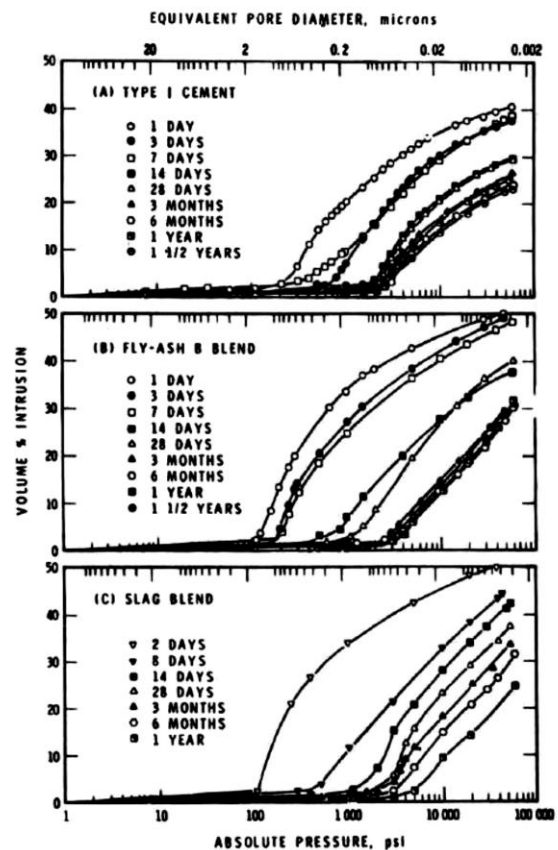


Figura 1.14: Vëllimi i ndërftuar (%) në raport me presionin (psi) të pastës së çimentos me 35% hi dhe 70% skorje, me w/c 0.45 (Feldman,1981)

Washburn, shiko pjesën 2.2.2. Është supozur: këndi i kontaktit 141° dhe presioni i sipërfaqes likuid-trup i ngurtë 485 N/m^2 . Këto vleta janë sugjeruar nga disa autorë (Cook dhe Hover, 1991, Diamond, 1999, Kumar dhe Bhattacharjee, 2003). Përqindja e mërkurit të ndërftuar shumëzuar me densitetin e bulkut të materialit jep porozitetin e materialit. Gjithësesi densiteti i bulkut të materialit nuk jepet. Si rrjedhim, është pranuar që vëllimi i materilit të ndërftuar mund të përfaqësojë porozitetin total edhe pse kjo nuk është e vërtetë.

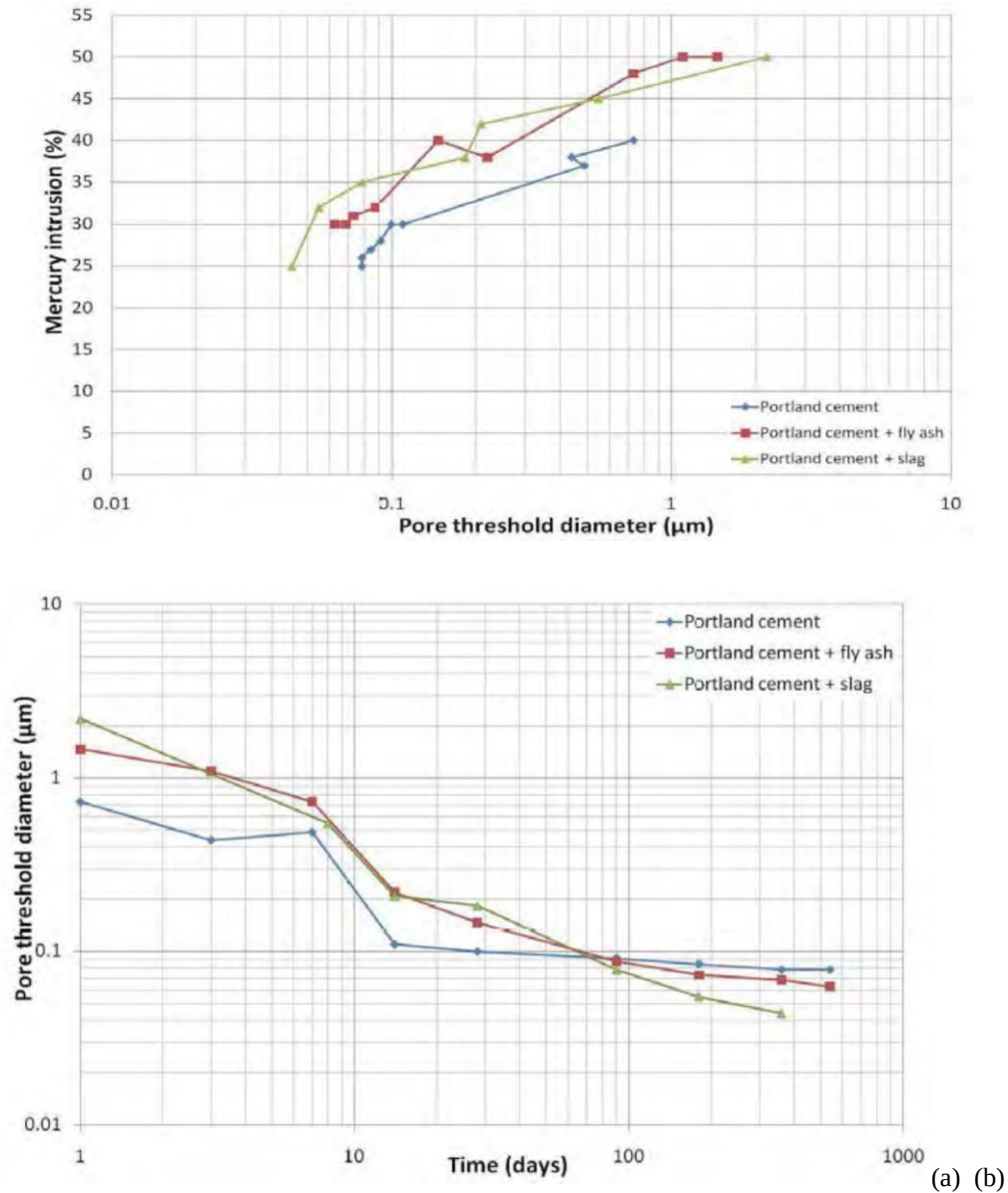


Figura 1.15: (a) diametri i madhsësisë së pragut të poreve (μm) në funksion të kohës (ditë) dhe (b) vëllimi i mërkurit të ndërftuar (%) në funksion të diametrit (μm) për pastën e zgjedhur (të dhënat nga Feldman 1981)

Në Figurën 1.15 (a) shikohet një madhësi prag e ulët për pastat me SCM (skorje dhe hi) pas 28 ditësh duke u krahasuar me pastat vetëm me çimento. Gjithësesi, një përqindje e lartë mërkuri është vërejtur tek pastat me hi në krahasim me pastat vetëm me çimento, shiko Figurën 1.15 (b).

Izotermat e largimit dhe absorbimit për pastat e çimentos me dhe pa skorje (50% dhe 85%), hi (50%) dhe pluhur silikatesh (10%) kuruar për 4 dhe 18 muaj Belie (2010) shiko Figurën 1.16. Raporti ujë/përzjerës varion nga 0.33 deri në 0.50. Për disa përzjerje është përdorur superplastifikues (polycarboxylate). Mostrat janë bluar/thërmuar në madhësi të rendit 0.5 deri në 1mm. Koha e arritjes së ekuilibrit ishte afërsisht dy javë. Përmbajtja e ujit jepet nga pesha e mostrës në gjendje të thatë.

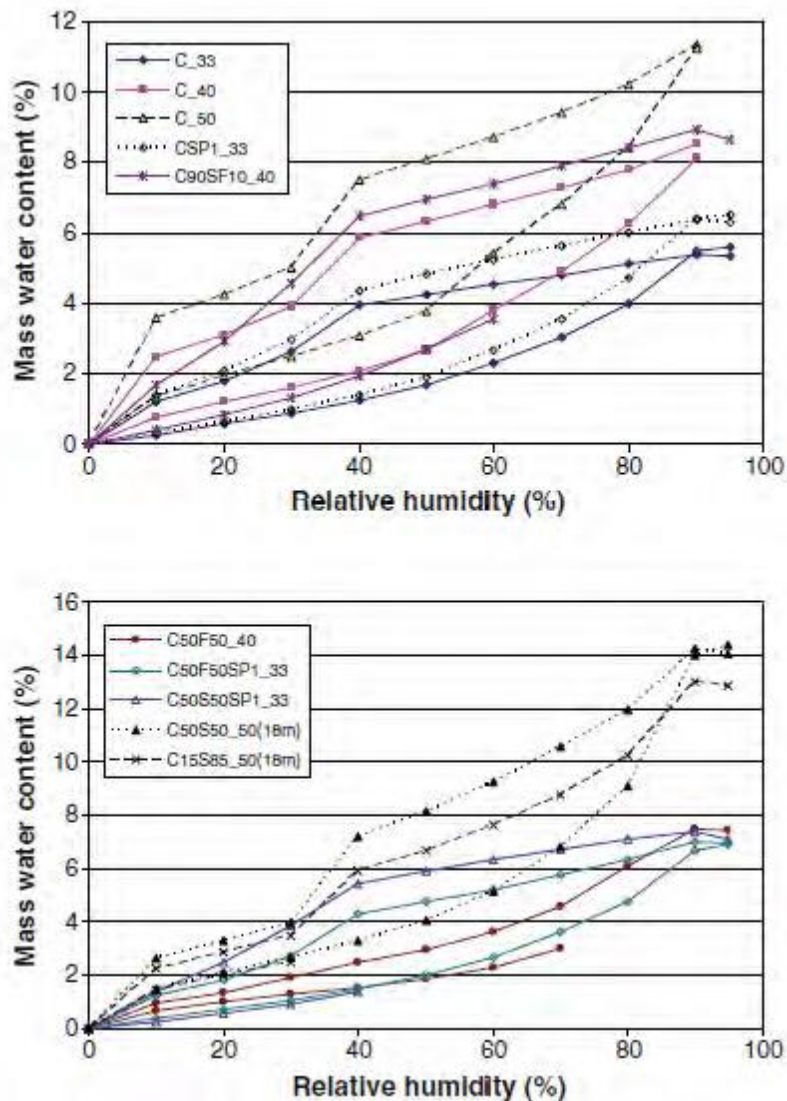


Figura 2.16: Izoterma për (a) pastën me çimento dhe pluhur silici; (b) pasta me skorje dhe hi (Belie,2010).

Prej izotermave është e mundur të vërehet një rënie e vogël në porozitet për pastat me SCM të kuruara për 4 muaj, shiko Fig.2.16.

Tkurrja vetëgjeneruese për betonet me dhe pa skorje me raport ujë/përzjerës 0.45 dhe të kuruara për 28 ditë ilustron në Figurën 1.17 (Darquennes, 2011). Janë përdorur tre tipe çimentosh: CEM I – çimento i thjeshtë; CEM III/A – 42% skorje; CEM III/B – 71% skorje. Siç mund të

vërehet tek Figurën 1.17 (b), për CEM I kemi vlera të ulëta për tkurrjen vetëgjeneruese në 28 ditët e para ku me kohë zero kemi marrë kohën pasi është hedhur pasta në paisjen matëse. Vlera të larta tkurrjeje vetëgjeneruese vërehen tek materialet me skorje gjë që na tregon që materiali është më shumë i rrezikuar nga plasaritjet (Darquennes, 2011, Darquennes, 2009, Jensen dhe Hansen, 1999, Jiang, 2005).

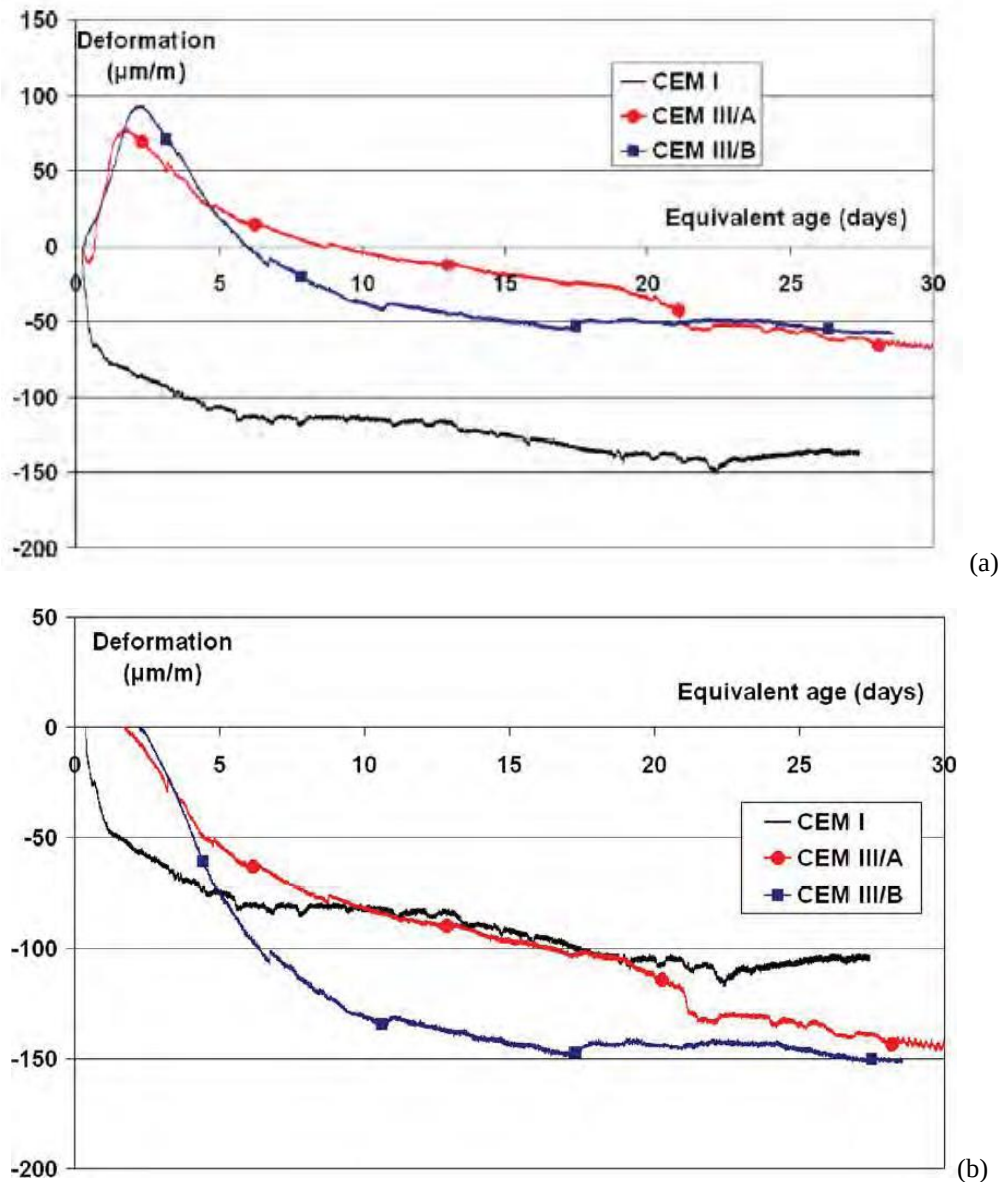


Figura 1.17: Tkrurja vetëgjeneruese për betonin me dhe pa skorje të kuruar për 28 ditë (a) koha zero fillestare; (b) koha zero përfundimtare.

Grafiku i difuzivitetit në lidhje me kohën për pastat me 25%hi ilustrohen në Figurën 1.18 (Bijen, 1996). Detaje të mëtejshme në lidhje me pastën dhe procedurën e testit nuk janë dhënë nga autori. Rënie difuziviteti të gjetura për pastat me hi sjellin si rezultat një stukturë më kompakte dhe më pak poroze, e cila ka një efekt pozitiv ruajtës ndaj korrozionit prej joneve Cl^- . Duke u bazuar tek

Bijen (1996) efekti i SCM-ve në strukturën poroze të pastës reflektohet më shumë tek jonet difuzuese dhe më pak tek depërtueshmëria.

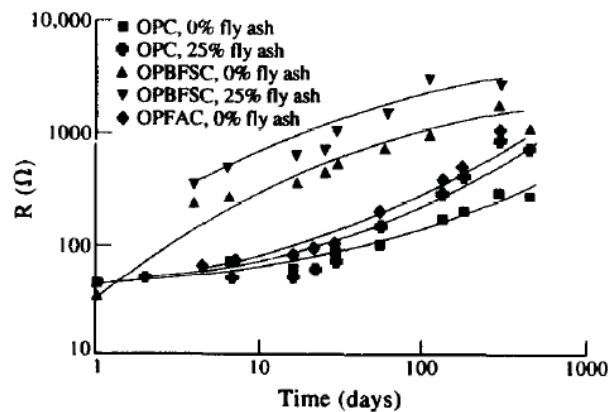


Figura 1.18: Rezistenca elektrike ohmike e betonit me dhe pa hi: OPC = CEM I, OPBFSC = CEM III (Bijen, 1996)

Ekperimentet e kryera nga Marsh dhe Day (1985), me pasta çimento portland me përmbajtje 43% hi dhe të kuruara në temperatura të ndryshme (20, 35, 50, 65 dhe 80°C) të cilat kanë një raport ujë/përzjerës 0.47 të thara në furra në temperaturën 105°C jepen në Figurën 1.19. Poroziteti total lidhet me humbjen e ujit si pasojë e avullimit. Pastat vetëm me çimento tregojnë një rënie në porozitetin total në lidhje me kohën. Kurse, pastat me përzjerje shfaqin një rënie dhe më pas një rritje në porozitet me kalimin e kohës. Autori e shpjegon këtë fakt si pasojë e konvertimit të portlanditit në kalçium silikat poroz gjatë hidratimit (rekasioni pozolanik). Kjo gjë bie në kundërshtim me çka pritet nga pastat me SCM, rritje në vëllim dhe ulje në porozitet, shiko (Atkins 1992, Chen dhe Brouwers, 2007, Fernandez – Altable, 2010).

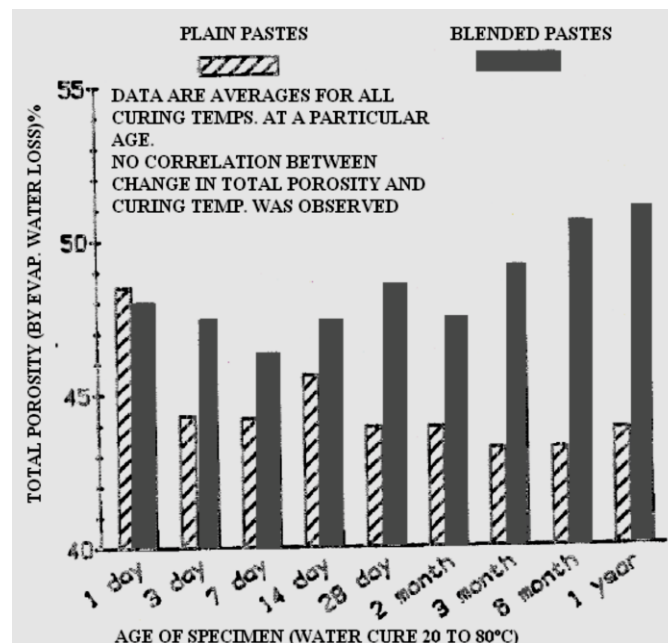
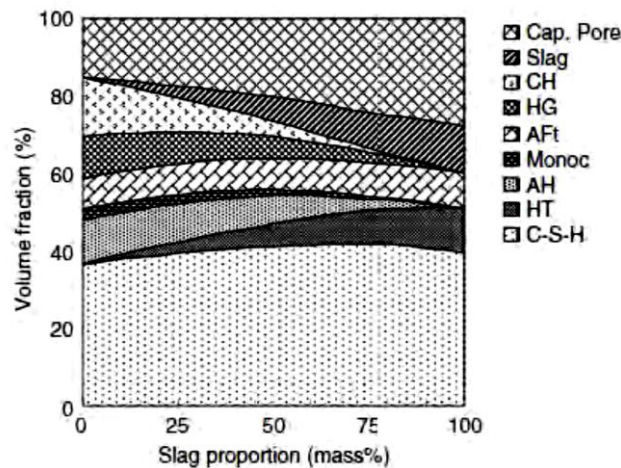


Figura 1.19: Poroziteti total për pastat me çimento dhe me përzjerës (Marsh dhe Day, 1985)

Pritshmëria e hidratimit për pastat e çimentos me dhe pa skorje të kuruara; sistemi me raport u/c = 0.5 dhe 70% skorje është paraqitur nga Chen dhe Brouwers (2007).



Në Figurën 1.20 tregohet që faza C-S-H është faza dominuese dhe ka një rritje të lehtë me shtimin e skorjes. Gjithashtu nga shtimi i skorjes sasia e poreve kapilarë rritet, vecanërisht me shtimin e skorjeve në masën 50 deri në 100%.

Figura 1.20: Pritshmëria e hidratimit të produktit me skorje (Chen dhe Brouwers, 2007)

1.5 Derdhja dhe konditat e stazhionimit tek struktura e poreve

1.5.1 Përzierja e materialit (Miksimi)

Koha dhe intensiteti i përzierjes së materialit mund të ketë një impakt në vetitë reologjike, homogjenitetin dhe pasojat e strukturës së poreve në materilet me bazë çimentoje (Brown, 1990, Macaulay, 2002, Yang dhe Jannings, 1995).

Williams (1999) sugjeron që rrjetet e aglomeruara të materialeve çimentuese mund të prishen gjatë rritjes së shkallës së përzierjes. Yang dhe Jennings analizuan impaktin e shkallës së përzierjes së pastës së çimentos në dy raste: përzierje me intensitet të ulët dhe të lartë. Ato dolën në konkluzionin që: në shpejtësi të ulët të përzierjes kishte një shkallë të lartë aglomerimi të granulave të rendit të mm, kurse gjatë përzierjes me shpejtësi të lartë aglomerimi eliminohet.

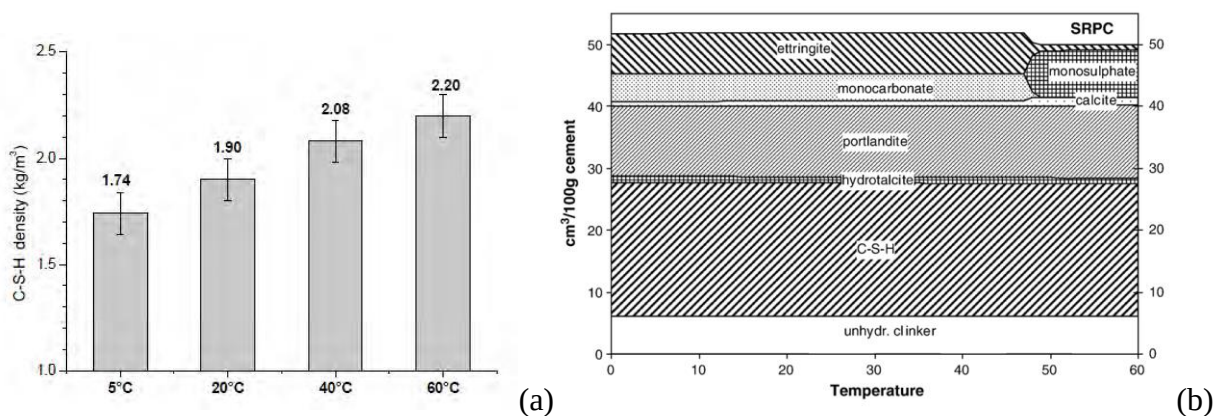
1.5.2 Temperatura

Një burim nxehtësie është prezent gjatë reaksionit ekzotermik të hidratimit të materialeve çimentuese. Vec kësaj, një sër faktorësh (mot i nxehtë, nxehtësia e akumuluar e hidratimit ose avujt gjatë stazhionimit) na çojnë drejt një rritje të temperaturës përgjatë stazhionimit të materialeve me bazë çimentoje. Për shembull moti i ngrohtë, ka një influencë negative në sjellje tek materialet me bazë çimentoje tek rritja e shkallës së hidratimit (Goto dhe Roy, 1981, Zhang, 2007). Thomas dhe Jennings (2008) raportuan se efekti i temperaturës për mostrat e kuruara në temperatura deri në 40°C nuk është i pranishëm. Meqë materialet çimentuese konsiderohen si përcjellës të dobët të nxehtësisë, shpërndarja e nxehtësisë është më e ngadaltë se ajo e çliruar në masën e tij. Rritja e temperaturës së stazhionimit përdoret gjithashtu për industrinë e

parapërgatitjes së betonit për arësye të përshpejtimit të stazhionimit që të arrijë një fortësi të hershme dhe një derdhje homogjene.

Studimet kanë treguar që temperatura e stazhionimit ka një ndikim në strukturën e poreve të materialeve me bazë çimentoje (Goto dhe Roy, 1981, Lea, 2004, Kjellsen, 1990). Ashtu si pjesa më e madhe e reaksioneve kimike, procesi i hidratimit të çimentos zhvillohet më shpejtë me rritjen e temperaturës. Kur kemi hidratim të shpejtë, produkti i çimentos ndahet nga një distancë e konsiderueshme me granulat e çimentos gjë që çon në shpërndarje heterogjene të fazës solide. Për më tepër, densiteti i C-S-H dhe produktet e hidratuara të pastës së çimentos variojnë në lidhje me rritjen e temperaturës. Jennings (2007) sugjeron densitet më të ulët të strukturës së S-C-H të kuruar në temperaturën 20°C krahasuar me atë të kuruar në temperaturën 60 °C, analizuar me shpërndarje këndore neutronesh (SANS). Duke konsideruar studimet e Jennings, Zhang (2007) raportoi një rritje në densitetin e C-S-H të pastës të kuruar në temperatura të larta me anë të SEM-it, shiko Figurën 1.21(a).

Rritja e temperaturës së stazhionimit mundet gjithashtu të ndryshojë ekuilibrin total të fazave solide të çimentos. Shembuj tipik janë fazat AFt dhe Afm, të cilat janë të lidhura ngushtë me konditat e stazhionimit të hidratimit të produktit (lagështia dhe temperatura), për shembull etringiti është më i qëndrueshëm se monosulfati në temperaturë ambjenti. Në temperatura mbi 50°C monosulfati formohet gjithnjë e më shumë prej etringitit dhe monokarbonatit, shiko Figurën 1.21(b). Mungesa e etringitit gjatë çastit fillestar të stazhionimit sjell si pasojë vonesë në formimin e etringitit (DEF) e njohur si një faktor zgjerimi për materialet me bazë çimentoje. Ndyshime në produktet e hidratuara kanë si pasojë një rënie në vëllimin solid dhe një rritje në porozitet (Lothenbach, 2008, Thomas, 2003).



Figurën 1.21: (a) Densiteti i C-S-H i kuruar në temperatura të ndryshme (Zhang, 2007) dhe (b) produkti i reaksioneve të ndryshme si pasojë e rritjes së temperaturës së stazhionimit (Lothenbach, 2008)

Fischer dhe Kuzel (1982) gjetën që konditat e stazhionimit (lagështira dhe temperatura) kanë një impakt mbi fazat Afm, shiko Tabelën 1.8. Figurën 1.22(a) tregon shkallën e hidratimit të pastave të çimentos me një raport w/c = 0.4 për temperatura stazhionimi të ndryshme (5, 20, 40 ose 60 °C) të analizuara me SEM (Zhang, 2007). Mund të vërehet qartë një diferencë e lartë në shkallën

e hidratimit për pastat e kuruara në temperatura të ndryshme në moshë të re; ndërsa ky efekt nuk është shumë i dallueshëm për pastat e kuruara në moshë të mëvonshme. Duke u bazuar tek të dhënat e treguara nga Zhang, Ben Haha (2009) mori të dhëna të përafërta për shkallën e hidratimit të pastave të çimentos të kuruara në temperaturat 20 dhe 85 °C për moshat e mëvonëshme (28, 90 ditore dhe afërsisht 5 vjecare), shiko Figurën 2.23(b).

Tabela 1.8: Fazat e Afm për kondita të ndryshme stazhionimi (RH dhe temperatura) (Fischer dhe Kuzel, 1982)

Kompozimi	Lagështira relative (%)	Temperatura (°C)
C ₄ AH ₁₉	>88	25
C ₄ AH ₁₃	11-81	25
C ₄ AH ₁₁	25	40
C ₄ AC _{0.5} H ₁₁	*	35
C ₄ ACH ₈	*	95
C ₄ ACH ₆	*	130

*vlera të padhëna

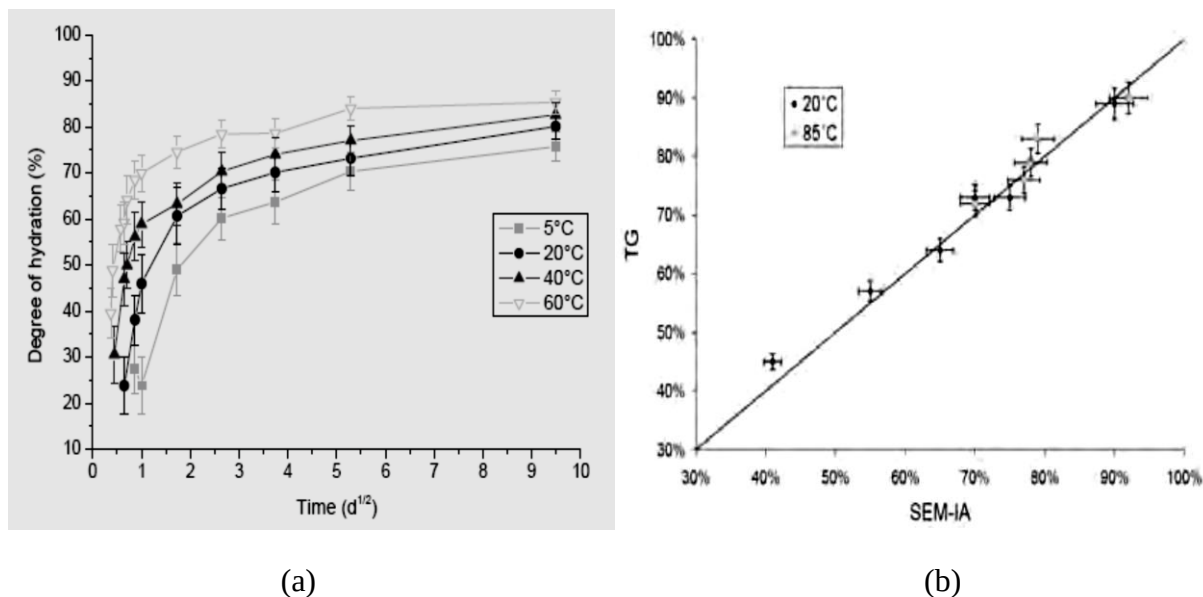


Figura 1.22: (a) shkalla e hidratimit e pastave të çimentos për temperatura stazhionimi të ndryshme (w/c=0.4) (Zhang, 2007); (b) shkalla e hidratimit për pastat e çimentos analizuar me TG dhe SEM (Haha, 2009)

Kërkimet e kryera me materialet çimentuese të hidratuara të kuruara në temperatura të larta kanë treguar një ndryshim në parametrat e strukturës së poreve (Escalante-Garcia dhe Sharp, 2001, Vodak, 2004, Zhang, 2007). Kërkimet e Roy (1982, 1993) në ndikimin e temperaturës tek struktura e poreve për materialet me bazë çimentoje me përmbajtje 60% skorje të kuruara në temperatura 27, 45, 60 ose 90 °C dhe me raport w/c të ndryshëm (0.3; 0.4; 0.5 ose 0.6) të analizuar me MIP tregohen në Figurën 2.24(a). Është me rëndësi të theksohet që shkalla e hidratimit e pastave të kuruara në temperatura të ndryshme nuk është përcaktuar. Në temperaturën e stazhionimit 60°C vihet re një reduktim i lehtë i vëllimit të poreve për pastat e kuruara për 14 ditë. Në ditën e 28 duket më qartë impakti i temperaturës së stazhionimit për pastat me raport

$w/c=0.4$. Për të tjerat nuk vihet re ndonjë impakt i theksuar. Kërkimet e kryera nga Kjellsen (1990) për pastat vetëm me çimento, të kuruara në temperaturat 5, 20 dhe 50°C për të njëjtën shkallë hidratimi (70%) dhe me raport $w/c=0.5$, me ndërfitje mërkuri (MIP) tregojnë që rritja e temperaturës së stazhionimit sjell si pasojë në rritje të porozitetit, shiko Figurën 1.23(b). Haha (2009) dalloj një nivel poroziteti të lartë për pastat e kuruara në 85°C krahasuar me ato në 20°C me anë të SEM-it, shiko Fig. 1.24.

Eksperimentet e kryera nga Bentur dhe Berger (1979) për pasta me çimento me anë të MIP tregojnë vlera të larta për poret kufij (pragu i rrezes së poreve) të kuruara në temperaturën 65°C kur krahasohen me të njëjtën pastë në temperaturën 4°C dhe 25°C . Cao (1995) dhe Kjellsen (1990) raportuan nga analizat e kryera me SEM, për pastat vetëm me çimento me raport $w/c = 0.5$ dhe të kuruara në temperatura të larta, që kanë dalluar struktura poresh të ashpra dhe të ndërlidhura. Verbeck dhe Helmuth (1968) studiues të vetive mekanike treguan një rënie në fortësi për materialet me bazë çimentoje të kuruar në temperatura të larta.

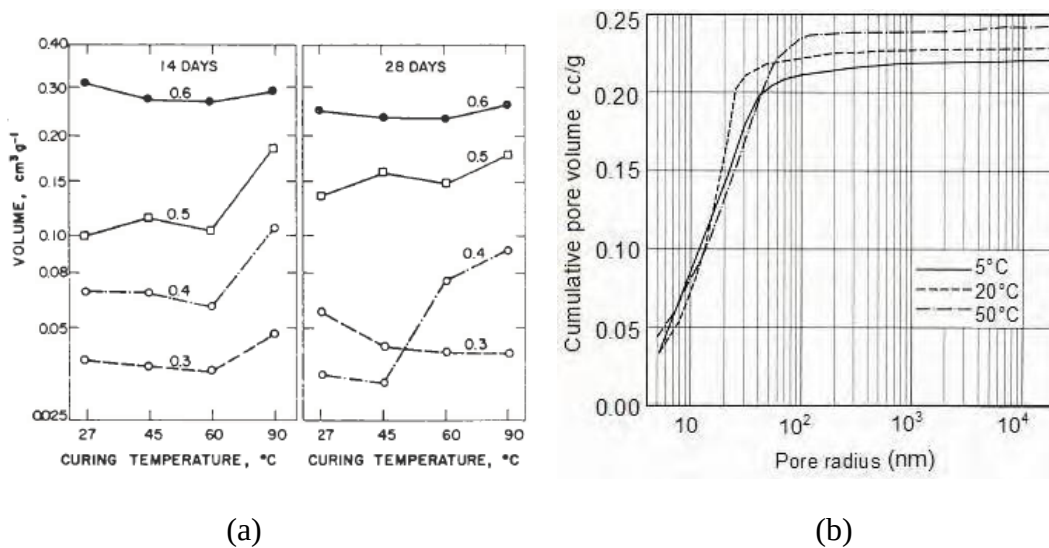


Figura 1.23: (a) volumi i poreve për pastat e çimentos me 60% skorje në temperatura dhe raport w/c të ndryshëm i analizuar me MIP (Roy,1993); (b) vëllimi i grumbulluar i poreve për pastat e hidratuar në temperaturat 5, 20 dhe 50°C për të njëjtën shkallë hidratimi (70%) dhe me raport $w/c=0.5$ (Kjellsen, 1990)

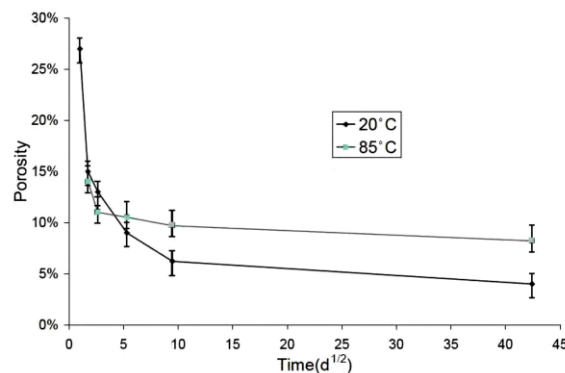


Figura 1.24: Poroziteti në varësi të kohës analizuar me SEM (Haha, 2009)

1.5.3 Lagështira

Përqindja e lagështirës së materialeve me bazë çimentoje varet nga disa faktorë: përbërësit, raporti ujë/çimento (w/c), lagështira relative e ambjentit dhe madhësia e mostrave (Canada, 2006, Hedenblad, 1997).

Vetitë fiziko-kimike të materialeve me bazë çimentoje si madhësia e granulave dhe përdorimi i agregatëve mund të ndryshojnë përqindjen e lagështisë të mostrave të hidratuara. Materialet me sipërfaqe specifike të madhe kërkojnë një sasi të lartë uji për tu hidratuar. Për më tepër, raporti ujë/çimento (w/c) i pastës mund të gjendet në kontekst me lagështinë. Mostrat me raport w/c të ulët kanë mundësi që të kenë më brendësi pjesë çimentoje të thatë, pra të pa futur në reaksion. Në anën tjetër, mostrat me raport w/c të lartë kanë mundësi që të kenë ujë me tepëri dhe ndodh fenomeni i njohur i djersitjes (bleeding), që ka si pasojë porozitet të lartë dhe fortësi në ngjeshje të ulët. Raporti optimal w/c për të bërë të mundur hidratimin e granulave dhe punueshmërinë e mostrave duhet të përcaktohet për çdo përzierje, në mënyrë që të rriten vetitë inxhinierike.

Lagështira relative (RH) e mjedisit, sasia e ujit të avulluar në një përzierje të gaztë ajri dhe uji, është një faktor i rëndësishëm në lidhje me lagështinë e materialeve çimentuese. Shkalla e avullimit nga një material çimentues influencohet fuqishëm nga lagështira relative. Pjesë e materialit të pahidratuar rritet kur kemi lagështi relative të ulët; materialet çimentuese duhet të jenë të ekspozuar në një lagështirë relative afërsisht 80% në mënyrë që të kryhet hidratimi i tyre (Hedenblad, 1997). Studimet e kryera nga Griesel dhe Alexander (2001) tregojnë influencën që ka lagështira relative në betonet PC (portland cement) të ekspozuara në nivele RH (lagështi relative) 50% dhe 65%, ku u vu re që mikrostruktura nuk pësoj ndryshim. Ndërsa, për betone të kuruara në 82% RH, u vunë re ndryshimet e kërkuara.

Duke u bazuar tel Bentz dhe Stutzman (2006), pastat e kuruara, të futura nëpër kallëpa plastik domethënë duke i izoluar nga ambjenti, vetë thahen duke krijuar pore kapilare, shiko Figurën 1.25. Në anën tjetër duke i kuruara në ujë, porret kapilare mbushen me ujë dhe lejojnë rritjen e produkteve të hidratuara, për më tepër në kondita të tilla shkalla e hidratimit do të jetë maksimale dhe do të formohen pore të vogla të zbrazëta.

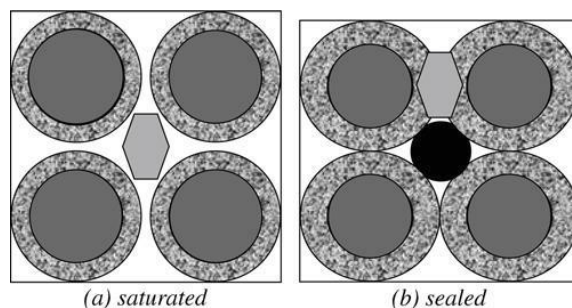


Figura 1.25: Modeli i granular për pastat e çimentos (a) të saturuara dhe (b) të izoluara. Grijat e errëta janë pjesët e pahidratuar çimentoje, rrathët gri të brendshëm dhe pjesa gjashtëkëndore janë produkti i hidratuar, pjesa e bardhë janë porret e mbushura me ujë dhe pjesa gri janë porret e zbrazëta. (Bentz dhe Strutzman)

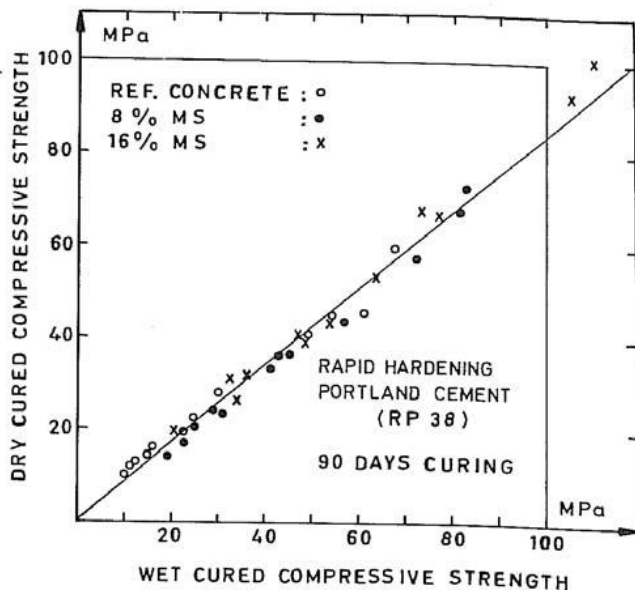


Figura 1.26: Fortësia në ngjeshje për betonin me shtesa pluhuri silikat (8 dhe 16%), për të dy metodat e stazhionimit (Sellevold dhe Radky, 1983)

1.5.4 Djersitja (bleeding)

Djersitja është shfaqja e ujit në sipërfaqe të pastës së çimentos përpara se të ngurtësohet. Ky fenomen është raportuar si një problem për shkak të ndyshimit të homogjenitetit dhe raportit ujë/çimento i pastës në mënyrë që të ndikojë në vetitë inxhinierike të materialeve çimentuese.

Djersitja është rezultat i sedimentimit, e cila mund të reduktojë hapësirat ndarëse të zakonshme të granulave (Powers, 1939). Pjesët solide ndodhen në distanca të përcaktuara larg njëra-tjetrës të tilla që i lojnë ato të kryejnë disa spostime kur granulat e çimentos lëvizin/bien poshtë. Produkti final i djersitjes është një përqëndrim granulash në trajtë jo uniforme, ku një shtresë “zonë sedimentuese” është e formuar në pjesën e poshtme dhe një shtresë fluide ndodhet në sipërfaqe. Si pasojë, djersitja ka një impakt në porozitetin total; të lartë në pjesën e sipërme (pjesa e djersitur) dhe të ulët në pjesën e poshtme (Geiker, 1983, Maia, 2008).

Disa metoda lehtësuese janë aplikuar për mostrat që djersisin si për shembull: lloje kriprash, polimerë super përthithës (SAP – superabsorbent polymer) si dhe rrotullim periodik i kallëpave ku është derdhur përzierja. Efekti që sjell përdorimi i disa tretësirave kriporë u raportua nga Powers (1939), ku u krye matja e djersitjes relative për disa tretësira kriporë të ndryshme (LiCl, KCl dhe NaCl), u morën vlera të ndryshme të cilat vareshin drejtë për së drejti nga shkalla e përthithshmërisë së kriporave. Inkorporimi/ndërfutja e polimerëve superpërthithës (SAP) në materialet me bazë çimentoje njihet si teknikë kontrolluese për ujin e cila pengon djersitjen e mostrave. Metoda e rrotullimit periodik të kallëpave ku është derdhur përzierja është shqyrtuar nga shumë autorë dhe përdoret për të reduktuar sedimentimin e granulave dhe për të krijuar një

Bentz dhe Strutzman vunë re pore kapilare të mëdha për pastat e izoluara në krahasim me ato të saturuara duke i analizuar mostrat me SEM.

Studimet u kryen për betone me përmbajtje 0%, 8% dhe 16 % pluhuri silikat, të kuruara në 20°C për 90 ditë me të dy metodat. Dolen rezultate të ngjashme për fortësinë. Shiko Figurën 1.26

pastë sa më homogjene (Bager dhe Sellevold, 1986, Villadsen 1992). Gjithësesi, teknika e rrotullimit mund të ndryshojë strukturën e poreve të materileve të hidratuara.

1.5.5 Boshllëqet e ajrit

Boshllëqet e ajrit të zëna në kurth janë flluska të vogla dhe jo të rregullta (afërsisht 3mm) të shpërndara në pastën e çimentos (Mehta dhe Monteiro, 2006). Prezenca e tyre në pastën e çimentos është shkak i procedurës së përzierjes dhe derdhjes së pastës, dhe si klasifikim tek poret kapilare ato mund të ndryshojnë strukturën e poreve të materialit (Mehta dhe Monteiro). Shpeshherë, matja e tyre realizohet nëpërmjet saturimit të pastës në nivele të ndryshëm ose analizave imazherike. Nëpërmjet saturimit të mostrës, aplikohen metodat e shtypjes dhe vakuumit të saturimit (Laugesen, 1997). (Përdorimi i vakuum-it tek testimet e kryera në master për heqjen e flluskave të ajrit gjatë përzierjes).

Vëllimi që ato zënë është llogaritur afërsisht në vlera rreth 2% të vëllimit të materialit, bazuar tek literatura (NTBuild-368, 1991); vlerë e cila nuk sjell ndryshime në vetitë e materilit. Corr (2002) dhe Rashed dhe Williamson (1991), analizuan këto boshllëqe për raport të ndryshëm ujë/çimento. Një shtresë e hollë e pastës u mor për analizim ku në të kishte boshllëqe ajri. Kur raporti ujë/çimento ishte i lartë hapësira ku ndodhet boshllëku i ajrit ishte poroze, ndërsa kur raporti ishte i ulët hapësira ishte e mbushur me produkt të hidratuar.

1.5.6 Largimi i kripërave

Largimi i kripërave është efekti i humbjes së kripërave të tretëshme dhe të kalçiumit prej pastave të çimentos në mjedisin rrethues. Kur materialet me bazë çimentoje janë në kontakt me tretësin, ndodh një shkëmbim jonik ndërmjet ujit të jashtëm që rrethon poret me përmbajtje tretësirash me vetë poren, e cila nga ana e saj është një tretësirë bazike. Ndryshimet kimike të poreve me përmbajtje tretësirash çojnë në prishje të produktit të hidratuar. Minerali i parë që tretet në këtë rast është portlanditi i ndjekur nga C-S-H-ja (Kamali, 2008). Tretja e CH dhe dekalçifikimi i C-S-H ka si pasojë rritjen e porozitetit në shtresën sipërfaqësore të betonit. Humbjet e kalçiumit ndikojnë gjithashtu në bërthamën e materialit dhe kanë një influencë negative në vetitë inxhinierike të strukturave të betonit.

Analizat e kryera për humbjet/largimin e kripërave zakonisht janë matjet e CH, përqindja e poreve me tretësirë dhe parametrat e porozitetit (shiko, NTEnvir002, 1995). Në mënyrë që të pengohet humbja/largimi i kripërave një sasi e kufizuar uji përdoret për stazhionimin e materialit të saturuar. Gjithashtu, tretësirë e saturuar hidroksid kalçiumi përdoret në vend të ujit për kondita stazhionimi (Kocaba, 2009).

Studimet e kryera nga Marchan (2001) zbuluan një efekt të rëndësishëm që ka tretja e CH në difuzivitetin e pastës së hidratuar të çimentos duke zhvilluar një model hidratimi dhe mikrostrukturor. Carde dhe Fracois (1997) sugjeruan që procesi i dekalçifikimit si pasojë e largimit/humbjes së kripërave, çon në rritje të porozitetit të pastave të çimentos. Van Gerven (2007) raportoi që poret e vogla kapilare ($<0.1 \mu\text{m}$) pakësohen ndërsa poret e mëdha kapilare

(>0.1 μm) shtohen, kur ndodh fenomeni i largimit e analizuar kjo me MIP. Matjet janë kryer për mostra të kuruara në tretësira acide për 225 ditë (ujë i distiluar dhe HNO_3). Këto rezultate janë në përputhje me ato të nxjerra prej eksperimenteve të kryera nga Garboczi dhe Bentur (1996) dhe Kumar dhe Bhattacharjee (2003).

1.6 Impakti i konditave në strukturën e poreve

1.6.1 Tharja

Konditat e tharjes janë hapi i parë që ndërmerren kur do të përdoren disa teknika për karakterizimin e strukturës së poreve (NA, SEM dhe MIP). Metoda të ndryshme gjenerojnë hapësira sipërfaqësore të ndryshme dhe që kanë ndikim tek struktura e poreve të pastave të çimentos (Korpa dhe Trettin, 2006). Bazuar tek Korpa dhe Trettin, uji i nodhur në poret në trajtë xheli është i lidhur fortë dhe mund të largohet nëpërmjet tharjes së mostrave. Megjithatë, presioni që krijohet gjatë largimit të ujit bën të mundur prishjen e disa poreve të holla kur përdoret metoda e tharjes me anë të furrave (Galle, 2001, Korpa dhe Trettin, 2006). Disa nga efektet e pritëshme nga metodat e tharjes janë paraqitur në Tabela 1.9. Disa nga metodat e përdorura për tharjen e mostrave janë shtjelluar më hollësisht në tabelën e mëposhtme.

Tabela 1.9: Efekti i metodave të tharjes tek materialet çimentuese të hidratuara (Galle, 2001, Korpa dhe Trettin, 2006, Scrivener, 1997, Taylor dhe Turner, 1987)

Metodat e tharjes	Efektet e mundëshme mbi materialet çimentuese të hidratuara
Tharja në furrë	Efekt shkatërrues mbi mikrostrukturë, prish morfologjinë e imët të pastave të hidratuara dhe ka si pasojë plasaritje të vogla
Tharja në vakuum, Tharja D dhe P	Nuk mundet të largojë plotësisht sasinë e tepërt të ujit në poret në trajtë xheli dhe shkatërron strukturën C-S-H nga kohëzgjatja në vakuum
Tharja me ngrirje	Gjeneron mikrokristale akulli në poret e mëdha dhe presione në ngjeshje në poret e imëta
Shkëmbim tretësirash	Dehidraton C-S-H dhe etringitin

Efektet e dëmshme gjatë tharjes çojnë drejt ndryshimit të strukturës së pastave (Galle, 2001, Korpa dhe Trettin, Scrivener, 1997, Taylor dhe Turner, 1987). Studime e kryra nga Roper (1966) për tharjen e mostrave në RH (lagështi relative) të ndryshme bëri të mundur ndarjen e mekanizmave të tharjes në katër zona: 1) Tharja në 90% RH ka si pasojë tkurrje të vogla. Uji i larguar prej poreve të mëdha shoqërohet me shtypje të vogla kapilare; 2) Tharja në RH <40% gjeneron tukrrje të konsiderueshme si pasojë e largimit të ujit, dhe kjo i atribuohet (për pasojë) poreve të vogla kapilare dhe atyre në trajtë xheli që shoqërohen me presion të lartë; 3) zona ndërmjet 40%>RH>20% ka si rezultat tkurrje të vogla dhe i atribuohet largimit të ujit të absorbuar; 4) tharja në zonën 0%<RH<20% shoqërohet me humbjen ujit ndërfaqor, i cili shkakton një shembje të pakthyeshme në strukturë (Roper,1966). Jennings (2007) tregoi

gjithashtu se tharja në 40% RH shkakton shembjen e strukturës C-S-H me densitet të ulët dhe si pasojë shoqërohet me tkurrje të mëdha.

Tharja në furra

Është një metodë që përdoret gjerësisht për të larguar/hequr sasinë e ujit të avullueshëm dhe të paavullueshëm; gjithësesi është raportuar që shkakton deformime në strukturën e poreve të materialeve çimentuese (Beaudoin, 1998, Feldman dhe Beaudoin, 1991, Korpa dhe Trettin, 2006). Në disa produkte të hidratuara me rritjen e temperaturës mund të vërehet efekti i dekompozimit, shiko Tabelën 1.10.

Tabela 1.10: Temperatura e fazës së dekompozimit për pastat e çimentos (Taylor,1997)

Komponimet	Temperatura e nisjes së dekompozimit
Etringiti	60°C
Gipsi	80°C
C-S-H	<105°C

Feldman (1986) vuri re një përqindje më të lartë poresh për pastat me hi të kuruara në temperaturën 35°C për periudhat 1,7 dhe 28 ditore të thara në furrë me temperaturën 105°C krahasuar me të njëjtat mostra të thara më shkëmbim tretësash, shiko Figurën 1.27(a). Për pastat vetëm me çimento diferencat janë të dallueshme kur mostrat janë kuruar në temperaturën 35°C për 1 ditë, pas dy muajsh stazhionimi kurbat janë gati identike (Figura 1.27(b)). Kjo tregon që tharja ka ndikime të ndryshme për pastat vetëm me çimento dhe ato me përzierës. Diferenca thelbësore në tharje midis furrës dhe shkëmbimit të tretësit janë gjetur tek pastat me përzierës, ku struktura të ashpra poresh janë gjetur kur kemi përdorur furrën. Për këtë arsye, propozohen tretësa organik për pastat me çimento, sepse është një metodë më e përshtatëshme për tharjen.

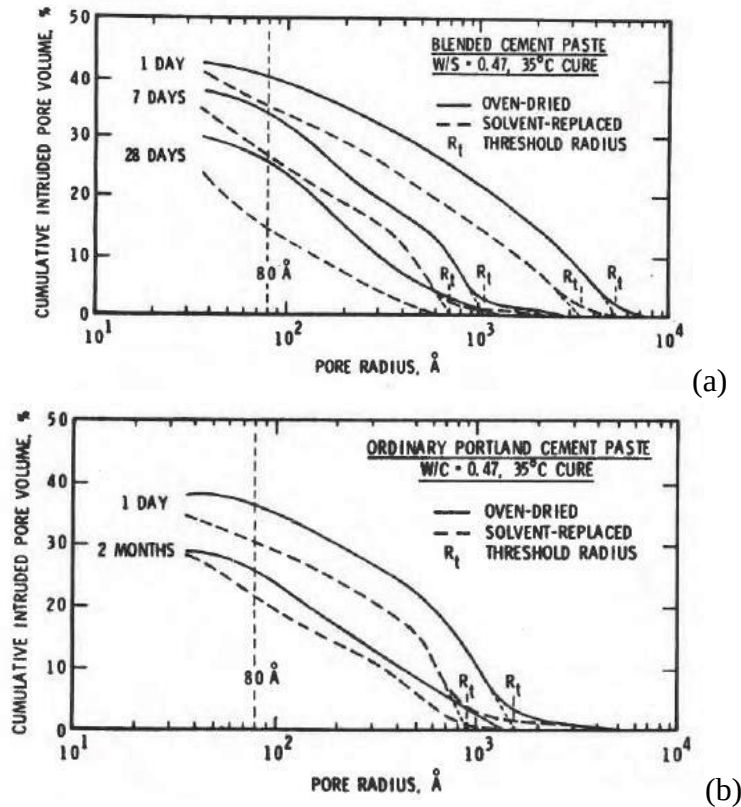


Figura 1.27: Vëllimi total (%) në raport me madhësinë e poreve (Å): (a) pastat me përzierës të kuruar në 35°C të thara në furrë dhe me shkëmbim tretësash; (b) për pastat vetëm me çimento (Feldman, 1986)

Shkëmbimi i tretësave

Për tharjen e materialve me bazë çimentoje mund të përdoren një mori tretësash organik si për shembull: metanoli, isopropanoli dhe acetoni.



Figura. 1.28: RH për tretësa të ndryshëm (Taylor dhe Turner 1987).

Disa autorë (Beaudoin, 1998, Feldman dhe Beaudoin, 1991) kanë deklaruar që metanoli hyn në reaksion me produktin e hidratuar gjatë procesit të tharjes. Disa të tjerë (Parrot, 1980) kanë raportuar që poret e pastave kur është larguar uji nga tharja me metanol janë mbyllur si rezultat i tensionit kapilar të krijuar në RH ndërmjet 40 dhe 70%.

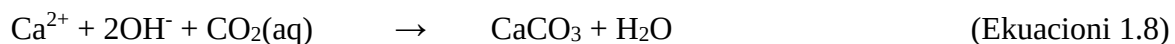
Taylor dhe Turner (1987), dalluan nivele të ndryshme tharje për C_3S duke përdorur metanol, isopropil dhe acetone. Pastat e thara prej C_3S ruajnë gjëndjen e ekuilibrit nëse ekspozohen ndaj metanolit në kushte ambjenti me lagështi relative 29.5%; ndaj acetoneit në ambjent me lagështi 31% dhe ndaj isopropilit në 32% lagështi, shiko Figurën. 1.28 (Taylor dhe Turner, 1987).

Korpa dhe Trettin (2006) theksojnë që tharja nëpërmjet shkëmbimit të tretësave nuk e largojnë ujin në trajtë xheli.

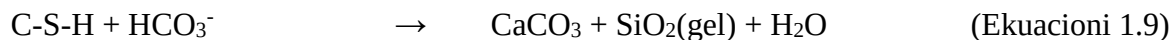
Studimet e kryera me isopropanol tregojnë që nuk ndodh reaksion ndërmjet tretësit dhe pastës së çimentos (Beaudoin, 1998, Feldman dhe Beaudoin, 1991, Kocaba, 2009). Por literatura është disi kontradiktuese. Zgjerime të pastave të thara me isopropanol janë vërejtur nga studimet e Beaudoin (2000), vecanërisht për C-S-H me raport C/S 1.6. Investigime të mëtejshme të kryera nga Beaudoin (1998), Taylor dhe Turner (1987), tregojnë që shumica e tretësave përthithen prej mureve të poreve dhe nuk mund të largohen plotësisht nga pastat e çimentos.

1.6.2 Karbonizimi

Karbonizimi mund të quhet faza likuide që krijohet si reaksion i dioksidit të karbonit (CO₂) me hidrokside të lëngëshme dhe katione. Në materialet me bazë çimentoje, karbonizimi fillimisht është rezultat i konvertimit të portlanditit (Ca(OH)₂) në kalcit (CaCO₃), bazuar në Ekuacionin 1.8.



C-S-H është gjithashtu e prekur nga karbonizimi, e cila shpërbëhet në karbonat kalçiumi dhe në xhel silici amorf siç jepet në Ekuacionin 1.9.



Këto reaksione shoqërohen me neutralizimin e matriksit të çimentos për arsye se ndodh konvertimi i përbërësve alkaline në karbonate. Matja e karbonizimit realizohet nëpërmjet matjes së pH të tretësirave në pore ose prej metodave të cilat përcaktojnë sasinë e kalciteve tek fazat e çimentos (për shembull, analizat termike, difraksioni me rreze X).

Roy (1999) dalloj karbonizim të theksuar për betonet të ekspozuara në dhoma me lagështi relative në nivelet 52 deri në 75% dhe dioksid karboni (6% të vëllimit), gjatë periodave 8 deri në 16 javore. Në vlera mbi 75% RH vërehet një rënie e nivelit të karbonizimit. Studimet e kryera nga Ngala dhe Page (1997) treguan influencën e karbonizimit në strukturën e poreve të pastave të çimentos të ekspozuara në ambjente me lagështi relative në nivele 65% me përmbajtje dioksidi karboni 5% të vëllimit për peridhën disa javore. U theksua që poroziteti total, i matur me MIP, i pastave të ekspozuara ndaj dioksidit të karbonit pësoi një rënie kurse poret kapilare pësuan një rritje të lehtë. Dewaele (1991) raportoi një reduktim të strukturës së poreve për shkak të karbonizimit si pasojë e kësaj pritet një rritje në pjesën solide kur portlanditi konvertohet në karbonat kalçiumi.

Kapitulli 2

2 Karakterizimi i porozitetit

Në këtë pjesë do të merremi me karakterizimin e porozitetit të materialeve çimentuese të hidratuara. Do ti japim përgjigje pyetjeve që ngrihen: Si mund të quhet një hapësirë poroze? Çfarë është kufiri ndarës ndërmjet poreve të ndryshme? Si mundet ne ti klasifikojmë ato? Karakteristikat e poreve (madhësia kufi e poreve, volumi total i poreve) përfshihen gjithashtu në këtë pjesë. Modelet e strukturave të poreve të përdorura në literaturë janë marrë në konsideratë për të patur një ide më të qartë për strukturat komplekse që kanë poret si dhe për të gjetur një mënyrë të mundëshme për ti përshkruar ato. Në përfundim janë paraqitur metodat e përdorura për të matur porozitetin. Siç janë: ndërputja me mërkur (MIP), adsorbimi me azot (NA) dhe mikroskopia me skanim elektronik (SEM).

2.1 Modelet për porozitetin e materialeve me bazë çimentoje

Mikrostruktura

Modelet e mikrostrukturës janë përdorur kryesisht për të paraqitur rrjetin kompleks të poreve në materialet e hidratuara (Feldman dhe Sereda, 1968, Jennings 1999, McDonald 2010, Mehta dhe Monteiro 2006, Mindness 2002, Powers dhe Brownyard, 1947). Të dy studiuesit Powers(1960) dhe Jennings (1999) kanë sugjeruar një model grimcor për C-S-H, duke propozuar dy tipe të këtij materiali me porozitet dhe densitet të ndryshëm, shiko Figurën 2.1. Ndërsa të tjerët (Feldman dhe Sereda 1968, Mehta dhe Monteiro 2006, Mindness 2002), propozuar shtresa me struktura të parregullta të cilat fokusohen në strukturën e brendëshme të modulit grimcor.

Ndryshimet tek modelet mikrostrukture janë të mbështetura tek struktura e C-S-H, shiko Figurën.2.1. Modeli i Jennings (1999) bazohej në një strukturë sferike e cila bashkangjiti dy tipet e C-S-H në trajtë xheli: e para me densitet të lartë ($1,670 \text{ kg/m}^3$) dhe densitet të ulët ($1,4000 \text{ kg/m}^3$). McDonald (2010) sugjeroj që dy përbërje uji ndodhen në strukturën e C-S-H: shtresat e jashtme C-S-H dhe grimcat e brendëshme C-S-H. Duhet të nënvizohet që kufiri ndarës ndërmjet ujit të ndodhur në shtresat e jashtme të C-S-H dhe atij me përzierje kimike nuk është i qartë. McDonald dhe bashkëpunuesit e tij (Ballonis dhe Glasser, 2008) hasën vështirësi në dallimin ndërmjet ujit të përzier dhe atij normal tek materialet me bazë çimentoje.

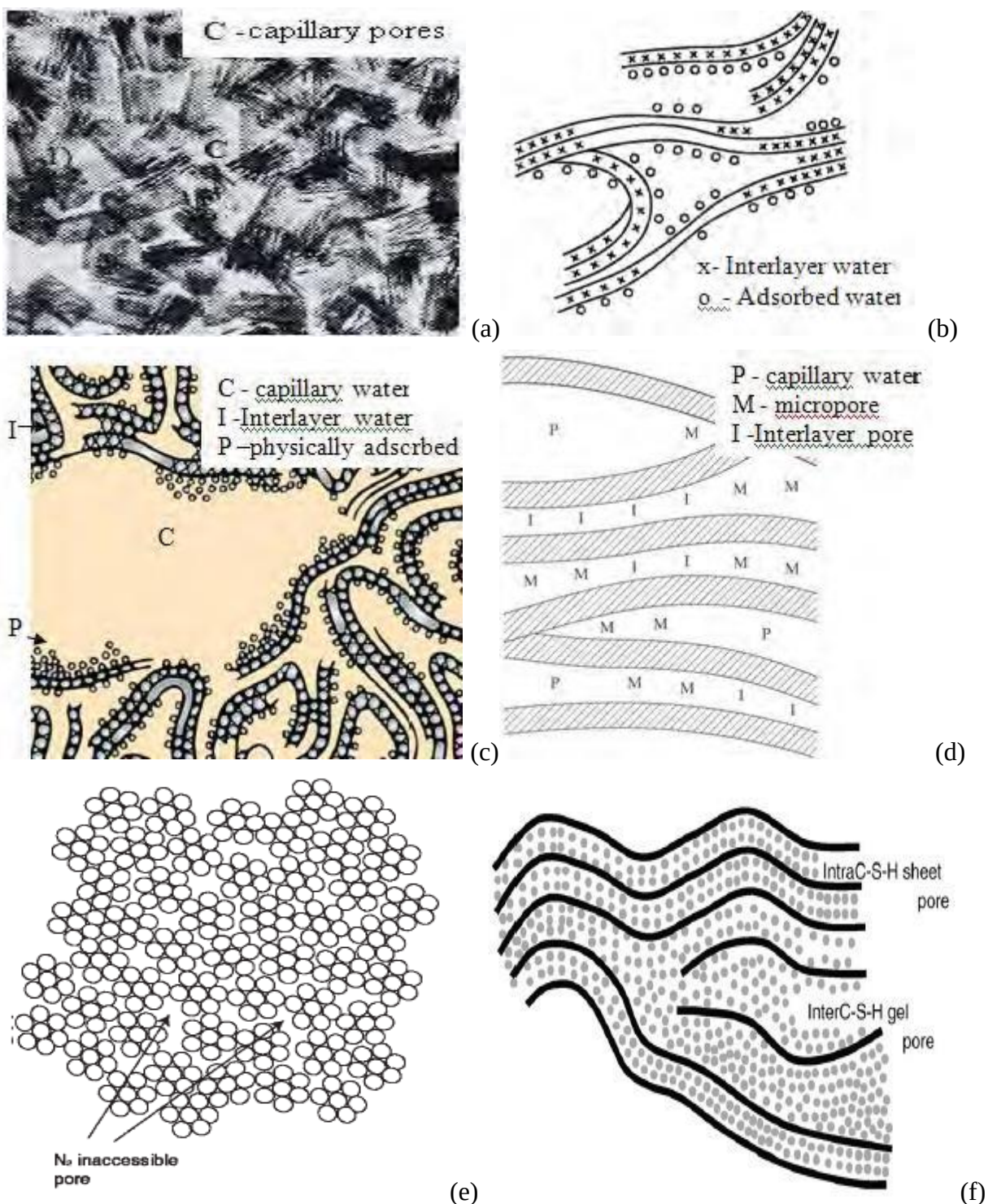


Figura. 2.1: Modelet e përdorura për strukturën e C-S-H: (a) Powers (1960); (b) Feldman dhe Sereda (1968); (c) Mehta dhe Monteiro (2006); (d) Mindness (2002); (e) Jennings (1999); (f) McDonald (2010)

Pavarësisht nga një numër i madh modelesh dhe studimesh të kryera, formimi i strukturës së poreve tek materialet çimentuese të hidratuara nuk është saktësuar ende. Struktura e poreve është shumë komplekse dhe mund të ndryshojë duke u bazuar tek vetitë fizike dhe kimike të

zëvendësuesave (SCM-ve) dhe kushteve të stazhionimit (stazhonimit), të cilat e bëjnë të vështirë modelimin dhe trajtimin më të hollësishëm të tyre. Studimi im, ka si qëllim të japë një kontribut në karakterizimin e strukturës së poreve, me metoda të ndryshme, tek pastat e hidratuara. Përmbledhja e matjeve të porozitetit do na qartësojë strukturën komplekse të poreve.

Parashikimi i zhvillimit të porozitetit

Literaturat në vazhdim japin një seri modelesh të rëndësishme për të parashikuar evolimin e strukturës së poreve dhe mikrostrukturës së materialeve me bazë çimentoje (Lothenbach 2008, Chen dhe Brouwers 2007, Atkins 1992).

Modeli i Powers është aktualisht më i sakti për parashikimin e evolucionit të strukturës së poreve dhe në disa raste vlerëson efektet e raporteve të ndryshme u/ç, moshës dhe shakallës së saturimit për strukturën e poreve. Ky model ndan pastën e hidratuar në çimento të pa reagueshme, produkt i hidratuar, ujë në trajtë xheli, pore të trajtës kapilare dhe pore, shiko Figurën 2.2. Gjithësesi, modeli i Powers përdoret për pastat vetëm me çimento të kuruara në temperaturën 20°C dhe bazohet në supozime (për shembull çimentoja duhet të ketë veti fizike dhe kimike si ajo që propozojnë Powers dhe Brownyard). Një model më i zgjeruar i modelit të Powers u propozua nga Bentz, i cili përdori pluhur silici (2000). Aktualisht, modelet bazohet tek përafrimet termodinamike të cilat janë në gjëndje që të parashikojnë fazat e materialeve çimentuese (Lothenbach 2008, Chen dhe Brouwers 2007, Atkins 1992). Këto modele japin kiminë e materialit solid dhe tretësirës të çimentos ose materialeve të hidratuara me përzierje çimentosh.

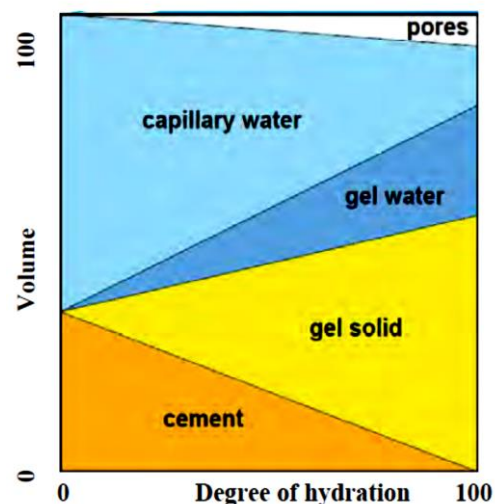


Figura 2.2 Modeli i Powers (Powers dhe Brownyard, 1947)

2.2 Karakteristikat e parametrave të poreve

Në këtë pjesë do të japim karakterizimin e porozitetit bazuar në karakteristikat e kufirit të poreve, madhësisë së poreve dhe vëllimit të poreve, shiko Figurën 2.3.

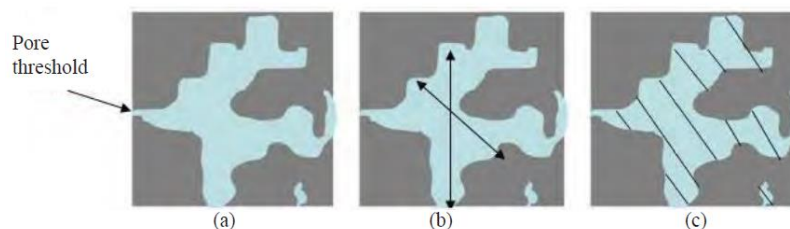


Figura. 2.3: Karakteristikat e poreve: (a) kufijtë e poreve; (b) madhësia e poreve dhe (c) vëllimi i poreve

2.2.1 Kufiri i pores

Ka të bëjë me lidhjen e poreve (Figura 2.3(a)). Përcaktohet si diametri minimal i kanaleve që janë në thelb të vazhdueshëm (“filtrues”) përgjatë mostrës (Winslow dhe Diamonds, 1970). Kufiri i poreve është konsideruar i përshtatshëm për vlerësimin e rezistencës për transport të lëndës në material (Hooton1986, Nilsson 2002).

2.2.2 Madhësia e pores

Madhësia e poreve mund të përcaktohet si madhësia e hapësirës boshe ose hapësirës së mbushur me ujë të materialeve çimentuese të hidratuara (Figura 2.3(b)). Rrezja e poreve matet zakonisht me metoda direkte (SEM) ose indirekte (MIP dhe NA). Një mënyrë për të përcaktuar madhësinë mesatare të rrezes së poreve është ajo e teorisë së stereologjisë (marrja e të dhënave sasiore prej një materiali 3 dimensional nga analizimet e kryera në planin 2 dimensional të materialit), shiko Ekuacionin 2.1. Teoria e stereologjisë përdoret shpesh herë për analizimin e imazheve të mikrografëve të marra nga mikroskopia me skanim elektronik (SEM), përdoret një strukturë tri dimensionale e bazuar në një plan dy dimensional, shiko (Dehoff dhe Russ, 2000).

$$r_h = 2 A_p / P_p \quad (\text{Ekuacioni 2.1})$$

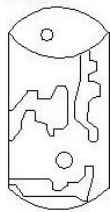
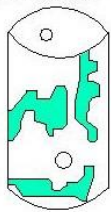
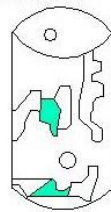
Ku:

- r_h rrezja e pores (m)
- A_p sipërfaqja e pores (m^2)
- P_p perimetri i pores (m)

2.2.3 Vëllimi i pores

Vëllimi i pores është hapësira totale: boshe dhe/ose e mbushur (Figura 2.3(c)). Vëllimi i pores mund të jepet si vëllimi total i pores, vëllimi efektiv i pores dhe vëllimi i poreve të mbushura, siç tregohet në Tabelën 2.1.

Tabela 2.1: Vëllimi i poreve: total, efektiv dhe vëllimi i poreve të mbushura

Vëllimi i poreve		
Vëllimi total i poreve	Vëllimi efektiv i poreve	Zona poroze
Perfshin të dy tipet e poreve (te hapura dhe te mbyllura) (Haynes, 1973a, b.)	Pjesa vëllimore e poreve te hapura dhe te nderlidhura respektivisht me vëllimin e bulkut të materialit.	Pjesa vëllimore e poreve te mbushura (p.sh. uje ose zhive) në lidhje me vëllimin e bulkut të materialit.
□ Vëllimi i matur 	■ Vëllimi i matur 	■ Vëllimi i matur 

Në llogaritjen e vëllimit të poreve, përdoret densiteti i materialeve (Tabela 2.2), për shembull për rastin e përcaktimit të vëllimit të poreve me mërkur, përdorim (Ekuacionin 2.2):

$$V_p = m_{Hg} / \rho_{Hg} \quad (\text{Ekucioni 2.2})$$

Ku:

- V_p Vëllimi i poreve, cm^3
- m_{Hg} Masa e mërkurit të futur në mostër, g
- ρ_{Hg} Densiteti i mërkurit, g/cm^3

Tabela 2.2: Llojet e densiteteve të materialeve (Atkins, 1997)

Densiteti real (ρ_{real})	Densiteti i dukshëm (ρ_{duk})	Densiteti i bulkut (ρ_{bulk})
Densiteti i materialit me përjashtim të të gjitha poreve dhe boshllëqeve të ajrit. E lidhur me vëllimin total të poreve.	Densiteti i materialit duke përfshirë disa pjesë të poreve dhe boshllëqeve të ajrit.	Densiteti i materialit duke përfshirë të gjitha porët dhe boshllëqet e ajrit.

2.3 Metodat për të karakterizuar strukturën e pores

Në këtë pjesë do të flasim për teknikat e përdorura për të karakterizuar strukturën e poreve tek materialet çimentuese. Metodat e përgjedhura për këtë punim janë porozimetria me ndërfaqje mërkuri (MIP), adsorbimi me azot (NA) dhe mikroskopia me skanim elektronik (SEM).

Duke u bazuar tek Powers dhe Brownyard (1947), hapësira totale e poreve në një sistem të saturuar mund të matet prej sasisë totale të ujit të avulluar. Gjithësesi, përcaktimi i poreve mund të jetë shumë më i ndërlikuar sesa mendonin ato dhe zakonisht nuk jep të njëjtën vlera, kryesisht kur kemi heqje ose shtim të ujit. Tharja është raportuar si një faktor i cili mund të prishi strukturën e poreve të materialeve me bazë çimentoje (Bager dhe Sellevold 1986, espinosa dhe Franke 2006, Korpa dhe Trettin 2006, Parrot 1980). Metodat për të karakterizuar strukturën e poreve bazohen kryesisht në marrëdhëniet fizike dhe modeleve gjeometrike të cilat bëjnë të mundur thjeshtimin e strukturave të ndërlikuara të poreve. Kështu që, të dhënat mund të japin një figurë të paqartë të sistemit të poreve të materialeve me bazë çimentoje. Si pasojë, një teknikë e vetme nuk mund të na i japi të gjitha komponentet e rëndësishme të sistemit të poreve, shiko Figurën 2.4.

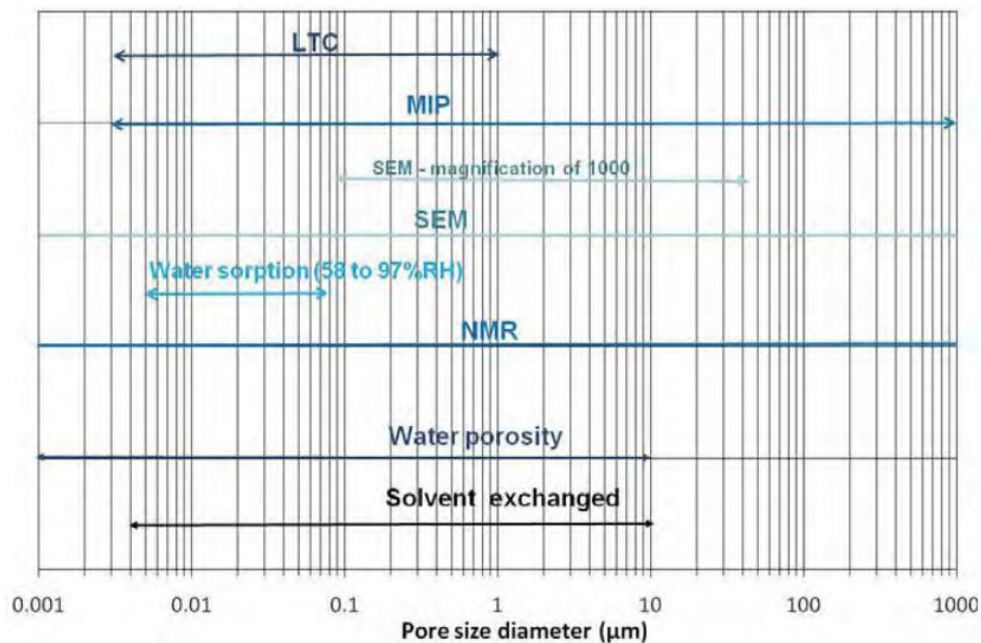


Figura 2.4 : Shkalla e diametrit të pores e marrë nga teste të ndryshme: LTC prej 0,003 deri afërsisht 1 μm (Sun dhe Scherer 2010); MIP prej 0,003 deri në 1000 μm (Diamond 1999, Micrometrics 2000); SEM varet nga zmadhimi i imazhit; H NMR (McDonald 2005);

2.3.1 Porozimetria me ndërfitje mërkuri (MIP)

Porozimetria me ndërfitje mërkuri (MIP) përdoret për të karakterizuar porozitetin e materialeve me bazë çimentoje, (Day dhe Marsh 1988). Rendi i diametrit të poreve të matura me MIP është nga 0,003 μm (shtypja = 414 Mpa) deri në 1000 μm (Micrometrics 2000). Në 1921, Washburn bëri lidhjen ndërmjet presionit dhe madhësisë së pores prej të ashtuquajturit ekuacionit të Washburnit. Winslow dhe Diamond (1970), aplikuan metodën e Washburnit për sistemet çimentuese. Që prej asaj kohe, është realizuar një punë e jashtëzakonshme për përcaktimin e porozitetit të materialeve çimentuese nëpërmjet MIP (Bager dhe Sellevold 1975, Cebeci dhe Received 1980, Day dhe Marsh, 1988, Diamond 2000, Kumar dhe Bhattacharjee 2003, Rigby dhe Fletcher 2004, Winslow dhe Liu 1990, Zhou 2010).

Teknika e MIP është e thjeshtë dhe me kosto minimale në përdorim, e krahasuar kjo me metodat e tjera për përcaktimin e porozitetit, SEM (mikroskopia me skanim elektronik). MIP jep një informacion të gjerë për poret (nga ato në trajtë xheli tek ato kapilare). Një e metë e teknikës MIP është që mostrat që duhen analizuar të jenë të thatë, por tharja mund të shkaktoj ndryshimin e mikrostrukturës së materialeve me bazë çimentoje (Jennings 2007). Tharja ka impakt më të ulët kur përdorim metodën e shkëmbimit të tretësave (Kocaba 2009). Presioni i lartë i aplikuar tek MIP mund të shkaktojë kompaktësimin e xhelit gjë që sjell një rritje në vëllimin total të matur të poreve.

2.3.1.1 Parimet e porozimetrisë me ndërfutje mërkuri (MIP)

Mërkuri me anë të rritjes së presionit detyrohet të futet tek materialet poroze; për çdo hap matet vëllimi i mërkurit të ndërfutur. Kur një lëng me veti mos lagje vihet në kontakt me një trup të ngurtë, sipërfaqja e likuidit krijon një kënd kontakti karakteristik ($\theta > 90^\circ$) për shkak të forcave të tërheqjes ndërmjet likuidit dhe sipërfaqes së materialit, shiko Figurën 2.5 (a) dhe 2.5 (b). Për shkak të vetisë së mos lagjes së mërkurit, duhet aplikuar një presion i lartë për të arritur futjen e tij në poret e vogla.

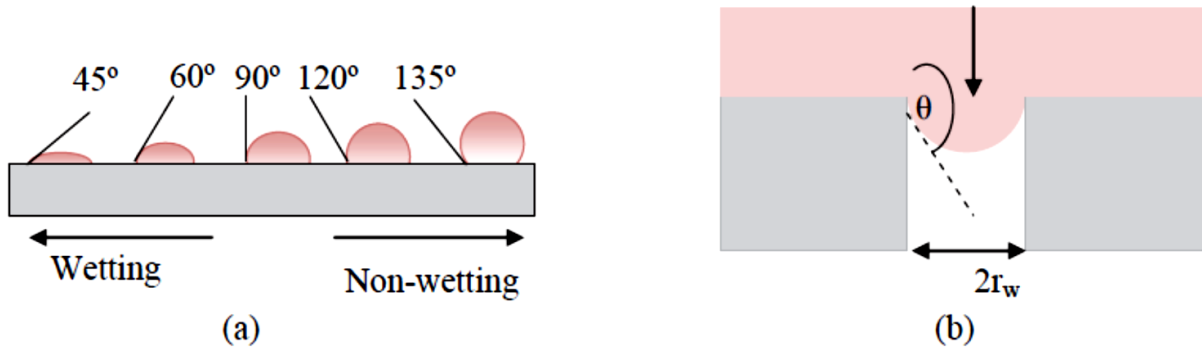


Figura 2.5: (a) Këndet e kontaktit për lëngje të ndryshme. (b) ndërfutja e mërkurit në pore (sipas La Scala 2000)

2.3.1.2 Karakteristikat e poreve

Shtypja (p_w) e nevojshme për të detyruar një fluid jo të lagshëm për tu futur në një kapilar me rreze (r_w) jepet nga ekuacioni i Washburn-it (Ekuacioni 2.3).

$$r_w = \frac{-2 \cdot \gamma_{s-l} \cdot \cos\theta}{p_w} \quad (\text{Ekuacioni 2.3})$$

Ku:

r_w rrezja e pores

γ_{s-l} tensioni sipërfaqësor trup i ngurtë-lëng, N/m

θ këndi i kontaktit ndërmjet lëngut dhe murit të pores

p_w shtypje e aplikuar në mërkur për tu ndërfutur në poret, N/m²

Densiteti i bulkut të mostrës jepet nga Ekuacioni 2.4, duke shtuar që nuk kemi ndërfutje të mërkurit në mostër në shtypjen 0.033 Mpa (Micrometrics, 2000).

$$\frac{w_{pt}}{\rho_{Hg}} = \frac{(w_{ps} - w_s)}{\rho_{Hg}} + \frac{w_s}{\rho_{bulk}} \quad (\text{Ekuacioni 2.4})$$

Ku:

w_{pt} masa e penetrometrit (aparati që përdoret për matjen e fortësisë së materialit) e mbushur me mërkur, gr

w_s	masa e mostrës së tharë, gr
w_{ps}	masa e penetrometrin e mostrës dhe e mërkurit (në shtypjen 0.033 MPa), gr
ρ_{Hg}	densiteti i mërkurit, 13.5 g/cm ³
ρ_{bulk}	densiteti i bulkut të mostrës, g/cm ³

Vëllimi i poreve është llogaritur duke përdorur Ekuacioni 2.5:

$$V_p = V_{Hg} \frac{\rho_{bulk}}{w_s} \quad (\text{Ekuacioni 2.5})$$

Ku:

V_p	vëllimi i pores, cm ³
V_{Hg}	vëllimi i mërkurit të ndërfutur, cm ³

Nga grafiku i varësisë së vëllimit total të poreve nga diametri i poreve mund të nxirren dy parametra të rëndësishëm të strukturës së poreve; madhësia e kufirit të poreve dhe vëllimi total i poreve, shiko Figurën 2.6. Madhësia e kufirit të poreve është madhësia e poreve e cila lejon hyrjen në rrjetin e tyre, për shembull ndërlidhja, dhe është një nga parametrat që kontrollon vetitë e transportit të pastës. Ky parametër (madhësia e kufirit të poreve) mund të arrihet prej ndërprerjes së dy tangenteve të hequra tek kurba e grafikut të varësisë së vëllimit total ndaj madhësisë së poreve.

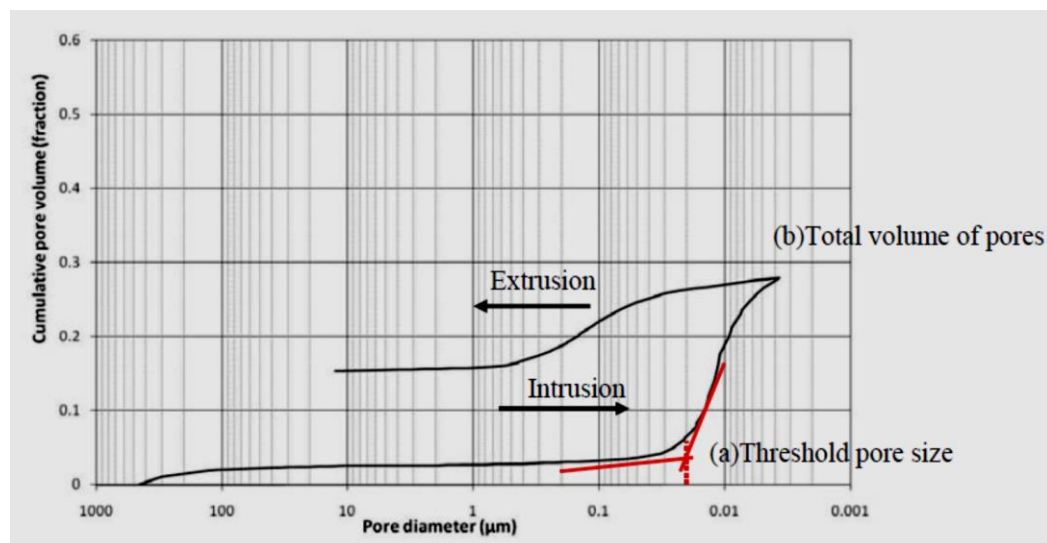


Figura 2.6: Karakteristikat e poreve: (a) madhësia kufi i poreve dhe (b) vëllimi total i poreve marrë nga kurbat e MIP

2.3.1.3 Shqyrtimi i elementëve

Siç është raportuara nga studimet e mëparshme, disa faktorë dhe supozime mund të na drejtojnë në një keq interpretim të rezultateve të arritura prej MIP, shiko Tabelën 2.3. Disa nga këto supozime dhe faktorë janë shqyrtuar nga autorë të njohur (Diamond 2001, Diamond 2000, Villadsen 1992).

Tabela 2.3: Elementët që duhen shqyrtuar për kryerjen e testit të MIP

Shqyrtimi i elementëve për analizimin me MIP
Poret kanë formë cilindrike
Mostrat duhet të jenë të thara
Efekti i poreve të mbyllura dhe atyre në trajtë grykë-shisheje
Madhësia e mostrës
Shtypja e aplikuar
Vlera e këndit të kontaktit
Vlera e tensionit sipërfaqësor
Mjedisi

Poret me formë cilindrike

Ekuacioni i Washburn-it supozon se poret kanë formë cilindrike, gjë e cila nuk përfaqëson strukturën e poreve të materialeve me bazë çimentoje.

Mostrat duhet të jenë të thara

Mundësia e efekteve të dëmshme gjatë tharjes mund të kenë si rezultat një modifikim të strukturës së poreve (Bager dhe Sellevold 1986, Espinosa dhe Franke 2006, Korpa dhe Trettin 2006, Beaudoin dhe Tamtsia 2004, Parrot 1980). Pasta e ngurtësuar të thara nga metoda të ndryshme (për shembull: me furrë, ndryshim tretësash) tregojnë një ndryshim në kurbat e vëllimit total të poreve, shiko Figurën 2.7. (Rubner dhe Hoffmann 2006). Një sasi e lartë poresh dhe pragu i rrezes së poreve është gjetur për pastat e thara në furrë që tregon një ashpërsi në strukturën e poreve. Përdorimi i isopropanolit ka një influencë minimale në strukturë (Kocaba 2009, Korpa dhe Trettin 2006).

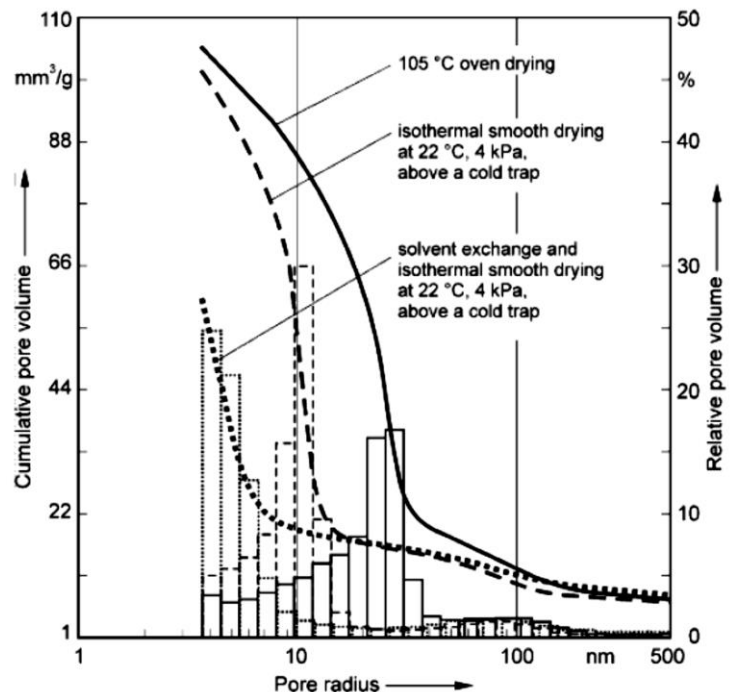


Fig. 2.7: MIP e marrë për mostrat e thara në mënyra të ndryshme : a) në furrë; b) tharje në 20°C dhe shtypje 4kPa; c) shkëmbim tretësash (Rubner dhe Hoffman 2006).

Efekti i poreve të mbyllura dhe atyre në trajtë grykë-shisheje

MIP nuk mat shpërndarjen reale të madhësisë së poreve por prapun e rrezes së poreve (Cook dhe Hover 1993, Feldman dhe Sereda 1968). Në qoftë se poret e mëdha janë të përziera me ato të voglat, ato do të rregjistrohen si pore të vogla (efekti ink bottle).

Gjithashtu poret e mbyllura nuk duken në kurbat e ndërfitjes së mërkurit sepse ato nuk kanë një kontakt direkt me sipërfaqen e jashtme (Rigby 2002, Nielsen 1970).

Madhësia e mostrës

Studimet e Bager dhe Sellevold (1975) treguan një efekt të mundshëm të madhësisë së mostrës për shkak të hyrjes së kufizuar të mërkurit brënda poreve. U gjetën ndryshime në kurbën e varësisë së ndërfitjes totale në lidhje me rrezën e poreve për mostra më të vogla se 0.5 mm (Bager dhe Sellevold, 1975), shiko Figurën 2.8.

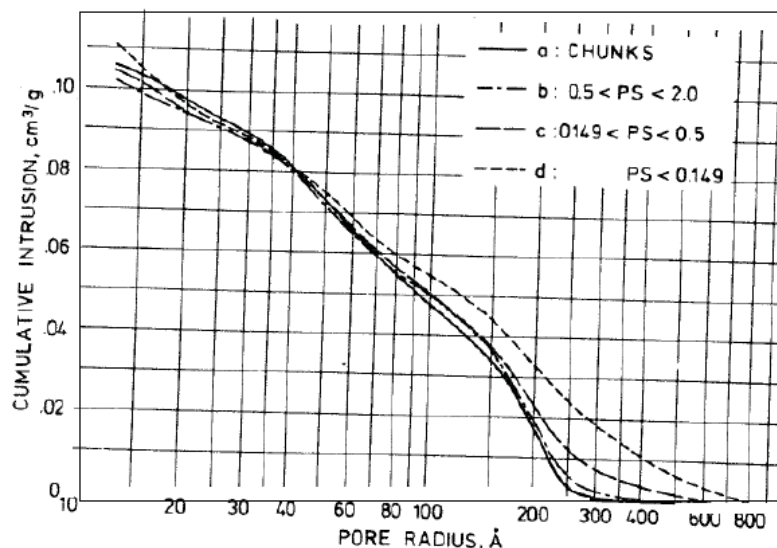


Figura 2.8: Vëllimi kumulativ i poreve për pastat për pjesë të madhësive të ndryshme (mm) (Bager dhe Sellevold, 1975)

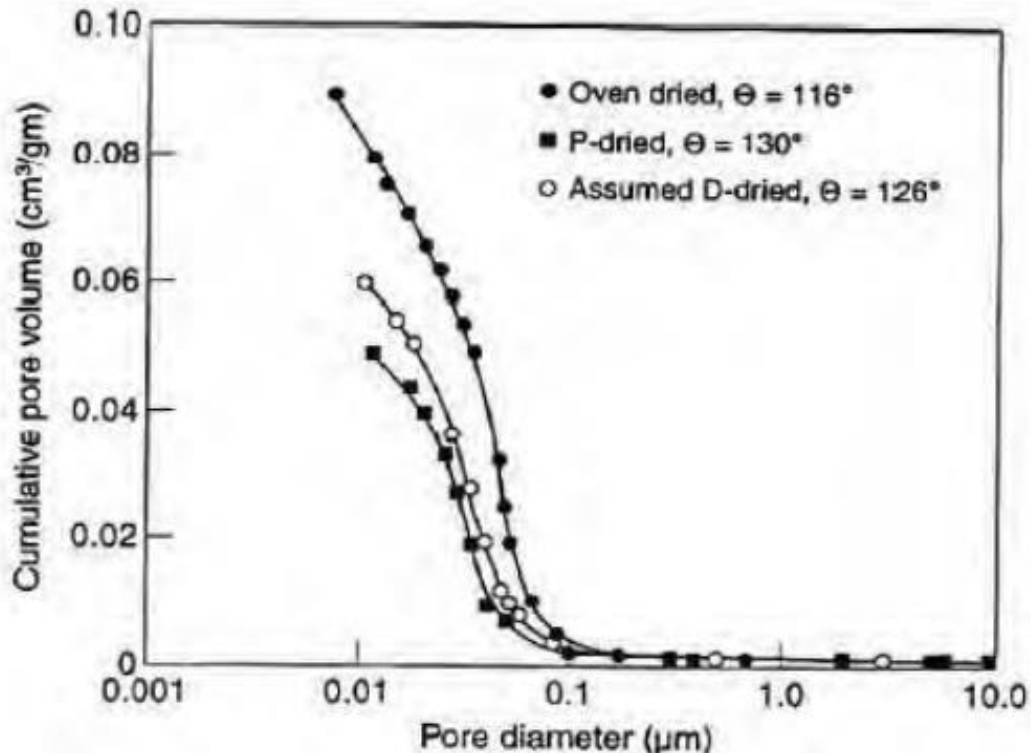
Shtypja e aplikuar

Mërkuri mund të penetrojë nëpër mostër duke thyer muret e poreve dhe në këtë mënyrë duke shkatërruar strukturën e poreve (Cook dhe Hover 1991). Kërkimet e kryera raportojnë një shkatërrim të poreve për pastat e materialeve çimentuese gjatë aplikimit të presionit/shtypjes të lartë tek MIP (Feldman 1984). Të dhënat varen gjithashtu nga shkalla e shtypjes së aplikuar në mostrat e analizuar (Kumar dhe Bhattacharjee, 2003).

Vlera e këndit të kontaktit

Saktësia e rezultateve varen nga vlerat e pranuarat të: a) këndit të kontaktit ndërmjet mërkurit dhe materialit; dhe b) tensionit sipërfaqësor të mërkurit (Diamond 2000, Kumar dhe Bhattacharjee 2003, Park dhe Ihm 2001). Duke u bazuar tek studimet e kryera këndi i kontaktit varet nga natyra e mostrës dhe pastërtia e mërkurit (Cook dhe Hover, 1991, Rigby dhe Edler 2002, Salmas dhe Androutsopoulos 2001). Metodatat e tharjes mund të ndryshojnë këndin e kontaktit; kur kemi

aplikuar një metodë “agresive” do të kemi një kënd kontakti më të ulët për të llogaritur madhësinë e pores me MIP, shiko Figurën 2.9.



Figurën 2.9: Vëllimi kumulativ i pores (cm³/gm) në varësi të diametrit të pores (μm) për pasta e thara me metodat: në furrë, Tharje-P, Tharje-D, të matura në MIP (Yassin 2010).

Cook dhe Hover (1993) vëzhguan që vlerat e këndit të kontaktit varjojnë nga 117° deri në 175° . Villadsen (1992) raportoij ndryshimin e rrezes së pores duke përdorur vlera këndesh kontakti të ndryshme (117° dhe 140°), shiko Figurën 2.10. Duket qartë zhvendosja e kurbës së varësisë së vëllimit të poreve nga rrezja e poreve, janë gjetur pore me madhësi të vogla kur kemi përdorur këndin 117° tek ekuacioni i Washburn-it.

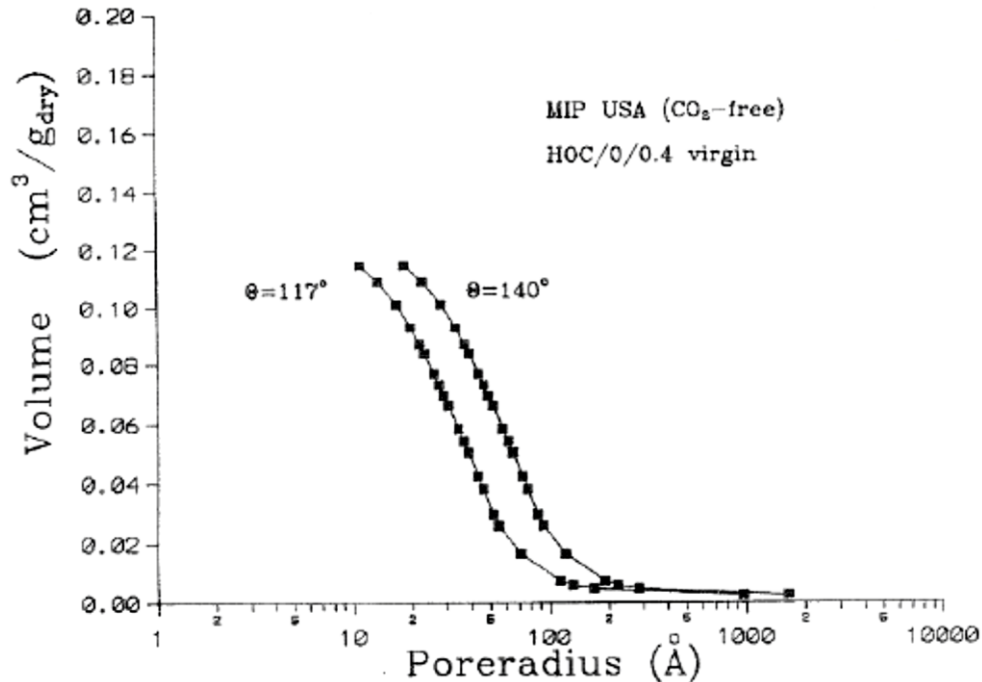


Figura 2.10: Vëllimi i poreve ($\text{cm}^3/\text{g}_{\text{thatë}}$) në varësi të rrezes së poreve ($\text{\AA}$) duke përdorur këndin 117° dhe 140° (Villadsen 1992)

Studimet e kryera dalin në përfundimin që, ka vështirësi në matjen e tensionit sipërfaqësor të kontaktit lëng-trup i ngurtë dhe gjithashtu kemi varësi nga temperatura. Në ratin e mërkurit, nga literatura kemi që vlerat e shtypjes në varësi të temperaturës janë nga 484.2×10^{-7} Mpa në 25°C deri në 472×10^{-7} Mpa në 50°C (Cook dhe Hover 1991)

Mjedisi

Mërkuri si një metal i rëndë konsiderohet si një material ekstremisht i dëmshëm. Mërkuri duhet të trajtohet në mënyrë të kujdesshme duke përdorur mjete speciale sigurie (syze, doreza, aspirator etj) për shkak se mund të absorbohet nga trupi dhe mund të shkaktojë dëmtime të pakthyeshme në sistemin nervor dhe helmim tek personi që e përdor. MIP konsiderohet si një metodë jo miqësore për mjedisin, për shkak se është një metodë që përdor mërkur në sasi të mëdha.

2.3.2 Mikroskopia me skanim elektronik (SEM)

Mikroskopia me skanim elektronik (SEM) përdoret gjerësisht për të karakterizuar materialet (për shembull strukturën e pastave prej çimentoje), duke përdorur imazhim me cilësi të lartë. Imazhet e përftuara nga SEM përdorin elektronet e prapësura që riprodhojnë një diferencë të lartë në ndriçim dhe në kontrast e cila mund të reflektohet në fazat e ndryshme dhe poret e materialeve çimentuese të hidratuara. Ndryshimet në morfologji të materialeve çimentuese gjatë konditave të stazhionimit (temperatura) gjithashtu mund të vihen re nga SEM.

Arsyeja e parë që çoj drejt zhvillimit të mikroskopëve elektronik ishte rritja e rezolucionit (qartësisë) optik të mikroskopëve (Michler 2008). Gjetja e gjatësisë së valës dhe krijimi i lenteve elektronike në 1930 çoj në krijimin e mikroskopit të parë me transmetim elektronik (TEM 1931) (Jacob 2011). Në 1937 Von Ardenne krijoi një prototip për SEM-in (Von Ardenne dhe Beischer

1940). Zhvillim i mëtejshëm i SEM-it u arrit në 1951 kur Charles Oatley dhe kolegët e tij përftuan imazhin e parë nga SEM në Universitetin e Kembrixhit. Që atëherë janë bërë përmirësime të mëdha në mikroskopinë elektronike (shiko Oatley 1965). Scrivener dhe Pratt (1983) ishin pionierët e parë për përcaktimin shkallës së porozitetit, të materialeve çimentuese, duke përdorur shkallën gri të histogramës të marrë prej imazhimit me elektrone të prapësura (BSE – backscattered electron) (Scrivener dhe Pratt 1983). Në ditët e sotme SEM përdoret gjerësisht për karakterizimin e porozitetit të materialeve me bazë çimentoje.

SEM bazohet në emetimin e elektroneve mbi sipërfaqen e materialit për të gjeneruar sinjale dhe në vazhdim të kemi formimin e imazhit. Çelësi për të patur një imazhim sa më cilësor nga SEM duhet pikë së pari që të dimë parametrat e paisjes (tensioni i përshpejtimit, rryma që kalon në sondë, disatnaca e punueshmërisë) dhe impakti i tyre në imazh. Nuk ka vlera standarte ose të paracaktuara për këto parametra, sepse ato lidhen me tipin e materialit që përdoret për tu analizuar, zmadhimin, zonën e skanuar dhe tipin e detektorit të përdorur.

SEM përdor elektronet e prapësura për të përcaktuar strukturën poroze të materialeve çimentuese (Jensen 2010, Kocaba 2009, Scrivener 1989). Diferencat energjitike ndërmjet niveleve të elektroneve të emetuara dhe atyre të prapësura prodhojnë një ndryshim në ndriçim

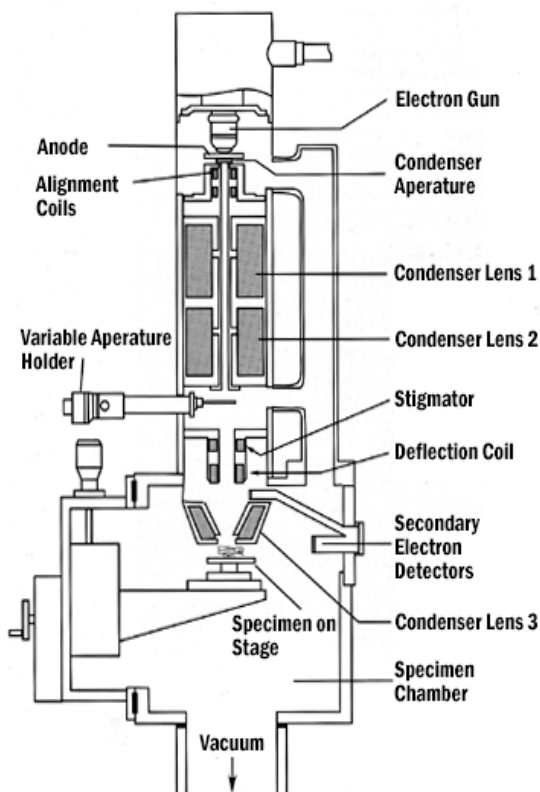


Figura. 2.11: Ndërtimi i SEM

dhe kontrast tek imazhi. Për një materil vetëm me çimento Portland, njollat (pjesët) e zeza janë porët, pjesa e mesit tek shkalla gri e histogramës përfaqëson fazën e hidratuar dhe pjesa më e zbardhët po tek shkalla gri e hitogramës përfaqëson pjesëzat e pahidratuara të çimentos. Kur përdoret për karakterizimin e porozitetit, SEM ka një avantazh në lidhje me metodat e tjera, sepse mund të japi një imazhim të çastit dhe me cilësi të lartë të zonës ku po analizohet. Metodat e tjera (MIP dhe Nitrogen adsorption) janë të bazuara në ekuacione dhe përafrime teorike për të përcaktuar porozitetin. Për më tepër, SEM ka një fushëpamje të gjerë, çka lejon që të ketë një pjesë të madhe të mostrës në fokusim. Kombinimi i gjerësisë në fushëpamje, zmadhimit të lartë, rezolucionit të lartë dhe infirmacionit kompozicionat (kombinimi i disa pjesëve në një të tërë) e bën SEM paisjen më të përdorshme. Megjithatë për të patur një imazh sa më të qartë për përcaktimin e porozitetit, si fillim duhet një përgatitje të materialit për analizim (për shembull tharje, lustrim). Tharja e materialeve me

bazë çimentoje mund të ndryshjë mikrostrukturën (Korpa dhe Trettin 2006). Për më tepër lustrimi do kohë dhe ekperiencë nga përdoruesi (Jensen 2010).

2.3.2.1 Parimet e SEM

Ndërtimi i SEM dhe përfitim i imazhit

Diagrama e paraqitur në Figurën 2.11 paraqet skematikisht pjesët kryesore e mikroskopit me skanim elektronik. SEM ndahet në disa zona me nivele të ndryshme vakuumi. Niveli më i lartë i vakuumit duhet tek zona e topit elektronik dhe më pas vakuumi ulet duke zbritur deri tek dhoma e kampionit. Një tufë elektronesh gjenerohet në majë të kolonës së mikroskopit .

Si burim elektronesh shërben katoda prej tungsteni ose volframi në formë V-je e futur brenda një rrjete cilindrike që ka potencial negativ (-) lidhur me katodën. Si rezultat i tensionit negativ, fusha rrotull hapjes rrethore të rrjetës vepron si një thjerrë elektrostатike dhe elektronet fokusohen poshtë rrjetës në formën e një njolle që shërben si burim efektiv elektronesh. Ndryshimi i tensionit negativ midis rrjetës dhe katodës sjell ndryshimin e intensitetit të tufës së elektroneve. Elektronet e emetuara nga katoda përshpejtohen dhe kalojnë nëpër anodë e cila togëzohet.

Diametri i hapjes së anaodës duhet të jetë i tillë që të mos kufizojë tufën. Filamenti, rrjeta dhe anoda përbëjnë topin elektronik i cili së bashku me lentet kondensore formojnë sistemin e ndriçimit të mikroskopit. Funkzioni kryesor i lenteve është të fokusojë tufën e elektroneve të emetuara nga topi elektronik në objekt dhe të sigurojë kushtet ndricuese optimale për vërtetimin dhe fotografimin (imazhimin) e shëmbëllimit.

Meqë elektronet kanë energji të madhe fusha e ndricuar e objektit mund të prishet shpejt. Për të evituar këtë përdoret kondensatori i 2-fishtë. Kondensatori i parë një lente shumë e fuqishme me largësi vatrore të vogël që krijon një shëmbëllim të zvogëluar të burimit të elektroneve me diametër disa mikron. Kondensatori i dytë me largësi vatrore të madhe projekton këtë shëmbëllim në planin e objektit që studiohet.

Pozicioni i objektit në planin horizontal mund të ndryshohet duke zhvendosur mbajtësen e objektit me ndihmën e dorezave që komandohen nga jashtë. Objektet mund të zëvendësohen shpejt, pa prishur vakuumin në kolonë.

Sistemi i shëmbëllimit përbëhet nga objekti dhe 2 ose më shumë thjerra projektore. Thjerra objektive formon shëmbëllimin fillestar të zmadhuar të pjesës së ndricuar të objektit në një plan të përshtatshëm për zmadhim të mëtejshëm me anë të thjerrave projektore. Për të përfutur një kontrast të mirë, në planin vatrore të prapëm të objektit futet një diafragmë, e cila duhet të jetë e pastër dhe e rrumbullakët.

Shëmbëllimi përfundimtar i objektit, i zmadhuar më tej nga lentet ndërmjetëse dhe projektore, në projektorin me dy kate vërtetohet me sy mbi ekran.

Kur tufa e elektroneve godet kampionin, prej tij emetohen elektrone dhe rreze – X. Detektorët mbledhin këto rreze – X, elektronet e prapësura dhe elektronet sekondarë dhe i shndërrojnë ato në një sinjal që dërgohet në ekran.

Elektronet rënës shkaktojnë emetimin nga kampioni të elektroneve për shkak të difuzionit elastik dhe jo elastik branda sipërfaqes dhe në afërsi të saj. Mbasi godet një elektron tjetër, elektroni primar do të vazhdojë të lëviz sipas një trajktoreje të re dhe ky fenomen njihet si difuzioni i

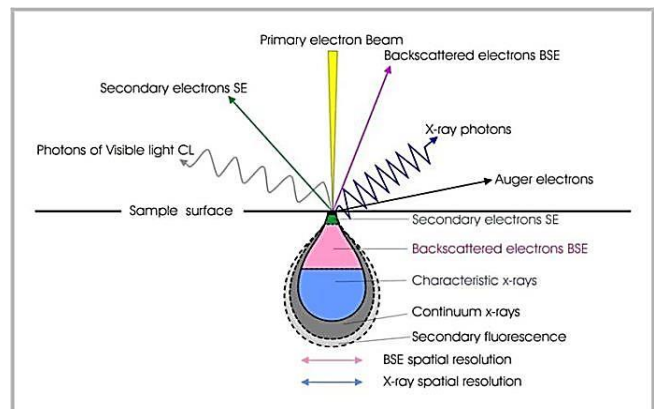


Figura. 2.12: Vëllimi i zonës së reaksionit

elektroneve. Si rezultat i goditjes së tufës primare me kampionin , formohet një reaksion që ka formën e pikës së lotit (Figura 2.12). Vëllimi i zonës së reaksionit varet nga densiteti atomik, topografia e kampionit dhe tensioni i përshejtimit të tufës primare.

Elektronet e prapësuar janë quajtur elektronet e rinj me energji të lartë që emetohen nga kampioni për shkak të goditjes elastike të elektroneve rënëse me bërthamat e atomeve të kampionit. Energjia e elektroneve rënës është e krahasueshme me atë të elektroneve të prapësuar. Elektronet e prapësuar varen shumë nga numri atomik i kampionit, i cili është përgjegjës për kontrastin e fazave në imazh (Galluci 2007). Për këtë arsye elektronet e prapësuar janë përdorur në vitet e fundit për të karakterizuar porozitetin e materialeve çimentuese.

Elektronet e emetuara me energji më të ulët që rezultojnë nga shpërndarja joelastike janë quajtur elektrone sekondarë. Këto elektrone formohen nga goditjet me bërthamat, ku humbet një sasi e konsiderueshme energjie.

2.3.2.2 Karakterizimi i porozitetit nga imazhimi prej elektroneve të prapësuar

Imazhi i përftuar nga elektronet e prapësuar ka dhënë rezultate të kënaqëshme në karakterizimin e porozitetit të materialeve çimentuese (Kocaba 2009, Scrivener dhe Pratt 1983). Riprodhimi i dritës dhe kontrastit nga elektronet e prapësuar na mundëson paraqitjen me nuanca të ndryshme substancat e ndryshme që ndodhen në material.

Rëndësia e përgatitjes së kampionit nuk duhet nënvlerësuar kur kërkohen imazhe për prezantim. Përgatitja e kampionit (tharja, ilustrimi dhe lyerja me solucion përkatës) është shumë e domosdoshme për marrjen e imazheve sa më cilësore. Si fillim kampioni duhet të thahet, për shkak se SEM operon me vakuum. Futja e materialeve në Epoxy (solucion ku futet kampioni dhe pë përthithet nga ky i fundit, i nevojshëm për të paraqitur pore), është një hap i rëndësishëm sepse poret e mbushura me të do të paraqiten të zeza në imazhet e marra nga elektronet e prapësuar, gjë që na lejon që të kemi një ndarje të porozitetit nga produktet e hidratuara. Një kampion i ilustruar është i nevojshëm për optimizimin e variacioneve topografike dhe mbivendosjes së tipareve në shkallën gri të histogramës (Lee dhe Jacobsen 2010, Scrivener dhe Pratt 1983, Wong 2006). Ilustrimi varet gjerësisht nga fortësia dhe tipi i kampionit të përdorur, prandaj procedura mund të varjojë në lidhje me tipin e materialit të përdorur. Lyerja me solucion e sipërfaqes së kampionit bëhet për arsye që të mos kemi krijim të ngarkesave të reja prej elektroneve kryesore.

Segmentimi i fazave të ndryshme në imazh është gjithashtu një faktor i rëndësishëm për analizat imazherike të materialeve me bazë çimentoje. Scrivener sugjeron segmentim të fazave të hidratuara të materialeve çimentuese dhe të porozitetit duke “kufizuar” imazhin në minimum tek histograma, shikoni Figurën 2.13 (b). Scrivener (Scrivener 2004) sugjeron që ngjyra e C-S-H mund të varrojë në varësi të temperaturës dhe përdorimit të SCM-ve. Një temperaturë e lartë shoqërohet me një dendësi të C-S-H me mikroporozitet të ulët kështu një gri e hapur do të duket në histogramë. Përgjatë përfutimit të imazhit, rregullohet ndriçimi dhe kontrasti që të mund të shikohen të gjitha piket në histogramë.

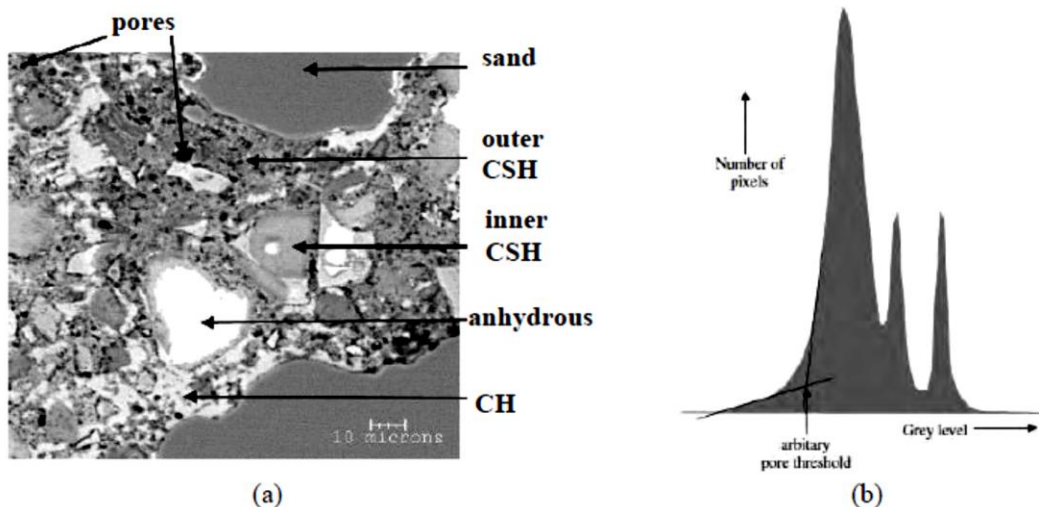


Figura 2.13: (a) Poret dhe produktet kryesore të pastës së hidratuar, (b) "kufizimi" i shkallës gri të histogramës (Scrivener 2004)

Për kuantifikimin e zonës së poreve është e nevojshme që të njihet zmadhimi i imazhit, prej kësaj është e mundur që të llogaritet madhësia e çdo pikseli. Për të reduktuar zhurmat e krijuara aplikojmë një filtër. Në momentin kur kemi izoluar porozitetin, zona totale e poreve mund të llogaritet nga Ekuacioni 2.6.

$$A_{tp} = \frac{A_b}{A_t} \quad \text{Ekuacioni 2.6}$$

Ku:

A_{tp} Zona totale e poreve, fraksioni

A_b Zona e pikselave të zinj, μm^2

A_t Zona totale e shkallës gri të histogramës, μm^2

2.3.3 Porozimetria me azot (Nitrogen adsorption)

2.3.3.1 Vëllimi total dhe shpërndarja vëllimore e poreve.

Vëllimi total i poreve, pra vëllimi i poreve për një zonë të parapërcaktuar mund të përcaktohet nga fazat e absorbimit dhe disorbimit (proces i çlirimit të gazit prej ose nga një sipërfaqe).

Shpërndarja vëllimore e poreve përcaktohet duke u bazuar tek modeli BJH (Batter-Joyrner-Halenda), (Barrett, 1951), e cila paraqitet me Ekuacionin 2.7:

$$\ln \frac{p}{p_0} = - \frac{2\gamma V_L}{rRT} \cos \theta \quad \text{Ekuacioni 2.7}$$

Ku:

r rrezja e pores

P	shtypja në gjendje ekuilibri e lëngut në poren me rreze r
P ₀	shtypja në gjendje ekuilibri e të njëjtit lëng në sipërfaqen plane
γ	tensioni sipërfaqësor i lëngut
V _L	vëllimi molar i lëngut
θ	këndi i kontaktit ndërmjet lëngut dhe murit të pores
R	konstantia e gazeve
T	Temperatura absolute

Ky ekuacion zhvillohet si më poshtë. Lëngu brënda pores është në gjendje ekuilibri me avujt që ndodhen aty. Një mol lëngu (dn) i ndodhur në shtypje ekuilibri p₀ jashtë pores, ndryshon kur ndodhet në brendësi të pores ndërsa shtypja bëhet p. Përgjatë këtij procesi, rritja totale në energji të lirë dG jepet si shuma e tri energjive; dG₁ = avullimi i dn moleve të lëngut në shtypjen p₀, dG₂ = ndryshimi i dn moleve të avullit nga shtypja p₀ në shtypjen p, dhe dG₃ = kondesimi i dn moleve të avullit në lëng në presionin p.

Kondesimi dhe avullimi janë procese ekuilibruese, dG₁ = dG₃ = 0. Kështu që ndryshimi në energjinë e lirë gjatë gjithë procesit jepet nga Ekuacioni 2.8:

$$dG_2 = RT \ln\left(\frac{p}{p_0}\right) dn \quad \text{Ekuacioni 2.8}$$

ku avujt i konsiderojmë si gaz ideal.

Përgjatë kondesimit të avullit në pore, ndërfaqja trup i ngurtë – lëng rritet dhe ndërfaqja trup i ngurtë – avull (dA) zvogëlohet. Ndryshimi në energjinë e lirë gjatë këtij procesi jepet nga ekuacioni 2.9:

$$dG_4 = dA (\gamma_{SV} - \gamma_{SL}) \quad \text{Ekuacioni 3.9}$$

Ku $\gamma_{SV} - \gamma_{SL} = -\gamma_{LV} \cos(\theta)$, këndi i lagies është 0, dhe dG₄ = dG₂, Ekuacioni 2.8 mund të shkruhet:

$$RT \ln\left(\frac{p}{p_0}\right) dn = -\gamma_{LV} \cos(\theta) dA \quad \text{Ekuacioni 2.10}$$

Vëllimi i kondesimit të një mol dn avulli në pore është dV_c = V_Ldn, ku V_L është vëllimi molar. Kështu që Ekuacioni 2.10 merr trajtën:

$$\frac{dV_c}{V_L} RT \ln\left(\frac{p}{p_0}\right) = -\gamma_{LV} \cos(\theta) dA \quad \text{Ekuacioni 2.11}$$

Ekuacioni mund të shkruhet ndryshe:

$$\frac{dV_c}{dA} = \frac{-V_L \gamma_{LV} \cos \theta}{RT \ln\left(\frac{p}{p_0}\right)} \quad \text{Ekuacioni 2.11'}$$

Për poret në trajtë cilindrike me rreze r dhe gjatësi L, V_c = πr²L dhe A = 2πrL,

$$\frac{V_c}{A} = \frac{r}{2} \quad \text{Ekuacioni 2.12}$$

Po të zëvendësojmë Ekuacionin 2.12 tek 2.11`do të arrijmë tek Ekuacioni i Kelvinit (Ekuacioni 2.7)

$$\ln \frac{p}{p_0} = - \frac{2\gamma V_L}{rRT} \cos \theta$$

Shpërndarja vëllimore e poreve mund të përcaktohet prej të dhënave të marra nga izoterma e adsorbimit dhe e largimit të azotit. Kemi supozuar një model cilindrik të poreve, si dhe poret fund e krye të hapura ndërsa kemi neglizhuar rrjetat e poreve. Shpërndarja e madhësisë së poreve e përcaktuar prej të dhënave të marra nga largimi i azotit dhe shpërndarja e arritur prej fazës së ndërfutjes tek porozimetria me mërkur tregon një ngjashmëri në strukturën e poreve (Conner, 1986).

2.3.3.2 Zona e sipërfaqes specifike

Zona e sipërfaqes specifike është llogaritur duke u bazuar tek ekuacioni BET (Brunauer, 1938)

$$\frac{p}{V(p_0-p)} = \frac{1}{V_m c} + \frac{c-1}{V_m c} \frac{p}{p_0} \quad \text{Ekuacioni 2.13}$$

ku V është vëllimi i absorbuar, V_m është vëllimi i shtresës një molekulare (monolayer), p shtypja në kampionin, p_0 shtypja në gjëndjen e saturuar dhe c konstante e lidhur me entalpinë e adsorbimit (konstantja e BET). Atëhere zona e sipërfaqes specifike mund të llogaritet me anë të V_m sipas ekuacionit të mëposhtëm:

$$S_{BET} = \frac{V_m n_a a_m}{m V_L} \quad \text{Ekuacioni 2.14}$$

ku n_a është konstantja e Avogadro-s, a_m sipërfaqja e zonës së okupuar nga molekula e azotit ($0,162 \text{ nm}^2$), m masa e kampionit dhe V_L vëllimi molar i azotit (22414 cm^3). Teoria bazohet tek supozimi që shtresa e parë e adsorbuar përfshin energjitë e adsorbimit/adsorbuesit, dhe shtresat pasuese energjitë e bashkëveprimit të adsorbimi/adsorbim.

2.3.3.3 Avantazhet dhe të metat e metodës me adsorbim azoti.

Nga kjo metodë mund të përcaktohen disa parametra të cilët mund të përshkruajnë strukturën e poreve të kampionit, për shembull vëllimi i pores, zona e sipërfaqes specifike dhe shpërndarja e madhësisë së poreve. Një disfavor i kësaj metode është që koha për të analizuar një kampion të vetëm është disa orë. Madhësia e diametrit të poreve që mund të matet është e rendit nga 0.3 deri në 300 nm, zonë e cila nuk mund të matet prej porozimetrisë me mërkur.

Me anë të metodës me adsorbim azoti, mund të përcaktohen vetëm poret e hapura, dhe matjet e shpërndarjes së madhësisë së poreve janë bazuar tek përafrimet e modelit të poreve cilindrike

(Allen 1997). Specifikimi i shpërndarjes së madhësisë së poreve, që bazohet tek izoterma e largimit të azotit, është e varuar prej ndërlidhjeve të poreve; kur presioni fillon të reduktohet, lëngu fillon të avullojë prej poreve të mëdha të hapura, por poret e madhësive të njëjta që janë të lidhura në sipërfaqe me anë të kanaleve të ngushtë qëndrojnë të mbushur (Allen 1997). Kjo bën të mundur ndryshimin e formës të kurbës së shpërndarjes së madhësisë së poreve. Kampioni vihet në kontakt me temperaturat e ulëta të azotit të lëngshëm (-196°C) përgjatë analizimit, gjë e cila mund ta shkatërrojë atë.

2.3.3.4 Krahasimi i metodave NA dhe MIP

MIP është një metodë më e shpejtë për të analizuar strukturën e poreve krahasuar me NA. Tek porozimetria me mërkur dhe adsorbimi me azot të lëngshëm, marrin pjesë dy bashkëveprime fizik të ndryshëm. Të dyja metodat janë bazuar tek tensioni sipërfaqësor, forcat kapilare dhe tek shtypja. Me MIP, fillimisht përcaktohen poret e rendeve të larta gjatë fazës së ndërfutjes së mërkurit, ndërsa tek NA, fillimisht maten poret e rendeve të ulëta gjatë fazës së adsorbimit (Webb & Orr 1997). Zona e përcaktuar nga porozimetria me mërkur kur aplikohet shtypje e lartë është e gjerë (diametri i poreve $3\text{ nm} - 14\text{ }\mu\text{m}$) kur tek adsorbimi me azot të lëngshëm ($0.3 - 300\text{ nm}$), pra siç duket porozimetria me ndërfutje mërkuri përcakton poret e rendeve të larta gjë që nuk mund të realizohet nga adsorbimi me azot, shiko Figurën 2.14. Ndërsa me metodën NA mund të përcaktohen poret e rendeve të vogla të cilat nuk mund të përcaktohen nga MIP. Gjithësesi, të dhënat e marra nga të dy metodat mund të krahasohen. Parametrat e krahasueshëm janë vëllimi total i poreve, shpërndarja vëllimore e poreve dhe zona e sipërfaqes specifike/zona e sipërfaqes totale të poreve. Megjithëse rangi i madhësisë së pores që përcaktohet me adsorbim është i kufizuar në lidhje me atë që marrim nga ndërfutja e mërkurit, ai është gjerësisht i përdorshëm (Allen 1997).

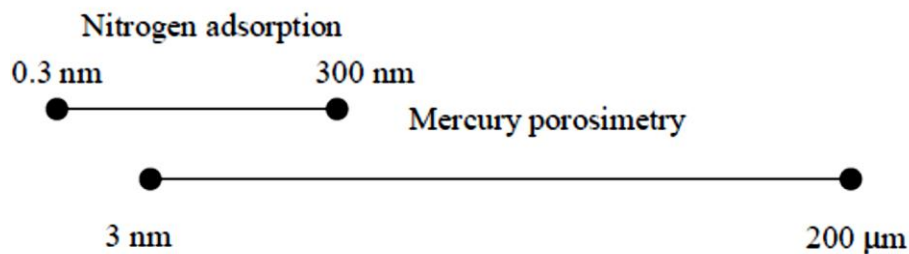


Figura 2.14 : Rangu i diametrit të poreve të përcaktuar nga porozimetria me ndërfutje mërkuri dhe adsorbimi me azot të lëngshëm.

Milburn (1991) arriti vlera të përafërta për kampionë me silicë duke përdorur këto metoda. Shpërndarja e madhësisë së poreve të përcaktuar nga të dhënat e marra prej porozimetrisë me ndërfutje mërkuri dhe të dhënave të marra nga faza e largimit të azotit janë të ngjashme (Conner 1986). Edhe nëse kurbat e dalës nga të dhënat e marra për vëllimi të poreve nuk korespondojnë, vlerat e zonës sipërfaqësore janë të ngjashme (Webb & Orr 1997). Kjo vjen si rezultat sepse poret e vogla kanë një efekt më të madh tek zona sipërfaqësore. Bazuar tek Webb dhe Orr (1997), këto dy teknika janë të njëjta kur krahasohen poret e rendeve nga 3 deri në 300 nm .

2.4 Metodat shitesë

2.4.1 H NMR

H NMR na jep informacion rreth gjendjes së ujit në brendësi të poreve tek materialet me bazë çimentoje (McDonald 2006, McDonald 2005). Gjendja e ujit mund të përcaktohet nga koha e relaksimit të hidrogjenit tek molekula e ujit. Me këtë metodë maten dy kohë relaksimi: T_1 koha e relaksimit spin-lattice, dhe T_2 koha e relaksimit spin-spin.

Madhësia e poreve

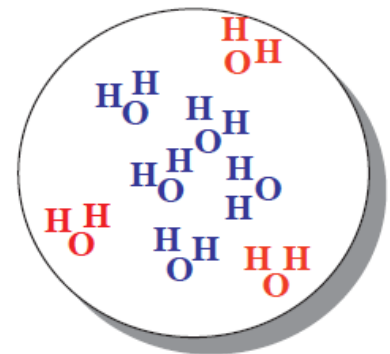
Kohët T_1 dhe T_2 ndryshojnë për hidrogjenin e lidhur kimikisht, hidrogjenin e adsorbuar mbi sipërfaqe dhe hidrogjeni në ujë i ndodhur tek poret e vogla. Prej shkëmbimit të molekulave ndërmjet sistemeve pore-bulk dhe pore-sipërfaqe, përftohet një kohë relaksimi e mesatarizuar për ujin e ndodhur në bulk dhe ujin e adsorbuar (McDonald 2006) (Ekuacioni 2.15). Bazuar tek (McDonald 2005), lëngu i ndodhur në bulk ka një kohë relaksimi më të gjatë se sa në molekulat e adsorbuar përkohësisht mbi sipërfaqe (Fig. 2.15). Në anën tjetër, uji i lidhur është pothuajse i palëvizshëm dhe shfaq një kohë relaksimi më të shkurtër T_2 ($\sim 10 \mu s$). Ekuacioni 2.15 mund të përdoret për të gjetur vëllimin e ujit brenda poreve.

$$\frac{1}{T_{1,2}^{e\text{ vëzhguar}}} = \frac{1}{T_{1,2}^{bulk}} + \frac{\varepsilon S_p}{V} \frac{1}{T_{1,2}^{sipërfaqe}}$$

Ekuacioni 2.15

ε	trashësia e shtresës sipërfaqësore, m
S_p	sipërfaqja e pores, m^2
V	vëllimi i lëngut, m^3
$T_{1,2}^{e\text{ vëzhguar}}$	koha e relaksimit e studiuar, s
$T_{1,2}^{bulk}$	koha e relaksimit të ujit në bulk, s
$T_{1,2}^{sipërfaqe}$	koha e relaksimit të ujit në sipërfaqe, s

Vlera e matur për kohën e relaksimit të ujit në pore mund të lidhet me madhësinë e pores. Duke supozuar që poret janë në trajtë sferike $S/V=3/r_p$, ku r_p është rrezja e pores. Shkalla e mesatarizuar për matjen e madhësisë së poreve gjatë kohës T_2 tregohet në Figurën 2.16.



H₂O -surface molecules
H₂O – bulk molecules

Figura 2.15: relaksimi i molekulave të ujit

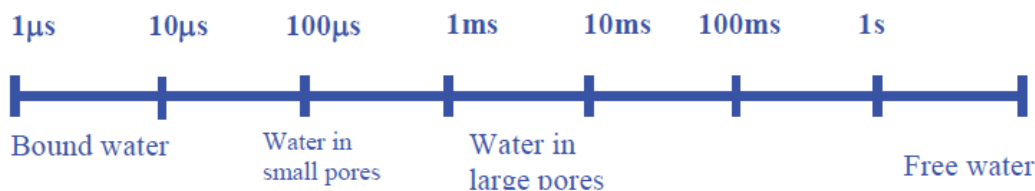


Figura 2.16: Madhësia e poreve sipas kohës së relaksimit T_2 (sipas Valori, 2007)

2.4.2 Metodat e tharjes

Tharja është e nevojshme për disa metoda në mënyrë që të matim porozitetin e materialeve çimentuese të hidratuara (Diamond, 2001, Galluci, 2007, Rarick, 1996). Në këtë punim janë përdorur metodat e tharjes me shkëmbim tretësash dhe tharje në temperatura 50°C të cilat janë shpjeguar në vazhdim të punimit.

Tharja në furra

Përcaktimi i ujit të avulluar dhe atij të pa avulluar tek materialet çimentuese varet nga kriteret e temperaturës: largimi i ujit të avullueshëm ndodh nga temperatura e dhomës deri në 105°C dhe ujit të pa avullueshëm ndodh në temperaturat $105 - 1000^\circ\text{C}$. Ndryshimi në peshë krahasohet me gjëndjen e thatë, ku me gjëndje të thatë kuptojmë peshën e kampionit të tharë në temperaturën 105°C .

Shkëmbimi i tretësave

Kjo metodë bazohet tek zëvendësimi i ujit të poreve me një tretës organik në mënyrë që të uli lagështinë relative (RH) dhe të ndalojë hidratimin e pastës. Isopropanoli është konsideruar si një nga alkoolët më të përshtatshëm për të tharë materialet me bazë çimentoje (Beaudoin 1998, Feldman dhe Beaudoin 1991, Kocaba 2009). Densiteti i isopropanolit është afërsisht 0.78g/cm^3 dhe uji e ka afërsisht 1g/cm^3 .

2.4.3 Deformimet vetëgjeneruese

Fenomeni i vetëgjenerimit është i lidhur me deformimet e vetëgjeneruara dhe ndryshimi vetëgjenerues i lagështirës relative (Jensen dhe Hansen, 1995, Jensen dhe Hansen 2001).

Deformimi vetëgjenerues mund të përcaktohet si: “*deformimi i bulkut të një sistemi materiali çimentues i mbyllur isotermikisht që nuk ndikohet nga forcat e jashtme*” (Jensen dhe Hansen 2001). Deformimi vetëgjenerues mund të përfaqësohet nga tkurrjet dhe/ose nga zgjerimi gjatë hidratimit të materialeve çimentuese.

Deformimet vetëgjeneruese mund të përcaktohen në mënyra të ndryshme (Jensen dhe Hansen 1995, Jiang 2005). Metoda standarte për deformimet vetëgjeneruesë është deformimi linear i cili ka të bëjë me derdhjen e pastës së lëngshme në një kallëp të vendosur horizontalisht në të cilin ka fërkim të ulët ose mungon (ASTM-C1698-09, 2009). Ndryshimi në gjatësi i pastës së çimentos matet me anë të një sensori i cili është i lidhur me kompjuterin në të cilin hidhen vlerat në kohë reale. Kurbat e marra për deformimet vetëgjeneruese për pasta me skorje tregojnë zgjerim dhe tkurrje tek pastat, dhe kjo mund të lidhet me plasaritjet që kanë pastat me skorje, shiko (Darquennes 2011).

PJESA E DYTË

Kapitulli 3

3. Pjesa eksperimentale

Tek ky kapitull do të përshkruajmë pjesën eksperimentale. Si fillim, do të japim disa detaje mbi programin e eksperimentit. Më pas, do të përshkruhen karakteristikat (vetitë fizike dhe kimike) e materialeve të përdorur si dhe metodat e prodhimit dhe kurimit. Në fund do të përshkruhen analizat dhe teknikat e përdorura.

3.1 Pasqyrimi i pjesës eksperimentale

Kampionët e pastave çimentuese janë përdorur për të zbuluar impaktin e SCM-ve si dhe konditat e kurimit/stazhionimit (temperatura dhe lagështia) në zhvillimin e porozitetit. Në Tabelën 3.1 jepet i detajuar plani që është caktuar për të zhvilluar këtë punim. Kurse në Tabelën 3.2 janë të dhëna më të detajuara në lidhje me materialet e përdorura, përdorimi i SCM-ve, konditat e kurimit si dhe teknikat e përdorura.

Table 3.1 : Përmbledhja e materialeve, konditave dhe teknikave të përdorura.

Materialet		Konditat e kurimit			Teknikat e përdorura
Çimento	SCM	Temp (°C)	Lagështia	Stazhionimi (ditë)	
CEM I 42.5 R	Skorje: 40% dhe 70%	20-22°C	Nën ujë	2 7 28 180 365	Adsorbimi me azot (NA) Porozimetria me ndërfitje mërkuri (MIP) Mikroskopia me skanim elektronik (SEM) Rezonanca magnetike bërthamore (NMR) Metodat e tharjes Deformimet e vetëgjeneruara Fortësia në përkulje dhe ngjeshje
CEM III/B 32.5 N	Hi: 15% dhe 30%				

3.2 Materialet

3.2.1 Përbërja kimike e materialeve të përdorura

Komponimet kimike si dhe densiteti i përbërësive të materialeve të përdorura në këtë punim janë të listuara në Tabelën 3.2. Çimentot e përdorura CEM I 42.5 R dhe CEM III/B 32.5 N janë të

prodhuara në Gjermani, ashtu sikurse edhe materialet çimentuese suplementare Slag Lafarge (Skorjet e marra nga furnaltat) dhe Fly Ash HW (Hi fluturues i marrë nga TEC-et me qymyr).

Tabela 3.2: Përqëndrimi i oksideve kryesore dhe densiteti i materialeve të përdorura (Kocaba 2009, Le Saout 2007)

Tipi i cimentos	Densiteti (g/cm ³)	Përqëndrimi i oksideve kryesore									
		SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	SO ₃	K ₂ O	Na ₂ O	TiO ₂	P ₂ O ₅
		(%)	(%)	(%)	(%)	(%)	(%)	(%)	(%)	(%)	(%)
CI 42.5 R	3.14	24.68	2.11	0.43	68.67	0.58	1.82	0.06	0.17	0.05	0.45
CIII/B 32.5 N	3.2	21.01	4.63	2.6	64.18	1.82	2.78	0.94	0.2	0.14	0.4
SL	2.6	34.26	9.11	0.58	44.92	6.11	3.57	0.67	0	0.78	0
FA	2.2	50.3	25.5	9.1	4.9	2.4	1	3.6	1.1	1	0.6

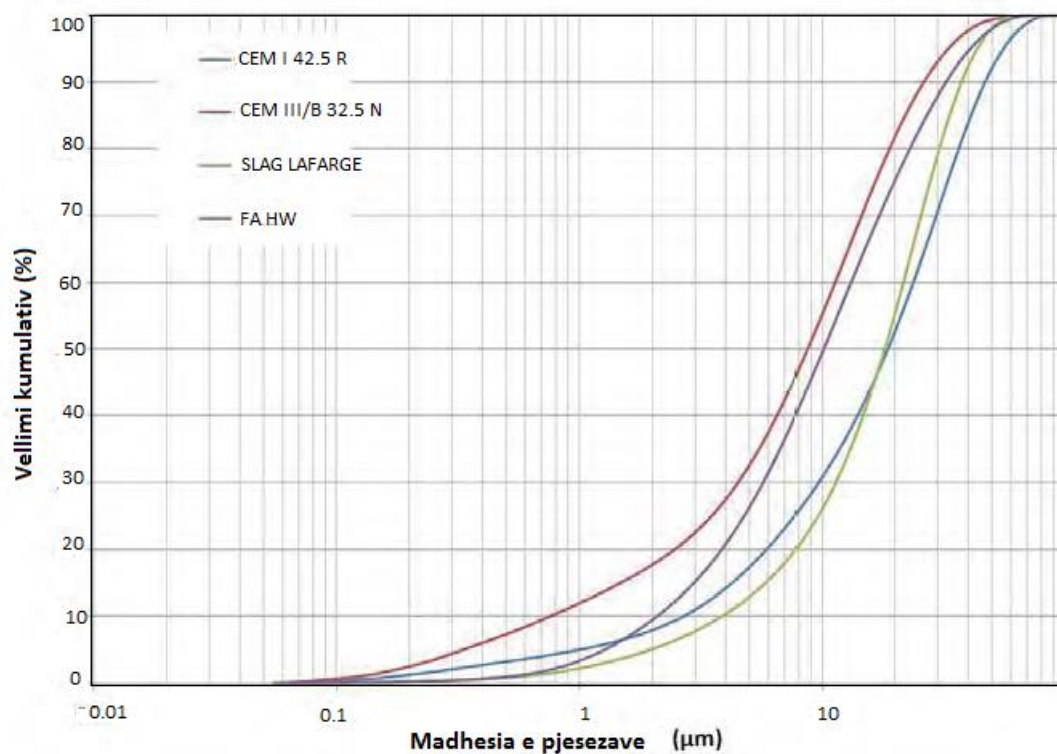


Figura 3.1: Shpërndarja e grimcave për çimentot CEM I 42.5 R dhe CEM III/B 32.5 N si dhe për SCM-të Slag Lafarge dhe FA HW (Kocaba 2007).

Të dhënat e shkallës së hidratimit, për pastat e cimentos me raport ujë/çimento 0.45 të kuruara në temperatura 20°C për periudhat 2, 7, 28, 90 dhe 360 ditore, të matur me anë të teknikave SEM dhe XRD (difraksionit me rreze X) jepen në Tabelën 3.3. Bazuar tek Kocaba (2008) shkalla e futjes në reaksion e skorjes është afërsisht 20% pas 28 ditësh për kampionët e kuar në temperaturën 20°C. Fernandez-Altale (2010) kryen matjen e shkallës së hidratimit të skorjes për periudhën 90 ditore për të njëjtin kompozim dhe procedurë përzierjeje, shiko Tabelën 3.4. Shkalla e hidratimit duke përdorur lloj të ndryshëm çimentoje me raport ujë/çimento 0.45, të

kuruar në temperaturat 20°C dhe 60°C për periudhat 2, 28 dhe 90 ditore tregohen në Tabelën 3.5 (Zhang 2007).

Tabela 3.3: Shkalla e hidratimit të çimentove për koampionët e kuruar në temperaturën 20°C (Kocaba 2008)

ÇIMENTO	TESTET	Kuruar në temperaturën 20°C				
		Ditët				
		2	7	28	90	360
C I	SEM	46.1 ± 2.0	61.6 ± 2.8	79.6 ± 2.2	86.5 ± 2.0	-
	XRD	41.17 ± 2.8	65.2 ± 3.0	75.8 ± 3.0	86.0 ± 3.0	87.2 ± 3.0
C III/B	SEM	48.0 ± 5.2	57.6 ± 4.6	69.5 ± 4.7	76.4 ± 3.4	-
	XRD	58.6 ± 3.0	61.6 ± 2.8	79.6 ± 2.2	86.5 ± 2.0	93.4 ± 3.0
CI_S40	SEM	-	61.6 ± 6.3	81.5 ± 3.0	86.5 ± 2.3	-
	XRD	55.6 ± 3.0	58.7 ± 2.8	79.6 ± 3.0	83.5 ± 2.0	-

Tabela 3.4: Shkalla e hidratimit të skorjes (%) analizuar me XRD dhe SEM (Fernandez – Altable 2010)

Emërtimi i kampioneve	Konditat e kurimit	Shkalla e hidratimit (%)
		90 ditë
CI_40S	20°C	67%
CI_70S	20°C	40%

Tabela 3.5: Shkalla e hidratimit të pastave të çimentove të kuruara në temperatura të ndryshme (Zhang 2007)

Materiali	Konditat e kurimit	Shkalla e hidratimit për pastat e çimentos (%)		
		2 ditë	28 ditë	90 ditë
Pastë çimentoje	20°C	61	72	78
Pastë çimentoje	60°C	75	84	86

3.2.2 Përgatitja e kampionëve

Në këtë pjesë do të flasim më konkretisht për procedurën e përfutimit të pastave të çimentos nga përzierja e materialeve që kemi në dispozicion.

Në rastin konkret ne kemi tre materiale për të cilat na duhet të marrim sa më shumë informacion, duke filluar nga tkurrja, koha e ngurtësimit, mikrostruktura dhe fortësia e tyre. Materialet që kemi përdorur në këtë punim janë paraqitur në Tabelën 3.2, çimento Portland (CEM I 42.5 R) dhe çimento e bardhë (CEM III/B 32.5 R), si dhe shtesa e çimentove: Hi i marrë nga TEC-et (FA HW) dhe Skorje e marrë nga furrënaltat (Slag Lafarge), ujë. Materialet i përziejme në një mikser laboratorik i cili është i standartizuar prej DIN EN 196-1. Mikseri ka dy nivele shpejtësie ku i pari ka një shpejtësi relativisht të ulët 140 ± 5 rrotullime/minutë, ndërsa i dyti ka shpejtësi më të

madhe. Procedura e përzierjes së materialeve për përftimin është bazuar në standartin Gjerman DIN EN 196-1 (standarti gjerman i unifikuar sipas normave të Komunitetit Europian).

Në fillim peshojmë materialet të cilat do të përzihen. Shtojmë në përzierës ujin në raportet e paracaktuar (0.3 dhe 0.45) dhe e përziejmë për 30 sekonda me një spatul metalike për të evituar largimin e një pjese të materialit kur të vendosim në punë përziërsin elektronik. Më pas përzierjmë në përzierës për 90 sekonda materialin në nivelin e parë të shpejtësisë. Më pas me të njëjtën spatul e përziejmë përsëri pastën e çimentos se mos ka precipitim të çimentos në fund si dhe tek paretet e enës për 30 sekonda. Së fundi e përziejmë për 90 sekonda në nivelin e dytë të shpejtësisë.

Pasi e kemi realizuar përzierjen hedhim nëpër kallëpe pastën e përftuar. Kallëpet janë metalike me dimensione 160x40x40 (mm) si dhe 60x5x5 (mm). Kallëpet e parë janë përdorur për të kryer testet e fortësisë ndaj përkuljes dhe në ngjeshje të pastave të hidratuara kurse kallëpet me dimensione më të vogla janë përdorur për të përgatitur kampionë për të kryer testet e tjera: MIP, NA, SEM pasi i kemi tharë me metodat e përmendura më lartë (shkëmbim tretësash si dhe tharje në furra në temperaturë 50°C).

Kallëpat i vendosim në dhoma stazhonimi për 24 orët e para për të realizuar tharjen e kampionëve. Temperatura dhe lagështira në këto dhoma është e komandueshme. Niveli i lagështisë në këto dhoma është 90% si dhe këto dhoma janë të izoluara me ambjentin e laboratorit, pra nuk kemi shkëmbim të temperaturës dhe lagështisë gjatë periudhës së tharjes. Si përfundim kampionët nxirren nga kallëpat pas 24 orësh dhe peshohen përpara se të vendosen në vaska me ujë për tu kuruar për periudha të ndryshme. Uji që ndodhet në këto vaska është në temperaturë ambjenti 18-21°C. Periudhat kohore, që lihen kampionët në këto vaska, standarte për këtë punë janë bazuar tek standartet gjermane DIN EN 196-1. Koha e kurimit të kampionëve për këtë punë është 2,7,28,90,180 dhe 360 ditore.

Gjatë derdhjes së pastës nëpër kallëpe vihet re efekti i djersitjes së materialit (water bleeding). Për të gjitha pastat e përgatitura kemi një djersitje të lartë e cila përveç atyre me përmbajtje CEM I 42.5 R. Si pasojë e këtij fenomeni, djersitjes, kemi një ulje të raportit ujë/material lidhës. Në Tabelën 3.6, kemi paraqitur raportin ujë/material lidhës pas derdhjes si dhe pas djersitjes.

Tabela 3.6: Raporti U/L për pastat e cimentos përpara dhe pas djersitjes.

Kampionët	Kampionët pas derdhjes		Kampionët pas djersitjes	
	U/L	Vëllimi ujë material i ngurtë (cm ³)	U/L	Vëllimi ujë material i ngurtë (cm ³)
CEMIII/B 32.5 N	0.45	1.26	0.42	1.176
		1.26	0.42	1.176
C3S30	0.43	1.26	0.4	1.172
		1.26	0.4	1.172
C3F15	0.46	1.26	0.43	1.177
		1.26	0.43	1.177
C3F30	0.45	1.26	0.4	1.12
		1.26	0.4	1.12
CEM I 42.5 R	0.45	1.26	0.45	1.26
		1.26	0.45	1.26

3.2.3 Heterogjeniteti i kampionëve

Siç e thamë edhe më lartë për të gjitha pastat, duke përjashtuar atë vetëm me CEM I 42.5 R është vërejtur fenomeni i djersitjes (bleeding). Për shkak të këtij fenomeni është e pritëshme që të kemi një reduktim të përqendrimit të materilit solid në pjesën e sipërme të materialit të derdhur në kallëpe, dhe si rezultat i kësaj kemi një rritje të përqendrimit ose më saktë një percipitim të materialit solid tek pjesa e poshtëme. Heterogjeniteti për kampionët me përmbajtje CEM III/B 32.5 N të kuruara për 28 ditë në temperaturën 20°C u përcaktua nga analizat e kryera për shtresat e holla. Në Figurën 3.2 (a) dhe (b), pastat me çimento tregojnë një zonë rreth 5 mm në pjesën e sipërme dhe të poshtëme që ka një porozitet kapilar të ndryshëm nga pjesa tjetër e kampionit.

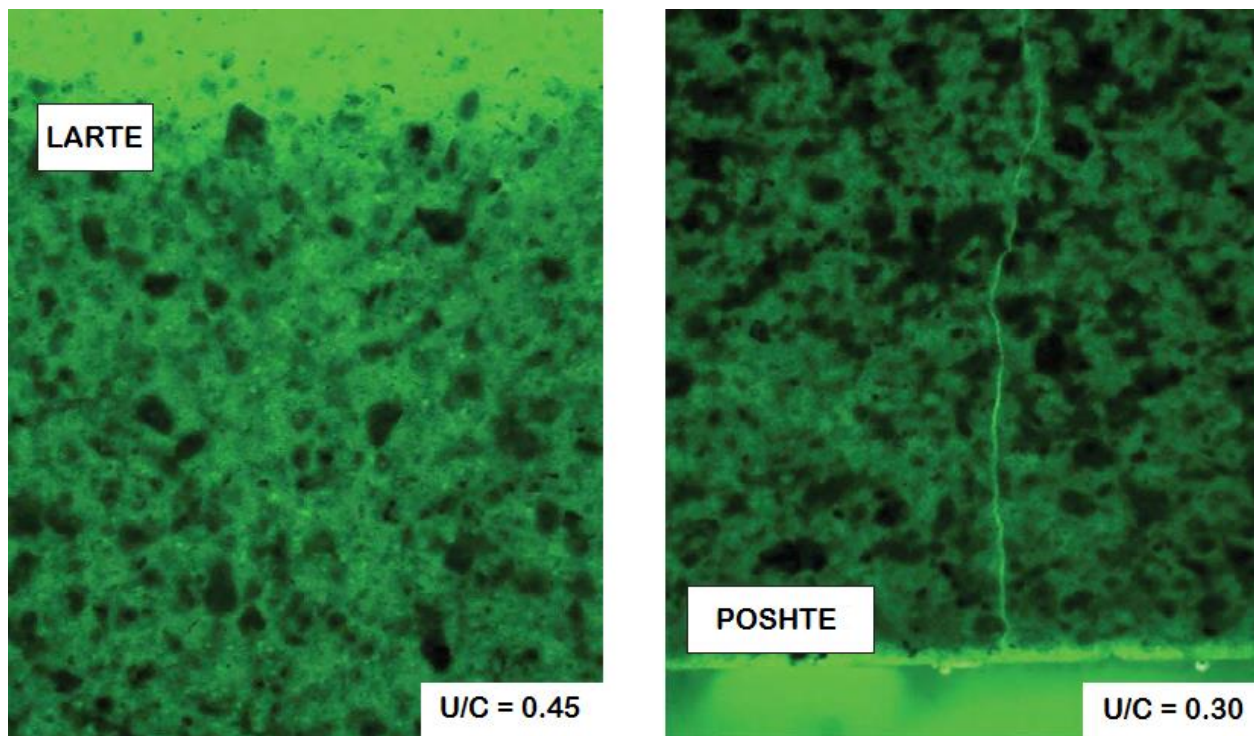


Figura 3.2: Shtresat e holla të sipërme dhe të poshtëme të pastave me çimento të kuruara për 28 ditë që kanë patur djersitje. (gjerësia 1.34 mm)

3.2.4 Boshllëqet e ajrit të zëna në kurth

Vëllimi që zënë boshllëqet e ajrit të zëna në kurth janë matur për kampionët të trajtuar në vakuum dhe që më pas janë vendosur nën presion.

Procedura është realizuar si vijon:

Fillimisht, kampionët janë peshuar, pastaj janë vendosur në një eksikator, në të cilin kemi vendosur silika xhel në tratë sferash, për një periudhë kohore prej 24 orësh. Pas kësaj kampionët i nënshtrohen procesit të tharjes sipërfaqësore (SSF saturated surface dried) dhe në fund maten sërish. Të njëjtët kampionë vendosen në pajisje presioni në të cilat ka ujë të ngopur me kalçium hidroksil, dhe në to aplikohet një presion 15Mpa. Kohëzgjatja e këtij procesi zgjat 24 orë. Si përfundim në castin e nxjerrjes së kampionëve ato ripeshohen. Madhësia e vëllimit të boshllëqeve të ajrit llogariten në bazë të masave të peshuara gjatë këtij procesi (NTBuild-368, 1991). Ky vëllim jepet sipas Ekuacionit 3.1:

$$V_{av} = (V_{ps} - V_{ws}) \quad \text{Ekuacioni 3.1}$$

Ku:

V_{av}	vëllimi i boshllëqeve të ajrit (cm ³)
V_{ps}	vëllimi i ujit pas testit me presion (cm ³)
V_{ws}	vëllimi ujit pas testit me vakuum (cm ³)

Disa grupe autorësh sugjerojnë që të përdoret analiza imazherike. Metoda e shtresave të holla mund të interpretohen me anë të mikroskopisë elektronike duke marrë vëllimin e hapësirave me diametër më të madh se 2 mm (NTBuild-381, 1991).

Rezultatet e kryera tregojnë një maksimum prej afërsisht 2% në vëllim të këtyre boshllëqeve për pastat me kompozim CIII_F30 (me 30% Hi). Madhësia e këtyre boshllëqeve varjonte nga 1 deri në 2.6 mm. Në Tabelën 3.7 janë dhënë vlerat e llogaritura për boshllëqet e ajrit. Impakti që kanë këto boshllëqe në matjen e porozitetit me metodat e përmendura jepen në Tabelën 3.8.

Tabela 3.7: Pjesa e vëllimit të boshllëqeve të ajrit për pastat e kuar për 28 ditë

Kompozimi	Vëllimi i kampionit (cm ³)	Peshat (gr)		Pjesa e boshllëqeve të ajrit
		Vakuum	Presion	
CEM I 42.5 R_28d_S30	40.78	20.21	20.34	0.13
	35.59	19.52	19.67	0.15
CEM III/B 32.5 N_28d_S30	41.38	22.74	23.15	0.41
	37.85	19.25	19.45	0.20
CEM III/B 32.5 N_28d_F15	42.41	18.46	18.76	0.30
	48.16	22.7	23.13	0.43
CEM III/B 32.5 N_28d_F30	35.96	16.46	16.69	0.23
	37.88	16.68	17.09	0.41

Tabela 3.8: Ndikimet e mundshme të boshllëqeve të ajrit tek metodat e zgjedhura për matjen e porozitetit.

Metodat	Efektet e mundshme nga boshllëqet e ajrit
MIP	Efekte të vogla, kampionët bluhen në dimensione 5 - 10mm
SEM	Boshllëqet e ajrit nuk merren parasysh
NA	Efekte të vogla, kampionët bluhen në dimensione 5 - 10mm
Shkëmbi tretësash (Isoprop)	Nuk ka efekt

3.3 Procedurat e ndjekura për analizimin e kampionëve

3.3.1 Porozimetria me ndërfitje mërkuri (MIP)

Në këtë studim, analizimi i kampionëve është kryer pranë Institutit të Qelqit, Qeramikës dhe Materialeve të Ndërtimit, Freiberg, Gjermani. Ato thërmohen në përmasa afërsisht 5 deri në 10 mm dhe vendosen në mbajtësen e kampionit tipike për MIP (Figura 3.3, a) ku presohen fort. Më pas gryka e mbajtëses mbushet me mërkur. Në fillim kampioni futet në paisjen e presionit të ulët ($p = 395 \text{ kPa}$) ku presioni krijohet nga ajri, pas kësaj diferenca në grykë e krijuar nga sasia e mërkurit të ndërfitur në kampion mbushet me vaj në mënyrë që stresa e hollë e vajit të ndihmojë largimin e bulzave të ajrit që mund të kenë mbetur në mbajtësen e kampionit (Figura 3.3, b).

Së fundmi po i njëjti kampion, pasi nxirret nga paisja e presionit të ulët, futet në paisjen e presionit të lartë të MIP-së të paraqitur në Figurën 3.3, c. Presioni i lartë këtu gjenerohet me anë të vajit. Si pasojë vlerat e MIP-së të marra për çdo kampion janë një kombinim i të dyja këtyre metodave.



Figura 3.3: Mbajtësja speciale ku vendoset kampioni dhe gryka e gjatë e mbushur me mërkur, **b)** Paisja MIP e presionit të ulët, **c)** MIP e presionit të lartë.

Parametrat e teknikës MIP janë: këndi i kontaktit i mërkurit 140° , tensioni sipërfaqësor trup i ngurtë-likuid 6-8 Mpa si dhe densiteti i mërkurit 13.5374 g/cm^3 . Rezultatet e marra janë të kënaqshëm duke u krahasuar me literaturën (Diamond 1995 dhe Feldman 1986).

Të dhënat përfundimtare janë marrë nga kompjuteri, kurse analizimi dhe diskutimi i tyre është bërë nëpërmjet grafikëve. Pragu i rrezes së pores është llogaritur duke u bazuar tek vlerat e shtypjes të marra prej ekuacionit të Washburn-it (shiko Ekuacionin 2.3). Poroiziteti total matet në raport me vëllimin e mërkurit në momentin kur presioni i aplikuar në enë ka arritur vlerat maksimale.

Kurbat e varësisë së vëllimit kumulativ të poreve ndaj diametrit të poreve paraqesin kurbat për ndërftjen dhe daljen e mërkurit (MIP). Kurse pragu i rrezes së poreve përcaktohet prej ndërprerjes së dy tangenteve të hequra tek kurba e varësisë së vëllimit kumulativ të poreve ndaj madhësisë së poreve, kurse vëllimi total i poreve është vlera maksimale e matur e vëllimit kumulativ të poreve.

Të dhënat e marra për pastat e çimentos me dhe pa SCM, janë paraqitur në këtë punim si varësi e madhësia kumulative e poreve ndaj pragu i rrezes së poreve për metoda të ndryshme tharjeje si dhe kohe të ndryshme.

3.3.2 Mikroskopia me skanim elektronik (SEM)

SEM është aplikuar mbi kampionët e tharë me metoda të ndryshme për të përcaktuar shpërndarjen e madhësisë së poreve si dhe vëllimin total të poreve. Kampionët janë pregatitur dhe përpunuar në TU-Bergakademie, Freiberg, Gjermani. Pas përgatitjes, kampionët vendosen në kollonën e vakuumit. Ajri pompohet jashtë prej kollonës dhe në këtë moment aktivizohet një top elektronik. Elektronet e emetuara prej kampionit kapen nga një detektor elektronesh të prapësura dhe amplifikohen. Në këtë mënyrë, një imazh elektronik i kampionit prodhohet me nivele të ndryshme gri. Zmadhimi prej 1000 herësh u përdor për të përfutur imazhet.

Imazhet e përfutura u trajtuan prej programit, që bën analizimin e imazhit, të zhvilluar prej Jensen (2010).

3.3.3 Porozimetria me azot

Mundësitë e përdorimit të materialeve çimentuese vijnë për shkak të kapacitetit adsorptiv dhe adsorbimit selektiv të këtyre materialeve, veti të cilat janë të lidhura ngushtë me strukturën e sipërfaqes së tyre. Përcaktimi i këtyre dy vetive përbën edhe karakterizimin thelbësor të materialeve poroze dhe përcakton mundësinë e përdorimit të tyre në procese të ndryshme. Për shkak të sipërfaqes së çrregullt (lidhur me mënyrën e përgatitjes së materialit) është i pamundur një përcaktim me rregulla të thjeshta gjeometrike i sipërfaqes së porozitetit të këtyre materialeve.

Metoda e përdorur është cilësuar si nga më efikaset për përcaktimin e vetive të përmendura më lartë për shkak të vetive adsorbuese të gazeve nga materiali që përdoret.

Përpara fillimit të matjeve kryejmë larjen e rezervuarit të gazit me azot (N_2) duke mbajtur gjithnjë të mbyllur rubinetin e enës ku ndodhet kampioni. Ena ku ndodhet kampioni zhytet në një enë me azot të lëngët në temperaturë -196°C (77°K) në të njëjtën kohë mundohemi të mbajmë konstant nivelin e lëngut në të. Kjo kryhet duke kontrolluar herë pas here nivelin dhe duke e shtuar atë sërisht deri në grykën e enës pasi duhet që kampioni prej materiali çimentues duhet të jetë plotësisht i zhytur në azot.

Paisja e treguar në Figurën 3.4 është ajo e përdorur për të kryer analizimin me këtë metodë.

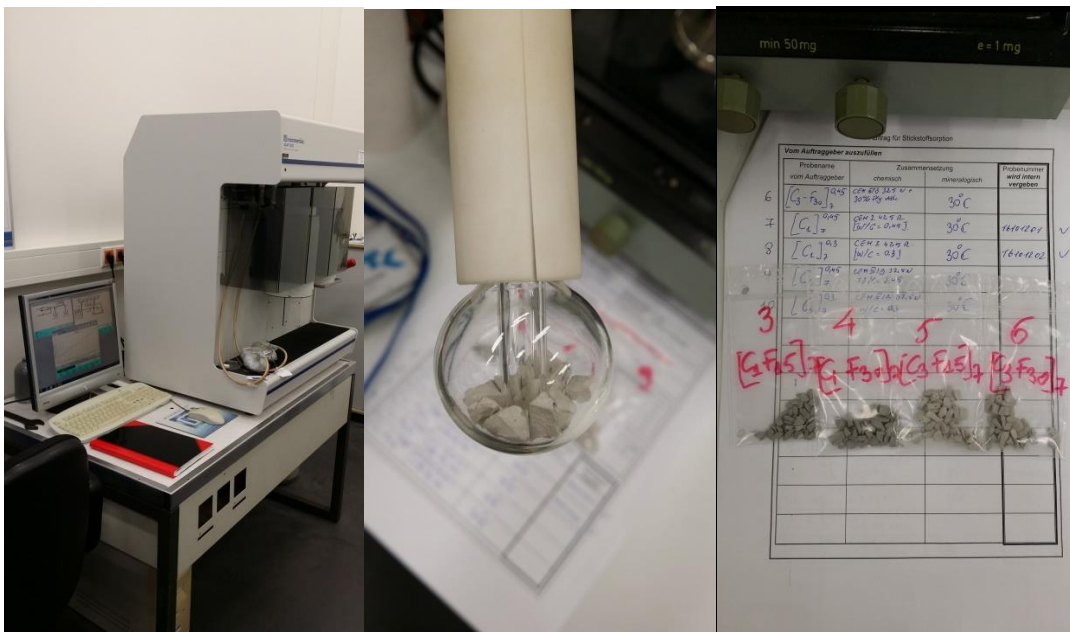


Figura 3.4: Paisja e përdorur për të analizuar porozitetin, provzat e mbushura me kampionët e copëzuar, formulari me kampionët e përdorur në këtë punim.

Matjet janë realizuar në TU-Bergakademie, Freiberg nga Dr. Alexander Friedrich me aparaturën Micrometric ASAP 2020 PLUS.

Paisja është e lidhur me kompjuterin në të cilin është instaluar programi MicroActive i cili bën të mundur përpunimin e të dhënave të marra për secilin kampion. Të dhënat e marra për pastat e çimentos me dhe pa SCM jepen nga varësia e vëllimi të poreve ndaj madhësisë së poreve për pjesën e adsorbimit dhe të desorbimit.

3.3.4 Metodat e tjera

Rezonanca nukleare magnetike (NMR)

Përzierjet për NMR u dërguan tek Clemens – Winkler – Bau, Dep. Chemie, Freiberg. Pastat e çimentos janë peshuar dhe vendosur në disa tuba të vogla (me diametër afërsisht 20mm) të cilat ndodhen brenda një fushe magnetike e krijuar tek aparatura Benchtop ¹H NMR. Këtu bëhet regjistrimi dhe analizimi i sinjalit.

Metodat e tharjes

Tharja me furra

Në këtë metodë jam bazuar tek literatura e A. Korpa dhe Trettin (2005). Kampionët pasi i nxjerrim nga vaskat ku i kemi lënë për periudha të ndryshme për kurim, i peshojmë e më pas i

vendosim në furrë për periudhën 7 ditore. Në Tabelën 3.9 jepen kampionët për periudhat 2,7,28 ditore të thara në furra.

Tabela 3.9: Pesha e kampionëve për periudhat 2,7 dhe 28 ditore të thara në furrë për 7 ditë

Kampionët	Pesha e kampionëve (gr)					
	2d	7d oven	7d	7d oven	28d	7d oven
CEM I 42.5 R (0.45)	11.43	9.5	11.54	9.86	12.01	-
CEM I 42.5 R (0.3)	12.85	11.66	13.3	11.91	12.89	11.81
CEMIII/B 32.5 N 0.45	11.16	8.79	11.8	9.4	12.35	10.19
CEMIII/B 32.5 N 0.3	11.36	9.69	11.5	10.12	11.89	10.93
CI_S40	11.62	9.44	11.3	9.24	11.62	-
CI_S70	11.43	8.77	11.16	8.85	11.52	-
CI_F15	11.27	9.45	11.37	9.47	12.24	10.62
CI_F30	11.26	9.18	11.89	9.59	11.55	9.55
C3_S30	11.8	9.19	11.62	8.88	11.29	-
C3_F15	11.23	8.8	11.26	8.77	11.29	9.36
C3_F30	11.56	8.87	11.73	9.06	11.38	9.16

Shkëmbimi i tretësave

Kampionët e kuruar për periudhat 2, 7 dhe 28 ditë nën ujë u nxorrën dhe u peshuan në një peshore elektronike më pas u vendosën nëpër kuti cilindrike plastike të mbushur me tretës si psh : aceton, isopropanol dhe ethanol për të vëzhguar ndryshimin që ka ndërmjet tyre. Kampionët u lanë për periudhën 7 ditore të mbyllur në këto tretës dhe më pas u vendosën në një eksikator me silika gel që të thahen duke përdorur një pompë vakuumi për periudhën 1 ditore. Më pas u peshuar sërish e u vendosën nëpër qese dhe u vendosën në eksikator me silika xhel për ti ruajtur nga lagështira. Këto kampionë u përdorën më vonë për përcaktimin e porozitetit me teknikat e përmendura në këtë punim.

Deformimi vetëgjenerues

Matjet e tkurrjes vetë-gjeneruese lineare u kryen me metodën horizontale me anën e paisjes *Schwindrinne*. Schwindrinne është një sistem i përbërë nga tre kanale të matjes së tkurrjes. Avantazhi i kësaj paisje është se mund të kryesh 3 matje në të njëjtën kohë, sepse kanalet janë të ndarë nga njëri tjetri dhe informacioni që përcjellin në kompjuter bëhet i mundur nga sensorët e tyre. Sensori është i vendosur në një faqe të tij e cila është e cmontueshme, gjë që e bën më të lehtë heqjen e kampionit nga kanali i vendosur. Për ta nxjerrë sa më lehtësisht kampionin nga forma, sipërfaqja e kontaktit të pajisjes janë të lyer me agjent antigjitës apo lubrifikues si p.sh. :

vazelinë ose vaj. Muret e formës vishen më një shtresë relativisht të hollë polimeri PVC. Kapaciteti mbajtës i këtyre formave është i njëjtë për dy forma , rreth 1 kg, kurse e treta është më e madhe dhe në punën tonë nuk paraqet interes. Format mbajtëse të paisjes schwindrinne është paraqitur në Figurën 3.5.



Figura 3.5: Tregohen kanalet mbajtës të veshur me shtresë polimerike si dhe sensori i cili është i lidhur me kompjuterin nga ku marrim të dhënat për periudhën 10 sekonda.

Siç e kemi përmendur edhe më sipër të gjithë sistemet tona, Përveç CEM I 42.5 me raport U/Ç = 0.3 & 0.45, kishin djersitje të tyre (bleed water). Kjo u vihet re që në momentin që derdhet pasta e freskët por më shumë gjatë 2 orëve të para. Kanalet e paisjes së deformimit linear u mbështollën me plasmas në mënyrë që të mos kishim largim të sasisë së ujit nga kampioni. Të dhënat e përftuara u përdorën për të ndërtuar varësinë e tkurrjes lineare në varësi të kohës.

Rezistenca në shtypje dhe në përkulje

Për këtë studim për të përgatitur elementët kemi përdorur normën DIN EN 196-1. Procedura që ndiqet për të përgatitur elementët është kjo: pas përgatitjes së masës së lëngëshme marrim format e paraqitura në Figurën 3.6 të cilat më përpara i kemi lyer me vaj, i cili bën të mundur heqjen e formave pa i dëmtuar ato. Pasi i kemi mbushur të tri kanalet e formës e futim atë në një dhomëz të mbyllur hermetikisht ku në fund të saj ka një enë me ujë, i cili gjatë çlirimit të nxehësive së shkaktuar nga reaksioni që ndodh në material avullon dhe e mbush dhomëzën me lagështirë. Aty forma lihet për 24 orë fiks, pas kësaj kohe hiqen tri elementet nga forma me kujdes që të mos demtohen dhe vendosen në një vaskë me ujë për 1,6, 27 dhe 179 ditë (Figura 3.7). Temperatura e ujit që ndodhet në vaskë është si ajo e ambientit, gjë që duhet të kihet parasysh. Përpara se të vendosen në ujë elementët maten në peshore elektronike dhe një gjë e tillë bëhet edhe në momentin që ato nxirren nga uji, gjë e cila na nevojitet për të nxjerrë densitetin. Limiti kohor që kemi për të kryer këtë test në bazë të normës së vendosur është e ndryshme, p.sh. për elementët 24 orësh intervali është 8 ± 2 minuta nga momenti i heqjes nga dhomëza me lagështirë, për elementët 7 ditorë intervali është 4 ± 30 minuta dhe për elementët 28 ditorë intervali është 8 ± 1 orë e kështu me rradhë. Elementët të cilët janë të vendosur në ujë për një interval kohor të caktuar në momentin që nxirren nga uji dhe peshohen vendosen në një cantë plastike në të cilën ka disa letra të lagura sepse duhet që elementi të mos thahet deri në momentin kur fillon testi (Figura 3.8 a). Makineria që është përdorur për këtë test e cila është paraqitur në Figurën 3.8 (b), duhet të

vihet në punë 30 minuta përpara se të filloj testi për arësye që vaji hidraulik të lëviz në të gjithë pasisjen. Makieria është e lidhur me një monitor tek i cili ne vendosim parametrat e elementëve dhe disa udhëzime të nevojshme për testin si dhe marrim të dhënat përkatese të çdo prove për rezistencat në shtypje dhe në përkulje (flexural and compressive).

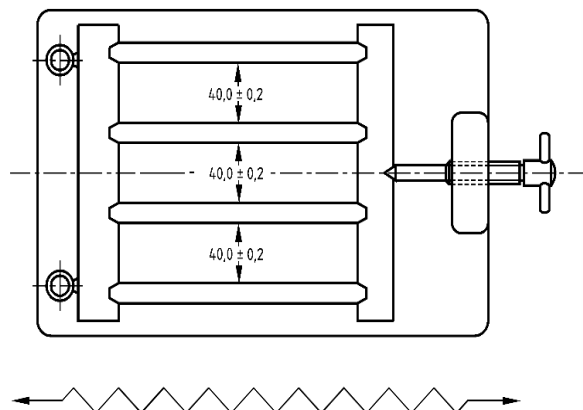


Figura 3.6: Forma me tri kanale në të cilën hidhet llaci për të krijuar elementët e nevojshëm për të kryer testin



Figura 3.7: Kampionët e vendosur në vaskë për kurim për periudhat 1,6,27 dhe 179 ditore



Figura 3.8: Lart majtas tregohet si transportohen kampionët përpara se të testohen për rezistencën ndaj ngjeshjes dhe përkuljes te treguar nga makineria lart djathas dhe poshtë.

Kapitulli 4

4 Rezultatet dhe Diskutimet

Në këtë kapitull do të paraqesim rezultatet kryesore dhe diskutimet përkatëse të kësaj teze. Ky kapitull është i ndarë në disa pjesë duke u bazuar tek metodat e përdorura:

- 4.1 Porozimetria me ndërfutje mërkuri (MIP)
- 4.2 Mikroskopia me skanim elektronik (SEM)
- 4.3 Porozimetria me anë të adsorbimit të azotit (NA)
- 4.4 H NMR
- 4.5 Deformimet vetëgjeneruese
- 4.6 Metodat e tharjes
- 4.7 Rezistenca në shtypje dhe përkulje
- 4.8 Krahasimi i metodave MIP dhe NA

Në Figurën 4.1 është paraqitur pasqyra e madhësisë së poreve, duke u bazuar tek McDonald (2010) dhe tek Mindness (2002).

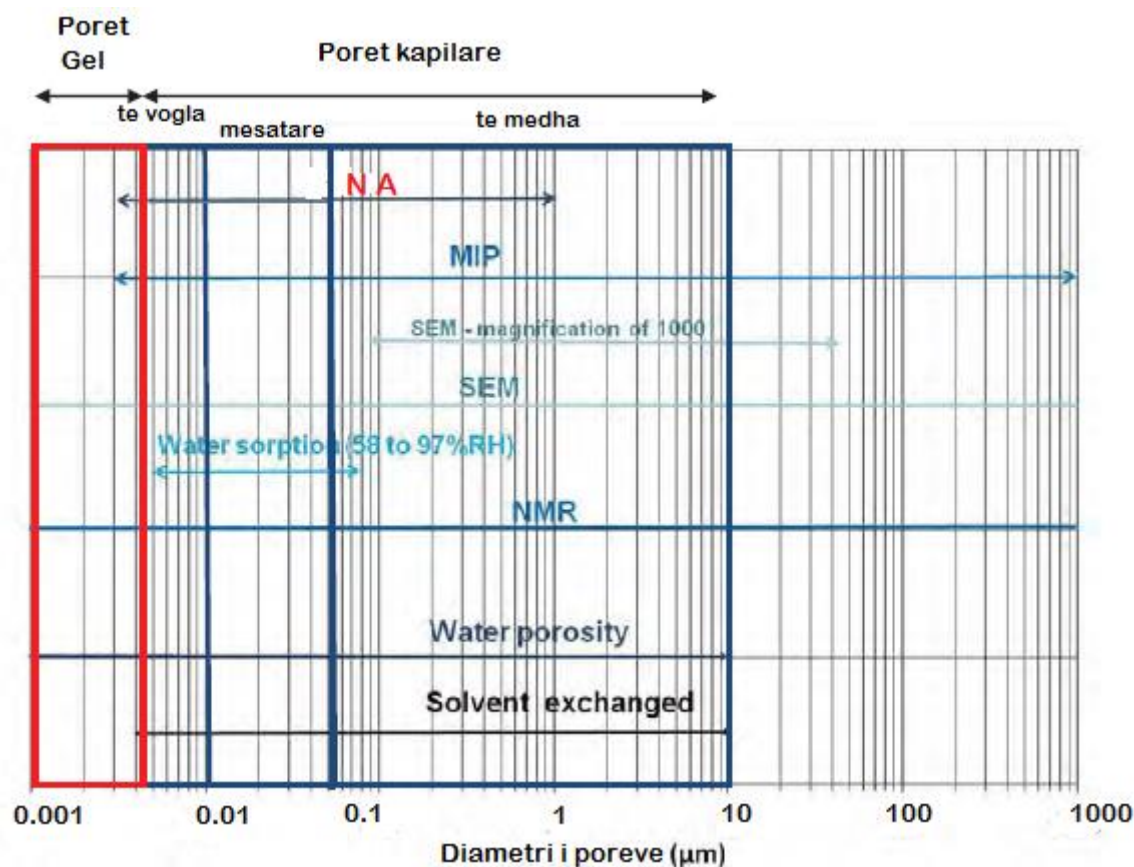
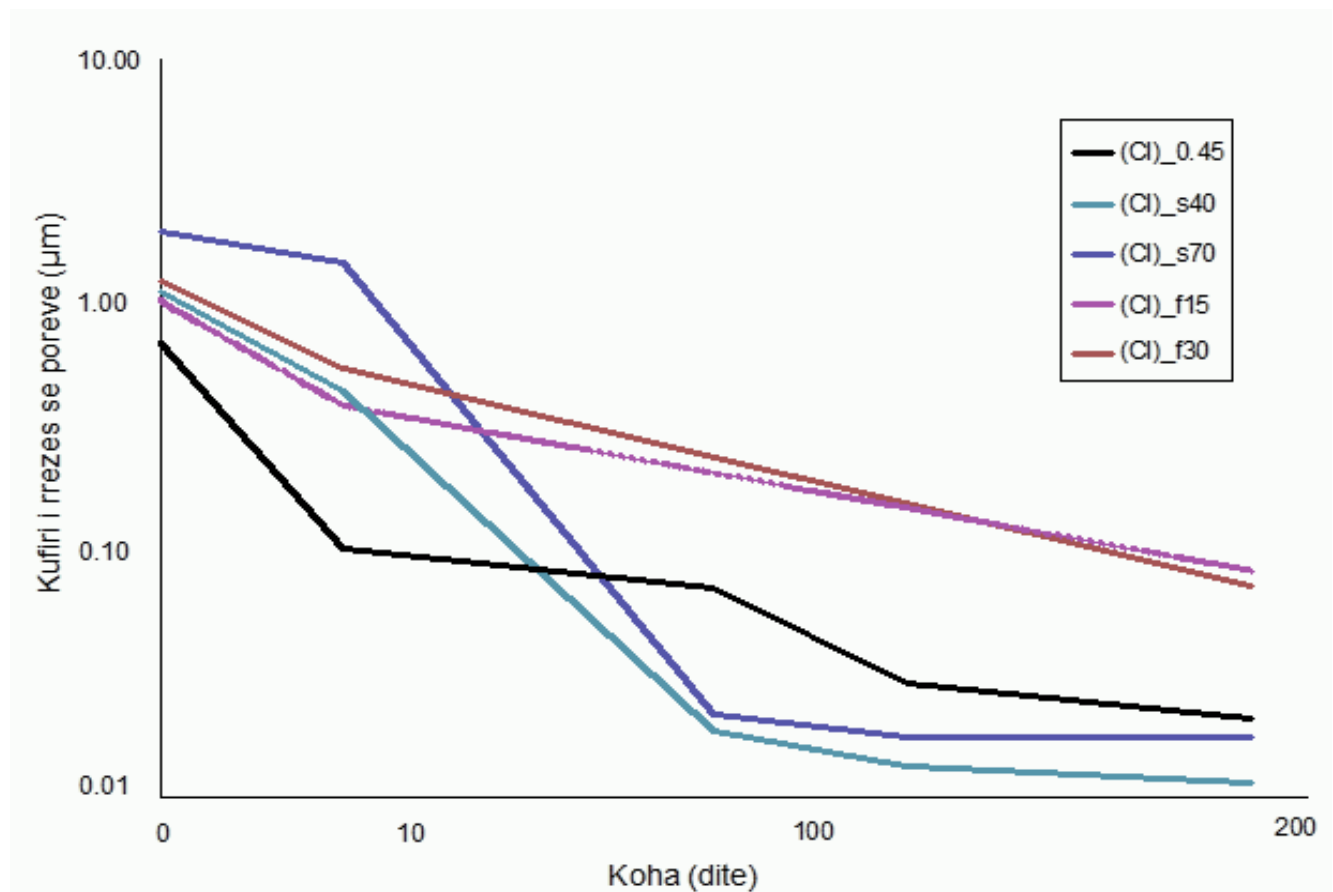


Figura 4.1: Madhësia e poreve sipas tipeve: xhel ($d < 0.004 \mu\text{m}$), kapilare të vogla ($0.004 < d < 0.01 \mu\text{m}$), kapilare mesatare ($0.01 < d < 0.05 \mu\text{m}$), kapilare të mëdha ($0.05 < d < 10 \mu\text{m}$), sipas (McDonald 2010, Mindness 2002).

4.1 Poroziemtria me ndërfurtje mërkuri (MIP)

Pragu i rrezes dhe vëllimi total i poreve janë përcaktuar prej kurbës së ndërfutjes të MIP-së. Kurbat e kufiri të rrezes së poreve në varësi të kohës për pastat me skorje dhe me hi janë paraqitur në Figurën 4.2. Theksojmë që për këto kurba kemi paraqitur vlerat logaritmike të boshteve koordinative, në mënyrë që trajta e paraqitur të jetë sa më e dukshme. Duke bërë të mundur krahasimin e pastave, është e mundur që të vihen re madhësi të vogla të pragut të rrezes së poreve për pastat me skorje të kuruara për periudhën 28 ditore krahasuar me pastat për periudhën 1 vjecare. Kjo është e vërtetë bazuar tek vëzhgimet e kryera për rritjen e rezistencës, për shembull jonet klorur, shiko (Hooton 1986).



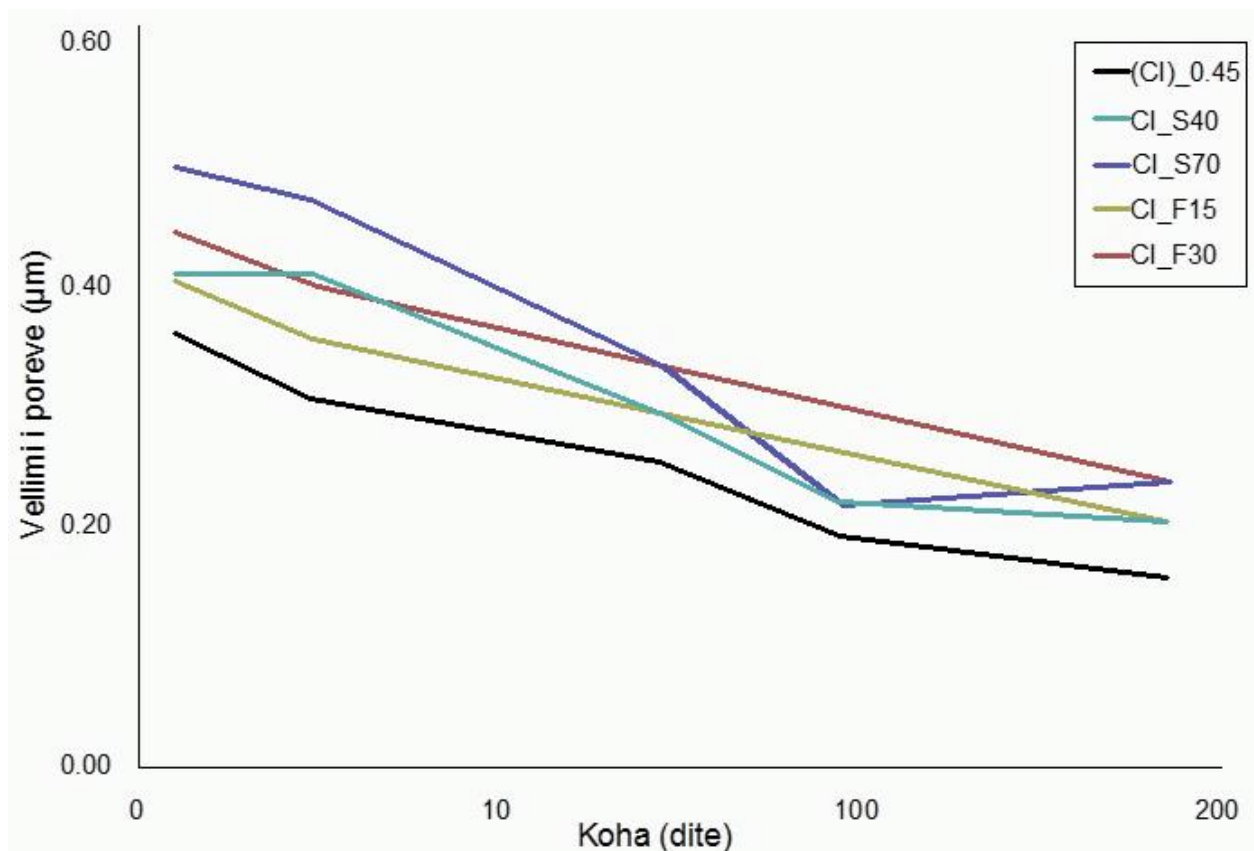


Figura 4.2: Sipër kemi varësinë e kufiri i rrezes së poreve në lidhje me kohën; poshtë kemi paraqitur vëllimin total në varësi më kohën për pastat me dhe pa Skorje dhe Hi të kuruara për periudhat 2, 7, 28, 90 dhe 180 ditore.

Kurbat e shpërndarjes diferenciale të vëllimit të poreve në varësi të diametrit të poreve për pastat me skorje të kuruara për periudhat 2, 7 dhe 28 ditore janë paraqitur në Figurën 4.3. Këto kurba tregojnë një përmirësim të strukturës së poreve në lidhje me kohën. Është e rëndësishme që të theksojmë se MIP nuk na jep informacion të sigurtë për vlerat e madhësisë së poreve për shkak të efektit të “grykës së shishes” (ink bottle), (Diamond 1971, Diamond 1995).

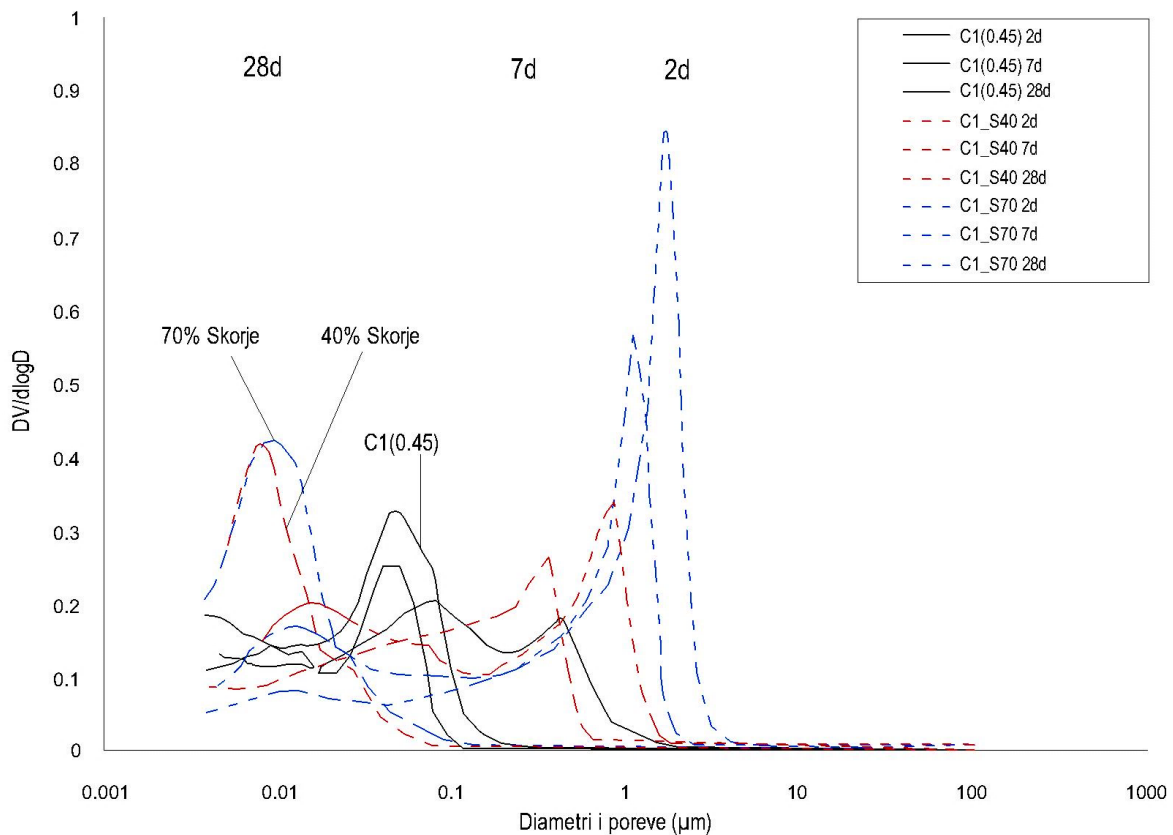


Figura 4.3: Kurbat e shpërndarjes diferenciale të vëllimit të poreve në varësi të diametrit të poreve për pastat me çimento 42.5 R me dhe pa skorje të kuruara për periudhat 2, 7 dhe 28 ditë.

Duke u bazuar tek të dhënat e përfthuara, teknika e porozimetrisë me ndërftje mërkuri (MIP) duket e përshtatëshme për të na ilustruar porozitetin e materialeve çimentuese të hidratuara. Një saktësi e lartë ndërmjet të dhënave të përfthuara është vërejtur gjithashtu gjatë testimeve për kampionë të njëjtë. Kjo metodë është e shpejtë, e thjeshtë dhe jo me shumë kosto si dhe na siguron informacion mbi vlerat maksimale të poreve të lidhura me njëra – tjetrën dhe vëllimit total të një zone të gjerë poresh. Duhet patur parasysh se madhësia e poreve të përfthuara prej shtypjes së aplikuar (nga Ekuacioni i Washburn-it) duhet të përdoren vetëm për pragun e rrezes së pores dhe jo për shpërndarjen e madhësisë së poreve për shkak të fenomenit, që e kemi përmendur edhe më lartë, gryka e shishes. Për më tepër, të dhënat e marra prej porozimetrisë me ndërftje mërkuri (MIP) kanë një qasje me studimet e kryera për materialet çimentuese të hidratuara nga grupe autorësh të njohur për këtë fusha. Pra referuar literaturës dhe rezultateve të përfthuara mund të themi se kjo metodë është e përshtatëshme për tu përdorur për të kryer krahasimet e materialeve çimentuese të hidratuara duke përdorur materiale të ndryshme si dhe kondita të ndryshme kurimi.

Në vlerësimin e të dhënave të MIP, duhen marrë në konsideratë, impakti i kushtëzimit të kampionëve, konditat e testimit, diapazoni i matur i madhësisë së pores gjithashtu edhe përafrimet që kemi bërë për analizimin e të dhënave. Për vec kësaj, presioni i lartë i përdorur nga paisja për të ndërftuar mërkurin mund të ndërhyjë dhe të turbullojë në vlerësimin e strukturës së poreve (Diamond 2000, Feldman 1986). Një pikë e diskutueshme për këtë metodë është përdorimi i materilit me rrezikshmëri të lartë. Siç është mërkuri, për të kryer analizimet. Përdoruesi ose personi që merret me përdorimi e paisjes duhet të evitojë çdo lloj kontakti me mërkurin, për këtë gjë merren masa të posacme: përdorimi i dorezave dhe syzeve mbrojtëse, duhet pastruar penetrometri i mbushur me mërkur që ndodhet tek dhoma e thithjes, si dhe të depozitohet sasia e mërkurit të përdorur në vënde të posacme.

4.2 Mikroskopia me skanim elektronik (SEM)

Imazhet e përftuara nga SEM janë përdorur për të përcaktuar:

- Morfologjinë
- Shkallën e hidratimit për pastat vetëm me çimento
- Vëllimin e poreve

Të dhënat për SEM janë marrë dhe trajtuar me programet Ipwin 4 dhe ImagAna (Jensen, 2010) si për nxjerrjen e imazheve ashtu edhe për të përftuar të dhënat për porozitetin. Poret janë të përcaktuara nga pikselat e zeza që duken në imazh, dhe tek përafrimi $\times 1000$ çdo piksel është ekuivalent me vlerën $0.30 \mu\text{m}$ (madhësia e imazhit = $3044 \mu\text{m} \Rightarrow$ sasia e pikselave 1024).

Struktura e poreve për pastat me hi nuk janë analizuar me metodën SEM në këtë punim. Janë vërejtur hapësira boshe (pikselat e zeza) në brendësi të kokrrizës së hirit çka mund të influencojë tek vëllimi i matur i poreve nga SEM, shiko Figurën 4.4.

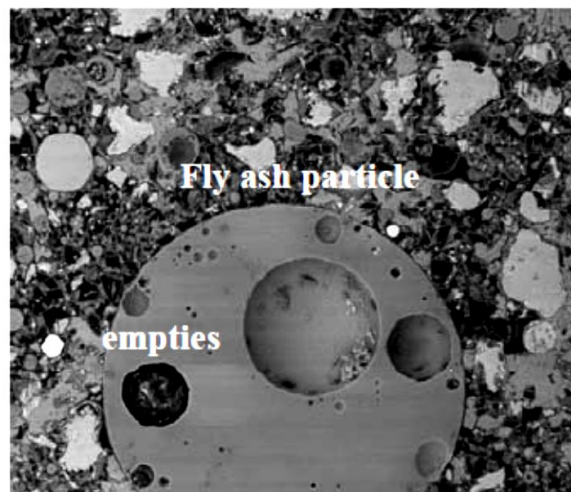
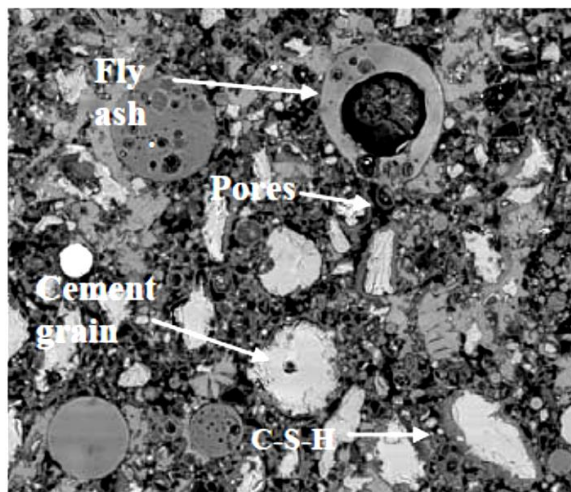


Figura 4.4: Morfologjia e pastave me 15% hi të kuruara për periudhën 7 ditore; në anën e djathtë vihet re hapësira boshe në brendësi të kokrrizave të hirit.

Imazhet për pastat me dhe pa skorje të kuruara për periudhat 7 dhe 28 ditore janë paraqitur në Figurën 4.5. Zonat që paraqesin hapësirat boshe dhe plasaritjeve në kampion nuk janë marrë në konsideratë për analizimin e imazhit.

Granulat e pahidratuara, C-S-H, C-H dhe poret janë pjesë e produkteve kryesore të formuara prej pastave të cilat janë të mundura të indentifikohen nga shkalla gri e histogramës të marrë prej imazhit. Diferencat e nivelit gri ndërmjet produkteve të ndryshme të hidratuara, për shembull ettringiti, monosulfati, janë shumë të vogla dhe si rrjedhim janë shumë të vështirë për tu dalluar nga njëri tjetri nga analiza imazherike (Scrivener 2004). C-S-H (gri e lehtë) mund të vihet re përreth granulave të çimentos për pastat e çimentos të kuruara për periudhën 7 ditore, shiko Figurën 4.5 (a). Në kontrast, një sasi e vogël e C-S-H së brendëshme dhe një sasi e lartë e pjesëzave të skorjes të pa futur në reaksion gjithashtu edhe poresh mund të vihen re për pastat me skorje për periudhat 7 ditore shiko Figurën 4.5 (b). Me zhvillimin e mikrostrukturës me kalimi e kohës është e mundur të shikohet një rritje e sasisë së C-S-H. Kjo na tregon nisjen e reaksionit të skorjes dhe një ulje në porozitet për pastat me skorje të kuruara për periudhat 28 ditore duke u krahasuar me ato 7 ditore. Si rrjedhim, mund të vihen në dukje rrathë përreth pjesëzave të skorjes (shtresat e zeza). Duke u bazuar tek literatura kjo mund të jetë si pasojë e përqëndrimit të magnezit (Kocaba 2009, Richardson dhe Groves 1997). Gjithashtu tek pastat me skorje mund të vihen re edhe zona ku ndodhen poret e bllokuara, shiko Figurat 4.5 (e dhe f). Investigimet e kryera nga Chini (2003), raportojnë që sistemi i poreve fillon të shpërbëhet ndërlidhjet midis tyre si rezultat i reaksionit të materialeve çimentuese suplementare dhe mund të krijohen pore të bllokuara në pastë. Rezultatet e marra nga MIP gjithashtu na tregojnë një rënie të pragut të rrezes së pores për një vëllim të dhënë për pastat me SCM.

Imazhet e marra nga mikroskopi optik u përdorën për të trëgulluar carjet që ndodhin në pasta, shiko Figurën 4.6. Për kampionët e kuruar për periudhën 1 vjecare mund të vihen re këto carje ose plasaritje pasi kampioni është trajtuar me epoxy. Kjo është më e dukshme për pasta me skorje.

Mund të vihet re që pastat me skorje në kohën e hershme pësojnë një zgjerim të tyre në vëllim e më pas kanë një tkurrje derisa të stabilizohen.

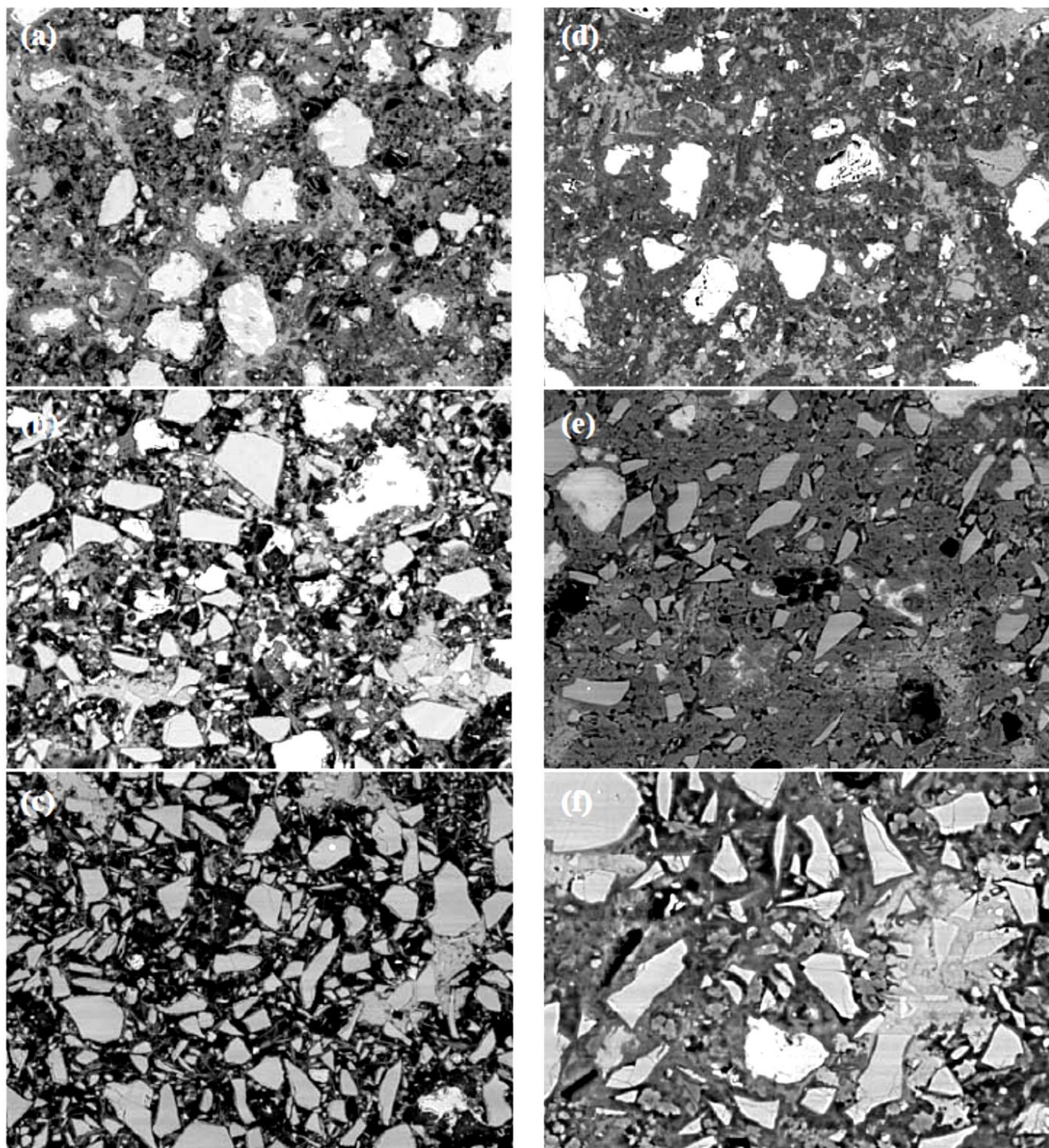


Figura 4.5: Morfologjia e pastave të kuruara për periudhën 7 ditore a) pasta vetëm me çimento, b) pasta me 40% skorje, c) pasta me 70% skorje, d) pasta me çimento e kuar për 28 ditë, e) pasta me 40% skorje e kuar për 28 ditë dhe f) pasta me 70% skorje e kuar për 28 ditë.

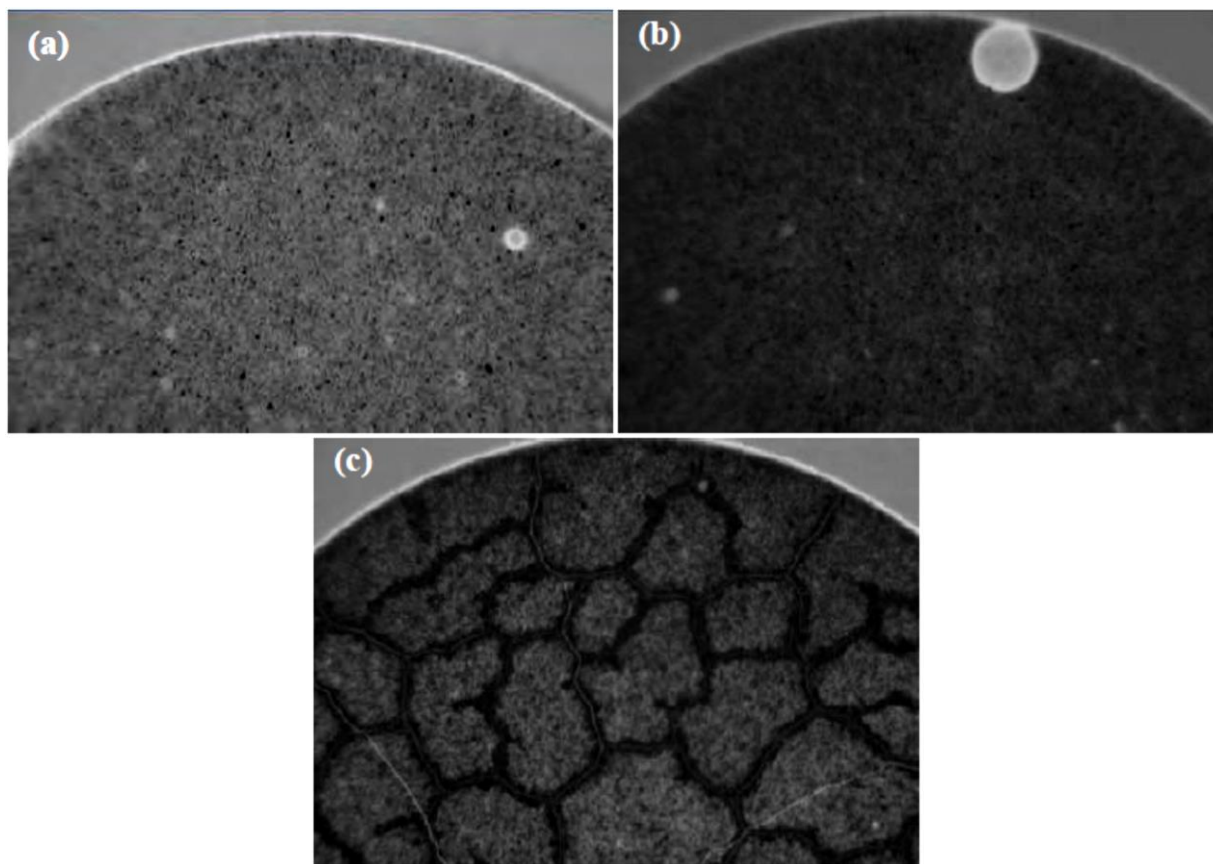


Figura 4.6: Imazhet e përftuara me mikroskop optik për pastat e kuruara për 1 vit, a) pasta vetëm me çimento, b) pasta me 40% skorje, c) pasta me 70% skorje.

Metoda SEM tregon që është e përshtatëshme për të karakterizuar strukturën e poreve për materialet çimentuese të hidratuara. Për zmadhimin $\times 1000$ analizimi na siguron informacion në lidhje me vëllimin total të poreve në zonën 0.1 deri në 30 μm . Harxhimi i kohës dhe mungesa e paisjeve adekuate për përgatitjen e kampionëve për analizim ishte një sfidë e madhe. Përgatitja e kampionëve është shumë e rëndësishme për të përftuar imazhe sa më reale me SEM. Gjithashtu koha e nevojshme për të përftuar imazhet nuk mund të neglizhohet. Për më tepër, parametrat e aplikuar për përftimin e imazhit (distanca e punimit, tensioni i përshpejtim, madhësia e kampionëve) kanë gjithashtu një efekt tek cilësia e imazhit të përftuar. Rregullimi i dritës dhe kontrastit për imazhet është gjithashtu një tjetër faktor i rëndësishëm për të përftuar një histogramë sa më cilësore tek e cila të dallohen qartë fazat e formuara dhe që të mos kemi mbivendosje. Është gjithashtu e rëndësishme që histograma gri e marrë nga imazhet duhet të trajtohet me kujdes se në të kundërt vëllimi i poreve mundet të dalë më i ulët ose më i lartë se ai real. Rekomandohet nga literatura si dhe nga personeli që punon me këtë paisje që zona e paraqitur në imazh të jetë sa më e gjerë. Për saktësi, zmadhimi për të analizuar poret në trajtë xheli duhet të jetë e rendit $\times 2000$. Për shkak të kohës së ngjeshur që kishim në dispozicion punime të mëtijshme me anë të SEM-it u anashkaluan si edhe për shkak të kostos së lartë që ka.

4.3 Porozimetria me azot

Në këtë punim janë paraqitur matjet për pastat me dhe pa skorje dhe hi fluturues të kuruara për periudhat 7 dhe 28 ditore për të parë ndryshimin në porozitet në lidhje me kohën. Të dhënat janë marrë nga paisja ASAP 2020 e cila nëpërmjet gazit të azotit në trajtë të lëngshme (temperatura 77.3 K) jep lidhje e presionit të aplikuar në gaz dhe porozitetit të materialit të ngurtësuar. Si fillim kampionët i kemi tharë në furrë në mënyrë që të mos ketë ujë në brendësi të materialit, më pas i kemi coptuar kampionët në pjesëza 1cmx1cm. Siç e kemi theksuar edhe më lartë teknika e porozimetrisë me azot tregon informacion për poret e tipit nano dhe mezo poret.

Izotermat e adsorbimit për azotin për kampionët e testuar janë paraqitur në Figurën 4.7, ku zona e sipërfaqes specifike është përcaktuar me anë të metodës BET. Siç mund të vihet re sasia e adsorbuar e azotit është në rënie në lidhje me sistemet e përdorura. Rënia e histerezës lidhet me ndryshimet në strukturën e poreve të kampionëve të hidratuar ose në nanostrukturën e fazës C-S-H. Ky ndryshim në adsorbimin e azotit në metodën BET tek zona e sipërfaqes specifike mund të shpjegohet nëpërmjet modelit COLLOID të propozuar nga Jennings (2000), ku pjesëza njësi, njësia bazë e ndërtimit të strukturës me diametër afërsisht 1nm, formojnë një qelizë koloidale, pra formohet një strukturë më një rregullsi të lartë e quajtur GLOBULE. Faza C-S-H mund të klasifikohet në LD C-S-H dhe HD C-S-H bazuar në lidhjen strukturore të GLOBULE-s, ku faza LD C-S-H e lejon futjen e gazit të azotit ndërsa faza HD C-S-H nuk e lejon, pra është shumë e ngjeshur që do të thotë që hapësirat e kësaj lidhje janë më të ngushta se diametri i molekulës së azotit. Kur faza C-S-H i nënshtrohet tharjes, faza LD C-S-H bëhet më e bashkuar (cohesive) dhe ndalon hyrjen e molekulave të azotit në strukturë çka sjell një ulje në zonën e sipërfaqes specifike BET (N_2).

Shpërndarja e poreve sipas madhësisë për pastat me dhe pa skorje dhe hi fluturues janë llogaritur sipas metodës DH (Dollimore dhe Hela, 1960) tregohen në Figurën 4.8. Siç pritej por dhe siç mund të vihet re me kalimin e kohës poroziteti ulet çka dallohet nga rënia e kurbave 28 ditore krahasuar me ato 7 ditoret. Kjo metodë ,DH; jep dhe varësinë $dV/d\log D$ në lidhje me diametrin e pores pra ndryshimin e vëllimit në lidhje me madhësinë e pores. Siç mund të vihet re kemi një rënie të kurbës për sistemet 28 ditore në lidhje me ato 7 ditore. Pra një rënie në shpërndarjen vëllimore të poreve në lidhje me madhësinë e poreve. Vetëm sistemi CI_S70 ka një rritje të vëllimit të poreve çka do të na çojë në një rritje në porozitet të materialit si dhe normalisht një ulje në fortësinë e tij.

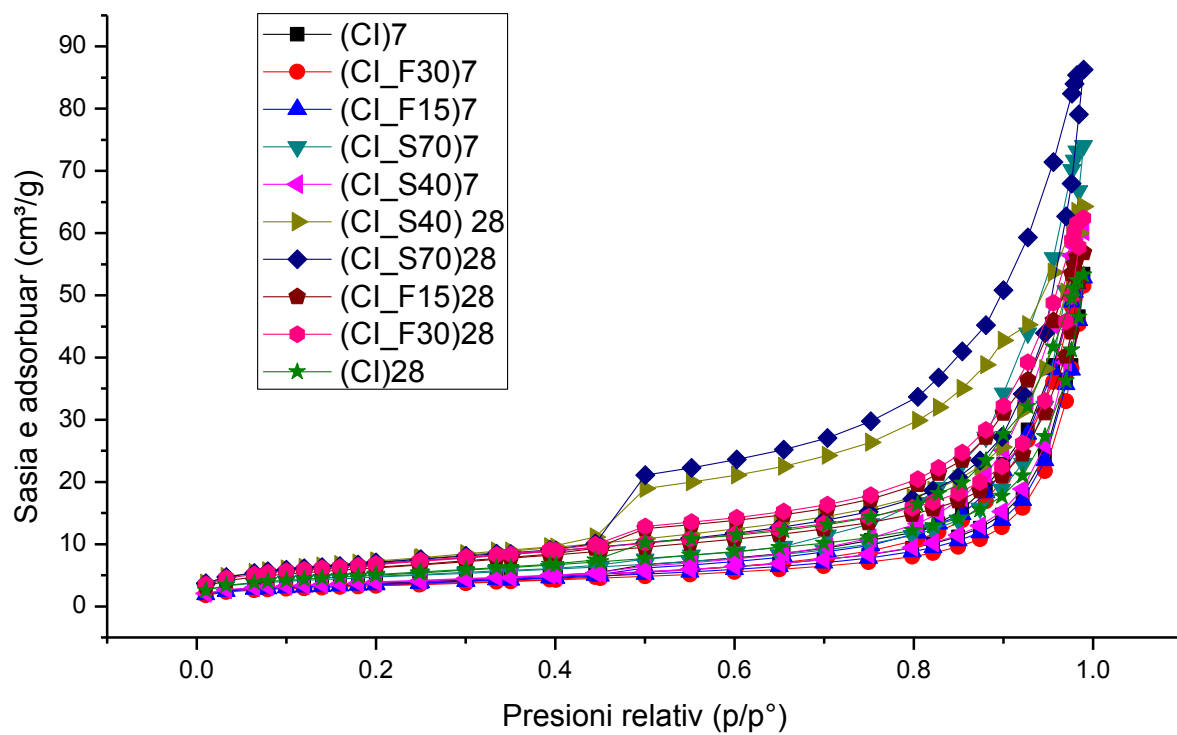


Figura 4.7: Paraqitja skematike e zonës së sipërfaqes specifike me metodën BET (N_2) për kampionët me dhe pa skorje dhe hi fluturues për periudhën 7 dhe 28 ditore

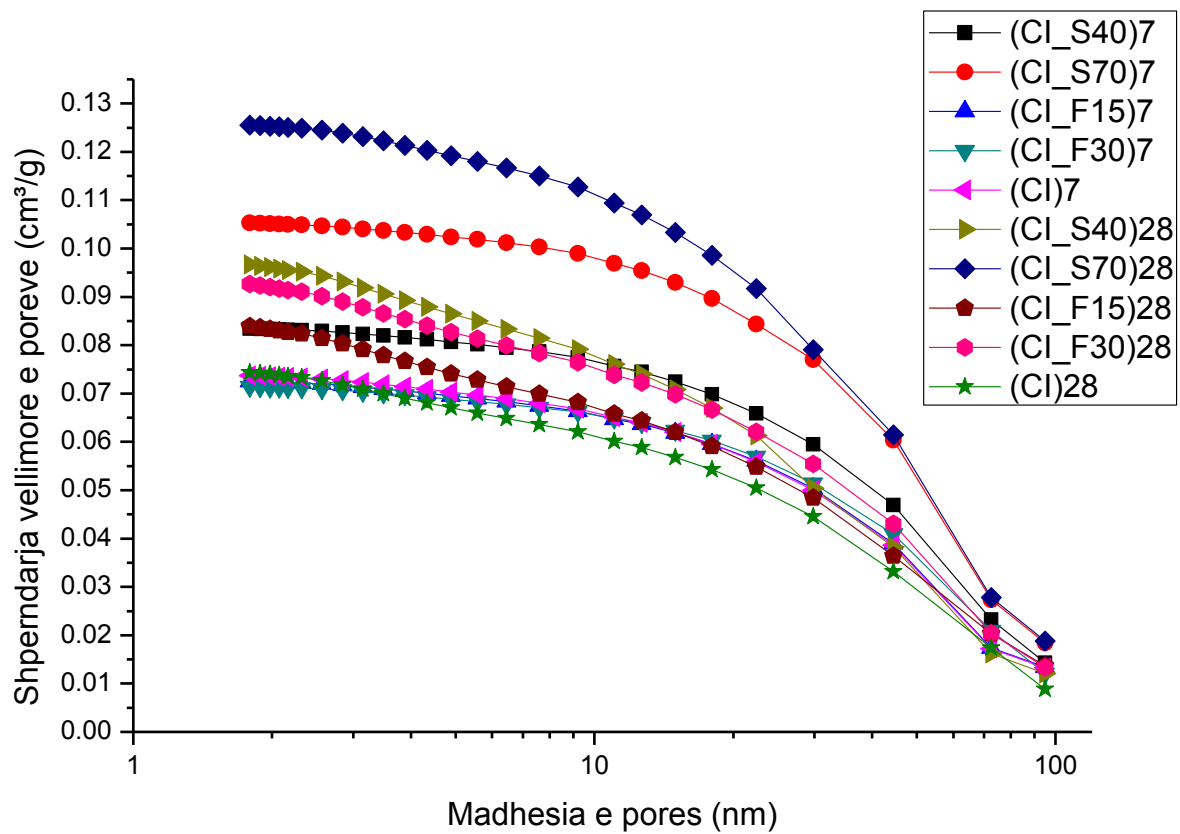


Figura 4.8: Shpërndarja vëllimore e poreve e pastave me dhe pa skorje dhe hi fluturues për periudhën 7 dhe 28 analizuar me N_2 sipas metodës DH

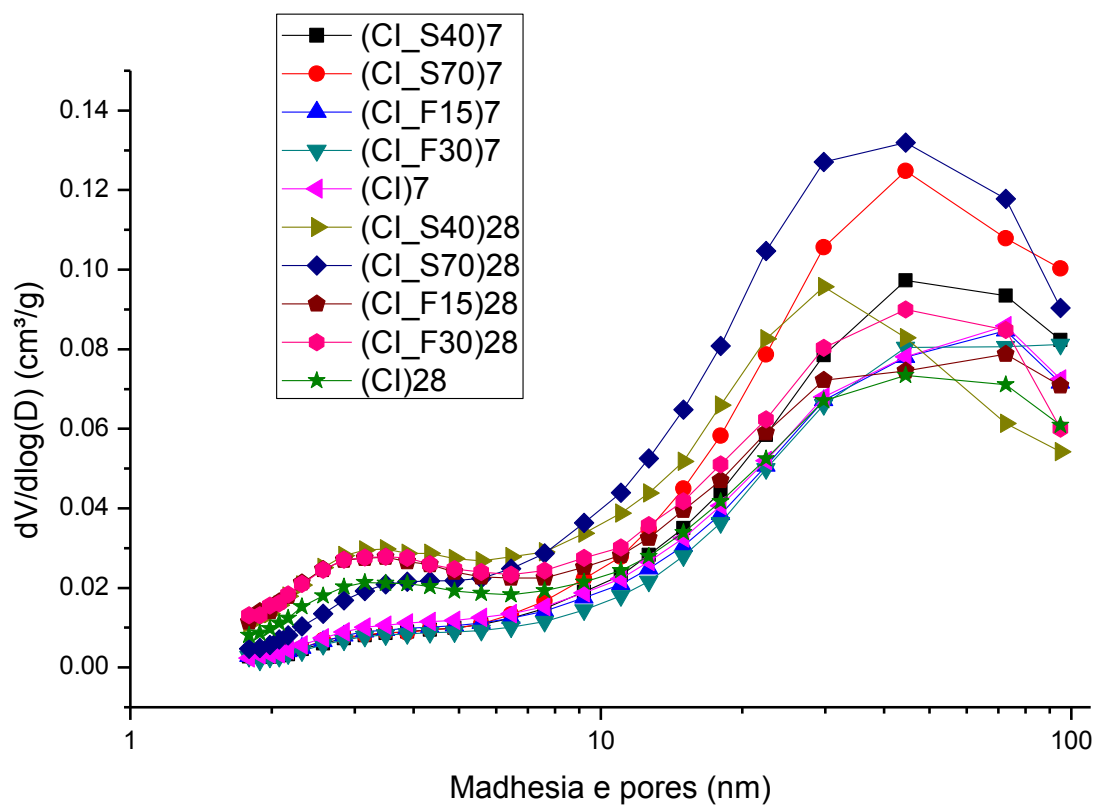


Figura 4.9: Porozimetria me anë të metodës DH për kampionët me dhe pa skorje dhe hi fluturues për periudhat 7 dhe 28 ditore.

4.4 H NMR

Kryerja e këtij eksperimenti u realizua me qëllimin për të vështuar gjëndjen e ujit tek pastat e çimentos pa materiale cimentures suplementare. Tek Figurat 4.10 dhe 4.11 tregohen koha e qetësisë për pastat me çimento CEM I 42.5 R dhe CEM III/B 32.5 N të kuruara për periudhat 2 dhe 7 ditore.

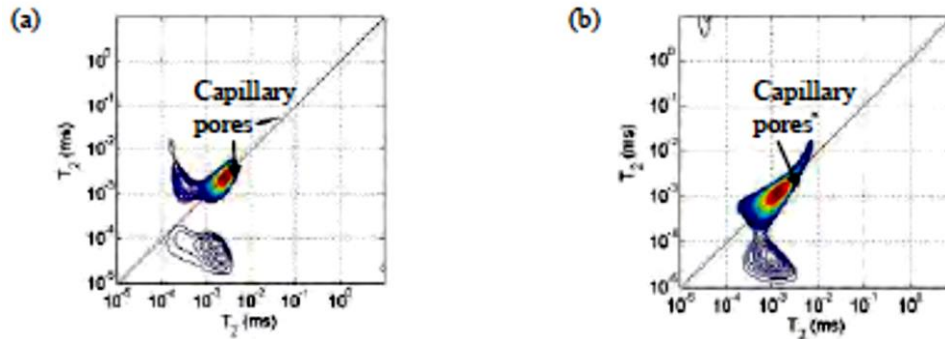


Figura 4.610 : $T_2(\text{ms}) \times T_2(\text{ms})$ koha e qetësisë për pastat e çimentos me CEM III/B 32.5N a) për periudhën e kurimit 2 ditore dhe b) për periudhën 7 ditore

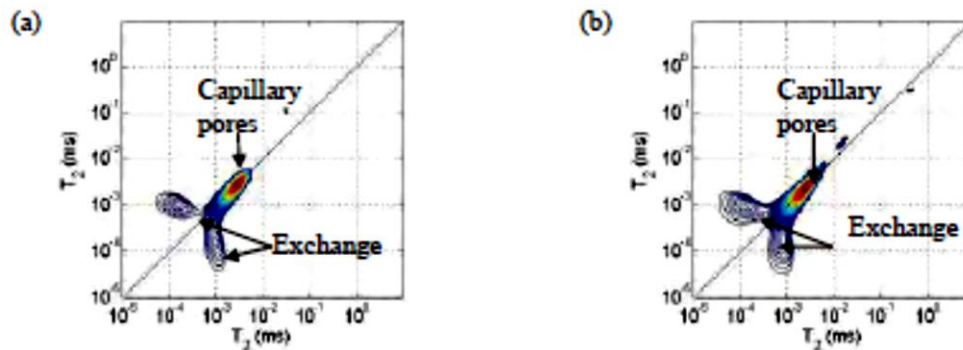


Figura 4.11 : $T_2(\text{ms}) \times T_2(\text{ms})$ koha e qetësisë për pastat e çimentos me CEM I 42.5 R a) për periudhën e kurimit 2 ditore dhe b) për periudhën 7 ditore

Për pastat e çimentos me CEM I 42.5 R të kuruara për periudhën 2 dhe 7 ditore, nuk u vunë re kurbat për poret në trajtë xheli si dhe rrjetet ndërlidhëse të poreve, siç edhe priteshe duke u bazuar tek rezultatet e McDonald 2006. Gjithësesi për pastat me CEM III/B 32.5 N të kuar po në të njëjtat periudha vihen re dy kurba simetrike që tregojnë rrjetin ndërlidhës ndërmjet poreve, shiko Figurën 4.11. Rezultatet e përftuara nxjerrin në pah që rezonanca magnetike bërthamore mund të aplikohet për pastat me çimento CEM III/B 32.5 N edhe pse përmbajtja e saj e hekurit është më e lartë se sa përmbajtja e hekurit tek CEM I 42.5 R. Pjesa paramagnetike mund të ndërhyjë tek fusha magnetike e NMR-së (McDonald, 2005, McDonald et, al., 2006)

Gjendja e ujit në brendësi të poreve për pastat me CEM III/B 32.5 N të kuruara për periudhën 28 ditore tregohet në Figurën 4.12. Sinjali i përftuar prej këtij kampioni nuk ishte i qëndrueshëm (kishte pike të shkalëzuar) për të marrë një informacion sa më të saktë për gjëndjen e ujit, siç

mund të shikohet tek Figura 4.12 (a). Kjo mund të jetë si rezultat i konsumimit të ujit gjatë hidratimit të produktit gjatë kurimit për periudhën 28 ditore.

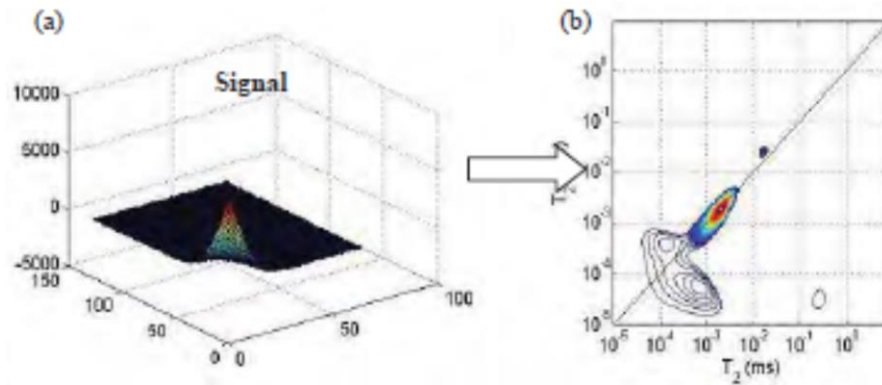


Figura 4.12 : $T_2(\text{ms}) \times T_2(\text{ms})$ koha e qetësisë për pastat e çimentos me CEM I 42.5 R për periudhën e kurimit 28 ditore

4.5 Deformimet vetëgjeneruese

Qëllimi kryesor i matjeve të kryera për deformimet vetëgjeneruese është që të shikojmë deformimet e pastave me dhe pa skorje. Rezultatet e përftuara mund të shpjegojnë plasaritjet e pastave të vëzhguara nga SEM për peridhat e kurimit 6 mujore dhe 1 vjecare.

Deformimi vetëgjenerues jepet si varësia e deformimeve të pastave në lidhje me kohën. Periudha e marrjes së vlerave për këtë eksperiment ishin 24 orët e para pasi është bërë përzierja e çimentos me ujin, për të parë deformimet që ka pasta për shkak të reaksionve që zhvillohen. Siç e kemi përmendur edhe më lartë një pjesë e sistemeve tona kishin djersitje (bleeding water) e cila ka si pasojë efekte negative në qëndrueshmëri të materialit. Për të bërë të mundur që kjo pjesë e ujit të mos largohej prej pastës bëm mbështjelljen e kanaleve matës të deformimit me një shtresë plastike. Kjo u realizua në bazë të metodave të standartizuara sipas DIN-196. Në bazë të standartit u sygjerua si kohë zero të merret casti pasi kemi derdhur pastën tek kanali matës. Testi u krye për periudhën 24 orëshe. Në Figurën 4.13 jepen deformimet e sistemeve tona.

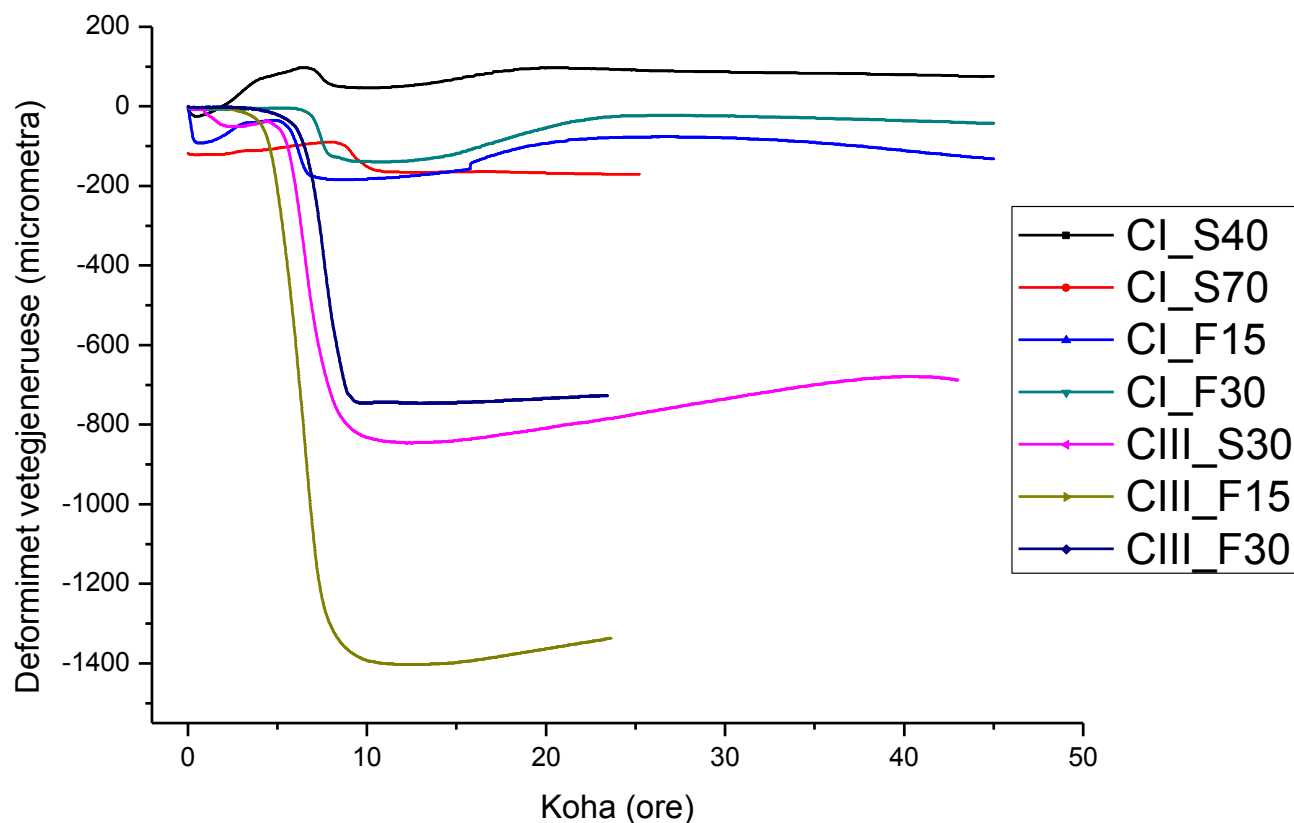


Figura 4.13: paraqitja grafike e deformimeve vetëgjeneruese e sistemeve me materiale suplementare për periudhën 24 orëshe.

Siç mund të vihet re prej këtij grafiku deformimet më të mëdha janë zhvilluar gjatë 10 orëve të para. Vihen re tkurrje dhe zgjerime për sisteme të ndryshme. Tendenca e pastës me CEM III/B 32.5 me skorje 30% dhe me hi fluturues (15 & 30 %) është afërsisht e njëjtë. Në fillim kemi një gjëndje qetësie e cila zgjat nga 5 deri në afërsisht 7 orë për CIII_F30, kjo gjëndje qetësie vjen si rezultat i futjes me vonësë në reaksion të skorjes si pjesë përbërëse e këtij tip çimentoje, siç e kemi përmendur edhe tek SEM (Kocaba 2009). Pas 10 orëve të para tendenca e këtyre 3 sistemeve të përmendura është në rritje pra shoqërohet me një zgjerim i cili vjen si rezultat i krijimit të fazave C-S-H. Tkurrja e menjëhershme me vlera të larta për këto sisteme vjen si shkak i djersitjes së lartë të pastave pasi i kemi derdhur tek kanalet matëse gjë e cila është përmendur në paragrafet e mësipërme.

Më poshtë kemi paraqitur grafikisht se si janë deformimet gjatë 10 orëve të para, shiko Figurën 4.14.

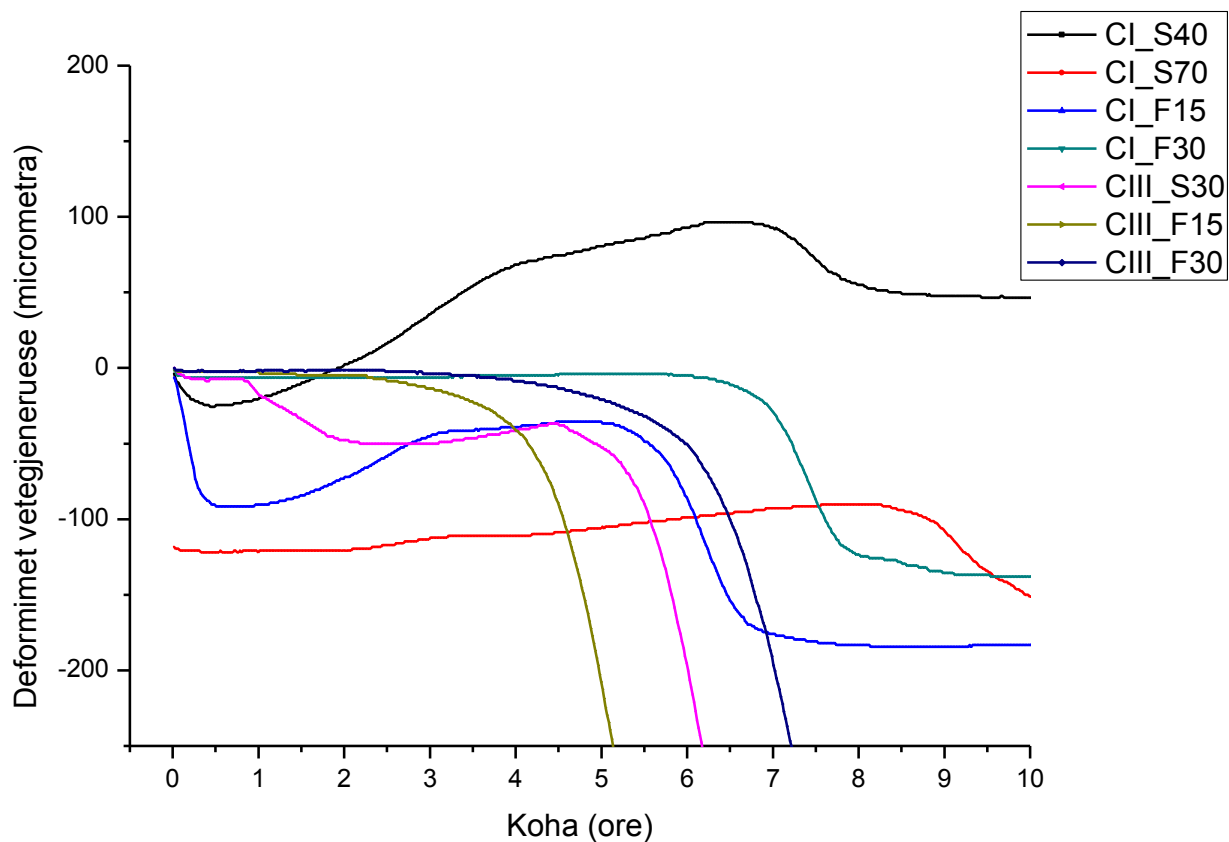


Figura 4.14: Paraqitja grafike e deformimeve vetëgjeneruese gjatë 10 orëve të para.

Siç mund të shikohet sistemet me CEM I 42.5 R kanë të njëjtën tendencë e fillojnë me një tkurrje gjatë momentit të parë duke arritur maksimumin e parë gjatë 30 deri në 45 minutat e para dhe më pas kanë një zgjerim i cili kap vlerat maksimale për kohë të ndryshme për arsye të influencës që kanë sasi të shtuesave të çimentos. Sistemi CI_S40 është ai që ka ndryshim krahasuar me sistemet e tjera duket me i qëndrueshëm dhe qëndron rreth nivelit zero Siç mund të vihet re lehtësisht në figurën e paraqitur (vija me ngjyrë të zezë). Pra siç e kemi vërejtur edhe tek MIP pasta me skorje me sasi 40% është më pak poroze se sa sistemet e tjera. Ndërsa po të vëmë re CI_S70 ka po afërsisht të njëjtën tendencë sikur edhe sistemi i sipërpërmendur por me ndryshimin e disnivelit tek sistemi i referimit. Kurse pjesa tjetër e sistemeve kanë një ndryshim të lartë në deformim gjatë krijimit të fazave përkatëse të shoqëruara me një porozitet të lartë Siç e kemi ndeshur edhe tek literatura.

Këto ndryshime të mëdha në zgjerime dhe tkurrje të pastave mund të sjellin si pasojë një rritje në mundësi të krijimit të plasaritjeve e cila ndikon negativisht në fortësinë dhe qëndrueshmërinë e materialeve (Darquennes, et, al. 2011).

Ky është një tregues i cili do të vërehet tek pjesa e mëposhtme tek e cila do të paraqesim teste e kryera, për pasta me dhe pa materiale suplementare, të rezistencës në shtypje dhe në përkulje të kampioneve të kuruar për periudha të ndryshme.

4.6 Metodat e tharjes

Tharaj e pastave të çimentos me teknikën e furrave dhe me shkëmbim të tretësave u krye për të përcaktuar:

- Impaktin që ka tharja tek struktura e pastave me dhe pa skorje

Tharja e pastave në këtë punim është përcaktuar/vlerësuar nëpërmjet peshimit të kampionëve përpara dhe pas metodave të tharjeve për periudhat e ndryshme të kurimit. Në figurën e mëposhtme Figura 4.15 kemi paraqitur varësinë e masës së kampionit të kuruar për 28 ditë nën ujë në lidhje me metodat e tharjeve.

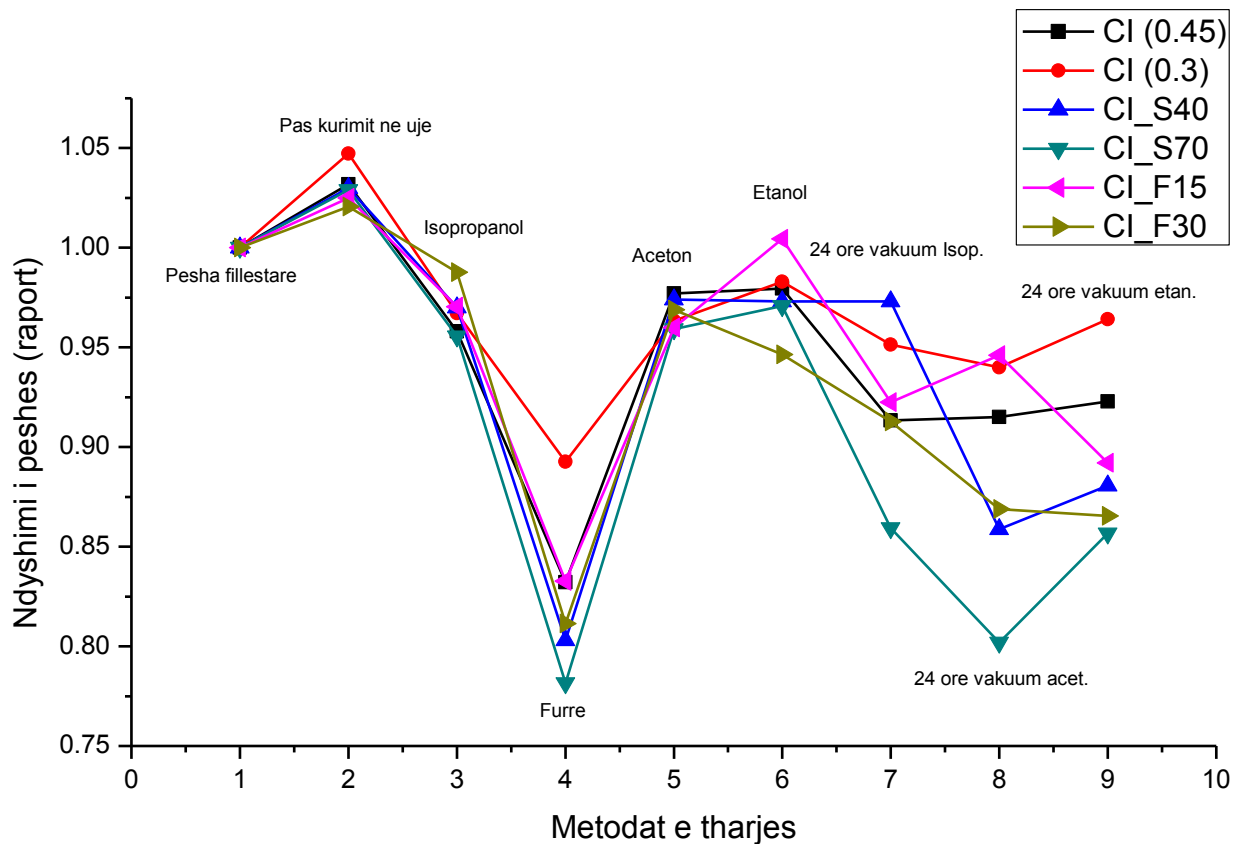


Figura 4.15: Paraqitja skematike e ndryshimit të peshës së kampionëve të përgatitur për MIP, NA dhe SEM në varësi të metodave të tharjeve. Ku nga (6-9) kemi vendosjen e kampionëve të tharë me shkëmbim tretësash të vendosur për tharje në vakuum për 24 orë.

Tharja në furra

Kjo metodë zakonisht përdoret për të përcaktuar sasinë e ujit të avulluar për materialet e hidratuara çimentuese. Duhet të nënvizojmë që madhësia dhe koha e ekspozimit të kampionit ndaj temperaturave të përdorura për tharjen në furra ka një impakt tek uji i avulluar nga këto kampionë. Uji i avulluar gjatë kësaj metode mund të përcaktohet si poroziteti ndaj ujit i materialeve të hidratuara. Këto të dhëna të nxjerra për këtë metodë janë krahasuar me metodat e tjera për porozitetin.

Poroziteti nga uji

Poroziteti nga uji për pastat çimentuese me dhe pa skorje dhe hi fluturues të kuruara për periudha të caktuara janë dhënë në figurën e mëposhtme Figurën 4.16. Pjesët vëllimore të porozitetit të ujit u vlerësuan nga vlerat e marra për ujin e avulluar nga kjo metodë shumëzuar me densitetin e bulkut të marrë nga metoda MIP.

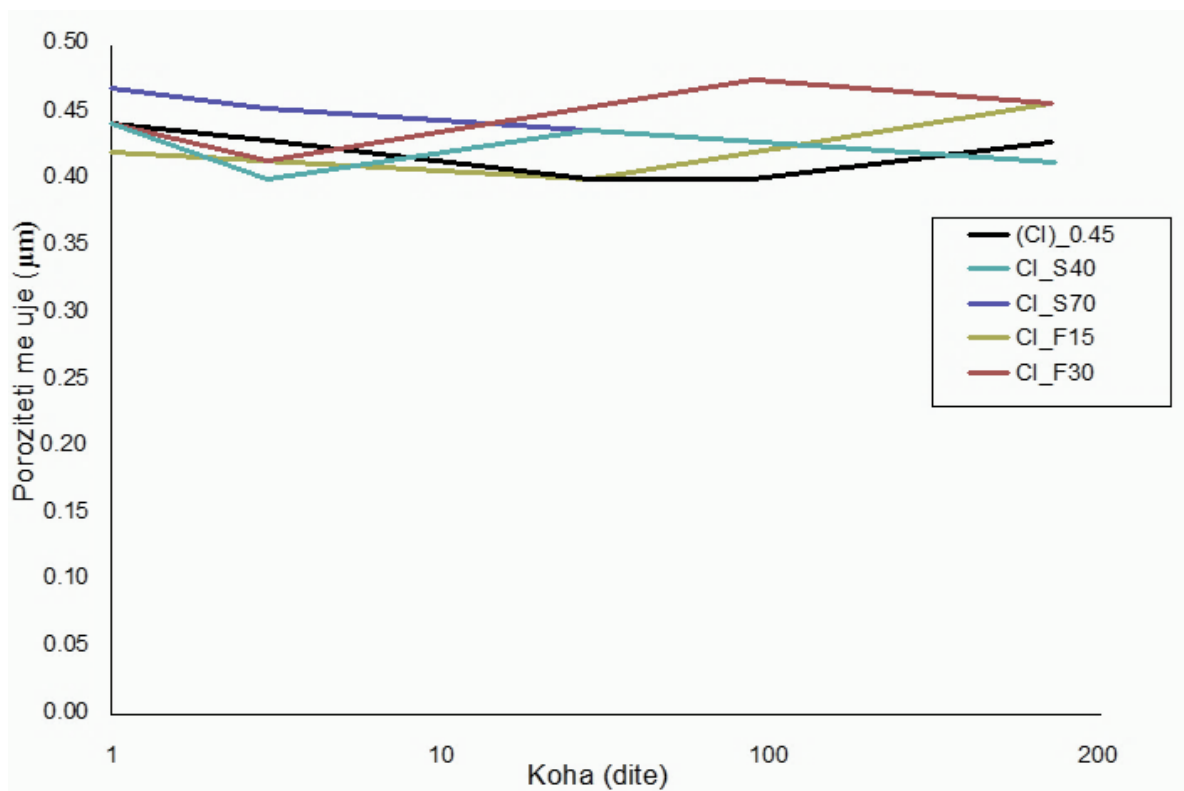


Figura 4.16: Poroziteti me ujë për pastat me dhe pa skorje dhe hi fluturues të kuruara për periudhat 2,7,28, 90 dhe 180 ditore.

Teknika e pozitetit të ujit nuk është e këshillueshme për të vlerësuar porozitetin e materialeve çimentuese të hidratuara, sepse ajo jep përqindjen e largimit të ujit nga materiali. Por Siç e kemi thënë në paragrafët e mësipërm për porozimetrinë llogaritet uji i avulluar, uji i pavulluar, poret në trajtë xheli etj. Poroziteti i matur me ujë ka zakonisht vlera më të larta krahasuar me porozitetin kur përdoren likuidë të tjerë (p.sh. kur përdorim izopropanol ose mërkur) (Marsh dhe Day, 1985,

Krus, 1997). Duke u bazuar tek të dhënat e Krus (1997) për pastat e ngurtësuar, poret në trajtë xheli e marrin ujë gjatë absorbimit e cila sjell si pasojë një ndryshim në mikrostrukturë prej zgjerimit të këtyre poreve. Për vec kësaj, tharja në furra mund të hidratojë disa produkte të çimentos (p.sh. ettringite) dhe mund të prishi mikrostrukturën e poreve, shiko (Aono 2007, Galle 2001, Korpa dhe Trettin 2006). Si pasojë gabimet eksperimentale (si p.sh. madhësia e kampionit, koha e ekspozimit) mund të kenë një impakt të lartë në të dhënat e marra prej porozitetit me ujë. Mund të na shfaqet efekti i karbonizimit për kampionët e tharë në furra çka do na sjelli si pasojë një ndryshim në mikrostrukturë (Belie, 2010, Ngala dhe Page 1997).

Shkëmbimi i tretësave

Për këtë punim u përdorën tretës si acetoni, etanoli dhe izopropanoli. Kampionët u lanë në disa shishe plastike të mbushura me tretës për periudhën 6 ditore dhe më pas u futën në paisje vakuumi ku u lanë të thahen për 24 orë. Kampionët u peshuan gjatë çdo hapi. U vërejt që vetëm një pjesë ndryshimi prej 3% në peshë kishin kampionët nga pesha e tyre fillestare. Si përfundim mund të themi që vetëm një pjesë prej 18-20 % e ujit u zëvendësua prej tretësave, kjo e paraqitur në Figurën 4.17.

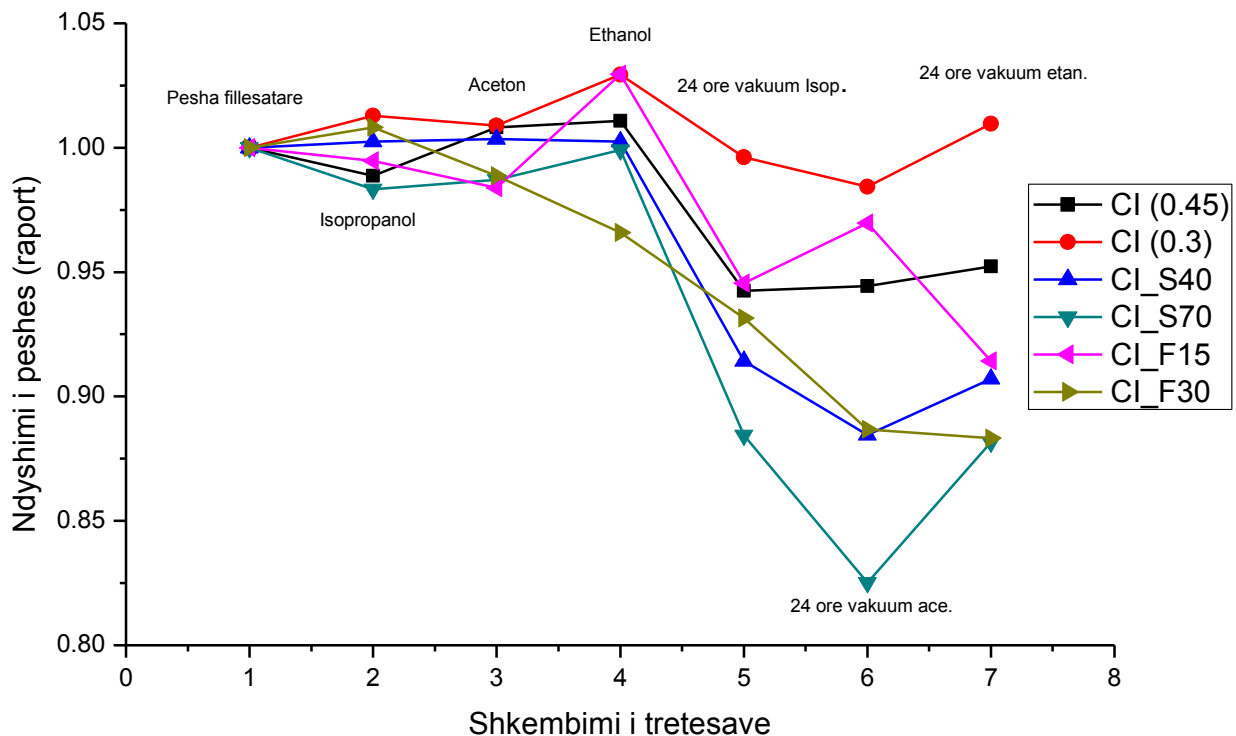


Figura 4.17: Paraqitja e ndryshimit të peshës për kampionët 7 ditore.

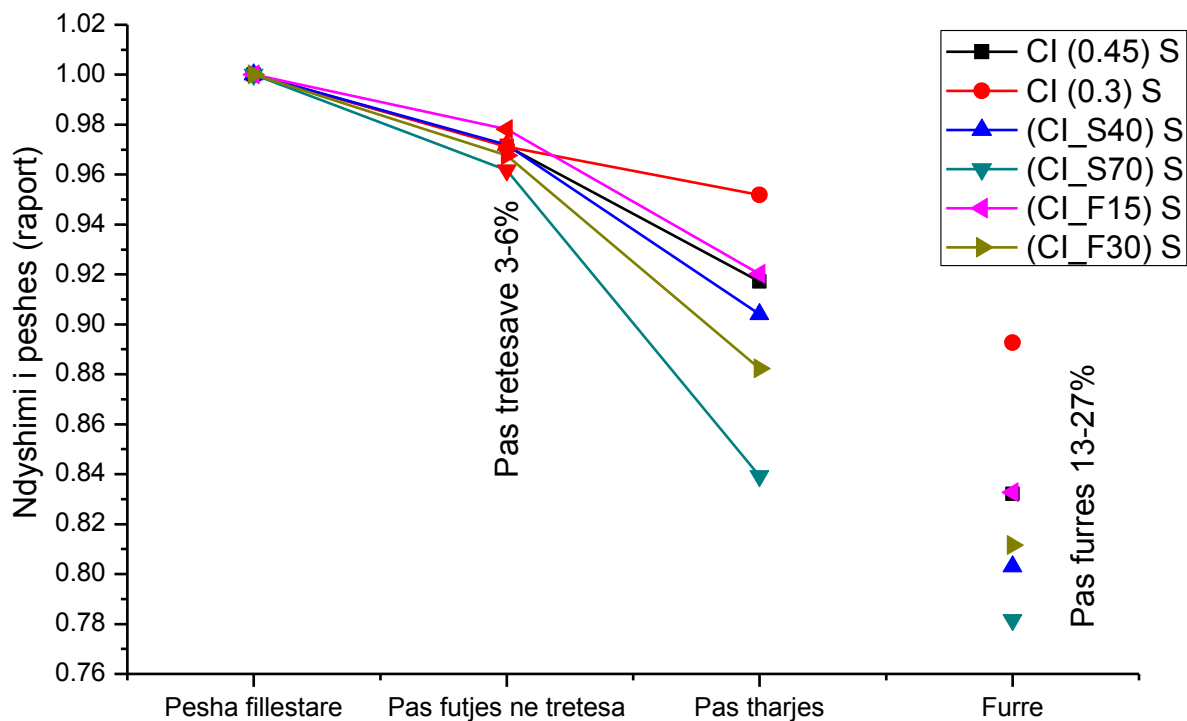


Figura 4.18: paraqitja skematike e mesatares së peshës së humbur të kampionëve gjatë shkëmbimit të tretësave në krahasim me ato të tharë në furrë.

4.7 Rezistenca ndaj përkuljes dhe ngjeshjes

Në këtë pjesë do të paraqesim rezultatet e përfthuara për testet e realizuara ndaj kampioneve për rezistencën e tyre ndaj përkuljes dhe ndaj ngjeshjes, për periudhat e kurimit 2,7 dhe 28 ditore, për pastat pa dhe me SCM (Materiale çimentuese shtesë). Do të shikojmë impaktin që ka raporti ujë/çimento si dhe sasia e çimentos e zëvendësuar me material çimentues shtesë (skorje ose hi fluturues).

Në Figurën 4.19 është paraqitur varësia e rezistencës ndaj përkuljes dhe ngjeshjes për pastat me raport ujë/çimento të ndryshëm për periudhat 2,7 dhe 28 ditore.

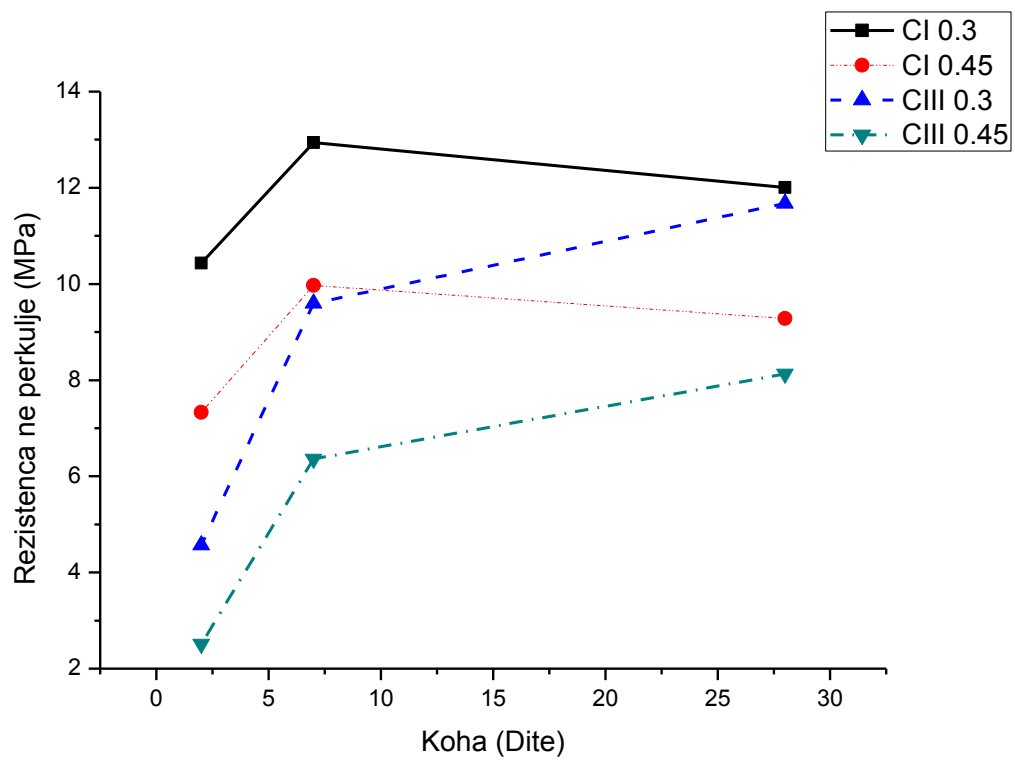
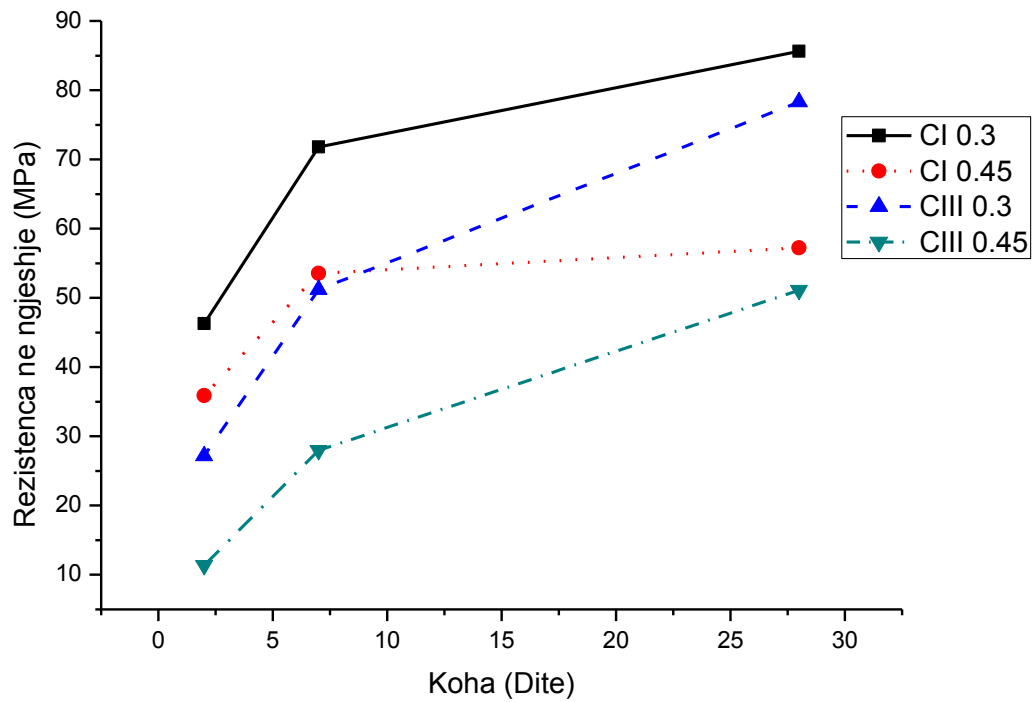


Figura 4.19: Paraqitja grafike e rezistencës në përkulje dhe ngjeshje të pastave me CEM I 42.5R dhe CEM III/B 32.5N në varësi të kohës për raport $u/\zeta = (0.3 \text{ dhe } 0.45)$

Siç mund të shikohet nga grafikët kemi që pastat me raport $u/\zeta = 0.3$ kanë një rezistencë në ngjeshje më të lartë për periudhën e kurimit 28 ditore. Mund të theksojmë që sistemi CIII 0.3 është në një nivel më të ulët në krahasim me 2 sistemet e tjera CI 0.3 dhe CI 0.45 për arësye të përbërjes kimike të tij, pra siç kemi theksuar edhe më sipër ky sistem ka në përbërje të tij rreth 70% skorje. Pra ashtu siç e kemi theksuar edhe në paragrafët e mësipërm, pastat me skorje kanë një nivel më të ulët fortësie në periudhat 2 dhe 7 ditore e më pas ato janë sisteme që e rritin gradualisht fortësinë pas 28 ditëve për shkak të hyrjes me vonës të skorjes në reaksion.

Ndërsa për sa i përket grafikut të rezistencës ndaj përkulshmërisë mund të vërejmë një luhatje të fortësisë për sistemet CI 0.3 dhe CI 0.45 për periudhën 28 ditore. Ky rezultat mund të vijë si pasojë e procesit të derdhjes së pastës së lëngshme që mund të ketë sjellë boshllëqe ajri në afërsi të sipërfaqes. Mund të jetë në koicidencë fakti që ka ndodhur e njëjta gjë për të 2 sistemet me CI dhe jo për atë CIII i cili ka të njëjtin trend si dhe në testin e rezistencës në gjeshje.

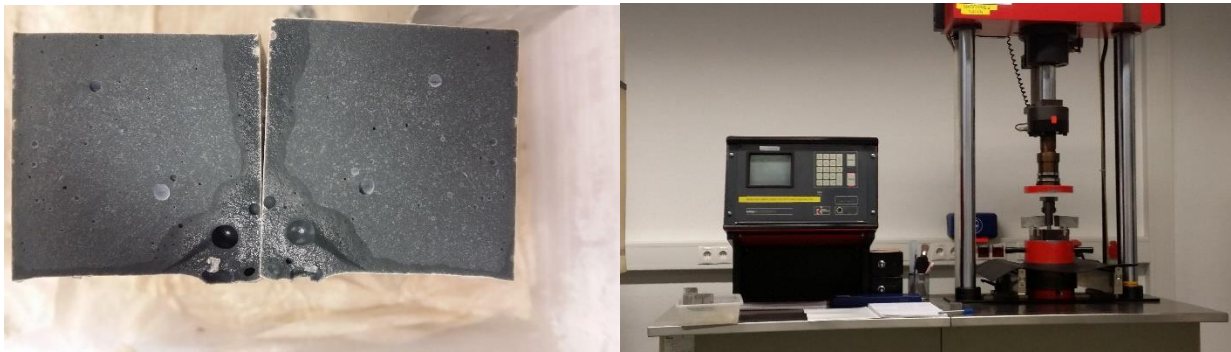


Figura 4.20: Majtas kemi kampionin CI 0.45 28 ditore dhe djathtas kemi paisjen me të cilën janë realizuar këto matje.

Në Figurën 4.17 kemi paraqitur kurbat e rezistencës në përkulje bashkë me gabimin absolut për çdo sistem.

Në tabelëm e mëposhtëme (Tabela 4.1) kemi paraqitur të dhënat e marra për testin e rezistencës në përkulje për sistemet CI 0.3 dhe 0.45 si dhe CIII 0.3 dhe 0.45 për periudhat 2,7 dhe 28 ditore të kurimit. Me të dhënat e marra vlerësuam edhe gabimet absolut si dhe atë relativ. Do të vëmë re që gabimi relativ është i pranueshëm dmth është në kufirin e maksimumit prej 10%.

Tabela 4.1: Në këtë tabelë kemi paraqitur vlerat e marra për sistemet tona CI dhe CIII me raport $u/\zeta = (0.3 \text{ dhe } 0.45)$ për periudhat 2,7 dhe 28 ditore.

	Kampionet			Vlera mesatare (N/mm ²)	Gabimi Absolut (N/mm ²)	Gabimi Relativ
Sistemet	A (N/mm ²)	B (N/mm ²)	C (N/mm ²)			
CI(0.3)2d	8.4	12.06	10.84	10.43	1.355	9.89 %
CI(0.3)7d	13.84	12.08	12.91	12.943	0.95778	4.61 %
CI(0.3)28d	11.75	11.34	12.93	12.006	0.61	5.12 %
CI(0.45)2d	7.65	7.02	7.32	7.33	0.213	2.91 %
CI(0.45)7d	8.64	11.34	9.95	9.976	0.908	9.11 %
CI(0.45)28d	9.42	8.15	10.27	9.28	0.75	8.11 %
CIII(0.3)2d	4.43	4.68	4.61	4.753	0.095	2.09 %
CIII(0.3)7d	7.878	11.07	9.86	9.602	1.149	9.97 %
CIII(0.3)28d	12.29	12.67	10.07	11.67	1.07	9.17 %
CIII(0.45)2d	2.51	2.36	2.68	2.516	0.108	4.32 %
CIII(0.45)7d	6.17	6.01	6.91	6.363	0.3644	5.72 %
CIII(0.45)28d	9.01	8.49	6.9	8.133	0.82	10.01 %

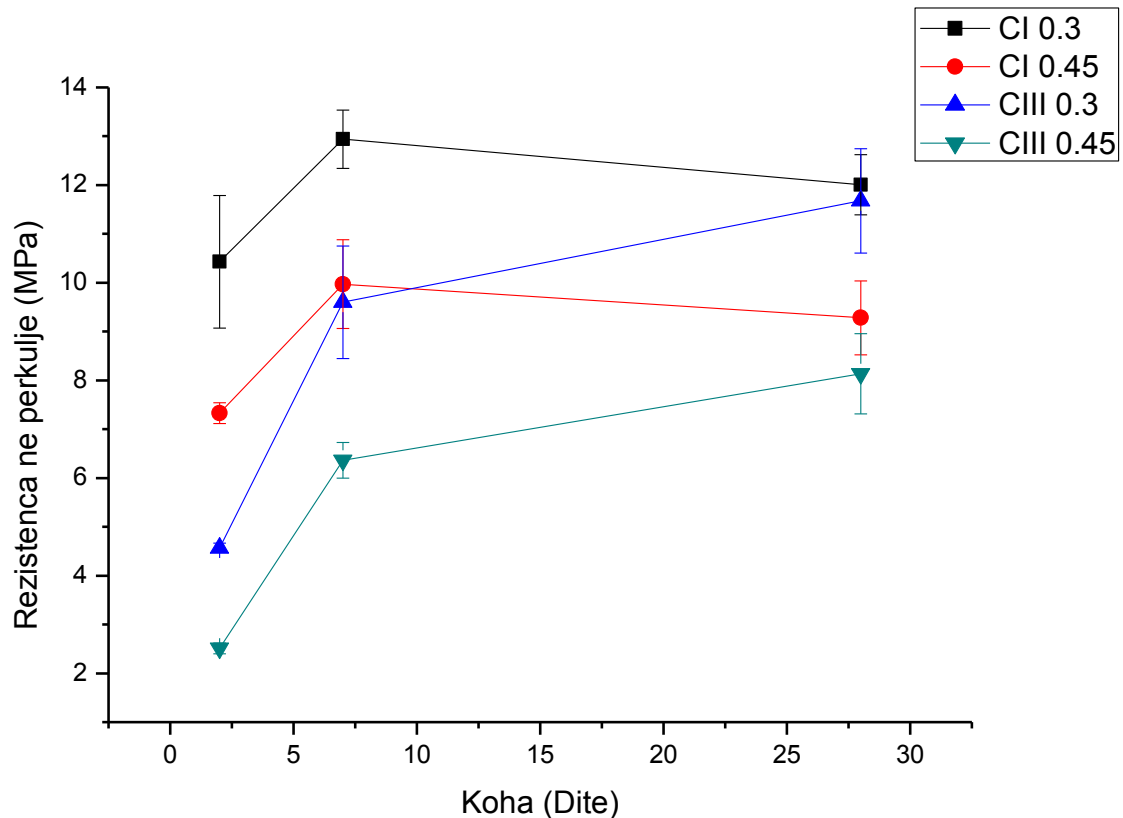


Figura 4.21: Paraqitja grafike e gabimit absolut të rezistencës në përkulje.

Në vazhdim do të paraqesim influencën e materialeve çimentuese shtesë që kemi përdorur në këtë punim për të vëzhguar ndikimi e sasisë në përqindje të tyre si zëvendësues të çimentos së përdorur. Në grafikun e mëposhtëm (Figura 4.18) kemi paraqitur sistemet me dhe pa SCM. Bie në sy fakti që sistemi me 40% skorje ka një ngrije të fortësisë në peridhën 28 ditore e në vazhdim çka është edhe e pritëshme. Kjo vjen si fakt sepse kur çimento portland bie në kontakt me ujin, gjatë reaksionit formohen fazat C-S-H dhe hidroksidi i kalçiumit ($\text{Ca}(\text{OH})_2$). Nga ku C-S-H është një lidhës që influencon në rritjen e fortësisë dhe mban të lidhur matriksin, ndërsa $\text{Ca}(\text{OH})_2$ është një nënprodukt i hidratimit të çimentos portland i cili nuk influençon në fortësinë e kampionit. Ndërsa kur zëvendësohet një pjesë e çimentos portland me skorje, kjo e fundit hyn në reaksion me ujin dhe $\text{Ca}(\text{OH})_2$ duke formuar më shumë faza C-S-H. Si rrjedhojë shtimi i fazave C-S-H në matriksin e pastës bën të mundur rritjen e fortësisë së kampionit. Duhet shtuar që ky ndryshim fillon të vihet re vetëm pas periudhës 28 ditore. Ndërsa për pastat me hi fluturues ky ndryshim ndodh më shpejtë pra hiri fluturues futet më shpejt në reaksion me çimenton portland çka sjell rritjen e rezistencës së materialit që në ditët e para.

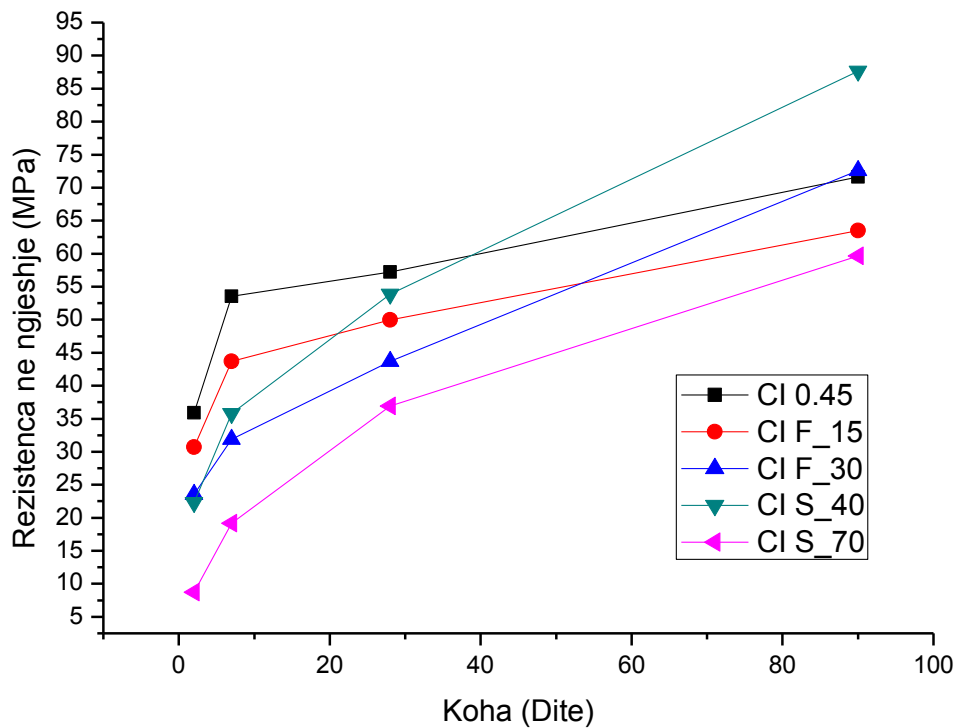


Figura 4.22: Jepet varësia e rezistencës në ngjeshje në lidhje me kohën për sistemet me dhe pa SCM.

Mund të nënvizojmë që influenca e përqindjes së shtimit të SCM-ve ka një rol të rëndësishëm tek fortësia e materialit. Po të krahasojmë sistemet CI_S40 me atë CI_S70 vihet re një diferencë mjaft e lartë në fortësi të materialit që në fazat fillestare të studimit.

4.8 Krahasimi i metodave MIP dhe NA

Në këtë pjesë do krahasojmë metodat e përdorura për porozimetrinë e materialit pra MIP (porozimetrinë me ndërfitje mërkuri) dhe NA (porozimetria me adsorbim azoti).

Si fillim u realizua porozimetria me azot e më pas ajo me mërkur për shkak se ky i fundit e ndot materialin dhe nuk kemi mundësi të kryejmë më matje me të. Siç e kemi theksuar edhe më lartë këto teknika japin informacion për porozitetin e materialit në intervale të ndryshme. Për të matur poret e rendeve të ulëta më shumë informacion na jep metoda e matjes me azot për shkak se molekula e tij është më e vogël dhe ka mundësi depërtimi më të lartë. Kurse ajo me mërkur vlen më shumë për mikro poret. Në Figurën 4.23 a, b, c jepen kurbat derivative të vëllimit të kampioneve të nënshtruar 2 metodave kryesore për matjen e porozitetit të pastave me dhe pa skorje dhe hi fluturues.

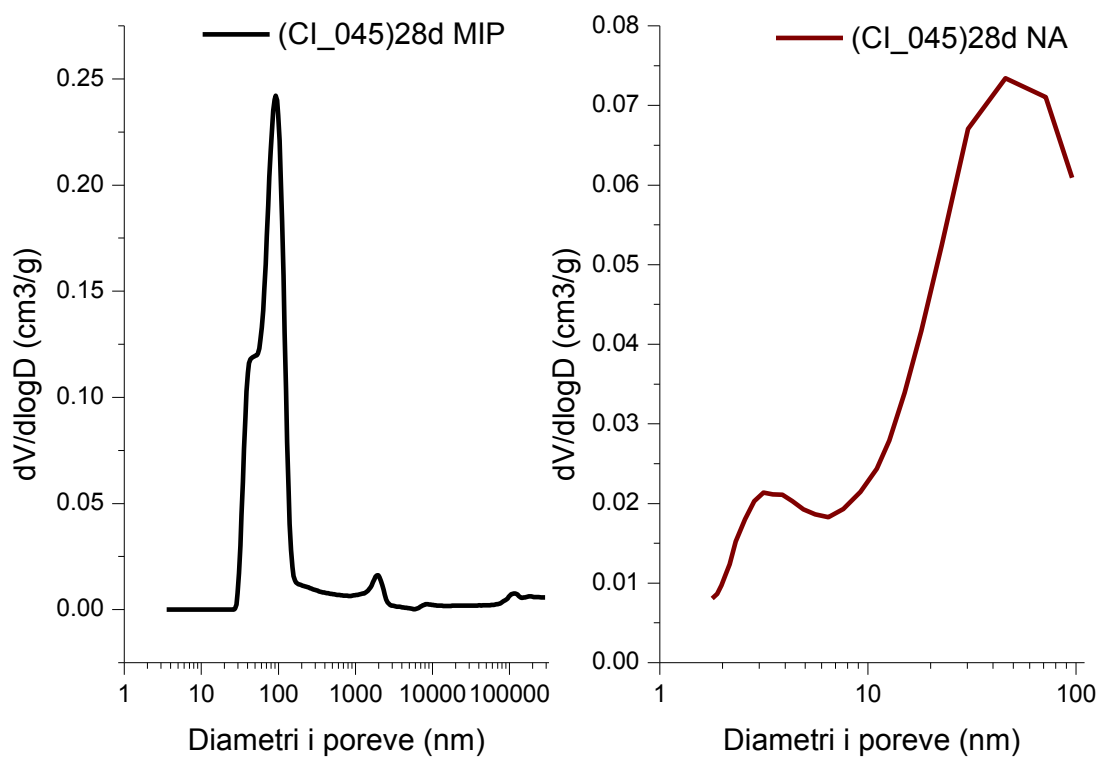


Figure 4.23 a) paraqitja grafike e kampionëve vetëm me çimento në të dy metodat

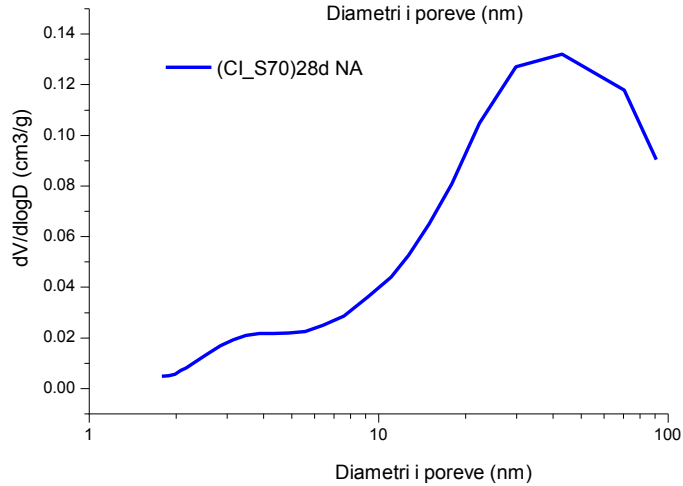
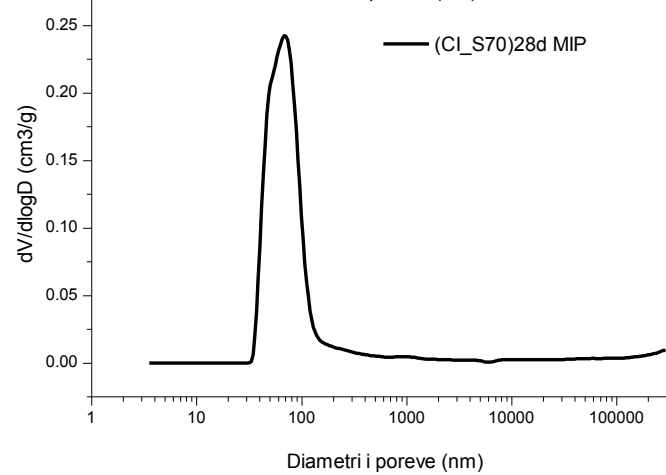
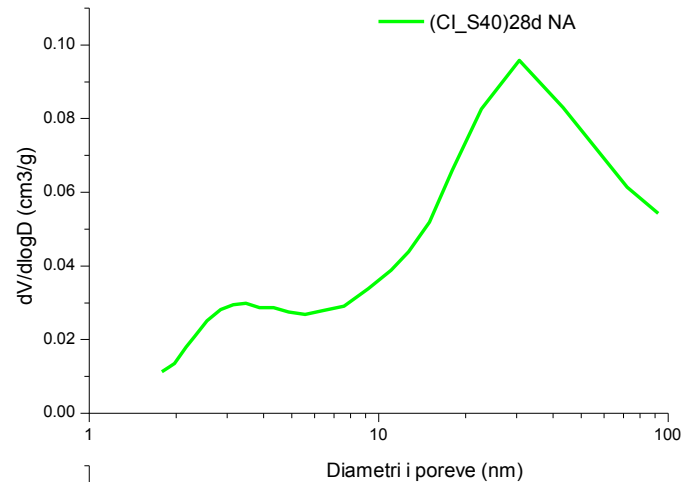
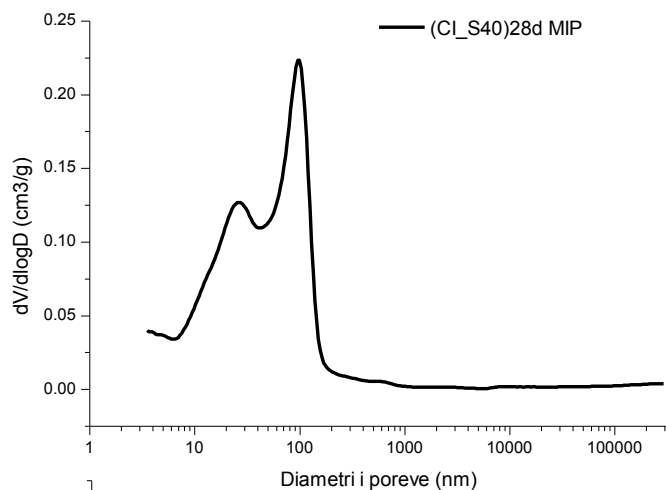


Figura 4.23b) paraqitja skematike e kampionëve me skorje (40 dhe 70%)

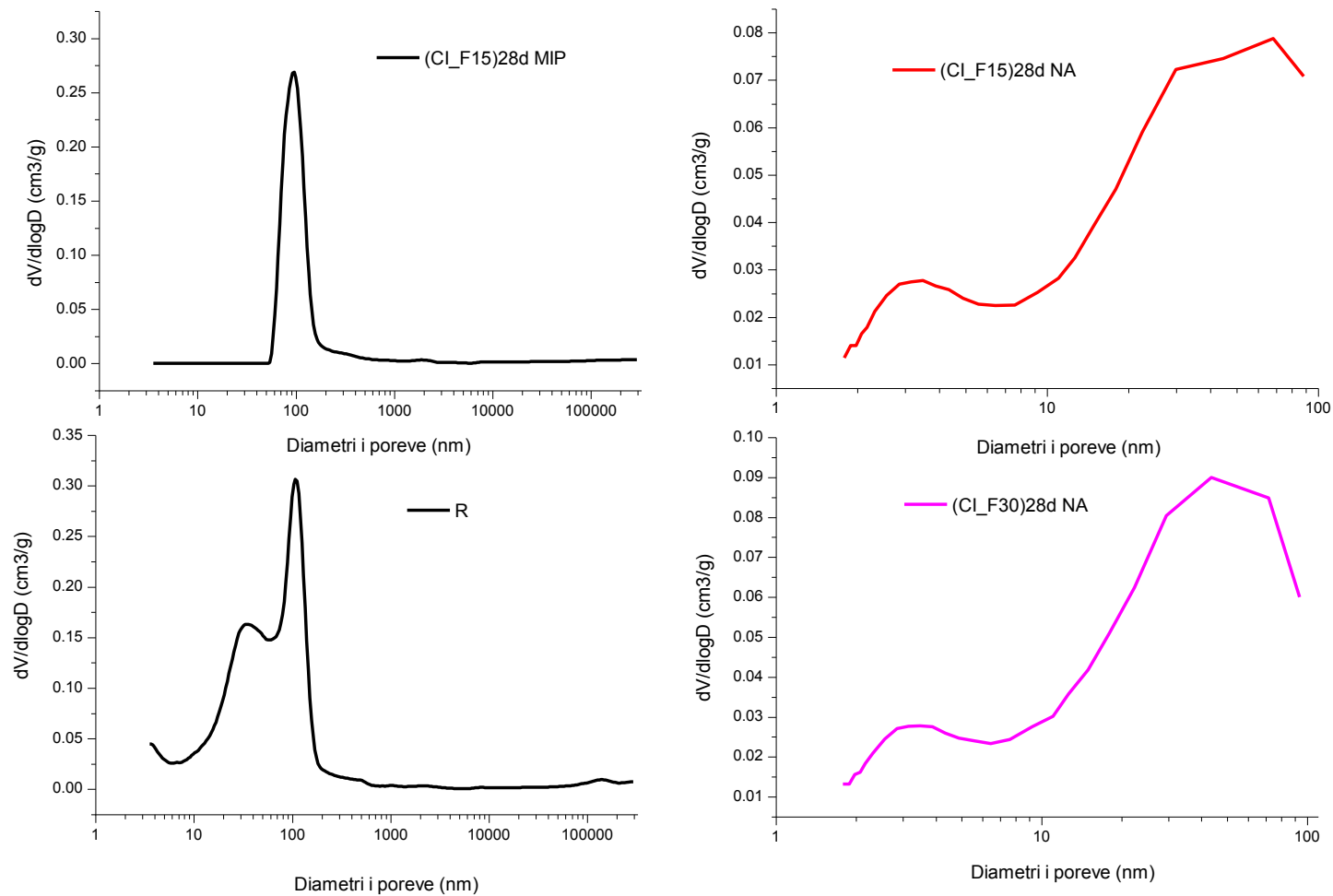


Figura 4.23c) paraqitja skematike e pastave me hi fluturues (15 dhe 30%)

Pra siç mund të vihet re nga grafikët e paraqitur në Figurën 4.23 a,b,c dallohet qartë se për të dhënat e marra për pastat e kuruara në periudhën 28 ditore dhe të analizuara me azot kemi të dhëna deri në 100 nm ndryshe nga ajo me ndërfutje mërkuri ku diametri i poreve arrin deri në 100 μm . Në pjesën më të madhe të grafikëve të paraqitur kemi të njëjtën tendencë të kurbës për pore nga 20-100 nm.

Vihet re që në dy sisteme të paraqitura në grafikët e mësipërm nuk kemi një përputhshmëri të porozitetit, kjo vihet re tek sistemi CI_S70 dhe CI_F15.

Gjithashtu shikojmë që kemi një diferencë në pike për pore të të njëjtit rend madhësie, kjo vjen si pasojë e ndryshimit ndërmjet këtyre dy metodave.

Kapitulli V

5 Përfundimet

Struktura poroze e materialeve çimentuese të hidratuara u përcaktua, për pasta me përzjerje të ndryshme, me metoda të ndryshme porozimetria me ndërfitje mërkuri (MIP), mikroskopia me skanim elektronik (SEM), adsorbim azoti (NA)). Objektivat kryesore të këtij punimi ishin:

- Përcaktimi i porozitetit për pastat çimentuese të hidratuara me dhe pa materiale suplementare çimentuese (SCM);
- Përcaktimi i porozitetit për pastat çimentuese të hidratuara për periudha të ndryshme dhe për metoda tharje të ndryshme;
- Karakterizimi i porozitetit për materialet çimentuese prej metodave të zgjedhura;

Përfundimet janë bazuar tek tri pjesët kryesore të këtij punim:

- Materialet e përdorura
- Konditat e kurimit dhe tharjes
- Metodatat e përdarura

Materialet e përdorura (materialet suplementare çimentuese)

Në këtë punim është pasqyruar efekti që kanë materialet suplementare çimentuese (skorja dhe hiri fluturues) në strukturën e pastave çimentuese të hidratuara prej metodave të ndryshme (MIP, SEM, NA). Të dhënat e paraqitura janë në varësi të vetive fiziko-kimike të materialeve të përdorura si dhe të lagështisë, temperaturës dhe kohës së kurimit.

Rënia tek të dy grafikët si për kurfirin e rrezes dhe vëllimin total të poreve, në lidhje me kohën u vu re nga testimi me MIP për pastat çimentuese. Tipi dhe përqindja e sasisë së përdorur të SCM-së ka një kontribut në parametrat e strukturës së poreve. Rezultatet e përfutura në këtë punim, tregojnë që skorja shkakton një përmirësim të strukturës së poreve e ilustruar me rënien e kufirit/pragut të rrezes së poreve për pastat e kuruara për periudhën 28 ditore apo edhe të më vonëshme. Me anë të SEM u vërejt një morfologji e ndryshme për pastat vetëm me CEM I 42.5R dhe CEM III/B 32.5N si dhe për ato me përqindje të ndryshme SCM-je. Për pastat me skorje në moshë të re (2 ditore), u vu re një sasi e lartë granulash të pa hidratura. Për pastat me skorje në moshë të më vonëshme (mbi 28 ditore), u krijua një shtresë e hollë e fazës C-S-H e shkaktuar prej reaksionit të skorjes. Mikro-plasaritje u vunë re për pastat 180 dhe 360 ditore me anë të SEM, më shumë u vu re tek pastat me skorje me sasi 70%. Kjo mund të shpjegohet nga të dhënat e marra prej deformimeve vetëgjeneruese të cilat tregojnë një zgjerim të shoqëruar me një tkurrje të lartë për këto pasta.

Bazuar tek këto të dhëna eksperimentale, struktura poroze e pastave me skorje duket që përbëhet prej një familje të re poresh të mëdha me hapje të ngushta/të vogla.

Konditat e kurimit dhe të tharjes

Në këtë punim kampionët e përgatitur janë kuruar në ujë për peridhat 2,7,28,90,180 dhe 360 ditore. Më pas ato janë nxjerrë dhe janë peshuar e më pas tharë me metodat e përzgjedhura që më pas të analizohen me metodat e përdorura.

Siç e kemi treguar më lartë tharja me shkëmbim tretësash (izopropanol) është më e këshillueshme nga pjesa më e madhe e autorëve për arësye sepse nuk kemi ndryshim të strukturës së poreve. Ndërsa për tharjen në furra kemi prishtjen e strukturave të mikroporeve si pasojë e tensionit që krijohet gjatë largimit të menjëhershëm të ujit të ndëdhur në brendësi të materialit. çka do të thotë që nuk mund të përftojmë një informacion të saktë mbi porozitetin për këto kampionë, pra atyre të tharë në furra.

Metodat e përdorura

Karakterizimi i poroziteti në këtë punim u përqëndrua në këto metoda të përzgjedhura të cilat përdoren më shpesh për pastat e çimentuese të hidratura. (MIP, SEM, NA)

Parametrat kryesorë të strukturës së poreve (p.sh. vëllimi i poreve dhe kufiri i rrezes së poreve) të lidhura me vetitë mekanike dhe në qëndrueshmërinë e pastave u përcaktuan me metodat e zgjedhura. Kufiri i rrezes së poreve, është madhësia hyrëse e sistemit të ndërlikuar të poreve, është një parametër shumë i rëndësishëm në të cilin kalon substanca e përdorur për matjen e porozitetit. Për karakterizimin e poreve, është e këshillueshme që të përdoren një kombinim metodash. Supozimet dhe mekanizmat e testeve të kryera kanë një impakt tek të dhënat të cilat janë sqaruar në këtë punim: vështirësia në saktësinë e përcaktimit të parametrave fizikë që duhen përdorur në ekuacione, ndërputja e likuidëve të ndryshëm (mërkuri, azoti si dhe tretësat e ndryshëm), etj.

Gjatë testimit duhet patur kujdes tek këto parametra që të evitojmë sa më shumë gabimet: duhet shmangur kullimi (largimi i kripërave), djersitja e kampionëve si dhe karbonizimi gjatë përgatitjes së kampionëve; si dhe për metodat e matjes së porozitetit është e këshillueshme metoda më e kujdesshme e tharjes pra ajo me izopropanol.

Ka një dallim themelor në natyrën e poreve të matura prej metodave të përzgjedhura; megjithatë për një përafrim në porozitet përdorim teknikën më të shpejtë, më të thjeshtë dhe më pak të kushtueshme që është ajo MIP, e cila jep një vlerësim të saktë për sistemin e poreve dhe bën të mundur krahasimin ndërmjet kampionëve. Kjo metodë jep të dhëna për madhësinë e poreve si dhe vëllimin total të poreve kapilare. Por gjithësesi edhe metoda me gaze është shumë e përdorëshme në ditët e sotme për matjen e porozitetit të pastave çimentuese. Në këtë punim kemi përdorur metodën me adsorbim azoti e cila na jep një informacion rreth sipërfaqes specifike të matur me anë të teknikës BET. Ndryshimi ndërmjet këtyre teknikave MIP dhe NA është tek diapazoni në të cilën ato matin. Këto teknika janë mjet të sakta në dhënien e të dhënave të sigurta për kapinonët e testuar. Gjithësesi, vështirësia në matjen e porozitetit rritet me shtimin e skorjes;

nga të dhënat shikojmë një paqëndrueshmëri të sistemeve me skorje dhe një vëllim i lartë i poreve. Pra shtimi i skorjes duhet të jetë në nivel 40%.

Në këtë punim arritem në këto përfundime:

1. Një rënie me kalimin e kohës tek kurbat për pragun e rrezes së pores si dhe të vëllimit total të poreve.
2. Tipi dhe përqindja e SCM-ve të shtuar tek sistemet e përdorura kanë një kontribut në ndryshimet tek parametrat e strukturës së poreve.
3. Rezultatet e paraqitura këtu, tregojnë se shtimi i skorjes në pasta shkakton një përmirësim të strukturës e cila tregohet me rënien e pragut të rrezes së poreve për një vëllim të dhënë për pastat e kuruara për periudhën 28 ditore e në vazhdim. Pra sistemet me skorje janë më efikase. Kurse për pastat me hi kemi parë një përqindje të lartë të kufirit të rrezes së poreve krahasuar me pastat vetëm me cemento si dhe ato me skorje.
4. Me anë të metodave të përdorura kemi arritur në rezultate të kënaqëshme të krahasuara me literaturën, ku vihet re që parametrat e rëndësishëm të strukturës së poreve (vëllimi dhe kufiri i rrezes) na ndihmojnë të vlerësojmë vetitë mekanike dhe fortësinë e pastave.
5. Sipërfaqja specifike e matur prej metodës BET-N₂ ka një rënie të dukshme për sistemet me përqindje të ndryshme SMC-je.
6. Molekulat e azotit janë përjashtuar nga një pjesë e sistemit të poreve nga dy mekanizma: disa nga poret janë shumë të ngushta dhe të tjerë kanë hyrje shumë të ngushta për të pranuar azotin. Gjë e cila vihet re tek diferenca e piqueve të arritura tek kurbat e varësive të shpërndarjes diferenciale të poreve në lidhje me madhësinë e tyre.
7. Ndryshime të mëdha në zgjerime dhe tkurrje të pastave mund të sjellin si pasojë një rritje në mundësi të krijimit të plasaritjeve e cila ndikon negativisht në fortësinë dhe qëndrueshmërinë e materialeve

Referencat

1. Aono, Y., Matsushita, F., Shibata, S. and Hama, Y. (2007) Nano-structural changes of C-S-H in hardened cement paste during drying at 50°C. *Journal of Advanced concrete technology*, 3, 313-323.
2. ASTM-C1698-09 (2009) Standard Test Method for Autogenous Strain of Cement Paste and Mortar. *ASTM International*, 1-8.
3. ASTM C618-08a (2008) Standard Specification for Coal Fly Ash and Raw or Calcined Natural Pozzolan for Use in Concrete. IN INTERNATIONAL, A. (Ed.) West Conshohocken.
4. Atkins, P. W. (1997) *Physical Chemistry*. 5.
5. Atkins, P. W. and Glasser, F. P. (1992) A thermodynamic model for blended cements. II: Cement hydrate phases. *Journal of Nuclear Materials* 190, 315-325.
6. Atlasi, E. H. (1993) A Quantitative thermogravimetric study on the nonevaporable water in mature silica concrete. *Building Materials*. Goteborg, Chalmers Tekniska Hogskola.
7. Balonis, M. and Glasser, F. P. (2008) The Density of Cement Substances *Nanocem articles*.
8. Beaudoin, J. J., Tamtsia, B., Marchand, J. and Myers, H. R. (2000) Solvent exchange in partially saturated and saturated microporous systems Length change anomalies. *Cement and Concrete Research*, 30, 359-370.
9. Beaudoin, J. J. and Tamtsia, T. B. (2004) Effect of Drying Methods on Microstructural Changes in Hardened Cement Paste: an A. C. Impedance Spectroscopy Evaluation. *Advanced Concrete Technology*, 2, 113-120.
10. Belie, N. D., Kratky, J. and Vlierberghe, S. V. (2010) Influence of pozzolans and slag on the microstructure of partially carbonated cement paste by means of water vapour and nitrogen sorption experiments and BET calculations. *Cement and Concrete Research* 40, 1723-1733.
11. Bentz, D. P. (2007) Internal Curing of High-Performance Blended Cement Mortars. *ACI Materials Journal*, 104, 408 -414
12. Bentz, D. P., Jensen, O. M., Coats, A. M. and Glasser, F. P. (2000) Influence of silica fume on diffusivity in cement based materials I. Experimental and computer modeling studies on cement pastes. *Cement and Concrete Research*, 30, 953-962.
13. Bentz, D. P. and Stutzman, P. E. (2006) Curing, Hydration, and Microstructure of Cement Paste. *ACI Materials Journal*, 103, 348-356.
14. Bijen, J. (1996) Benefits of slag and fly ash. *Construction and Building Materials*, 10, 309-314.
15. Brun, M., Lallemand, A., Quinson, J. F. and Eyraud, C. (1977) A new method for the simultaneous determination of the size and shape of pores: the thermoporometry *Thermochimica Acta* 21, 59-88.
16. Brunauer, S., Mikhail, R. S. and Bodor, E. E. (1967) Some Remarks about Capillary Condensation and Pore Structure Analysis. *Journal of Colloid and Interface Science* 25, 353-358.
17. Canut, M. M. and Geiker, M. R. (2011) Impact of curing on the porosity development of cement pastes with and without slag *XIII International Congress on the Chemistry of Cement*. Madrid.
18. Pores in Mercury Intrusion Porosimetry. *Journal of Colloid and Interface Science* 78.
19. Chen, W. and Brouwers, H. J. H. (2007) The hydration of slag, part 2: reaction models for blended cement. *Journal of Materials Science*, 42, 444-464.
20. Cook, D. J. (1986) Natural pozzolans. IN SWAMY, R. N. (Ed.) *Cement replacement materials*. London, Balckie & Son Ltd - University of Surrey.

21. Cook, R. A. and Hover, K. C. (1991) Experiments on the contact angle between mercury and hardened cement paste. *Cement and Concrete Research*, 21, 1165-1175.
22. Cook, R. A. and Hover, K. C. (1993) Mercury porosimetry of cement-based materials and associated correction factors. *Construction and Building Materials* 7.
23. Corr, S. J. L., J. Monteiro, P. M., Bastacky, S. J. and Gartner, E. M. (2002) Air void morphology in fresh cement pastes. *Cement and Concrete Research*, 32, 1025-1031.
24. Darquennes, A., Staquet, S., Delplancke-Ogletree, M. P. and Espion, B. (2011) Effect of autogenous deformation on the cracking risk of slag cement concretes. *Cement & Concrete Composites* 33, 368-379.
25. Darquennes, A., Staquet, S. and Espion, B. (2009) Autogenous shrinkage development and setting monitoring of slag cement concrete. *CONCREEP 8 -Creep, Shrinkage and Durability Mechanics of Concrete and Concrete Structures* Ise-Shima, Japan.
26. Day, R. L. and Marsh, B. K. (1988) Measurement of porosity in blended cement pastes. *Cement and Concrete Research*, 18, 63-73.
27. Dewaele, P. J., J., R. E. and Dayal, R. (1991) Permeability and porosity changes associated with cement grout carbonation. *Cement and Concrete Research*, 27, 441-454.
28. Diamond, S. (1971) A critical comparison of mercury porosimetry and capillary condensation pore distribution of Portland cement pastes. *Cement and Concrete Research*, 1, 445-531.
29. Diamond, S. (1995) Pore size distribution in hardened cement paste. *Materials research society symposium proceedings*, 370, 217-226.
30. Diamond, S. (1999) Aspects of concrete porosity revised. *Cement and Concrete Research*, 29, 1181-1188.
31. Diamond, S. (2001) Reply to the discussion by S. Wild of the paper: Mercury porosimetry-an inappropriate method for the measurement of pore size distributions in cement-based materials. *Cement and Concrete Research*, 31, 1655-1656.
32. Diamond, S. (2000) Mercury porosimetry : An inappropriate method for the measurement of pore size distributions in cement-based materials. *Cement and Concrete Research*, 30, 1517-1525.
33. Diamond, S. and Leeman, M. E. (1995) Pore size distribution in hardened cement paste by SEM image analysis. *Materials research society symposium proceedings*, 370, 217-226.
- Dictionary, W. s. (2010) Capillary tube.
34. Escalante-Garcia, J. I. and Sharp, J. H. (2001) The microstructure and mechanical properties of blended cements hydrated at various temperatures. *Cement and Concrete Research*, 31, 695-702.
35. Espinosa, R. M. and Franke, L. (2006) Influence of the age and drying process on pore structure and sorption isotherms of hardened cement paste. *Cement and Concrete Research*, 36, 1969-1984.
- Everett, D. H. and Haynes, J. M. (1965) *Bulletin RILEM* 27, 31.
36. Feldman, R. (1984) Pore structure damage in blended cements caused by mercury intrusion. *Journal of the American Society*, 67, 30-33.
37. Feldman, R. F. (1981) Pore structure formation during hydration of fly ash and slag cement blend. *Symposium N, materials research society annual meeting*.
38. Feldman, R. F. (1986a) A discussion of the paper: contact angle and damage during mercury intrusion into cement paste by Dexiang Shi and Douglas N. Winslow. *Cement and Concrete Research*, 16, 452-454.
39. Feldman, R. F. (1986b) Pore Structure, Permeability and Diffusivity as Related to Durability. *8th International Congress on the Chemistry of Cement*. Rio de Janeiro, Brazil.

40. Feldman, R. F. (1987) Diffusion measurements in cement pastes by water replacement using propan-2-ol. *Cement and Concrete Research*, 17, 602-612.
41. Feldman, R. F. and Beaudoin, J. J. (1991) Pretreatment of hardened hydrated cement pastes for mercury intrusion measurements. *Cement and Concrete Research*, 21, 297-308.
42. Feldman, R. F. and Sereda, P. J. (1970) A new model for hydrated portland cement and its practical implications. *Engineering Journal (Canada)*, 53, 53-59.
43. Fraaij, A. L. A., Bijen, J. and Haan, Y. M. (1989) The reaction of fly ash in concrete. A critical examination. *Cement Concr. Res.*
44. Galle, C. (2001) Effect of drying on cement-based materials pore structure as identified by mercury intrusion porosimetry - A comparative study between oven-, vacuum-, and freeze-drying. *Cement and Concrete Research*, 31, 1467-1477.
45. Gallucci, E. (2007a) High resolution microscopies SEM, TEM and AFM. *MC-RTN training course 2 - Ljubljana*, Lecture 07.
46. Gallucci, E. (2007b) Stop hydration of cement paste.
47. Gallucci, E., Mathur, P. and Scrivener, K. (2010) Microstructural development of early age hydration shells around cement grains. *Cement and Concrete Research* 40, 4-13.
48. Garboczi, E. J. and Bentur, A. (1996) Modelling of the microstructure and transport properties of concrete. *Construction and Building Materials*, 10, 293-300.
49. Goto, S. and Roy, D. M. (1981) The effect of w/c ratio and curing temperature on the permeability of hardened cement paste. *Cement and Concrete Research*, 11, 575-579.
50. Hansen, T. C. (1986) Physical structure of hardened cement paste. *Materials et Constructions*, 19, 423-436.
51. Hansen, W. C. (1963) Porosity of hardened Portland cement paste. *ACI Journal*, 141-155.
52. Haynes, J. M. (1973a) Determination of pore properties of constructional and other materials – General introduction and classification of methods. . *Rilem Materials and Structural – 15 Rilem Technical Committee*, 6, 169-174.
53. Hooton, R. D. (1986) Permeability and pore structure of cement pastes containing slag, fly ash and silica fume. *ASTM Special Technical Publication*, 128-143.
54. Hooton, R. D. (2010 (in press)) Concrete and durability and sustainability as influenced by resistance to fluid ingress and selection of cementitious materials. IN ENVIRONMENTS, C. U. S. (Ed.) *CONSEC 10*. Merida, Mexico.
55. Horsewell, A. (2010) Electron Microscopy for Materials Science Lesson 2. *Scanning electron microscopy Phd. course / DTU Mechanical Engineering*.
56. IUPAC (1998) IUPAC Classification. *International Union of Pure and Applied Chemistry*.
57. Jennings, H. M. (1999) A model for the microstructure of calcium silicate hydrate in cement paste. *Cement and Concrete Research*, 30, 101-116.
58. Jennings, H. M. a. T., Jeffrey J. and Gevrenov, Julia S. and Constantinides, Georgios and Ulm, Franz-Josef (2007) A multi-technique investigation of the nanoporosity of cement paste. *Cement and Concrete Research*, 37, 329-336.
59. Jensen, M. M. (2010a) Optimization of sample preparation for SEM and investigation of pore system characteristics in cement paste. *Civil Engineering*. Kgs. Lyngby, Technical University of Denmark.
60. Jensen, O. M. and Hansen, P. F. (1995) A dilatometer for measuring autogenous deformation in hardening Portland cement paste. *Materials and Structures*, 28, 406-409.
61. Jensen, O. M. and Hansen, P. F. (1999) Influence of temperature on autogenous deformation and relative humidity change in hardening cement paste - I. Modelling at macroscopic scale. *Cement and Concrete Research*, 29, 567-575.

62. Johannesson, B. (2010) Dimensional and ice content changes of hardened concrete at different freezing and thawing temperatures. *Cement & Concrete Composites*, 32, 73-83.
63. Kocaba, V. (2006) Procedure for mixing of cement pastes. *Prepared for NanoCem Core project 4: Reactivity of blended cement with SCM.*, 1-4.
64. Kocaba, V. (2007a) Particle size distribution selected samples. *Nanocem core project 4*.
65. Kocaba, V. (2007b) Reactivity of blended cements with Supplementary Cementitious Materials. IN 4, C. P. (Ed.), École Polytechnique Fédérale de Lausanne, Lausanne, Switzerland.
66. Kocaba, V. (2008) Degree of hydration for selected samples cured at 20°C. IN 4, N. C. P. (Ed.).
67. Kocaba, V. (2009) Development and evaluation of methods to follow microstructural development of cementitious systems including slags. *Materials Department*. Lausanne, École Polytechnique Fédérale de Lausanne.
68. Korpa, A. and Trettin, R. (2006) The influence of different drying methods on cement paste microstructures as reflected by gas adsorption: Comparison between freeze-drying (F drying), D-drying, P-drying and oven-drying methods. *Cement and Concrete Research*, 36, 634-649.
69. Kumar, R. and Bhattacharjee, B. (2003a) Porosity, pore size distribution and in situ strength of concrete. *Cement and Concrete Research*, 33, 155-164.
70. Lothenbach, B. (2008) Thermodynamic modelling: Database. *Nanocem articles*.
71. Lothenbach, B. and De Weerd, K. (2011) GEMs predictions. Lyngby DK.
72. Lothenbach, B., Matschei, T., Mäschner, G. and Glasser, F. P. (2008) Thermodynamic modelling of the effect of temperature on the hydration and porosity of Portland cement. *Cement and Concrete Research*, 38, 1-18.
73. Lothenbach, B., Scrivener, K. and Hooton, R. D. (2010) Supplementary cementitious materials. *Cement and Concrete Research*, 13.
74. Malhotra, V. M. (1993) Fly ash, slag, silica fume and rice husk ash in concrete: A Review. *Concrete International*, 1-8.
75. Martys, N. S. and Ferraris, C. F. (1997) Capillary transport in mortars and concrete. *Cement and Concrete Research*, 27, 747-760.
76. McDonald, P. J., Mitchell, J. and Mulheron, M. (2006) Two-dimensional correlation relaxometry studies of cement pastes performed using a new one-sided NMR magnet. *Cement and Concrete Research*, 1-7.
77. McDonald, P. J., Mitchell, J. M. and Mulheron, M. M. (2005) Cement Products: Characterisation by NMR and MRI. *School of Electronics and Physical Sciences, and School of Engineering University of Surrey Guildford*, 1-33.
78. McDonald, P. J., Rodin, V. and Valori, A. (2010) Intra-C-S-H sheet pores and inter-C-S-H particle gel pores.
79. Mehta, P. K. (1981) *Fifth International Symposium on Concrete Technology*. Monterrey.
80. Mehta, P. K. (1986) Condensed silica fume. IN SWAMY, R. N. (Ed.) *Cement replacement materials*. London, Blackie Group - University of Surrey.
81. Mehta, P. K. and Gjorv, O. E. (1982) Properties of Portland cement concrete containing fly ash and condensed silica fume. *CEM CONCR RES*, V 12, 587-595.
82. Mehta, P. K. and Monteiro, P. J. M. (2006) *Concrete: Microstructure, Properties, and Materials*
83. Michler, G. H. (2008) *Electron microscope for polymers*, Heidelberg, Springer-Verlag
84. Micrometrics, I. C. (2000) Auto pore IV 9500. *Part no.950-42801-01*.

85. Mikhail, R. S. and Abo-El-Enein, S. A. (1972) STUDIES ON WATER AND NITROGEN ADSORPTION ON HARDENED CEMENT PASTES I : DEVELOPMENT OF SURFACE IN LOW POROSITY PASTES. *Cement and Concrete Research*, 2, 401-414.
86. Mindness, S., Young, J. F. and Darwin, D. (Eds.) (2002) *Concrete*, London.
87. Mjornell, K. N. (1994) Self desiccation in concrete. *Institutionen for Byggnadsmaterial*. Goteborg-Sweeden, Chalmers University of Technology
88. Mohr, B. J. and Hooda, K. L. (2010) Influence of bleed water reabsorption on cement paste autogenous deformation *Cement and Concrete Research*, 40, 220-225
89. Neuwald, A. D. (2005) Supplementary cementitious materials. *MC Magazine*.
90. Neville, A. M. (2002) *Properties of concrete*, London EN, Prentice Hall.
91. Parrot, L. J., Hansen, W. and Berger, R. L. (1980) Effect of first drying upon the pore structure of hydrated alite paste. *Cement and Concrete Research*, 10, 647-655.
92. Patel, R. G., Killoh, D. C., Parrott, L. J. and Gutteridge, W. A. (1988) Influence of curing at different relative humidities upon compound reactions and porosity in Portland cement paste. *Materials and Structures*, 21, 192-197.
93. Powers, T. C. (1939a) The bleeding of Portland cement paste, mortar and concrete. *American Concrete Institute - Bulletin* 2, 10, 465-479.
94. Powers, T. C. (1939b) Bleeding of Portland cement paste, mortar and concrete. *American Concrete Institute -- Journal*, 10, 465-479.
95. Powers, T. C. (1945) A Working Hypothesis for Further Studies of Frost Resistance of Concrete. *American Concrete Institute - Bulletin* 5, 41, 245.
96. Powers, T. C. (1960) Physical properties of cement paste. *Research and Development Laboratories of the Portland Cement Association*, Bulletin 154, 577-609.
97. Powers, T. C. (1975) Freezing effects in concrete. *Durability of concrete ACI SP47*, 1-11.
98. Powers, T. C. and Brownyard, T. L. (1947) Studies of the Physical Properties of Hardened Portland Cement Paste. *Journal of the American Concrete Institute - Bulletin* 22, 43, 101-992.
99. Roy, D. M. and Idorn, G. M. (1982) Hydration, structure and properties of blast furnace slag cements, mortar and concrete. *ACI Journal*, Committee 444, 444-457.
100. Salmas, C. and Androustopoulos, G. (2001) Mercury porosimetry: Contact angle hysteresis of materials with controlled pore structure. *Journal of Colloid and Interface Science*, 239, 178- 189.
101. SCA (2003) Slag cement and the environment. *Slag Cement Association*, 22, 1-4.
102. Scherer, G. W., Valenza, J. J. and Simmons, G. (2007) New methods to measure liquid permeability in porous materials. *Cement and Concrete Research*, 37, 386-397.
103. Scrivener, K. (1989) Microstructure of concrete. *Materials Science of Concrete I*, 127-161.
104. Scrivener, K. L. (1997) Microscopy methods in cement and concrete science. *World cement research and development*, 92-112.
105. Scrivener, K. L. (2004) Backscattered electron imaging of cementitious microstructures: understanding and quantification. *Cement & Concrete Composites* 26, 935-945.
106. Slag Cement Association (2007) Ternary concrete mixtures with slag cement.
107. Thomas, J. J., Hsieh, J. and Jennings, H. M. (1996) Effect of carbonation on the Nitrogen BET surface area of hardened Portland cement paste. *Advanced Cement Based Materials*, 3, 76-80.
108. Valori, A. (2009) Characterisation of cementitious materials by ¹H NMR. *Department of Physics*. University of Surrey.

109. Verbeck, G. J. and Helmuth, R. H. (1968) Structure and Physical Properties of Cement Pastes. *Proceedings of the Fifth International Symposium on the Chemistry of Cement*. Tokyo.
110. Washburn, E. W. (1921) The dynamics of capillary flow. *Physical review*, 17, 273-283.
111. Westermarck, S. (2000) Use of mercury porosimetry and nitrogen adsorption in characterization of the pore structure of mannitol and microcrystalline cellulose powders, granules and tablets. *Department of pharmacy*. Helsinki, University of Helsinki, Finland.
- Wikipedia (2010) Silver iodide.
112. Winslow, D. and Liu, D. (1990) The pore structure of paste in concrete. *Cement and Concrete Research*, 20, 227-235.
113. Yurtdas, I., Peng, H., Burlion, N. and Skoczylas, F. (2006) Influences of water by cement ratio on mechanical properties of mortars submitted to drying. *Cement and Concrete Research*, 36, 1286-1293.
114. Zhang, B. (1998) Relationship Between Pore Structure and Mechanical Properties of Ordinary Concrete Under Bending Fatigue. *Cement and Concrete Research*, 28, 699-711.