

ΜΕΛΕΤΗ ΑΝΑΠΤΥΞΗΣ ΜΠΕΛΙΤΙΚΩΝ ΘΕΙΟΑΛΟΥΜΙΝΙΚΩΝ ΤΣΙΜΕΝΤΩΝ ΚΑΙ ΥΠΟΛΟΓΙΣΤΙΚΗ ΠΡΟΣΟΜΟΙΩΣΗ ΤΗΣ ΔΙΑΔΙΚΑΣΙΑΣ ΕΝΥΔΑΤΩΣΗΣ

B. Χατζημπαχάλ^{1*}, Δ. Κουμπούρη^{2,3}, D. Ariño-Montoya^{3,4}, Δ. Μιχελής³, Μ. Σ. Κατσιώτης³, Β. Κυλίκουλου², Μ. Μπεάζη-Κατσιώτη¹

¹Σχολή Χημικών Μηχανικών, ΕΜΠ, Αθήνα, Ελλάδα

²Ινστιτούτο Νανοεπιστήμης και Νανοτεχνολογίας, ΕΚΕΦΕ Δημόκριτος, Αθήνα, Ελλάδα

³Α.Ε. Τσιμέντων TITAN, Αθήνα, Ελλάδα

⁴Department of Materials Engineering, KU Leuven, 3001 Heverlee, Belgium

(*ch13065@central.ntua.gr)

ΠΕΡΙΛΗΨΗ

Στην παρούσα εργασία πραγματοποιήθηκε παραγωγή μπελιτικού θειοαλουμινικού τσιμέντου σε τέσσερις διαφορετικές θερμοκρασίες έψησης, 1270, 1300, 1320 και 1340°C, και μελετήθηκε η υπολογιστική προσομοίωση της ενυδάτωσής του με βάση το θερμοδυναμικό μοντέλο του προγράμματος GEMS. Οι παράμετροι που εξετάστηκαν κατά την προσομοίωση, ήταν: (i) ορυκτολογία του κλίνκερ, (ii) η αναλογία νερού/τσιμέντου, για την οποία επιλέχθηκαν τα ποσοστά 0.4, 0.5 και 0.6, (iii) η γύψος και ο ανυδρίτης ως πηγή θειικών (\hat{S}), καθώς και (iv) η ποσότητα προσθήκης γύψου και ανυδρίτη στο ποσοστό 0-50%. Διαπιστώθηκε ότι η αύξηση της θερμοκρασίας έψησης οδηγεί στην αύξηση του μπελίτη στο κλίνκερ, ενώ η ποσότητα του γελεμίτη μειώνεται για θερμοκρασίες άνω των 1320°C. Τα αποτελέσματα της προσομοίωσης για το σύστημα τσιμέντου-γύψου έδειξαν ότι απαιτείται αναλογία νερού/τσιμέντου ίση με 0.5 για την πλήρη ενυδάτωση των φάσεων, ενώ για το σύστημα τσιμέντου-ανυδρίτη η αναλογία που απαιτείται είναι ίση με 0.6. Η περιεκτικότητα, τόσο σε γύψο, όσο και σε ανυδρίτη για το βέλτιστο σχηματισμό των υδραυλικών φάσεων, κυμαίνεται μεταξύ 10-20% κ.β.

ΕΙΣΑΓΩΓΗ

Το τσιμέντο Portland (Ordinary Portland Cement - OPC) είναι το πιο διαδεδομένο δομικό υλικό, η παραγωγή του οποίου το 2016 ανήλθε στους 3 Bt και μέχρι το 2050 αναμένεται να ξεπεράσει τους 4 Bt ετησίως^[1]. Η παραγωγή του OPC παρουσιάζει δύο βασικά μειονεκτήματα, την εκπομπή σημαντικών ποσοτήτων διοξειδίου του άνθρακα, που ανέρχεται στο 5-8% των συνολικών ανθρωπογενών εκπομπών, και την υψηλή ενεργειακή απαίτηση που συνεπάγεται υψηλή κατανάλωση καυσίμων. Επομένως, η μελέτη και ανάπτυξη εναλλακτικών τύπων τσιμέντου, όπως τα μπελιτικά θειοαλουμινικά τσιμέντα (Belite Calcium Sulfoaluminate, BCSA), αποτελεί μεγάλη πρόκληση τόσο για τις τσιμεντοβιομηχανίες όσο και για τον ερευνητικό χώρο. Τα BCSA είναι φιλικότερα προς το περιβάλλον και παράλληλα αναπτύσσουν ιδιότητες συγκρίσιμες ή και βελτιωμένες σε σχέση με το OPC.^[2]

Οι κύριες ορυκτολογικές φάσεις των BCSA τσιμέντων είναι ο μπελίτης-C₂S και ο γελεμίτης-C₄A₃ \hat{S} , καθώς και η φάση του φερρίτη-C₄AF (συντομογραφία: A:Al₂O₃, C:CaO, F:Fe₂O₃, S:SiO₂, \hat{S} :SO₃, T:TiO₂, H:H₂O). Η ορυκτολογία των BCSA τσιμέντων έχει σαν αποτέλεσμα την μειωμένη απαίτηση σε CaCO₃ καθώς και την μείωση της θερμοκρασίας παραγωγής τους στους ~1250 °C από τους ~1450°C που απαιτούνται για το OPC, μειώνοντας συνολικά το περιβαλλοντικό τους αποτύπωμα^[1,3-5]. Επιπρόσθετα, όσο αφορά τις μηχανικές ιδιότητες, οι πρώιμες αντοχές των BCSA τσιμέντων αποδίδονται στην ενυδάτωση του C₄A₃ \hat{S} προς σχηματισμό ετρινγκίτη-C₆A \hat{S} ₃H₃₂ (AFt), ενώ οι ύστερες αντοχές των BCSA, όπως και του OPC, οφείλονται στην ενυδάτωση του C₂S προς σχηματισμό C-S-H^[3,6,7]. Είναι προφανές ότι η διαδικασία ενυδάτωσης του τσιμέντου είναι εξίσου

σημαντική με την διαδικασία παραγωγής του, καθώς επηρεάζει άμεσα τις ιδιότητες του τελικού προϊόντος.^[8] Ο σχηματισμός του $C_6A_3S_3H_{32}$ επηρεάζεται τόσο από την παρουσία επιπλέον \hat{S} στο σύστημα ενυδάτωσης όσο και από την πηγή προέλευσης των \hat{S} (γύψο ή ανυδρίτη)^[3]. Επίσης, η ορυκτολογική σύσταση του τσιμέντου και η αναλογία νερού/τσιμέντου (w/c) είναι δυο ακόμα βασικοί παράγοντες που επηρεάζουν την ανάπτυξη των προϊόντων ενυδάτωσης^[8-11].

Η παρούσα εργασία έχει ως στόχο τη μελέτη ανάπτυξης BCSA τσιμέντων και την υπολογιστική προσομοίωση της διαδικασίας ενυδάτωσης τους, αποσκοπώντας στον αποδοτικότερο σχεδιασμό του συστήματος ενυδάτωσης. Για το λόγο αυτό πραγματοποιήθηκε παραγωγή BCSA κλίνκερ σε τέσσερις διαφορετικές θερμοκρασίες έψησης και προσδιορισμός της ορυκτολογίας τους μέσω περιθλασιμετρίας ακτίνων-Χ (XRD/QXRD). Η υπολογιστική μελέτη της ενυδάτωσης πραγματοποιήθηκε χάρη του λογισμικού GEMS (Gibbs Energy Minimization Software).

ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ

Αρχικά πραγματοποιήθηκε ο σχεδιασμός του μίγματος των πρώτων υλών (φαρίνα) με τη βοήθεια των τροποποιημένων εξισώσεων του Bogue^[12] (εξισώσεις 1-5) για την παραγωγή BCSA κλίνκερ.

$$\%C_4AF = 3.04(\%Fe_2O_3) \quad (1)$$

$$\%C_4A_3\hat{S} = 1.99(\%Al_2O_3) - 1.27(\%Fe_2O_3) \quad (2)$$

$$\%C_2S = 2.88 (\%SiO_2) \quad (3)$$

$$\%C\hat{S} = 1.70(\%SO_3) - 0.44(\%Al_2O_3) + 0.28(Fe_2O_3) \quad (4)$$

$$\%C = 1.00(\%CaO) - 1.88(\%SiO_2) - 1.05(\%Fe_2O_3) - 0.55(\%Al_2O_3) - 0.70(\%SO_3) \quad (5)$$

Στόχος ήταν η παραγωγή κλίνκερ με περιεκτικότητα 40% σε μπελίτη και 40% σε γελεμίτη. Ως πρώτες ύλες χρησιμοποιήθηκαν ασβεστόλιθος, γύψος, βωξίτης, σχιστόλιθος και χαμηλής μεταλλουργικής αξίας διασπορικός βωξίτης (Low-Grade, LG).

Για την παραγωγή των κλίνκερ πραγματοποιήθηκε έψηση της φαρίνας σε τέσσερις διαφορετικές θερμοκρασίες, στους 1270, 1300, 1320 και 1340°C και ακολούθησε ταχεία ψύξη των κλίνκερ ώστε να εξασφαλισθεί η σταθεροποίηση της μικροδομής τους. Εν συνεχεία, πραγματοποιήθηκε ποιοτικός προσδιορισμός των ορυκτολογικών φάσεων του κλίνκερ, για κάθε θερμοκρασία, με περιθλασιμετρία ακτίνων-Χ (XRD/QXRD) και ημιποσοτική ορυκτολογική ανάλυση των φασμάτων με τη μέθοδο Rietveld, μέσω της χρήσης του λογισμικού TOPAS 5[®] (Bruker-AXS).

Τέλος, πραγματοποιήθηκε η προσομοίωση της ενυδάτωσης με το λογισμικό πακέτο GEMS (Gibbs Energy Minimization Software). Το λογισμικό αυτό αναπτύχθηκε το 1996 από ερευνητές του Paul Scherrer Institut και του πανεπιστημίου ETH της Ζυρίχης και εκτελεί υπολογιστική προσομοίωση της ενυδάτωσης του τσιμέντου. Η προσομοίωση γίνεται βάση των κινητικών εξισώσεων της ενυδάτωσης και της ορυκτολογίας του τσιμέντου, συναρτήσει κάποιου επιλεγμένου πρόσθετου υλικού (πχ γύψος, ανυδρίτης, ιπτάμενη τέφρα κα.). Η προσομοίωση εξάγει τις ποσότητες των πλήρως ενυδατωμένων φάσεων (κατά βάρος και κατά όγκο) του τσιμέντου για διαφορετικά ποσοστά του πρόσθετου υλικού.

Οι παράμετροι που εξετάστηκαν κατά την προσομοίωση, εκτός από την ορυκτολογία, ήταν: (α) η αναλογία νερού/τσιμέντου, για την οποία επιλέχθηκαν τα ποσοστά 0.4, 0.5 και 0.6, (β) η γύψος και ο ανυδρίτης ως πηγή επιπροσθέτων \hat{S} καθώς και (γ) η ποσότητα προσθήκης γύψου και ανυδρίτη στο ποσοστό 0-50%.

ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ ΚΑΙ ΣΥΖΗΤΗΣΗ

Το μίγμα των πρώτων υλών αποτελείται από ασβεστόλιθο (49% κ.β.), σχιστόλιθο (13% κ.β.), βωξίτη (20% κ.β.), LG βωξίτη (10% κ.β.) και γύψο (10% κ.β.). Στον Πίνακα 1 παρουσιάζονται οι εκτιμώμενες ορυκτολογικές φάσεις, όπως αυτές προβλέπονται από τις τροποποιημένες εξισώσεις

του Bogue (εξ. 1-5), μαζί με τα αποτελέσματα της ημιποσοτικής ανάλυσης (XRD/QXRD) των παραγόμενων κλίνκερ με τη μέθοδο Rietveld. Εκτός από τις αναμενόμενες φάσεις (C_2S , $C_4A_3\hat{S}$ και C_4AF), ταυτοποιήθηκαν επίσης ο γκελενίτης (C_2AS), το αργλικό τριασβέστιο (C_3A) και ο περοβσκίτης (CT). Με την αύξηση της θερμοκρασίας έψησης παρατηρείται η αύξηση της ποσότητας του μπελίτη στο κλίνκερ. Ο γελεμίτης παρουσιάζει παρόμοια συμπεριφορά μέχρι την θερμοκρασία των $1320^\circ C$ και στη συνέχεια η ποσότητά του μειώνεται. Εύκολα συμπεραίνεται πως η διαφορετική ορυκτολογία που παρουσιάζουν τα τέσσερα κλίνκερ αναμένεται να επηρεάσει τη διαδικασία της ενυδάτωσης.^[8]

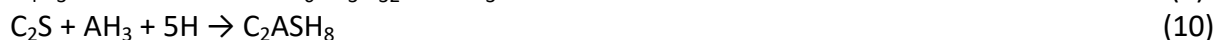
Πίνακας 1. Εκτιμώμενες ορυκτολογικές φάσεις στο κλίνκερ βάσει των τροποποιημένων εξισώσεων του Bogue και ημιποσοτική ανάλυση ορυκτολογικών φάσεων των κλίνκερ για τις τέσσερις θερμοκρασίες έψησης, % κ.β.

Ορυκτολογικές Φάσεις	Εκτιμώμενες ορυκτολογικές φάσεις	(% κ.β.)			
		1270 °C	1300 °C	1320 °C	1340 °C
C_2S	39.1	41.02	39.57	43.04	44.23
$C_4A_3\hat{S}$	38.7	31.48	33.97	37.24	34.57
C_4AF	17.0	15.9	11.64	3.53	4.78
C_3A	-	1.74	2.53	4.32	3.46
CT	-	4.63	6.76	11.87	12.96
C_2AS	-	5.23	5.53	0.00	0.00

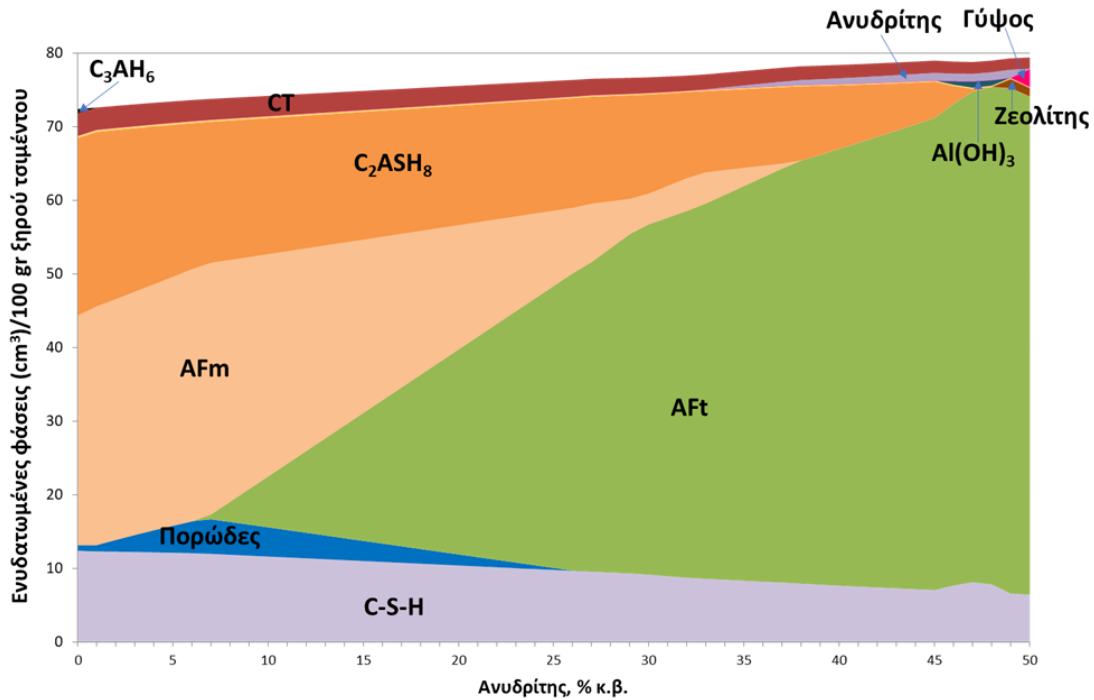
Τα αποτελέσματα της προσομοίωσης της ενυδάτωσης αναπαριστώνται σε διάγραμμα φάσεων, όπου στον οριζόντιο άξονα δίνεται το ποσοστό της γύψου ή του ανυδρίτη στο συνολικό τσιμέντο ενώ στον κάθετο άξονα δίνεται η ποσότητα της εκάστοτε σχηματιζόμενης ενυδατωμένης φάσης (κατά μάζα ή κατά όγκο), για κάθε διαφορετικό ποσοστό προσθέτου. Τα αποτελέσματα αφορούν στις φάσεις που σχηματίζονται στο τσιμέντο, αφού έχουν ολοκληρωθεί πλήρως οι αντιδράσεις που λαμβάνουν χώρα κατά την ενυδάτωση, δηλαδή, η προσομοίωση αφορά στα προϊόντα που παρατηρούνται μετά την πλήρη ενυδάτωση, αφού το σύστημα έχει έρθει σε ισορροπία.

Στο Σχήμα 1 παρουσιάζεται χαρακτηριστικό διάγραμμα μεταβολής όγκου ενυδατωμένων φάσεων για το δείγμα που παρήχθη στους $1320^\circ C$, με αναλογία νερού/τσιμέντου 0.5 και υποκατάσταση από ανυδρίτη σε ποσοστό έως 50%.

Τα διαγράμματα φάσεων της ενυδάτωσης ακολουθούν παρόμοιο μοτίβο, όσον αφορά στη μορφή τους και στις ενυδατωμένες φάσεις που εμφανίζονται. Τα κύρια προϊόντα της ενυδάτωσης για όλα τα δείγματα ήταν τα: C-S-H, AFm ($C_4A\hat{S}H_{12}$), AFt ($C_6A\hat{S}_3H_{32}$), και Στρατλινγκίτης (C_2ASH_8), τα οποία σχηματίζονται σύμφωνα με τις αντιδράσεις (εξ. 6-11)^[1,3,8,9]:

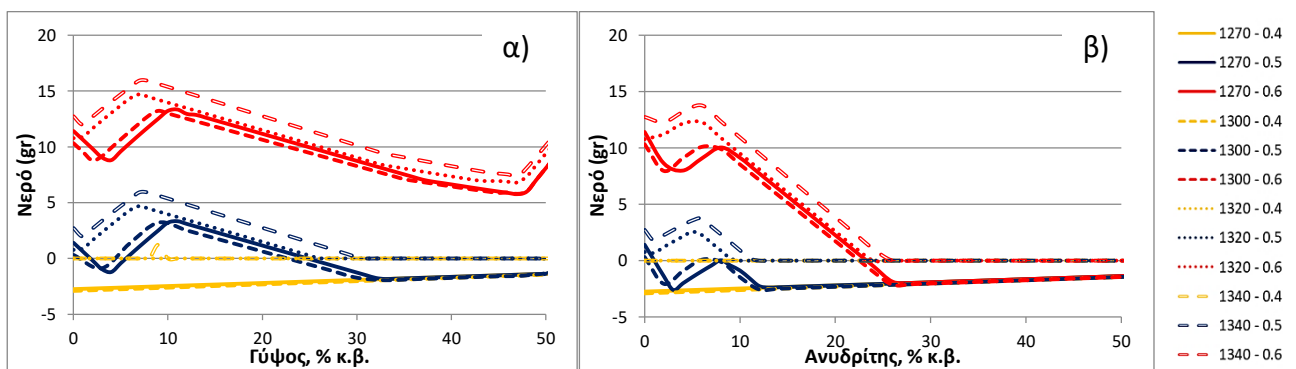


Σε μικρότερες ποσότητες παρατηρήθηκαν τα προϊόντα: Ζεόλιθος, Γυψίτης ($Al(OH)_3$), Γύψος (CS), Ανυδρίτης (CSH_2) και C_3AH_6 . Σε όλα τα συστήματα εντοπίστηκε και η φάση του CT, η οποία δεν ενυδατώνεται.



Σχήμα 1. Υπολογιστική προσομοίωση της μεταβολή του όγκου των ενυδατωμένων φάσεων του δείγματος $1320^{\circ}C_{w/c:0.5}$ συναρτήσει του ποσοστού ανυδρίτη στο σύστημα

Ακολουθεί το συγκεντρωτικό διάγραμμα που αφορά την περίσσεια νερού ανάλογα με την w/c και την θερμοκρασία έψησης του κλίνκερ, συγκριτικά με την προσθήκη γύψου (Σχήμα 2α) και ανυδρίτη (Σχήμα 2β).

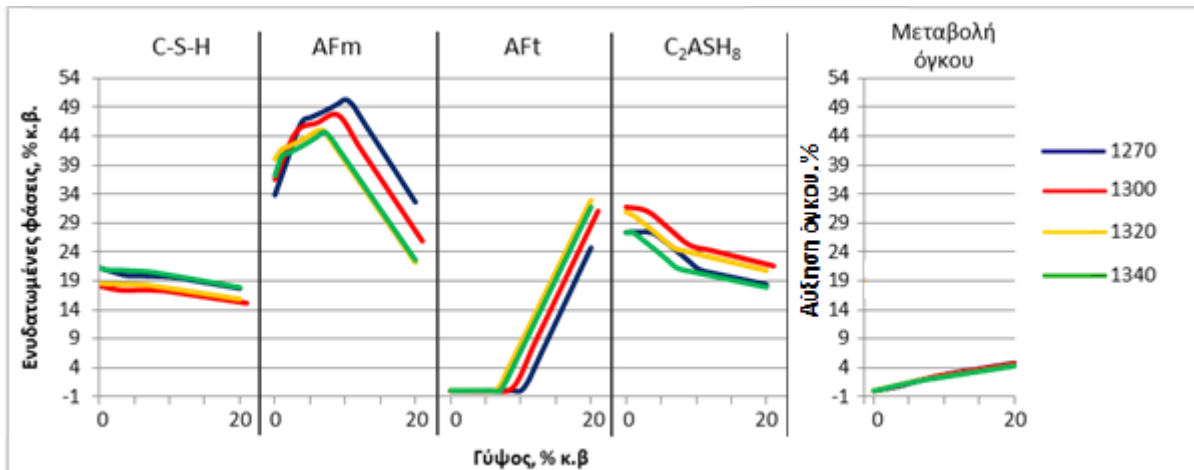


Σχήμα 2. Περίσσεια νερού (gr) ανάλογα με την w/c και την θερμοκρασία έψησης του κλίνκερ, συγκριτικά με την προσθήκη γύψου (α) και ανυδρίτη (β).

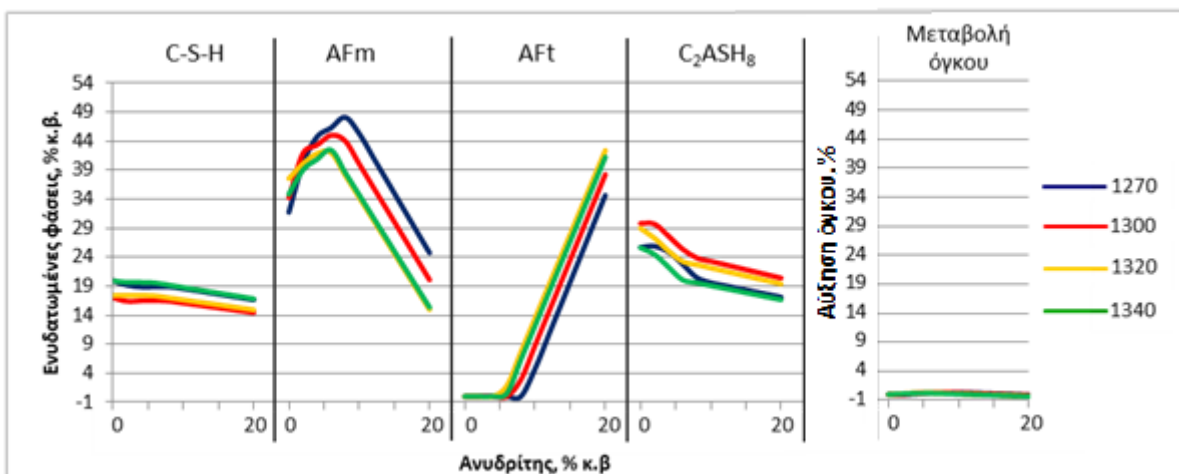
Παρατηρήθηκε ότι για προσθήκη γύψου στο σύστημα ενυδάτωσης, η αναλογία w/c:0.4 δεν επαρκεί για να πραγματοποιηθούν οι αντιδράσεις, ενώ η αναλογία w/c:0.6 έχει σαν αποτέλεσμα την περίσσεια νερού στο σύστημα. Όπως φαίνεται από τα αποτελέσματα της προσομοίωσης, η αναλογία w/c:0.5 για το σύστημα τσιμέντου-γύψου είναι η ιδανική. Όσον αφορά την θερμοκρασία έψησης, αυτό που διαπιστώνεται είναι αυξημένη απαίτηση σε νερό στις χαμηλές θερμοκρασίες, γεγονός που μπορεί να αποδοθεί στην αυξημένη παρουσία C_4AF (Πίνακας 1). Το σύστημα ενυδάτωσης τσιμέντου-ανυδρίτη παρουσιάζει ποιοτικά την ίδια συμπεριφορά με αυτό του τσιμέντου-γύψου. Στην περίπτωση της προσθήκης ανυδρίτη η βέλτιστη αναλογία

νερού/τσιμέντου είναι η $w/c:0.6$ καθώς είναι η μόνη που δίνει θετικές τιμές για το νερό. Η αυξημένη απαίτηση σε νερό στα συστήματα με ανυδρίτη είναι αναμενόμενη, λόγω της αυξημένης ποσότητας νερού που απαιτείται κατά την ενυδάτωση του γελεμίτη (εξ. 9). Βασιζόμενοι στα παραπάνω αποτελέσματα, οι αναλογίες νερού/τσιμέντου που υποδεικνύουν τον καλύτερο σχεδιασμό του συστήματος ενυδάτωσης, είναι $w/c:0.5$ και $w/c:0.6$ για το σύστημα τσιμέντου-γύψου και τσιμέντου-ανυδρίτη, αντίστοιχα.

Στη συνέχεια, απεικονίζονται διαγραμματικά τα κύρια προϊόντα ενυδάτωσης και η μεταβολή όγκου για τις τέσσερις θερμοκρασίες έψησης, στις αναλογίες w/c που επιλέχθηκαν για κάθε πρόσθετο, μέχρι ποσοστό υποκατάστασης 20% κ.β. (Σχήμα 3).



Σχήμα 3α. Διαγραμματική απεικόνιση των τεσσάρων κύριων φάσεων της ενυδάτωσης του BCSA τσιμέντου και της αύξησης όγκου που παρουσιάζει για ποσοστό προσθήκης γύψου 0-20% κ.β. στις τέσσερις θερμοκρασίες έψησης, για αναλογία νερού/τσιμέντου 0.5.



Σχήμα 3β. Διαγραμματική απεικόνιση των τεσσάρων κύριων φάσεων της ενυδάτωσης του BCSA τσιμέντου και της αύξησης όγκου που παρουσιάζει για ποσοστό προσθήκης ανυδρίτη 0-20% κ.β. στις τέσσερις θερμοκρασίες έψησης, για αναλογία νερού/τσιμέντου 0.6.

Το C-S-H είναι φάση που σχηματίζεται κατά την ενυδάτωση του μπελίτη (εξ. 6) και φαίνεται να μην επηρεάζεται από την πηγή \hat{S} , όπως ήταν αναμενόμενο. Η μείωση που παρατηρείται με την αύξηση του προσθέτου (γύψος και ανυδρίτης) οφείλεται στη μείωση του διαθέσιμου μπελίτη.

Το AFm αυξάνεται με την αύξηση της γύψου ή του ανυδρίτη παρουσιάζοντας μέγιστο ~5-10% κ.β. και στη συνέχεια μειώνεται. Το AFt αρχίζει να σχηματίζεται με την μείωση του AFm, μετά την προσθήκη ~5-10% κ.β. γύψου ή ανυδρίτη, ακολουθώντας αντιστρόφως ανάλογη πορεία. Επίσης, παρατηρείται ότι οι υψηλές θερμοκρασίες έψησης συνεπάγονται αυξημένη περιεκτικότητα σε

AFt και μειωμένη σε AFm, συγκριτικά με τις χαμηλότερες θερμοκρασίες έψησης. Αυτό οφείλεται τόσο στην περιεκτικότητα του κλίνκερ σε γελεμίτη όσο και σε C₄AF (Πίνακας 1) που ενυδατώνεται σύμφωνα με τις ακόλουθες αντιδράσεις (εξ. 12-13) και οδηγεί σε κατανάλωση της πηγής θεικών.



Επιπλέον, στο Σχήμα 3 παρατηρήθηκε ότι η παρουσία του στραλινγκίτη μειώνεται με την αύξηση του περιεχόμενου προσθέτου, καθώς μειώνεται η περιεκτικότητα του μπελίτη (εξ. 10) στο σύστημα ενυδάτωσης. Τα τέσσερα κύρια προϊόντα της ενυδάτωσης παρουσιάζουν παρόμοια συμπεριφορά (αύξηση ή μείωση) ανεξάρτητα από την πηγή θεικών που τους προστίθεται. Αντιθέτως, υπάρχει διαφοροποίηση στην μεταβολή του όγκου ανάλογα με την ύπαρξη γύψου ή ανυδρίτη στο σύστημα. Στην περίπτωση του συστήματος τσιμέντου-ανυδρίτη δεν παρατηρήθηκε αλλαγή όγκου, ενώ στο σύστημα τσιμέντου-γύψου παρατηρούμε αύξηση όγκου με την αύξηση του προστιθέμενου γύψου.^[11] Συνδυάζοντας τα αποτελέσματα της προσομοίωσης για τον σχηματισμό και την περιεκτικότητα των κύριων προϊόντων ενυδάτωσης, καθώς και την αύξηση όγκου που παρουσιάζουν τα συγκεκριμένα τσιμέντα (Σχήμα 3), διαπιστώθηκε ότι η αναλογία 10-20% γύψου ή ανυδρίτη αναμένεται να δώσει τη βέλτιστη διαδικασία ενυδάτωσης.

ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ

Διαπιστώθηκε ότι ο σχεδιασμός και οι συνθήκες έψησης του κλίνκερ επηρεάζουν άμεσα την ανάπτυξη των ορυκτολογικών φάσεων του κλίνκερ. Η αύξηση της θερμοκρασίας έψησης οδηγεί στην αύξηση του μπελίτη στο κλίνκερ, ενώ η ποσότητα του γελεμίτη μειώνεται για θερμοκρασίες άνω των 1320°C. Αναφορικά με την υπολογιστική προσομοίωση της διαδικασίας ενυδάτωσης, διαπιστώθηκε ότι το σύστημα τσιμέντου-γύψου απαιτεί αναλογία w/c ίση με 0.5 για την πλήρη ενυδάτωση των φάσεων, ενώ για το σύστημα τσιμέντου-ανυδρίτη η αναλογία w/c που απαιτείται είναι ίση με 0.6. Η περιεκτικότητα τόσο σε γύψο όσο και σε ανυδρίτη για τον βέλτιστο σχηματισμό των ενυδατωμένων φάσεων, κυμαίνεται μεταξύ 10-20% κ.β. Βάσει των αποτελεσμάτων της προσομοίωσης στις προαναφερθείσες συνθήκες, η αύξηση της θερμοκρασίας έψησης επιδρά θετικά ως προς τον σχηματισμό του Aft (κύριο προϊόν ενυδάτωσης για τον συγκεκριμένο τύπο τσιμέντου).

ΕΥΧΑΡΙΣΤΙΕΣ

Η παρούσα εργασία πραγματοποιήθηκε στα πλαίσια του ερευνητικού έργου “Development of Novel Cement Clinkers with Low Carbon Footprint for Industrial Production”, και συγχρηματοδοτήθηκε από το Ίδρυμα Σταύρος Νιάρχος και την Α.Ε. Τσιμέντων TITAN.

ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

- [1] S. Allevi, M. Marchi, F. Scotti, S. Bertini, C. Cosentino. *Mater. Struct.* 49 (2016) 453-466.
- [2] E. Gartner, T. Sui. *Cem. Concr. Res.* 114 (2018) 27-39.
- [3] F. Winnefeld, B. Lothenbach. *Cem. Concr. Res.* 40 (2010) 1239-1247.
- [4] E. Gartner. *Cem. Concr. Res.* 34 (2004) 1489-1498.
- [5] L. Barcelo, J. Kline, G. Walenta, E. Gartner. *Mater. Struct.* 47 (2014) 1055-1065.
- [6] K. Quillin. *Cem. Concr. Res.* 31 (2001) 1341-1349.
- [7] S. Sahu, J. Havlica*, V. Tomkova, J. Majling. *Thermochimica Acta.* 175 (1991) 45-52.
- [8] M. Katsioti, P.E. Tsakiridis, S. Agatzini et al. *Journal of Hazardous Materials.* B131 (2006) 187-194.
- [9] R.I. Iacobescu, Y. Pontikes, D. Koumpouri, G.N. Angelopoulos. *Cement Concrete Comp.* 44 (2013) 1-8.
- [10] V. Kasselouri, D. Tsakiridis et. al. *Cem. Concr. Res.* 25 (1995) 1726-1736
- [11] I.A. Chen, C.W. Hargis, M.C.G. Juenger. *Cem. Concr. Res.* 42 (2012) 51-60
- [12] Δ. Κουμπούρη, Διδακτορική διατριβή (2015) 99-101.