



ΕΘΝΙΚΟ ΜΕΤΣΟΒΙΟ ΠΟΛΥΤΕΧΝΕΙΟ

ΣΧΟΛΗ ΜΗΧΑΝΙΚΩΝ ΜΕΤΑΛΛΕΙΩΝ-ΜΕΤΑΛΛΟΥΡΓΩΝ

**ΠΡΟΣΤΑΣΙΑ ΤΩΝ ΜΕΤΡΩΝ ΣΤΗΡΙΞΗΣ ΣΗΡΑΓΓΩΝ
ΑΠΟ ΠΥΡΚΑΓΙΑ**

ΔΙΔΑΚΤΟΡΙΚΗ ΔΙΑΤΡΙΒΗ

Κωνσταντίνος - Μιλτιάδης Γ. Σακκάς

Διπλωματούχος Μηχανικός Μεταλλείων Μεταλλουργός Ε.Μ.Π.

ΕΠΙΒΛΕΠΩΝ:

Α.Ι.Σοφιανός

Καθηγητής Ε.Μ.Π.

ΑΘΗΝΑ, Ιούλιος 2014



Ευρωπαϊκή Ένωση
Ευρωπαϊκό Κοινωνικό Ταμείο



ΕΠΙΧΕΙΡΗΣΙΑΚΟ ΠΡΟΓΡΑΜΜΑ
ΕΚΠΑΙΔΕΥΣΗ ΚΑΙ ΔΙΑ ΒΙΟΥ ΜΑΘΗΣΗ
επένδυση στην κοινωνία της γνώσης
ΥΠΟΥΡΓΕΙΟ ΠΑΙΔΕΙΑΣ ΚΑΙ ΘΡΗΣΚΕΥΜΑΤΩΝ
ΕΙΔΙΚΗ ΥΠΗΡΕΣΙΑ ΔΙΑΧΕΙΡΙΣΗΣ

Με τη συγχρηματοδότηση της Ελλάδας και της Ευρωπαϊκής Ένωσης



ΕΣΠΑ
2007-2013
Πρόγραμμα για την ανάπτυξη
ΕΥΡΩΠΑΪΚΟ ΚΟΙΝΩΝΙΚΟ ΤΑΜΕΙΟ

Η παρούσα έρευνα έχει συγχρηματοδοτηθεί από την Ευρωπαϊκή Ένωση (Ευρωπαϊκό Κοινωνικό Ταμείο - ΕΚΤ) και από εθνικούς πόρους μέσω του Επιχειρησιακού Προγράμματος «Εκπαίδευση και Δια Βίου Μάθηση» του Εθνικού Στρατηγικού Πλαισίου Αναφοράς (ΕΣΠΑ) - Ερευνητικό Χρηματοδοτούμενο Έργο: Ηράκλειτος ΙΙ . Επένδυση στην κοινωνία της γνώσης μέσω του Ευρωπαϊκού Κοινωνικού Ταμείου.



ΕΘΝΙΚΟ ΜΕΤΣΟΒΙΟ ΠΟΛΥΤΕΧΝΕΙΟ

ΣΧΟΛΗ ΜΗΧΑΝΙΚΩΝ ΜΕΤΑΛΛΕΙΩΝ-ΜΕΤΑΛΛΟΥΡΓΩΝ

**ΠΡΟΣΤΑΣΙΑ ΤΩΝ ΜΕΤΡΩΝ ΣΤΗΡΙΞΗΣ ΣΗΡΑΓΓΩΝ
ΑΠΟ ΠΥΡΚΑΓΙΑ**

ΔΙΔΑΚΤΟΡΙΚΗ ΔΙΑΤΡΙΒΗ

Κωνσταντίνος - Μιλτιάδης Γ. Σακκάς

Διπλωματούχος Μηχανικός Μεταλλείων Μεταλλουργός Ε.Μ.Π.

**ΤΡΙΜΕΛΗΣ ΣΥΜΒΟΥΛΕΥΤΙΚΗ
ΕΠΙΤΡΟΠΗ:**

1. Α.Ι.Σοφιανός, Καθ. Ε.Μ.Π. (Επιβλέπων)
2. Δ.Πάνιας, Αν. Καθ. Ε.Μ.Π.
3. Π.Νομικός, Επικ. Καθ. Ε.Μ.Π.

**ΕΠΤΑΜΕΛΗΣ ΕΞΕΤΑΣΤΙΚΗ
ΕΠΙΤΡΟΠΗ**

1. Α.Ι.Σοφιανός, Καθ. Ε.Μ.Π. (Επιβλέπων)
2. Δ.Πάνιας, Αν. Καθ. Ε.Μ.Π.
3. Π.Νομικός, Επικ. Καθ. Ε.Μ.Π.
4. Γ.Παναγιώτου, Καθ.Ε.Μ.Π
5. Ι.Πασπαλιάρης, Καθ.Ε.Μ.Π
6. Ε.Μπαδογιάννης, Λεκ.Ε.Μ.Π
7. Μ.Ταξιάρχου, Λεκ.Ε.Μ.Π

ΑΘΗΝΑ, Ιούλιος 2014



Ευρωπαϊκή Ένωση
Ευρωπαϊκό Κοινωνικό Ταμείο



ΕΠΙΧΕΙΡΗΣΙΑΚΟ ΠΡΟΓΡΑΜΜΑ
ΕΚΠΑΙΔΕΥΣΗ ΚΑΙ ΔΙΑ ΒΙΟΥ ΜΑΘΗΣΗ
επένδυση στην κοινωνία της γνώσης

ΥΠΟΥΡΓΕΙΟ ΠΑΙΔΕΙΑΣ ΚΑΙ ΘΡΗΣΚΕΥΜΑΤΩΝ
ΕΙΔΙΚΗ ΥΠΗΡΕΣΙΑ ΔΙΑΧΕΙΡΙΣΗΣ

Με τη συγχρηματοδότηση της Ελλάδας και της Ευρωπαϊκής Ένωσης



ΕΣΠΑ
2007-2013
Πρόγραμμα για την ανάπτυξη
ΕΥΡΩΠΑΪΚΟ ΚΟΙΝΩΝΙΚΟ ΤΑΜΕΙΟ

Η παρούσα έρευνα έχει συγχρηματοδοτηθεί από την Ευρωπαϊκή Ένωση (Ευρωπαϊκό Κοινωνικό Ταμείο - ΕΚΤ) και από εθνικούς πόρους μέσω του Επιχειρησιακού Προγράμματος «Εκπαίδευση και Δια Βίου Μάθηση» του Εθνικού Στρατηγικού Πλαισίου Αναφοράς (ΕΣΠΑ) - Ερευνητικό Χρηματοδοτούμενο Έργο: Ηράκλειτος ΙΙ . Επένδυση στην κοινωνία της γνώσης μέσω του Ευρωπαϊκού Κοινωνικού Ταμείου.

Πρόλογος

Η παρούσα διδακτορική διατριβή πραγματεύεται το θέμα της προστασίας των μέτρων στήριξης σηράγγων, και ειδικότερα την μόνιμης επένδυσης, από πυρκαγιά. Το θέμα της διατριβής, μας ανατέθηκε με την από 09/03/2009 απόφαση της Γ.Σ.Ε.Σ της Σχολής Μηχανικών Μεταλλείων Μεταλλουργών, ύστερα από πρόταση του Επιβλέποντος Καθηγητή κ.Α.Ι.Σοφιανού και των μελών της Τριμελούς Συμβουλευτικής Επιτροπής κ.κ Δ. Πάνια, Αναπληρωτή Καθηγητή Ε.Μ.Π και Π.Νομικό, Επίκουρο Καθηγητή Ε.Μ.Π. Η διατριβή ανήκει στην ευρύτερη επιστημονική περιοχή της ασφάλειας της υποστήριξης των σηράγγων.

Στην παρούσα διδακτορική διατριβή εξετάζεται η προστασία των μέτρων στήριξης σηράγγων από πυρκαγιά. Μια πυρκαγιά σε σήραγγα αποτελεί ένα από τα σοβαρότερα ατυχήματα, με εν δυνάμει τραγικά αποτελέσματα σε απώλειες ανθρώπινων ζωών και εξαιρετικά μεγάλο οικονομικό και κοινωνικό κόστος. Όπως προκύπτει από μία κριτική ανάγνωση της διεθνούς βιβλιογραφίας, σε όλες τις περιπτώσεις σοβαρών περιστατικών σε σήραγγες οι ανθρώπινες απώλειες ήταν μεγάλες, το κόστος αποκατάστασης μερικές δεκάδες έως εκατοντάδες εκατομμύρια ευρώ ενώ ο χρόνος που απαιτήθηκε μέχρι την επαναλειτουργία της σήραγγας από μήνες μέχρι και χρόνια. Στα παραπάνω θα πρέπει να προστεθεί και η αμφιβολία που δημιουργείται στους χρήστες για την ασφάλεια των σηράγγων, ιδιαίτερα εκείνων με μεγάλο μήκος. Τα αίτια πρόκλησης πυρκαγιάς σε σήραγγα ποικίλλουν, με τον ανθρώπινο παράγοντα να προκύπτει ως ένας από τους σημαντικότερους.

Για την εκτίμηση των μέγιστων θερμοκρασιών που αναπτύσσονται κατά τη διάρκεια μιας πυρκαγιάς έχουν προταθεί διάφορες πρότυπες καμπύλες θερμοκρασίας-χρόνου, μεταξύ των οποίων η καμπύλη του προτύπου ISO-834 και η καμπύλη RWS του υπουργείου συγκοινωνιών της Ολλανδίας, με μέγιστες προβλεπόμενες θερμοκρασίες τους 1050°C και 1350°C αντίστοιχα. Η καμπύλη RWS είναι η δυσμενέστερη διεθνώς και θεωρείται ως η πιο αντιπροσωπευτική μίας πυρκαγιάς σε σήραγγα. Η προβλεπόμενη απότομη αύξηση της θερμοκρασίας στα πρώτα λεπτά της πυρκαγιάς, οδηγεί χωρίς αμφιβολία σε αποφλοιώση του σκυροδέματος, αν δεν ληφθούν συγκεκριμένα μέτρα προστασίας.

Τα διεθνή πειραματικά δεδομένα για τη μελέτη της αποφλοιώσης του σκυροδέματος δείχνουν ότι αυτή συμβαίνει όταν το σκυρόδεμα εκτίθεται σε υψηλές

και απότομα αυξανόμενες θερμοκρασίες, προκαλώντας τη βίαιη ή μη αποκοπή στρώματος ή κομματιών σκυροδέματος από την επιφάνεια της κατασκευής. Η αντοχή του σκυροδέματος επηρεάζεται επίσης από την έκθεση αυτού σε υψηλές θερμοκρασίες. Παράλληλα ο χάλυβας του οπλισμού του σκυροδέματος χάνει το μεγαλύτερο μέρος της αντοχής του σε θερμοκρασίες μεταξύ 550°C και 600°C.

Για την αποφυγή των επιπτώσεων της πυρκαγιάς στα μέτρα στήριξης των σηράγγων, εφόσον αυτή δεν κατασβεστεί ή περιορισθεί έγκαιρα, θα πρέπει να χρησιμοποιούνται μέτρα παθητικής πυροπροστασίας. Η παθητική πυροπροστασία της επένδυσης της σήραγγας επιτυγχάνεται με τη χρήση πυράντοχων πλακών (π.χ. από γύψο και ίνες υάλου ή άλλα μη εύφλεκτα υλικά), με την εφαρμογή εκτοξευόμενων κονιαμάτων τσιμεντοειδούς βάσης, με την εφαρμογή διογκωμένων κονιαμάτων στον οπλισμό της σήραγγας, με την προσθήκη ινών πολυπροπυλενίου στο σκυρόδεμα, ή με το σχεδιασμό πυράντοχου σκυροδέματος επιλέγοντας κατάλληλα τα αδρανή του ή/και άλλα πρόσθετα. Από την εξέταση και την ανάλυση των εμπορικών υλικών και μεθόδων παθητικής πυροπροστασίας προέκυψε ότι παρά την εκτεταμένη έρευνα, που πραγματοποιείται τα τελευταία χρόνια διεθνώς για την εξεύρεση οικονομικών λύσεων, το κόστος εφαρμογής τους εξακολουθεί να παραμένει υψηλό. Εξάλλου, αντιμετωπίζονται και προβλήματα συνάφειας των υλικών με την επένδυση της σήραγγας.

Εμφανίζεται, λοιπόν, η ανάγκη ανάπτυξης υλικών παθητικής πυροπροστασίας με χαμηλό κόστος, με τα γεωπολυμερή να παρουσιάζονται ως μία πολύ εκλυστική λύση. Πρόκειται για υλικά με ικανοποιητικές μηχανικές και φυσικές ιδιότητες και εξαιρετικές θερμομονωτικές ιδιότητες. Οι πρώτες ύλες που χρησιμοποιούνται για την παραγωγή των γεωπολυμερών είναι συνήθως στερεά απόβλητα της βιομηχανίας, με αποτέλεσμα η ανάπτυξη των γεωπολυμερών να προσφέρει και περιβαλλοντικές λύσεις. Ταυτόχρονα, υπάρχει η δυνατότητα γεωπολυμερισμού και βιομηχανικών προϊόντων, όπως για παράδειγμα ο μετακαολίνης.

Στην συγκεκριμένη διατριβή χρησιμοποιήθηκαν δύο πρώτες ύλες για την παραγωγή γεωπολυμερών υλικών παθητικής πυροπροστασίας σηράγγων: η σκωρία των ηλεκτροκαμίνων, που προέρχεται από την μεταλλουργική επεξεργασία των λατεριτών για την παραγωγή σιδηρονικελίου από την εταιρεία ΛΑΡΚΟ, και ο μετακαολίνης ο οποίος προέρχεται από την αφυδροξυλίωση του καολίνης. Πραγματοποιώντας μελέτη σχεδιασμού των υλικών, επιλέχθηκε η βέλτιστη σύνθεση

τους η οποία να ανταποκρίνεται στις απαιτήσεις των υλικών για την παθητική πυροπροστασία της επένδυσης σιηράγγων. Τα υλικά που αναπτύχθηκαν εξετάστηκαν τόσο για τις θερμικές όσο και για τις μηχανικές και φυσικές τους ιδιότητες και συγκρίθηκαν με τα εμπορικά διαθέσιμα υλικά πυροπροστασίας. Παράλληλα πραγματοποιήθηκαν ορυκτολογικές αναλύσεις στα υλικά πριν και μετά την πραγματοποίηση των θερμικών δοκιμών. Συνολικά αναπτύχθηκαν τρία υλικά πυροπροστασίας: δύο χρησιμοποιώντας τη σκωρία ως πρώτη ύλη και ένα με τον μετακαολίνη. Τα αποτελέσματα έδειξαν ότι πρόκειται για ελπιδοφόρα υλικά πυροπροστασίας τα οποία δημιουργούν ένα φράγμα τόσο στη μεταφορά της θερμότητας, όσο και στη διάδοση της φλόγας και του καπνού. Οι ιδιότητες που μετρήθηκαν είναι εφάμιλλες και σε κάποιες περιπτώσεις καλύτερες από εκείνες των διαθέσιμων υλικών πυροπροστασίας στο εμπόριο. Τα υλικά που αναπτύχθηκαν εκτιμάται ότι έχουν αρκετά χαμηλό κόστος, ιδιαιτέρως δε εκείνα στα οποία χρησιμοποιήθηκε η σκωρία των ηλεκτροκαμίνων ως πρώτη ύλη.

Η ολοκλήρωση της διατριβής πραγματοποιήθηκε σε πολύ καλές συνθήκες. Η πειραματική διαδικασία πραγματοποιήθηκε στα εργαστήρια «Τεχνολογίας Διάνοιξης Σιηράγγων» και «Μεταλλουργίας», στα οποία μου διατέθηκαν τα υλικά και ο κατάλληλος σύγχρονος εξοπλισμός. Στην ολοκλήρωση της διατριβής συνέβαλαν, ο καθένας με τον δικό του τρόπο, τα παρακάτω μέλη της Σχολής Μηχανικών Μεταλλείων Μεταλλουργών, τους οποίους και ευχαριστώ:

Αρχικά, ο επιβλέπων Καθηγητής κ.Α.Ι.Σοφιανός, για την ανάθεση του θέματος, την εποπτεία της έρευνας, την επιστημονική του καθοδήγηση αλλά και τη δημιουργική συνεργασία που είχαμε στο χρονικό διάστημα από την εκπόνηση της διπλωματικής μου εργασίας για την απόκτηση του πτυχίου του Μεταλλειολόγου-Μεταλλουργού Μηχανικού μέχρι και σήμερα.

Ο Αναπληρωτής Καθηγητής κ.Δ.Πάνιας για την επιστημονική του καθοδήγηση, την καθημερινή συνεργασία που είχαμε όλα αυτά τα χρόνια, την υπομονή του και την επιμονή του στα θέματα της έρευνας.

Ο Επίκουρος Καθηγητής κ.Π.Νομικός για την συνεχή συνεργασία, πολύτιμη βοήθεια σε όλα τα ζητήματα της έρευνας αλλά και τη σχολαστικότητά του στη διερεύνηση των προβλημάτων που ανέκυπταν.

Η καθηγήτρια κ.Σοφία Σταματάκη για την πολύτιμη βοήθεια και στήριξη που μου προσέφερε στα αρχικά στάδια της διατριβής.

Το τεχνικό προσωπικό των εργαστηρίων, τα μέλη Δ.Ε.Π και το διοικητικό προσωπικό της Σχολής Μηχανικών Μεταλλείων Μεταλλουργών για τη βοήθεια και τη συμπαράσταση που μου παρείχαν κατά τη διάρκεια της εκπόνησης της διατριβής.

Και τέλος, ιδιαιτέρως ο Δρ.Γ.Παπαντωνόπουλος, μέλος του Εργαστηρίου «Τεχνολογίας Διάνοιξης Σηράγγων», για την συνεχή βοήθεια κατά την πειραματική διαδικασία, η Δρ.Ι.Γιαννοπούλου, μέλος του εργαστηρίου «Μεταλλουργίας», για την αμέριστη βοήθεια κατά τη διάρκεια της διατριβής αλλά και για τις συμβουλές της στην πειραματική διαδικασία και ο Α.Πολίτης για την αμέριστη βοήθεια του στη μορφοποίηση του κειμένου.

Σε όλους εκφράζω τις ευχαριστίες μου για την βοήθεια που μου προσέφεραν.

Η παρούσα έρευνα έχει συγχρηματοδοτηθεί από την Ευρωπαϊκή Ένωση (Ευρωπαϊκό Κοινωνικό Ταμείο - ΕΚΤ) και από εθνικούς πόρους μέσω του Επιχειρησιακού Προγράμματος «Εκπαίδευση και Δια Βίου Μάθηση» του Εθνικού Στρατηγικού Πλαισίου Αναφοράς (ΕΣΠΑ) – Ερευνητικό Χρηματοδοτούμενο Έργο: Ηράκλειτος II . Επένδυση στην κοινωνία της γνώσης μέσω του Ευρωπαϊκού Κοινωνικού Ταμείου.

Επίσης η εκπόνηση της διατριβής έτυχε οικονομικής υποστήριξης από τον Ειδικό Λογαριασμό Κονδυλίων Έρευνας του Ε.Μ.Π για 2 έτη προς το οποίο εκφράζονται ιδιαίτερες ευχαριστίες.

Τέλος, ένα πολύ μεγάλο ευχαριστώ θα ήθελα να εκφράσω στην οικογένεια μου που με στήριξε και με στηρίζει σε όλα τα βήματά μου. Στη σύζυγό μου για την υπομονή και τη ψυχολογική στήριξή της, στους γονείς μου και τον αδερφό μου που ήταν, είναι και θα είναι, ελπίζω, πάντα δίπλα μου σε όλες τις προσπάθειές μου.

Περίληψη

Στην παρούσα διδακτορική διατριβή πραγματοποιήθηκε η ανάπτυξη τριών νέων υλικών για την προστασία των μέτρων στήριξης σηράγγων από πυρκαγιά. Τα τρία υλικά αναπτύχθηκαν με τη μέθοδο του γεωπολυμερισμού, μία ραγδαία εξελισσόμενη τεχνολογία, η οποία περιλαμβάνει την ετερογενή χημική αντίδραση μεταξύ στερεών υλικών, πλούσιων σε οξειδία πυριτίου και αργιλίου και αλκαλικών πυριτικών διαλυμάτων, σε ισχυρές αλκαλικές συνθήκες. Τα υλικά κατασκευάστηκαν χρησιμοποιώντας ως ενεργοποιητή είτε NaOH είτε KOH, στην υδατική φάση, και δύο διαφορετικές πρώτες ύλες: **τη σκωρία των ηλεκτροκαμίνων** (βιομηχανικό απόβλητο) που προέρχεται από την επεξεργασία των λατεριτών για την παραγωγή Ni και τον **μετακαολίνη** (βιομηχανικό ορυκτό) που προέρχεται από τη αφυδροξυλίωση του καολίνη.

Αρχικά χρησιμοποιήθηκε η σκωρία των ηλεκτροκαμίνων με την οποία αναπτύχθηκαν δύο υλικά, το Na-γεωπολυμερές και το K-γεωπολυμερές. Η σύνθεση των υλικών προέκυψε με τη βοήθεια προγενέστερης εργασίας αλλά και θεωρητικών υπολογισμών και τριγωνικών διαγραμμάτων φάσεων, με σκοπό τα υλικά να μπορούν να ανθίστανται σε θερμοκρασίες άνω των 1000°C. Τα υλικά ωρίμασαν είτε σε θερμοκρασία περιβάλλοντος είτε σε φούρνο. Τα σκληρυμμένα υλικά υποβλήθηκαν σε εργαστηριακές δοκιμές για τον προσδιορισμό των μηχανικών, φυσικών και θερμικών τους ιδιοτήτων. Τα αποτελέσματα των παραπάνω δοκιμών έδειξαν ότι τα υλικά έχουν αρκετά ικανοποιητικές ιδιότητες, συγκρινόμενα με τις αντίστοιχες ιδιότητες των υφισταμένων υλικών πυροπροστασίας. Στη συνέχεια, τα υλικά υποβλήθηκαν σε διάφορα σενάρια πυρκαγιάς, σύμφωνα με παραλλαγή της πρότυπης δοκιμής ελέγχου παθητικής πυροπροστασίας της E.F.A.N.R.C. Και τα δύο υλικά μπορούν να αντισταθούν σε δυσμενή σενάρια πυρκαγιάς με θερμοκρασίες έως 1049 °C (καμπύλη ISO 834) δημιουργώντας μια υψηλή θερμική βάρθρωση. Το δεύτερο μάλιστα αποδείχθηκε πιο πυράντοχο, ακόμα και μετά από έκθεση σε ακραίες θερμοκρασίες, που φτάνουν μέχρι τους 1350 °C χωρίς να εμφανίσει κανένα σημάδι αποφλοίωσης ή ρωγμάτωσης ακόμα και μετά την έκθεση στις υψηλές θερμοκρασίες. Κατά τη διάρκεια της προσομοίωσης του πιο δυσμενούς σεναρίου πυρκαγιάς, της καμπύλης Rijkswaterstaat (RWS), η θερμοκρασία στη διεπιφάνεια του υλικού πυροπροστασίας και της προστατευόμενης πλάκας σκυροδέματος έφτασε μέχρι τους

280°C, τιμή η οποία είναι κατά 100 ° C χαμηλότερη από τις απαιτήσεις της δοκιμής RWS. Έτσι, το σκυρόδεμα δεν εμφάνισε καμίας μορφής αποφλοίωση, γεγονός που επιβεβαιώθηκε και από την απουσία σημάτων ακουστικής εκπομπής κατά τη διάρκεια της δοκιμής.

Στη συνέχεια χρησιμοποιήθηκε ως πρώτη ύλη ο μετακαολίνης, ένα εμπορικό βιομηχανικό υλικό με διάφορες εφαρμογές, με τον οποίο αναπτύχθηκε το τρίτο υλικό το Κ-ΜΚ-γεωπολυμερές. Η σύνθεσή του προέκυψε με τη βοήθεια τριγωνικών διαγραμμάτων φάσεων. Προσδιορίστηκαν οι μηχανικές, φυσικές και θερμικές ιδιότητες του και πραγματοποιήθηκε ο έλεγχος παθητικής πυροπροστασίας, σύμφωνα με τις οδηγίες της E.F.N.A.R.C. Από τη δοκιμή που πραγματοποιήθηκε φάνηκε ότι το συγκεκριμένο υλικό δημιουργεί την επιθυμητή βάρθρωση ως υλικό πυροπροστασίας, διατηρώντας τη θερμοκρασία στη διεπιφάνεια των υλικών σχεδόν 170 °C χαμηλότερα από τις απαιτήσεις της δοκιμής.

Τέλος, πραγματοποιήθηκε μία αρχική ανάλυση του κόστους παραγωγής και εφαρμογής των υλικών με την περίπτωση του Να-γεωπολυμερούς και Κ-γεωπολυμερούς να είναι πιο φθηνά από το Κ-ΜΚ γεωπολυμερές καθώς χρησιμοποιούν ως πρώτη ύλη ένα απόρριμμα και όχι ένα εμπορικό υλικό. Συγκριτικά με ένα εμπορικό υλικό πυροπροστασίας και τα τρία υλικά (Να-γεωπολυμερές, Κ-γεωπολυμερές, Κ-ΜΚ γεωπολυμερές) είναι φθηνότερα. Επίσης ένα επιπλέον πλεονέκτημα του Να-γεωπολυμερούς και του Κ-γεωπολυμερούς είναι ότι με την ανάπτυξη τους αξιοποιείται ένα μέρος ενός βιομηχανικού απορρίμματος συμβάλλοντας θετικά στην περιβαλλοντική διαχείριση του.

Abstract

In the present thesis, three fire protection materials for passive fire protection of concrete tunnel linings were developed with the technology of geopolymerisation. This rapidly evolving technology involves the heterogeneous reaction between solid materials, rich in silicon and aluminum oxides, and alkali silicate solutions in strong alkaline conditions. The fire protection materials were prepared using either NaOH or KOH as an activator in the aqueous phase, and two different raw materials: FeNi slag from the electric arc treatment of laterites to produce Ni, which is an industrial waste, and metakaolin derived from dehydroxylation of the kaolin which is an industrial mineral.

Initially, the FeNi slag was used and two materials were developed, a Na-geopolymer and a K-geopolymer. The composition of the materials was determined using previous research, theoretical analysis and triangular phase diagrams in order the produced materials to be able to withstand at temperatures over 1000 °C. The materials were cured at either ambient temperature or in the furnace. The cured materials were subjected to laboratory tests to determine their mechanical, physical and thermal properties. The results of the above tests showed that the materials have fairly satisfactory properties, compared to the existing fire protection materials. Then, the materials were subjected to different fire scenarios according to the E.F.N.A.R.C specifications and guidelines. Both materials can withstand adverse fire scenarios with temperatures up to 1049 °C (curve ISO 834) generating a high thermal gradient. The second material, the K-geopolymer, was more fireproof even after exposure to extreme temperatures, reaching up to 1350°C without any spalling or cracking sign after exposure to high temperatures. During the simulation of the most unfavorable scenario curve, Rijkswaterstaat (RWS), the temperature at the interface of the material and fire protected concrete slab reached up to 280 °C, a value that is 100 °C lower than test requirements of RWS curve. Thus, the concrete did not show any form of spalling, which was also confirmed by the absence of any acoustic emission signals during the test. Then metakaolin was used as a raw material and a third fire resistant material was developed, the K-MK geopolymer. The composition was determined with the aid of the triangular phase diagram. Its mechanical, physical and thermal properties were measured and passive fire protection testing according to

E.F.N.A.R.C specification and guidelines was performed. The test conducted showed that this material creates the desired thermal gradient, retaining the temperature at the interface of the geopolymer and the concrete slab, 170 ° C below the test requirement. Finally, a production and application cost analysis was made, showing the Na and K – geopolymers to be clearly cheaper than the K-MK geopolymer, due to using a industrial waste as a raw material. A further advantage of these two materials is the environmental benefits resulting from the reducement of the serious problem of slag deposition.

Πίνακας Περιεχομένων

Πρόλογος	5
Περίληψη	9
Abstract.....	11
Λίστα Εικόνων.....	19
Λίστα Πινάκων	23
1. Εισαγωγή - Αντικείμενο της Διατριβής.....	27
1.1. Πυρκαγιά σε σήραγγα	28
1.2. Επιπτώσεις πυρκαγιών σε σήραγγες	30
1.3. Περιπτώσεις πυρκαγιάς σε σήραγγα	31
1.3.1. Οδικές σήραγγες	31
1.3.2. Σιδηροδρομικές σήραγγες	36
1.4. Πυροπροστασία σηράγγων	41
1.5. Ανακεφαλαίωση	43
1.5.1. Σύνοψη του προβλήματος	43
1.5.2. Αντικείμενο της διατριβής.....	43
2. Μελέτη της κατασκευής σε πυρκαγιά	47
2.1. Θερμικά φορτία	48
2.2. Κανονισμοί για την πυροπροστασία σηράγγων.....	52
2.3. Τα υλικά της επένδυσης της σήραγγας υπό υψηλές θερμοκρασίες.....	54
2.3.1. Το σκυρόδεμα	54
2.3.2. Αποφλοιώση του σκυροδέματος	57
2.3.3. Ο χάλυβας του οπλισμού.....	65
2.4. Πειράματα σε σήραγγες	68
2.5. Μέθοδοι πυροπροστασίας σηράγγων.....	73
2.5.1. Ενεργητική πυροπροστασία σηράγγων	73

2.5.2. Παθητική Πυροπροστασία σηράγγων	75
2.5.3. Υφιστάμενοι τρόποι παθητικής πυροπροστασίας	76
3. Γεωπολυμερισμός: Ιδιότητες και εφαρμογές γεωπολυμερών	87
3.1. Γενικά.....	88
3.2. Φύση, δομή και χημεία των γεωπολυμερών	91
3.3. Σύνθεση Γεωπολυμερών	93
3.4. Πρώτες ύλες για την παραγωγή γεωπολυμερών	98
3.5. Ιδιότητες των γεωπολυμερών υλικών	99
3.6. Εφαρμογές των γεωπολυμερών υλικών	100
3.7. Πυράντοχα γεωπολυμερή.....	101
4. Χαρακτηρισμός Πρώτων υλών – Αντιδραστηρίων	113
4.1. Γενικά.....	114
4.2. Σκωρία Ηλεκτροκαμίνων	114
4.2.1. Προέλευση-Δομή.....	114
4.2.2. Σκωρία που χρησιμοποιήθηκε.....	116
4.3. Μετακαολίνης	119
4.3.1. Παραγωγή μετακαολίνη	119
4.3.2. Ο Μετακαολίνης που χρησιμοποιήθηκε.....	121
4.4. Άλλες πρώτες ύλες και αντιδραστήρια που χρησιμοποιήθηκαν	123
5. Σχεδιασμός πειραματικής διαδικασίας	125
5.1. Τα πειράματα	126
5.2. Σύνθεση γεωπολυμερών.....	130
5.3. Πρότυπες δοκιμές.....	131
5.3.1. Μέτρηση βάρους και διαστάσεων των δοκιμίων	131
5.3.2. Μέτρηση φαινόμενης πυκνότητας.....	131
5.3.3. Δοκιμή Υδαταπορροφητικότητας εν ψυχρώ (Cold Water Absorption) ...	131
5.3.4. Δοκιμή αντοχής σε μονοαξονική θλίψη	133

5.3.5. Δοκιμή αντοχής σε κάμψη.....	133
5.3.6. Δοκιμή αντοχής σε έμμεσο εφελκυσμό.....	134
5.3.7. Μέτρηση του μέτρου ελαστικότητας E.....	135
5.3.8. Μέτρηση πορώδους.....	136
5.3.9. Μέτρηση σκληρότητας κατά Shore.....	136
5.3.10. Μέτρηση θερμικής αγωγιμότητας.....	137
5.3.11. Μέτρηση χρόνου πήξης.....	137
5.3.12. Δοκιμή αντίδρασης στη φωτιά με έκθεση του υλικού σε φλόγα προπανίου	138
5.3.13. Πρότυπη δοκιμή ελέγχου παθητικής πυροπροστασίας.....	138
5.3.14. Μικρής κλίμακας πρότυπη δοκιμή ελέγχου παθητικής πυροπροστασίας	142
5.4. Απαιτήσεις πρότυπων καμπυλών κατά την πρότυπη δοκιμή ελέγχου παθητικής πυροπροστασίας.....	145
6. Na -γεωπολυμερές.....	147
6.1. Εισαγωγή.....	148
6.2. Επιλογή της σύνθεσης του υλικού.....	148
6.2.1. Περιεκτικότητα σε NaOH.....	148
6.2.2. Ο λόγος s/l.....	150
6.2.3. Συγκέντρωση του SiO ₂	151
6.2.4. Θερμοκρασία επώασης.....	152
6.3. Ιδιότητες και δομή του Na -γεωπολυμερούς.....	153
6.3.1. Μέτρηση χρόνου πήξης.....	153
6.3.2. Μέτρηση μηχανικών ιδιοτήτων.....	154
6.3.3. Μέτρηση φυσικών ιδιοτήτων.....	156
6.3.4. Θερμική αγωγιμότητα και αλκαλικότητα.....	159
6.3.5. Ορυκτολογικός χαρακτηρισμός του Na -γεωπολυμερούς.....	159
6.4. Δοκιμή αντίστασης στη φωτιά.....	160

6.5. Έλεγχος παθητικής πυροπροστασίας	162
6.5.1. Καμπύλη RWS	162
6.6. Εύρεση σημείου τήξης	165
6.7. Πρότυπη δοκιμή παθητικής πυροπροστασίας υπό την πρότυπη καμπύλη ISO – 834.....	167
6.7.1. Εξέλιξη της θερμοκρασίας	167
6.7.2. Παρατηρήσεις και αντοχή σε θλίψη του σκυροδέματος μετά τη δοκιμή. 169	
6.7.3. Ορυκτολογικός χαρακτηρισμός του Na-γεωπολυμερούς μετά τη δοκιμή 172	
6.8. Σύνοψη	174
7. Κ-γεωπολυμερές	175
7.1. Εισαγωγή.....	176
7.2. Σύγκριση πυράντοχων γεωπολυμερών με βάση το Κ και το Na	176
7.2.1. Το σύστημα $\text{Na}_2\text{O}/\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$	176
7.2.2. Το σύστημα $\text{K}_2\text{O}/\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$	180
7.2.3. Προσθήκη FeO στα συστήματα $(\text{Na}_2\text{O} / \text{K}_2\text{O})/\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$	182
7.3. Κ-γεωπολυμερές από Σκωρία Ηλεκτροκαμίνων.....	184
7.4. Επιλογή συνθηκών επώασης.....	186
7.5. Ιδιότητες του Κ-γεωπολυμερούς.....	189
7.5.1. Μηχανικές ιδιότητες.....	189
7.5.2. Θερμική αγωγιμότητα	190
7.5.3. Φυσικές ιδιότητες	191
7.5.4. Ορυκτολογικός χαρακτηρισμός του Κ-γεωπολυμερούς	192
7.6. Έλεγχος παθητικής πυροπροστασίας του Κ-γεωπολυμερούς.....	192
7.6.1. Εξέλιξη της θερμοκρασίας	194
7.6.2. Παρατηρήσεις και αντοχή σε θλίψη του σκυροδέματος μετά τη δοκιμή. 195	
7.6.3. Ορυκτολογικός χαρακτηρισμός του Κ-γεωπολυμερούς, μετά τη θερμική δοκιμή.....	198
7.7. Σύνοψη	200

8. Κ-ΜΚ-γεωπολυμερές	201
8.1. Εισαγωγή.....	202
8.2. Θεωρητικός υπολογισμός της σύνθεσης.....	202
8.3. Επιλογή σύνθεσης	202
8.4. Ιδιότητες του Κ-ΜΚ γεωπολυμερούς	207
8.4.1. Μηχανικές ιδιότητες.....	207
8.4.2. Θερμικές ιδιότητες.....	208
8.4.3. Φυσικές ιδιότητες	209
8.4.4. Σύνοψη αποτελεσμάτων	209
8.4.5. Ορυκτολογικός χαρακτηρισμός Κ-ΜΚ γεωπολυμερούς.....	210
8.5. Έλεγχος παθητικής πυροπροστασίας.....	210
8.5.1. Εξέλιξη της θερμοκρασίας	211
8.5.2. Παρατηρήσεις και αντοχή σε θλίψη του σκυροδέματος μετά τη δοκιμή.....	213
8.5.3. Ορυκτολογικός χαρακτηρισμός Κ-ΜΚ γεωπολυμερούς μετά τη δοκιμή.....	216
8.6. Σύνοψη	217
9. Οικονομική ανάλυση των υλικών.....	219
9.1. Γενικά.....	220
9.2. Κόστος Να-γεωπολυμερούς	220
9.3. Κόστος Κ-γεωπολυμερούς.....	223
9.4. Κόστος Κ-ΜΚ γεωπολυμερούς.....	227
9.5. Σύγκριση με υφιστάμενα υλικά πυροπροστασίας.....	230
10. Συμπεράσματα – Προτάσεις για Μελλοντική Έρευνα	233
10.1. Γενικά.....	234
10.2. Ανάπτυξη γεωπολυμερών υλικών παθητικής πυροπροστασίας σηράγγων	234
10.3. Επάρκεια των νέων υλικών ως υλικών παθητικής πυροπροστασίας.....	235
10.3.1. Να-γεωπολυμερές.....	236
10.3.2. Κ-γεωπολυμερές.....	237

10.3.3. Κ-ΜΚ-γεωπολυμερές	238
10.3.4. Σύγκριση Υλικών - Σύνοψη	239
10.4. Προτάσεις για μελλοντική έρευνα	242
Βιβλιογραφία	243
Δημοσιεύσεις	255

Λίστα Εικόνων

Εικόνα 1.1: Εικόνες καταστροφής της σήραγγας του Mont Blanc[11].....	34
Εικόνα 1.2: Εικόνα καταστροφής της σήραγγας Καπρούν	37
Εικόνα 1.3: Εικόνες από την καταστροφή της σήραγγας της Μάγχης (1996)[11]	38
Εικόνα 2.1: Πρότυπες θερμοκρασιακές καμπύλες πυρκαγιάς.....	49
Εικόνα 2.2: Εικόνες καταστροφής της επένδυσης της σήραγγας.....	57
Εικόνα 2.3: Διάγραμμα εμφάνισης μορφών αποφλοίωσης	59
Εικόνα 2.4: Μονοδιάστατη ποιοτική κατανομή της θερμοκρασίας (T), της υγρασίας (W), και της πίεσης των ατμών (P) στο σκυρόδεμα όταν θερμαίνεται από μία πλευρά	64
Εικόνα 2.5: Ενεργές τάσεις σε θερμαινόμενο σκυρόδεμα.....	64
Εικόνα 2.6: Εικόνα αποφλοίωσης σκυροδέματος μετά από πυρκαγιά.....	65
Εικόνα 2.7: Διάγραμμα τάσεων – παραμορφώσεων για χάλυβα ASTM A36 υπό υψηλές θερμοκρασίες[44].....	66
Εικόνα 2.8: Σχετικά μεγέθη μέτρου ελαστικότητας για θερμοκρασίες 0°C και 600°C [44].....	67
Εικόνα 2.9: Συστήματα ψεκασμού νερού.....	74
Εικόνα 2.10: Εφαρμογή κονιάματος πυροπροστασίας [55]	76
Εικόνα 2.11: Εφαρμογή πλακών πυροπροστασίας [50]	79
Εικόνα 2.12: Εφαρμογή διογκωμένων επιστρωμάτων στον οπλισμό[44].....	80
Εικόνα 2.13: Ίνες πολυπροπυλενίου.....	83
Εικόνα 3.1: Εικόνα από το Κτίριο των Glukhovsky και Krivenko στην αρχή της κατασκευής [67].....	89
Εικόνα 3.2: Πλέγμα Si-O-Al [70].....	91
Εικόνα 3.3: Κατηγορίες polysialates[70].....	92
Εικόνα 3.4: Εικόνα από ηλεκτρονικό μικροσκόπιο στο εσωτερικό γεωπολυμερούς..	97
Εικόνα 3.5: Θερμοκρασιακά διαγράμματα για τις διάφορες συνθέσεις.....	104
Εικόνα 3.6: Διαγράμματα θερμοκρασίας – χρόνου	105
Εικόνα 4.1: Σκωρία πριν και μετά τη λειοτρίβηση.....	117
Εικόνα 4.2: Ορυκτολογικός χαρακτηρισμός σκωρίας.....	118
Εικόνα 4.3: Σκόνη Μετακαολίνη.....	119
Εικόνα 4.4: Μετακαολίνης από την AGS Mineraux	121

Εικόνα 4.5: Ορυκτολογικός χαρακτηρισμός μετακαολίνη	122
Εικόνα 5.1: Ροή πειραματικής διαδικασίας	127
Εικόνα 5.2: Ξηραντήρας επώασης.....	132
Εικόνα 5.3: Δοκιμή υδαταπορροφητικότητας εν ψυχρώ.....	133
Εικόνα 5.4: Δοκιμή κάμψης κατά ASTM C-348.....	134
Εικόνα 5.5: Σχέση σκληρότητας κατά shore A και D[143].....	137
Εικόνα 5.6: Διάταξη δοκιμής έκθεσης σε φλόγα προπανίου.....	138
Εικόνα 5.7: Διάταξη θερμοστοιχείων στη μικρής κλίμακα δοκιμή.....	139
Εικόνα 5.8: Πρότυπη δοκιμή ελέγχου παθητικής πυροπροστασίας	141
Εικόνα 5.9: Εικόνα από τη διάρκεια δοκιμής. Είναι εμφανές το θερμοστοιχείο και ο αισθητήρας ακουστικής εκπομπής.....	143
Εικόνα 5.10: Αγκύριο για τη συνάφεια των υλικών	143
Εικόνα 5.11: Υλικό πυροπροστασίας μετά την επώαση μαζί με τα αγκύρια	144
Εικόνα 5.12: Δοκίμιο προς δοκιμή	144
Εικόνα 6.1: Συσχέτιση αντοχής σε θλίψη με την περιεκτικότητα σε [NaOH] (Maragkos et al.[87])	149
Εικόνα 6.2: Συσχέτιση διαλυτών πυριτικών δομών σε υδατικό πυριτικό διάλυμα (Maragkos et al.[87])	150
Εικόνα 6.3: Συσχέτιση αντοχής σε θλίψη με το λόγο s/l (Maragkos et al.[87]).....	151
Εικόνα 6.4: Διάγραμμα αντοχής σε θλίψη προς [SiO ₂] στην υδατική φάση (Maragkos et al.[87]).....	152
Εικόνα 6.5: Χρόνος πήξης σε θερμοκρασία περιβάλλοντος σύμφωνα με το πρότυπο EN 196-3:2005.....	154
Εικόνα 6.6: Θλιπτική αντοχή συναρτήσει του χρόνου για χρονική διάρκεια ενός έτους	155
Εικόνα 6.7: Καμπτική αντοχή συναρτήσει του χρόνου για χρονική διάρκεια ενός έτους.....	155
Εικόνα 6.8: Αύξηση της υδαταπορροφητικότητας συναρτήσει του χρόνου	157
Εικόνα 6.9: Μείωση της πυκνότητας συναρτήσει του χρόνου	157
Εικόνα 6.10: Ορυκτολογικός χαρακτηρισμός Na -γεωπολυμερούς.....	160
Εικόνα 6.11: Διάγραμμα θερμοκρασίας – χρόνου δοκιμών έκθεσης σε φλόγα προπανίου.....	161
Εικόνα 6.12: Εικόνες δοκιμίου (α) πριν και (β) μετά τη δοκιμή σε φλόγα	162
Εικόνα 6.13: Αποτελέσματα δοκιμής	164

Εικόνα 6.14: (α),(β),(γ) Εικόνες μετά την πρότυπη δοκιμή πυροπροστασίας.....	165
Εικόνα 6.15: Δοκίμιο Na -γεωπολυμερούς μετά την έκθεση σε (α) 1100 ° C (β) 1200 ° C (γ) 1300 ° C.....	166
Εικόνα 6.16: Αποτελέσματα δοκιμής	169
Εικόνα 6.17 : Δοκίμιο πριν την πρότυπη δοκιμή παθητικής πυροπροστασίας	171
Εικόνα 6.18: Δοκίμιο μετά την πρότυπη δοκιμή παθητικής πυροπροστασίας.....	171
Εικόνα 6.19: Δοκίμιο σκυροδέματος μετά την δοκιμή και την απομάκρυνση του υλικού πυροπροστασίας.....	172
Εικόνα 6.20: Εσωτερικό υλικού πυροπροστασίας μετά το πέρας της δοκιμής.....	173
Εικόνα 6.21: Ορυκτολογική χαρακτηρισμός Na -γεωπολυμερούς μετά τη δοκιμή....	174
Εικόνα 7.1: Τριγωνικό διάγραμμα Na ₂ O- SiO ₂ -Al ₂ O ₃ [120].....	177
Εικόνα 7.2: Ποσοστό % τετηγμένου υλικού ως προς τη θερμοκρασία (περιοχή νεφελίνη).....	178
Εικόνα 7.3: Θέσεις των υπό μελέτη γεωπολυμερών συνθέσεων στο σύστημα Na ₂ O- SiO ₂ -Al ₂ O ₃	177
Εικόνα 7.4: Ποσοστό % τετηγμένου υλικού ως προς τη θερμοκρασία (περιοχή καρνεζίτη)	179
Εικόνα 7.5: Ποσοστό % τετηγμένου υλικού ως προς τη θερμοκρασία (περιοχή μουλλίτη, αλουμίνας και αργιλικού νατρίου)	180
Εικόνα 7.6: Τριγωνικό διάγραμμα K ₂ O- SiO ₂ -Al ₂ O ₃ [120]	181
Εικόνα 7.7: Τριγωνικό διάγραμμα Na ₂ O- SiO ₂ -FeO [141]	182
Εικόνα 7.8: Τριγωνικό διάγραμμα K ₂ O- SiO ₂ -Al ₂ O ₃ [141]	183
Εικόνα 7.9: Τριγωνικό διάγραμμα K ₂ O- SiO ₂ -Al ₂ O ₃ [141]	184
Εικόνα 7.10: Θερμοδυναμικός υπολογισμός του ποσοστού % τετηγμένης ποσότητας τεσσάρων διαφορετικών K-γεωπολυμερών ως συνάρτηση της θερμοκρασίας	186
Εικόνα 7.11: Μικροσκοπική δομή του εσωτερικού του γεωπολυμερούς	187
Εικόνα 7.12: Θλιπτική και καμπτική αντοχή του K-γεωπολυμερούς σε συνάρτηση με το χρόνο	189
Εικόνα 7.13: Ορυκτολογικός χαρακτηρισμός K-γεωπολυμερούς.....	193
Εικόνα 7.14: Αποτελέσματα πρότυπης θερμικής δοκιμής K-γεωπολυμερούς.....	194
Εικόνα 7.15: Δοκίμιο πριν τη δοκιμή παθητικής πυροπροστασίας.....	196
Εικόνα 7.16: α),β),γ) Δοκίμιο μετά τη δοκιμή παθητικής πυροπροστασίας	197
Εικόνα 7.17: Δοκίμιο σκυροδέματος μετά τη δοκιμή παθητικής πυροπροστασίας ..	198
Εικόνα 7.18: Εσωτερικό συστήματος πυροπροστασίας μετά το πέρας της δοκιμής.	199

Εικόνα 7.19: Ορυκτολογικός χαρακτηρισμός θερμικών ζωνών του συστήματος πυροπροστασίας μετά το πέρας της δοκιμής	200
Εικόνα 8.1: Τριγωνικό διάγραμμα Al_2O_3 - K_2O - SiO_2 [120].....	203
Εικόνα 8.2: Ορυκτολογικός χαρακτηρισμός Κ-ΜΚ γεωπολυμερούς	210
Εικόνα 8.3: Αποτελέσματα πρότυπης δοκιμής παθητικής πυροπροστασίας.....	212
Εικόνα 8.4: Δοκίμιο πριν τη δοκιμή παθητικής πυροπροστασίας.....	214
Εικόνα 8.5: Δοκίμιο μετά τη δοκιμή παθητικής πυροπροστασίας	214
Εικόνα 8.6: Δοκίμιο σκυροδέματος μετά τη δοκιμή παθητικής πυροπροστασίας	215
Εικόνα 8.7: Εσωτερικό Κ-ΜΚ γεωπολυμερούς μετά τη δοκιμή.....	217
Εικόνα 8.8: Ορυκτολογικός χαρακτηρισμός Κ-ΜΚ γεωπολυμερούς μετά τη δοκιμή	217
Εικόνα 9.1: Διάγραμμα ροής, παραγωγής και εφαρμογής Na – γεωπολυμερούς	221
Εικόνα 9.2: Κατανομή κόστους Na - γεωπολυμερούς	223
Εικόνα 9.3: Τυπικό διάγραμμα ροής παραγωγής Κ-γεωπολυμερούς.....	224
Εικόνα 9.4: Τυπικό διάγραμμα ροής παραγωγής Κ-ΜΚ γεωπολυμερούς	227

Λίστα Πινάκων

Πίνακας 1.1: Κατηγοριοποίηση κρισιμότητας και συχνότητας πυρκαγιάς [2]	29
Πίνακας 1.2: Ρυθμός έκλυσης θερμότητας για όλες τις κατηγορίες οχημάτων [10]...	31
Πίνακας 1.3: Πυρκαγιές σε σήραγγα κατά το χρονικό διάστημα 1990-2013 [1,8,16]	39
Πίνακας 1.4: Πυρκαγιές σε σήραγγες με εκτιμώμενη ενέργεια και μέγιστο ρυθμό έκλυσης θερμότητας[16,18].....	41
Πίνακας 2.1: Συντεταγμένες καμπύλης RABT.....	51
Πίνακας 2.2: Συντεταγμένες καμπύλης RWS.....	51
Πίνακας 2.3:Απαιτήσεις σύμφωνα με την ΙΤΑ [29].....	54
Πίνακας 2.4: Θερμοκρασιακές μεταβολές του σκυροδέματος[1,21,31,33]	58
Πίνακας 2.5: Χαρακτηριστικά διαφορετικών τύπων αποφλοίωσης.....	58
Πίνακας 2.6: Περιγραφή των φορτίων πυρκαγιάς και τα αποτελέσματα από τις μετρήσεις [47].....	70
Πίνακας 2.7: Σύνοψη μεγάλης κλίμακας πειραμάτων πυρκαγιάς σε σήραγγα	72
Πίνακας 2.8: Αποτελέσματα δοκιμών υψηλής κλίμακας	73
Πίνακας 2.9: Ιδιότητες υλικού πυροπροστασίας Meyco 1350 [56]	77
Πίνακας 2.10: Αποτελέσματα δοκιμών για το υλικό Meyco Fireshield 1350 υπό την καμπύλη RWS [55-57].....	78
Πίνακας 2.11: Ιδιότητες εμπορικών υλικών παθητικής πυροπροστασίας [51,58]	82
Πίνακας 2.12: Μέθοδοι εσωτερικής παθητικής πυροπροστασίας [24]	85
Πίνακας 3.1: Εφαρμογές γεωπολυμερών ανάλογα με το λόγο Si/Al [66,100].....	100
Πίνακας 3.2: Διαφορετικές συνθέσεις που μελετήθηκαν από τους T.W.Cheng και J.P.Chiu [98]	103
Πίνακας 3.3: Συνθέσεις 10 γεωπολυμερών από τους T.W.Cheng και J.P.Chiu[103]	104
Πίνακας 3.4: Αντοχή κονιαμάτων μετά την έκθεση σε θερμοκρασία [123].....	106
Πίνακας 3.5: Αντοχή κονιαμάτων μετά την έκθεση σε θερμοκρασία [104].....	107
Πίνακας 3.6: Θερμοκρασιακή βάρθρωση γεωπολυμερών [105].....	107
Πίνακας 4.1: Τυπική χημική σύσταση σκωρίας ηλεκτροκαμίνων	115
Πίνακας 4.2: Χημική ανάλυση σκωρίας.....	117
Πίνακας 4.3: Χημική ανάλυση του μετακαολίνη με τη μέθοδο Φθορισμού ακτίνων Χ (XRF).....	122

Πίνακας 4.4: Χαρακτηριστικά διαλύματος πυριτικού νατρίου	123
Πίνακας 4.5: Χαρακτηριστικά διαλύματος πυριτικού καλίου.....	123
Πίνακας 4.6: Ιδιότητες τσιμέντου	124
Πίνακας 6.1: Σύνθεση Na - γεωπολυμερούς	153
Πίνακας 6.2: Ιδιότητες υφιστάμενων υλικών πυροπροστασίας	156
Πίνακας 6.3: Ιδιότητες Na-γεωπολυμερούς.....	160
Πίνακας 6.4: Έκθεση δοκιμής	163
Πίνακας 6.5: Έκθεση δοκιμής	168
Πίνακας 6.6: Αντοχή σκυροδέματος πριν και μετά τη δοκιμή.....	172
Πίνακας 7.1: Σύνθεση K- γεωπολυμερούς	187
Πίνακας 7.2: Πειραματική διερεύνηση συνθηκών επώασης.....	188
Πίνακας 7.3: Ιδιότητες υφιστάμενων υλικών πυροπροστασίας	190
Πίνακας 7.4: Ιδιότητες K-γεωπολυμερούς	192
Πίνακας 7.5: Έκθεση δοκιμής	193
Πίνακας 7.6: Αντοχή σκυροδέματος πριν και μετά τη δοκιμή.....	197
Πίνακας 8.1: Σενάρια παρασκευής υλικών πυροπροστασίας από μετακαολίνη.....	204
Πίνακας 8.2: Πειραματική διερεύνηση συνθηκών επώασης πρώτου σεναρίου για T: (α) 25 °C (β) 50°C (γ) 70°C (δ) 90°C	205
Πίνακας 8.3: Πειραματική διερεύνηση συνθηκών επώασης δευτέρου σεναρίου για T: (α) 25 °C (β) 50°C (γ) 70°C (δ) 90°C	206
Πίνακας 8.4: Σύνθεση K-MK υλικού πυροπροστασίας	207
Πίνακας 8.5: Μηχανικές ιδιότητες K-MK γεωπολυμερούς	207
Πίνακας 8.6: Ιδιότητες εμπορικών υλικών πυροπροστασίας	208
Πίνακας 8.7: Αποτελέσματα δοκιμών	209
Πίνακας 8.8: Έκθεση Δοκιμής.....	211
Πίνακας 8.9: Αντοχή σκυροδέματος πριν και μετά τη δοκιμή.....	216
Πίνακας 9.1: Ανάλυση κόστους ανά m ² εφαρμοσμένης πυροπροστασίας από Na- Γεωπολυμερές υλικό πάχους 50mm	222
Πίνακας 9.2: Κόστος πρώτων υλών και ενέργειας για τη σύνθεση του K- γεωπολυμερούς.....	225
Πίνακας 9.3: Κόστος παραγωγής, μεταφοράς και εφαρμογής πυροπροστασίας από K- γεωπολυμερές / m σήραγγας.....	226
Πίνακας 9.4: Κόστος πρώτων υλών και ενέργειας για τη σύνθεση του K-MK- γεωπολυμερούς.....	228

Πίνακας 9.5: Κόστος παραγωγής, μεταφοράς και εφαρμογής πυροπροστασίας από Κ-ΜΚ γεωπολυμερές / m σήραγγας	229
Πίνακας 9.6: Ανάλυση κόστους ανά m ² εφαρμοσμένης πυροπροστασίας από Sikacrete -213 υλικό πάχους 30 mm.....	231
Πίνακας 10.1: Σύγκριση υλικών πυροπροστασίας	241

Κεφάλαιο 1^ο

1. Εισαγωγή - Αντικείμενο της Διατριβής

1.1. Πυρκαγιά σε σήραγγα

Είναι γεγονός ότι οι πυρκαγιές σε σήραγγες συμβαίνουν πολύ σπανιότερα σε σχέση με τις πυρκαγιές σε ανοιχτό δρόμο. Όπως αναφέρουν οι Beard και Carvel στο βιβλίο τους «The handbook of tunnel safety», σύμφωνα με γαλλικές, γερμανικές, ελβετικές και ιταλικές στατιστικές, τα ατυχήματα σε σήραγγες είναι λιγότερα σε σχέση με τα ατυχήματα σε ανοιχτό δρόμο αφού δεν υπόκεινται σε καιρικές επιδράσεις, οι διασταυρώσεις είναι λιγότερες και επίσης οι οδηγοί τείνουν να είναι πιο προσεκτικοί κατά την οδήγηση μέσα σε αυτές [1]. Οι επιπτώσεις όμως από μία πυρκαγιά σε σήραγγα μπορεί να είναι πολύ πιο σοβαρές σε σχέση με μία πυρκαγιά σε έναν ανοιχτό δρόμο καθώς υπάρχει μεγάλη δυσκολία στην κατάσβεση της. Ο βασικότερος λόγος, εκτός της διαφοράς καύσης που υπάρχει μεταξύ κλειστού και ανοιχτού χώρου, είναι οι υψηλές θερμοκρασίες που αναπτύσσονται σε πολύ μικρό χρονικό διάστημα κατά τη διάρκεια μιας πυρκαγιάς σε σήραγγα λόγω της στενότητας του χώρου. Αυτό έχει ως αποτέλεσμα ο καπνός από την πυρκαγιά να μην μπορεί να παρασυρθεί από τον κρύο αέρα που υπάρχει μέσα στη σήραγγα και να εγκλωβίζεται μέσα σε αυτή δημιουργώντας αποπνικτική ατμόσφαιρα.

Η συχνότητα των πυρκαγιών σε σήραγγα είναι συνάρτηση αρκετών παραγόντων όπως το μήκος της σήραγγας, η πυκνότητα της κίνησης μέσα στη σήραγγα, η ταχύτητα με την οποία κινούνται τα οχήματα σε αυτή και η ολισθηρότητα του οδοστρώματος. Η πιθανότητα πρόκλησης σοβαρών και επικίνδυνων πυρκαγιών σε σήραγγες από οχήματα βαρέως τύπου είναι μεγαλύτερη αυτής που προκαλείται από οχήματα ιδιωτικής χρήσης. Μία γαλλική μελέτη, χρησιμοποιώντας δείγμα 26 πυρκαγιών σε οδικές σήραγγες που προκλήθηκαν από οχήματα, κατηγοριοποίησε τις πυρκαγιές ανάλογα με την κρισιμότητα τους και τη συχνότητα τους όπως φαίνεται στον πίνακα 1.1 [2]. Επίσης ο ρυθμός έκλυσης θερμότητας στις περιπτώσεις πυρκαγιών που προκαλούν μικρή καταστροφή στη σήραγγα εκτιμάται να είναι μικρότερος από 20 MW, ενώ στις περιπτώσεις μεγαλύτερης καταστροφής εκτιμάται ότι είναι μεγαλύτερος από 20 MW [2].

Πίνακας 1.1: Κατηγοριοποίηση κρισιμότητας και συχνότητας πυρκαγιάς [2]

Είδος οχήματος	Κατάταξη πυρκαγιάς	Περιπτώσεις πυρκαγιάς ανά 10 ⁸ οχηματοχιλιόμετρα*
Επιβατικά αυτοκίνητα	-Πυρκαγιά χωρίς καμία καταστροφή	1-2
Φορτηγά χωρίς επικίνδυνο φορτίο	- Πυρκαγιά χωρίς καμία καταστροφή	8
	- Πυρκαγιά με μικρή καταστροφή στη σήραγγα	1
	-Πολύ σοβαρή πυρκαγιά	0.1-0.3
Φορτηγά που μεταφέρουν επικίνδυνο φορτίο	- Πυρκαγιά χωρίς καμία καταστροφή	2
	-Πυρκαγιά με τη συμμετοχή και του επικίνδυνου φορτίου και μεγάλη καταστροφή	0.3

*: διερχόμενα οχήματα ανά χιλιόμετρο μήκους οδού

Όπως φαίνεται από τον παραπάνω πίνακα, οι πυρκαγιές που μπορούν να προκαλέσουν μεγάλη καταστροφή είναι πολύ σπάνια γεγονότα. Σύμφωνα με γαλλικές στατιστικές θα συμβούν 1-2 πυρκαγιές σε οχήματα για κάθε 100.000.000 οχηματοχιλιόμετρα σήραγγας. Ομοίως στην περίπτωση οχημάτων βαρέως τύπου, για κάθε 100.000.000 οχηματοχιλιόμετρα σήραγγας θα συμβούν 8 πυρκαγιές μία εκ των οποίων θα είναι σοβαρή και θα προκαλέσει καταστροφή στη σήραγγα. Από την ίδια στατιστική εκτιμήθηκε ότι θα υπάρξουν από 1 έως 3 πολύ σοβαρές πυρκαγιές σε σήραγγα (με ανάμιξη πολλών οχημάτων αλλά και την ύπαρξη θυμάτων) για κάθε 1.000.000.000 οχηματοχιλιόμετρα [1]. Επίσης σύμφωνα με μελέτη η οποία πραγματοποιήθηκε στο διάστημα 2006-2009 ο ρυθμός πραγματοποίησης σοβαρής σύγκρουσης στη σήραγγα είναι μεταξύ 9.13-20.45 συγκρούσεις/ 10⁸ οχηματοχιλιόμετρα όταν το ίδιο εύρος σε ανοιχτούς δρόμους είναι μεταξύ 8.62-10.14. Οι αιτίες εκτός από τη συμπεριφορά των οδηγών έγκεινται και στην κακή ορατότητα μέσα στις σήραγγες [3].

Όπως φάνηκε από τα παραπάνω στατιστικά στοιχεία η πιθανότητα για να συμβεί μία πυρκαγιά σε σήραγγα με σοβαρές επιπτώσεις είναι μικρή. Όμως η διακινδύνευση ορίζεται από τη σχέση:

$$\text{Διακινδύνευση} = \text{Πιθανότητα} \times \text{Καταστροφή} \quad (1)$$

Σύμφωνα με τις παραπάνω στατιστικές η πιθανότητα να συμβεί πυρκαγιά σε σήραγγα είναι μικρή, όμως η καταστροφή που μπορεί να συμβεί, είναι μεγάλη και συνεπώς αυξάνεται η διακινδύνευση [2]. Επειδή μάλιστα: α) πολλές οδικές σήραγγες

έχουν πολύ υψηλή κυκλοφορία (π.χ περίπου 37.000.000 οχήματα πέρασαν από τη σήραγγα του Elb στη Γερμανία το 1995), β) υπάρχουν 15000 οδικές, σιδηροδρομικές και σήραγγες μετρό μόνο στην Ευρώπη και γ) οι περισσότερες από αυτές έχουν μήκος πολλών χιλιομέτρων, αυξάνεται η πιθανότητα να συμβεί ένα σοβαρό ατύχημα. Αυτό αποδεικνύεται από τα δεδομένα του πίνακα 1.3(σελ.39), όπου φαίνεται ότι θανατηφόρες πυρκαγιές σε σήραγγες συμβαίνουν κάθε χρόνο την τελευταία δεκαετία. Αυτό είναι ένα σημαντικό πρόβλημα το οποίο έχει την πιθανότητα να γίνει σοβαρότερο στο μέλλον με την αύξηση του πλήθους, του μήκους και της κυκλοφορίας των σηράγγων [1]. Η τάση αυτή αποτυπώνεται τις τελευταίες δύο δεκαετίες στον αριθμό των οδικών σηράγγων παγκοσμίως που αυξάνεται με υψηλούς ρυθμούς σε σχέση με το συνολικό οδικό δίκτυο [4].

1.2. Επιπτώσεις πυρκαγιών σε σήραγγες

Οι πυρκαγιές παράγουν θερμότητα, καπνό και τοξικά αέρια τα οποία προκαλούν καταστροφή της σήραγγας και απώλειες ανθρώπινων ζώων. Η θερμότητα είναι η βασική αιτία της καταστροφής του δομήματος της σήραγγας, ενώ είναι σπάνια η αιτία της απώλειας των ανθρώπινων ζώων. Ο πρώτος φόβος του ανθρώπου σε περίπτωση πυρκαγιάς είναι η έλλειψη ορατότητας που οφείλεται στον καπνό που προέρχεται από τη φλόγα [5]. Οι βασικές επιπτώσεις από τις πυρκαγιές σε σήραγγες είναι:

1. Οι θάνατοι και τραυματισμοί είτε των χρηστών της σήραγγας είτε του προσωπικού λειτουργίας της σήραγγας είτε των πυροσβεστών και γενικότερα των δυνάμεων διάσωσης. Η θερμότητα, ο καπνός, τα αέρια, η έλλειψη οξυγόνου και η απώλεια ορατότητας οδηγεί σε ζάλη, ασφυξία, εγκαύματα, και ακόμα και στο θάνατο [6,7].

2. Οικονομικές απώλειες που σχετίζονται με την καταστροφή της σήραγγας περιλαμβάνοντας το κόστος για α) την αντικατάσταση του εξοπλισμού της σήραγγας (φώτα, ανεμιστήρες, τηλεπικοινωνία) β) την αντικατάσταση της επένδυσης της σήραγγας που έχει καταστραφεί και την) απώλεια εσόδων από τη διακοπή της κυκλοφορίας [7]. Επίσης στις οικονομικές απώλειες περιλαμβάνεται και η καταστροφή των οχημάτων και των φορτίων που φέρουν αυτά. Για παράδειγμα η

συνολική οικονομική απώλεια από τις πυρκαγιές στη σήραγγες Channel, Mont-Blanc και Tauern ήταν αντίστοιχα 252 Μ€, 392 Μ€ και 28.5 Μ€.

3. Κυκλοφοριακή συμφόρηση από τη διακοπή κυκλοφορίας της σήραγγας για ένα σημαντικό χρονικό διάστημα που κυμαίνεται από μερικές εβδομάδες μέχρι και χρόνια, ανάλογα με την καταστροφή που έχει υποστεί η σήραγγα.

4. Περιβαλλοντική καταστροφή λόγω της τοξικότητας του καπνού.

Η πιο σημαντική μεταβλητή που χαρακτηρίζει τη συμπεριφορά της πυρκαγιάς είναι ο ρυθμός έκλυσης θερμότητας (HRR) q_c , κατά τη διάρκεια της πυρκαγιάς, [8,9], που ορίζεται από τη σχέση:

$$q_c = \chi \cdot m'' \cdot A_f \cdot \Delta H_c \quad (2)$$

όπου χ είναι ένας συντελεστής (μεταξύ 0 και 1) που περιλαμβάνεται στη σχέση για να προσδιορίζει το ποσοστό της ατελούς καύσης, m'' είναι η ταχύτητα καύσης του καυσίμου (ανά μονάδα επιφάνειας και ανά μονάδα χρόνου), A_f είναι η επιφάνεια του καυσίμου, και ΔH_c είναι η θερμότητα της καύσης του καυσίμου [8]. Ο ρυθμός έκλυσης θερμότητας για κάθε κατηγορία οχήματος δίνεται στον επόμενο πίνακα.

Πίνακας 1.2: Ρυθμός έκλυσης θερμότητας για όλες τις κατηγορίες οχημάτων [10]

Όχημα	Μέγιστος ρυθμός έκλυσης θερμότητας (MW)	Χρόνος μέχρι το μέγιστο ρυθμό έκλυσης θερμότητας (min)
Επιβατικό αυτοκίνητο	5-10	0-30
Πολλαπλά επιβατικά αυτοκίνητα (2-4 οχήματα)	10-20	13-55
Λεωφορείο	20-30	7-10
Φορτηγό βαρέως τύπου	70-200	10-18
Βυτιοφόρο	200-300	-

1.3. Περιπτώσεις πυρκαγιάς σε σήραγγα

1.3.1. Οδικές σήραγγες

Παρακάτω περιγράφονται οι πιο σημαντικές πυρκαγιές σε σήραγγες που εκδηλώθηκαν τα τελευταία χρόνια [1,8].

α) Σήραγγα του Mont – Blanc

Στις 24 Μαρτίου του 1999 ένα όχημα βαρέως τύπου περνώντας μέσα από τη σήραγγα του Mont-Blanc με κατεύθυνση από τη Γαλλία προς την Ιταλία άρχισε να αναφλέγεται λόγω της υπερθέρμανσης του κινητήρα του. Μόλις ο οδηγός συνειδητοποίησε την πυρκαγιά στο όχημα (περίπου 6 km από την είσοδο) το ακινητοποίησε και έφυγε, πεζός πλέον, τρέχοντας προς την έξοδο της Ιταλίας. Μέσα σε λίγα λεπτά οι υπεύθυνοι λειτουργίας και κυκλοφορίας της σήραγγας αντιλήφθηκαν την πυρκαγιά και απέτρεψαν άλλα οχήματα να εισέλθουν. Όμως, 18 οχήματα βαρέως τύπου, 9 αυτοκίνητα I.X (ιδιωτικής χρήσης), ένα βαν, και μία μοτοσυκλέτα είχαν ήδη εισέλθει στη σήραγγα από την είσοδο της Γαλλίας πριν κλείσει η κυκλοφορία. Από τα 29 οχήματα που αναφέρθηκαν, τα 4 οχήματα βαρέως τύπου πέρασαν από το φλεγόμενο όχημα βαρέως τύπου και κατάφεραν να ταξιδέψουν με ασφάλεια μέχρι την έξοδο της σήραγγας προς Ιταλία. Τα υπόλοιπα 25 έμειναν παγιδευμένα μέσα στον καπνό και τη φωτιά με αποτέλεσμα όσοι βρίσκονταν μέσα σε αυτά να πεθάνουν. Η φορά του ανέμου που επικρατούσε εκείνη την ώρα (βόρειος) αλλά και το διαφορετικό σύστημα αερισμού στα δύο άκρα της σήραγγας (όλοι οι ανεμιστήρες από την Ιταλική άκρη είχαν ρυθμιστεί να τροφοδοτούν με φρέσκο αέρα, ενώ στη Γαλλική άκρη οι ανεμιστήρες είχαν ρυθμιστεί άλλοι να τροφοδοτούν και άλλοι να απάγουν) οδηγούσε όλο τον καπνό της φωτιάς προς την έξοδο της Γαλλίας. Παράλληλα όσο η ταχύτητα του αέρα παρέμενε μεγαλύτερη από 1 m/s τόσο ο καπνός δεν ήταν στατικός, με αποτέλεσμα μέσα σε λίγα λεπτά να μην υπάρχει καθόλου φρέσκος αέρας μέσα στη σήραγγα. Η πυρκαγιά εξαπλώθηκε γρήγορα με αποτέλεσμα να κάψει και τα 25 οχήματα τα οποία βρίσκονταν πίσω από το φλεγόμενο όχημα βαρέως τύπου. Ακόμα και μετά από την παρέλευση τόσων ετών δεν είναι ξεκάθαρο πως η πυρκαγιά κατάφερε και εξαπλώθηκε σε τέτοια απόσταση και σε τόσο σύντομο χρονικό διάστημα. Οι εξηγήσεις που έχουν δοθεί αναφέρουν ως βασικό αίτιο την καύση των καυσίμων των οχημάτων. Ο ρυθμός έκλυσης θερμότητας ξεπέρασε τα 190 MW και οι θερμοκρασίες στη σήραγγα ξεπερνούσαν τους 1000°C. Η φωτιά χρειάστηκε 53 h για να κατασβεστεί, ενώ μικρές εστίες φωτιάς έκαιγαν για τις επόμενες πέντε ημέρες. Συνολικά 39 άνθρωποι έχασαν τη ζωή τους εκ των οποίων 38 ήταν χρήστες της σήραγγας ενώ ένας ήταν πυροσβέστης. Από τα 38 θύματα οι 27 πέθαναν μέσα στα οχήματα τους, δύο στην έξοδο διαφυγής όπου είχαν πάει με σκοπό να σωθούν, και οι υπόλοιποι οδηγώντας προς την έξοδο της Γαλλίας. Η πυρκαγιά αυτή είναι η

σοβαρότερη που έχει συμβεί σε σήραγγα μέχρι και σήμερα, αφού υπήρχαν 39 νεκροί αλλά και 34 τραυματίες. Το συμβάν στη σήραγγα του Mont – Blanc ήταν το 18ο που έχει συμβεί στη συγκεκριμένη σήραγγα από την μέρα που δόθηκε στην κυκλοφορία τα τέλη του 1965. Από τα υπόλοιπα 17 τα περισσότερα ήταν ελάσσονος σημασίας, χωρίς να υπάρχει θύμα, και μόνο σε πέντε από αυτά χρειάστηκε η επέμβαση της πυροσβεστικής.

Όπως φάνηκε από την παραπάνω περιγραφή του συμβάντος δεν ήταν ένας παράγοντας που προκάλεσε την καταστροφή αλλά συνδυασμός παραγόντων όπως τα διαφορετικά συστήματα αερισμού στο κάθε άκρο της σήραγγας, η εύφλεκτη φύση του πρώτου οχήματος λόγω της κατασκευής και του εύφλεκτου φορτίου του (μαργαρίνη και αλεύρι). Η οικονομική απώλεια από τη συγκεκριμένη πυρκαγιά ήταν της τάξης των 392.000.000€ συμπεριλαμβανομένου του κόστους επισκευής αλλά και της απώλειας του εσόδων λόγω της διακοπής της κυκλοφορίας μέσα στη σήραγγα για 3 έτη. Η καταστροφή του σκυροδέματος ήταν ολοσχερής για περίπου 3 km της σήραγγας όπως φαίνεται και στην εικόνα 1.1[11].

β) Σήραγγα του Caldecott, Ηνωμένες Πολιτείες της Αμερικής

Στις 7 Απριλίου του 1982 στη σήραγγα του Caldecott, στο Oakland των Ηνωμένων Πολιτειών της Αμερικής συνέβη κατάρρευση της σήραγγας όταν ένα όχημα, με μεθυσμένο οδηγό, προσέκρουσε στα τοιχώματα της και δημιούργησε απότομη διακοπή κυκλοφορίας. Στη συνέχεια ένα βυτιοφόρο το οποίο μετέφερε πετρέλαιο προσέκρουσε πάνω στο ακινητοποιημένο όχημα με αποτέλεσμα να αναποδογυρίσει και να προκληθεί διαρροή του πετρελαίου [1,8]. Υπάρχει και μία δεύτερη άποψη η οποία υποστηρίζει ότι η διαρροή προκλήθηκε από το λιώσιμο του μετάλλου του βυτιοφόρου [12]. Μέσα σε μικρό χρονικό διάστημα το πετρέλαιο αναφλέχθηκε και η φλόγα επεκτάθηκε τόσο πολύ που άρχισε να καίγεται το βυτιοφόρο, το αυτοκίνητο και 4 άλλα οχήματα που ακολουθούσαν. Αυτό είχε ως αποτέλεσμα η θερμοκρασία στην επένδυση της σήραγγας να αυξηθεί πολύ ώστε να καταρρεύσει μέσα σε μικρό χρονικό διάστημα. Επτά άτομα έχασαν τη ζωή τους και αρκετά τραυματίστηκαν. Στην προκειμένη περίπτωση ο βασικός παράγοντας της εξάπλωσης της πυρκαγιάς ήταν η διαρροή του πετρελαίου που έφερε το βυτιοφόρο, με αποτέλεσμα να δυσχεράνει το έργο των πυροσβεστών οι οποίοι κατάφεραν να

σβήσουν τη φωτιά μετά από δύο ώρες. Η μέγιστη θερμοκρασία εκτιμήθηκε περί τους 1050 °C [12].



Εικόνα 1.1: Εικόνες καταστροφής της σήραγγας του Mont Blanc[11]

γ) Σήραγγα του Nihonzaka

Στις 11 Ιουλίου του 1979 ξέσπασε πυρκαγιά στη σήραγγα Nihonzaka της Ιαπωνίας σε απόσταση 400 m από την έξοδο από σύγκρουση φορτηγών και αυτοκινήτων, η οποία είχε ως αποτέλεσμα την καταστροφή 173 οχημάτων και φορτηγών, το θάνατο επτά ατόμων και το σοβαρό τραυματισμό άλλων δύο λόγω της σύγκρουσης των οχημάτων. Η συγκεκριμένη σήραγγα είναι η μοναδική, ανάμεσα σε αυτές που περιγράφηκαν παραπάνω, που είχε εξοπλιστεί με συστήματα καταιονισμού νερού. Το συγκεκριμένο σύστημα ξεκίνησε να καταβρέχει σχεδόν άμεσα με την έναρξη της πυρκαγιάς και κατέστειλε επιτυχημένα την εξάπλωση για περίπου 25 λεπτά, ικανό χρονικό διάστημα για να μπορέσουν οι οδηγοί να ξεφύγουν από τα οχήματά τους. Στη συνέχεια, όμως, τα καύσιμα αναφλέχθηκαν ξανά και η φωτιά αναζωπυρώθηκε ενώ τα καλώδια και οι σωλήνες των συστημάτων ενεργητικής πυροπροστασίας είχαν διαλυθεί λόγω της φλόγας και της θερμοκρασίας. Έτσι η πυρκαγιά εξαπλώθηκε δραματικά και χρειάστηκαν δύο μέρες για να τεθεί υπό έλεγχο και άλλες πέντε ημέρες για να σβήσει ολοσχερώς[13].

δ) Σήραγγα του Tauern (Αυστρία)

Στις 29 Μαΐου του 1999, τα ξημερώματα, πραγματοποιούνται έργα κατασκευής στη σήραγγα του Tauern στην Αυστρία, με αποτέλεσμα η μία λωρίδα να είναι κλειστή και στην άλλη να πραγματοποιείται η κίνηση και για τις δύο κατευθύνσεις. Σε απόσταση 600 m από τη βόρεια είσοδο της σήραγγας υπήρχαν φανάρια στα οποία είχε σχηματισθεί μία σειρά αυτοκινήτων περιμένοντας να ξεκινήσουν. Σε εκείνο το χρονικό σημείο ένα φορτηγό έπεσε με μεγάλη ταχύτητα πάνω στο τελευταίο αυτοκίνητο της σειράς διακόπτοντας την κυκλοφορία και στις δύο διευθύνσεις της σήραγγας. Αμέσως μετά το ατύχημα ξέσπασε μία μικρή πυρκαγιά η οποία έγινε αντιληπτή από το κέντρο ελέγχου το οποίο κάλεσε την πυροσβεστική και την αστυνομία οι οποίοι ξεκίνησαν να κατασβένουν την πυρκαγιά και να προτρέπουν τους επιβάτες να εκκενώσουν τα οχήματα. Οι περισσότεροι οδηγοί έκαναν αναστροφή για να ξεφύγουν από την πυρκαγιά ενώ περίπου 30 min μετά από το ατύχημα πραγματοποιήθηκε περαιτέρω ανάφλεξη και η σήραγγα έπρεπε να εγκαταλειφθεί. Κάποιοι οδηγοί είτε δεν πρόλαβαν να ξεφύγουν και κάηκαν στα αυτοκίνητα τους είτε πέθαναν από το ατύχημα είτε πέθαναν από τις αναθυμιάσεις του καπνού με αποτέλεσμα 12 άτομα συνολικά να χάσουν τη ζωή τους ενώ 24 αυτοκίνητα και 16 φορτηγά να καταστραφούν ολοσχερώς[14].

Από τα παραπάνω συμπεραίνεται ότι η ανθρώπινη συμπεριφορά (συμπεριλαμβανομένου και του ανθρώπινου λάθους) αποτελεί βασική αιτία των πυρκαγιών στις σήραγγες. Η πυρκαγιές στις σήραγγες του Nihonzaka και του Caldecott ξεκίνησαν ως αποτέλεσμα σύγκρουσης οχημάτων, ενώ οι συνθήκες στη σήραγγα του Mont –Blanc θα μπορούσαν να ήταν πιο φυσιολογικές αν οι υπεύθυνοι λειτουργίας της σήραγγας είχαν ακολουθήσει μία διαφορετική στρατηγική αερισμού. Όπως έχει φανεί, το 1/3 όλων των πυρκαγιών σε οδικές σήραγγες ξεκίνησαν ως αποτέλεσμα ενός ανθρώπινου λάθους, ενώ αρκετά περιστατικά ξεκίνησαν λόγω μηχανικής ή ηλεκτρικής βλάβης των οχημάτων. Επίσης έχει αποδειχθεί ότι στις πυρκαγιές εμπλέκονται όλων των ειδών τα οχήματα, όπως επιβατικά, βαρέως τύπου, μοτοσυκλέτες, βαν, φορτηγά, τουριστικά λεωφορεία. Όμως στα περισσότερα από τα γεγονότα που υπήρχαν θύματα, ενεπλάκησαν οχήματα βαρέως τύπου τα οποία χωρίς απαραίτητα να φέρουν «επικίνδυνο φορτίο» έκαναν τη δουλειά των πυροσβεστών πολύ δυσκολότερη, λόγω του μεγάλου όγκου τους. Είναι σημαντικό στις μέρες μας οι

οδηγοί να ενημερώνονται μέσω σεμιναρίων κατά τη διάρκεια της οδικής εκπαίδευσης τους, για τη συμπεριφορά τους σε περίπτωση κινδύνου μέσα σε σήραγγα [1].

1.3.2. Σιδηροδρομικές σήραγγες

Στην Ευρώπη η χρήση του τρένου και του μετρό είναι πολύ διαδεδομένη εξυπηρετώντας εκατομμύρια επιβάτες καθημερινώς. Την τελευταία δεκαετία δύο σοβαρές πυρκαγιές συνέβησαν σε σιδηροδρομικές σήραγγες που είχαν αρκετά θύματα, στη σήραγγα του Καπρούν και στη σήραγγα της Μάγχης. Το 2003 στην Κορέα 198 άνθρωποι έχασαν τη ζωή τους όταν ξέσπασε πυρκαγιά σε βαγόνι του μετρό ενώ το 2005 στο μετρό του Αζερμπαϊτζάν 200 άτομα πέθαναν όταν ξέσπασε πυρκαγιά λόγω ηλεκτρικού βραχυκυκλώματος [1,8].

α) Σήραγγα του Καπρούν

Πέρα από τις πυρκαγιές σε σιδηροδρομικές σήραγγες, πυρκαγιές έχουν συμβεί ακόμα και σε σήραγγες του οδοντωτού (Εικόνα 1.2) [15]. Στις 11 Νοεμβρίου του 2000 η Αυστρία έζησε τη χειρότερη τραγωδία στη μεταπολεμική της ιστορία. Το πρωί του Σαββάτου της 11^{ης} Νοεμβρίου, περίπου 170 άνθρωποι επιβιβάστηκαν σε αμαξοστοιχία του οδοντωτού σιδηρόδρομου που από το 1974 συνδέει το χιονοδρομικό κέντρο του Καπρούν με την κορυφή του όρους Κίτσαϊνχορν. Λίγα λεπτά μετά την αναχώρηση, το τρένο εισήλθε σε σήραγγα μήκους τριών χιλιομέτρων. Έχοντας διανύσει περίπου 600 μέτρα μέσα στη σήραγγα, η αμαξοστοιχία τυλίχτηκε στις φλόγες μέσα σε πολύ μικρό χρονικό διάστημα. Αμέσως μετέβησαν στον τόπο του δυστυχήματος σωστικά συνεργεία, τα οποία όμως δυσκολεύτηκαν να διασώσουν τους ανθρώπους, εξαιτίας των δυσμενών συνθηκών που επικρατούσαν και του κινδύνου να αποκολληθεί το τρένο από τη σήραγγα και να παρασύρει και τους ίδιους στην αλπική άβυσσο.

Η επιχείρηση ολοκληρώθηκε σε πέντε ημέρες, κατά τη διάρκεια των οποίων κανείς δεν ήταν σε θέση να αναφέρει τα αίτια της τραγωδίας. Ο τελικός απολογισμός ήταν 155 νεκροί η ταυτότητα των οποίων εξακριβώθηκε με τη μέθοδο του DNA, αφού τα περισσότερα θύματα ήταν πλήρως απανθρακωμένα. Κατά τη διάρκεια των ερευνών σε ολόκληρο το σιδηροδρομικό δίκτυο, οι εμπειρογνώμονες ανακάλυψαν στις ράγες του οδοντωτού, λιπαντικό που κατά πάσα πιθανότητα διέρρευσε από μία κατεστραμμένη ανάρτηση του συρμού και αναφλέχθηκε εξαιτίας της μεγάλης τριβής.



Εικόνα 1.2: Εικόνα καταστροφής της σήραγγας Καπρούν

β) Σήραγγα της Μάγχης

Στις 18 Νοεμβρίου του 1996 ξέσπασε πυρκαγιά σε τρένο που μετέφερε βαρέα φορτηγά οχήματα καθώς κινείτο μέσα από τη σήραγγα της Μάγχης με κατεύθυνση από τη Γαλλία προς τη Μεγάλη Βρετανία. Το μέγεθος του ρυθμού απελευθέρωσης θερμότητας της πυρκαγιάς έφτασε μέχρι και τα 350 MW και το σκυρόδεμα της επένδυσης καταστράφηκε ολοσχερώς (αντοχή 28 ημερών > 80 MPa). Η πυρκαγιά ξεκίνησε καθώς η αμαξοστοιχία διερχόταν από την είσοδο της σήραγγας με αποτέλεσμα οι φλόγες να γίνουν αντιληπτές άμεσα από τους φρουρούς ασφαλείας. Παρά το γεγονός όμως ότι τέθηκε σε λειτουργία ο κώδωνας του κινδύνου, το τρένο πρόλαβε να εισέλθει αρκετά μέσα στη σήραγγα όταν πλέον ο οδηγός ενημερώθηκε ότι το τρένο του είχε πιάσει φωτιά. Στη συνέχεια προσπάθησε να οδηγήσει το τρένο μέχρι την έξοδο της σήραγγας, αλλά η βλάβη που είχε προκαλέσει η πυρκαγιά ανάγκασε το τρένο να ακινητοποιηθεί εντός της σήραγγας. Μετά από περίπου είκοσι λεπτά έκθεσης στον καπνό, οι επιβάτες και το πλήρωμα διέφυγαν από την έξοδο διαφυγής. Από το ατύχημα κανείς δεν σκοτώθηκε, αν και επτά άτομα μεταφέρθηκαν στο νοσοκομείο λόγω της παρατεταμένης εισπνοής καπνού. Η πυρκαγιά διήρκεσε 9 ώρες και κατέστρεψε τη μηχανή του τρένου, δέκα φορτηγά και προκλήθηκαν ζημιές για περίπου ένα χιλιόμετρο στην επένδυση της σήραγγας ενώ έθεσε σε σοβαρό κίνδυνο τη σωματική ακεραιότητα των πυροσβεστών. Στο σημείο όπου ξέσπασε η πυρκαγιά (περιοχή 50 μέτρων περίπου) συνέβη πλήρης καταστροφή του σκυροδέματος (Εικόνα1.3) αφού εκτιμήθηκε ότι η μέγιστη θερμοκρασία άγγιξε τους

1100°C. Ο οπλισμός της σήραγγας αποκαλύφθηκε πλήρως, ενώ σε πολλά σημεία φάνηκε ξεκάθαρα το εκτοξευόμενο σκυρόδεμα της προσωρινής επένδυσης. Στο σημείο του ατυχήματος η σήραγγα διερχόταν μέσα από υγιή βράχο ενώ 300 m πιο μπροστά η σήραγγα διερχόταν από άμμο. Εάν η φωτιά είχε εκδηλωθεί μόλις 300 μέτρα μετά το σημείο του ατυχήματος η άμμος θα είχε εισχωρήσει στο εσωτερικό της σήραγγας και θα είχε προκληθεί μεγαλύτερη αστοχία στη σήραγγα. Μετά το παραπάνω συμβάν η «Eurotunnel» έκανε σημαντικές αλλαγές στη διαδικασία ασφαλείας.



Εικόνα 1.3: Εικόνες από την καταστροφή της σήραγγας της Μάγχης (1996)[11]

Μεγάλης έκτασης πυρκαγιές συμβαίνουν σπανίως σε τρένα που μεταφέρουν επιβάτες καθώς τα επιβατικά τρένα έχουν σαφώς λιγότερο καύσιμο σε σχέση με τα τρένα που μεταφέρουν εμπόρευμα. Αυτό έχει ως αποτέλεσμα την άμεση κατάσβεση της πυρκαγιάς με την έγκαιρη επέμβαση των πυροσβεστών. Από τις στατιστικές μελέτες που έχουν πραγματοποιηθεί, οι πυρκαγιές που έχουν συμβεί σε σήραγγες μετρό ή σιδηροδρομικές συνήθως οφείλονται σε ηλεκτρομηχανολογικές αστοχίες και σε πολύ μικρότερο ποσοστό οφείλονται σε ανθρώπινο λάθος. Ένας ακόμα σημαντικός παράγοντας που επηρεάζει την πιθανότητα εκδήλωσης πυρκαγιάς είναι το μήκος της σήραγγας. Προφανώς το μεγαλύτερο μήκος σήραγγας δρα αρνητικά για μία πυρκαγιά, χωρίς αυτό να σημαίνει ότι δεν μπορούν να εκδηλωθούν πυρκαγιές σε μικρού μήκους σήραγγες όπως συνέβη στη σήραγγα του Femmine στην Ιταλία το 1996, η οποία έχει μήκος μόλις 148 m.

Μέχρι το 1989 είχαν καταγραφεί περίπου 100 περιπτώσεις πυρκαγιών σε σήραγγες εκ των οποίων οι 25 είχαν θύματα. Στον πίνακα 1.3 που ακολουθεί δίνονται οι πυρκαγιές σε σήραγγες είτε οδικές είτε σιδηροδρομικές από το 1990 έως το 2013, με χρονολογική σειρά από τις νεότερες προς τις παλαιότερες. Όπως φαίνεται από τα

ατυχήματα που καταγράφονται σε 26 χώρες, το φαινόμενο της πυρκαγιάς σε σήραγγα αποτελεί παγκόσμιο πρόβλημα. Παρατηρήθηκε επίσης ότι πυρκαγιές έχουν συμβεί σε σήραγγες ακόμα και κατά τη διάρκεια της κατασκευής.

Πίνακας 1.3: Πυρκαγιές σε σήραγγα κατά το χρονικό διάστημα 1990-2013 [1,8,16]

ΤΥΠΟΣ ΣΗΡΑΓΓΑΣ	ΟΝΟΜΑ	ΜΗΚΟΣ (km)	ΕΤΟΣ	ΧΩΡΑ	ΘΥΜΑΤΑ
Οδική	Madelena do Mar	1.5	2013	Πορτογαλία	-
Σιδηροδρομική	-	-	2013	Ρωσία	-
Οδική	Huai Khwang	-	2013	Ταϊλάνδη	-
Σιδηροδρομική	-	-	2013	Καναδάς	-
Οδική	Brattli	3.6	2013	Νορβηγία	-
Σιδηροδρομική	Oslo	-	2012	Νορβηγία	-
Οδική	Wallasey	2.4	2012	Αγγλία	-
Οδική	Channel	51	2012	Γαλλία/Αγγλία	-
Οδική	Fjord	7.2	2011	Νορβηγία	-
Οδική	WuxiLihu	10.95	2010	Κίνα	24
Οδική	Trojane	2.9	2010	Σλοβενία	-
Οδική	Gubrist	3.2	2009	Ελβετία	-
Οδική	Eiksund	7.7	2009	Νορβηγία	5
Οδική	Channel	51	2008	Γαλλία/Αγγλία	-
Οδική	San Martino	0.4	2007	Ιταλία	2
Οδική	Santa Clarita	0.165	2007	Καναδάς	3
Οδική	Caldecott	1.028	2007	Καναδάς	-
Οδική	Burnley	2.9	2007	Αυστραλία	3
Οδική	Viamala	0.7	2006	Ελβετία	9
Οδική	Frejus	12.9	2005	Γαλλία	2
Οδική	Frejus	12.9	2004	Γαλλία	-
Οδική (υπό κατασκευή)	Trojane	2.9	2004	Σλοβενία	-
Οδική	Kinkempois	0.6	2004	Βέλγιο	-
Οδική	Dullin	1.5	2004	Γαλλία	-
Οδική	Golovec	0.7	2003	Σλοβενία	-
Οδική	Floyfjell	3.1	2003	Νορβηγία	1
Οδική (υπό κατασκευή)	Guadarrama	30	2003	Ισπανία	-
Οδική	Locica	0.8	2003	Σλοβενία	-
Οδική	Mornay	2.6	2003	Γαλλία	-
Οδική	Cret d'eau	4	2003	Γαλλία	-
Σιδηροδρομική	Jungango	-	2003	Κορέα	189
Οδική	Horner	-	2002	Νέα Ζηλανδία	-
Οδική	Ted Williams	2.6	2002	Η.Π.Α	-
Οδική	A 86	-	2002	Γαλλία	-
Οδική	Tauern	6.4	2002	Αυστρία	-
Οδική	St Gotthard	16.9	2001	Ελβετία	11
Οδική	Gleinalm	8	2001	Αυστρία	-

Οδική	Howard Street	-	2001	Η.Π.Α	-
Οδική	Tauern	6.4	2001	Αυστρία	-
Σιδηροδρομική	-	-	-	Γερμανία	-
Οδική	Prapontin	-	2001	Ιταλία	-
Σιδηροδρομική	Dusseldorf	-	2001	Γερμανία	-
Σιδηροδρομική	Toronto	-	2000	Καναδάς	-
Οδική	Laerdal	24.5	2000	Νορβηγία	-
Οδοντωτός	Kitzsteinhorn	3.3	2000	Αυστρία	155
Οδική	Oslofjord	-	2000	Νορβηγία	-
Οδική	Saukopftunnel	-	2000	Γερμανία	-
Σιδηροδρομική	-	-	2000	Η.Π.Α	-
Οδική	Rotsethorn	1.2	2000	Νορβηγία	2
Οδική	Seljestad	1.3	2000	Νορβηγία	-
Σιδηροδρομική	Berlin	-	2000	Γερμανία	-
Οδική	Cross –harbour	-	2000	Κίνα	-
Σιδηροδρομική	Montreal	-	2000	Καναδάς	-
Οδική	Tauern	6.4	2000	Αυστρία	-
Οδική	Candid	0.252	1999	Γερμανία	-
Σιδηροδρομική	Amsterdam	-	1999	Ολλανδία	-
Σιδηροδρομική	-	-	1999	Η.Π.Α	-
Οδική	Tauern	6.4	1999	Αυστρία	4
Σιδηροδρομική	Salerno	9	1999	Ιταλία	4
Οδική	Mont- Blanc	11.6	1999	Ιταλία	39
Οδική	Leinebusch	-	1999	Γερμανία	-
Οδική	Oslofjord	-	1999	Νορβηγία	2
Οδική	Gueizhou	0.8	1998	Κίνα	80
Οδική	Gleinalm	8	1998	Αυστρία	-
Οδική	St.Gotthard	16.9	1997	Ελβετία	-
Σιδηροδρομική	Toronto	-	1997	Καναδάς	-
Σιδηροδρομική	Exilles	2.1	1997	Ιταλία	-
Οδική	Propontin	4.9	1997	Ιταλία	-
Οδική	Channel	51	1996	Γαλλία/Αγγλία	-
Οδική	Ekeberg	1.5	1996	Νορβηγία	-
Σιδηροδρομική	Washington	-	1996	Η.Π.Α	-
Οδική	Isola delle Femmine	0.148	1996	Ιταλία	5
Σιδηροδρομική	Baku	-	1996	Αζερμπαϊτζάν	220
Οδική	Pfander	6.7	1995	Αυστρία	3
Οδική	Hitra	5.6	1995	Νορβηγία	-
Οδική	Kingsway	2	1994	Αγγλία	-
Οδική	Great Belt	-	1994	Δανία	-
Οδική	St.Gotthard	16.9	1994	Ελβετία	-
Οδική	Castellar	0.57	1994	Γαλλία	-
Οδική	Huguenot	4	1994	Ν.Αφρική	1
Οδική	Hovden	1.3	1993	Νορβηγία	-
Οδική	Vardo	-	1993	Νορβηγία	-
Οδική	Serra a Ripoli	0.442	1993	Ιταλία	-
Σιδηροδρομική	New York	-	1992	Η.Π.Α	-

Οδική	Bonn	-	1991	Γερμανία	-
Σιδηροδρομική	-	-	1991	Κίνα	15
Σιδηροδρομική	Moscow	-	1991	Ρωσία	7
Σιδηροδρομική	Hirshengraben	1.3	1991	Ελβετία	-
Σιδηροδρομική	New York	-	1990	Η.Π.Α	2
Οδική	Roldal	4.7	1990	Νορβηγία	-
Οδική	Mont- Blanc	11.6	1990	Ιταλία	-

Αξιοσημείωτη είναι η περίπτωση πυρκαγιάς στη σήραγγα του Brattli της Νορβηγίας το 2013, από πυρκαγιά που ξέσπασε σε φορτηγό το οποίο μετέφερε καραμελωμένο κατσικίσιο τυρί, το οποίο λόγω του λίπους και της υψηλής θερμοκρασίας που επικρατούσε αναφλέχθηκε και προκάλεσε πυρκαγιά [17].

Από τις παραπάνω πυρκαγιές που αναφέρθηκαν, μόνο σε τέσσερις από αυτές ήταν εφικτό να εκτιμηθεί η ενέργεια και ο ρυθμός έκλυσης θερμότητας, οι τιμές των οποίων δίνονται στον πίνακα 1.4 [16,18]. Όπως φαίνεται η πυρκαγιά στη σήραγγα του Mont-Blanc είχε τη μεγαλύτερη ενέργεια (5000-7000 GJ) προκαλώντας τη μεγαλύτερη καταστροφή και θέτοντάς την εκτός λειτουργίας για 3 χρόνια.

Πίνακας 1.4: Πυρκαγιές σε σήραγγες με εκτιμώμενη ενέργεια και μέγιστο ρυθμό έκλυσης θερμότητας[16,18]

Σήραγγα	Τύπος εμπλεκόμενων οχημάτων	Εκτιμώμενη ενέργεια [GJ]	Μέγιστος ρυθμός έκλυσης θερμότητας [MW]	Συνέπειες στη σήραγγα	Μέγιστη Θερμοκρασία
Channel	10 οχήματα βαρέως τύπου	2200	370	Καταστροφή στην οροφή	1100°C
Mont- Blanc	10 οχήματα βαρέως τύπου, 9 αυτοκίνητα	5000-7000	380	Κλειστή για 3 χρόνια	1000°C
Tauern	16 οχήματα βαρέως τύπου, 24 αυτοκίνητα	4000-4500	300-400	Κλειστή για 3 μήνες	800°C
St.Gotthard	13 οχήματα βαρέως τύπου, 10 αυτοκίνητα	1400-2700	>100	Κλειστή για 2 μήνες	1000°C

1.4. Πυροπροστασία σηράγγων

Ο κύριος σκοπός των μέτρων πυροπροστασίας είναι σε περίπτωση πυρκαγιάς να δώσουν τη δυνατότητα στους χρήστες της σήραγγας να διαφύγουν με τον πιο ασφαλή τρόπο, ενώ παράλληλα να διευκολύνουν την πρόσβαση των σωστικών συνεργειών αποτρέποντας την κατάρρευση της σήραγγας. Πιο συγκεκριμένα στοχεύουν:

- Στον περιορισμό της εξάπλωσης της πυρκαγιάς, των προκαλούμενων υψηλών θερμοκρασιών
- Στον περιορισμό της φλόγας και του καπνού
- Στη μείωση των συνεπειών, αποτρέποντας την καταστροφή της επένδυσης

Τα μέτρα που μπορούν να ληφθούν διακρίνονται σε ενεργητικά και παθητικά. Στα ενεργητικά μέτρα περιλαμβάνονται συστήματα πυρανίχνευσης, καταιονητήρες νερού ή κατασβεστικού αφρού, εγκατάσταση μόνιμου πυροσβεστικού δικτύου, συστήματα αερισμού. Τα μέτρα αυτά στοχεύουν κυρίως στον περιορισμό της επέκτασης της φωτιάς και στην άμεση ενημέρωση των σωστικών συνεργείων. Παράλληλα στόχος των μέτρων αυτών είναι η απομάκρυνση του καπνού από τη σήραγγα με τέτοιο τρόπο που να διευκολύνει την διαφυγή των χρηστών. Όμως για τη μετρίαση των συνεπειών της πυρκαγιάς πρέπει να χρησιμοποιηθούν και μέτρα παθητικής πυροπροστασίας. Τα μέτρα παθητικής πυροπροστασίας προσφέρουν προστασία στην επένδυση της σήραγγας και η εφαρμογή τους μπορεί να μειώσει κατά πολύ τον απαιτούμενο χρόνο αποκατάστασης της σήραγγας σε περίπτωση πυρκαγιάς. Ο σύγχρονος σχεδιασμός των σηράγγων προβλέπει την γρήγορη εκκένωση σε περίπτωση πυρκαγιάς μέσω των στοών διαφυγής. Όμως, η κατάρρευση της επένδυσης μπορεί να αποβεί μοιραία για το πυροσβεστικό προσωπικό. Η παθητική πυροπροστασία προσφέρει πυρανθεκτικότητα στην επένδυση της σήραγγας και μπορεί έτσι να αποτρέψει πιθανούς τραυματισμούς και απώλειες ζωής.

Η παθητική πυροπροστασία δύναται να πραγματοποιηθεί με τρεις διαφορετικούς τρόπους: με την εκτόξευση πυράντοχων κονιαμάτων στην επένδυση της σήραγγας, με τη δημιουργία πυράντοχης ασπίδας από πυράντοχες πλάκες, και με την εφαρμογή προστατευτικών επιστρώσεων στον οπλισμό της επένδυσης. Εν τούτοις, παρά την εκτεταμένη έρευνα, εξακολουθούν να υπάρχουν τεχνικά προβλήματα σχετικά με τον τρόπο τοποθέτησής τους, καθώς έχουν αναφερθεί προβλήματα συνάφειας της πυροπροστασίας με την επένδυση της σήραγγας. Εκτός αυτού, δεν υπάρχουν διαθέσιμες λύσεις μικρού κόστους. Ως εκ τούτου, παρά τη σημαντική τους προσφορά, η εφαρμογή τους δεν είναι καθολική

1.5. Ανακεφαλαίωση

1.5.1. Σύνοψη του προβλήματος

Όπως φάνηκε από τα παραπάνω, μία πυρκαγιά σε σήραγγα αποτελεί ένα από τα σοβαρότερα ατυχήματα που μπορούν να συμβούν με βάση τις συνέπειες της. Οι ανθρώπινες απώλειες είναι δεκάδες και κάποιες φορές και εκατοντάδες, το κοινωνικό κόστος είναι τεράστιο ενώ οι οικονομικές απώλειες αγγίζουν τις εκατοντάδες εκατομμύρια ευρώ υπολογίζοντας τόσο το κόστος για την επισκευή όσο και την απώλεια εισοδήματος από την διακοπή κυκλοφορίας μέσα στη σήραγγα. Σε όλα τα παραπάνω προστίθεται και η ανασφάλεια που δημιουργείται στους χρήστες των σηράγγων.

Συνεπώς η προστασία των μέτρων στήριξης σηράγγων έναντι πυρκαγιάς είναι απαραίτητη. Τα μέτρα στήριξης σηράγγων μπορούν να ανθίστανται σε θερμοκρασίες αρκετά χαμηλότερες σε σχέση με εκείνες που αναπτύσσονται κατά τη διάρκεια της πυρκαγιάς, με αποτέλεσμα την κατάρρευση τους. Παράλληλα σε θερμοκρασίες άνω των 300°C τα μέτρα στήριξης σηράγγων χάνουν σημαντικό μέρος των μηχανικών ιδιοτήτων τους. Σε αυτό το πλαίσιο έχουν αναπτυχθεί ενεργητικές και παθητικές μέθοδοι πυροπροστασίας με σκοπό την προστασία της κατασκευής και την ασφάλεια των χρηστών. Οι ενεργητικές μέθοδοι εστιάζονται στην μη εξάπλωση της πυρκαγιάς ενώ οι παθητικές στοχεύουν στη διατήρηση της ακεραιότητας της κατασκευής. Οι μέθοδοι παθητικής πυροπροστασίας έχουν τεχνικά προβλήματα εφαρμογής και υψηλό κόστος.

1.5.2. Αντικείμενο της διατριβής

Στόχος της συγκεκριμένης διατριβής είναι η ανάπτυξη υλικών πυροπροστασίας που να μπορούν να ανθίστανται σε υψηλές θερμοκρασίες, να έχουν ικανοποιητικές μηχανικές και φυσικές ιδιότητες και να παραμένουν στην επένδυση της σήραγγας μετά από ένα περιστατικό πυρκαγιάς. Πιο συγκεκριμένα ένα υλικό πυροπροστασίας πρέπει να εμποδίζει ή να καθυστερεί τη μεταφορά της θερμότητας και τη διάδοση των αερίων και της φλόγας. Η μεταφορά της θερμότητας σχετίζεται με τη θερμική αγωγιμότητα και ενδοθερμικότητα των υλικών. Η εξάπλωση της φωτιάς, των αερίων και της φλόγας σχετίζεται με την μη αναφλεξιμότητα και δομική ακεραιότητα των υλικών που τους επιτρέπουν να δρουν ως ένα αποτελεσματικό

φράγμα. Ο όρος "δομική ακεραιότητα" αναφέρεται σε ένα υλικό που κατά την έκθεση του σε φωτιά: α) δεν τήκεται, β) δεν ρωγματώνεται έντονα και γ) διατηρεί το μεγαλύτερο μέρος των μηχανικών ιδιοτήτων του. Για την ανάπτυξη των υλικών αυτών επιλέχθηκε η τεχνολογία του γεωπολυμερισμού. Τα γεωπολυμερή είναι αργιλοπυριτικά υλικά με δομή που αποτελείται κυρίως από εναλλασσόμενα τετράεδρα AlO_4 και SiO_4 . Τα γεωπολυμερή, εκτός από τις λοιπες χρήσιμες ιδιότητες, έχουν ανθεκτικότητα στις υψηλές θερμοκρασίες. Επίσης λόγω της δομής τους δεν αποφλοιώνονται κατά την έκθεση τους σε υψηλές θερμοκρασίες, αντίθετα μάλιστα δημιουργούν ένα εμπόδιο τόσο στη διάδοση της φλόγας και του καπνού όσο και στη μεταφορά της θερμότητας. Είναι άκαυστα λόγω του ανόργανου χαρακτήρα τους με συνήθως χαμηλό συντελεστή θερμικής αγωγιμότητας.

Ένα από τα βασικά χαρακτηριστικά του σχεδιασμού των γεωπολυμερών που επηρεάζουν την επίδοση τους σε πυρκαγιά είναι η χημική σύνθεση τους, που καθορίζει το είδος των ορυκτολογικών φάσεων που σχηματίζονται κατά την ανακρυστάλλωση των άμορφων ή ημι-κρυσταλλικών γεωπολυμερών κατά τη διάρκεια της έκθεσής τους σε υψηλές θερμοκρασίες. Αυτό το χαρακτηριστικό μπορεί να προβλεφθεί θεωρητικά με τη χρήση τριγωνικών διαγραμμάτων φάσεων και θερμοδυναμικών υπολογισμών ισορροπίας φάσεων.

Αναπτύχθηκαν τρία υλικά πυροπροστασίας, το Na-γεωπολυμερές, το K-γεωπολυμερές και το K-MK γεωπολυμερές η εφαρμογή των οποίων μπορεί να πραγματοποιηθεί, ύστερα από μελέτη, είτε με την εκτόξευση τους είτε με την μορφή πλακών πυροπροστασίας. Οι πρώτες ύλες που χρησιμοποιήθηκαν για την κατασκευή των γεωπολυμερών υλικών πυροπροστασίας είναι η σκωρία των ηλεκτροκαμίνων, η οποία αποτελεί ένα βιομηχανικό απόβλητο και ο μετακαολίνης ο οποίος είναι ένα βιομηχανικό προϊόν που χρησιμοποιείται τόσο στον κατασκευαστικό τομέα όσο και στη βιομηχανία της πορσελάνης. Ο γεωπολυμερισμός αυτών των πρώτων υλών έχει αναπτυχθεί αρκετά στο παρελθόν για την παραγωγή δομικών υλικών. Στην παρούσα έρευνα πραγματοποιείται η πρώτη προσπάθεια διεθνώς για την ανάπτυξη γεωπολυμερών ως υλικών πυροπροστασίας σε σήραγγες, με ανθεκτικότητα σε θερμοκρασίες μεγαλύτερες των $1000^{\circ}C$.

Η πειραματική ερευνητική διαδικασία για την ανάπτυξη των υλικών πυροπροστασίας αποτελείται από έντεκα πειραματικές σειρές. Στις πρώτες

πειραματικές σειρές πραγματοποιείται ο σχεδιασμός του Na-γεωπολυμερούς και η μέτρηση των μηχανικών, φυσικών και θερμικών ιδιοτήτων του. Η αντίστοιχη διαδικασία πραγματοποιείται για τα άλλα δύο υλικά πυροπροστασίας. Οι ιδιότητες των υλικών αλλά και η συμπεριφορά τους στις υψηλές θερμοκρασίες συγκρίνονται με τις αντίστοιχες ιδιότητες των εμπορικών υλικών πυροπροστασίας, ενώ παράλληλα επιχειρείται η αρχική εκτίμηση του κόστους παραγωγής τους.

Κεφάλαιο 2^ο

2. Μελέτη της κατασκευής σε πυρκαγιά

2.1. Θερμικά φορτία

Η πυρκαγιά είναι αντίδραση καύσης με ταυτόχρονη έκλυση φωτός και θερμότητας. Μια τυπική πυρκαγιά αποτελείται από τρεις φάσεις: τη φάση της επώασης, τη φάση της πλήρους ανάπτυξης και τη φάση της απόσβεσης [19]. Η απόκριση του δομήματος της σήραγγας σε μια πυρκαγιά εξαρτάται από το είδος της πυρκαγιάς. Τα βασικά χαρακτηριστικά μιας πυρκαγιάς σε σήραγγα είναι [20]:

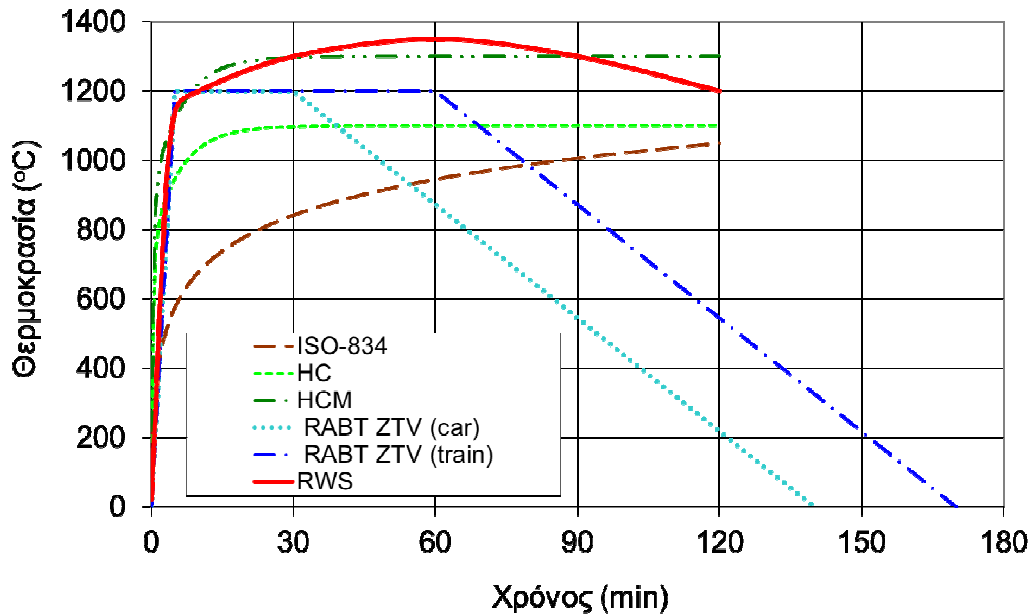
- Ο ρυθμός ροής θερμότητας, ο οποίος επηρεάζει την ανάπτυξη της θερμοκρασίας, και της πίεσης των πόρων μέσα στο σκυρόδεμα
- Ο ρυθμός έκλυσης θερμότητας (HRR)
- Η μέγιστη τιμή της θερμοκρασίας
- Η διάρκεια της πυρκαγιάς
- Ο τρόπος απόσβεσης

Τα τελευταία χρόνια μια μεγάλη έρευνα έχει λάβει χώρα σε διεθνές επίπεδο για να διαπιστωθεί το είδος της πυρκαγιάς που θα μπορούσε να συμβεί σε μια σήραγγα και γενικότερα σε υπόγειους χώρους. Η έρευνα έλαβε χώρα σε πραγματικές συνθήκες πυρκαγιάς σε εγκαταλελειμμένες σήραγγες αλλά και σε εργαστηριακή κλίμακα. Βάση των δεδομένων που ελήφθησαν από τα πειράματα αναπτύχθηκε μια σειρά από καμπύλες χρόνου / θερμοκρασίας οι οποίες προστέθηκαν στις ήδη υπάρχουσες και χρησιμοποιούνται πλέον για την εκτίμηση και αξιολόγηση διαφόρων υλικών παθητικής πυροπροστασίας. Στο διάγραμμα της εικόνας 2.1 δίνονται οι πρότυπες θερμοκρασιακές καμπύλες πυρκαγιάς.

Διακρίνονται οι εξής έξι πρότυπες καμπύλες [5, 21, 22, 23] ανάπτυξης της θερμοκρασίας T σε $^{\circ}\text{C}$, με το χρόνο t σε min:

1) καμπύλη ISO (ISO-834) Η καμπύλη αυτή βασίζεται στην ταχύτητα καύσης των υλικών που συναντώνται σε κατοικές και εμπορικά κτίρια (πυρκαγιά κυτταρινικής φύσης) και καθορίζει μια μέθοδο δοκιμής για τον προσδιορισμό της αντοχής στη φωτιά των διαφόρων στοιχείων της κατασκευής. Η εξέλιξη της θερμοκρασίας της καμπύλης περιγράφεται από την ακόλουθη εξίσωση:

$$T = 345 \cdot \log(8 \cdot t + 1) + 20 \quad (1)$$



Εικόνα 2.1: Πρότυπες θερμοκρασιακές καμπύλες πυρκαγιάς

Η θερμοκρασία μετά από 30min φτάνει τους 842°C. Η πυρκαγιά διαρκεί δύο ώρες και η θερμοκρασία φτάνει στους 1049°C.

2) Καμπύλη υδρογονανθράκων (HC). Παρά το γεγονός ότι η προηγούμενη καμπύλη ISO-834 χρησιμοποιήθηκε για πολλά χρόνια, έγινε σύντομα σαφές ότι ο ρυθμός της καύσης για ορισμένα υλικά όπως βενζίνη, χημικά κλπ., ήταν πολύ μεγαλύτερος από το ρυθμό με τον οποίο, για παράδειγμα, καίγεται ο ξυλότυπος μιας οικοδομής. Ως εκ τούτου, προέκυψε η ανάγκη για μία εναλλακτική καμπύλη με σκοπό τη διεξαγωγή δοκιμών σε κατασκευές και υλικά που χρησιμοποιούνται στη βιομηχανία πετροχημικών. Έτσι η καμπύλη υδρογονανθράκων αναπτύχθηκε για να λαμβάνει υπόψη την καύση και άλλων υλικών (πετρέλαιο, άλλα χημικά υλικά) που χρησιμοποιούνται στην πετρελαϊκή βιομηχανία και δεν συναντώνται σε συνήθη οικοδομικά έργα. Η καμπύλη υδρογονανθράκων έχει εφαρμογή σε μικρές πυρκαγιές πετρελαίου όπως για παράδειγμα, σε δεξαμενές καυσίμων αυτοκινήτων. Η θερμοκρασία στην καμπύλη αυτή φτάνει στους 1100°C από τα πρώτα 15min και διατηρείται στην συγκεκριμένη θερμοκρασία για τρεις ώρες.

Η εξέλιξη της θερμοκρασίας (σε °C) της καμπύλης υδρογονανθράκων (HC) περιγράφεται από την ακόλουθη εξίσωση:

$$T = 20 + 1080 \cdot (1 - 0.325 \cdot e^{-0.167t} - 0.675 \cdot e^{-2.5t}) \quad (2)$$

3) Τροποποιημένη καμπύλη υδρογονανθράκων (HCM). Η συγκεκριμένη καμπύλη διαμορφώθηκε κατόπιν αιτήσεως του γαλλικού υπουργείου συγκοινωνιών και ονομάζεται «Τροποποιημένη καμπύλη υδρογονανθράκων» (HCM). Προέρχεται από την προηγούμενη καμπύλη υδρογονανθράκων με μία διαφοροποίηση στη μέγιστη θερμοκρασία. Η μέγιστη θερμοκρασία της καμπύλης HCM είναι 1300°C αντί των 1100°C, της τυπικής καμπύλης HC.

Ωστόσο, η αύξηση της θερμοκρασίας κατά τα πρώτα λεπτά της καμπύλης HCM είναι τόσο απότομη όσο σε όλες τις καμπύλες υδρογονανθράκων (RWS, HCM, HC), πιθανώς προκαλώντας ένα θερμοκρασιακό σοκ στο σκυρόδεμα με αποτέλεσμα την αποφλοιώση του .

Η εξέλιξη της θερμοκρασίας στην τροποποιημένη καμπύλη υδρογονανθράκων (HCM) περιγράφεται από την ακόλουθη εξίσωση:

$$T = 20 + 1280 \cdot (1 - 0.325 \cdot e^{-0.167t} - 0.675 \cdot e^{-2.5t}) \quad (3)$$

4) Καμπύλες RABT (Richtlinien für die Ausstattung und den Betrieb von Straßentunneln) ZTV: Οι συγκεκριμένες καμπύλες αναπτύχθηκαν στη Γερμανία ως αποτέλεσμα μιας σειράς πειραμάτων που πραγματοποιήθηκαν στο πλαίσιο των ευρωπαϊκών προγραμμάτων “EUREKA”, “SOLIT” και “UPTUN”. Στις καμπύλες αυτές η αύξηση της θερμοκρασίας μέχρι τους 1200°C πραγματοποιείται μέσα σε πέντε λεπτά. Η θερμοκρασία παραμένει σταθερή για 30 min στην περίπτωση πυρκαγιάς σε αυτοκίνητο (RABT ZTV car) και για 60min για την περίπτωση πυρκαγιάς σε τρένο (RABT ZTV train) και στη συνέχεια αποσβένεται. Η φάση της απόσβεσης και για τις δύο περιπτώσεις διαρκεί 110 min. Η ανάπτυξη της θερμοκρασίας στις καμπύλες RABT ακολουθεί τις συντεταγμένες του πίνακα 2.1.

5) Καμπύλη RWS (Πίνακας 2.2): Η καμπύλη αυτή αναπτύχθηκε από το υπουργείο συγκοινωνιών της Ολλανδίας και πρόκειται για τη δυσμενέστερη περίπτωση από όλες τις καμπύλες. Βασίζεται στο σενάριο ότι πραγματοποιείται πυρκαγιά σε ένα φορτηγό με 50 m³ πετρέλαιο, ή οποιοδήποτε άλλο καύσιμο, και η ισχύς είναι της τάξης των 300MW ενώ η διάρκεια της είναι 120min. Η μέγιστη θερμοκρασία στην καμπύλη αυτή είναι 1350°C.

Πίνακας 2.1: Συντεταγμένες καμπύλης RABT

RABT – ZTV (τρένο)	
Χρόνος (minutes)	Θερμοκρασία (°C)
0	15
5	1200
60	1200
170	15
RABT – ZTV (αυτοκίνητο)	
Χρόνος (minutes)	Θερμοκρασία (°C)
0	15
5	1200
30	1200
140	15

Η διαφορά της καμπύλης αυτής από εκείνη των υδρογοναναθράκων είναι ότι πρόκειται για πυρκαγιά σε κλειστό χώρο όπως σε σήραγγες κάτι το οποίο δεν ισχύει για τις άλλες καμπύλες[24]. Όμως οι θερμοκρασίες που εκτιμήθηκαν από πραγματικά γεγονότα πυρκαγιάς σε σήραγγα ήταν σαφώς μικρότερες από τις τιμές της καμπύλης RWS, για παράδειγμα στη σήραγγα της Μάγχης η μέγιστη θερμοκρασία που μετρήθηκε ήταν 1100°C, στη σήραγγα του Great Belt η μέγιστη θερμοκρασία ήταν 800°C, στη σήραγγα του Mont-Blanc και Tauern η μέγιστη θερμοκρασία μετρήθηκε ίση με 1000°C.

Πίνακας 2.2: Συντεταγμένες καμπύλης RWS

RWS, RijksWaterStaat	
Χρόνος (minutes)	Θερμοκρασία (°C)
0	20
3	890
5	1140
10	1200
30	1300
60	1350
90	1300
120	1200

Αποτελεί την πιο απαιτητική καμπύλη θερμικών φορτίων σχεδιασμού, που όμως προσομοιώνει καλύτερα την περίπτωση πυρκαγιάς σε σήραγγα. Η απότομη αύξηση της θερμοκρασίας στα πρώτα λεπτά της πυρκαγιάς, που προβλέπεται από την καμπύλη οδηγεί σε καταστροφή της επένδυσης της σήραγγας αν δεν ληφθούν συγκεκριμένα μέτρα προστασίας [6].

2.2. Κανονισμοί για την πυροπροστασία σιηράγγων

Η Ε.Ε αναγνωρίζοντας τις τραγικές συνέπειες από τις πυρκαγιές στις σιηραγγες εξέδωσε το 2004 την οδηγία 2004/54/EK σχετικά με τις ελάχιστες απαιτήσεις ασφαλείας στις ευρωπαϊκές οδικές σιηραγγες. Για την προστασία των ανθρώπων και της σιηραγγας από πυρκαγιά προβλέπονται, μεταξύ άλλων, υποχρεωτικές έξοδοι κινδύνου, σχεδιασμός του συστήματος αερισμού για τον έλεγχο της θερμοκρασίας και του καπνού, και επαρκής αντοχή των κατασκευών της σιηραγγας στη φωτιά [25]. Η Ελλάδα ανταποκρίθηκε στην ανωτέρω οδηγία με το Π.Δ 230/2007, που δημοσιεύθηκε στο ΦΕΚ 264Α/2007[26]. Η συγκεκριμένη οδηγία δεν αναφέρεται καθόλου σε θερμοκρασιακές απαιτήσεις σχετικά με τη δομοστατική επάρκεια της μόνιμης επένδυσης. Αναφέρεται κατά κύριο λόγο στην ύπαρξη κατάλληλου αερισμού, συστημάτων ανίχνευσης καπνού και πυρκαγιάς, στην ύπαρξη πυροσβεστήρων αλλά και στην αντοχή των ηλεκτρονικών και μηχανολογικών εξοπλισμών έναντι της πυρκαγιάς [6].

Παράλληλα ο εθνικός οργανισμός προστασίας από την πυρκαγιά των Η.Π.Α.-NFPA (National Fire Protection Association) βασιζόμενος στα θερμικά φορτία έχει δημοσιεύσει από το 2011 πρότυπα σχετικά με τις απαιτήσεις για την προστασία των δομικών στοιχείων των οδικών σιηράγγων [10]. Πιο αναλυτικά το συγκεκριμένο πρότυπο αναφέρει στην παράγραφο 7.3 ότι ανεξάρτητα από το μήκος της σιηραγγας, τα μέτρα παθητικής πυροπροστασίας πρέπει να περιλαμβάνονται στο σχεδιασμό της για την προστασία των δομικών στοιχείων αυτής, προκειμένου να:

- (1) Ελαχιστοποιηθούν οι καταστροφές του δομήματος και η κατάρρευση της σιηραγγας
- (2) Ελαχιστοποιηθούν οι οικονομικές απώλειες λόγω του κλεισίματος της σιηραγγας.

Επίσης σύμφωνα με τον N.F.P.A το δόμημα πρέπει να είναι ικανό να αντέξει στην Rijkswaterstaat (RWS) καμπύλη θερμοκρασίας-χρόνου ή όποια άλλη αναγνωρισμένη πρότυπη καμπύλη θερμοκρασίας – χρόνου. Κατά τη διάρκεια των 120 λεπτών έκθεσης στην πυρκαγιά, πρέπει να πληρούνται τα ακόλουθα κριτήρια αστοχίας [10]:

(1) Σε σήραγγες από προκατασκευασμένα στοιχεία σκυροδέματος θα πρέπει να αποφευχθεί η εκρηκτική αποφλοίωση (explosive spalling).

(2) Σε σήραγγες με χαλύβδινο οπλισμό η θερμοκρασία στην επένδυση δεν πρέπει να υπερβαίνει τους 300°C (572°F).

Για τα υλικά πυροπροστασίας το πρότυπο προβλέπει :

(1) Σε σήραγγες με επένδυση από έγχυτο σκυρόδεμα πρέπει:

(α) Η θερμοκρασία στη διεπιφάνεια των υλικών να μην υπερβαίνει τους 380°C (716°F).

(β) Η θερμοκρασία του χάλυβα οπλισμού εντός του σκυροδέματος, υποθέτοντας μια ελάχιστη κάλυψη 25 mm (1 in), να μην υπερβαίνει τους 250°C (482°F).

(2) Το υλικό να είναι άκαυστο σύμφωνα με το πρότυπο ASTM E136 [27]

(3) Το υλικό να έχει ελάχιστη θερμοκρασία τήξης τους 1350°C (2462°F).

Στο πλαίσιο αυτό η Διοικητική Αρχή Σηράγγων (Δ.Α.Σ) πραγματοποίησε μία ανάλυση επικινδυνότητας οδικών σηράγγων χωρίς την εμπλοκή οχημάτων που μεταφέρουν επικίνδυνα εμπορεύματα [28]. Η ανάλυση αυτή αναφέρεται και στις απαιτήσεις για την δομοστατική επάρκεια της μόνιμης επένδυσης σε περίπτωση πυρκαγιάς διάρκειας δύο ωρών. Σύμφωνα με την παραπάνω μελέτη για την εξασφάλιση της δομοστατικής επάρκειας ισχύουν τα εξής:

A) Σε περιπτώσεις σηράγγων με επί τόπου έγχυτη από σκυρόδεμα επένδυση η θερμοκρασία στην επιφάνεια του σκυροδέματος δεν πρέπει να υπερβαίνει τους 380°C ενώ η θερμοκρασία στον οπλισμό δεν πρέπει να υπερβαίνει τους 250°C (με επικάλυψη 25 mm).

B) Σε σήραγγες με επένδυση από προκατασκευασμένα στοιχεία σκυροδέματος θα πρέπει να αποκλείεται η αποφλοίωση (spalling).

Σύμφωνα, εξάλλου, με την ΙΤΑ (2004) ο δομικός σχεδιασμός σηράγγων ανθεκτικών σε φωτιά κρίνεται απαραίτητος. Στόχοι της πυρανθεκτικότητας των σηράγγων είναι να επιτραπεί η δυνατότητα εκκένωσης της σήραγγας από τους

χρήστες και η εξασφάλιση ασφαλών συνθηκών για τις ενέργειες διάσωσης. Παράλληλα η ΙΤΑ έχει προτείνει οδηγίες για τα κριτήρια σχεδιασμού των σήραγγων ανάλογα με το είδος των οχημάτων που κινούνται εντός αυτής αλλά και το είδος της σήραγγας, όπως φαίνεται και στον πίνακα 2.3 [29].

Πίνακας 2.3: Απαιτήσεις σύμφωνα με την ΙΤΑ [29]

Τύπος Οχήματος	Σήραγγα κάτω από μεγάλη κατασκευή	Σήραγγα σε ασταθές έδαφος	Σήραγγα σε σταθερό έδαφος	Σήραγγα Cut & Cover
Αυτοκίνητα/Βαν	ISO-834 60 min	ISO-834 60 min	1	1
Φορτηγά/Βυτιοφόρα	RWS/HC 120 min	RWS/HC 120min	2	2

¹ Η ασφάλεια δεν αποτελεί κριτήριο και συνεπώς δεν απαιτείται ανθεκτικότητα στην πυρκαγιά. Παρόλα αυτά υπάρχουν οι παρακάτω απαιτήσεις :

- ISO-834 για 60 min στις περισσότερες περιπτώσεις
- Καμία προστασία αν το σύστημα πυροπροστασίας είναι τόσο ακριβό σχετικά και με το κόστος αλλά και την ενόχληση από τις εργασίες αποκατάστασης μετά από μία πυρκαγιά.

² Η ασφάλεια δεν αποτελεί κριτήριο και συνεπώς δεν απαιτείται ανθεκτικότητα στην πυρκαγιά. Παρόλα αυτά υπάρχουν οι παρακάτω απαιτήσεις :

- RWS/HC για 120 min αν απαιτείται πυροπροστασία λόγω κάποιας ιδιότητας (π.χ σήραγγα κάτω από κτίριο).
- ISO για 120 min στις περισσότερες περιπτώσεις
- Καμία προστασία αν το σύστημα πυροπροστασίας είναι τόσο ακριβό σε σχέση με το κόστος κατασκευής

2.3. Τα υλικά της επένδυσης της σήραγγας υπό υψηλές θερμοκρασίες

2.3.1. Το σκυρόδεμα

Η επένδυση της σήραγγας αποτελείται από το σκυρόδεμα και το χαλύβδινο οπλισμό. Το σκυρόδεμα θεωρείται το πιο διαδεδομένο, οικονομικότερο και ασφαλέστερο δομικό υλικό και για το λόγο αυτό ο 20^{ος} αιώνας έχει χαρακτηριστεί ως ο αιώνας του σκυροδέματος. Η χρήση του σκυροδέματος συναντάται στις αρχές του 20^{ου} αιώνα με εντελώς διαφορετικές ιδιότητες σε σχέση με σήμερα. Η εξέλιξη που υπήρχε στην ανάπτυξη υπερρευστοποιητών έφερε γρήγορα τη δημιουργία σκυροδέματος με αυξημένη θλιπτική αντοχή. Στη δεκαετία του 1970 θεωρείτο υψηλή μια θλιπτική αντοχή της τάξης των 25-30 MPa ενώ σήμερα αναφέρονται αντοχές μέχρι 120 MPa.

Παράλληλα οι απαιτήσεις για αυξημένη διάρκεια ζωής των κατασκευών από οπλισμένο σκυρόδεμα οδήγησε στο σχεδιασμό σκυροδεμάτων υψηλής επιτελεστικότητας (High Performance Concrete - HPC). Αυτό είναι σύνηθες σκυρόδεμα παρασκευασμένο με ποζολανικά πρόσθετα όπως πυριτική παιπάλη κ.α, και χαμηλό λόγο νερού προς υδραυλικά υλικά το οποίο χρησιμοποιείται ευρέως διότι παρέχει υψηλή αντοχή και ανθεκτικότητα συγκριτικά με τα συνήθη σκυροδέματα [30,31]. Όμως, παρά την υψηλή αντοχή, ανθεκτικότητα και ακαυστότητά του, το

σκυρόδεμα δεν είναι και δεν πρέπει να εκλαμβάνεται ως πυράντοχο υλικό αφού, α) οι μηχανικές ιδιότητες του υποβαθμίζονται με την αύξηση της θερμοκρασίας [32], β) δημιουργείται εκρηκτική αποφλοΐωση που έχει αποτέλεσμα την απώλεια κομματιών σκυροδέματος και την απόλυτη έκθεση του οπλισμού στην πυρκαγιά(Εικόνα2.2). Από την άλλη πλευρά το σκυρόδεμα από άποψη συμπεριφοράς σε πυρκαγιά είναι το καλύτερο από τα συνήθη δομικά υλικά για τους παρακάτω λόγους: α) Τα δομικά στοιχεία τα οποία κατασκευάζονται από σκυρόδεμα είναι γενικά πολύ μεγαλύτερης μάζας από τα αντίστοιχα χαλύβδινα, και έτσι καθυστερεί η αύξηση της θερμοκρασίας στο εσωτερικό του στοιχείου, β) Το σκυρόδεμα ακόμα και σε ξηρό περιβάλλον περιέχει νερό και λόγω αυτού ανθίσταται σε σχετικά υψηλότερες θερμοκρασίες σε σχέση με τα άλλα δομικά υλικά, γ) Είναι άκαυστο συγκρινόμενο με το δομικό ξύλο [21].

Το σκυρόδεμα είναι ένα δομικό υλικό το οποίο παράγεται με την ανάμιξη τσιμέντου, άμμου, νερού και αδρανών υλικών. Τα προϊόντα της ενυδάτωσης του τσιμέντου θεωρούνται γενικώς χημικά σταθερά σε θερμοκρασίες μεταξύ 20°C και 80 °C. Το τσιμέντο χάνει το προσροφημένο νερό μεταξύ 60°C και 85°C και το ελεύθερο νερό του μεσοστρώματος των υδροξυλίων μεταξύ 80°C και 100°C. Στην περιοχή μεταξύ 100°C και 200°C το τσιμέντο αρχίζει να χάνει τη σταθερότητά του, αφού η εξατμιζόμενη υγρασία αρχίζει να συμβάλλει πλέον στη μείωση των δυνάμεων συνοχής μεταξύ των υδροξυλίων (OH^-) που δημιουργούν τη μηχανική αντοχή του υλικού και τελικά την μείωση της αντοχής του. Παράλληλα επηρεάζονται οι χημικοί δεσμοί μεταξύ των υδροξυλίων, το μέγεθος και η κατανομή των πόρων. Σε θερμοκρασίες άνω των 300°C ξεκινά η διάσπαση του $\text{Ca}(\text{OH})_2$ σε CaO και H_2O . Η διάσπαση αυτή δεν είναι κρίσιμη με την έννοια της απώλειας αντοχής, μπορεί όμως να οδηγήσει σε σοβαρές ζημιές και αποφλοΐωση του σκυροδέματος. Στη θερμοκρασιακή περιοχή των 500 °C αρχίζει σταδιακά η αποσύνθεση των ενώσεων ένυδρου πυριτικού ασβεστίου (CSH) και η καταστροφή της γέλης του τσιμεντολιθώματος. Η αποσύνθεση των υδροξυλίων συνεχίζεται με εντονότερους ρυθμούς στο θερμοκρασιακό εύρος 600 – 700°C και ολοκληρώνεται στους 800°C. Η τήξη του τσιμέντου επέρχεται σε θερμοκρασίες άνω των 900°C. Στον Πίνακα 2.4 συνοψίζεται η συμπεριφορά του σκυροδέματος σε υψηλές θερμοκρασίες.

Εκτός από το τσιμέντο, στο σκυρόδεμα συναντούνται και τα αδρανή τα οποία καταλαμβάνουν συνήθως από 65 έως 75% του όγκου του σκυροδέματος. Αυτό έχει

ως αποτέλεσμα η συμπεριφορά του σκυροδέματος στις υψηλές θερμοκρασίες να επηρεάζεται από τον τύπο των αδρανών. Τα συνήθη χρησιμοποιούμενα αδρανή υλικά εμφανίζουν σταθερότητα σε θερμοκρασίες μέχρι τους 300-350°C. Τα αδρανή μπορούν να υποστούν κρυσταλλικούς μετασχηματισμούς που οδηγούν σε σημαντική αύξηση του όγκου τους, όπως η περίπτωση των πυριτικών αδρανών στα οποία πραγματοποιείται η μετατροπή του α-χαλαζία (τριγωνικό) σε β-χαλαζία (εξαγωνικό) μεταξύ των 500 και 650°C και συνοδεύεται με αύξηση του όγκου περίπου 5.7%. Από την άλλη πλευρά τα ασβεστολιθικά αδρανή διασπώνται σε θερμοκρασίες άνω των 800°C σύμφωνα με την παρακάτω αντίδραση (5) :



Το φαινόμενο είναι γνωστό και ως ασβεστοποίηση των αδρανών. Αυτή προκαλεί με τη σειρά της διαστολή, ρωγμές και θραύση των ασβεστολιθικών αδρανών, ενώ το αέριο CO₂ διαφεύγει στο περιβάλλον[30].

Οι πρώτες έρευνες σχετικά με τη συμπεριφορά του σκυροδέματος σε υψηλές θερμοκρασίες χρονολογούνται από τη δεκαετία του 1970. Στις μελέτες αυτές φαίνεται ότι το σκυρόδεμα χάνει το μεγαλύτερο μέρος της αντοχής του στις υψηλές θερμοκρασίες άνω των 600° C ενώ παραμένει ασφαλές σε θερμοκρασίες μέχρι 250 - 300°C. Οι λόγοι που οδηγούν στην απώλεια της αντοχής του σκυροδέματος είναι οι φυσικοχημικές αλλαγές που λαμβάνουν χώρα στο τσιμέντο και στα αδρανή με την άνοδο της θερμοκρασίας. Επίσης παρατηρήθηκε ότι το σκυρόδεμα δεν μπορεί να παραλάβει φορτίο όταν θερμανθεί πάνω από τους 600°C, ενώ παράλληλα λόγω της χαμηλής θερμικής αγωγιμότητας του, η θερμότητα δεν μεταφέρεται εύκολα στο εσωτερικό του. Επομένως αν το σκυρόδεμα δεν αποφλοιωθεί, θα συνεχίσει να παρέχει καλή θερμομόνωση [21,30]. Επίσης η έκλυση υψηλών ποσοτήτων θερμότητας από μια πυρκαγιά επηρεάζει τα μηχανικά χαρακτηριστικά της κατασκευής, όπως επίσης και τη συνάφεια σκυροδέματος οπλισμού. Οι παράμετροι που έχουν γενικότερα αναλυθεί για το σκυρόδεμα και το χάλυβα είναι αποτελέσματα πειραματικών διεργασιών οι οποίες διεξήχθησαν είτε κατά τη διάρκεια της έκθεσης των δοκιμίων σε υψηλές θερμοκρασίες είτε μετά την απόσβεση. Η διαφοροποίηση αυτή συμβαίνει γιατί παρατηρείται μερική ανάκτηση των μηχανικών ιδιοτήτων των υλικών, οι οποίες είχαν μειωθεί κατά τη διάρκεια της φωτιάς. Το σκυρόδεμα δεν ανακάθ όμως σημαντικό βαθμό των μηχανικών ιδιοτήτων σε αντίθεση με το χάλυβα.



Εικόνα 2.2: Εικόνες καταστροφής της επένδυσης της σήραγγας

2.3.2. Αποφλοίωση του σκυροδέματος

Το βασικό πρόβλημα του σκυροδέματος σε σχέση με την αύξηση της θερμοκρασίας είναι η εκρηκτική αποφλοίωση του. Η εκρηκτική αποφλοίωση συμβαίνει όταν το σκυρόδεμα εκτίθεται σε υψηλές και απότομα αυξανόμενες θερμοκρασίες προκαλώντας τη βίαιη ή μη αποκοπή στρώματος ή κομματιών σκυροδέματος από την επιφάνεια μιας κατασκευής, μείωση της θλιπτικής αντοχής με αποτέλεσμα τη μείωση της φέρουσας ικανότητας του [32,34,35,36]. Παρά το γεγονός ότι έχει παρατηρηθεί αποφλοίωση και σε κτιριακές κατασκευές, τα παραδείγματα από πυρκαγιές σε σήραγγες ανέδειξαν πιο έντονα το πρόβλημα της εκρηκτικής αποφλοίωσης. Η επίλυση της εκρηκτικής αποφλοίωσης του σκυροδέματος αποτελεί πλέον πρωταρχική απαίτηση για κάθε σχεδιασμό νέας σήραγγας. Η αποφλοίωση μπορεί να συμβεί στο σκυρόδεμα είτε εκτεθεί σε φλόγα είτε θερμανθεί σε υψηλή θερμοκρασία χωρίς την παρουσία της φλόγας. Ιστορικά η πρώτη παρατήρηση της αποφλοίωσης εμφανίζεται στο 1916 από τον Gary μελετώντας την επίδραση της φωτιάς σε σπίτια [37]. Όταν γίνεται αναφορά στο όρο αποφλοίωση εννοείται η εκρηκτική αποφλοίωση καθώς η εκρηκτική αλλά και η πολλαπλή φύση της την καθιστά υψηλού κινδύνου. Επίσης η εκρηκτική αποφλοίωση έχει μελετηθεί περισσότερο τις τελευταίες δεκαετίες καθώς υπάρχουν δεδομένα από δύο πραγματικά γεγονότα πυρκαγιάς σε σήραγγα καθώς και από εργαστηριακά πειράματα προσομοίωσης πυρκαγιάς. Βέβαια υπάρχουν και άλλες μορφές αποφλοίωσης οι οποίες δεν έχουν διερευνηθεί στην ίδια έκταση καθώς δεν έχουν τόσο σοβαρές συνέπειες οι οποίες είναι:

- α. Αποφλοιώση αδρανών
- β. Γωνιακή αποφλοιώση
- γ. Επιφανειακή αποφλοιώση
- δ. Αποφλοιώση μετά την ψύξη του δοκιμίου

Πίνακας 2.4: Θερμοκρασιακές μεταβολές του σκυροδέματος[1,21,31,33]

Θερμοκρασία	Φυσικές διεργασίες	Επίδραση στις ιδιότητες
0-100 °C	-Εξάτμιση του φυσικά προσροφημένου νερού και του νερού του μεσοστρώματος των υδροξυλίων	Μικρή αύξηση της θλιπτικής αντοχής και μείωση του μέτρου ελαστικότητας
100-400 °C	-Εξάτμιση του μηχανικά συνδεδεμένου νερού, - Διάσπαση του Ca(OH) ₂ σε CaO και H ₂ O η οποία όχι μόνο επιταχύνει την αποφλοιώση αλλά και μειώνει την αντοχή του σκυροδέματος	-Μείωση της θλιπτικής αντοχής και περαιτέρω μείωση του μέτρου ελαστικότητας , -Το τσιμέντο χάνει τη σταθερότητα του αφού μειώνονται οι δυνάμεις συνοχής μεταξύ των υδροξυλίων -Εκρηκτική αποφλοιώση (150°C -300°C)
400-500 °C	-Το συνδεδεμένο με τα υδροξείδια του ασβεστίου νερό ελευθερώνεται μέσω της πίεσης των υδρατμών και λειτουργεί διαρρηκτικά προκαλώντας αποφλοιώση του σκυροδέματος,	Ισχυρή μείωση της θλιπτικής αντοχής και του μέτρου ελαστικότητας, έντονη εκρηκτική αποφλοιώση του,
500-900 °C	-Τα χαλαζιακά συστατικά του σκυροδέματος (άμμος , αδρανή) μεταβάλλουν τον όγκο τους λόγω του μετασχηματισμού του χαλαζία από α σε β. Αυτό έχει ως αποτέλεσμα το σκυρόδεμα να υπόκειται σε φαινόμενα ερπησμού -Διάσπαση ανθρακικού ασβεστίου	-Ελάχιστη παραμένουσα αντοχή, -Το σκυρόδεμα χάνει την φέρουσα ικανότητα του -Αποσύνθεση τσιμεντοπολτού
>900 °C		Τήξη σκυροδέματος

Πίνακας 2.5: Χαρακτηριστικά διαφορετικών τύπων αποφλοιώσης

Αποφλοιώση	Πιθανός χρόνος πραγματοποίησης(min)	Φύση	Ήχος	Συνέπεια	Βασικοί παράγοντες
Αδρανών	7-30	Μη-βίαιη	Σκάσιμο	Επιφανειακή	H,A,S,D,W
Γωνιακή	30-90	Μη-βίαιη	Κανένας	Ίσως σοβαρή	T,A,F _t , R
Επιφανειακή	7-30	Βίαιη	Σκάσιμο	Ίσως σοβαρή	H,W,P, F _t
Εκρηκτική	7-30	Βίαιη	Δυνατός κρότος	Σοβαρή	H,A,S, F _x , G,O,P,Q,R,S, W,Z
Μετά την ψύξη	Κατά τη διάρκεια και μετά την ψύξη ανάλογα με την απορρόφηση υγρασίας	Μη-βίαιη	Κανένας	Ίσως σοβαρή	T,A,F _t ,L,Q, R,W1,AT

A = Θερμική διαστολή αδρανών

B = Θερμική διάχυση αδρανών

P = Διαπερατότητα

F_x = Διατμητική αντοχή σκυροδέματος

O = Προφίλ θέρμανσης

Z = Μέγεθος διατομής

Q = Σχήμα διατομής

F_t = Εφελκυστική αντοχή σκυροδέματος

R = Οπλισμός

G = Ηλικία σκυροδέματος

S = Μέγεθος αδρανών

AT = τύπος αδρανών

H = Ρυθμός θερμότητας

T = Μέγιστη θερμοκρασία

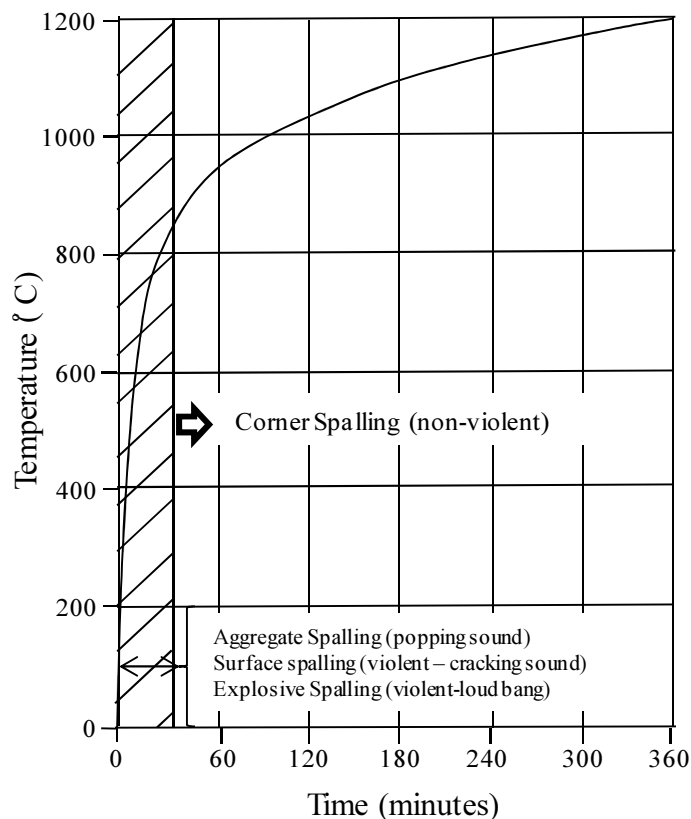
L = Φόρτιση

W = Παρουσία υγρασίας

W1 = Απορρόφηση υγρασίας

Τα χαρακτηριστικά των διαφορετικών τύπων αποφλοίωσης φαίνονται στον πίνακα 2.5.

Οι περισσότερες δοκιμές αποφλοίωσης εκτελούνται σε εργαστήρια προσομοίωσης πυρκαγιάς ακολουθώντας ένα ρυθμό θέρμανσης σύμφωνα με το πρότυπο ISO 834:1987. Στο διάγραμμα της παρακάτω εικόνας φαίνεται ο χρόνος εμφάνισης κάποιων μορφών αποφλοίωσης σε συνάρτηση με τη θερμοκρασία κατά την προσομοίωση της καμπύλης ISO 834 [34,35,36].



Εικόνα 2.3: Διάγραμμα εμφάνισης μορφών αποφλοίωσης

Η εκρηκτική αποφλοίωση συμβαίνει κατά τα πρώτα 7-20 λεπτά της πυρκαγιάς σε θερμοκρασία περίπου από 150-300°C προκαλώντας την απομάκρυνση στρώματος σκυροδέματος πάχους 25-100 mm (Εικόνα 2.6). Γενικά υπάρχουν αρκετοί παράγοντες που επηρεάζουν την εκρηκτική αποφλοίωση. Αυτοί είναι :

- Η αντοχή του σκυροδέματος. Γενικά η υψηλή αντοχή του σκυροδέματος ευνοεί την πραγματοποίηση εκρηκτικής αποφλοίωσης ακόμα και σε χαμηλούς ρυθμούς ροής θερμότητας. Η πρόσφατη εμπειρία στην Ευρώπη έχει δείξει ότι η καταστροφή του σκυροδέματος λόγω εκρηκτικής

αποφλοιώσης μπορεί να είναι αρκετά σοβαρή καθώς έχει αρχίσει και χρησιμοποιείται όλο και περισσότερο το σκυρόδεμα υψηλής επιτελεστικότητας (HPC) για την κατασκευή των σηράγγων. Το σκυρόδεμα υψηλής επιτελεστικότητας (HPC) είναι πυκνότερο και ισχυρότερο σε σχέση με το κανονικό σκυρόδεμα (NSC) και γι' αυτό έχει περισσότερες πιθανότητες να αποφλοιωθεί μέσα στα πρώτα 20 λεπτά της πυρκαγιάς[38].

- Ο ρυθμός ροής της θερμότητας. Η πιθανότητα και η σοβαρότητα της εκρηκτικής αποφλοιώσης αυξάνεται με την αύξηση του ρυθμού ροής θερμότητας[39].
- Το μέγεθος του εκτεθειμένου τμήματος. Η εκρηκτική αποφλοιώση είναι δύσκολο να συμβεί σε λεπτά κομμάτια λόγω της περιεχόμενης υγρασίας η οποία απελευθερώνεται πιο εύκολα αποτρέποντας με αυτό τον τρόπο τη δημιουργία πιέσεων στους πόρους. Επίσης πειραματικά δεδομένα δείχνουν ότι η εκρηκτική αποφλοιώση είναι λιγότερο πιθανή σε κομμάτια μεγάλου πάχους, μεγαλύτερου από περίπου 200-300 mm. Ως εκ τούτου η εκρηκτική αποφλοιώση είναι πιο πιθανή σε μεσαίου μεγέθους τμήματα [40].
- Το σχήμα του εκτεθειμένου τμήματος. Η εκρηκτική αποφλοιώση συμβαίνει ευκολότερα σε τμήματα με «γρήγορη» εναλλαγή της διατομής όπως για παράδειγμα σε γωνίες και πιο συχνά σε οξείες γωνίες. Τα ιδανικά σχήματα για να μη συμβεί εκρηκτική αποφλοιώση είναι οι επίπεδες επιφάνειες και οι στρογγυλεμένες γωνίες. Σύμφωνα με τον Khouiry [21] η μορφή της σήραγγας μπορεί να επηρεάσει την ικανότητα της να ανθίσταται στην πυρκαγιά. Πιο συγκεκριμένα ορθογώνιας διατομής σήραγγες και σήραγγες cut and cover είναι κατασκευές που καταπονούνται από καμπτικές τάσεις. Σε περίπτωση πυρκαγιάς σε τέτοιας μορφής σήραγγες θα δημιουργηθεί αποφλοιώση του σκυροδέματος στην εσωτερική επιφάνεια αλλά και μείωση της καμπτικής αντοχής επηρεάζοντας τη σταθερότητα του δομήματος. Από την άλλη, οι κυκλικής διατομής σήραγγες συμπεριφέρονται διαφορετικά αφού καταπονούνται από θλιπτικές τάσεις στο θόλο της σήραγγας οι οποίες αυξάνονται κατά τη διάρκεια της πυρκαγιάς εξαιτίας της εμποδιζόμενης διαστολής που αναπτύσσεται κοντά στη θερμαινόμενη επιφάνεια [21,41].
- Το ποσοστό περιεχόμενης υγρασίας. Η αποφλοιώση είναι πιθανό να συμβεί σε σκυρόδεμα με υγρασία μεγαλύτερη από 2%-3% κατά βάρος (5%

κατ'όγκο). Ωστόσο, σε πολύ πυκνό σκυρόδεμα υψηλής αντοχής μπορεί να συμβεί εκρηκτική αποφλοίωση ακόμα με χαμηλή περιεκτικότητα σε υγρασία 2.3-3.0% κατά βάρος. Αυτό οφείλεται στο χαμηλό πορώδες και τη χαμηλή διαπερατότητα του εν λόγω σκυροδέματος [34,35].

- Οι πιέσεις των πόρων. Διαδραματίζουν σημαντικό ρόλο στην εκρηκτική αποφλοίωση. Σε σκυρόδεμα με χαμηλή διαπερατότητα και υψηλό ποσοστό περιεχόμενης υγρασίας μπορούν να δημιουργηθούν σημαντικές πιέσεις πόρων. Το μέγεθος της πίεσης εξαρτάται από το επίπεδο κορεσμού των πόρων. Οι πιέσεις των πόρων που έχουν μετρηθεί σε συνθήκες όμοιες με έκθεση σε φωτιά είναι της τάξης του 1.4-2.1 N/mm² [42]. Τέτοιες πιέσεις, οι οποίες είναι μικρότερες από την εφελκυστική αντοχή του κανονικού σκυροδέματος, δεν προκαλούν αστοχία από μόνες τους, αλλά συνεισφέρουν στην εκρηκτική αποφλοίωση σε συνδυασμό με άλλου είδους πιέσεις [34,35].
- Η διαπερατότητα. Είναι ένας σημαντικός παράγοντας στη δημιουργία εκρηκτικής αποφλοίωσης αφού επηρεάζει το ρυθμό της απελευθέρωσης των ατμών[34,35].
- Η ηλικία σκυροδέματος. Σύμφωνα με μελέτες που έχουν γίνει πρόσφατα έχει παρατηρηθεί ότι η πιθανότητα εκδήλωσης εκρηκτικής αποφλοίωσης μειώνεται με την πάροδο του χρόνου. Αυτό οφείλεται στο μικρότερο ποσοστό υγρασίας που έχει το μεγαλύτερης ηλικίας σκυρόδεμα [34,35].
- Η θλιπτική τάση. Μία αύξηση στη θλιπτική τάση είτε από μείωση του μεγέθους του τμήματος του σκυροδέματος είτε από αύξηση της φόρτισης «ενθαρρύνει» τη δημιουργία εκρηκτικής αποφλοίωσης. Συνδυασμός της θλιπτικής τάσης (άνω των 2 N/mm²) και υγρασίας (άνω του 3.3% κατά βάρος) αυξάνουν την πιθανότητα εμφάνισης εκρηκτικής αποφλοίωσης [34,35].
- Ο τύπος αδρανών. Είναι προφανές ότι η πιθανότητα εκδήλωσης εκρηκτικής αποφλοίωσης μειώνεται όταν χρησιμοποιούνται αδρανή χαμηλής θερμικής διαστολής. Η πιθανότητα για να συμβεί εκρηκτική αποφλοίωση αυξάνεται με το είδος του αδρανούς, με τη σειρά: ελαφροβαρές, βασάλτης, ασβεστόλιθος, πυριτικά αδρανή [34,35].
- Το μέγεθος αδρανών. Η πιθανότητα εκδήλωσης εκρηκτικής αποφλοίωσης αυξάνεται όσο μεγαλύτερα σε μέγεθος αδρανή χρησιμοποιούνται [34,35].

- Η ρωγμάτωση. Έχει θετική αλλά και αρνητική επίδραση στην εκρηκτική αποφλοίωση. Ενώ οι μικρορωγματώσεις διευκολύνουν την απελευθέρωση της υγρασίας κατά τη διάρκεια της θέρμανσης και ως αποτέλεσμα ανακουφίζουν τις πιέσεις των πόρων παράλληλα διευκολύνουν τη διαδικασία της αποφλοίωσης δημιουργώντας πηγή διάδοσης ρωγμών [34,35].
- Ο οπλισμός του σκυροδέματος. Η παρουσία του οπλισμού στο σκυρόδεμα μειώνει την πιθανότητα εκδήλωσης εκρηκτικής αποφλοίωσης, ενώ παράλληλα αποτρέπει την αποφλοίωση σε χαμηλά θερμοκρασιακά εύρη. Η παρουσία ή μη του οπλισμού και όχι η ποσότητα του αποτελεί βασικό παράγοντα για την πραγματοποίηση ή μη της εκρηκτικής αποφλοίωσης.

Οι μηχανισμοί που προτείνονται για την εξήγηση της εκρηκτικής αποφλοίωσης του σκυροδέματος εμπίπτουν σε τρεις κατηγορίες:

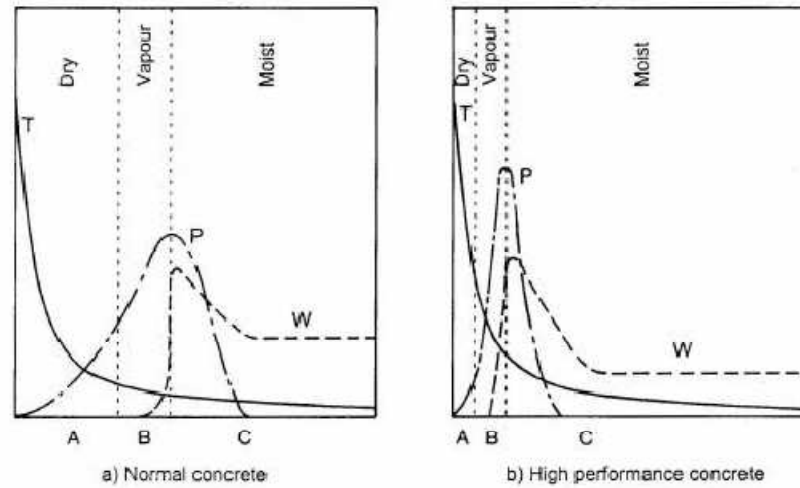
(α) **Αποφλοίωση λόγω των πιέσεων των πόρων.** Οι παράγοντες που επηρεάζουν την εμφάνιση της παραπάνω αποφλοίωσης είναι η διαπερατότητα του σκυροδέματος, και ο ρυθμός αύξησης θερμοκρασίας. Η τιμή της πίεσης των πόρων στο υπό θέρμανση σκυρόδεμα είναι δύσκολο να υπολογισθεί. Η πλειοψηφία των μοντέλων που υπάρχουν για τον υπολογισμό της πίεσης των πόρων δίνουν τιμές μικρότερες για την πίεση των πόρων σε σχέση με την εφελκυστική αντοχή του σκυροδέματος. Συνεπώς ο μηχανισμός αυτός δεν θα πρέπει να οδηγεί από μόνος του σε αποφλοίωση. Η αποφλοίωση λόγω των πιέσεων των πόρων μπορεί να συμβεί μόνο σε μικρά μη φορτισμένα δοκίμια [34,35,36].

(β) **Αποφλοίωση λόγω θερμικής καταπόνησης.** Η αποφλοίωση λόγω θερμικής καταπόνησης εξηγείται από το γεγονός ότι η θέρμανση ενός υλικού με χαμηλή αγωγιμότητα (όπως το σκυρόδεμα ή ορισμένα κεραμικά) δημιουργεί θερμοκρασιακές βαθμώσεις που ωθούν τις θλιπτικές τάσεις κοντά στην θερμαινόμενη επιφάνεια και τις εφελκυστικές τάσεις στις ψυχρότερες περιοχές. Οι θλιπτικές τάσεις στην επιφάνεια μπορεί να ενισχυθούν λόγω πιθανής εξωτερικής φόρτισης. Όμως ελάχιστες κατασκευές σκυροδέματος φορτίζονται σε τέτοιο επίπεδο που να πλησιάζει το όριο αντοχής τους κάνοντας το φαινόμενο της αποφλοίωσης λόγω θερμικής καταπόνησης αρκετά σπάνιο. Οι παράγοντες που επηρεάζουν την αποφλοίωση λόγω θερμικής καταπόνησης είναι το εφαρμοζόμενο φορτίο, ο ρυθμός ροής θερμότητας, η αντοχή του σκυροδέματος και η διαστολή των αδρανών [34,35].

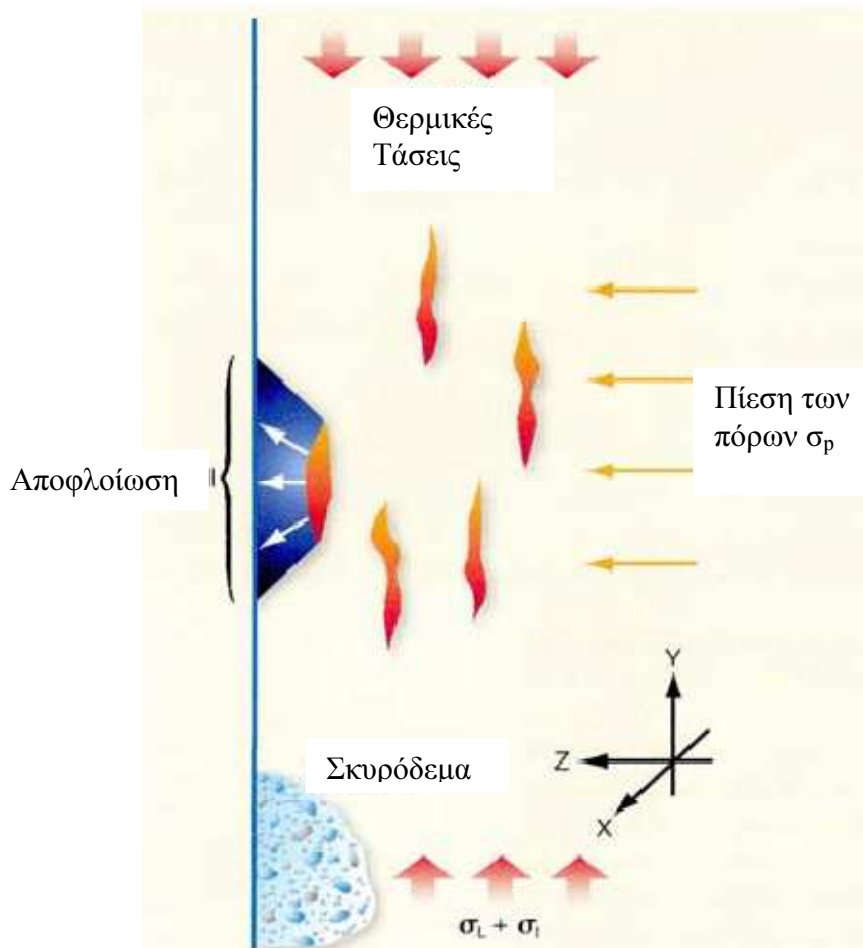
(γ) **Αποφλοιώση λόγω συνδυασμού πιέσεων πόρων και θερμικής καταπόνησης.** Η περίπτωση αυτή είναι η συνηθέστερη για την εξήγηση της εκρηκτικής αποφλοιώσης. Η αποφλοιώση αυτή συμβαίνει υπό τη συνδυασμένη δράση της πίεσης των πόρων, των θλιπτικών τάσεων (λόγω θερμικής καταπόνησης) που δρουν στην επιφάνεια του σκυροδέματος που εκτίθεται στη φωτιά και της ύπαρξης εσωτερικών ρωγμών. Κατά τη διάρκεια της πυρκαγιάς οι ρωγμές αναπτύσσονται παράλληλα στη θερμαινόμενη επιφάνεια και αυτό συνοδεύεται από απότομη απελευθέρωση ενέργειας και βίαιη αστοχία της περιοχής που εκτίθεται στη θερμοκρασία [34,35].

Η επιβολή της θερμότητας στην επιφάνεια του σκυροδέματος έχει ως αποτέλεσμα τη δημιουργία μίας θερμοκρασιακής βάρθρωσης που ωθεί την υγρασία στο εσωτερικό του σκυροδέματος, και έτσι αναπτύσσονται τρεις διαφορετικές ζώνες υγρασίας (Εικόνα 2.4) : (α) μία ξηρή ζώνη κοντά στην θερμαινόμενη επιφάνεια, (β) μία ενδιάμεση ζώνη εξάτμισης (γ) μία κορεσμένη ζώνη η οποία μπορεί να περιέχει περισσότερη υγρασία από την αρχική του σκυροδέματος. Αυτό έχει ως αποτέλεσμα την ανάπτυξη της μέγιστης πίεσης πόρων σε κάποια απόσταση από την επιφάνεια ανάλογα με την διαπερατότητα και την αντοχή του σκυροδέματος συμβάλλοντας έτσι στην εκρηκτική αποφλοιώση του. Η μέγιστη πίεση των πόρων είναι μεγαλύτερη σε υψηλότερης αντοχής σκυρόδεμα και αναπτύσσεται πιο κοντά στην επιφάνεια. Το σκυρόδεμα υψηλής επιτελεστικότητας τείνει να υφίστανται πολλαπλή αποφλοιώση σε λεπτότερα τμήματα όπως συνέβη π.χ στη σήραγγα του «Great Belt» κατά τη διάρκεια της πυρκαγιάς του 1994. Ο λόγος που συμβαίνει αυτό είναι ότι κατά τη διάρκεια της πυρκαγιάς αναπτύσσονται μεγαλύτερες πιέσεις μέσα στους πόρους εξαιτίας της χαμηλότερης διαπερατότητας ενώ και η μέγιστη τιμή της πίεσης των πόρων εμφανίζεται πλησιέστερα στην επιφάνεια με αποτέλεσμα να παρουσιάζεται επαναλαμβανόμενη αποκόλληση λεπτομερών τμημάτων σκυροδέματος.

Επίσης οι θερμικές καταπονήσεις αναπτύσσονται ως αποτέλεσμα της θερμοκρασιακής βάρθρωσης και της μεγαλύτερης διαστολής του σκυροδέματος κοντά στην θερμαινόμενη επιφάνεια. Μολονότι ο παροδικός ερπυσμός ανακουφίζει τις τάσεις σε κάποιο βαθμό κατά τη διάρκεια της πρώτης θέρμανσης, παρόλα αυτά οι τάσεις αυτές εξακολουθούν να αναπτύσσονται και συμβάλλουν στην εκρηκτική αποφλοιώση, σε συνδυασμό με την πίεση των πόρων (Εικόνα 2.5) [34,35,36].



Εικόνα 2.4: Μονοδιάστατη ποιοτική κατανομή της θερμοκρασίας (T), της υγρασίας (W), και της πίεσης των ατμών (P) στο σκυρόδεμα όταν θερμαίνεται από μία πλευρά



Εικόνα 2.5: Ενεργές τάσεις σε θερμαινόμενο σκυρόδεμα

Δοκιμές που πραγματοποιήθηκαν από τον Jansson το 2006 έδειξαν ότι οι πιέσεις των πόρων δεν έλαβαν υψηλές τιμές κατά την έναρξη της αποφλοίωσης. Η ομάδα του Jansson πραγματοποίησε μία θερμική δοκιμή σε σκυρόδεμα και έδειξε ότι η αποφλοίωση ξεκίνησε 15 λεπτά μετά το ξεκίνημα της δοκιμής όταν η θερμοκρασία σε ένα βάθος δοκιμίου 10 mm ήταν περί τους 200°C και η πίεση στο σκυρόδεμα περίπου 0.7 MPa. Αυτή η πίεση είναι χαμηλότερη από την αντοχή εφελκυσμού του σκυροδέματος στη μετρούμενη θερμοκρασία, και υποδεικνύει ότι οι πιέσεις των πόρων είναι λιγότερο σημαντικές σε σχέση με τις θερμικές καταπονήσεις σχετικά με την αιτία πραγματοποίησης εκρηκτικής αποφλοίωσης [43].



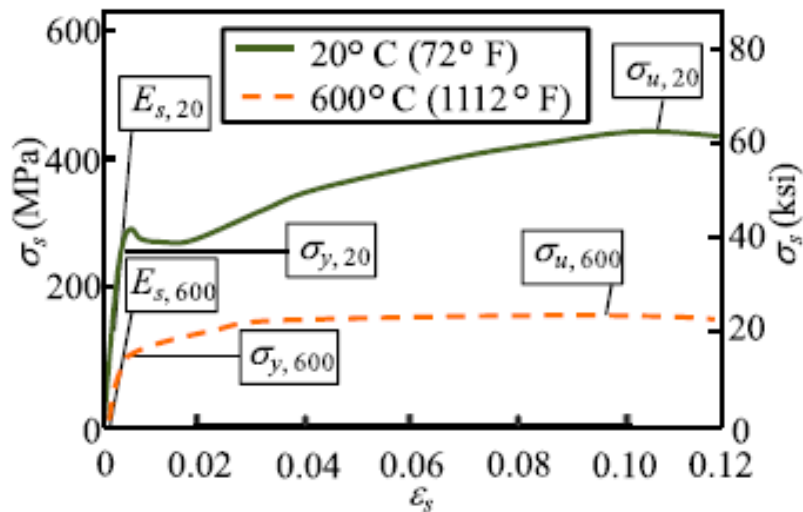
Εικόνα 2.6: Εικόνα αποφλοίωσης σκυροδέματος μετά από πυρκαγιά

2.3.3. Ο χάλυβας του οπλισμού

Ένα ακόμα κρίσιμο στοιχείο κατά τη διάρκεια μιας πυρκαγιάς είναι η θερμότητα που μεταφέρεται από το σκυρόδεμα στο χάλυβα του οπλισμού και για αυτό το λόγο αποτελεί σημαντικό παράγοντα το πάχος της επικάλυψης που έχει εφαρμοσθεί [21,41]. Ο χάλυβας είναι ένα άκαυστο υλικό το οποίο όμως δεν αντέχει για μεγάλη χρονική διάρκεια σε υψηλές θερμοκρασίες. Σε κάποιες περιπτώσεις ενδέχεται να εμφανισθούν φαινόμενα όπως ερπυσμός, χαλάρωση και μεταβολή της μικροδομής του χάλυβα. Οι μεταβολές στο χάλυβα μετά την επάνοδο σε θερμοκρασίες περιβάλλοντος είτε παραμένουν είτε αίρονται ανάλογα με την μέθοδο παραγωγής και την θερμοκρασία στην οποία εκτέθηκε. Με την έκθεση των χαλύβων

οπλισμού σκυροδέματος σε υψηλές θερμοκρασίες επηρεάζονται κυρίως, το όριο διαρροής, η εφελκυστική αντοχή, το μέτρο ελαστικότητας, η τάση αστοχίας και η δυσκαμψία του.

Οι παραπάνω αλλαγές γίνονται πιο σαφείς με το παρακάτω διάγραμμα (Εικόνα2.7) τάσεων-παραμορφώσεων το οποίο είναι χαρακτηριστικό του δομικού χάλυβα ASTM A36 υπό συνθήκες περιβάλλοντος (20°C) και υπό συνθήκες αυξημένης θερμοκρασίας (600°C) [44].

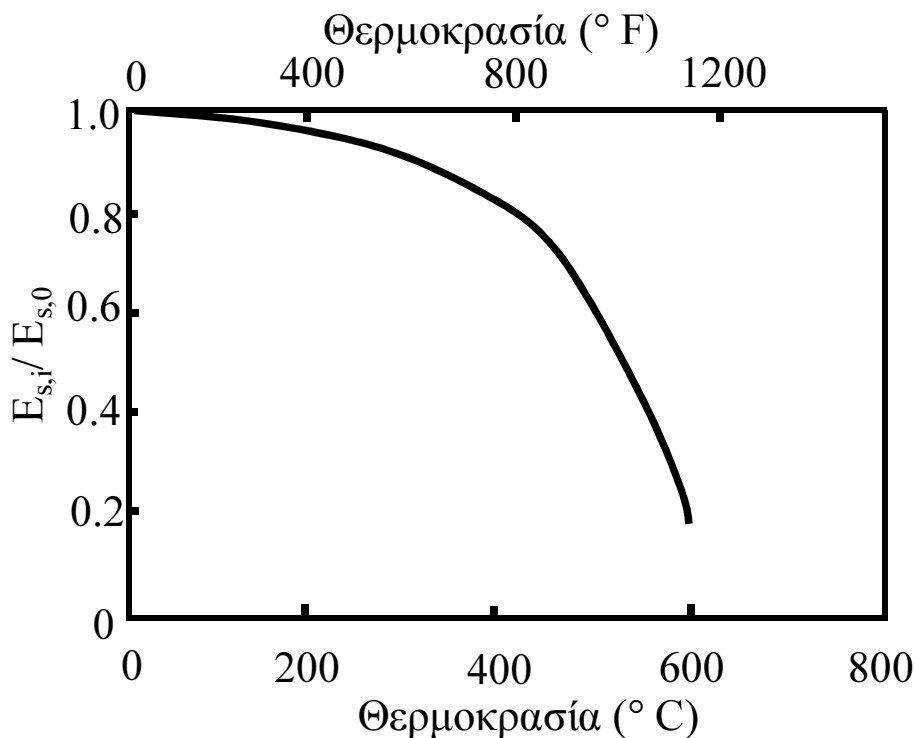


Εικόνα 2.7: Διάγραμμα τάσεων – παραμορφώσεων για χάλυβα ASTM A36 υπό υψηλές θερμοκρασίες[44]

Όπως φαίνεται από το διάγραμμα της εικόνας 2.7 η τάση διαρροής (σ_y , 20) του χάλυβα σε συνθήκες περιβάλλοντος είναι 248 MPa, ενώ η τάση διαρροής (σ_y , 600) στους 600° C για το ίδιο υλικό μειώνεται περισσότερο από το ήμισυ και φτάνει στην τιμή των 103MPa. Ακόμη πιο έντονη είναι η μεταβολή του μέτρου ελαστικότητας E_s το οποίο είναι ίσο με 200 GPa υπό συνθήκες περιβάλλοντος, και μειώνεται σε 36 GPa στους 600°C [44,45]. Τέλος, η τάση αστοχίας (σ_u , 20) υπό συνθήκες περιβάλλοντος είναι περίπου 440MPa, ενώ η αντίστοιχη τιμή μετά από έκθεση στους 600°C φτάνει στα 152 MPa [44].

Η υποβάθμιση των δομικών ιδιοτήτων του χάλυβα με την αύξηση της θερμοκρασίας, διευκρινίζεται περαιτέρω, λαμβάνοντας υπόψιν τα σχετικά μεγέθη των δομικών ιδιοτήτων μετρούμενων σε ένα εύρος θερμοκρασιών. Στο διάγραμμα της εικόνας 2.8 φαίνεται το σχετικό μέτρο ελαστικότητας σε θερμοκρασίες μεταξύ 0°C και 600°C. Όπως φαίνεται ο δομικός χάλυβας διατηρεί ένα ουσιαστικό μέρος της

δυσκαμψίας (περίπου 90%) για θερμοκρασίες μέχρι περίπου 300°C. Ωστόσο, για υψηλότερες θερμοκρασίες, η μείωση της δυσκαμψίας αυξάνεται με γρήγορο ρυθμό [44].



Εικόνα 2.8: Σχετικά μεγέθη μέτρου ελαστικότητας για θερμοκρασίες 0°C και 600°C [44]

Οι χάλυβες των κατασκευών π.χ. χάλυβας που χρησιμοποιείται ως οπλισμός σκυροδέματος ή ως αγκύριο (οπλισμού), έχουν υψηλή αντοχή σε εφελκυσμό. Σε κάποιες περιπτώσεις ο χάλυβας που χρησιμοποιείται για τον οπλισμό σκυροδέματος μπορεί να προεντεταθεί, προκειμένου να προσφέρει μια θλιπτική δύναμη στη δοκό του σκυροδέματος. Σε μία τέτοια περίπτωση αν ο χάλυβας θερμανθεί σε μία θερμοκρασία περίπου 300°C, χάνει την τάνυση και σχεδόν όλη την αντοχή κάτι το οποίο αποτελεί ένα σημαντικό πρόβλημα στον κατασκευαστικό τομέα. Όταν ο χάλυβας χρησιμοποιείται ως αγκύριο για να ενισχύσει τη βραχομάζα, δεν μπορεί να εξασφαλισθεί κανενός είδους προστασία δεδομένου ότι τα αγκύρια έχουν εγκατασταθεί κάθετα προς την επιφάνεια του βράχου, με τα άκρα των αγκυρίων απροστάτευτα από τη θερμότητα [33]. Η συμπεριφορά των χαλύβων κατά την έκθεση σε υψηλές θερμοκρασίες εξαρτάται από:

- Τη θερμοκρασία έκθεσης

- Το χρόνο έκθεσης
- Τη σύσταση και τη μέθοδο παραγωγής των χαλύβων

Από τα παραπάνω και σύμφωνα με τα πρότυπα πυροπροστασίας, NFPA 502, έχει υιοθετηθεί η θερμοκρασία των 250°C ως θερμοκρασιακό όριο για τους δομικούς χάλυβες, πέραν του οποίου θεωρείται ότι χάνουν την δομική τους ακεραιότητα [2].

Επίσης η συνάφεια μεταξύ του σκυροδέματος και του οπλισμού αποτελεί πρωταρχικό χαρακτηριστικό του οπλισμένου σκυροδέματος και εξαρτάται από μια σειρά παραγόντων οι οποίοι λαμβάνονται υπόψη στον υπολογισμό του μήκους αγκυρώσεως και είναι οι ακόλουθοι: α) ποιότητα σκυροδέματος (θλιπτική–εφελκυστική αντοχή), β) είδος και μέγεθος αδρανών μέσα στο σκυρόδεμα, γ) είδος καταπόνησης που ασκείται στο σκυρόδεμα, δ) επιφάνεια ράβδου οπλισμού, ε) επικάλυψη οπλισμού, στ) παρουσία εγκάρσιου οπλισμού, ζ) θερμοκρασία. Σχετικά με την επιρροή της θερμοκρασίας στη συνάφεια σκυροδέματος και χάλυβα, έχει παρατηρηθεί ότι προκαλείται μείωση των τάσεων συνάφειας με την αύξηση της μέσης θερμοκρασίας που αναπτύσσεται στην περιοχή της συνάφειας[44].

2.4. Πειράματα σε σήραγγες

Οι δοκιμές μεγάλης κλίμακας μπορεί να είναι αρκετά κοστοβόρες και σπάνιες, δίνουν όμως πολύτιμες πληροφορίες σχετικά με τη συμπεριφορά της φωτιάς, οι οποίες δεν μπορούν να μετρηθούν από πειράματα σε εργαστηριακή κλίμακα, όπως για παράδειγμα η επίδραση του αερισμού. Στις μεγάλης κλίμακας δοκιμές η πηγή της φωτιάς μπορεί να είναι είτε δεξαμενές καυσίμων, είτε ξύλινες παλέτες, είτε οχήματα ή/και συνδυασμός αυτών [1]. Τα πειράματα μεγάλης κλίμακας πραγματοποιούνται για διάφορους σκοπούς όπως για να δοκιμασθούν διαφορετικές ρυθμίσεις του αερισμού, για τον έλεγχο της ροής του καπνού, για την επαλήθευση της αποτελεσματικότητας των συστημάτων καταιονισμού, για τη μελέτη της επίδρασης της πυρκαγιάς στην επένδυση της σήραγγας, αλλά και για τον έλεγχο της αποτελεσματικότητας των υλικών πυροπροστασίας. Τα τελευταία 15 χρόνια έχουν πραγματοποιηθεί αρκετές δοκιμές πλήρους κλίμακας πυρκαγιάς σε σήραγγες [16].

Η πρώτη εκτεταμένη μεγάλης κλίμακας σειρά δοκιμών σε σήραγγες όπου μετρήθηκαν ο ρυθμός έκλυσης θερμότητας της πυρκαγιάς, οι θερμοκρασίες των αερίων από διάφορα οχήματα (επιβατικά αυτοκίνητα, βαγόνια, βαγόνια του μετρό και

βαρέα φορτηγά οχήματα με ρυμουλκούμενο) ήταν στο ευρωπαϊκό πρόγραμμα EUREKA 499-FIRETUN κατά το διάστημα 1990-1992 [16]. Οι μέγιστοι ρυθμοί έκλυσης θερμότητας των πυρκαγιών κυμαίνονταν μεταξύ 6 και 128 MW και οι θερμοκρασίες των αερίων στην οροφή της σήραγγας ήταν μεταξύ 200°C και 1100°C. Το ερευνητικό πρόγραμμα πραγματοποιήθηκε μεταξύ εννέα ευρωπαϊκών χωρών, και εξέτασε πυρκαγιές σε σήραγγες. Οι στόχοι του προγράμματος ήταν να δοθούν πληροφορίες σχετικά με:

- Τα φαινόμενα πυρκαγιάς,
- Τις δυνατότητες διαφυγής, διάσωσης και πυρόσβεσης,
- Την επαναχρησιμοποίηση του δομήματος,
- Τον εμπλουτισμό της θεωρίας σχετικά με τη συμπεριφορά πυρκαγιάς, και
- Το σχηματισμό, τη διανομή και την καθίζηση των ρυπαντών.

Μια άλλη σημαντική σειρά δοκιμών σε σήραγγες διεξήχθη στη σήραγγα του Memorial στην Μασαχουσέτη το 1995. Η πηγή της πυρκαγιάς σε αυτή τη σειρά δοκιμών αποτελείτο από δεξαμενές υγρών καυσίμων διαφόρων μεγεθών των οποίων το φορτίο κυμαινόταν από 20 MW μέχρι 100 MW και οι μέγιστες θερμοκρασίες των αερίων στην οροφή της σήραγγας έφθαναν μέχρι τους 1360°C. Ο κύριος σκοπός των δοκιμών του Memorial ήταν να διερευνηθούν οι επιπτώσεις των διαφορετικών συστημάτων αερισμού στη σήραγγα με ταυτόχρονο έλεγχο του καπνού της πυρκαγιάς. Γενικότερα έχουν πραγματοποιηθεί και άλλες σειρές δοκιμών μεγάλης κλίμακας όπως α) στη σήραγγα του Offenegg (Ελβετία, 1965) με τη χρήση δεξαμενών βενζίνης εμβαδού 6.6 έως 95 m², β) σε μία εγκαταλελειμμένη σιδηροδρομική σήραγγα στη Γλασκώβη (Σκωτία, 1970), γ) στη σήραγγα του Zwenberg (Αυστρία, 1975) [46] χρησιμοποιώντας δεξαμενές βενζίνης εμβαδού 6.8 – 13.6 m². Σε καμία από τις παραπάνω σειρές δοκιμών δεν πραγματοποιήθηκαν μετρήσεις του ρυθμού έκλυσης θερμότητας. Στις δοκιμές της σήραγγας του Offenegg (Ελβετία) οι θερμοκρασίες των αερίων έφθασαν μέχρι τους 1325°C. Στην Ολλανδία πραγματοποιήθηκαν επίσης δοκιμές μικρής κλίμακας με τη χρήση δοχείων βενζίνης σε σήραγγα μήκους 8m, ύψους 2m και πλάτους 2 m. Σε αυτές τις δοκιμές, οι θερμοκρασίες των αερίων κυμαίνονταν μεταξύ 900 - 1360°C και από τα αποτελέσματα των δοκιμών προέκυψε και η καμπύλη Rijkswaterstaat (η καμπύλη

RWS) που αναφέρθηκε στο προηγούμενο κεφάλαιο. Το 2002 πραγματοποιήθηκε μία σειρά από δοκιμές στη σήραγγα του Benelux στην Ολλανδία. Στις δοκιμές αυτές χρησιμοποιήθηκαν, ως πηγή της πυρκαγιάς, επιβατικά αυτοκίνητα, φορτηγά και βαρέα φορτηγά οχήματα. Ο ρυθμός έκλυσης θερμότητας της πυρκαγιάς κυμαινόταν μεταξύ 4.5 και 26 MW και η μέγιστη θερμοκρασία των αερίων στην οροφή της σήραγγας δεν ξεπερνούσε τους 600°C.

Το 2003 πραγματοποιήθηκαν μεγάλης κλίμακας δοκιμές στη σήραγγα του Runehamar, χρησιμοποιώντας φορτία οχημάτων βαρέως τύπου. Η σήραγγα Runehamar βρίσκεται περίπου 40 km νότια από το Μόλντε, στη Νορβηγία, και είναι μια δίδυμη οδική σήραγγα που δεν χρησιμοποιείται από τα τέλη του 1980. Έχει μήκος 1.6 km, ύψος 6 m, πλάτος 9 m και κλίση 1-3%. Ο βράχος γύρω από τη σήραγγα είναι σκληρός γνεύσιος. Για την προστασία του βράχου και για την εξασφάλιση ενός ασφαλούς περιβάλλοντος εργασίας τοποθετήθηκε μία εσωτερική ασπίδα με πλάκες προστασίας. Η δοκιμή πραγματοποιήθηκε με ψεύτικα φορτηγά οχήματα με διαφορετικά φορτία (πίν.2.6). Τα φορτία αποτελούνταν από περίπου 80% κυτταρίνη και 20% πλαστικό, το οποίο αποτελεί μία καλή προσομοίωση ενός φορτηγού οχήματος [47]. Αναλυτικά το φορτίο των οχημάτων φαίνεται στον πίνακα 2.6.

Πίνακας 2.6: Περιγραφή των φορτίων πυρκαγιάς και τα αποτελέσματα από τις μετρήσεις [47]

Δοκιμή	Περιγραφή φορτίου	Βάρος (kg)	Θεωρητική ενέργεια (GJ)	Μέγιστος ρυθμός έκλυσης θερμότητας (MW)
T1	380 ξύλινες παλέτες / 74 πλαστικές παλέτες	10911	240	203
T2	380 ξύλινες παλέτες / 240 στρώματα πολυουρεθάνης	6853	129	158
T3	Έπιπλα και φωτιστικά / 10 ελαστικά από καουτσούκ	8500	152	125
T4	600 κουτιά που περιέχουν κούπες πολυστυρενίου / 40 ξύλινες παλέτες	3120	67	70

Τα αποτελέσματα από τις δοκιμές έδειξαν ότι ο χρόνος από τη στιγμή της ανάφλεξης μέχρι το μέγιστο ρυθμό έκλυσης θερμότητας κυμαινόταν μεταξύ 8 και 18.5 min στις τέσσερις δοκιμές, ενώ ο ρυθμός ανάπτυξης της πυρκαγιάς κυμαινόταν για τις δοκιμές T1, T2 από 17-29 MW/min με μέγιστο ρυθμό έκλυσης θερμότητας τα 100 MW. Για τις δοκιμές T3 και T4 ο ρυθμός ανάπτυξης της πυρκαγιάς ήταν

περίπου 18 MW/min με μέγιστο ρυθμό έκλυσης θερμότητας τα 70 MW [48]. Οι μετρούμενες μέγιστες θερμοκρασίες των αερίων ποικίλλουν μεταξύ 1250°C και 1365°C. Ο Lemaire [49] υπολόγισε τη θερμοκρασία ακτινοβολίας για τα τοιχώματα της σήραγγας σε κάθε δοκιμή. Η θερμοκρασία αυτή υπολογίστηκε για να εκτιμηθεί το θερμικό φορτίο στα τοιχώματα της σήραγγας, χρησιμοποιώντας τη ροή θερμότητας που μετρήθηκε κατά τη διάρκεια των δοκιμών. Για τη δοκιμή T1 η μέση θερμοκρασία ήταν ίση με 900°C για περίπου 30 λεπτά, με κορυφές έως 1100°C. Για τις δοκιμές T2 και T4 η μέση θερμοκρασία ήταν ίση με 800°C για περίπου 15 λεπτά, και στη δοκιμή T3 η μέση θερμοκρασία ήταν ίση με 700°C για πάνω από 15 min [47].

Τα αποτελέσματα από την σειρά δοκιμών Runehamar έδειξαν ότι ο ρυθμός ανάπτυξης θερμότητας ήταν περίπου γραμμικός για όλες τις δοκιμές. Ο μέγιστος ρυθμός έκλυσης θερμότητας που αναπτύχθηκε ήταν μεταξύ 66 και 202 MW, καθώς και ο χρόνος από τη στιγμή της ανάφλεξης μέχρι το μέγιστο ρυθμό έκλυσης θερμότητας της πυρκαγιάς ήταν μεταξύ 7 και 18.5 λεπτών [48]. Επίσης στη σήραγγα του Runehamar πραγματοποιήθηκαν δύο δοκιμές για την αξιολόγηση των συστημάτων παθητικής πυροπροστασίας. Πιο συγκεκριμένα μελετήθηκε η συμπεριφορά των πλακών πυροπροστασίας Promatec [50] και η επικάλυψη με το κονίαμα Fire Barrier 135 [51]. Και τα δύο συστήματα παθητικής πυροπροστασίας ανταποκρίθηκαν επιτυχώς στις απαιτήσεις των δοκιμών. Επίσης στα πλαίσια του προγράμματος UPTUN πραγματοποιήθηκε ένα πείραμα πλήρους κλίμακας στη σήραγγα του Virgolo στην Ιταλία για τη διερεύνηση της αποτελεσματικότητας ενός κονιάματος πυροπροστασίας. Σε ένα μήκος περίπου 4 m της σήραγγας είχε εφαρμοσθεί το κονίαμα FireBarrier 135 με πάχος ίσο με 50 mm. Για την πηγή της πυρκαγιάς χρησιμοποιήθηκε ένα κοινό εμπορικό φορτηγό. Η θερμοκρασία στην επιφάνεια του κονιάματος μετρήθηκε μέχρι τους 1000°C κατά τη διάρκεια της δοκιμής, ενώ παράλληλα η θερμοκρασία στην επένδυση δεν είχε ξεπεράσει τους 120°C.

Τα λεπτομερή στοιχεία και τα αποτελέσματα από όλες τις δοκιμές μεγάλης κλίμακας που πραγματοποιήθηκαν συνοψίζονται στους πίνακες 2.7 και 2.8. Όπως γίνεται αντιληπτό από τον πίνακα 2.8, σε περίπτωση πυρκαγιάς που εμπλέκεται όχημα βαρέως τύπου αυξάνεται ο μέγιστος ρυθμός έκλυσης θερμότητας αλλά και η ενέργεια που εκλύεται κατά την πυρκαγιά.

Πίνακας 2.7: Σύνοψη μεγάλης κλίμακας πειραμάτων πυρκαγιάς σε σήραγγα

Τοποθεσία	Αριθμός δοκιμών	Μήκος σήραγγας (m)	Ύψος (m)	Διατομή (m ²)	Αντικείμενα	Παρατηρήσεις
Ofenegg, Τσεχία, 1965	11	190	6	23	Δεξαμενή πετρελαίου (6.6, 47.5, 95 m ²)	Μονή σιδηροδρομική σήραγγα
Γλασκόβη, Ηνωμένο Βασίλειο, 1970	5	620	5.2	39.5	Κηροζίνη (1.44, 2.88, 5.76 m ²)	Εγκαταλελειμμένη σιδηροδρομική σήραγγα
Zwenberg, Αυστρία 1975	30	390	3.9	20	Δεξαμενή πετρελαίου (6.8, 13.6 m ²), ξύλο, καουτσούκ	Εγκαταλελειμμένη σιδηροδρομική σήραγγα
TNO, Ολλανδία, 1979-80	2	8	2	4	Δεξαμενή πετρελαίου (~3m ²)	Δοκιμαστική σήραγγα
P.W.R.I, Ιαπωνία 1980	16	700	~6.8	57.3	Δεξαμενή πετρελαίου (4, 6 m ²), επιβατικό αυτοκίνητο, λεωφορείο	Δοκιμαστική σήραγγα
Σήραγγα Kakeihigasi P.W.R.I, Ιαπωνία 1980	8	3277	~6.8	58	Δεξαμενή πετρελαίου (4 m ²)	Σήραγγα σε λειτουργία
TUB-VTT, Φιλανδία, 1985	2	140	5	24-31	Εύλινες κατασκευές	Εγκαταλελειμμένος υπόγειος θάλαμος
Repparfjord, Σουηδία EUREKA 1990-92	21	2300	4.8-5.5	25-35	Εύλινες κατασκευές, Επιβατικά αυτοκίνητα, οχήματα βαρέως τύπου	Εγκαταλελειμμένη οδική σήραγγα
Memorial, ΗΠΑ 1993-95	98	853	4.4 and 7.9	36 and 60	Καύσιμο (4.5 – 45 m ²)	
Shimizu No. 3, Ιαπωνία, 2001	10	1120	8.5	115	Δεξαμενή πετρελαίου (1, 4, 9 m ²), αυτοκίνητα, λεωφορείο	Νέα οδική σήραγγα
Benelux, Ολλανδία 2001	14	872	5.1	50		Νέα οδική σήραγγα
Runehamar, Νορβηγία 2003	4	1600	5-6	32-47	κυτταρίνη, πλαστικό, έπιπλα	Εγκαταλελειμμένη οδική σήραγγα
Virgolo, Ιταλία 2005	3	860	6.5	45	Αυτοκίνητα	

Πίνακας 2.8: Αποτελέσματα δοκιμών υψηλής κλίμακας

Όχημα	Αριθμός δοκιμών	Ενέργεια [GJ]	Μέγιστο ρυθμό έκλυσης θερμότητας [MW]	Μέσο μέγιστο ρυθμό έκλυσης θερμότητας [MW]	Χρόνος μέχρι το μέγιστο ρυθμό έκλυσης θερμότητας [min]
Επιβατικό αυτοκίνητο	15	2 -8	1.5-8.5	4.1	10-38
2 αυτοκίνητα	7	5-10	5.6-10	7.6	13-55
3 αυτοκίνητα	1	-	8.9	8.9	33
Λεωφορείο	2	41	29-30	29.5	7-8
Όχημα βαρέως τύπου	10	10-244	13-202	-	8-18

2.5. Μέθοδοι πυροπροστασίας σιηράγγων

Η προστασία των σιηράγγων από πυρκαγιές απαιτεί μια προσέγγιση που συνδυάζει την εφαρμογή μεθόδων πυροπροστασίας καθώς και των συστημάτων διαχείρισης κινδύνου (όπως οι διαδικασίες εκκένωσης, διαδικασίες επικοινωνίας, απαγωγή καπνού, κλπ.) [52]. Στην φάση του σχεδιασμού ο μηχανικός καλείται να προσδώσει στην κατασκευή τον απαιτούμενο βαθμό πυρασφάλειας συνδυάζοντας μεθόδους ενεργητικής και παθητικής πυροπροστασίας.

2.5.1. Ενεργητική πυροπροστασία σιηράγγων

Με τον όρο ενεργητική πυροπροστασία εννοούμε όλα τα μέτρα που απαιτούνται για την καταστολή της πυρκαγιάς αλλά και τη διαχείριση του κινδύνου. Η ενεργητική πυροπροστασία περιλαμβάνει το σύνολο του ηλεκτρομηχανολογικού εξοπλισμού που εγκαθίσταται σε μία κατασκευή και είναι απαραίτητος για την έγκαιρη ανίχνευση μιας πυρκαγιάς ή την άμεση αντιμετώπισή της πριν αυτή καταστεί ανεξέλεγκτη. Η ενεργοποίηση των μέσων κατάσβεσης μπορεί να πραγματοποιείται είτε με χειροκίνητη επέμβαση είτε αυτόματα, δηλαδή να ενεργοποιούνται από κάποιο αισθητήριο όπως για παράδειγμα με αισθητήρες για την αύξηση της θερμοκρασίας, τον καπνό κ.α [53]. Ο ρόλος της ενεργητικής πυροπροστασίας είναι να αποτρέπει την εξάπλωση της πυρκαγιάς από το ένα όχημα στο άλλο, κάνοντας και το έργο των σωστικών συνεργείων ευκολότερο [54].



Εικόνα 2.9: Συστήματα ψεκασμού νερού

Οι δύο πιο κοινές μορφές των ενεργητικών μέτρων προστασίας που χρησιμοποιούνται στις σήραγγες είναι τα συστήματα εξαερισμού και τα συστήματα καταιονισμού (Εικόνα 2.9). Τα συστήματα αερισμού δεν μπορούν να καταστείλουν μία πυρκαγιά από μόνα τους αλλά μόνο σε συνδυασμό με τα συστήματα καταιονισμού. Στόχος των συστημάτων αερισμού είναι η απομάκρυνση του καπνού και των τοξικών αερίων από τη σήραγγα με τέτοιο τρόπο που να επιτυγχάνεται η ασφαλής απομάκρυνση των χρηστών της σήραγγας από την πυρκαγιά. Η προσφορά των συστημάτων αερισμού είναι αρκετά σημαντική, όπως φάνηκε και στην περίπτωση της πυρκαγιάς στη σήραγγα του Mont – Blanc, όπου θα μπορούσε η καταστροφή να ήταν σαφώς μικρότερη αν τα συστήματα αερισμού είχαν λειτουργήσει σωστά.

Τα συστήματα καταιονισμού περιλαμβάνουν τους ψεκαστήρες, τα συστήματα κατακλυσμού και το σύστημα ομίχλης νερού. Σχετικά με την αποτελεσματικότητα των συστημάτων καταιονισμού υπάρχει μία έντονη διαφοροποίηση στις απόψεις καθώς άλλοι εκτιμούν ότι είναι αποδοτικά ενώ αντίθετα άλλοι εκτιμούν ότι όχι μόνο δεν αποδίδουν αλλά μπορεί να δυσχεραίνουν και την κατάσταση [1]. Τα προβλήματα που μπορούν να προκύψουν από τη χρήση των ψεκαστήρων νερού είναι:

- Το νερό μπορεί να προκαλέσει έκρηξη στο καύσιμο ή οποιαδήποτε άλλη χημική διεργασία

- Το νερό που εξατμίζεται μπορεί να προκαλέσει προβλήματα υγείας και ορατότητας στους χρήστες της σήραγγας
- Η αποδοτικότητα τους είναι μικρή για πυρκαγιές μέσα σε οχήματα
- Η συντήρηση τους είναι αρκετά ακριβή

2.5.2. Παθητική Πυροπροστασία σηράγγων

Τα μέτρα παθητικής πυροπροστασίας είναι εκείνα που σχετίζονται με τα χαρακτηριστικά του δομήματος της σήραγγας. Αποτελούν αναπόσπαστο μέρος της κατασκευής της σήραγγας και παραμένουν εκεί για όλη τη διάρκεια της ζωής της δημιουργώντας ένα εμπόδιο στην εξάπλωση της πυρκαγιάς με στόχο τη διατήρηση της ακεραιότητας των δομικών στοιχείων της (σκυρόδεμα και χάλυβα οπλισμού), ενώ παράλληλα δεν απαιτούν συντήρηση σε αντίθεση με ενεργητικά μέτρα προστασίας. Γενικότερα ο ρόλος της παθητικής πυροπροστασίας είναι:

- Η ελαχιστοποίηση του ρυθμού αύξησης της θερμοκρασίας εντός του σκυροδέματος και του οπλισμού (εφόσον υπάρχει), έτσι ώστε η δομική ακεραιότητα να διατηρείται κατά τη διάρκεια και μετά την πυρκαγιά.
- Να μειωθεί ή να εξαλειφθεί ο κίνδυνος εκρηκτικής αποφλοίσωσης και απώλειας της επιφάνειας του σκυροδέματος

Οι μέθοδοι παθητικής πυροπροστασίας διακρίνονται σε εξωτερικές (μόνωση) και εσωτερικές (σχεδιασμός σκυροδέματος). Τα εξωτερικά συστήματα πυροπροστασίας περιλαμβάνουν την εφαρμογή ειδικών κονιαμάτων στην επένδυση ή στον οπλισμό της σήραγγας και την εφαρμογή πλακών πυροπροστασίας σε όλη την περίμετρο της σήραγγας[23]. Τα εσωτερικά συστήματα περιλαμβάνουν εφαρμογή ειδικών συνθέσεων σκυροδέματος, προσθήκη πρόσθετων σκυροδέματος, διαφοροποίηση στον τύπο των αδρανών καθώς και εφαρμογή ινών πολυπροπυλενίου ή χαλύβδινων ινών.

Φαινομενικά, μία μέθοδος παθητικής πυροπροστασίας θα ήταν η χρήση στρωμάτων σκυροδέματος μεγάλου πάχους τα οποία θα θυσιάστούν σε περίπτωση πυρκαγιάς χωρίς να προκληθεί ωστόσο κατάρρευση της σήραγγας. Ωστόσο, η τοποθέτηση υπερόγκων ποσοτήτων σκυροδέματος είναι εξαιρετικά αναποτελεσματική, αντικοινομική, ενώ παράλληλα προκαλεί διαφοροποίηση στο σχεδιασμό της σήραγγας. Ως εκ τούτου, αποτελεσματικές μέθοδοι παθητικής

πυροπροστασίας είναι εκείνες που περιλαμβάνουν τη χρήση μη παραδοσιακών υλικών που έχουν εξαιρετικά υψηλή αντοχή στις υψηλές θερμοκρασίες και ισχυρές μονωτικές ιδιότητες[44].

2.5.3. Υφιστάμενοι τρόποι παθητικής πυροπροστασίας

A) Εκτόξευση τσιμεντοειδών κονιαμάτων στην επένδυση της σήραγγας

Όπως αναφέρθηκε και παραπάνω το οπλισμένο σκυρόδεμα είναι ευάλωτο στην εκρηκτική αποφλοίωση όταν εκτίθεται σε υψηλές θερμοκρασίες. Από την άλλη πλευρά τα κονιάματα τσιμεντοειδούς βάσης τα οποία περιέχουν αδρανή υλικά όπως βερμικουλίτη, μπορούν να παραμείνουν αναλλοίωτα ακόμα και μετά από την έκθεση σε υψηλές θερμοκρασίες. Μπορούν να εφαρμοστούν τόσο σε υφιστάμενες σήραγγες όσο και σε νέες, υπό κατασκευή, σήραγγες. Όμως η κατασκευή της σήραγγας με τη χρήση αυτών των κονιαμάτων αντί του σκυροδέματος είναι απαγορευτική λόγω του υψηλού κόστους τους και για αυτό το λόγο εφαρμόζονται ως επικάλυψη της επένδυσης με ένα λεπτό στρώμα κονιάματος πάχους 50 mm ή λιγότερο ανάλογα με τις απαιτήσεις. Η εγκατάσταση των πυρίμαχων κονιαμάτων (π.χ MeycοFireshield 1350) απεικονίζεται στην εικόνα 2.10.



Εικόνα 2.10: Εφαρμογή κονιάματος πυροπροστασίας [55]

Για την εγκατάσταση ακολουθείται η παρακάτω διαδικασία. Αρχικά εφαρμόζεται ένα χαλύβδινο πλέγμα στην επένδυση της σήραγγας. Στη συνέχεια εκτοξεύεται το πυρίμαχο κονίαμα πάνω στο πλέγμα ανάλογα με το προβλεπόμενο

πάχος (το πάχος εξαρτάται από το επιθυμητό επίπεδο πυροπροστασίας). Όμως έχουν αναφερθεί έντονα προβλήματα σχετικά με τη συνάφεια των υλικών στην επένδυση της σήραγγας. Επίσης τα πυρίμαχα κονιάματα πυροπροστασίας μπορούν να εφαρμοσθούν και σε άλλες κατασκευές από οπλισμένο σκυρόδεμα όπως π.χ σε γέφυρες [44].

Αυτή τη στιγμή στην αγορά υπάρχουν πέντε τύποι κονιαμάτων που χρησιμοποιούνται για την παθητική πυροπροστασία. Το πιο γνωστό, λόγω της εκτεταμένης χρήσης του, είναι το MEYCO Fireshield 1350 της εταιρείας BASF το οποίο αποτελείται από τσιμέντο Portland, ανόργανα αδρανή, νερό, ειδικά πρόσθετα και επιταχυντή. Το συγκεκριμένο κονίαμα μπορεί να εφαρμοσθεί είτε με εκτόξευση είτε με τη μορφή πυράντοχων πλακών. Εμποδίζει τόσο την υποβάθμιση των μηχανικών ιδιοτήτων του σκυροδέματος που εκτίθεται σε θερμοκρασίες >300°C, αλλά και την εκρηκτική αποφλοίωση του. Σε δοκιμές που πραγματοποιήθηκαν στο Ολλανδικό κέντρο Έρευνας πυράντοχων υλικών (TNO), το υλικό ανταποκρίθηκε με επιτυχία στις απαιτήσεις της πυρκαγιάς RWS [56]. Έχει εφαρμοσθεί σε διάφορες σήραγγες στο εξωτερικό (Σήραγγα Mitholz Ελβετία, Σήραγγα Soderled Σουηδία) αλλά και στην Ελλάδα, σε μία συνδετήρια σήραγγα του οδικού δικτύου της Κακιάς Σκάλας. Ο λόγος που εφαρμόσθηκε στη συγκεκριμένη σήραγγα είναι ότι στο εσωτερικό της υπάρχουν καλώδια υψηλής τάσης τα οποία δεν πρέπει να εκτεθούν σε υψηλές θερμοκρασίες. Οι βασικές ιδιότητες του υλικού αυτού σύμφωνα με τις δοκιμές της ITA δίνονται στον πίνακα 2.9.

Πίνακας 2.9: Ιδιότητες υλικού πυροπροστασίας Meyco 1350 [56]

Φυσικές και Θερμικές Ιδιότητες (Meyco fireshield 1350)	
Αντίδραση στη φωτιά	Κατηγορία A1
Θερμική αγωγιμότητα	0.41 W/m·K
Ειδική θερμότητα	830 J/kg·K
Πυκνότητα	1200 - 1800 kg/m ³
Συντελεστής απορρόφησης	0.91
Υδαταπορροφητικότητα	18 %
Μηχανικές Ιδιότητες	
Μέτρο ελαστικότητας – E	7900 MPa
Αντοχή σε θλίψη	15-18 MPa
Αντοχή σε εφέλκυσμό	1.5 MPa
Συμπληρωματικά στοιχεία	
Πορώδες	52%
pH (αλκαλικότητα)	< 12

Στο συγκεκριμένο κονίαμα λόγω της ευρείας χρήσης του, είναι διαθέσιμα και τα στοιχεία από τη θερμική δοκιμή που πραγματοποιήθηκε προσομοιώνοντας την καμπύλη RWS. Στον πίνακα 2.10 δίνονται οι θερμοκρασίες στη διεπιφάνεια του σκυροδέματος με το κονίαμα, για διάφορα πάχη του κονιάματος. Η δοκιμή θεωρείται επιτυχημένη για πάχος μεγαλύτερο ή ίσο με 50 mm, όπου η θερμοκρασία έχει τιμές χαμηλότερες από τις απαιτούμενες. Για μεγαλύτερο πάχος κονιάματος η θερμοκρασία στη διεπιφάνεια είναι σαφώς χαμηλότερη ενώ αντίθετα για πάχη κονιάματος μικρότερα των 50 mm η θερμοκρασία είναι υψηλή και δεν προσδίδει ασφάλεια στην κατασκευή. Μετά τη δοκιμή το πάχος του κονιάματος το οποίο έχει εκτεθεί σε θερμοκρασία πάνω από τους 600°C έχει αποσυντεθεί και θα πρέπει να γίνει αποκατάσταση του αρχικού πάχους [55].

Πίνακας 2.10: Αποτελέσματα δοκιμών για το υλικό Meycο Fireshield 1350 υπό την καμπύλη RWS [55-57]

Πάχος κονιάματος (mm)	30 min (°C)	60 min (°C)	90 min (°C)	120 min (°C)
25	234	383	474	521
30	182	316	401	511
35	148	261	343	393
40	126	217	295	345
45	108	182	254	304
50	94	157	219	267
55	84	139	190	236
60	75	124	167	208
65	67	112	149	185
70	61	100	136	167
75	55	92	124	151

B) Δημιουργία πυράντοχης ασπίδας με τη χρήση πυράντοχων πλακών

Πέραν από την εφαρμογή των υλικών με τη διαδικασία της εκτόξευσης όπως αναφέρθηκε και παραπάνω υπάρχει η δυνατότητα επένδυσης της σήραγγας με πλάκες πυροπροστασίας. Ιστορικά, η επένδυση με πλάκες έχει χρησιμοποιηθεί για

αισθητικούς λόγους [1]. Ωστόσο, τα τελευταία χρόνια, αρκετοί κατασκευαστές έχουν αναπτύξει συστήματα επένδυσης σηράγγων με πλάκες πυροπροστασίας που είναι ικανά να παρέχουν προστασία στη σήραγγα έναντι υψηλών θερμοκρασιών. Τα σύγχρονα συστήματα επένδυσης σήραγγας συνήθως αποτελούνται από προκατασκευασμένες άκαμπτες πλάκες, οι οποίες είναι άκαυστες και περιέχουν πυρίμαχα συστατικά [44] (π.χ. πυριτικά άλατα ασβεστίου, γύψο και ενισχύονται από ίνες για την αποφυγή της αποσύνθεσης τους). Οι πλάκες τοποθετούνται απευθείας ή μία δίπλα στην άλλη και εφαρμόζονται με τρεις διαφορετικούς τρόπους [31]:

- 1) Εφαρμογή ως παραμένον ξυλότυπος. Οι πλάκες τοποθετούνται πριν από την σκυροδέτηση και ανά τακτά διαστήματα τοποθετούνται μεταλλικά αγκύρια (καρφιά) στις πλάκες για την πλήρη σύνδεση με το σκυρόδεμα.
- 2) Με μηχανική στερέωση επί του σκυροδέματος. Οι πυράντοχες πλάκες σταθεροποιούνται πάνω στο σκυρόδεμα με τη χρήση μεταλλικών, άκαυστων αγκυρίων. Η εργασία αυτή γίνεται μετά την απομάκρυνση του ξυλότυπου.
- 3) Με μηχανική στερέωση σε απόσταση από το σκυρόδεμα, με τη χρήση κατάλληλων μεταλλικών προφίλ.



Εικόνα 2.11: Εφαρμογή πλακών πυροπροστασίας [50]

Τα συστήματα επένδυσης με πλάκες πυροπροστασίας χρησιμοποιούνται σε μεγάλο βαθμό στις ευρωπαϊκές οδικές σήραγγες, όπου έχουν πραγματοποιηθεί περισσότερες από 100 εγκαταστάσεις. Αυτή η ανταπόκριση οφείλεται στην ικανότητα των πλακών πυροπροστασίας να διατηρούν σε χαμηλά επίπεδα τη θερμοκρασία στην επένδυση σε περίπτωση πυρκαγιάς. Στην αγορά αυτή τη στιγμή υπάρχουν οι πλάκες από την εταιρεία PROMAT οι οποίες είναι κατασκευασμένες από πυριτικό ασβέστιο, είναι άφλεκτες και διατίθενται στο εμπόριο με την ονομασία PROMATECT - T[44,50]. Οι συγκεκριμένες πλάκες εξετάστηκαν και σε πλήρους κλίμακας δοκιμές για να

αξιολογηθεί το επίπεδο πυροπροστασίας που προσφέρεται. Πιο συγκεκριμένα σε ένα τμήμα της σήραγγας Runehamar μήκους 75 m, που ήταν επενδεδυμένο με πλάκες προστασίας Promatect-T υπεβλήθη σε πυρκαγιά χρησιμοποιώντας ως πηγή ένα όχημα βαρέως τύπου. Κατά τη διάρκεια της δοκιμής, η θερμοκρασία κυμαινόταν σε τιμές άνω των 1300°C στην περιοχή της φωτιάς [1]. Μετά τη δοκιμή οι πλάκες πυροπροστασίας παρέμειναν άθικτες και η θερμοκρασία στην επένδυση της σήραγγας περιορίστηκε στους 200°C [44].

Γ)Εφαρμογή διογκωμένων επιστρωμάτων στον οπλισμό της επένδυσης

Τα διογκωμένα επιστρώματα είναι εκτοξευόμενα συνήθως και εφαρμόζονται στον οπλισμό της κατασκευής (Εικόνα2.12) που βρίσκεται σε κίνδυνο όταν εκτίθεται σε υψηλές θερμοκρασίες.



Εικόνα 2.12: Εφαρμογή διογκωμένων επιστρωμάτων στον οπλισμό[44]

Τα διογκωμένα επιστρώματα όταν εκτεθούν σε θερμοκρασίες περίπου 300°C ή μεγαλύτερες, υφίστανται σημαντικούς μετασχηματισμούς, σχηματίζοντας στρώματα καμμένου άνθρακα. Το ανθρακώδες υλικό διαστέλλεται με την έκθεση σε υψηλή θερμοκρασία ογκομετρικά 25-50 φορές. Το διογκωμένο πλέον υλικό έχει ισχυρές μονωτικές ιδιότητες και ιδιότητες πυραντίστασης, με την εφαρμογή ενός λεπτού στρώματος υλικού πάχους μόλις 2 mm. Τα διογκούμενα επιστρώματα δεν έχουν εφαρμοστεί ως υλικά πυροπροστασίας αν και δείχνουν ότι μπορούν να

ανταποκριθούν σε θερμοκρασίες μέχρι και 1093°C. Για παράδειγμα, το Burn Barrier 46801 είναι μία διογκούμενη εποξική βαφή η οποία μπορεί να ανταποκριθεί σε άμεση έκθεση στη φλόγα και σε θερμοκρασίες άνω των 1093°C [44]. Οι ιδιότητες των υλικών πυροπροστασίας του εμπορίου δίνονται στον πίνακα 2.11.

Δ) Εσωτερική παθητική πυροπροστασία με τη χρήση ινών πολυπροπυλενίου

Η εσωτερική παθητική πυροπροστασία δύναται να πραγματοποιηθεί είτε με την εφαρμογή ινών πολυπροπυλενίου είτε με κατάλληλο σχεδιασμό του μίγματος του σκυροδέματος με παράλληλη χρήση ειδικών πρόσθετων.

Οι ίνες πολυπροπυλενίου (Εικόνα 2.13) εφαρμόζονται στο σκυρόδεμα κατά τη διάρκεια της παρασκευής του και έχει αποδειχθεί ότι μετριάζουν την τάση του σκυροδέματος προς αποφλοίωση και σε κάποιες περιπτώσεις την αποτρέπουν. Πιο συγκεκριμένα σε μια μελέτη που πραγματοποιήθηκε από τον Haack διαπιστώθηκε ότι σε βελτιστοποιημένα μίγματα σκυροδέματος με την προσθήκη ινών πολυπροπυλενίου δεν παρατηρήθηκε αποφλοίωση ακόμα και κατά την έκθεση της επιφάνειας του σκυροδέματος σε θερμοκρασίες μέχρι και 1200°C [44,46].

Γενικότερα έχουν αναπτυχθεί δύο θεωρίες σχετικά με τη λειτουργία των ινών πολυπροπυλενίου. Σύμφωνα με τη πρώτη οι ίνες τήκονται σε θερμοκρασία των 160°C σχηματίζοντας διόδους μέσα στη μάζα του σκυροδέματος, επιτρέποντας έτσι στη περιεχόμενη υγρασία να διαφύγει σε μορφή υδρατμών. Αυτό πραγματοποιείται χωρίς να δημιουργείται εσωτερική πίεση αλλά προκαλώντας υψηλή διαπερατότητα και αποτρέποντας την εκρηκτική αποφλοίωση. Μία άλλη θεωρία υποστηρίζει ότι οι μικρο-ρωγμές που δημιουργούνται γύρω από τις ίνες συμβάλλουν στη μείωση της πίεσης του ατμού [59].

Η ποσότητα των ινών που εφαρμόζεται στο σκυρόδεμα διαφέρει ανάλογα με το επιθυμητό επίπεδο πυροπροστασίας, δηλαδή όσο μεγαλύτερη θερμική αντίσταση πρέπει να επιτευχθεί τόσο μεγαλύτερη ποσότητα εφαρμόζεται. Για παράδειγμα για την αντίσταση σε μία πυρκαγιά τύπου ISO-834 απαιτούνται περίπου 1kg/m³ ινών, ενώ για αντίσταση σε πυρκαγιά τύπου RWS η ποσότητα μπορεί να αυξηθεί μέχρι περίπου 3kg/m³. Όμως δεν μπορούν να εφαρμόζονται μεγάλες ποσότητες ινών καθώς γίνεται πιο δύσκολη η άντληση και η εφαρμογή του σκυροδέματος.

Πίνακας 2.11: Ιδιότητες εμπορικών υλικών παθητικής πυροπροστασίας [51,58]

Κονίαμα / Πλάκα	Θερμοκρασιακές καμπύλες που μπορεί να ανταποκριθεί	Θερμική αγωγιμότητα ($W \cdot m^{-1} \cdot K^{-1}$) στους 300 K	Ειδική Θερμότητα ($J/kg \cdot K$) στους 300 K	Πυκνότητα (kg/m^3)	Μέτρο ελαστικότητας E (MPa)	Αντοχή σε θλίψη / /εφελκυσμό (MPa)	Πορώδες %	Σκληρότητα	pH (αλκαλικότητα)	Συνάφεια με το σκυρόδεμα (MPa)	Υδαταπορροφητικότητα %
Cyc Feu 6	ISO 834	0.26	880	850							
Fendolite MII	ISO 834, HC, HCM	0.19		775					12-12.5		
Pyrocrete 241	ISO 834, HC	0.12	1500	881		6 /					
IR 4020	ISO 834, HC, HCM	0.26	880	850						4.17	
Sikacrete 213	ISO 834, HC, HCM,	0.23				2 /			12-12.5		
FireBarrier 135	ISO 834, HC, HCM,RABT, RWS	0.185	765	1150	4050	9 / 0.8	66%	90 Shore A	8	1.1	49 %
Meyco fireshield 1350	ISO 834, HC, HCM,RABT, RWS	0.41	830	1200-1800	7900	15-18/1.5	52%		<12	2	18%
Promatec-πλάκα	ISO 834, HC, HCM,RABT, RWS	0.175		940		9.3			12		
PST-system	ISO 834, HC, HCM,RABT, RWS	0.13	1050	800	1840	0.5/0.5	2%	90 Shore A	13	>0.5	

Η αποτελεσματικότητα της πυροπροστασίας με τη χρήση ιών πολυπροπυλενίου κρίνεται από τους παρακάτω παράγοντες : τον τύπο, τη διάμετρο και το μήκος των ιών, την ποσότητα των ιών ανά κυβικό μέτρο, τον τύπο των αδρανών, το σχεδιασμό του σκυροδέματος, τη διαπερατότητα του σκυροδέματος, την περιεκτικότητα σε υγρασία του σκυροδέματος, το ρυθμό ροής της θερμότητας και τη μέγιστη θερμοκρασία.

Παρά το γεγονός ότι οι ίνες πολυπροπυλενίου προσφέρουν ένα σύστημα για την αποφυγή της αποφλοιώσης δεν προστατεύουν το σκυρόδεμα και τον οπλισμό του από τις αρνητικές επιπτώσεις της υψηλής θερμοκρασίας. Επίσης, η αποτελεσματικότητα των ιών πολυπροπυλενίου, χρήζει βελτιστοποίησης αναφορικά με τη χρήση τους σε σκυροδέματα υψηλής επιτελεστικότητας και αυτοσυμπυκνούμενα σκυροδέματα. Ακόμα, η αντοχή του σκυροδέματος μειώνεται απότομα λόγω της τήξης των ιών, ενώ η εναπομείνουσα θλιπτική αντοχή μετά τη φωτιά είναι ιδιαίτερα χαμηλή, καθιστώντας αναγκαία την εκτεταμένη επισκευή της κατασκευής.



Εικόνα 2.13: Ίνες πολυπροπυλενίου

Πέρα από την εφαρμογή των ιών πολυπροπυλενίου όπως αναφέρθηκε και παραπάνω μπορεί να σχεδιασθεί κατάλληλα το μίγμα του σκυροδέματος με σκοπό να γίνει πυράντοχο. Κάτι τέτοιο πραγματοποιήθηκε από τους Choi et al. [60], οι οποίοι σχεδίασαν και παρασκεύασαν πυράντοχο σκυρόδεμα υψηλής αντοχής, χρησιμοποιώντας σε κατάλληλες αναλογίες τσιμέντο Portland τύπου I, πορσελάνη, σκωρία υψικαμίνων και ίνες πολυπροπυλενίου σε αναλογία 0.1% κ.ο.

Γενικά στην εσωτερική παθητική πυροπροστασία ανήκουν και οι μέθοδοι που αναφέρονται στον πίνακα 2.12.

Τέλος τα τελευταία χρόνια πληθαίνουν οι προσπάθειες για την προστασία του σκυροδέματος έναντι της πυρκαγιάς με τη χρήση νέων τεχνικών και υλικών. Οι διεθνείς οργανισμοί έχουν συστήσει ομάδες εργασίας με σκοπό τη συγγραφή προδιαγραφών για τον έλεγχο των μεθόδων παθητικής πυροπροστασίας των ευαίσθητων κατασκευών από σκυρόδεμα. Ενδεικτικά αναφέρεται η σύσταση της επιτροπής πυροπροστασίας οδικών σηράγγων (Fire Protection in Tunnels) της Ευρωπαϊκής Επιτροπής Σκυροδέματος E.F.N.A.R.C, η διεθνής επιτροπή της FIB (Fire Design of Concrete Structures) και το Ευρωπαϊκό πρόγραμμα «Upgrading Tunnels» (UPTUN). Σύμφωνα με τις παραπάνω επιτροπές οι συνθήκες που πρέπει να εξασφαλίζει η κατασκευή σε περίπτωση πυρκαγιάς είναι με σειρά προτεραιότητας οι κάτωθι : α) αποφυγή της άμεσης κατάρρευσης της κατασκευής και της εκρηκτικής αποφλοίσωσης του σκυροδέματος προκειμένου να δοθεί ο απαραίτητος χρόνος στους χρήστες για να την εγκαταλείψουν, και ως εκ τούτου η διατήρηση της θερμοκρασίας του σκυροδέματος σε θερμοκρασίες κάτω από τους 350°C β) η αποφυγή της κατάρρευσης προκειμένου να εξασφαλιστεί η ακεραιότητα των σωστικών συνεργείων και των συνεργείων πυρόσβεσης που εισέρχονται σε αυτήν, μετά την εκκένωση της από τους χρήστες και γ) δυνατότητα εκ των υστέρων επισκευής της με το μικρότερο δυνατό κόστος προκειμένου αυτή να επανέλθει στην κατάσταση που βρισκόταν πριν την πυρκαγιά διατηρώντας τη στατική και αντισεισμική λειτουργία της στο ακέραιο [24].

Όμως, παρά την προσπάθεια που γίνεται από διάφορους οργανισμούς και επιτροπές τόσο σε εθνικό επίπεδο όσο και σε παγκόσμιο, η συντριπτική πλειοψηφία των σηράγγων παγκοσμίως δεν περιέχουν παθητική πυροπροστασία που να μπορεί να ανθίσταται σε πολύ υψηλές θερμοκρασίες. Παράλληλα η συντριπτική πλειοψηφία των σηράγγων δεν περιέχει ούτε συστήματα ενεργητικής πυροπροστασίας [1]. Εντούτοις, όπως αναλύθηκε εκτενώς παραπάνω, το πρόβλημα είναι υψίστης σημασίας καθώς από το 2000 μέχρι το 2005 συνέβησαν 37 πυρκαγιές σε σήραγγες που είχαν ως αποτέλεσμα την απώλεια 350 ανθρώπινων ζώων.

Πίνακας 2.12: Μέθοδοι εσωτερικής παθητικής πυροπροστασίας [24]

Μέθοδος	Αποτελεσματικότητα	Σχόλια
Αερακτικά πρόσθετα στο σκυρόδεμα	Αποτελεσματικά όταν υπάρχει χαμηλό ποσοστό υγρασίας	Μειώνουν τη θλιπτική αντοχή του σκυροδέματος
Περιορισμός υγρασίας στο σκυρόδεμα	Μειώνει την πίεση στο εσωτερικό των πόρων του σκυροδέματος	Στις σήραγγες η υγρασία είναι υψηλή και δύσκολο να ελεγχθεί
Περιορισμός θλιπτικής αντοχής	Μειώνει την πίεση της εκρηκτικής αποφλοΐωσης	Αντιοικονομική λύση που οδηγεί σε επιλογή μεγαλύτερων διατομών
Επιλογή αδρανών	Η χρήση αδρανών χαμηλής διαστολής με μικρό μέγιστο κόκκο είναι αποτελεσματική	Σε σκυροδέματα με υψηλή υγρασία δεν αποφεύγεται η εκρηκτική αποφλοΐωση
Χρήση οπλισμού	Μειώνει την καταστροφή λόγω εκρηκτικής αποφλοΐωσης	Δεν είναι πάντα αποτελεσματική μέθοδος όπως για παράδειγμα στη σήραγγα της Μάγχης
Χρήση βοηθητικού οπλισμού	Μειώνει την καταστροφή λόγω εκρηκτικής αποφλοΐωσης	Η χρήση τους είναι δύσκολη σε λεπτές διατομές
Μεταλλικές ίνες	Μειώνει την καταστροφή λόγω εκρηκτικής αποφλοΐωσης	Αποτελεσματική λύση σε χαμηλές θερμοκρασίες
Επιλογή διατομής	Λεπτότερες διατομές μειώνουν την καταστροφή λόγω εκρηκτικής αποφλοΐωσης	Λύση όχι πάντα εφικτή

Κεφάλαιο 3^ο

3. Γεωπολυμερισμός: Ιδιότητες και εφαρμογές γεωπολυμερών

3.1. Γενικά

Τα γεωπολυμερή έχουν όμοια χημική σύνθεση με τους ζεολίθους ενώ διαφέρουν στη δομή η οποία είναι άμορφη σε αντίθεση με των ζεολίθων που είναι κρυσταλλική [61]. Τα γεωπολυμερή βρίσκουν εφαρμογές, σε διάφορους τομείς λόγω των εξαιρετικών ιδιοτήτων τους οι οποίες είναι εφάμιλλες αρκετών συμβατικών υλικών [62]. Εκτός όμως από τις ιδιότητες των γεωπολυμερών η διαδικασία του γεωπολυμερισμού παρουσιάζει πλεονεκτήματα τα οποία παρακινούν τους επιστήμονες αλλά και τη βιομηχανία να στρέψουν την προσοχή τους στη νέα αυτή τεχνολογία.

Ο γεωπολυμερισμός περιλαμβάνει την ετερογενή χημική αντίδραση μεταξύ στερεών υλικών πλούσιων σε οξειδία πυριτίου και αργιλίου και αλκαλικών πυριτικών διαλυμάτων σε ισχυρές αλκαλικές συνθήκες. Η αντίδραση του γεωπολυμερισμού είναι εξώθερμη και λαμβάνει χώρα σε ατμοσφαιρική πίεση και θερμοκρασία κάτω των 100°C [62,84]. Ο χρόνος της αντίδρασης είναι σύντομος έχοντας ως αποτέλεσμα τη δημιουργία άμορφων ή ημικρυσταλλικών τριδιάστατων αργιλοπυριτικών δομών που εξαρτώνται από τη θερμοκρασία επώασης. Τα προϊόντα της αντίδρασης ανήκουν στην οικογένεια των ανόργανων πολυμερών υλικών τα οποία ονομάζονται γεωπολυμερή. Η δομική μονάδα των γεωπολυμερών αποτελείται από τετράεδρα πυριτίου και αργιλίου που ενώνονται με γέφυρες οξυγόνου [63]. Τα βασικά πλεονεκτήματα των γεωπολυμερών που τα καθιστούν ελκυστικά στη βιομηχανία και στον κατασκευαστικό τομέα είναι:

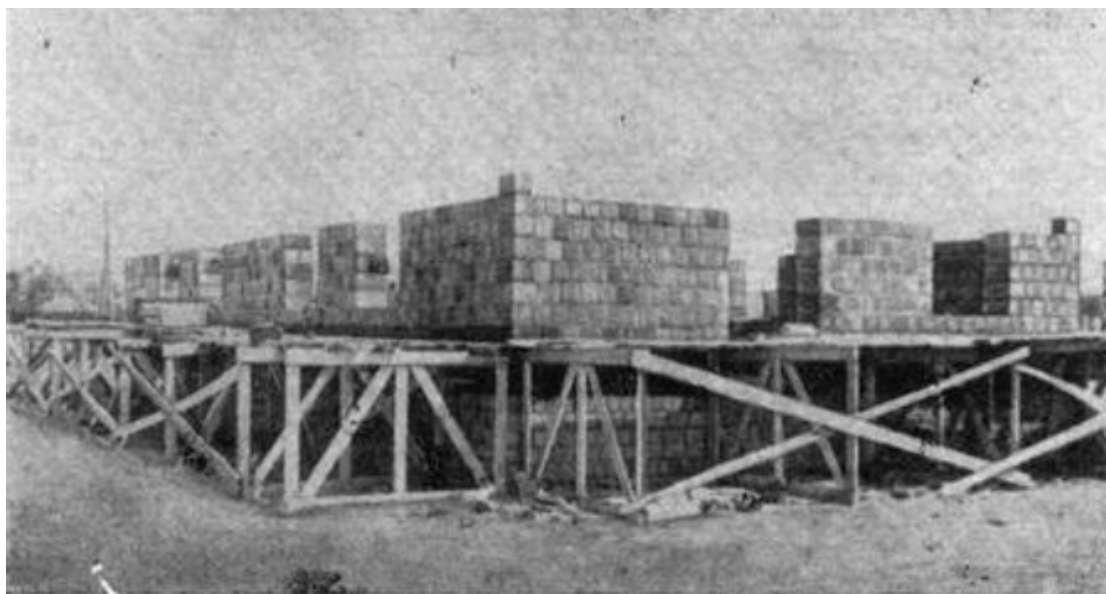
A) Το χαμηλό κόστος πρώτων υλών, καθώς βασίζονται σε αργιλοπυριτικά υλικά τα οποία βρίσκονται σε αφθονία στη γη ως αργιλικά ορυκτά ή προέρχονται από βιομηχανικά απόβλητα.

B) Η χαμηλή κατανάλωση ενέργειας για την παραγωγή τους, καθώς παρασκευάζονται σε χαμηλές θερμοκρασίες.

Γ) Η συνεισφορά στο περιβάλλον, καθώς αρκετά απόβλητα απομακρύνονται από τους χώρους απόθεσης και μετατρέπονται σε υλικά με προστιθέμενη αξία [64,65].

Ιστορικά η πρώτη αναφορά σχετικά με την τεχνολογία των γεωπολυμερών υλικών καταγράφεται το 1940 από τον Purdon, ένα βέλγο ερευνητή, ο οποίος

ανακάλυψε ένα νέο συνδετικό (binder), ταχείας πήξης, αναμιγνύοντας σκωρία υψικαμίνου και ένα αλκάλιο. Αυτό το συνδετικό χρησιμοποιήθηκε σε μεγάλες κατασκευές στις αρχές του 1950 [66]. Στη συνέχεια, και γύρω στο 1957, μία ομάδα Ουκρανών επιστημόνων, με επικεφαλής τους Victor Glukhovsky και Pavel Krivenko, μελέτησαν την αλκαλική ενεργοποίηση αργιλοπυριτικών συστημάτων για την παραγωγή ενός είδους τσιμέντου πολύ καλής ανθεκτικότητας, το οποίο το χρησιμοποίησαν για την κατασκευή ενός μεγάλου κτιρίου στη Ρωσία το οποίο φαίνεται στην παρακάτω εικόνα (Εικόνα 3.1) [67,68].



Εικόνα 3.1: Εικόνα από το Κτίριο των Glukhovsky και Krivenko στην αρχή της κατασκευής [67]

Στη συνέχεια και περί του 1979 ο J. Davidovits εισήγαγε [64] τον όρο «γεωπολυμερές» περιγράφοντας μία ομάδα αργιλοπυριτικών συνδετικών (binders), τα οποία προέκυψαν από την αλκαλική ενεργοποίηση του καολίνη. Η τεχνολογία σύμφωνα με την οποία παράγονται τα γεωπολυμερή λέγεται γεωπολυμερισμός λόγω των ομοιοτήτων που παρουσιάζει με τη φυσική διεργασία της γεωσύνθεσης [64]. Η πληθώρα ονομάτων και ακρωνυμίων που χρησιμοποιείται μέχρι σήμερα για να περιγράψει τα γεωπολυμερή (ανόργανα πολυμερή, αλκαλικά ενεργοποιημένα συνδετικά υλικά ή τσιμέντα, υδροκεραμικά κ.ά.) δημιουργούν σύγχυση, παρά το γεγονός ότι όλοι οι όροι βασίζονται στη διαδικασία της αλκαλικής ενεργοποίησης πρώτων υλών πλούσιων σε πυρίτιο και αργίλιο [66,68-70]. Ο όρος γεωπολυμερές έχει επικρατήσει μέχρι και σήμερα αν και πιο σωστός αναφέρεται ο όρος ανόργανο πολυμερές [70,71]. Το πρώτο συνθετικό του όρου «γεωπολυμερές» προσδίδει την

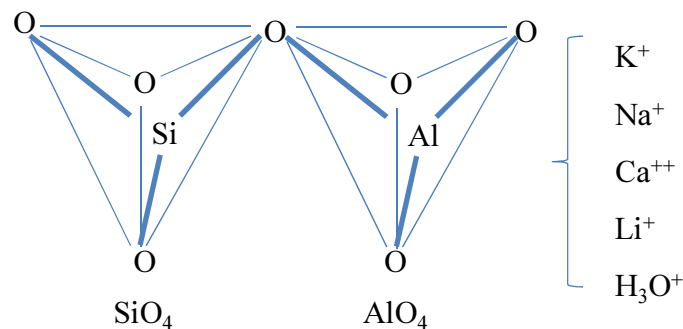
απουσία των ενώσεων του άνθρακα και κατ' επέκταση τον καθαρά ανόργανο χαρακτήρα του και το δεύτερο συνθετικό προσδίδει την μετατροπή και την πολυσυμπύκνωση των ανόργανων πρώτων υλών σε μία τριδιάστατη μεγάλου μήκους δομή [72]. Ο J.Davidovits [69] πραγματοποίησε το πρώτο του εγχείρημα ανάπτυξης ανόργανων πολυμερών υλικών στα πλαίσια έρευνας για την ανάπτυξη πυράντοχων, ανθεκτικών σε υψηλές θερμοκρασίες υλικών, μετά τις καταστροφικές πυρκαγιές που συνέβησαν στη Γαλλία μεταξύ 1970-1973. Ο Davidovits ανέπτυξε μία τριδιάστατη αργιλοπυρτική σύνθεση χρησιμοποιώντας καολίνη και διάλυμα NaOH. Η ωρίμανση πραγματοποιήθηκε σε χαμηλή θερμοκρασία [69].

Στη συνέχεια και μέχρι το 1995 δημοσιεύτηκαν από το Davidovits και την ομάδα του πολλές ανακοινώσεις και πατέντες σε θέματα γεωπολυμερισμού [68]. Πιο συγκεκριμένα το 1976 αναπτύχθηκε η χημεία των αργιλοπυρτικών αλυσίδων (sialate) ενώ το 1979 αναφέρεται η πρώτη πατέντα σε γεωπολυμερή ρητίνη με παράλληλη δημοσίευση των πρώτων εργασιών σχετικά με τα γεωπολυμερή στην αρχαιότητα. Το 1981 αναπτύχθηκε η πρώτη πατέντα σε αφρώδη γεωπολυμερή, ενώ το 1984 αναπτύχθηκε η πατέντα του γεωπολυμερούς τσιμέντου. Το 1988 αναφέρεται για πρώτη φορά από τον Davidovits έρευνα σχετικά με το αίνιγμα των πυραμίδων, στην οποία υποστηρίζει ότι οι πυραμίδες είναι κατασκευασμένες από γεωπολυμερή [62,66,68,69,73-76]. Μέχρι το 2002 είχε έντονη ερευνητική δραστηριότητα και δημοσίευση αρκετών εργασιών και πατεντών[68]. Παράλληλα από το 1996 ο Αυστραλός καθηγητής Van Deventer και η ομάδα του απέδειξε πειραματικά ότι διάφορα βιομηχανικά παραπροϊόντα μπορούν να μετατραπούν σε ανόργανα πολυμερή και να εφαρμοσθούν για τη σταθεροποίηση τοξικών αποβλήτων[77].

Όμως αν και έχει σημειωθεί ιδιαίτερη πρόοδος στον τομέα των γεωπολυμερών και της διαδικασίας του γεωπολυμερισμού υπάρχουν κάποιοι παράγοντες όπως οι διαφοροποιήσεις στις ιδιότητες των τελικών προϊόντων και η άγνοια σχετικά με τη δομή και τη χημική σύνθεση τους, που παρεμποδίζουν τη βιομηχανική εφαρμογή τους [68,78].

3.2. Φύση, δομή και χημεία των γεωπολυμερών

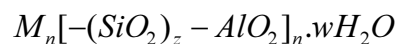
Το πλέγμα του αργιλοπυριτικού πολυμερούς αποτελείται από τετράεδρα πυριτίου SiO_4 και αργιλίου AlO_4 τα οποία ενώνονται εναλλάξ και μοιράζονται άτομα οξυγόνου όπως φαίνεται στο σχήμα της εικόνας 3.2 [66,79]. Η απεικόνιση της δομής βασίζεται στην ερμηνεία των δεσμών κατά Bragg και της κρυσταλλικής δομής των πυριτικών ορυκτών σύμφωνα με τη θεωρία των ιοντικών δεσμών κατά Pauling [62,72].



Εικόνα 3.2: Πλέγμα Si-O-Al [70]

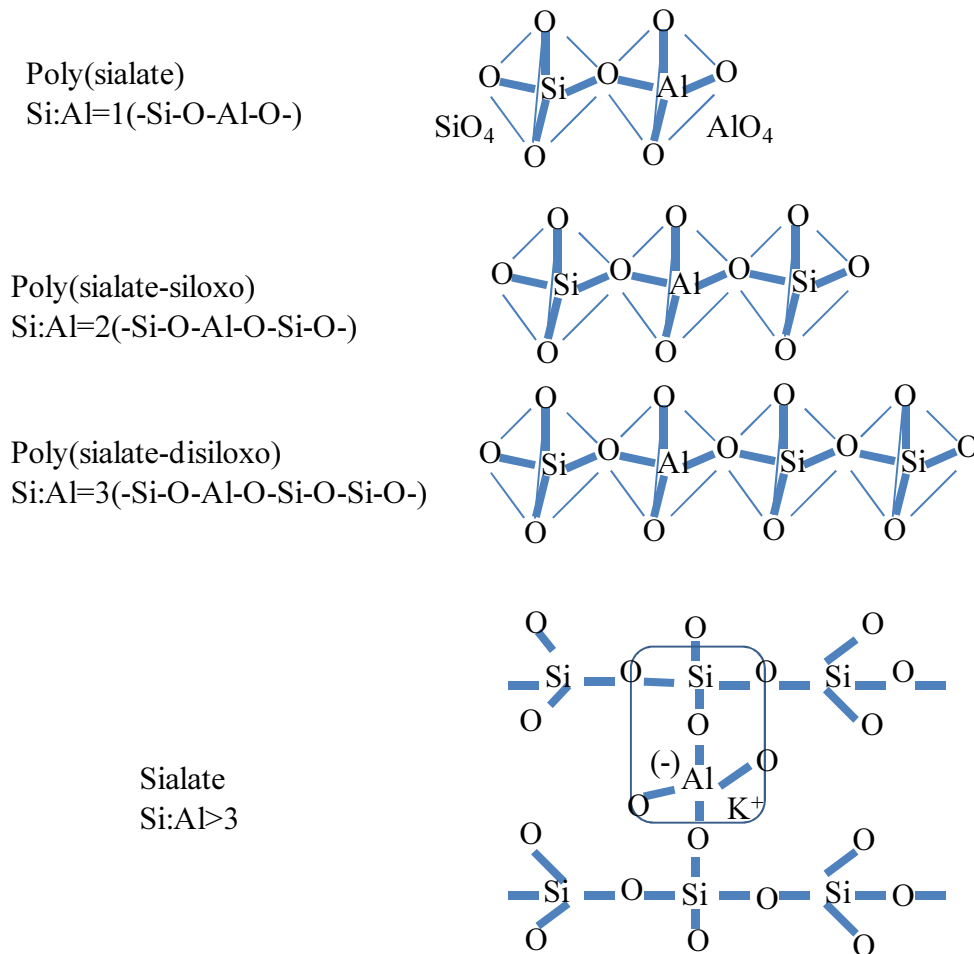
Η παρουσία των θετικών ιόντων Na^+ , K^+ , Li^+ , Ca^{++} , Ba^{++} , NH_4^+ και H_3O^+ είναι απαραίτητη στα κενά του πλέγματος για να εξισορροπήσουν το αρνητικό φορτίο του Al^{3+} στην τετραεδρική σύνταξη (Εικόνα3.2) [66].

Για τον καλύτερο χημικό σχεδιασμό και περιγραφή των γεωπολυμερών από αργιλοπυριτικά υλικά προτείνεται ο όρος poly(sialate)[69]. Ο όρος poly(sialate) καλύπτει όλα τα γεωπολυμερή που περιλαμβάνουν τουλάχιστον μία (Na,K,Li,Ca) μονάδα sialate. Η λέξη sialate αναφέρεται ως η συντομογραφία για το silicon-oxo-aluminate (-Si-O-Al-O-) [62,74]. Τα poly(sialate) έχουν τον παρακάτω τύπο:



όπου z: ο λόγος Si/Al στη βασική μονάδα του polysialate και παίρνει τιμές 1,2,3 ή μεγαλύτερες, M είναι ένα μονοσθενές κατιόν όπως K^+ και Na^+ και n είναι ο βαθμός της πολυσυμπύκνωσης [66,67]. Τα polysialates είναι πολυμερή με δομή αλυσίδας όπου το Si^{4+} και το Al^{3+} έχουν τετραεδρική σύνταξη. Οι κατηγορίες των polysialates

ανάλογα με το z είναι τέσσερις και περιλαμβάνουν τις παρακάτω στοιχειώδεις δομές οι οποίες απεικονίζονται στο σχήμα της εικόνας 3.3 [68,76].



Εικόνα 3.3: Κατηγορίες polysialates[70]

Πιο αναλυτικά:

1. Poly (sialate) ,PS

Γεωπολυμερή με λόγο Si/Al=1. Η βασική δομική μονάδα είναι το sialate[-Si-O-Al-O-]. Αποτελούνται από πολυμερείς αλυσίδες ή δακτυλίους που είναι αποτέλεσμα της πολυσυμπύκνωσης του μονομερούς ortho-sialate (OH)₃-Si-O-Al-(OH)₃

2. Poly (sialate - siloxo) ,PSS

Γεωπολυμερή με λόγο Si/Al=2 , στα οποία βασική μονάδα είναι το sialate-siloxo [-Si-O-Al-O-Si-O-] το οποίο είναι αποτέλεσμα της συμπύκνωσης του ortho-sialate με το ortho-πυριτικό οξύ Si(OH)₄. Τα PSS γεωπολυμερή υλικά

αποτελούνται είτε από γραμμικές πολυμερικές αλυσίδες είτε από πολυμερείς κυκλικούς δακτυλίους με δυνατότητα τριών κυκλικών ισόμορφων δομών.

3. Poly (sialate - disiloxo) ,PSDS

Γεωπολυμερή με λόγο $Si/Al=3$, στα οποία βασική μονάδα είναι το sialate-disiloxo $[-Si-O-Al-O-Si-O-Si-O-]$. Πρόκειται για το αποτέλεσμα της συμπίκνωσης του ortho-sialate και δύο ortho-πυριτικών οξέων $Si(OH)_4$. Αποτελούνται από έξι ισόμορφες δομές, δύο γραμμικές, δύο διακλαδωμένες και δύο κυκλικές.

4. Poly (sialate - multisiloxo)

Πυριτικός σύνδεσμος που περιγράφει την γέφυρα $-Si-O-Al-$ μεταξύ δύο αλυσίδων polysialate. Πρόκειται για γεωπολυμερή με λόγο $Si/Al \gg 3$, και η δομή του πολυμερούς προκύπτει από τη σταυροσύνδεση των polysilico-aluminate αλυσίδων ή φύλλων ή δικτύων με μία sialate διασύνδεση $[-Si-O-Al-O-]$ και μπορεί να είναι είτε διδιάστατη είτε τριδιάστατη [67].

Ο βαθμός αντικατάστασης του Al στη βασική δομή των polysialates εξαρτάται από τη σύσταση των πρώτων υλών και τη μέθοδο σύνθεσης [68].

3.3. Σύνθεση Γεωπολυμερών

Για τη σύνθεση των γεωπολυμερών απαιτείται ανάμιξη μεταξύ στερεών αργιλο-πυριτικών πρώτων υλών και διαλυμάτων ενεργοποίησης σε ήπιες θερμοκρασίες οι οποίες μπορεί να κυμαίνονται από θερμοκρασία περιβάλλοντος μέχρι $100^\circ C$. Η θερμοκρασία επώασης κατά τον γεωπολυμερισμό καθορίζει τις φυσικές ιδιότητες των υλικών, με τις χαμηλές θερμοκρασίες να δημιουργούν άμορφες δομές με χαμηλές μηχανικές ιδιότητες και τις υψηλές θερμοκρασίες να δημιουργούν ημικρυσταλλικές δομές με εξαιρετικές μηχανικές ιδιότητες [80]. Ως πρώτες ύλες μπορούν να χρησιμοποιηθούν όλα τα φυσικά ορυκτά ή βιομηχανικά απόβλητα τα οποία περιέχουν άμορφο Si και Al [81,82]. Το διάλυμα ενεργοποίησης περιλαμβάνει διάλυμα υδροξειδίου ενός αλκαλίου (νατρίου ή καλίου), το οποίο συμβάλει στη διαλυτοποίηση των πρώτων υλών και διάλυμα πυριτικού νατρίου ή καλίου το οποίο δρα ως συνδετικό υλικό και ως ενεργοποιητής [68]. Στις αντιδράσεις γεωπολυμερισμού, θεωρητικά, μπορεί να συμμετέχει οποιοδήποτε αλκάλιο, ωστόσο το νάτριο και το κάλιο έχουν χρησιμοποιηθεί στις περισσότερες έρευνες επειδή εμφανίζουν μεγάλο βαθμό διάλυσης [82,83,84]. Αυτά τα δύο στοιχεία είναι ικανά να

σχηματίσουν υδατικά διαλύματα υψηλής συγκέντρωσης και να διαλυτοποιήσουν μεγάλες ποσότητες πυριτίου και αργιλίου από την αργιλοπυριτική πρώτη ύλη [85]. Η επιλογή του αλκαλίου που θα χρησιμοποιηθεί για τη σύνθεση των γεωπολυμερών εξαρτάται από διάφορους παράγοντες, οι σημαντικότεροι από τους οποίους είναι το είδος των πρώτων υλών και οι εφαρμογές των τελικών προϊόντων [68,86].

Οι συνθήκες σύνθεσης ποικίλλουν ανάλογα με την επιλογή της πρώτης ύλης και την εφαρμογή των τελικών προϊόντων. Κατά την αλκαλική διαλυτοποίηση των πρώτων υλών ο λόγος Si/Al καθορίζει την τελική αντοχή του γεωπολυμερούς, ενώ σύμφωνα με τον Duxson et. al η αντοχή φαίνεται να αυξάνεται με την αύξηση του λόγου Si/Al[70]. Η περίσσεια αλκαλίων δεν συνιστάται καθώς μπορεί να σχηματίσει ανθρακικά αλκάλια από το ατμοσφαιρικό CO₂ με αποτέλεσμα να διασπαστεί η διαδικασία του πολυμερισμού και να δημιουργήσει υλικά με χαμηλότερη από την αναμενόμενη θλιπτική αντοχή [72,87]. Ο χρόνος πήξης ενός μίγματος καθορίζεται κυρίως από το διαθέσιμο αργίλιο καθώς υψηλή περιεκτικότητα σε αργίλιο οδηγεί σε υψηλούς χρόνους πήξης και στο σχηματισμό προϊόντων με χαμηλή αντοχή. Ουσιαστικά δηλαδή τα διαθέσιμα διαλυτοποιημένα ιόντα Si και Al καθορίζουν τις ιδιότητες των γεωπολυμερών. Τα τελικώς παραγόμενα υλικά περιέχουν νερό με δύο διαφορετικούς τρόπους :

- Φυσικά συνδεδεμένο νερό (περίπου 70% του συνολικού)
- Χημικά συνδεδεμένο νερό

Το νερό, αν και χημικά αδρανές, διαδραματίζει σημαντικό ρόλο σε όλα τα στάδια του γεωπολυμερισμού. Κατ' αρχήν δημιουργεί το απαραίτητο υδατικό περιβάλλον για να εξελιχθούν οι αντιδράσεις διάλυσης του αργιλοπυριτικού στερεού, ενώ συμμετέχει ως προϊόν στις αντιδράσεις σχηματισμού των προδρόμων γεωπολυμερών χημικών ειδών, της πολυσυμπύκνωσής τους και της δέσμευσης των στερεών κόκκων στο γεωπολυμερές πλέγμα, επηρεάζοντας άμεσα την έκταση και το μέγεθος της ανάπτυξης της γεωπολυμερούς δομής. Αυξημένη ποσότητα νερού στο γεωπολυμερές σύστημα έχει ως συνέπειες [65,88]:

α. Θετικές: Τη μείωση του ιξώδους της υγρής φάσης και συνεπώς την αύξηση της μεταφοράς (διάχυσης) των διαλυτοποιημένων συστατικών της πρώτης ύλης από την επιφάνεια των κόκκων στην υγρή φάση, και την αύξηση της κατεργασιμότητας του πολτού με αποτέλεσμα την ευκολότερη και αποτελεσματικότερη μορφοποίησή του.

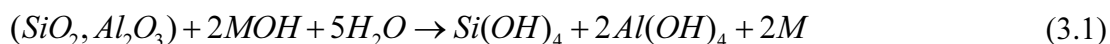
β. Αρνητικές: Την παρεμπόδιση της πολυσυμπύκνωσης των ολιγομερών προς την ανάπτυξη του γεωπολυμερούς πλέγματος και της δημιουργίας σταθερών γεωπολυμερών υλικών.

Η βέλτιστη ποσότητα νερού είναι αυτή η οποία εξασφαλίζει οριακά καλή ανάμειξη και ομοιογένεια του μίγματος [89]. Το αποτέλεσμα της αντίδρασης του γεωπολυμερισμού είναι η δημιουργία άμορφων ή ημι-κρυσταλλικών πολυμερών δομών που αποτελούνται από αλυσίδες Si-O-Al και Si-O-Si [61]. Παρ' όλη την εκτεταμένη έρευνα και τεχνολογική ανάπτυξη, ο μηχανισμός της διεργασίας του γεωπολυμερισμού δεν είναι μέχρι σήμερα απόλυτα γνωστός [61,83,84,90]. Ο μηχανισμός αυτός περιλαμβάνει τα παρακάτω τέσσερα βασικά στάδια, τα οποία συμβαίνουν παράλληλα και συνεπώς είναι δύσκολος ο σαφής διαχωρισμός τους [88,91].

1. Διάλυση των στερεών αργιλοπυριτικών υλικών μέσα στο ισχυρά αλκαλικό υδατικό διάλυμα

Μόλις βρεθεί το αργιλοπυριτικό υλικό σε υδατικό περιβάλλον, τότε τα επιφανειακά ιόντα των οξειδίων πυριτίου και αργιλίου αντιδρούν με τα μόρια του νερού και δημιουργούν επιφανειακά υδροξυλιομένες θέσεις, οι οποίες είναι γνωστές ως ομάδες Silanol (>Si-OH) και Aluminol (>Al-OH). Αυτές οι ομάδες, αποτελούν τις επιφανειακές ενεργές θέσεις, πάνω στις οποίες δρουν χημικά τα ιόντα υδροξυλίου του αλκαλικού διαλύματος σχηματίζοντας επιφανειακά χημικά είδη (species). Στη συνέχεια, μέσω ενός πολύπλοκου μηχανισμού, άτομα Si και Al μεταφέρονται από τα επιφανειακά χημικά είδη στο διάλυμα, όπου σχηματίζουν πυριτικά και αργιλικά μονοπυρηνικά υδροξυ-σύμπλοκα χημικά είδη, ολοκληρώνοντας τη χημική διαδικασία της διάλυσης.

Η χημική αντίδραση της διάλυσης Si και Al από το στερεό αργιλοπυριτικό υλικό δίνεται από την εξίσωση (3.1).



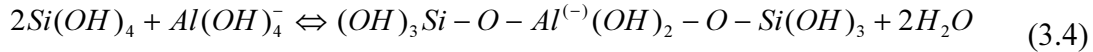
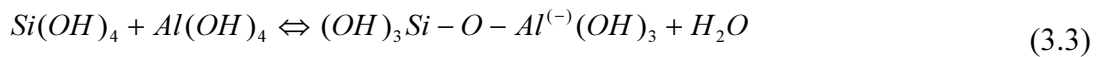
όπου M είναι Na ή K

Η διάλυση του Si και του Al των αργιλοπυριτικών ορυκτών και γενικά των αργιλοπυριτικών φάσεων στα υδατικά διαλύματα, ευνοείται τόσο στην όξινη, όσο και στην αλκαλική περιοχή τιμών pH, με αποτέλεσμα η ταχύτητα διάλυσής τους σε αυτές

τις περιοχές τιμών pH, ιδιαίτερα στην ισχυρά αλκαλική, να είναι εξαιρετικά υψηλές. Επιπλέον, η ταχύτητα διάλυσης του Si και του Al σε αλκαλικά διαλύματα εξαρτάται σημαντικά από το μέγεθος των κόκκων του στερεού και την ειδική του επιφάνεια, εφόσον πρόκειται περί μιας τυπικής ετερογενούς χημικής αντίδρασης.

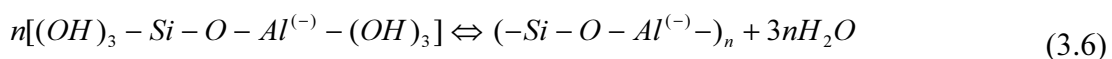
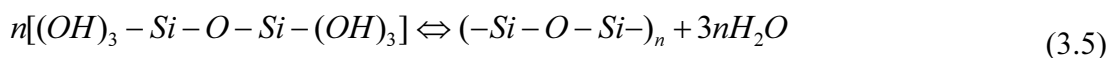
2. Σχηματισμός ολιγομερών χημικών ειδών στην υδατική φάση – Έναρξη του πολυμερισμού

Καθώς αυξάνεται σταδιακά η συγκέντρωση πυριτίου και αργιλίου στην υδατική φάση, τα μονοπυρηνικά υδροξυσύμπλοκα πυριτίου και αργιλίου αντιδρούν μεταξύ τους οδηγώντας στο σχηματισμό πρόδρομων χημικών ειδών (geopolymeric precursors). Τα χημικά αυτά είδη είναι ολιγομερή (πολυπυρηνικά υδροξυ-σύμπλοκα) που αποτελούνται από δεσμούς του τύπου Si-O-Si και Si-O-Al, όπως περιγράφεται από τις χημικές εξισώσεις (3.2 – 3.4).



3. Πολυσυμπύκνωση ολιγομερών προς το σχηματισμό του τριδιάστατου αργιλοπυριτικού πλέγματος

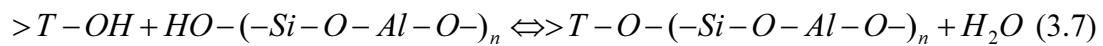
Η αύξηση της συγκέντρωσης των ολιγομερών χημικών ειδών Si και Al στην υδατική φάση του γεωπολυμερούς συστήματος, συνεπάγεται την πολυσυμπύκνωσή τους, σύμφωνα με τις χημικές αντιδράσεις που περιγράφουν οι εξισώσεις (3.5) – (3.6). Η πολυσυμπύκνωση των πρόδρομων χημικών ειδών οδηγεί βαθμιαία στη δημιουργία ενός τριδιάστατου πυριτικού ή/και αργιλοπυριτικού πλέγματος, το οποίο αποτελείται από τετράεδρα κυρίως SiO₄ αλλά και AlO₄ που εναλλάσσονται ενωμένα μεταξύ τους μέσω κοινών ιόντων οξυγόνου. Η πολυσυμπύκνωση των ολιγομερών συμβαίνει με ταυτόχρονη απομάκρυνση μορίων νερού (Εξισώσεις 3.5 και 3.6), διεργασία η οποία είναι ευρύτερα γνωστή με τον όρο «πολυμερισμός».



Τα oligομερή χημικά είδη, είναι δυνατόν να αντιδράσουν σε κάθε υδροξυλιωμένη θέση σχηματίζοντας αρχικά μακρομοριακές αλυσίδες ή δακτυλίους και εν συνεχεία, τριδιάστατα πλέγματα.

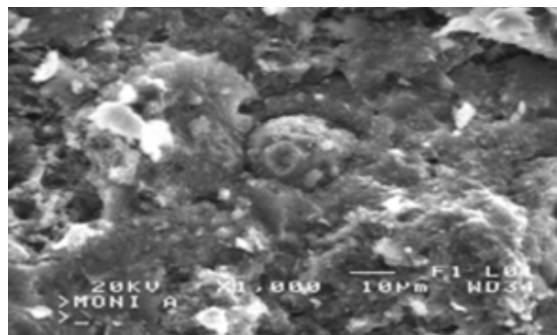
4. Δέσμευση αδιάλυτων κόκκων του στερεού – Σκλήρυνση του συστήματος

Καθώς αναπτύσσεται το γεωπολυμερές πλέγμα τριδιάστατα, συναντά τις ενεργές επιφανειακές θέσεις των αδιάλυτων κόκκων του στερεού αργιλοπυριτικού υλικού. Στις θέσεις αυτές, είναι δυνατόν να συμβεί η χημική αντίδραση που περιγράφει η εξίσωση (3.7) και να τερματιστεί τοπικά η ανάπτυξη του γεωπολυμερούς πλέγματος, δεσμεύοντας τους αδιάλυτους κόκκους του στερεού στην τελική γεωπολυμερή δομή που σχηματίζεται.



όπου T δηλώνει Si ή Al.

Οι ενεργές αυτές επιφανειακές θέσεις, οι οποίες παριστάνονται με $>T-OH$ στην εξίσωση (3.7), δεν είναι άλλες από τις ομάδες Silanol ($>Si-OH$) και Aluminol ($>Al-OH$). Στις θέσεις αυτές, είναι δυνατόν να αντιδράσουν χημικά οι αδιάλυτοι κόκκοι του στερεού με τις πολυμερείς αλυσίδες και δακτυλίους δημιουργώντας δεσμούς του τύπου $>Si-O-Si$ και $>Al-O-Si$. Με τον τρόπο αυτό, οι αδιάλυτοι κόκκοι του στερεού δένονται ισχυρά με το πολυμερές πλέγμα, οδηγώντας στην τελική γεωπολυμερή δομή (Εικόνα 3.4). Στη συνέχεια, η αύξηση του βαθμού πολυμερισμού και η απομάκρυνση του ελεύθερου νερού που λαμβάνουν χώρα κατά την ωρίμανση των γεωπολυμερών, οδηγούν αναπόφευκτα στη σκλήρυνση και τη δημιουργία συμπαγών και ανθεκτικών τελικών υλικών.



Εικόνα 3.4: Εικόνα από ηλεκτρονικό μικροσκόπιο στο εσωτερικό γεωπολυμερούς

3.4. Πρώτες ύλες για την παραγωγή γεωπολυμερών

Οι πρώτες ύλες που χρησιμοποιούνται για την παραγωγή των γεωπολυμερών δεν απαιτούν ιδιαίτερη επεξεργασία παρά μόνο σε κάποιες περιπτώσεις ξήρανση και λειοτρίβηση.

Ο μετακαολίνης είναι ένα υλικό που χρησιμοποιείται στην παραγωγή των γεωπολυμερών. Είναι ένα ποζολανικό υλικό, το οποίο παράγεται κατόπιν της θερμικής αποσύνθεσης του καολίνη $[Al_2Si_2O_5(OH)_4]$, η οποία συμβαίνει μεταξύ των $500^\circ C$ και των $950^\circ C$ όπου και καταστρέφεται η κρυσταλλική δομή του καολινίτη και απομακρύνονται τα OH^- , τα οποία συνδέονται ισχυρά στο κρυσταλλικό πλέγμα. Ο καολίνης είναι ένα υλικό πλούσιο σε οξείδιο του πυριτίου και του αργιλίου, και για αυτό το λόγο αποτελεί το πρώτο υλικό που χρησιμοποιήθηκε για την παραγωγή γεωπολυμερών από τον J.Davidovits.

Η σκωρία των ηλεκτροκαμίνων προέρχεται από το μεταλλουργικό εργοστάσιο της εταιρείας «Γ.Μ.Μ.Α.Ε. ΛΑΡΚΟ» στη Λάρυμνα, στο οποίο κατεργάζονται σιδηρονικελιούχα λατεριτικά κοιτάσματα με πυρομεταλλουργική μέθοδο για την παραγωγή κράματος σιδηρονικελίου. Το παραγόμενο σιδηρονικέλιο χρησιμοποιείται για την παραγωγή ανοξειδώτου χάλυβα. Είναι ένα υλικό πλούσιο σε οξείδια του πυριτίου και του σιδήρου και λιγότερο του αργιλίου. Έχει χρησιμοποιηθεί ευρέως στον γεωπολυμερισμό όπως αναφέρεται από τους Panias et al.[87], Komnitsas et.al [92].

Η ιπτάμενη τέφρα αποτελεί ένα ακόμα υλικό κατάλληλο για την ανάπτυξη των γεωπολυμερών. Είναι το κύριο στερεό κατάλοιπο από την καύση στερεών ανθράκων που χρησιμοποιούνται για την παραγωγή ενέργειας. Παγκοσμίως παράγονται εκατομμύρια τόνοι ετησίως και μόνο το 20-30 % της παραγόμενης ιπτάμενης τέφρας χρησιμοποιείται, κυρίως στην παραγωγή τσιμέντου και σκυροδέματος. Η υπόλοιπη ιπτάμενη τέφρα θεωρείται απόβλητο και συνεπώς περιβαλλοντικό πρόβλημα λόγω της πιθανής εκχύλισης μετάλλων και οργανικών ενώσεων και μεταφοράς τους στους υπόγειους υδροφόρους ορίζοντες ή σε επιφανειακές πηγές νερού. Με τον γεωπολυμερισμό της ιπτάμενης τέφρας έχουν ασχοληθεί αρκετοί ερευνητές όπως π.χ Palomo [94], Provis [95], Παναγιωτοπούλου [93], και Van Swanepoel [96] κ.α..

Η σκωρία υψικαμίνων με υψηλή περιεκτικότητα σε ασβέστιο (~44% κ.β.) αποτελεί ένα ακόμα παραπροϊόν το οποίο έχει προκαλέσει το ενδιαφέρον των ερευνητών για την ανάπτυξη γεωπολυμερών [72]. Τα παραγόμενα προϊόντα από την αλκαλική ενεργοποίηση των σκωρίων υψικαμίνων χρησιμοποιούνται σε ικανοποιητική κλίμακα σε κατασκευαστικές εφαρμογές στην Ευρώπη [98]. Οι Cheng και Chiu παρατήρησαν ότι κατά τη χρήση κοκκοποιημένης σκωρίας υψικαμίνου ως ενεργό πληρωτικό υλικό για την παραγωγή γεωπολυμερών, η αντοχή σε θλίψη μπορεί να φτάσει μέχρι τα 79 MPa [99].

Η ερυθρά ιλύς, η οποία έχει χρησιμοποιηθεί για την παραγωγή γεωπολυμερών από διάφορους ερευνητές, αποτελεί το παραπροϊόν της επεξεργασίας του βωξίτη για την παραγωγή αλουμίνας με τη διεργασία Bayer. Η διεργασία αποτελείται από τέσσερα κύρια στάδια, στο τελευταίο από τα οποία λαμβάνεται η αλουμίνα. Η ερυθρά ιλύς παράγεται στο δεύτερο στάδιο της ανωτέρω διεργασίας. Πρόκειται για ένα υλικό πλούσιο σε οξείδιο του αργιλίου και του σιδήρου. Στην Ελλάδα παράγεται σε μεγάλες ποσότητες από την εταιρεία Αλουμίνιο της Ελλάδας. Λόγω της μεγάλης ποσότητας, της ιδιαίτερα αλκαλικής φύσης και των περιβαλλοντικών θεμάτων που εγείρει η απόθεσή της, έχει μελετηθεί αρκετά ως προς την πιθανή αξιοποίησή της. Η έρευνα για την αξιοποίησή της περιλαμβάνει μεταξύ άλλων τη χρήση της ως υπόστρωμα απορρόφησης αερίων ρύπων, επεξεργασίας υγρών αποβλήτων, ανάκτησης μετάλλων, καθώς και ως πρώτη ύλη στις βιομηχανίες δομικών υλικών. Τα γεωπολυμερή που παράγονται με ερυθρά ιλύ δεν έχουν ικανοποιητικές μηχανικές ιδιότητες και για αυτό το σκοπό συνήθως απαιτείται προσθήκη και άλλης πρώτης ύλης[63].

3.5. Ιδιότητες των γεωπολυμερών υλικών

Οι ιδιότητες των γεωπολυμερών εξαρτώνται σε μεγάλο βαθμό από την πρώτη ύλη που θα χρησιμοποιηθεί και από τις συνθήκες της επώασης. Είναι γεγονός ότι ένα ανόργανο πολυμερές το οποίο προέρχεται από την ίδια πρώτη ύλη μπορεί να έχει διαφορετικές ιδιότητες λόγω της διαφοράς στον τρόπο επώασης. Τα γεωπολυμερή μπορούν να έχουν υψηλές αντοχές σε θλίψη που φτάνουν μέχρι τα 100 MPa σε 28μέρες, συγκρίσιμες με αυτές του σκυροδέματος. Επίσης έχουν ικανοποιητικές αντοχές σε κάμψη αλλά και σε εφελκυσμό, η οποία μπορεί να είναι δύο ή τρεις φορές μεγαλύτερη από αυτή του τσιμέντου Portland, και σκληρότητα Mosh από τέσσερις έως επτά φορές μεγαλύτερη [88,97,100]. Είναι ανθεκτικά στην προσβολή από οξέα

και βάσεις. Επίσης παρουσιάζουν, σταθερότητα σε διαδοχικούς κύκλους θέρμανσης - ψύξης, θερμική σταθερότητα, ομοιογένεια επιφάνειας, και κατά συνέπεια είναι χρήσιμα στην κεραμική και στην οικοδομική.

Εφαλτήριο για την ανάπτυξη των γεωπολυμερών ως υλικών πυροπροστασίας υπήρξε το γεγονός ότι έχουν μεγάλη ανθεκτικότητα σε υψηλές θερμοκρασίες και στη φωτιά, ενώ σε αντίθεση με το σκυρόδεμα δεν αποφλοιώνονται κατά την έκθεση τους σε υψηλή θερμοκρασία. Είναι άκαυστα λόγω του ανόργανου χαρακτήρα τους, έχουν υψηλό σημείο τήξης, χαμηλή τιμή θερμικής αγωγιμότητας και υψηλή θερμοχωρητικότητα.

3.6. Εφαρμογές των γεωπολυμερών υλικών

Τα τελευταία χρόνια υπάρχει σημαντική ανάπτυξη στα πλαίσια των εφαρμογών των γεωπολυμερών υλικών τόσο στη βιομηχανία όσο και στα δομικά υλικά. Η εφαρμογή τους μπορεί να γίνει είτε στη μορφή που βρίσκονται μόλις παράγονται είτε ενισχύοντας τα κατά τη φάση της δημιουργίας τους με ίνες με σκοπό να βρουν ανταπόκριση στις κατασκευές.

Στον παρακάτω πίνακα δίνονται τα πεδία εφαρμογών των γεωπολυμερών ανάλογα με το λόγο Si/Al[66,100].

Πίνακας 3.1: Εφαρμογές γεωπολυμερών ανάλογα με το λόγο Si/Al [66,100]

<i>Λόγος Si/Al</i>	<i>Εφαρμογές</i>
1:1	Τούβλα, κεραμικά, Πυροπροστασία
2:1	Τσιμέντο και σκυρόδεμα με χαμηλό ποσοστό CO ₂ , κάψουλες έγκλισης ραδιενεργών και τοξικών αποβλήτων
3:1	Χυτήρια, εργαλεία για επεξεργασία τιτανίου, πυρίμαχα σύνθετα με ίνες υάλου, θερμομονωτικά σύνθετα υλικά
>3:1	Βιομηχανικά σφράγιστρα, εργαλεία για SPF αλουμινίου
20:1<Si/Al<35:1	Θερμομονωτικές και πυρίμαχες σύνθετες ίνες

Οι τομείς εφαρμογής των γεωπολυμερών [66-68,78,100] είναι σε: α) Υλικά για την κατασκευή εργαλείων και μητρών, β) Γεωπολυμερές τσιμέντο, γ) Περιβαλλοντική εφαρμογή για τη σταθεροποίηση τοξικών μετάλλων, δ)

Γεωπολυμερές τσιμέντο με αντοχή στη διάβρωση από οξέα, ε) Υλικά πυραντίστασης και υλικά ανθεκτικά στη θερμότητα.

3.7. Πυράντοχα γεωπολυμερή

Γενικότερα πυράντοχα γεωπολυμερή έχουν αναπτυχθεί από το 1970, όταν J.Davidovits πραγματοποίησε έρευνα σε νέα υλικά ανθεκτικά στην θερμότητα, μετά από σειρά καταστροφικών πυρκαγιών στη Γαλλία [100].

Από το 1985, οι γαλλικοί και οι αγγλικοί πυρηνικοί σταθμοί έχουν εξοπλίσει τις εγκαταστάσεις τους με φίλτρα αέρος που παράγονται από τη Sofiltra - Camfil, μια γαλλική εταιρεία, στην οποία οι ενώσεις και οι αεραγωγοί των φίλτρων είναι κατασκευασμένοι από γεωπολυμερή [102]. Επίσης το 1994 η Geopolymer S.A ανέπτυξε μία ασπίδα έναντι της θερμότητας από γεωπολυμερές υλικό, για την κατασκευή αγωνιστικών αυτοκινήτων, που μπορεί να αντέξει τη θερμική πίεση ενός αγώνα, που αντιστοιχεί σε 600°C για 2-3 ώρες. Αυτή η ασπίδα βοήθησε τον Michael Schumacher να κερδίσει δύο φορές το παγκόσμιο πρωτάθλημα της F1. Ακόμα και σήμερα, οι περισσότερες ομάδες της Formula 1 χρησιμοποιούν αυτού του είδους την ασπίδα [102].

Το 1996 η Federal Aviation Administration ξεκίνησε ένα ερευνητικό πρόγραμμα για την ανάπτυξη χαμηλού κόστους, φιλικών προς το περιβάλλον, πυράντοχων υλικών για εφαρμογή σε αεροσκάφη, καθώς δεν υπήρχαν μέχρι εκείνη την περίοδο πυράντοχα υλικά που να μπορούν παράλληλα να ενώνουν τις ίνες του άνθρακα. Τα περισσότερα οργανικά πολυμερή μαλακώνουν και αναφλέγονται σε θερμοκρασίες μεταξύ 400-600 °C, οι οποίες είναι χαρακτηριστικές των συνθηκών έκθεσης καυσίμου πυρκαγιάς. Ο στόχος του προγράμματος ήταν η εξάλειψη των πυρκαγιών στην καμπίνα. Μετά από την έρευνα που πραγματοποιήθηκε, εξήχθη το συμπέρασμα ότι η ρητίνη αργιλοπυριτικού καλίου (γεωπολυμερές) ενισχυμένη με ίνες άνθρακα είναι ένα άκαυστο δομικό υλικό το οποίο είναι κατάλληλο για εφαρμογές όπου απαιτείται αντοχή έναντι των υψηλών θερμοκρασιών με χαμηλό έως μέτριο κόστος [102].

Το 1999 ο J.Davidovits ανέπτυξε μια σειρά από γεωπολυμερή τσιμέντα ανθεκτικά στην πυρκαγιά. Όπως είναι γνωστό το τσιμέντο Portland αποφλοιώνεται σε θερμοκρασίες άνω των 300°C, προκαλώντας κατάρρευση των κατασκευών. Ο

Davidovits ανέπτυξε (Na , Ca)- Polysialate και (K, Ca) Poly (sialate - siloxo) τσιμέντα τα οποία εκτέθηκαν σε φλόγα θερμοκρασίας 1000°C για 30 λεπτά. Τα δοκίμια που χρησιμοποιήθηκαν είχαν ένα πάχος ίσο με 10 mm και η θερμοκρασία στην πίσω πλευρά μετά την έκθεση των 30 λεπτών ήταν ίση με 180°C για το τσιμέντο Na - Poly (sialate), 270°C για το τσιμέντο K- Poly (sialate - siloxo) και 300°C για το τσιμέντο K-Poly(sialate - disiloxo). Επίσης, αποδείχθηκε ότι το τριδιάστατο αργιλοπυριτικό πλέγμα επιτρέπει στο φυσικά και χημικά ροφημένο νερό να εξατμιστεί χωρίς να καταστραφεί το τσιμέντο. Ως αποτέλεσμα, η αντοχή σε θλίψη του (K, Ca) Poly (sialate - siloxo) τσιμέντου είναι περίπου 20 MPa μετά από έκθεση 3 ωρών στους 1100°C σε σύγκριση με το τσιμέντο Portland το οποίο αποφλοιώνεται μεταξύ των 300°C και 400°C [102].

Επίσης το 1999, η HP Troplast, ανέπτυξε ένα αφρώδες αργιλοπυριτικό υλικό, το Trolit, που είναι ανόργανο πολυμερές το οποίο χρησιμοποιεί ένα βιομηχανικό παραπροϊόν ως πρώτη ύλη. Στην οικοδομική βιομηχανία μπορεί να χρησιμοποιηθεί ως ένα θερμομονωτικό ή ηχοαπορροφητικό υλικό. Σε βιομηχανικά κτίρια και σήραγγες μπορεί να εφαρμοστεί ως πυρίμαχο υλικό για προστασία μέχρι 1200°C [102].

Οι T.W.Cheng και J.P.Chiu το 2003 χρησιμοποιώντας σκωρία υψικαμίνων ως πρώτη ύλη για την παραγωγή γεωπολυμερών ανέπτυξαν πυράντοχα υλικά. Πιο συγκεκριμένα για την ανάπτυξη των γεωπολυμερών αρχικά αναμείγνυαν μετακαολίνη με καυστικό κάλιο (KOH) για δέκα λεπτά και στη συνέχεια προσθέταν διάλυμα πυριτικού νατρίου και την σκωρία των υψικαμίνων. Οι 11 διαφορετικές συνθέσεις που χρησιμοποίησαν φαίνονται στον παρακάτω πίνακα 3.2 [98].

Στα υλικά που παρήχθησαν διερευνήθηκε η συμπεριφορά τους κατά την έκθεση σε φλόγα προπανίου θερμοκρασίας 1100°C, για χρονική διάρκεια 30 min σε πάχος δοκιμίου 10 mm. Η αντοχή σε θλίψη όλων των δοκιμίων κυμαινόταν από 18 – 79 MPa, με τις μεγαλύτερες τιμές να προκύπτουν από τις συνθέσεις με την μεγαλύτερη ποσότητα μετακαολίνη.

Πίνακας 3.2: Διαφορετικές συνθέσεις που μελετήθηκαν από τους T.W.Cheng και J.P.Chiu [98]

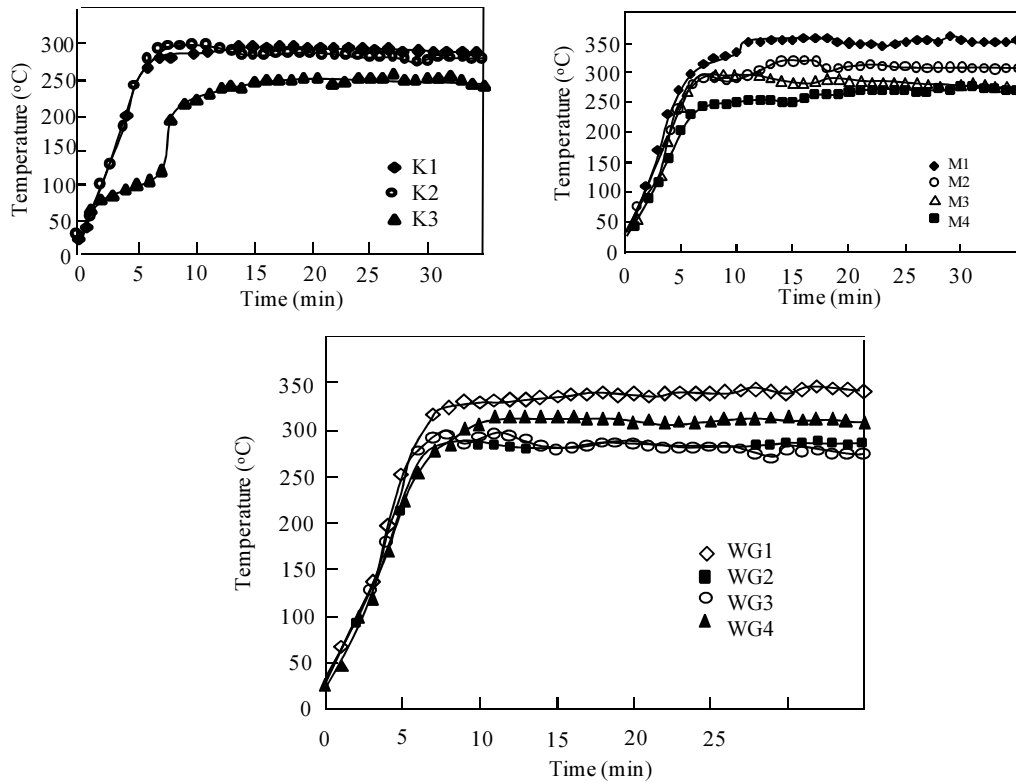
Δοκίμιο	[KOH] (N)	Λόγος mole SiO ₂ /Al ₂ O ₃	Λόγος mole SiO ₂ /K ₂ O	Λόγος mole Al ₂ O ₃ /K ₂ O	Λόγος mole K ₂ O/H ₂ O
K1	5	3.46	2.69	0.78	0.024
K2	10	3.46	1.36	0.39	0.036
K3	15	3.46	0.91	0.26	0.069
WG1	10	3.26	1.28	0.39	0.022
WG2	10	3.36	1.32	0.39	0.030
WG3	10	3.46	1.36	0.39	0.036
WG4	10	3.56	1.39	0.39	0.041
M1	10	4.32	3.50	0.81	0.077
M2	10	3.85	1.97	0.51	0.052
M3	10	3.46	1.36	0.39	0.036
M4	10	3.16	1.05	0.33	0.026

Από τα διαγράμματα θερμοκρασίας – χρόνου (εικόνα 3.5) που προέκυψαν από τις θερμικές δοκιμές προκύπτει ότι τα υλικά έχουν αρκετά καλή συμπεριφορά, με τις θερμοκρασίες της μη εκτεθειμένης πλευράς να κυμαίνονται από 250°C – 350°C ανάλογα με την περιεκτικότητα σε [KOH] και την προσθήκη μετακαολίνη, με τις καλύτερες τιμές να λαμβάνονται στις συνθέσεις με τη μέγιστη περιεκτικότητα σε [KOH] και την μέγιστη ποσότητα μετακαολίνη.

Στη συνέχεια οι ίδιοι ερευνητές κατασκεύασαν γεωπολυμερή από σερπεντίνη τα οποία μπορούν να χρησιμοποιηθούν ως υλικά παθητικής πυροπροστασίας. Συνολικά κατασκεύασαν 10 διαφορετικά γεωπολυμερή, η σύνθεση των οποίων φαίνεται στον πίνακα 3.3 [103].

Σε όλα τα δείγματα διερευνήθηκε η συμπεριφορά τους κατά την έκθεση σε φλόγα προπανίου θερμοκρασίας 1100° C για χρονική διάρκεια 35 min, σε πάχος δοκιμίου 10 mm. Η αντοχή σε θλίψη κυμαίνεται από 20 – 50 MPa ανάλογα με τη θερμοκρασία ωρίμανσης, με τα δοκίμια που ωρίμασαν στο περιβάλλον να εμφανίζουν τις μεγαλύτερες αντοχές. Από τα διαγράμματα θερμοκρασίας (εικόνα 3.6) των δοκιμών παρατηρείται ότι το υλικά έχουν αρκετά καλή συμπεριφορά με τις

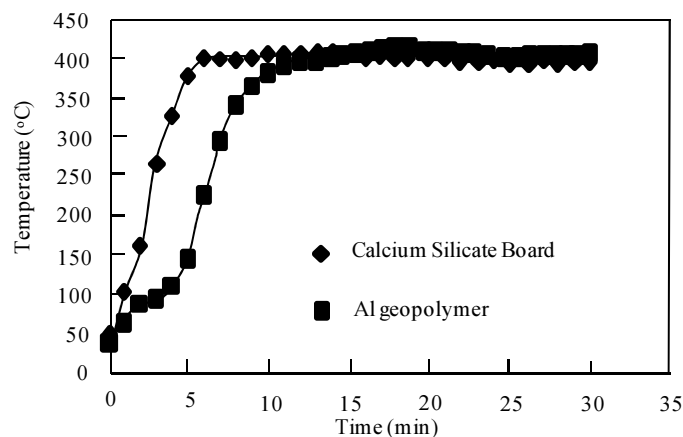
θερμοκρασίες της μη εκτεθειμένης πλευράς να φτάνουν έως 400°C μετά από 10 min και να παραμένουν σε εκείνη τη θερμοκρασία μέχρι το πέρας της δοκιμής[103].



Εικόνα 3.5: Θερμοκρασιακά διαγράμματα για τις διάφορες συνθέσεις

Πίνακας 3.3: Συνθέσεις 10 γεωπολυμερών από τους T.W.Cheng και J.P.Chiu[103]

Δοκίμιο	Λόγος βάρους Serpentine/Metakaolinite	Λόγος βάρους KOH/Sodium Silicate
A1	1	1
A2	1.5	1
A3	2	1
A4	3	1
A5	4	1
B1	2	1
B2	2	1.5
B3	2	1.86
B4	2	2.33
B5	2	3.00



Εικόνα 3.6: Διαγράμματα θερμοκρασίας – χρόνου

Το 2005, μια ομάδα ερευνητών από την Τσεχία ανέπτυξε γεωπολυμερή από ιπτάμενη τέφρα και τα υπέβαλλαν σε θερμοκρασία από 250°C στους 1100°C. Η θερμοκρασία αυξανόταν με ρυθμό 5°C/min και παρέμεινε στη μέγιστη θερμοκρασία για χρονική διάρκεια δύο ωρών. Από την πειραματική διαδικασία συμπεράνθηκε ότι τα γεωπολυμερή από ιπτάμενη τέφρα χάνουν ένα σημαντικό μέρος της αντοχής τους (40%), στη θερμοκρασία των 250°C. Οι ελάχιστες τιμές παρατηρήθηκαν σε θερμοκρασία μεταξύ 600°C έως 700°C [122].

Αργότερα την ίδια χρονιά οι Varela και Privorotsakya παρουσίασαν μία εργασία στο παγκόσμιο συνέδριο γεωπολυμερών στη Γαλλία με θέμα «Η χρήση των γεωπολυμερών ως υλικά επικάλυψης του σκυροδέματος για την πυροπροστασία», εκτιμώντας μάλιστα ότι μία τέτοιου είδους προστασία μπορεί να απέτρεπε την πτώση των διδύμων πύργων στην Η.Π.Α το 2001. Ανέπτυξαν δύο ειδών γεωπολυμερή πυροπροστασίας, ένα από μετακαολίνη με λόγο Si/Al = 2 και το άλλο από ανάμιξη μετακαολίνη και άμορφου πυριτίου με λόγο Si/Al = 6. Στη συνέχεια κατασκεύασαν κυβικά δοκίμια τσιμέντου τα οποία τα επικάλυψαν με γεωπολυμερές πάχους 0.25 in. και με τα δύο είδη γεωπολυμερούς που είχε αναπτυχθεί. Κατόπιν τα δοκίμια εκτέθηκαν σε θερμοκρασία 450 °C και 800°C για μία ώρα. Παρατηρήθηκε ότι μετά από την έκθεση σε φλόγα τα δοκίμια του τσιμέντου που ήταν επικαλυμμένα με το γεωπολυμερές με το μικρότερο λόγο Si/Al ρωγατίστηκαν πολύ έντονα, ενώ εκείνα που ήταν επικαλυμμένα με το γεωπολυμερές με το μεγαλύτερο λόγο δεν ρωγατίστηκαν αλλά διογκώθηκαν. Στη συνέχεια μετρήθηκε η αντοχή των κυβικών δοκιμίων τσιμέντου πριν και μετά τη θερμική κατεργασία σε 450°C και 800°C. Όπως φαίνεται και από τον πίνακα των αποτελεσμάτων (Πίνακας.3.4), τα κυβικά δοκίμια

τσιμέντου χωρίς επικάλυψη ανέπτυξαν εμφανώς μικρότερη αντοχή σε θλίψη (20-25%) τόσο μετά την έκθεση σε θερμοκρασία 450°C όσο και με την έκθεση τους στους 800°C [123].

Πίνακας 3.4: Αντοχή κονιαμάτων μετά την έκθεση σε θερμοκρασία [123]

Θερμοκρασία κατεργασίας 450°C	% παραμένουσας αντοχής	Θερμοκρασία κατεργασίας 800°C	% παραμένουσας αντοχής
Χωρίς επικάλυψη	61.6	Χωρίς επικάλυψη	32.5
Επικάλυψη γεωπολυμερούς Si/Al=2	73.7	Επικάλυψη γεωπολυμερούς Si/Al=2	53.4
Επικάλυψη γεωπολυμερούς Si/Al=6	75.3	Επικάλυψη γεωπολυμερούς Si/Al=6	54.2

Το 2006, ο Bakharev μελέτησε τη θερμική συμπεριφορά των γεωπολυμερών από ιπτάμενη τέφρα με Na ή K ως αλκαλικούς ενεργοποιητές, για θερμοκρασίες μεταξύ 800-1200°C. Στα δείγματα που παρασκευάστηκαν χρησιμοποιώντας ενεργοποιητή το νάτριο παρατηρήθηκε ταχεία μείωση της αντοχής στους 800°C ακολουθούμενη από μια δραματική αύξηση του μέσου μεγέθους πόρου. Στα γεωπολυμερή που παρασκευάστηκαν χρησιμοποιώντας ιπτάμενη τέφρα και κάλιο ως ενεργοποιητή, η μείωση της αντοχής ξεκίνησε στους 1000°C [124].

Αργότερα το 2007 μια ομάδα ερευνητών από την Αυστραλία, διερεύνησε την επίδραση των υψηλών θερμοκρασιών στα γεωπολυμερή που κατασκευάζονται με τη χρήση μετακαολίνη ή ιπτάμενης τέφρας και διάλυμα πυριτικού νατρίου ή καλίου. Η αντοχή σε θλίψη των γεωπολυμερών από ιπτάμενη τέφρα αυξήθηκε μετά από την έκθεση σε υψηλές θερμοκρασίες (800°C). Ωστόσο, η αντοχή σε θλίψη των γεωπολυμερών από μετακαολίνη μειώθηκε μετά από την έκθεση στην ίδια θερμοκρασία [125].

Επίσης το 2008 οι Giannopoulou I. και Panias D., κατασκευάσαν δοκίμια γεωπολυμερών (Πίνακας.3.5) πάχους 10 mm χρησιμοποιώντας απόβλητα της ελληνικής βιομηχανίας τα οποία υπέβαλλαν σε φλόγα προπανίου θερμοκρασίας ~ 1100°C για χρονική διάρκεια ίση με 100 min με παράλληλη μέτρηση της θερμοκρασίας της μη εκτεθειμένης επιφάνειας [104]. Οι συνθέσεις που χρησιμοποίησαν δίνονται στον πίνακα 3.5.

Πίνακας 3.5: Αντοχή κονιαμάτων μετά την έκθεση σε θερμοκρασία [104]

Είδος πρώτης ύλης	Λόγος s/l (g/ml)	[SiO ₂] M	[Na ₂ O] M	Curing Duration (h)
Μπεντονίτης	2.6	1.3	10	72
Περλίτης	1.2	4	3	72
Ερυθρά ιλύ	2.9	3.5	8	72
Σκωρία FeNi	5.4	4	7	6
Ιπτάμενη τέφρα	2.05	2.3	6.6	72

Όπως φαίνεται και από τον πίνακα 3.6 όλα τα γεωπολυμερή δημιούργησαν μία μεγάλη θερμοκρασιακή βάρθρωση της τάξης των 70°C/ mm, ενώ τα γεωπολυμερή από μπεντονίτη δημιούργησαν βάρθρωση της τάξης των 90°C/ mm.

Πίνακας 3.6: Θερμοκρασιακή βάρθρωση γεωπολυμερών [105]

Γεωπολυμερές	Θερμοκρασιακή βάρθρωση
Μπεντονίτη	90°C/ mm
Περλίτη	70°C/ mm
Ερυθρά ιλύ	70°C/ mm
Σκωρία FeNi	67.5°C/ mm
Ιπτάμενη τέφρα	72°C/ mm

Τον ίδιο χρόνο (2008) οι Hardjito D. και Tsen M.Z, διερεύνησαν τη θερμική σταθερότητα των κονιάματος από γεωπολυμερές με ιπτάμενη τέφρα σε σύγκριση με το σκυρόδεμα από τσιμέντο τύπου Portland. Τα δοκίμια επεξεργάστηκαν θερμικά για τρεις ώρες στους 400°C, 600°C και 800°C, και στη συνέχεια μετρήθηκε η αντοχή σε θλίψη. Όπως παρατηρήθηκε από τα αποτελέσματα, τα κονιάματα από γεωπολυμερή τα οποία εκτέθηκαν στους 400°C εμφάνισαν την υψηλότερη θλιπτική αντοχή, 81 MPa. Με την αύξηση της θερμοκρασίας μέχρι τους 800°C παρατηρήθηκε μια σταθερή απώλεια στην αντοχή των γεωπολυμερών η οποία όμως παρέμεινε υψηλότερη από εκείνη του σκυροδέματος με τσιμέντο Portland [126]. Το 2009 ο αυστραλιανός επιστημονικός και ερευνητικός οργανισμός CSIRO ανέπτυξε ένα πυρίμαχο υλικό για κτιριακές εφαρμογές. Το υλικό ονομάζεται HIPS (Hybrid

Inorganic Polymers System) και προσφέρει υψηλή αντοχή έναντι της πυρκαγιάς. Το HIPS μπορεί να ανταποκριθεί σε θερμοκρασίες άνω των 1000°C για ένα λεπτό ή περισσότερο, ανάλογα με το υλικό που βρίσκεται κάτω από την επίστρωση. Το υλικό αυτό δεν καίγεται, και δεν απελευθερώνει καπνό ή τοξικά χημικά σε θερμοκρασίες μέχρι 1200°C. Μπορεί να εφαρμοσθεί είτε με εκτόξευση, είτε σε μορφή πλακών [101]. Επίσης το 2009 οι J.Provis και J.S.J van Deventer εκδόσαν ένα βιβλίο για γεωπολυμερή στο οποίο αναφέρεται μία συγκριτική δοκιμή που διεξήχθη στο Πανεπιστήμιο του Monash συγκρίνοντας τη συμπεριφορά του γεωπολυμερούς σκυροδέματος από ιπτάμενη τέφρα με υψηλής αντοχής σκυρόδεμα (75 MPa) υπό υψηλή θερμοκρασία. Και τα δύο δείγματα ενισχύθηκαν με χαλύβδινο πλέγμα διατομής 100 x 100 mm². Τα δείγματα εκτέθηκαν από τη μία πλευρά σε πυρκαγιά υδρογονανθράκων σύμφωνα με τον Ευρωκώδικα EN1991-1-2. Μετά από 30 λεπτά από την έναρξη της δοκιμής, παρατηρήθηκαν φαινόμενα αποφλοιώσης στο σκυρόδεμα από τσιμέντο Portland. Το γεωπολυμερές σκυρόδεμα δεν εμφάνισε κανένα σημάδι αποφλοιώσης μετά το τέλος της δοκιμής [127]. Το 2009, οι Zhu Pan et. al διερεύνησαν τους μηχανισμούς που ευθύνονται για την αύξηση ή μείωση της αντοχής των γεωπολυμερών κατόπιν έκθεσης σε υψηλή θερμοκρασία. Τα δείγματα παρασκευάστηκαν με δύο διαφορετικούς τύπους ιπτάμενης τέφρας, δημιουργώντας υλικά με ένα εύρος αντοχής σε θλίψη από 5 έως 60 MPa. Τα αποτελέσματα έδειξαν ότι συμβαίνουν δύο αντίθετες διαδικασίες στα γεωπολυμερή: α) με την αύξηση της θερμοκρασίας πραγματοποιείται περαιτέρω γεωπολυμερισμός και/ή πυροσυσσωμάτωση που οδηγούν σε αύξηση της αντοχής β) βλάβη στο κονίαμα λόγω της θερμικής ασυμβατότητας που προκύπτει από τη μη ομοιόμορφη κατανομή θερμοκρασίας [128].

Το 2010 μια ομάδα ερευνητών από την Αυστραλία ανέπτυξε ένα γεωπολυμερές σκυρόδεμα χρησιμοποιώντας ως πρώτη ύλη την ιπτάμενη τέφρα και μεταλλουργικές σκωρίες, διάλυμα ενεργοποίησης, αδρανή (χαλαζιακή άμμο και γρανίτη), προκειμένου να αναπτύξουν ένα προϊόν το οποίο να είναι παρόμοιο σε μηχανικές ιδιότητες και σε γενική εμφάνιση με το σκυρόδεμα τσιμέντου Portland. Η θερμική συμπεριφορά του γεωπολυμερούς σκυροδέματος ελέγχθηκε με τη χρήση ενός φούρνου και ακολουθώντας τη θερμοκρασιακή καμπύλη ISO-834. Κατά τη διάρκεια της δοκιμής μόνο μία όψη του δείγματος εκτείθετο σε υψηλή θερμοκρασία, και η θερμοκρασία κατά μήκος του δείγματος μετρήθηκε με θερμοστοιχεία τα οποία

βρίσκονται σε διαφορετικές θέσεις. Η θερμοκρασία μετά τη δοκιμή 4 ωρών, σε απόσταση 25 mm και 50 mm από το θερμαινόμενο μέτωπο ήταν περίπου 850°C και 600°C αντίστοιχα. Επίσης δεν εμφανίστηκαν φαινόμενα αποφλοίωσης στο γεωπολυμερές σκυρόδεμα, ωστόσο, δεν ήταν ένα σκυρόδεμα υψηλής αντοχής [129].

Το 2010 επίσης οι Temuujina J. et al ανέπτυξαν γεωπολυμερή από ιπτάμενη τέφρα ως πυροπροστασία για το χάλυβα. Οι μετρήσεις έγιναν σε μαλακό επικαλυμμένο χάλυβα διατομής 15x15 cm² και το θερμοκρασιακό προφίλ ακολουθούσε την καμπύλη ISO-834. Αναπτύχθηκαν δύο γεωπολυμερή με διαφορετικό λόγο υγρών προς στερεών, 0.35 και 0.25. Το πάχος της επικάλυψης από γεωπολυμερές ήταν 0.6 mm για τα γεωπολυμερή με λόγο 0.35 και 1.5 mm για τα γεωπολυμερή με λόγο 0,25. Η θερμομονωτική ικανότητα των δειγμάτων μετρείται με το χρόνο ο οποίος απαιτείται για να αυξηθεί η θερμοκρασία στην μη εκτεθειμένη επιφάνεια κατά 180°C πάνω από την θερμοκρασία περιβάλλοντος. Η θερμομονωτική ικανότητα των γεωπολυμερών με λόγο ίσο με 0.35 μετρήθηκε ίση με 7 min ενώ των γεωπολυμερών με λόγο ίσο με 0.25 μετρήθηκε ίση με 9 min. [130]. Το 2010, επίσης ο Daniel L.Y. Kong και Jay G. Sanjayan, μελέτησε την επίδραση της υψηλής θερμοκρασίας σε γεωπολυμερή σκυροδέματα από ιπτάμενη τέφρα και αλκαλικό ενεργοποιητή υδροξείδιο του νατρίου ή του καλίου. Από τη μελέτη εξήχθη το συμπέρασμα ότι οι δύο κύριοι παράγοντες που επηρεάζουν τη συμπεριφορά του γεωπολυμερούς σκυροδέματος, σε υψηλές θερμοκρασίες (800°C) είναι το μέγεθος του δείγματος και το μέγεθος των αδρανών. Τα δείγματα υποβλήθηκαν σε θερμοκρασίες έως 800°C με ρυθμό 4.4°C/min ξεκινώντας από τη θερμοκρασία δωματίου. Η θερμοκρασία διατηρήθηκε στους 800°C για 1 ώρα πριν τα δείγματα ψυχθούν φυσιολογικά σε θερμοκρασία περιβάλλοντος στο εσωτερικό ενός ξηραντήρα. Για μεγέθη αδρανών μεγαλύτερα από 10 mm εμφανίστηκαν υψηλές τιμές αντοχής τόσο σε θερμοκρασία περιβάλλοντος όσο και σε υψηλή θερμοκρασία. Η απώλεια της αντοχής του γεωπολυμερούς σκυροδέματος σε υψηλές θερμοκρασίες, αποδίδεται στην θερμική αναντιστοιχία μεταξύ του γεωπολυμερούς και των αδρανών. Η μέγιστη θερμοκρασιακή βύθωση ανάμεσα στην επιφάνεια που εκτίθεται σε θέρμανση (650°C) και το κέντρικό θερμοστοιχείο (150°C) παρατηρήθηκε μεταξύ των 70-120 min της δοκιμής [131].

Επίσης, το 2010, οι Maurice Guerrieri και ο Jay G. Sanjayan διερεύνησαν τη συμπεριφορά των σύνθετων γεωπολυμερών ιπτάμενης τέφρας / σκωρίας όταν

εκτίθενται σε υψηλές θερμοκρασίες μέχρι 800°C. Τα γεωπολυμερή που κατασκευάστηκαν είχαν αναλογία ιπτάμενης τέφρα/σκωρίας 100/0, 65/35 , 50/50 , 35/65 και μοριακό λόγο αλκαλίων SiO₂/Na₂O ίσο με 0, 0.5, 1.0, 1.5 και 2.0. Η εναπομείνουσα αντοχή σε θλίψη μετά την έκθεση στους 800°C επηρεάζεται από τις αρχικές αντοχές των δειγμάτων. Τα δείγματα με χαμηλές αρχικές αντοχές (< 7.6MPa) παρουσίασαν αύξηση της παραμένουσας αντοχής μετά από την έκθεση στους 800°C μέχρι και 90%. Αυτό οφείλεται κατά κύριο λόγο στην πυροσυσσωμάτωση. Τα δείγματα με αρχικές αντοχές της τάξης των 28MPa παρουσίασαν παραμένουσα αντοχή κατά 70 % μικρότερη από την αρχική, ενώ τα δείγματα με υψηλότερες αντοχές που πλησιάζουν τα 83MPa παρουσίασαν παραμένουσα αντοχή κατά 90 % μικρότερη από την αρχική μετά από την έκθεση στους 800°C [132] .

Επίσης το 2011, οι R. Zhao και J.G Sanjayan ανέπτυξαν γεωπολυμερές σκυρόδεμα και σκυρόδεμα με τσιμέντο τύπου Portland αντοχής από 40-100 MPa τα οποία εκτέθηκαν σε υψηλές θερμοκρασίες με σκοπό να διερευνηθεί το μέγεθος της αποφλοιώσης. Μετά τις δοκιμές αποδείχθηκε ότι το γεωπολυμερές σκυρόδεμα δεν εμφάνισε κανένα σημάδι αποφλοιώσης σε αντίθεση με το σκυρόδεμα τύπου Portland, το οποίο μετά τους 300°C αποφλοιώθηκε. Αυτό οφείλεται στις διαφορετικές δομές των πόρων των δύο σκυροδεμάτων [133].

Το 2012, οι Abdullah et al μελέτησαν την επίδραση της υψηλής θερμοκρασίας (600°C-1000°C) σε αφρώδη γεωπολυμερή από ιπτάμενη τέφρα. Για την αεροποίηση χρησιμοποιήθηκε αλουμίνιο. Τα δείγματα στερεοποιήθηκαν στους 60°C για μία ημέρα και στη συνέχεια θερμάνθηκαν σε θερμοκρασία από 600°C έως 1000°C για να αξιολογηθεί η απώλεια της αντοχής τους. Τα αποτελέσματα έδειξαν ότι τα πορώδη γεωπολυμερή παρουσίασαν αύξηση της αντοχής μετά από την έκθεση τόσο στους 600°C όσο και στους 1000°C. Αυτό αποδίδεται στην πυροσυσσωμάτωση που πραγματοποιείται σε υψηλή θερμοκρασία [134] .

Το 2013, οι D.V. DAO και J.P Forth διερεύνησαν τη συμπεριφορά μετά τη θέρμανση σε υψηλές θερμοκρασίες ενός γεωπολυμερούς κονιάματος από ιπτάμενη τέφρα και τη σύγκριση του με κονίαμα τσιμέντου Portland. Τα δείγματα θερμάνθηκαν σε πέντε επίπεδα θερμοκρασίας, από τους 200°C μέχρι τους 1000°C. Μετά την ψύξη των δειγμάτων σε θερμοκρασία περιβάλλοντος, τα δείγματα ελέγχθηκαν ως προς την θλιπτική και καμπτική αντοχή τους. Τα αποτελέσματα

έδειξαν ότι μετά τη θέρμανση στους 1000°C, τα κονιάματα τσιμέντου Portland είχαν σχεδόν διαλυθεί, ενώ τα κονιάματα γεωπολυμερούς, μετατράπηκαν σε ένα κεραμικό υλικό και εξακολουθούσαν να διατηρούν τη φέρουσα ικανότητά τους. Η θλιπτική αντοχή των γεωπολυμερών κονιαμάτων διατηρήθηκε περίπου στο 63 % αυτής που μετρήθηκε σε θερμοκρασία δωματίου [135].

Το 2013 οι William D. A. Rickard και Arie van Riessen διερεύνησαν την απόδοση των αφρώδων γεωπολυμερών από μετακαολίνη ενισχυμένων με ίνες υπό το θερμοκρασιακό προφίλ ISO-834. Η δοκιμή πυρκαγιάς διεξήχθη σε δοκίμιο πάχους 50 mm με την εκτεθειμένη επιφάνεια να είναι διατομής 200 × 200 mm². Τα αποτελέσματα έδειξαν ότι τα δείγματα ανταποκρίθηκαν στις απαιτήσεις της καμπύλης για τουλάχιστον 60 min. Επίσης, την καλύτερη επίδοση έναντι της πυρκαγιάς είχε ένα μη αφρώδες γεωπολυμερές με χρόνο 97 λεπτά. Επίσης διαπιστώθηκε ότι η αφοροποίηση των γεωπολυμερών μειώνει τη θερμική αγωγιμότητα αλλά δεν βελτιώνει την μονωτική ικανότητά κατά τη διάρκεια της μίας πυρκαγιάς λόγω της χαμηλότερης περιεκτικότητας τους σε νερό [136].

Τέλος, το 2013 οι Murri et al. διερεύνησαν τη συμπεριφορά σε υψηλή θερμοκρασία γεωπολυμερών από σκωρία ηλεκτροκαμίνων. Τα γεωπολυμερή έδειξαν ότι έχουν τη δυνατότητα να εμφανίζουν βελτιωμένη ανθεκτικότητα σε υψηλή θερμοκρασία σε σχέση με τα συμβατικά υλικά όπως το τσιμέντο Portland η οποία οφείλεται στη μειωμένη συγκέντρωση των ένυδρων φάσεων στη δομή τους [137].

Κεφάλαιο 4^ο

4. Χαρακτηρισμός Πρώτων υλών – Αντιδραστηρίων

4.1. Γενικά

Οι πρώτες ύλες που χρησιμοποιήθηκαν στην παρούσα διδακτορική διατριβή για την παραγωγή των υλικών πυροπροστασίας είναι η σκωρία των ηλεκτροκαμίνων και ο μετακαολίνης. Στη συνέχεια θα αναλυθούν εκτενώς η φύση και η δομή αυτών των πρώτων υλών.

4.2. Σκωρία Ηλεκτροκαμίνων

4.2.1. Προέλευση-Δομή

Προέρχεται από το μεταλλουργικό εργοστάσιο της εταιρείας *Γ.Μ.Μ.Α.Ε. ΛΑΡΚΟ* στη Λάρυμνα, στο οποίο κατεργάζονται σιδηρονικελιούχα λατεριτικά μεταλλεύματα με πυρομεταλλουργική μέθοδο για την παραγωγή κράματος σιδηρονικελίου. Το παραγόμενο σιδηρονικέλιο χρησιμοποιείται για την παραγωγή ανοξείδωτου χάλυβα. Η διεργασία περιλαμβάνει τα ακόλουθα στάδια [106]:

1. Λειοτρίβηση του μεταλλεύματος σε διαστάσεις -25mm και ανάμιξη του μεταλλεύματος με στερεά καύσιμα
2. Ξήρανση, προθέρμανση και μερική αναγωγή του μεταλλεύματος σε περιστροφικές καμίνους (Π/Κ). Συνολικά το εργοστάσιο διαθέτει 4 περιστροφικές καμίνους.
3. Αναγωγική τήξη του φρύγματος εντός πέντε ηλεκτρικών καμίνων ισχύος 165 MW, ανοιχτού λουτρού, βυθιζόμενου τόξου με τρία ηλεκτρόδια. Στη φάση αυτή παράγεται σιδηρονικέλιο με 12-13% περιεκτικότητα σε νικέλιο και η σκωρία των ηλεκτροκαμίνων που αποτελεί την πρώτη ύλη για τη σύνθεση των υλικών σε αυτή τη διδακτορική διατριβή.
4. Καθαρισμός και εμπλουτισμός του παραγόμενου σιδηρονικελίου σε μεταλλάκτες (M/T) OBM (Oxygen Blown Matte Converter).
5. Κοκκοποίηση του τελικού τήγματος σιδηρονικελίου σε διαστάσεις 3-40 mm, το οποίο αποτελεί το εμπορεύσιμο προϊόν. Η τυπική χημική ανάλυση % κ.β του παραγόμενου σιδηρονικελίου είναι : Ni 17-23%, Co 4,5% επί του περιεχόμενου Ni, As 0,13%, P 0,02 %, S 0,13%, Cu 0,10%, C-Mn-Si-Cr ίχνη και το υπόλοιπο ανήκει στο Fe.

Όπως προκύπτει από την παραγωγική διαδικασία, κατά την 3^η φάση πραγματοποιείται ο βασικός διαχωρισμός της σκωρίας από το σιδηρονικέλιο. Λόγω της χαμηλής περιεκτικότητας του μεταλλεύματος σε Νί, ο όγκος της παραγόμενης σκωρίας είναι αρκετά μεγάλος [68]. Η σκωρία μεταλλακτών που παράγεται κατά την 4η φάση της παραγωγικής διαδικασίας αποτελείται κυρίως από οξείδια του σιδήρου (Fe total περί το 60%) και θραύεται σε μέγεθος -5mm. Η σκωρία μεταλλακτών χρησιμοποιείται στο σύνολό της για την παραγωγή ειδικού τύπου σκυροδέματος και για την κάλυψη υποθαλάσσιων αγωγών πετρελαίου σε πολλά μέρη του κόσμου [107].

Οι ηλεκτροκάμινοι και οι μεταλλάκτες αποτελούν τις βασικές πηγές παραγωγής σκωριών στη μεταλλουργία του σιδηρονικελίου. Η σκωρία που παράγεται από τις ηλεκτρικές καμίνους (~1650 °C) παραλαμβάνεται σε κάδους και στη συνέχεια ψύχεται με νερό ώστε να κοκκοποιηθεί. Έπειτα μεταφέρεται στο τριβείο όπου λειοτριβείται και ακολουθεί ο μαγνητικός διαχωρισμός. Το μαγνητικό μέρος της το οποίο μπορεί να περιέχει 1-2 % Ni, επανατροφοδοτείται στους μεταλλάκτες.

Η τροφοδοσία του μεταλλουργικού εργοστασίου της ΛΑΡΚΟ αποτελείται από σιδηρονικελιούχα μεταλλεύματα λατεριτών της Κεντρικής και Βορείου Ελλάδος (Εύβοια, Λοκρίδα, Βοιωτία, Καστοριά), τα οποία παρουσιάζουν χαμηλή περιεκτικότητα σε νικέλιο, της τάξης του 1,0 – 1,1 % κ.β. [89]. Η σκωρία που σχηματίζεται κατά την αναγωγική τήξη των κοιτασμάτων Ni στις 5 ηλεκτρικές καμίνους αντιστοιχεί περίπου στο 85 – 88% του φορτίου των καμίνων, με αποτέλεσμα την παραγωγή περίπου 20 τόνων σκωρίας ανά τόνο παραγόμενου σιδηρονικελίου [106]. Στον πίνακα 4.1, παρουσιάζεται η τυπική χημική ανάλυση της σκωρίας σιδηρονικελίου του εργοστασίου της ΛΑΡΚΟ[107].

Πίνακας 4.1: Τυπική χημική σύσταση σκωρίας ηλεκτροκαμίνων

Στοιχείο	% κ.β περιεκτικότητα
FeO	43,83
SiO ₂	32,74
Al ₂ O ₃	8,32
CaO	3,73
Cr ₂ O ₃	3,07
MgO	2,76
MnO	0,41
Ni	0,14
Σύνολο	95

Μέχρι το 2001, περίπου το 25% της ποσότητας της σκωρίας που παραγόταν ετησίως από τις Η/Κ του εργοστασίου της ΛΑΡΚΟ ανακυκλωνόταν στην εγχώρια βιομηχανία τσιμέντου, ενώ η υπόλοιπη ποσότητα σκωρίας απορριπτόταν στο Βόρειο Ευβοϊκό κόλπο. Από το 2000, η ανακύκλωσή της διεκόπη λόγω της εφαρμογής του Ευρωπαϊκού προτύπου EN197-1, στο οποίο δεν εντάχθηκε η σκωρία ως συστατικό του τσιμέντου. Αυτό είχε ως αποτέλεσμα η ετήσια απορριπτόμενη σκωρία από τις πέντε ηλεκτρικές καμίνους να κυμαίνεται σήμερα μεταξύ 1,8 και 2,0 εκατομμύρια τόνων. Εκτός από τις περιβαλλοντικές επιπτώσεις, η διάθεση στη θάλασσα περιλαμβάνει και ένα σημαντικό οικονομικό κόστος (περίπου 650.000 €/έτος) [108].

Η σκωρία μπορεί να βρει εφαρμογές [88] ως: πρόσθετο υλικό στην παραγωγή του τσιμέντου δεδομένων των ποζολανικών ιδιοτήτων της (ενεργό SiO_2), πρόσθετο υλικό στην παραγωγή διακοσμητικών κεραμιδιών, πληρωτικό υλικό στην οδοποιία με σκοπό την αντικατάσταση των αδρανών ασβεστολίθου, αντιολισθητικό υλικό δεδομένης της σκληρότητάς της, υλικό αμμοβολής.

Η συνεχιζόμενη αύξηση της παραγωγής σιδηρονικελίου, η διακοπή της χρήσης της σκωρίας στην τσιμεντοβιομηχανία, καθώς και η αυστηρότερη Εθνική και Ευρωπαϊκή περιβαλλοντική νομοθεσία για τη διαχείριση στερεών μεταλλουργικών αποβλήτων, δημιουργεί την αναγκαιότητα για την εύρεση εφαρμογών της σκωρίας τόσο στο τομέα των κατασκευών όσο και στη βιομηχανία. Η τεχνολογία του γεωπολυμερισμού αποτελεί μία αρκετά ελκυστική λύση για την αξιοποίηση αρκετών μεταλλουργικών σκωριών. Ο γεωπολυμερισμός της σκωρίας αποτελεί τις δύο τελευταίες δεκαετίες πεδίο εκτεταμένης έρευνας τόσο για την παραγωγή δομικών υλικών όσο και για τη χρήση της σε περιβαλλοντικές εφαρμογές.

4.2.2. Σκωρία που χρησιμοποιήθηκε

Για τη διεξαγωγή των πειραμάτων της παρούσας έρευνας, λειοτριβήθηκε αρχικά μία μεγάλη ποσότητα σκωρίας σε μέγεθος κόκκου -90 μm . Στην εικόνα 4.1 φαίνεται η σκωρία πριν και μετά τη λειοτρίβηση. Όπως φάνηκε από την πραγματοποιηθείσα κοκκομετρική ανάλυση μετά τη λειοτρίβηση, το μέσο μέγεθος των κόκκων της είναι ίσο με $d_{50} = 14,53 \mu\text{m}$. Η κατανομή μεγέθους κόκκων της σκωρίας έγινε με τη μέθοδο διασκορπισμού ακτίνας laser μικρής γωνίας (Low Angle

Laser Light Scattering – LALLS) σε αναλυτή MASTERSIZER 500 της εταιρείας MALVERN.



Εικόνα 4.1: Σκωρία πριν και μετά τη λειοτριβήση

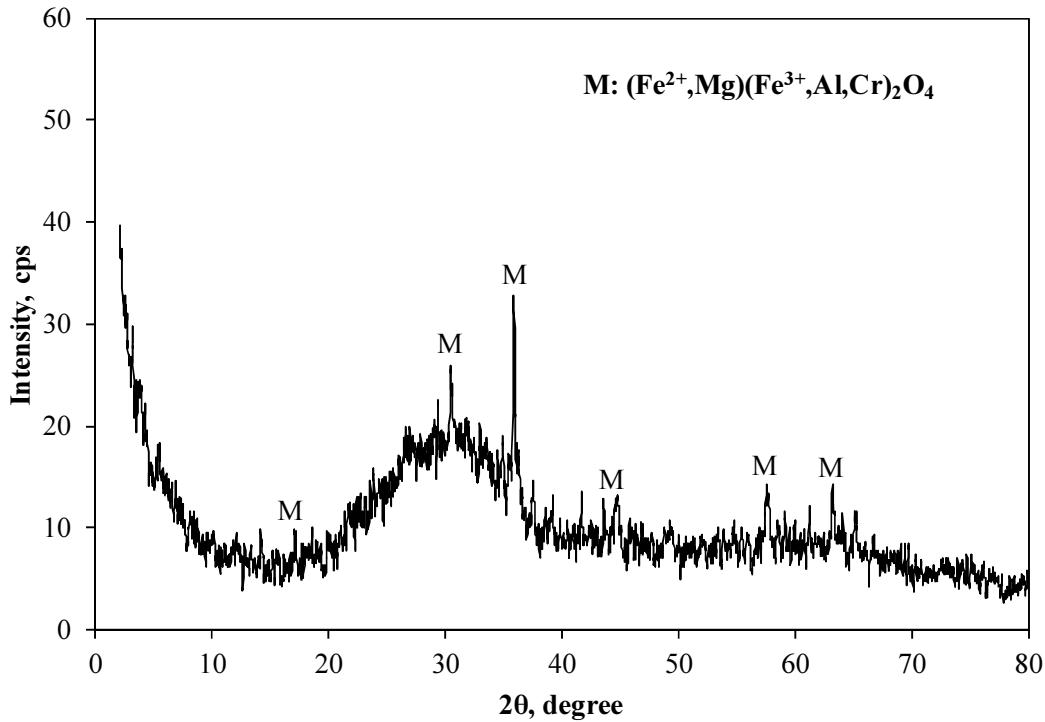
Στον πίνακα 4.3 δίνεται η χημική ανάλυση της σκωρίας που χρησιμοποιήθηκε σε όλη τη διάρκεια της έρευνας. Για τον προσδιορισμό της χημικής σύστασης της σκωρίας εφαρμόστηκε η αναλυτική τεχνική συνδυασμού σύντηξης / διάλυσης σε HNO_3 . Σύμφωνα με την τεχνική αυτή, το προς ανάλυση στερεό τήκεται στους 1000°C με μίγμα συντηκτικών υλικών ($\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$ και KNO_3) και το προκύπτον τήγμα διαλυτοποιείται εν συνεχεία σε πυκνό διάλυμα HNO_3 , 1:10 κατ' όγκο. Όπως φαίνεται στον πίνακα 4.2, η σκωρία είναι πλούσια σε οξείδια πυριτίου και σιδήρου, ενώ παρουσιάζει σχετικά υψηλή περιεκτικότητα και σε οξείδια αργιλίου, χρωμίου και μαγνησίου.

Πίνακας 4.2: Χημική ανάλυση σκωρίας

Οξείδιο Μετάλλου	% κ.β
SiO_2	41.14
FeO	34.74
Al_2O_3	13.79
Cr_2O_3	5.41
MgO	3.59
CaO	0.71
Ni	0.14

Ο ορυκτολογικός χαρακτηρισμός της σκωρίας πραγματοποιήθηκε σύμφωνα με τη μέθοδο περιθλασιμετρίας ακτίνων X (X-Ray Diffraction) σε περιθλασίμετρο BRUKER D8. Το δείγμα της σκωρίας σαρώθηκε με ταχύτητα $2^\circ/\text{min}$ σε περιοχή 2θ από 2° ως 80° . Όπως προκύπτει από το σχήμα της εικόνας 4.2 η σκωρία αποτελείται

ουσιαστικά από μία άμορφη φάση πυριτικής σύστασης, ενώ η μοναδική κρυσταλλική φάση που εντοπίζεται ανήκει στο φερριτή $[(\text{Fe}^{2+},\text{Mg})(\text{Fe}^{3+},\text{Al},\text{Cr})_2\text{O}_4]$ και αποτελείται κυρίως από τον μαγνητίτη $[(\text{Fe}^{2+})(\text{Fe}^{3+})_2\text{O}_4]$, και δευτερευόντως από μαγνησιοφερριτή $[\text{Mg}(\text{Fe}^{3+})_2\text{O}_4]$ και χρωμίτη $[\text{Fe}(\text{Cr}^{3+})_2\text{O}_4]$.



Εικόνα 4.2: Ορυκτολογικός χαρακτηρισμός σκωρίας

Παράλληλα μετρήθηκε η ειδική επιφάνεια της σκωρίας με τη μέθοδο BET η οποία στηρίζεται στη ρόφηση αερίου από το στερεό. Η ειδική επιφάνεια μετρήθηκε ίση με $1,6 \text{ m}^2/\text{g}$. Η πυκνότητα της σκωρίας προσδιορίστηκε με τη μέθοδο της ληκύθου ίση με $3,09 \text{ g/cm}^3$.

Η σκωρία των ηλεκτροκαμίνων επιλέχθηκε ως πρώτη ύλη καθώς η αξιοποίηση της σε ένα υλικό προστιθέμενης αξίας θα μειώσει την περιβαλλοντική μόλυνση από την απόθεση της και θα δημιουργήσει ένα υλικό με χαμηλό κόστος παραγωγής.

4.3. Μετακαολίνης

4.3.1. Παραγωγή μετακαολίνη

Ο μετακαολίνης αποτελεί τη δεύτερη από τις δύο πρώτες ύλες που χρησιμοποιήθηκαν στη διατριβή, για την ανάπτυξη των υλικών πυροπροστασίας. Ο μετακαολίνης είναι ένα ποζολανικό υλικό το οποίο παράγεται κατόπιν της θερμικής αποσύνθεσης του καολίνη ($Al_2Si_2O_5(OH)_4$). Ο καολίνης και ο μετακαολίνης ήταν τα πρώτα υλικά που χρησιμοποίησε ο Davidovits ως πηγές αργιλο-πυριτικών οξειδίων για τη σύνθεση των γεωπολυμερών [110]. Στη συνέχεια, πολλοί ερευνητές χρησιμοποίησαν τα ορυκτά αυτά ως κύριο συστατικό για τη σύνθεση γεωπολυμερών προϊόντων τα οποία σε ορισμένες περιπτώσεις βρήκαν περαιτέρω βιομηχανικές εφαρμογές [63].



Εικόνα 4.3: Σκόνη Μετακαολίνη

Η ποιότητα και η δραστηριότητα του μετακαολίνης είναι έντονα εξαρτώμενη από την προέλευση του, την ορυκτολογική σύσταση και την κρυσταλλικότητα του καολίνης. Ο μετακαολίνης μπορεί να παραχθεί από μία ποικιλία πρωτογενών και δευτερογενών πηγών οι οποίες περιέχουν καολίνη:

- Αποθέσεις καθαρού καολίνης
- Τροπικά εδάφη χαμηλότερης καθαρότητας

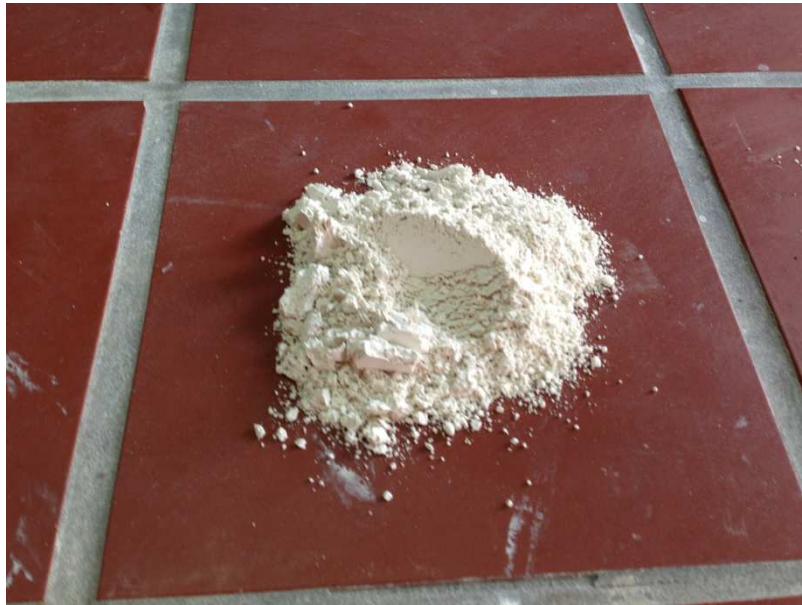
Η θερμοκρασία αφυδροξυλίωσης του καολίνη σε μετακαολίνη εξαρτάται από τη σειρά τοποθέτησης των στρώσεων του ορυκτού. Όταν η αφυδροξυλίωση πραγματοποιείται σε διαταραγμένο καολίνη η θερμοκρασία της διεργασίας αυτής κυμαίνεται μεταξύ 530°C και 570°C, ενώ όταν πραγματοποιείται σε μη διαταραγμένο καολίνη η θερμοκρασία αυτή κυμαίνεται μεταξύ 570°C και 630°C. Η αφυδροξυλίωση του καολίνη σε μετακαολίνη είναι μία ενδόθερμη διαδικασία λόγω της μεγάλης ποσότητας ενέργειας που απαιτείται για την απομάκρυνση των χημικώς συνδεδεμένων ιόντων υδροξυλίου. Πάνω από το εύρος θερμοκρασίας της αφυδροξυλίωσης, ο καολίνης μεταμορφώνεται σε μετακαολίνη. Σε σύγκριση με άλλα ορυκτά αργίλου ο καολίνης έχει ένα ευρύ θερμοκρασιακό διάστημα μεταξύ αφυδροξυλίωσης και ανακρυστάλλωσης, ευνοώντας αρκετά το σχηματισμό του μετακαολίνη και τη χρήση θερμικά ενεργοποιημένου καολίνη σαν ποζολάνη. Η θερμική αποσύνθεση του καολίνη διακρίνεται στα στάδια:

- 1^ο . $T \leq 100^{\circ}\text{C}$: απελευθέρωση του φυσικά ροφημένου νερού
- 2^ο . $100^{\circ}\text{C} \leq T \leq 400^{\circ}\text{C}$: αφυδροξυλίωση ως αποτέλεσμα της αναδιοργάνωσης του κρυσταλλικού πλέγματος του καολινίτη και της αρχικής απομάκρυνσης των OH της επιφανείας.
- 3^ο . $400^{\circ}\text{C} \leq T \leq 700^{\circ}\text{C}$: διάσπαση του πλέγματος του καολινίτη και σχηματισμός του μετακαολινίτη. Κατά τη διάρκεια της αφυδροξυλίωσης, συμβαίνουν σημαντικές δομικές ανακατατάξεις, το τελικό αποτέλεσμα των οποίων είναι ο σχηματισμός του μετακαολίνη.
- 4^ο . $700^{\circ}\text{C} \leq T \leq 1000^{\circ}\text{C}$: απομάκρυνση και των υπόλοιπων υδροξυλίων του καολίνη και σχηματισμός $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, άμορφης πυριτίας, σπινελίου Al-Si, και των πρώτων κρυστάλλων μουλλίτη $3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$.

Η χρήση μετακαολίνη τη δεδομένη χρονική στιγμή, είναι περιορισμένη, λόγω κυρίως του κόστους, το οποίο οφείλεται στη θερμική διάσπαση, την ξήρανση και την μεταφορά του υλικού. Το 70% του μετακαολίνη απορροφάται από τη χαρτοβιομηχανία για επικάλυψη και πληρωτικό του χαρτιού και για τον έλεγχο της διαπερατότητας του. Επίσης λόγω της υψηλής θερμοκρασίας τήξης του χρησιμοποιείται αρκετά στη βιομηχανία των κεραμικών. Τέλος χρησιμοποιείται στην τσιμεντοβιομηχανία για την παραγωγή λευκού τσιμέντου και στη βιομηχανία των ελαστικών για τη βελτίωση της μηχανικής τους αντοχής.

4.3.2. Ο Μετακαολίνης που χρησιμοποιήθηκε

Ο μετακαολίνης (Εικόνα4.4) που χρησιμοποιήθηκε στην παρούσα διατριβή διατίθεται από την εταιρεία AGS – Mineraux η οποία παράγει πυρίμαχα και οικοδομικά υλικά. Η κατανομή των κόκκων του μετακαολίνης μετρήθηκε με τη μέθοδο διασκορπισμού ακτίνας laser μικρής γωνίας (Low Angle Laser Light Scattering – LALLS) σε αναλυτή MASTERSIZER 500 της εταιρείας MALVERN και υπολογίστηκε η μέση διάμετρος $d_{50} = 13,68 \mu\text{m}$. Η χημική ανάλυση του μετακαολίνης πραγματοποιήθηκε με τη μέθοδο του φθορισμού ακτίνων X (XRF). Τα αποτελέσματά της δίνονται στον πίνακα 4.3 από τον οποίο προκύπτει ότι ο μετακαολίνης είναι πλούσιος σε οξείδια του πυριτίου και του αργιλίου.



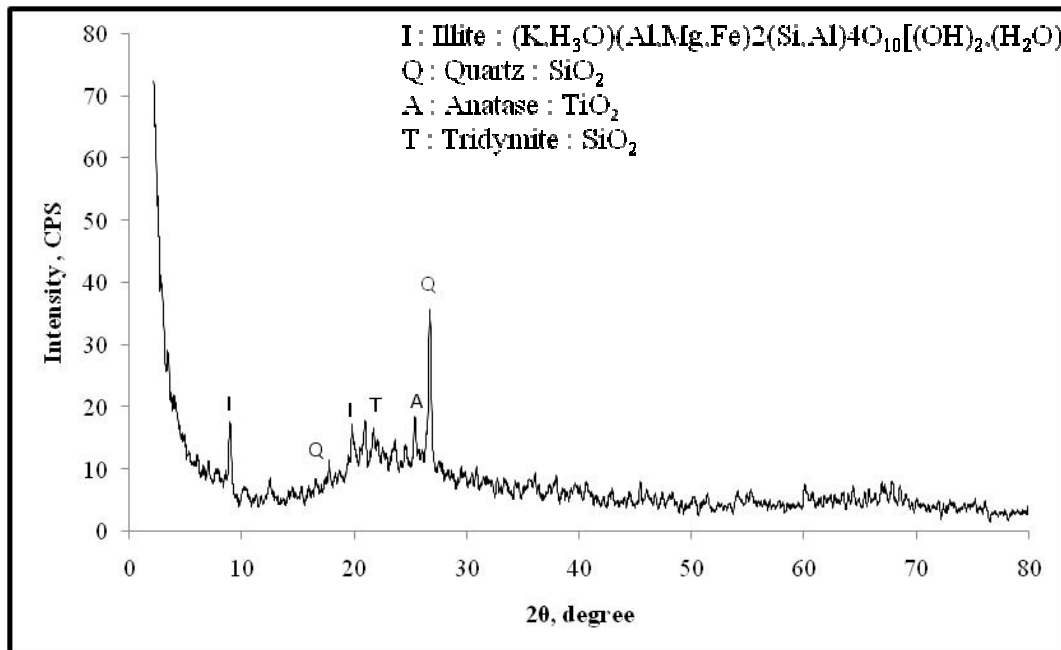
Εικόνα 4.4: Μετακαολίνης από την AGS Mineraux

Ο ορυκτολογικός χαρακτηρισμός του μετακαολίνης (Εικόνα 4.5) πραγματοποιήθηκε σύμφωνα με τη μέθοδο περιθλασιμετρίας ακτίνων X (X-Ray Diffraction) σε περιθλασίμετρο BRUKER D8. Το δείγμα του μετακαολίνης σαρώθηκε με ταχύτητα 2 °/min σε περιοχή 2θ από 2° ως 80°. Όπως προκύπτει από το σχήμα της εικόνας 4.5 ο μετακαολίνης αποτελείται ουσιαστικά από μία άμορφη φάση με τις κρυσταλλικές φάσεις να ανήκουν κατά σειρά εμφάνισης στον ιλλίτη $(\text{K},\text{H}_3\text{O})(\text{Al},\text{Mg},\text{Fe})_2(\text{Si},\text{Al})_4\text{O}_{10}[(\text{OH})_2,(\text{H}_2\text{O})]$, στον χαλαζία (SiO_2), στον τριδυμίτη (SiO_2) και στον ανατάση (TiO_2).

Πίνακας 4.3: Χημική ανάλυση του μετακαολίνης με τη μέθοδο Φθορισμού ακτίνων X (XRF)

	MK1(A)	MK1(B)	MK2(A)	MK2(B)	M.O %κ.β
Στοιχείο	% κ.β				
SiO ₂	52,83	52,99	52,47	52,33	52,65
Al ₂ O ₃	41,18	41,06	40,82	40,84	40,97
Fe ₂ O ₃	1,83	1,83	1,84	1,83	1,83
CaO	0,18	0,18	0,18	0,18	0,18
K ₂ O	1,17	1,17	1,17	1,18	1,17
Na ₂ O	0,51	0,60	0,56	0,57	0,56
MgO	0,36	0,33	0,33	0,33	0,34
MnO	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01
TiO ₂	1,44	1,44	1,42	1,43	1,43
SO ₃	0,02	0,02	0,02	0,02	0,02
CO ₂	0,16	0,16	0,16	0,16	0,16
TOTAL	99,69	99,79	98,98	98,88	99,32

Παράλληλα μετρήθηκε η ειδική επιφάνεια του μετακαολίνης με τη μέθοδο BET η οποία στηρίζεται στη ρόφηση αερίου από το στερεό. Η ειδική επιφάνεια μετρήθηκε ίση με 16.3 m²/ g. Η πυκνότητα του μετακαολίνης προσδιορίστηκε με τη μέθοδο της ληκύθου ίση με 2.45 g/cm³.



Εικόνα 4.5: Ορυκτολογικός χαρακτηρισμός μετακαολίνης

4.4. Άλλες πρώτες ύλες και αντιδραστήρια που χρησιμοποιήθηκαν

Εκτός από το μετακαολίνη, τη σκωρία και το απιονισμένο νερό για τη σύνθεση των γεωπολυμερών χρησιμοποιήθηκαν αντιδραστήρια καυστικού νατρίου [NaOH] (Merck, anhydrous pellets) και καυστικού καλίου [KOH] (Merck, anhydrous pellets). Επίσης χρησιμοποιήθηκε άμορφη καθαρή αλουμίνα Al_2O_3 από την εταιρεία Αλουμίνιο της Ελλάδας με μέσο μέγεθος κόκκων ίσο με $d_{50} = 88.61 \mu m$.

Ακόμα χρησιμοποιήθηκε για τη σύνθεση των γεωπολυμερών με πρώτη ύλη το μετακαολίνη, διοξείδιο του πυριτίου (χαλαζίας – SiO_2) της εταιρείας Sigma – Aldrich σε μορφή σκόνης πυκνότητας 2.6 g/cm^3 και μέγεθος κόκκων $< 64 \mu m$, αλλά και σε υγρή μορφή χρησιμοποιώντας το SOL της εταιρείας Alfa Aesar πυκνότητας 1.4 g/cm^3 και αναλογία 50 % H_2O - 50 % SiO_2 . Επίσης χρησιμοποιήθηκαν διαλύματα πυριτικού νατρίου και καλίου τα οποία διατίθενται από την εταιρεία Μουλτιπλός Α.Ε. Το διάλυμα πυριτικού νατρίου (υδρύαλος νατρίου) έχει τα παρακάτω χαρακτηριστικά(πιν.4.4):

Πίνακας 4.4: Χαρακτηριστικά διαλύματος πυριτικού νατρίου

Λόγος SiO_2/Na_2O (moles)	Λόγος SiO_2/Na_2O (βάρος)	Πυκνότητα (Baume)	Ποσοστό στερεών %	Ειδικό βάρος (g/ml)
3.4 ± 0.05	3.23 ± 0.05	39 ± 0.5	36.06 – 37.18	1.368 – 1.381

Το διάλυμα πυριτικού καλίου (υδρύαλος καλίου) έχει αντίστοιχα τα παρακάτω χαρακτηριστικά (πιν.4.5):

Πίνακας 4.5: Χαρακτηριστικά διαλύματος πυριτικού καλίου

Λόγος SiO_2/K_2O (moles)	Λόγος SiO_2/K_2O (βάρος)	Πυκνότητα (Baume)	Ποσοστό στερεών %	Ειδικό βάρος (g/ml)
3.05 ± 0.05	1.95 - 1.98	40 ± 0.5	39.97 – 40.39	1.374 – 1.388

Για την παρασκευή του σκυροδέματος, στα πειράματα ελέγχου παθητικής πυροπροστασίας, χρησιμοποιήθηκε τσιμέντο υψηλής απόδοσης CEM II 42.5 N, το οποίο πρόκειται για τσιμέντο Portland με πρόσθετη φυσική ή τεχνητή ποζολάνη. Οι χαρακτηριστικές ιδιότητες του δίνονται στον παρακάτω πίνακα.

Πίνακας 4.6: Ιδιότητες τσιμέντου

Απώλεια βάρους λόγω πύρωσης max %	Ειδική επιφάνεια	Χρόνος σκλήρυνσης	Αντοχή σε κάμψη 28 ημερών	Αντοχή σε θλίψη 28 ημερών
5 %	2400 cm ² /g	Αρχικός 60 min Τελικός 10 h	5.5 MPa	40 MPa

Επίσης χρησιμοποιήθηκαν ασβεστολιθικά αδρανή με μέγιστο μέγεθος κόκκων μεταξύ 16 – 20 mm, άμμος θαλάσσης, και νερό. Τέλος, κατά την παρασκευή του σκυροδέματος χρησιμοποιήθηκε το υπερευστοποιητικό πρόσθετο Glenium Ace 14 της εταιρείας BASF, το οποίο ενδείκνυται για την παραγωγή σκυροδέματος υψηλών μηχανικών αντοχών. Το Glenium Ace 14 επιτρέπει την μείωση του νερού αναμίξεως του σκυροδέματος αυξάνοντας παράλληλα τις μηχανικές αντοχές, αρχικές και τελικές. Είναι υγρό, χρώματος ανοικτού καφέ, πυκνότητας 1.02 g / cm³, pH: 6-8, και συμβατό με όλους τους τύπους τσιμέντων.

Κεφάλαιο 5^ο

5. Σχεδιασμός πειραματικής διαδικασίας

5.1. Τα πειράματα

Η διαδικασία των πειραμάτων ολοκληρώθηκε σε έντεκα πειραματικές σειρές. Σκοπός της ήταν η ανάπτυξη υλικών, με βάση την τεχνολογία του γεωπολυμερισμού, τα οποία να διαθέτουν ως θεμελιώδεις ιδιότητες την αντίσταση στη φωτιά και στη μεταφορά θερμότητας, ενώ παράλληλα να παραμένουν αναλλοίωτα μετά την πυρκαγιά. Πιο συγκεκριμένα τα υλικά αυτά θα πρέπει να ανταποκρίνονται με επιτυχία (χωρίς αποφλοιώση ή μαλάκυνση) στις απαιτήσεις των πρότυπων θερμοκρασιακών καμπυλών που αναφέρθηκαν σε προγενέστερο κεφάλαιο ενώ παράλληλα να έχουν ικανοποιητικές μηχανικές και φυσικές ιδιότητες συγκρίσιμες με τις αντίστοιχες των εμπορικών υλικών πυροπροστασίας. Οι μηχανικές ιδιότητες αποτελούν ιδιότητες δευτερευούσης σημασίας για τη συγκεκριμένη εφαρμογή καθώς το υλικό αυτό δεν προορίζεται να φέρει φορτίο μετά την τοποθέτηση του παρά μόνο να έχει προστατευτικό ρόλο. Η ροή της συνολικής πειραματικής διαδικασίας φαίνεται στο διάγραμμα της εικόνας 5.1. Τα υλικά από εδώ και στο εξής θα αναφέρονται Na-γεωπολυμερές για το πρώτο από τα τρία υλικά, K-γεωπολυμερές για το δεύτερο και K-MK-γεωπολυμερές για το τρίτο.

1) Πρώτη σειρά πειραμάτων

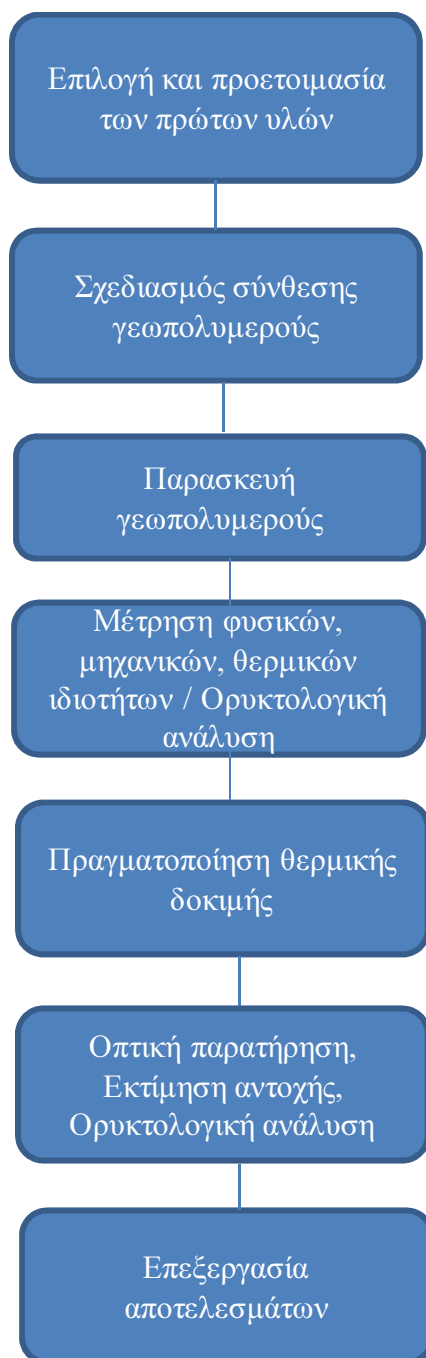
Στην πρώτη πειραματική σειρά χρησιμοποιήθηκε ως πρώτη ύλη η σκωρία των ηλεκτροκαμίνων. Σκοπός των πειραμάτων ήταν η μελέτη της επίδρασης των παραγόντων της σύνθεσης του υλικού στις μηχανικές, φυσικές και θερμικές ιδιότητες των παραγομένων υλικών. Πιο συγκεκριμένα μελετήθηκε η επίδραση:

- α) της συγκέντρωσης του [NaOH]
- β) του λόγου s/l (g/ml)
- γ) της συγκέντρωσης του [SiO₂]
- δ) της διάρκειας επώασης των γεωπολυμερών

(2) Δεύτερη πειραματική σειρά.

Η δεύτερη σειρά πειραμάτων περιλαμβάνει την μέτρηση όλων των ιδιοτήτων του Na-γεωπολυμερούς σε διάφορες χρονικές στιγμές. Πιο συγκεκριμένα μελετήθηκαν η αντοχή σε θλίψη και κάμψη, η πυκνότητα, η υδαταπορροφητικότητα, το μέτρο ελαστικότητας, η αντοχή σε εφελκυσμό, η σκληρότητα, το πορώδες, η αλκαλικότητα,

η συμπεριφορά κατά την έκθεση για δύο ώρες σε φλόγα προπανίου, ορυκτολογικός χαρακτηρισμός και η θερμική αγωγιμότητα.



Εικόνα 5.1: Ροή πειραματικής διαδικασίας

(3) Τρίτη σειρά πειραμάτων

Η τρίτη σειρά πειραμάτων εμπεριέχει την πραγματοποίηση της πρότυπης δοκιμής ελέγχου παθητικής πυροπροστασίας για το Na-γεωπολυμερές, δηλαδή:

- Μέτρηση θερμοκρασίας στη διεπιφάνεια των υλικών

- Λεπτομερή παρατήρηση για την παρουσία ή μη αστοχιών και ρωγμών μετά την πραγματοποίηση της δοκιμής
- Μέτρηση της αντοχής σε θλίψη του σκυροδέματος πριν και μετά τη θερμική δοκιμή
- Μέτρηση του βάρους του δείγματος πριν και μετά τη θερμική δοκιμή
- Λήψη σημάτων ακουστικής εκπομπής κατά τη διάρκεια της δοκιμής
- Ορυκτολογικό χαρακτηρισμό του υλικού πυροπροστασίας μετά την πραγματοποίηση της δοκιμής

(4) Τέταρτη σειρά πειραμάτων

Στην τέταρτη πειραματική σειρά πραγματοποιήθηκε διερεύνηση για την εύρεση του σημείου τήξης του Na-γεωπολυμερούς. Για το σκοπό αυτό θερμάνθηκαν δοκίμια από το Na-γεωπολυμερές σε θερμοκρασίες 1100°C, 1200°C και 1300°C για χρονικό διάστημα δύο ωρών.

(5) Πέμπτη σειρά πειραμάτων

Στην επόμενη πειραματική σειρά, με βάση τα στοιχεία από την προηγούμενη διερεύνηση, σχεδιάστηκε ένα νέο υλικό (K-γεωπολυμερές) χρησιμοποιώντας τριγωνικά διαγράμματα φάσεων και υπολογίζοντας τη θερμοκρασία liquidus των συστημάτων με τη χρήση του λογισμικού Factsage 6.4. Το υλικό σχεδιάστηκε έτσι ώστε να μπορεί να ανθίσταται σε θερμοκρασίες μέχρι τους 1350°C. Στη συνέχεια διερευνήθηκαν οι βέλτιστες συνθήκες επώασης του υλικού αυτού. Για το σκοπό αυτό κατασκευάστηκαν μικρά δοκίμια από το γεωπολυμερές που είχε αναπτυχθεί στην προηγούμενη πειραματική σειρά και εκτιμήθηκε η αντοχή τους σε θλίψη, η σταθερότητα τους σε υδατικό περιβάλλον, και η ανθεκτικότητα σε υψηλές θερμοκρασίες. Οι θερμοκρασίες που επιλέχθηκαν για τη διερεύνηση της επώασης ήταν 25°C, 50°C, 70°C, 90°C για χρονικό διάστημα 1,2,3 και 7 ημερών.

(6) Έκτη σειρά πειραμάτων

Η έκτη σειρά πειραμάτων περιλάμβανε τη μέτρηση των ιδιοτήτων του K-γεωπολυμερούς. Οι ιδιότητες αυτές είναι: αντοχή σε θλίψη, αντοχή σε κάμψη, αντοχή σε εφελκυσμό, μέτρο ελαστικότητας E, πυκνότητα, υδαταπορροφητικότητα, πορώδες, σκληρότητα, pH (αλκαλικότητα), ορυκτολογικό χαρακτηρισμό του και θερμική αγωγιμότητα.

(7) Έβδομη σειρά πειραμάτων

Κατά την έβδομη σειρά πειραμάτων πραγματοποιήθηκε η πρότυπη δοκιμή ελέγχου παθητικής πυροπροστασίας του Κ-γεωπολυμερούς, η οποία περιλάμβανε:

- Μέτρηση θερμοκρασίας στη διεπιφάνεια των υλικών
- Λεπτομερή παρατήρηση για την παρουσία ή μη αστοχιών και ρωγμών μετά την πραγματοποίηση της δοκιμής
- Μέτρηση αντοχής σε θλίψη του σκυροδέματος πριν και μετά τη θερμική δοκιμή
- Μέτρηση του βάρους του δείγματος πριν και μετά τη θερμική δοκιμή
- Λήψη σημάτων ακουστικής εκπομπής κατά τη διάρκεια της δοκιμής
- Ορυκτολογικό χαρακτηρισμό του υλικού πυροπροστασίας μετά την πραγματοποίηση της δοκιμής

(8) Ογδοη σειρά πειραμάτων

Στην ογδοη πειραματική σειρά πραγματοποιήθηκε ο σχεδιασμός του Κ-ΜΚ γεωπολυμερούς με πρώτη ύλη τον μετακαολίνη χρησιμοποιώντας τριγωνικά διαγράμματα φάσεων.

(9) Ένατη σειρά πειραμάτων

Στη ένατη πειραματική σειρά διερευνήθηκαν οι βέλτιστες συνθήκες επώασης του Κ-ΜΚ-γεωπολυμερούς. Για το σκοπό αυτό κατασκευάστηκαν μικρά δοκίμια από το γεωπολυμερές και μετρήθηκε η αντοχή τους σε θλίψη, η σταθερότητα τους σε υδατικό περιβάλλον, και η ανθεκτικότητα σε υψηλές θερμοκρασίες. Οι θερμοκρασίες που επιλέχθηκαν για την επώαση του υλικού ήταν 25°C, 50°C, 70°C, 90°C για χρονικό διάστημα 1, 2, 3 και 7 ημερών.

(10) Δέκατη σειρά πειραμάτων

Η δέκατη σειρά πειραμάτων περιλάμβανε την μέτρηση των ιδιοτήτων του Κ-ΜΚ γεωπολυμερούς. Αυτές είναι: αντοχή σε θλίψη, αντοχή σε κάμψη, αντοχή σε εφελκυσμό, μέτρο ελαστικότητας E, πυκνότητα, υδαταπορροφητικότητα, πορώδες, σκληρότητα, pH (αλκαλικότητα), ορυκτολογικός χαρακτηρισμός υλικού πυροπροστασίας, θερμική αγωγιμότητα.

(11) Ενδέκατη σειρά πειραμάτων

Κατά την ενδέκατη σειρά πειραμάτων πραγματοποιήθηκε η πρότυπη δοκιμή ελέγχου παθητικής πυροπροστασίας του K-MK γεωπολυμερούς , η οποία περιλάμβανε:

- Μέτρηση θερμοκρασίας στη διεπιφάνεια των υλικών
- Λεπτομερή παρατήρηση για την παρουσία ή μη αστοχιών και ρωγμών μετά την πραγματοποίηση της δοκιμής
- Μέτρηση αντοχής σε θλίψη του σκυροδέματος πριν και μετά τη δοκιμή και εκτίμηση αυτής μετά τη δοκιμή
- Μέτρηση του βάρους του δείγματος πριν και μετά τη δοκιμή
- Λήψη σημάτων ακουστικής εκπομπής κατά τη διάρκεια της δοκιμής
- Ορυκτολογικό χαρακτηρισμό του υλικού πυροπροστασίας μετά την πραγματοποίηση της δοκιμής

5.2. Σύνθεση γεωπολυμερών

Η μεθοδολογία που ακολουθήθηκε για τη σύνθεση των γεωπολυμερών ήταν η ακόλουθη:

Αρχικά, το υδροξείδιο του νατρίου / καλίου διαλύεται στο απιονισμένο νερό και στο διάλυμα που δημιουργείται προστίθεται αν απαιτείται το πυριτικό διάλυμα νατρίου ή καλίου ή το διοξείδιο του πυριτίου (μορφή εναιωρήματος), δημιουργώντας την υγρή φάση του συστήματος. Στη συνέχεια, στην υγρή φάση του συστήματος προστίθεται τμηματικά και υπό συνεχή μηχανική ανάδευση, η στερεά φάση του συστήματος (σκωρία, μετακαολίνης, διοξείδιο του πυριτίου, καθαρή αλουμίνα). Οι δύο φάσεις αναμειγνύονται μηχανικά για χρόνο 10 min, μέχρι να δημιουργηθεί ένας ομοιογενής πολτός. Στη συνέχεια ο πολτός μορφοποιείται σε καλούπια κατάλληλων διαστάσεων ανάλογα με την ιδιότητα που θα μετρηθεί, τα οποία ήταν κατασκευασμένα από πλαστικό υλικό (ERTASETAL) ανθεκτικό σε θερμοκρασία μέχρι 120°C. Τον εγκιβωτισμό του σχηματιζόμενου πολτού ακολουθεί δόνηση σε δονούμενη τράπεζα για χρόνο 2 min, προκειμένου να απομακρυνθούν οι φυσαλίδες αέρα από τη μάζα του πολτού. Στη συνέχεια, τα καλούπια τοποθετούνται εντός αεροστεγούς σακούλας και ο πολτός οδηγείται για επώαση είτε σε εργαστηριακό φούρνο (ELVEM) ρυθμιζόμενης θερμοκρασίας είτε σε συνθήκες περιβάλλοντος.

Μετά το πέρας του σταδίου επώασης, τα μορφοποιημένα γεωπολυμερή απομακρύνονται από τα καλούπια και στη συνέχεια ξεκινά η μέτρηση των ιδιοτήτων.

5.3. Πρότυπες δοκιμές

Στο κεφάλαιο αυτό θα αναλυθούν λεπτομερώς όλες οι δοκιμές που πραγματοποιήθηκαν κατά τη διάρκεια της έρευνας.

5.3.1. Μέτρηση βάρους και διαστάσεων των δοκιμίων

Στα δοκίμια των γεωπολυμερών του κάθε πειράματος πραγματοποιήθηκαν μετρήσεις του βάρους και των διαστάσεων (μήκος, πλάτος, ύψος). Οι μετρήσεις του βάρους των δοκιμίων έγιναν σε εργαστηριακό ζυγό διακριτικής ικανότητας δύο δεκαδικών ψηφίων. Για τη μέτρηση των διαστάσεων των δοκιμίων των γεωπολυμερών χρησιμοποιήθηκε ηλεκτρονικό παχύμετρο, διακριτικής ικανότητας δύο δεκαδικών ψηφίων.

5.3.2. Μέτρηση φαινόμενης πυκνότητας

Η φαινόμενη πυκνότητα των γεωπολυμερών του κάθε πειράματος υπολογίστηκε ως ο μέσος όρος των τιμών φαινόμενης πυκνότητας τριών δοκιμίων των γεωπολυμερών του αντίστοιχου πειράματος.

Η φαινόμενη πυκνότητα (d) των γεωπολυμερών υπολογίζεται από τις μετρήσεις της μάζας και του όγκου των δοκιμίων, σύμφωνα με την εξίσωση (1).

$$d = \frac{m}{V} \quad (1)$$

όπου m : μάζα (gr) και V : όγκος (cm³) δοκιμίου γεωπολυμερούς.

5.3.3. Δοκιμή Υδατοαπορροφητικότητας εν ψυχρώ (Cold Water Absorption)

Ο έλεγχος των γεωπολυμερών υλικών στη δοκιμή υδατοαπορροφητικότητας γίνεται σύμφωνα τα πρότυπα EN 771-1: 2003 [111] και ASTM C 67 – 03a, τα οποία αφορούν σε αργιλικά τούβλα και κεραμίδια, αντίστοιχα. Τα δοκίμια ξηραίνονται αρχικά σε ξηραντήρα (Εικόνα5.2) σε θερμοκρασία περιβάλλοντος μέχρι σταθερής μάζας.



Εικόνα 5.2: Ξηραντήρας επώασης

Θεωρείται ότι έχει επιτευχθεί σταθερή μάζα εάν, κατά τη διάρκεια της διαδικασίας της ξήρασης, σε δύο διαδοχικές ζυγίσεις σε διάστημα όχι μικρότερο των 24 ωρών, η απώλεια μάζας μεταξύ των δύο προσδιορισμών είναι μικρότερη από 0,2% της ολικής μάζας. Τα δοκίμια ζυγίζονται και καταγράφεται η μάζα τους επί ξηρού m_d . Τοποθετείται στη συνέχεια κάθε δοκίμιο σε δοχείο που περιέχει 1000 ml απιονισμένο νερό σε θερμοκρασία περιβάλλοντος (20 – 30°C) για χρονικό διάστημα 24 ωρών. Το νερό πρέπει να έρχεται σε επαφή με όλες τις πλευρές του δοκιμίου και αυτό μπορεί να επιτευχθεί με την τοποθέτηση των δοκιμίων πάνω σε μικρά σφουγγαράκια που δημιουργούν ένα διάστημα κενού από τον πυθμένα του δοχείου. Μετά το πέρας των 24 ωρών, τα δοκίμια λαμβάνονται από το λουτρό και αφαιρείται κάθε πλεονάζουσα ποσότητα νερού από την επιφάνεια τους με τη χρήση ενός υγρού υφάσματος ή σπόγγου. Το κάθε ένα δοκίμιο ζυγίζεται, φροντίζοντας να ολοκληρωθεί η διαδικασία της ζύγισης σε διάστημα 5 min από τη στιγμή που αφαιρούνται από το λουτρό και καταγράφεται η υγρή μάζα του, m_w . Η υδαταπορροφητικότητα W_m κάθε δοκιμίου υπολογίζεται σύμφωνα με την ακόλουθη σχέση:

$$W_m = \frac{m_w - m_d}{m_d} \times 100\% \quad (2)$$



Εικόνα 5.3: Δοκιμή υδαταπορροφητικότητας εν ψυχρώ

5.3.4. Δοκιμή αντοχής σε μονοαξονική θλίψη

Οι δοκιμές αντοχής σε μονοαξονική θλίψη (Uniaxial Compressive Strength) των γεωπολυμερών πραγματοποιήθηκαν σε σερβοϋδραυλική μηχανή φόρτισης της εταιρείας CONTROLS σύμφωνα με το πρότυπο ASTM C-109 (Δοκιμή αντοχής σε θλίψη υδραυλικών τσιμεντοειδών κονιαμάτων) [111]. Για την πραγματοποίηση της δοκιμής χρησιμοποιούνται κυβικά δοκίμια ακμής 50 mm. Ο υπολογισμός της τιμής της αντοχής απαιτεί τουλάχιστον τρία δοκίμια από τα οποία στη συνέχεια υπολογίζεται ο μέσος όρος. Η ταχύτητα φόρτισης ορίζεται στα 900 N/s.

Η αντοχή σε θλίψη του κάθε δοκιμίου υπολογίζεται σύμφωνα με τη σχέση:

$$\sigma = P/A \quad (3)$$

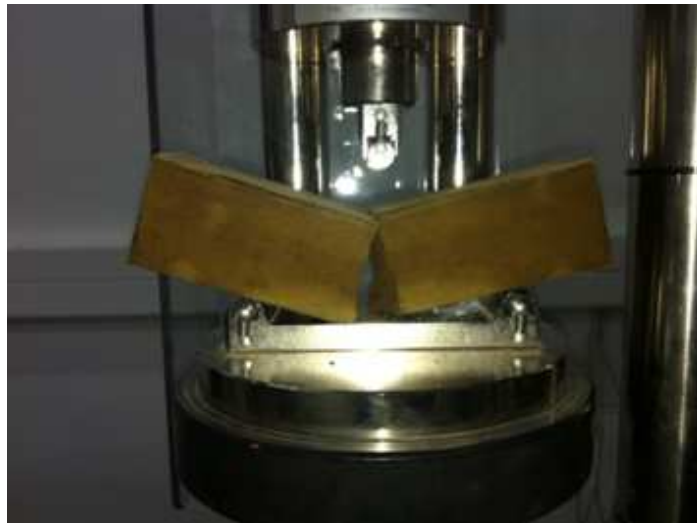
όπου σ η αντοχή σε θλίψη σε MPa, P το μέγιστο φορτίο σε N, και A η φορτιζόμενη επιφάνεια σε mm².

5.3.5. Δοκιμή αντοχής σε κάμψη

Οι δοκιμές αντοχής σε κάμψη των γεωπολυμερών πραγματοποιήθηκαν σύμφωνα με το πρότυπο ASTM C-348 (Δοκιμή αντοχής σε κάμψη υδραυλικών

τσιμεντοειδών κονιαμάτων) σε σερβοϋδραυλική μηχανή φόρτισης της εταιρείας CONTROLS [112].

Για την πραγματοποίηση της δοκιμής χρησιμοποιούνται δοκίμια διατομής 40 x 40 mm² και μήκους 160 mm. Ο υπολογισμός της αντοχής σε κάμψη απαιτεί τουλάχιστον τρία δοκίμια από τα οποία στη συνέχεια υπολογίζεται ο μέσος όρος. Για την πραγματοποίηση της δοκιμής χρησιμοποιείται η διάταξη που φαίνεται στην παρακάτω εικόνα (5.4).



Εικόνα 5.4: Δοκιμή κάμψης κατά ASTM C-348

Η απόσταση μεταξύ των στηρίξεων είναι 12 cm και το δοκίμιο πρέπει να τοποθετείται με τέτοιο τρόπο ώστε η φόρτιση να εφαρμοσθεί ακριβώς στο μέσο του μήκους δοκιμίου. Η ταχύτητα φόρτισης ορίζεται ίση με 2640 N/min. Η αντοχή σε κάμψη του κάθε δοκιμίου υπολογίζεται σύμφωνα με τη σχέση:

$$S_f = 0.0028 \cdot P \quad (4)$$

όπου, S_f η αντοχή σε κάμψη σε MPa, P το μέγιστο φορτίο σε N.

5.3.6. Δοκιμή αντοχής σε έμμεσο εφελκυσμό

Οι δοκιμές αντοχής σε έμμεσο εφελκυσμό (Brazilian test) πραγματοποιούνται σύμφωνα με το πρότυπο της ISRM (1978) [113]. Στη δοκιμή αυτή δοκίμιο μορφής δίσκου υποβάλλεται σε αντιδιαμετρική θλίψη μέχρι θραύσης. Υπό αυτές τις συνθήκες το δοκίμιο αστοχεί κατά τη διάμετρο φόρτισης σε εφελκυσμό και η εφελκυστική

τάση, που προκαλεί την αστοχία, θεωρείται ότι είναι ίση με την αντοχή του δοκιμίου σε μονοαξονικό εφελκυσμό σύμφωνα με τον παρακάτω τύπο:

$$\sigma_{\theta} = -\frac{P}{\pi \cdot R \cdot t} \cdot \left\{ \frac{\sin 2\theta}{\theta} - 1 \right\} \quad (5)$$

όπου: P = επιβαλλόμενη δύναμη τη στιγμή της αστοχίας σε N.

R = ακτίνα του μορφής δίσκου δοκιμίου σε mm.

t = πάχος του μορφής δίσκου δοκιμίου σε mm.

2θ = τόξο γωνίας στο οποίο δρα ομοιόμορφα η δύναμη P επί του δοκιμίου.

Η παραπάνω σχέση, για μικρές γωνίες 2θ, δίνεται με ικανοποιητική προσέγγιση από την σχέση:

$$\sigma_{\theta} = -\frac{2 \cdot P}{\pi \cdot D \cdot t} \quad (6)$$

όπου D=2R=διάμετρος του δοκιμίου.

Η φόρτιση του δοκιμίου πρέπει να είναι συνεχής και να πραγματοποιείται με σταθερό ρυθμό ίσο με 200 N/s (20 kgf/s), μέχρι την αστοχία του.

5.3.7. Μέτρηση του μέτρου ελαστικότητας E

Το μέτρο ελαστικότητας υπολογίζεται από την δοκιμή ανεμπόδιστης θλίψης σε δοκίμια διατομής 50 x 50 mm² και ύψους 100 mm με την παράλληλη μέτρηση των αξονικών παραμορφώσεων. Μέσω της κλίσης του διαγράμματος ενεργών τάσεων-τροπών (ανηγμένων παραμορφώσεων), που σχεδιάζεται από τη δοκιμή της μονοαξονικής θλίψης, υπολογίζεται το μέτρο ελαστικότητας E (Young's Modulus) του υλικού καθώς και ο λόγος Poisson ν. Η παρακάτω σχέση πρέπει να εφαρμόζεται για την γραμμική περιοχή του διαγράμματος τάσης – τροπής.

$$E = \frac{\Delta \sigma}{\Delta \varepsilon} \quad (7)$$

Η μέτρηση των παραμορφώσεων επιτυγχάνεται συνήθως με την τοποθέτηση κατακόρυφων και οριζόντιων ηλεκτρικών τροπόμετρων (strain gauges). Το

κατακόρυφο τροπόμετρο μετράει την αξονική τροπή του δοκιμίου, και το οριζόντιο την εγκάρσια.

5.3.8. Μέτρηση πορώδους

Η μέτρηση του πορώδους έγινε με την κλασική μέθοδο του Αρχιμήδη χρησιμοποιώντας τις παρακάτω εξισώσεις 8-11[114].

$$m_{\text{κορ}} - m_{\text{αιωρ}} = m_{\text{ξηρ}} \quad (8)$$

$$m_{\text{κορ}} - m_{\text{αιωρ}} = V_{\text{δειγμ}} \cdot d_{\text{νερού}} \quad (9)$$

$$m_{\text{κορ}} - m_{\text{αιωρ}} = V_{\text{δειγμ}} \quad (10)$$

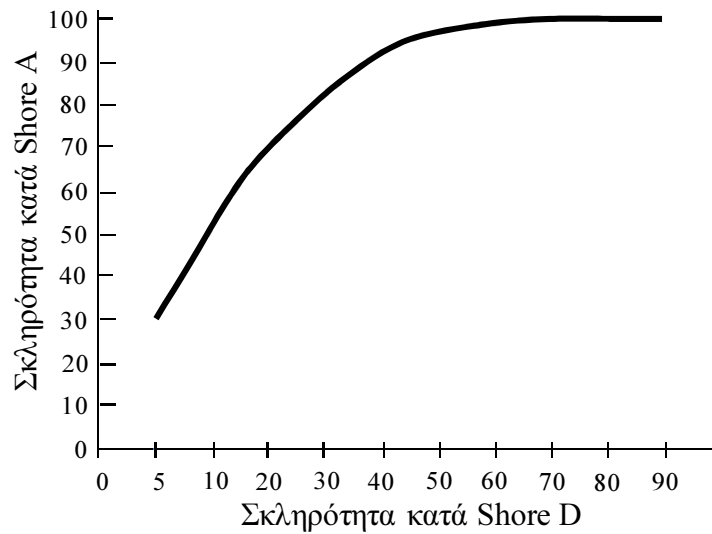
$$\text{Πορώδες \%} = \frac{m_{\text{κορ}} - m_{\text{ξηρ}}}{V_{\text{δειγμ}}} \times 100 = \frac{m_{\text{κορ}} - m_{\text{ξηρ}}}{m_{\text{κορ}} - m_{\text{αιωρ}}} \times 100 \quad (11)$$

όπου :

$m_{\text{κορ}}$ = μάζα του δοκιμίου κορεσμένου με νερό (gr), $m_{\text{ξηρ}}$ = μάζα του ξηρού δοκιμίου πριν την έναρξη της διαδικασίας (gr), $m_{\text{αιωρ}}$ = μάζα του δοκιμίου εν αιωρήσει σε νερό (gr)

5.3.9. Μέτρηση σκληρότητας κατά Shore

Η μέτρηση της σκληρότητας ενός υλικού πραγματοποιείται κυρίως με τις μεθόδους Rockwell ή Shore. Αμφότερες μετράνε την αντίσταση ενός δοκιμίου στη διείσδυση. Η μέτρηση με τη μέθοδο Shore γίνεται κυρίως σε δύο κλίμακες, την κλίμακα Shore A για μαλακά υλικά και την κλίμακα Shore D για πιο σκληρά υλικά. Η σκληρότητα κατά Shore A μετριέται με ένα φορητό όργανο γνωστό και ως Durometer. Η τιμή της σκληρότητας προκύπτει από την αντίσταση του υλικού στην διείσδυση μίας ακίδας. Για την εκτίμηση της σκληρότητας ενός υλικού απαιτούνται είκοσι μετρήσεις πάνω σε μία λεία επιφάνεια του υλικού, σε κάρναβο 5 cm x 5 cm και σε απόσταση τουλάχιστον 0,5 cm η μία μέτρηση από την άλλη για αποφυγή διαταραχής του υλικού, από τις οποίες υπολογίζεται ο μέσος όρος. Στη συνέχεια με τη βοήθεια του διαγράμματος (Εικόνα 5.5) δύναται να υπολογισθεί η σκληρότητα κατά shore D.



Εικόνα 5.5: Σχέση σκληρότητας κατά shore A και D[143]

5.3.10. Μέτρηση θερμικής αγωγιμότητας

Για τη μέτρηση της θερμικής αγωγιμότητας χρησιμοποιήθηκε η συσκευή της εταιρείας NETZSCH το μοντέλο HFM 436 LambdaTM Heat Flow Meter. Η θερμική αγωγιμότητα των δοκιμίων προσδιορίστηκε με τη μέθοδο της ροής θερμότητας σύμφωνα με τα πρότυπα EN12667 and ASTM C518 [115]. Η μέση θερμοκρασία ορίστηκε ίση με 10°C. Τα δείγματα τοποθετούνται μεταξύ δύο αισθητήρων ροής θερμότητας με σταθερή θερμοκρασιακή βάρμωση. Μόλις επιτευχθεί ισορροπία, η συσκευή προσδιορίζει τη θερμική αγωγιμότητα και τη θερμική αντίσταση του δοκιμίου.

5.3.11. Μέτρηση χρόνου πήξης

Ο χρόνος πήξης προσδιορίζεται με τη συσκευή Vicat σύμφωνα με το πρότυπο EN 196-3:2005[117]. Αποτελείται από ένα πλαίσιο που φέρει δύο δακτύλιους, μέσα στους οποίους κινείται χωρίς τριβή ένας χαλύβδινος κύλινδρος. Στο κάτω άκρο του κυλίνδρου είναι δυνατόν να προσαρμόζονται έμβολα και βελόνες διάφορων μεγεθών. Στο κάτω μέρος η συσκευή φέρει γυάλινη πλάκα, στην οποία τοποθετείται κολουροκωνικός δακτύλιος γεμάτος με το δείγμα που πρόκειται να ελεγχθεί. Συμβατική επίτευξη της πήξης πραγματοποιείται όταν η βελόνη της συσκευής Vicat,

η οποία έχει διάμετρο 1 mm και ολικό βάρος 300 g, δεν εισχωρεί καθόλου στο υπό δοκιμή υλικό.

5.3.12. Δοκιμή αντίδρασης στη φωτιά με έκθεση του υλικού σε φλόγα προπανίου

Για την αρχική μελέτη της θερμικής συμπεριφοράς των υλικών κατασκευάστηκαν πλάκες διαστάσεων 30cmx15cmx1cm, οι οποίες στερεώθηκαν πάνω σε κατάλληλες μεταλλικές βάσεις. Κάτω από την πλάκα και ανάμεσα από τη βάση τοποθετήθηκε το φλόγιστρο το οποίο έκαιγε με φλόγα προπανίου (1100°C) η οποία ερχόταν σε επαφή με το δοκίμιο. Γύρω από την όλη διάταξη είχε τοποθετηθεί φύλλο πετροβάμβακα για τον περιορισμό των απωλειών της θερμοκρασίας κατά τη δοκιμή (Εικόνα 5.6). Η μέτρηση της θερμοκρασίας της πλάκας τόσο στην εκτιθέμενη όσο και στη μη εκτιθέμενη πλευρά πραγματοποιήθηκε με τη χρήση του οπτικού θερμομέτρου Laser Temp Gun MX 4 / - 30 °C + 900°C της εταιρείας Raytek.



Εικόνα 5.6: Διάταξη δοκιμής έκθεσης σε φλόγα προπανίου

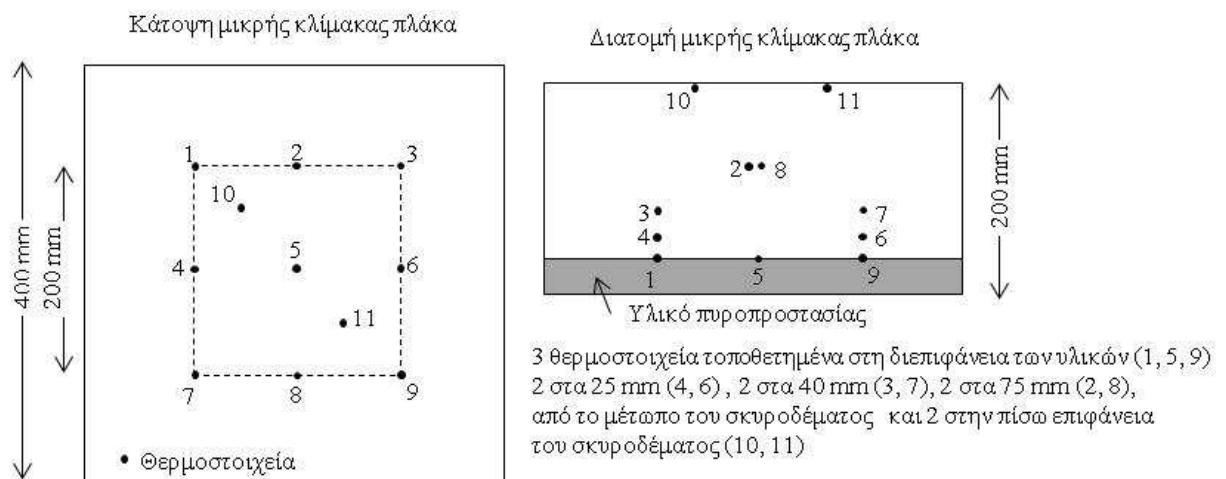
5.3.13. Πρότυπη δοκιμή ελέγχου παθητικής πυροπροστασίας

Η πρότυπη δοκιμή ελέγχου παθητικής πυροπροστασίας βασίστηκε στις οδηγίες της E.F.N.A.R.C (European Federation of National Associations Representing producers and applicators of specialist building products for Concrete) [22] που καλύπτουν την αξιολόγηση των συστημάτων παθητικής πυροπροστασίας της

εκ σκυροδέματος μόνιμης επένδυσης των σηράγγων. Η δοκιμή περιλαμβάνει την έκθεση της επιφάνειας ενός δοκιμίου, που αποτελείται από σκυρόδεμα και το επιλεγμένο υλικό πυροπροστασίας, σε θερμοκρασιακές μεταβολές ανάλογα με την καμπύλη που έχει επιλεγθεί να προσομοιωθεί. Παράλληλα μετρείται η θερμοκρασία στη διεπιφάνεια των υλικών αλλά και σε διάφορες θέσεις εντός του δοκιμίου (Εικόνα 5.7). Όπως αναφέρεται και στις οδηγίες, υπάρχουν δύο δοκιμές ελέγχου παθητικής πυροπροστασίας:

- Μικρής κλίμακας δοκιμή που μπορεί να χρησιμοποιηθεί για την παροχή ενδεικτικών δεδομένων απόδοσης του υλικού
- Μεγάλης κλίμακας δοκιμή που χρησιμοποιείται για να αποδειχθεί ότι ένα σύστημα προστασίας πληροί όλες τις απαιτήσεις των υλικών παθητικής πυροπροστασίας.

Στην συγκεκριμένη διατριβή πραγματοποιήθηκε η μικρής κλίμακας δοκιμή. Στη δοκιμή αυτή χρησιμοποιείται δοκίμιο διατομής $400 \times 400 \text{ mm}^2$ και πάχους 200 mm . Το δοκίμιο του σκυροδέματος κατασκευάζεται σύμφωνα με τις οδηγίες της E.F.N.A.R.C [22].



Εικόνα 5.7: Διάταξη θερμοστοιχείων στη μικρής κλίμακας δοκιμή

Όπως φαίνεται και στο σχήμα της εικόνας 5.7 για τη μέτρηση της θερμοκρασίας τοποθετούνται τρία θερμοστοιχεία στη διεπιφάνεια των υλικών (1, 5, 9), δύο στα 25 mm (4,6), δύο στα 40 mm (3,7), 2 στα 75 mm (2,8) από το μέτωπο του σκυροδέματος και 2 στην πίσω επιφάνεια του σκυροδέματος (10,11). Στις θέσεις 2,3,4,6,7,8,10,11 τοποθετούνται θερμοστοιχεία τύπου “Κ” τα οποία έχουν τη δυνατότητα μέτρησης μέχρι 1100°C , ενώ στις θέσεις 1,5,9 τοποθετούνται

θερμοστοιχεία τύπου “S” τα οποία έχουν τη δυνατότητα μέτρησης σε θερμοκρασίες άνω των 1100°C. Για την τοποθέτηση των θερμοστοιχείων δημιουργούνται κατάλληλες οπές από την πίσω επιφάνεια του δοκιμίου του σκυροδέματος στη διάμετρο του θερμοστοιχείου μέχρι το επιθυμητό βάθος ανάλογα με την θέση τοποθέτησης. Τα θερμοστοιχεία στη συνέχεια συνδέονται με καταγραφέα δεδομένων ο οποίος μεταφέρει τα αποτελέσματα σε υπολογιστή με σκοπό να παρατηρείται η θερμοκρασία στο δοκίμιο κατά τη διάρκεια της δοκιμής.

Για την πραγματοποίηση της συγκεκριμένης δοκιμής σχεδιάστηκε στο «Εργαστήριο Τεχνολογίας Διάνοιξης Σηράγγων» και κατασκευάστηκε από την εταιρεία «Thermawatt» κατάλληλος φούρνος σύμφωνα με τις οδηγίες της E.F.N.A.R.C. Ο φούρνος (Εικόνα 5.8) στον οποίο πραγματοποιείται η δοκιμή έχει ανώτατη θερμοκρασία λειτουργίας 1700°C ενώ παράλληλα έχει τη δυνατότητα προγραμματισμού της θερμοκρασίας. Στην πλαϊνή πλευρά του φούρνου υπάρχει ρυθμιστής της θερμοκρασίας μαζί με μία ψηφιακή οθόνη για την ένδειξη της θερμοκρασίας. Εντός και στο μέσο του φούρνου και σε απόσταση 1 cm από το μέτωπο του δοκιμίου υπάρχει ένα θερμοστοιχείο τύπου “S” για τη μέτρηση της θερμοκρασίας του φούρνου. Οι οδηγίες της E.F.N.A.R.C για τη δοκιμή των υλικών πυροπροστασίας προβλέπουν 10 cm απόσταση του θερμοστοιχείου του φούρνου από το μέτωπο του δοκιμίου. Για την καλύτερη αξιολόγηση των υλικών χρησιμοποιήθηκε το δυσμενέστερο σενάριο, καθώς κρίθηκε ότι μία σύγκρουση που θα προκαλέσει πυρκαγιά ενός π.χ βυτιοφόρου στα τοιχώματα της σήραγγας θα δημιουργούσε υψηλή θερμοκρασία πάνω στην επένδυση της σήραγγας. Έτσι η θερμοκρασία που εμφανίζει η ψηφιακή οθόνη του φούρνου κατά τη διάρκεια της δοκιμής είναι η θερμοκρασία στην οποία εκτίθεται το δοκίμιο. Τα δοκίμια τοποθετούνται κάθετα στο άνοιγμα του φούρνου, που έχει διαστάσεις 40 x 40 cm² και πάχος 20 cm (Εικόνα 5.8). Τα δοκίμια σφραγίζονται με φύλλα πετροβάμβακα με σκοπό να αποφευχθεί η απώλεια θερμότητας και η θερμοκρασιακή βύθμωση (Εικόνα 5.8).



Εικόνα 5.8: Πρότυπη δοκιμή ελέγχου παθητικής πυροπροστασίας

Μετά το τέλος της δοκιμής το δοκίμιο πρέπει να αφηθεί ένα εύλογο χρονικό διάστημα ώστε να ψυχθεί και μετά να μετακινηθεί από τη θέση που είχε αρχικά τοποθετηθεί. Μετά τη δοκιμή πραγματοποιείται λεπτομερής παρατήρηση για την παρουσία ή μη αστοχιών, ρωγμών, αποφλοίωσης τόσο του υλικού πυροπροστασίας όσο και του σκυροδέματος, εκτίμηση της αντοχής του σκυροδέματος, μέτρηση του βάρους του δείγματος και ορυκτολογικό χαρακτηρισμό του υλικού πυροπροστασίας για την εύρεση μετασχηματισμών φάσεων που δύνανται να συμβούν κατά τη δοκιμή.

Για την πραγματοποίηση της πρώτης δοκιμής παθητικής πυροπροστασίας στο Να-γεωπολυμερές επιλέχθηκε σκυρόδεμα χαμηλότερης αντοχής (C20/25) με σκοπό να αποφευχθεί τυχόν εκρηκτική αποφλοίωση η οποία θα μπορούσε να προκαλέσει ζημιά στο φούρνο των δοκιμών αφού όπως αναφέρεται και στο πρώτο κεφάλαιο της διατριβής η αυξημένη θλιπτική αντοχή ενισχύει την πιθανότητα εκρηκτικής αποφλοίωσης. Η κατασκευή του δοκιμίου ακολουθούσε την παρακάτω διαδικασία :

- Συναρμολόγηση καλουπιού διαστάσεων 400 x 400 x 200 mm
- Ανάμιξη των υλικών για την παρασκευή του σκυροδέματος
- Χύτευση του σκυροδέματος στο καλούπι
- Ανάμιξη των υλικών για την παρασκευή του συστήματος πυροπροστασίας (γεωπολυμερές)

- Χύτευση του συστήματος πυροπροστασίας πάνω στο σκυρόδεμα ενώ είναι ακόμα νωπό και δεν έχει στερεοποιηθεί με σκοπό να στερεοποιηθούν παράλληλα και να αποκτήσουν τη βέλτιστη δυνατή συνάφεια
- Επώαση σε θερμοκρασία περιβάλλοντος για χρονικό διάστημα ίσο με 28 μέρες με σκοπό να αποκτήσει και το σκυρόδεμα αλλά και το σύστημα πυροπροστασίας τις μέγιστες αντοχές.
- Αποσυναρμολόγηση του καλουπιού
- Δοκίμιο έτοιμο προς δοκιμή

5.3.14. Μικρής κλίμακας πρότυπη δοκιμή ελέγχου παθητικής πυροπροστασίας

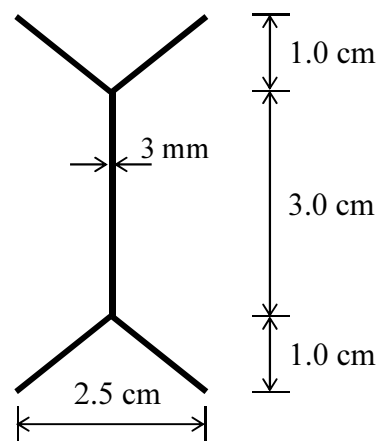
Για την εξοικονόμηση των πρώτων υλών αλλά και για τη δοκιμή διαφορετικών τρόπων σύνδεσης του υλικού με το σκυρόδεμα, στην πορεία των πειραμάτων χρησιμοποιήθηκε δοκίμιο διατομής $15 \times 15 \text{ cm}^2$ και πάχους 15 cm. Το υπόλοιπο μέρος που παρέμεινε κενό στο φούρνο καλύφθηκε με μία πλάκα αλουμίνιας που έχει ανθεκτικότητα μέχρι τους 1700°C (Εικόνα 5.9). Το δοκίμιο τοποθετήθηκε στο μέσο του φούρνου με σκοπό η εκτιθέμενη επιφάνεια του να είναι όσο το δυνατό πιο κοντά στο θερμοστοιχείο του φούρνου (~1cm). Όπως αναφέρθηκε και παραπάνω χρησιμοποιήθηκε το δυσμενέστερο σενάριο αξιολόγησης των υλικών παθητικής πυροπροστασίας με το θερμοστοιχείο του φούρνου να βρίσκεται σε απόσταση 1 cm από το μέτωπο του φούρνου. Η μέτρηση της θερμοκρασίας στη διεπιφάνεια πραγματοποιείται με τη χρήση θερμοστοιχείου τύπου “K” το οποίο τοποθετείται μέσω οπής από το πίσω μέρος του δοκιμίου μέχρι το επιθυμητό βάθος, ενώ η θερμοκρασία στην πίσω επιφάνεια του σκυροδέματος μετριέται με τη χρήση πυρομέτρου. Παράλληλα γίνεται ταυτόχρονη μέτρηση της ακουστικής εκπομπής σε όλα τα δοκίμια προσαρμόζοντας έναν αισθητήρα στην επιφάνεια του πίσω μέρους του δοκιμίου (Εικόνα 5.9). Τα σήματα της ακουστικής εκπομπής είναι ενδεικτικά για την κατάσταση του σκυροδέματος κατά τη διάρκεια της θερμικής δοκιμής.

Για την πραγματοποίηση της δοκιμής κατασκευάστηκαν όπως αναφέρθηκε και παραπάνω δοκίμια διατομής $15 \times 15 \text{ cm}^2$, και πάχους 15 cm εκ των οποίων τα 10 cm είναι σκυρόδεμα και τα 5 cm υλικό πυροπροστασίας. Η κατασκευή του συγκεκριμένου δοκιμίου ακολουθούσε την παρακάτω διαδικασία :



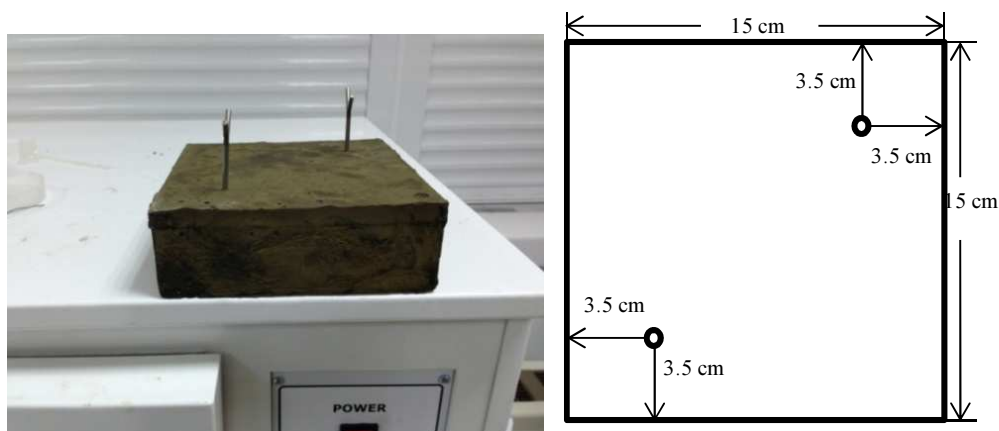
Εικόνα 5.9: Εικόνα από τη διάρκεια δοκιμής. Είναι εμφανές το θερμοστοιχείο και ο αισθητήρας ακουστικής εκπομπής

- Συναρμολόγηση καλουπιών διαστάσεων α) 15 x 15 x 5 cm για την κατασκευή του υλικού πυροπροστασίας και β) 15 x 15 x 15 cm για την κατασκευή του δοκιμίου, και λίπανση αυτών.
- Παρασκευή υλικού πυροπροστασίας όπως περιγράφηκε και παραπάνω και χύτευση στο καλούπι διαστάσεων 15 x 15 x 5 cm
- Τοποθέτηση, κατά την επώαση του υλικού πυροπροστασίας, στην πλάκα σε βάθος 2.5 cm και σε απόσταση 3 cm από το άκρο, δύο αγκυριών (Εικόνα 5.10) από χάλυβα St37, μήκους 5 cm και διαμέτρου ίσης με 3 mm.



Εικόνα 5.10: Αγκύριο για τη συνάφεια των υλικών

- Κατά την ολοκλήρωση της επώασης, τα αγκύρια είναι πακτωμένα στην κατάλληλη θέση στο γεωπολυμερές (Εικόνα 5.11).



Εικόνα 5.11: Υλικό πυροπροστασίας μετά την επώαση μαζί με τα αγκύρια

- Κατόπιν τοποθετείται το δοκίμιο πυροπροστασίας στο κάτω μέρος του χαλύβδινου καλουπιού διαστάσεων 15 x 15 x 15 cm, με τις αναμονές των αγκυρίων να είναι στο πάνω μέρος.
- Στο δοκίμιο αυτό γίνεται η χύτευση του σκυροδέματος το οποίο κατασκευάζεται σύμφωνα με τις οδηγίες της Ε.Φ.Ν.Α.Ρ.Σ. Μετά την απομάκρυνση του καλουπιού το δοκίμιο έχει την μορφή της εικόνας 5.12 και έχει επιτευχθεί ισχυρή σύνδεση μεταξύ του σκυροδέματος και του γεωπολυμερούς.



Εικόνα 5.12: Δοκίμιο προς δοκιμή

5.4. Απαιτήσεις πρότυπων καμπυλών κατά την πρότυπη δοκιμή ελέγχου παθητικής πυροπροστασίας

Οι απαιτήσεις των πρότυπων καμπυλών (ISO -834, RWS) που θα χρησιμοποιηθούν στη συγκεκριμένη διατριβή κατά την πρότυπη δοκιμή ελέγχου παθητικής πυροπροστασίας είναι οι παρακάτω:

Για την καμπύλη ISO-834.

Τα κριτήρια που θα πρέπει να λαμβάνονται υπόψη για την εκτίμηση της πυρανθεκτικότητας του υλικού είναι:

1. Η μέση θερμοκρασία της μη εκτιθέμενης πλευράς του δοκιμίου να μη ξεπεράσει την αρχική μέση θερμοκρασία κατά 140 Κ. Θεωρώντας μία μέση αρχική θερμοκρασία 25 °C, η μέση θερμοκρασία στην διεπιφάνεια σκυροδέματος-υλικού πυροπροστασίας δεν θα πρέπει να ξεπεράσει τους 165 °C.
2. Η θερμοκρασία σε οποιαδήποτε θέση της μη εκτιθέμενης πλευράς του δοκιμίου να μην ξεπεράσει την αρχική θερμοκρασία στη θέση αυτή κατά 180 Κ.
3. Το τρίτο κριτήριο σχετίζεται με την ακεραιότητα του δοκιμίου του υλικού πυροπροστασίας μετά το πέρας της δοκιμής. Συγκεκριμένα, τυχόν ρωγμές που εμφανίζονται στην επιφάνεια του δοκιμίου: i) δεν θα πρέπει να έχουν πάχος μεγαλύτερο ή ίσο από 6 mm, που να διατηρείται σε όλο το πάχος του δοκιμίου και για μήκος ρωγμής μεγαλύτερο ή ίσο από 150 mm, ii) δεν θα πρέπει να έχουν τοπικά άνοιγμα μεγαλύτερο από 25 mm, που να διατηρείται σε όλο το πάχος του δοκιμίου.

Για την καμπύλη RWS.

Στην περίπτωση της καμπύλης αυτής η θερμοκρασία στη διεπιφάνεια της επένδυσης με το υλικό πυροπροστασίας δεν πρέπει να ξεπερνά τους 380°C ενώ η θερμοκρασία στον οπλισμό του σκυροδέματος δεν πρέπει να ξεπερνά τους 250°C.

Κεφάλαιο 6^ο

6. Na -γεωπολυμερές

6.1. Εισαγωγή

Αρχικά επιλέχθηκε να χρησιμοποιηθεί ως πρώτη ύλη ένα βιομηχανικό απόβλητο, η σκωρία των ηλεκτροκαμίνων. Για την εύρεση της κατάλληλης σύνθεσης του υλικού χρησιμοποιήθηκε ως αφετηρία προγενέστερη εργασία που είχε γίνει από τους Maragkos et.al. [87]. Μετά την επιλογή της κατάλληλης σύνθεσης πραγματοποιήθηκε μέτρηση όλων των ιδιοτήτων του Na -γεωπολυμερούς που είχε αναπτυχθεί και τέλος έγινε ο έλεγχος παθητικής πυροπροστασίας.

6.2. Επιλογή της σύνθεσης του υλικού

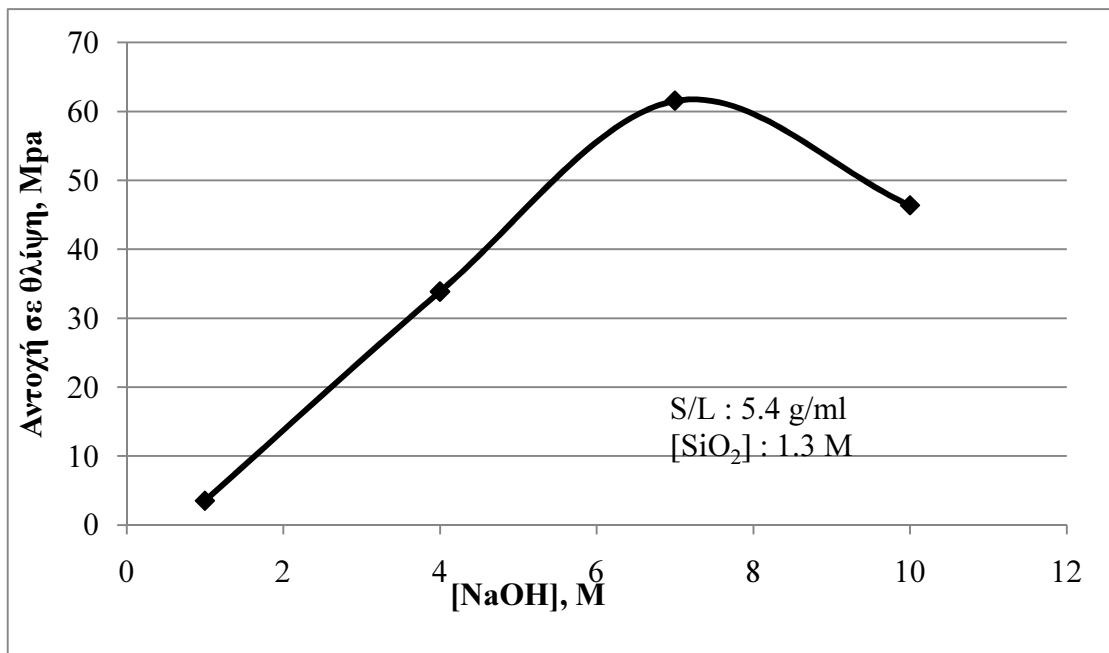
Για το Na-γεωπολυμερές η πρώτη ύλη που χρησιμοποιήθηκε ήταν η σκωρία των ηλεκτροκαμίνων της ΛΑΡΚΟ. Για την εύρεση της κατάλληλης σύνθεσης έπρεπε να διερευνηθούν τέσσερις παράγοντες: α) η συγκέντρωση του [NaOH] στο διάλυμα ενεργοποίησης, β) ο λόγος των στερεών προς τα υγρά (s/l), γ) η αρχική συγκέντρωση του [SiO₂] στο διάλυμα ενεργοποίησης, και δ) η θερμοκρασία επώασης.

6.2.1. Περιεκτικότητα σε NaOH

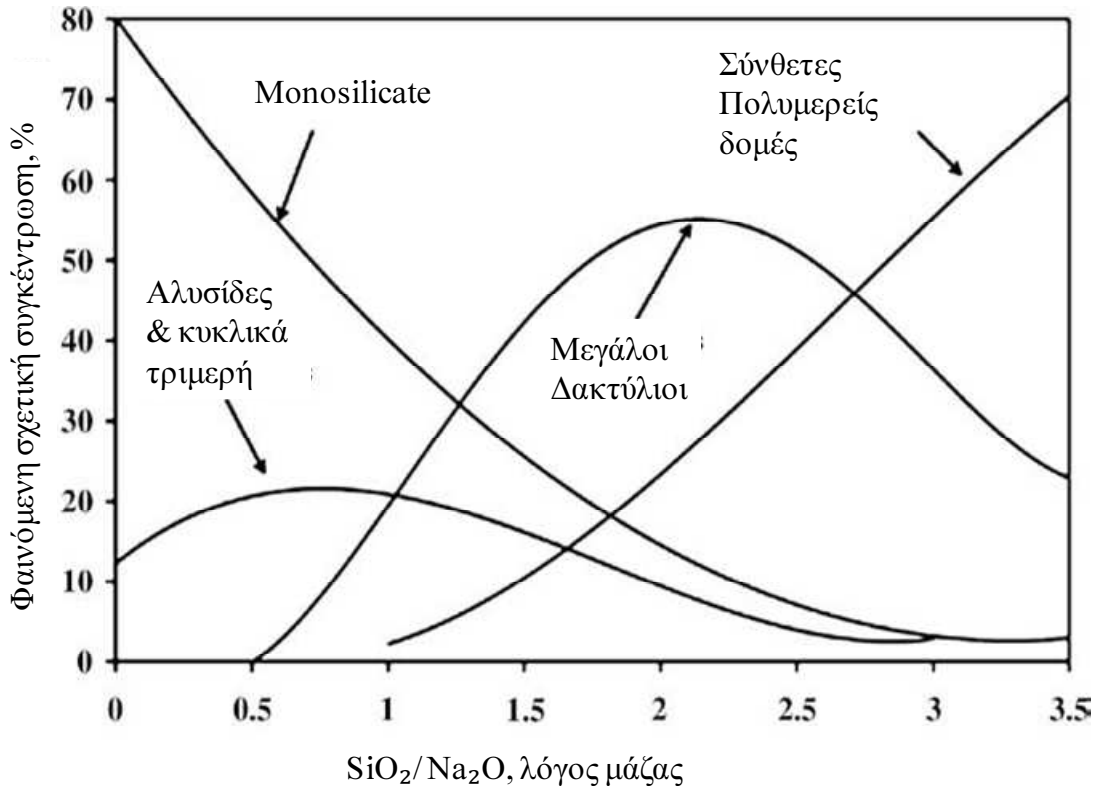
Η μεταβολή της θλιπτικής αντοχής του γεωπολυμερούς συναρτήσκει της αρχικής συγκέντρωσης του [NaOH] στο αλκαλικό υδατικό διάλυμα μελετήθηκε από τους Maragkos et al. [87], για περιεκτικότητες [NaOH] από 1M έως 10M, αρχική συγκέντρωση [SiO₂] 1.3M, αναλογία στερεών προς υγρών (s/l) ίση με 5.4g/ml και επώαση του υλικού σε θερμοκρασία 60 °C για 48 h.

Όπως παρατηρείται στο διάγραμμα της εικόνας 6.1, η αντοχή σε θλίψη αυξάνεται με την αύξηση της συγκέντρωσης του [NaOH] μέχρι την τιμή 7 M όπου η αντοχή φτάνει στη μέγιστη τιμή των 61,55 MPa. Η περαιτέρω αύξηση της συγκέντρωσης [NaOH] έως 10M, έχει ως αποτέλεσμα τη μείωση της αντοχής σε θλίψη. Η μη-μονότονη επίδραση της συγκέντρωσης του [NaOH] στη θλιπτική αντοχή είναι τυπική στα συστήματα γεωπολυμερών [63,83]. Είναι γεγονός ότι η αύξηση της αλκαλικότητας ([NaOH]) στον γεωπολυμερισμό αυξάνει την ταχύτητα εκχύλισης της πρώτης ύλης, στην προκειμένη περίπτωση της σκωρίας ηλεκτροκαμίνων, με αποτέλεσμα περισσότερα άτομα Si και Al να μεταφέρονται στο διάλυμα. Η αύξηση της συγκέντρωσης Si και Al στο διάλυμα είναι απαραίτητη για το σχηματισμό ολιγομερών χημικών ειδών Si και Al. Ο σχηματισμός τέτοιων ειδών επιταχύνει τα

φαινόμενα πολυσυμπύκνωσης με αποτέλεσμα την ανάπτυξη σύνθετων πολυμερών δομών, που είναι σημαντικές για το σχηματισμό των γεωπολυμερών [83]. Σύμφωνα με τα παραπάνω θα περίμενε κανείς ότι η συνεχής αύξηση της συγκέντρωσης [NaOH] στο διάλυμα θα προκαλούσε συνεχή αύξηση στην αντοχή του. Κάτι τέτοιο όμως δεν συμβαίνει, όπως φαίνεται στο διάγραμμα της εικόνας 6.1. Αυτό μπορεί να αιτιολογηθεί εύκολα με το διάγραμμα της εικόνας 6.2. Όπως φαίνεται από το διάγραμμα η αύξηση του λόγου $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}$ στην υγρή φάση προωθεί τα φαινόμενα πολυσυμπύκνωσης και το σχηματισμό πολυμερών δομών με αποτέλεσμα να αυξάνεται η αντοχή σε θλίψη. Μία αυξημένη συγκέντρωση [NaOH] στην υδατική φάση που δεν συνοδεύεται από αντίστοιχη αύξηση της συγκέντρωσης διαλυμένου πυριτίου, μειώνει το λόγο $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}$ και αναστέλλει τα φαινόμενα πολυσυμπύκνωσης και ως εκ τούτου το σχηματισμό πολυμερών δομών και μειώνει την αντοχή σε θλίψη. Έτσι επιλέχθηκε να χρησιμοποιηθεί η συγκέντρωση [NaOH] ίση με 7M.



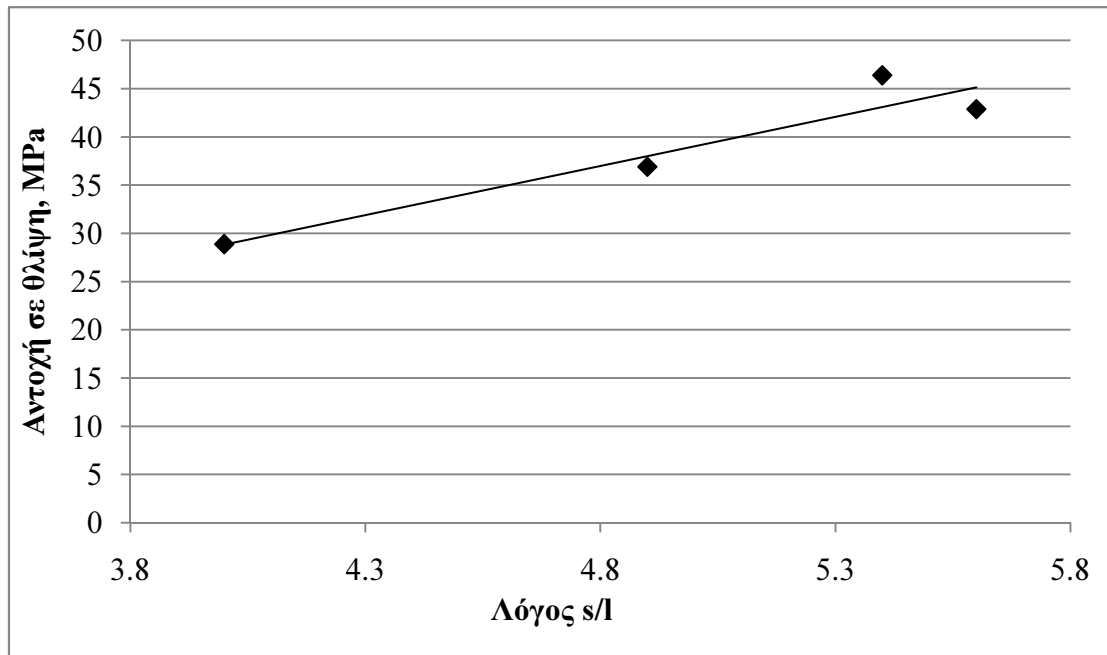
Εικόνα 6.1: Συσχέτιση αντοχής σε θλίψη με την περιεκτικότητα σε [NaOH] (Maragos et al.[87])



Εικόνα 6.2: Συσχέτιση διαλυτών πυριτικών δομών σε υδατικό πυριτικό διάλυμα (Maragkos et al.[87])

6.2.2. Ο λόγος s/l

Η μελέτη του λόγου s/l (στερεά προς υγρά) βασίστηκε αρχικά στην προγενέστερη εργασία των Maragkos et. al. Στη συγκεκριμένη έρευνα η περιεκτικότητα του NaOH και του SiO₂ που χρησιμοποιήθηκε ήταν ίση με 10 M και 1.3 M αντίστοιχα και η επώαση πραγματοποιήθηκε σε θερμοκρασία 60 °C για 48 h. Όπως φαίνεται από το διάγραμμα της εικόνας 6.3 το οποίο προέκυψε από τη συγκεκριμένη έρευνα η αύξηση του λόγου s/l αυξάνει την αντοχή σε θλίψη των γεωπολυμερών. Παράλληλα είναι εμφανές ότι ακόμα και σε λόγο ίσο με 4 g/ml η αντοχή σε θλίψη είναι της τάξης των 30 MPa μία τιμή αρκετά υψηλή για ένα υλικό που προορίζεται να προσφέρει προστασία και όχι να φέρει φορτίο. Επίσης σε τιμές μεγαλύτερες του 4 g/ml, μπορεί να αυξάνεται η αντοχή όμως μειώνεται η εργασιμότητα του πολτού. Από την άλλη πλευρά τιμές μικρότερες του 4 g/ml δημιουργούν υδαρείς πολτούς οι οποίοι προφανώς θα έχουν υψηλούς χρόνους πήξης αλλά και πιθανώς να αναπτύσσουν ρωγμές κατά τη φάση της επώασης κάτι το οποίο δεν ευνοεί την απευθείας εφαρμογή-εκτόξευση σε μία κατασκευή. Έτσι επιλέχθηκε η τιμή του λόγου s/l ίση με 4 g/ml.



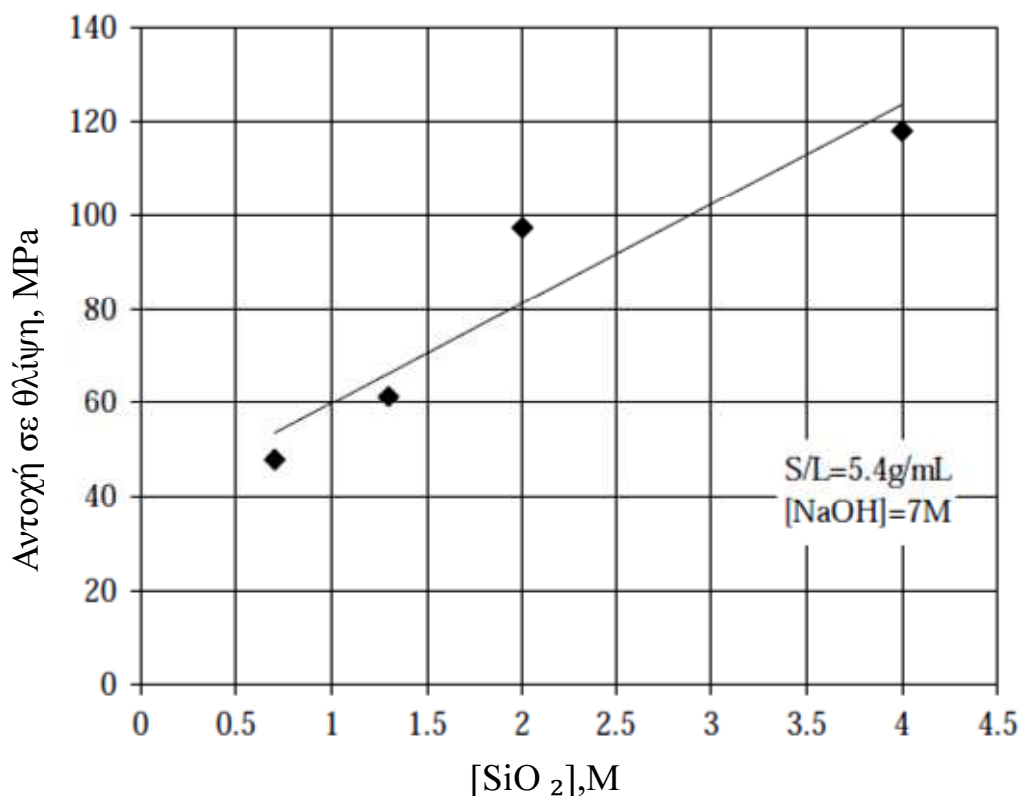
Εικόνα 6.3: Συσχέτιση αντοχής σε θλίψη με το λόγο s/l (Maragkos et al.[87])

6.2.3. Συγκέντρωση του SiO₂

Η μελέτη της συγκέντρωσης του SiO₂ βασίστηκε αρχικά στη μελέτη των Maragkos et.al.. Το εύρος της συγκέντρωσης του SiO₂ που επιλέχθηκε στη μελέτη εκείνη ήταν ίσο με 0.7-4M ενώ οι υπόλοιπες συνθήκες παρέμειναν σταθερές με τη συγκέντρωση του NaOH να είναι 7M ο λόγος s/l 5.4 g/ml και η επώαση πραγματοποιήθηκε σε θερμοκρασία 60 °C για 48 h. Το SiO₂ προστέθηκε σε μορφή υδρούλου.

Όπως φαίνεται από το διάγραμμα της εικόνας 6.4 η αντοχή σε θλίψη αυξάνεται με την αύξηση της συγκέντρωσης του SiO₂. Πιο συγκεκριμένα η τιμή της αντοχής σε θλίψη έχει αυξηθεί 2.5 φορές, από 48 MPa στα 120 MPa, με την αύξηση της συγκέντρωσης του SiO₂ από 0.7 στα 4 M. Γενικά το διαλυτό πυρίτιο είναι ένας σημαντικός παράγοντας για τη διαδικασία του γεωπολυμερισμού αφού σύμφωνα με το διάγραμμα της εικόνας 6.2 η αύξηση του λόγου SiO₂/Na₂O στην υγρή φάση προωθεί τα φαινόμενα πολυσυμπύκνωσης και το σχηματισμό πολυμερών δομών με αποτέλεσμα να αυξάνεται η αντοχή σε θλίψη. Παράλληλα όμως είναι ένας παράγοντας ο οποίος αυξάνει σημαντικά το κόστος του τελικού υλικού, κάτι το οποίο επιθυμούμε να κρατήσουμε χαμηλά στη συγκεκριμένη έρευνα. Από το διάγραμμα της εικόνας 6.4 παρατηρείται ακόμα ότι και για πολύ χαμηλές τιμές συγκέντρωσης SiO₂ η αντοχή σε θλίψη παραμένει υψηλή για ένα υλικό που πρόκειται να έχει μόνο

προστατευτικό χαρακτήρα και όχι να λάβει φορτία. Έτσι επιλέχθηκε να μην χρησιμοποιηθεί καθόλου SiO_2 .



Εικόνα 6.4: Διάγραμμα αντοχής σε θλίψη προς $[\text{SiO}_2]$ στην υδατική φάση (Maragkos et al.[87])

6.2.4. Θερμοκρασία επώασης

Όπως αναφέρθηκε και παραπάνω ένας από τους βασικούς παράγοντες που λαμβάνεται υπόψη κατά τη σύνθεση του υλικού είναι το κόστος της σύνθεσης του. Το κόστος του υλικού όπως θα αναλυθεί και σε μεταγενέστερο κεφάλαιο, αποτελείται από το κόστος των πρώτων υλών για τη σύνθεση του υλικού και το κόστος για την ανάπτυξη και εφαρμογή του. Το κόστος των πρώτων υλών έχει διατηρηθεί πολύ χαμηλά αφού η βασική πρώτη ύλη είναι ένα βιομηχανικό απόβλητο ενώ δεν έχει χρησιμοποιηθεί στη σύνθεση υδρύαλος νατρίου (SiO_2) παρά μονάχα το διάλυμα NaOH . Βασικός παράγοντας για το κόστος ανάπτυξης του υλικού είναι η θερμοκρασία και ο χρόνος επώασης. Στην προγενέστερη εργασία των Maragkos et.al. η επώασηπραγματοποιήθηκε σε θερμοκρασία $60\text{ }^\circ\text{C}$ για 48 h. Τα υλικά που αναπτύχθηκαν από εκείνη την έρευνα είχαν αρκετά υψηλή αντοχή κάτι το οποίο δεν αποτελεί βασικό κριτήριο για τα υλικά πυροπροστασίας. Έτσι επιλέχθηκε η επώαση

να πραγματοποιηθεί σε θερμοκρασία περιβάλλοντος ώστε να ελαχιστοποιηθεί το κόστος ανάπτυξης του υλικού και να δίνεται παράλληλα η δυνατότητα τοποθέτησης του στις κατασκευές με εκτόξευση.

Από την παραπάνω διερεύνηση προέκυψε η σύνθεση του Na-γεωπολυμερούς που συνοψίζεται στον πίνακα 6.1.

Πίνακας 6.1: Σύνθεση Na - γεωπολυμερούς

Συστατικά γεωπολυμερούς	Ποσότητα
Σκωρία (%w/w)	75.76
NaOH (7M) (%w/w)	5.3
H ₂ O (%w/w)	18.94
S/L (g/ml)	4

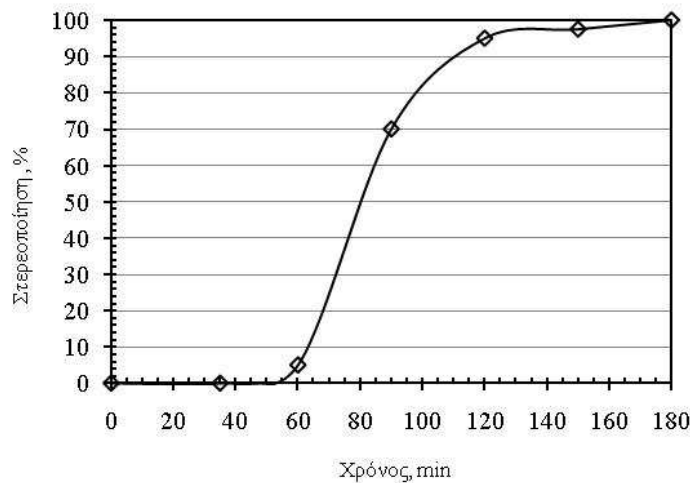
6.3. Ιδιότητες και δομή του Na -γεωπολυμερούς

6.3.1. Μέτρηση χρόνου πήξης

Για να βρεθεί ο χρόνος επώασης πέρα από τον οποίο το υλικό θα μπορεί να είναι διαθέσιμο προς μέτρηση, έπρεπε αρχικά να μετρηθεί ο χρόνος πήξης του. Ο χρόνος πήξης αποτελεί μία από τις πιο σημαντικές ιδιότητες των ανόργανων πολυμερών αφού επηρεάζει άμεσα την εφαρμογή τους. Χρησιμοποιώντας τη σύνθεση του πίνακα 6.1 μετρήθηκε ο χρόνος πήξης του υλικού με τη συσκευή Vicat σύμφωνα με το πρότυπο EN 196-3:2005 [117]. Στο διάγραμμα της εικόνας 6.5 φαίνεται η χρονική εξέλιξη της πήξης των ανόργανων πολυμερών σκωρίας που παρασκευάστηκαν σε θερμοκρασία περιβάλλοντος.

Όπως φαίνεται από το διάγραμμα, ο γεωπολυμερισμός του υλικού σε θερμοκρασία περιβάλλοντος προχωρά με πολύ γρήγορο ρυθμό. Η πήξη ξεκινά 55 λεπτά μετά την ανάμιξη της σκωρίας σιδηρονικελίου με την υγρή φάση. Η διαδικασία σκλήρυνσης έχει ολοκληρωθεί σχεδόν 120 λεπτά μετά την ανάμιξη των πρώτων υλών, ενώ το ανόργανο πολυμερές είναι σε 100% στερεά κατάσταση μετά από 180 λεπτά. Εντός της περιόδου των πρώτων 55 λεπτών, ο πολτός συμπεριφέρεται σαν ένα παχύρρευστο υγρό και μπορεί να διαμορφώνεται με χύτευση σε καλούπια. Μετά την έναρξη της πήξης της πάστας (> 55 λεπτά), το υλικό μπορεί να

διαμορφωθεί με χύτευση με συμπίεση, έτσι ώστε να αποφευχθεί ο σχηματισμός ρωγμών κατά τη διάρκεια της περιόδου σκλήρυνσης. Μετά από 120 λεπτά, το υλικό συμπεριφέρεται πρακτικά σαν ένα στερεό και επομένως δεν μπορεί να διαμορφωθεί με οποιαδήποτε διεργασία χύτευσης. Από την παραπάνω δοκιμή φάνηκε ότι το Na-γεωπολυμερές στερεοποιείται σε μικρό χρονικό διάστημα. Παρ'όλα αυτά επιλέχθηκε για τη μέτρηση των ιδιοτήτων η επώαση να διαρκεί 96 h με σκοπό να μην απομακρύνεται απότομα το εγκλωβισμένο νερό με την απομάκρυνση του καλουπιού σε μικρότερο χρονικό διάστημα, κάτι το οποίο μπορεί να προκαλέσει τη ρωγμάτωση του υλικού.

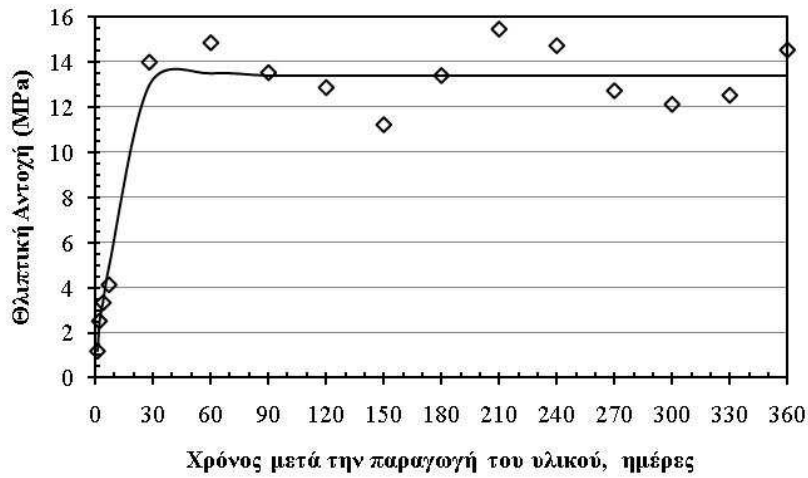


Εικόνα 6.5: Χρόνος πήξης σε θερμοκρασία περιβάλλοντος σύμφωνα με το πρότυπο EN 196-3:2005

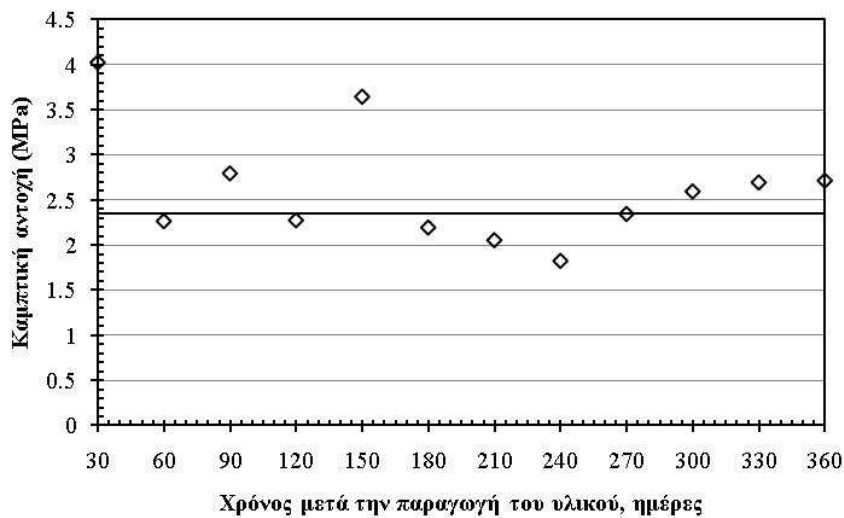
6.3.2. Μέτρηση μηχανικών ιδιοτήτων

Στη συνέχεια πραγματοποιήθηκε η μέτρηση των μηχανικών ιδιοτήτων του Na-γεωπολυμερούς. Πιο συγκεκριμένα μετρήθηκε η αντοχή σε θλίψη και κάμψη σε κυβικά δοκίμια ακμής 50 mm και σε πρισματικά δοκίμια διατομής 40x40mm² και μήκους 160 mm αντίστοιχα και σε χρονική περίοδο ωρίμανσης ενός έτους με ταυτόχρονες μετρήσεις ανά ένα μήνα. Στα δοκίμια των 1,2 και 4 ημερών η επώαση πραγματοποιείται σε θερμοκρασία περιβάλλοντος για χρονικό διάστημα 1,2,4 ημερών εντός του καλουπιού και στη συνέχεια μετρώνται οι ιδιότητες. Επίσης μετρήθηκε το μέτρο ελαστικότητας E, η αντοχή σε εφελκυσμό και η σκληρότητα σε δοκίμια 28 ημερών.

Παρακάτω δίνονται τα διαγράμματα μεταβολής της αντοχής σε μονοαξονική θλίψη και κάμψη συναρτήσει του χρόνου για χρονικό διάστημα ενός έτους.



Εικόνα 6.6: Θλιπτική αντοχή συναρτήσει του χρόνου για χρονική διάρκεια ενός έτους



Εικόνα 6.7: Καμπτική αντοχή συναρτήσει του χρόνου για χρονική διάρκεια ενός έτους

Όπως φαίνεται από τα παραπάνω διαγράμματα, η θλιπτική αντοχή αυξάνεται τις πρώτες 30 μέρες και στη συνέχεια σταθεροποιείται για όλο το χρονικό διάστημα του έτους γύρω από μία μέση τιμή των 13.6 MPa. Η αντίστοιχη μέση τιμή της καμπτικής εφελκυστικής αντοχής είναι της τάξης των 2.4 MPa σε όλη τη χρονική διάρκεια του έτους. Το μέτρο ελαστικότητας του υλικού μετρήθηκε ίσο με 5500MPa, η αντοχή σε εφελκυσμό ίση με 1.46 MPa και η σκληρότητα ίση με 90 shore A. Προκύπτει συνεπώς ότι, οι μηχανικές ιδιότητες του Na-γεωπολυμερούς είναι κατώτερες από τις αντίστοιχες του σκυροδέματος και ως εκ τούτου το υλικό δεν

μπορεί να χρησιμοποιηθεί ως υλικό φέροντος οργανισμού μιας κατασκευής. Εν τούτοις, έχει συγκρίσιμες ή καλύτερες μηχανικές ιδιότητες σε σχέση με τα υπάρχοντα στην αγορά υλικά παθητικής πυροπροστασίας, όπως φαίνεται στον πίνακα 6.2. Ως εκ τούτου, από πλευράς μηχανικών ιδιοτήτων, το γεωπολυμερές έχει ικανοποιητικές ιδιότητες και έχει τη δυνατότητα να χρησιμοποιηθεί ως υλικό για την παθητική πυροπροστασία των μέτρων στήριξης σηράγγων.

Πίνακας 6.2: Ιδιότητες υφιστάμενων υλικών πυροπροστασίας

Υλικό πυροπροστασίας	FireBarrier 135	Meyco fireshield 1350	Promatec-πλάκα	PST-system
Δυσμενέστερη καμπύλη εφαρμογής	RWS	RWS	RWS	RWS
Θερμική αγωγιμότητα ($W \cdot m^{-1} \cdot K^{-1}$) στους 300 K	0.185	0.41	0.175	0.13
Πυκνότητα (kg/m^3)	1150	1200-1800	940	800
Μέτρο ελαστικότητας E (MPa)	4050	7900	-	1840
Αντοχή σε θλίψη / /εφελκυσμό (MPa)	9/0.8	15-18/1.5	9.3	0.5/0.5
Πορώδες %	66	52	-	2
Σκληρότητα	90 shore A	-	-	90 shore A
pH (αλκαλι κότητα)	8	<12	12	13
Υδαταπορροφητικότητα %	49	18	-	-

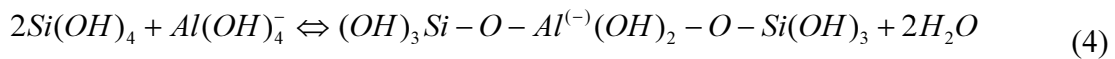
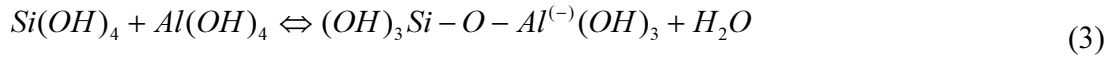
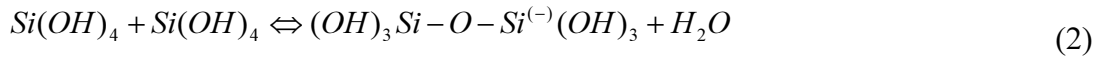
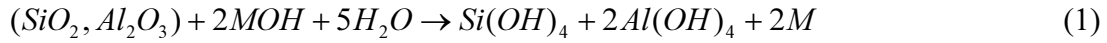
-:Μη διαθέσιμη τιμή

6.3.3. Μέτρηση φυσικών ιδιοτήτων

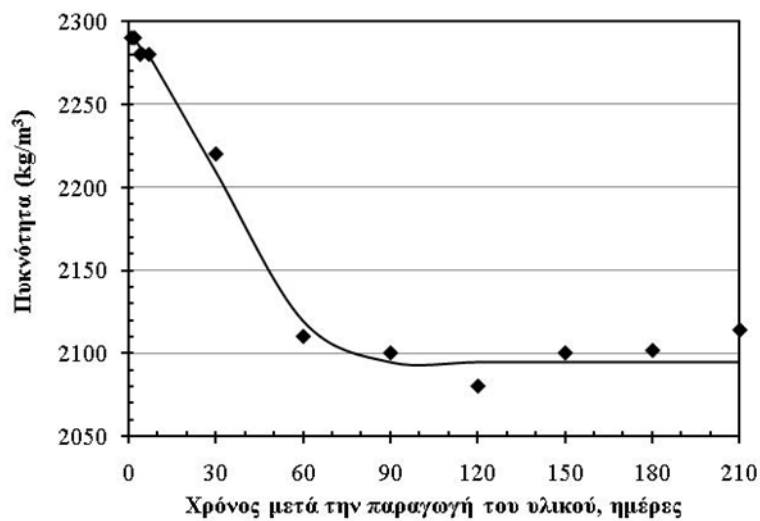
Στη συνέχεια μετρήθηκαν οι φυσικές ιδιότητες του Na-γεωπολυμερούς. Στα διαγράμματα των σχημάτων 6.8 και 6.9 δίνονται οι μετρήσεις της υδαταπορροφητικότητας και της πυκνότητας για χρονικό διάστημα ενός έτους και επτά μηνών αντίστοιχα.

Από το διάγραμμα της εικόνας 6.8 παρατηρείται ότι η υδαταπορροφητικότητα του υλικού κυμαίνεται μεταξύ 0 - 10%. Η απορρόφηση νερού κατά τη διάρκεια της πρώτης εβδομάδας μετά την παραγωγή του υλικού είναι αμελητέα. Εν συνεχεία, αυξάνεται γραμμικά φθάνοντας σχεδόν στο 10% μετά από 90 ημέρες και στη συνέχεια, παραμένει σταθερή. Αυτή η συμπεριφορά οφείλεται στις διεργασίες που λαμβάνουν χώρα κατά τη διάρκεια του γεωπολυμερισμού. Αρχικά, το Si και το Al

της σκωρίας διαλύονται και μεταφέρονται στο ισχυρά αλκαλικό διάλυμα NaOH δημιουργώντας ολιγομερή Si και / ή Si-Al, σύμφωνα με τις χημικές αντιδράσεις (1÷4).

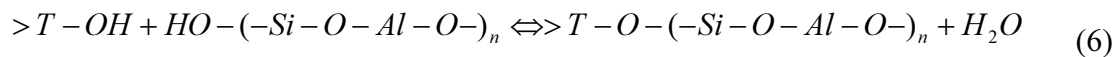
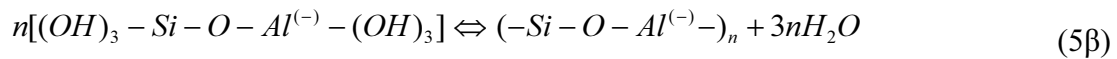
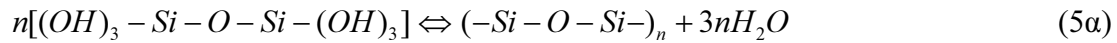


Εικόνα 6.8: Αύξηση της υδαταπορροφητικότητας συναρτήσει του χρόνου



Εικόνα 6.9: Μείωση της πυκνότητας συναρτήσει του χρόνου

Στη συνέχεια, τα oligομερή πολυσυμπυκνώνονται στην υδατική φάση, σχηματίζοντας μία ανόργανη πολυμερική μήτρα (αντιδράσεις 5α και 5β) η οποία δρα ως συνδετικό για τα υπόλοιπα μη διαλυμένα σωματίδια σκωρίας, δημιουργώντας ένα συμπαγές σύνθετο πολυμερικό υλικό (αντίδραση 6).



Όπου >T-OH δηλώνει υδροξυλιωμένες επιφανειακές θέσεις που αποτελούνται κυρίως από Si ή/και Al.

Οι χημικές αντιδράσεις 2 ως 6, που περιγράφουν το σχηματισμό των ανόργανων πολυμερών μετατοπίζονται προς τη δεξιά πλευρά καθώς η ποσότητα του διαλυμένου Si και Al αυξάνεται και τα μόρια του νερού απομακρύνονται από την πάστα μέσω της εξάτμισης. Καθώς η πάστα σκληραίνει σε θερμοκρασία περιβάλλοντος, ο ρυθμός της εξάτμισης του νερού είναι πολύ χαμηλός και ως εκ τούτου τα μόρια του νερού παγιδεύονται στο εσωτερικό των μικροπόρων που σχηματίζονται εντός του ανόργανου πολυμερούς. Επομένως, η απορρόφηση νερού είναι αρχικά αμελητέα (Εικόνα 6.8), αφού τα μόρια του νερού δεν μπορούν να διαχέονται εντός των πόρων. Κατά τη διάρκεια του χρόνου, το νερό των πόρων σταδιακά εξατμίζεται αδειάζοντας τους πόρους και μειώνοντας την πυκνότητα του υλικού από 2290 kg/m³ προς 2095 kg/m³, όπως φαίνεται στο διάγραμμα της εικόνας 6.9. Συνεπώς, η υδαταπορροφητικότητα αυξάνει φθάνοντας την τιμή του 10% περίπου στις 90 ημέρες από το χρόνο παραγωγής του υλικού. Εν συνεχεία και μέχρι την ολοκλήρωση ενός έτους, η πυκνότητα παραμένει σταθερή (Εικόνα 6.9), όπως επίσης και η υδαταπορροφητικότητα (Εικόνα 6.8).

Η πυκνότητα του γεωπολυμερούς είναι χαμηλότερη από την αντίστοιχη του σκυροδέματος και υψηλότερη από όλα τα εμπορικά διαθέσιμα υλικά παθητικής πυροπροστασίας. Αυτή η διαφορά μπορεί να φαίνεται αρχικά ως μειονέκτημα του υλικού, αλλά λόγω του συμπαγούς του χαρακτήρα το υλικό έχει το χαμηλότερο ανοικτό πορώδες (40%) και μακράν τη χαμηλότερη απορρόφηση νερού (10%) σε σχέση με τα εμπορικά υλικά πυροπροστασίας, όπως φαίνεται και από τον πίνακα 6.2,

καθιστώντας το υλικό σταθερό στις θερμικές ιδιότητες του. Αντίθετα, η πλειοψηφία των εμπορικά διαθέσιμων υλικών παθητικής πυροπροστασίας έχει χαμηλή πυκνότητα ($750 - 900 \text{ kg/m}^3$) και επομένως, εξαιρετικά υψηλό ανοικτό πορώδες και υψηλή υδαταπορροφητικότητα (που δεν προσδιορίζεται στα τεχνικά δελτία τους) τα οποία αυξάνουν τις τιμές της θερμικής αγωγιμότητας και δημιουργούν υλικά πιο ευαίσθητα σε δομικές βλάβες κατά τη διάρκεια ενός περιστατικού πυρκαγιάς.

6.3.4. Θερμική αγωγιμότητα και αλκαλικότητα

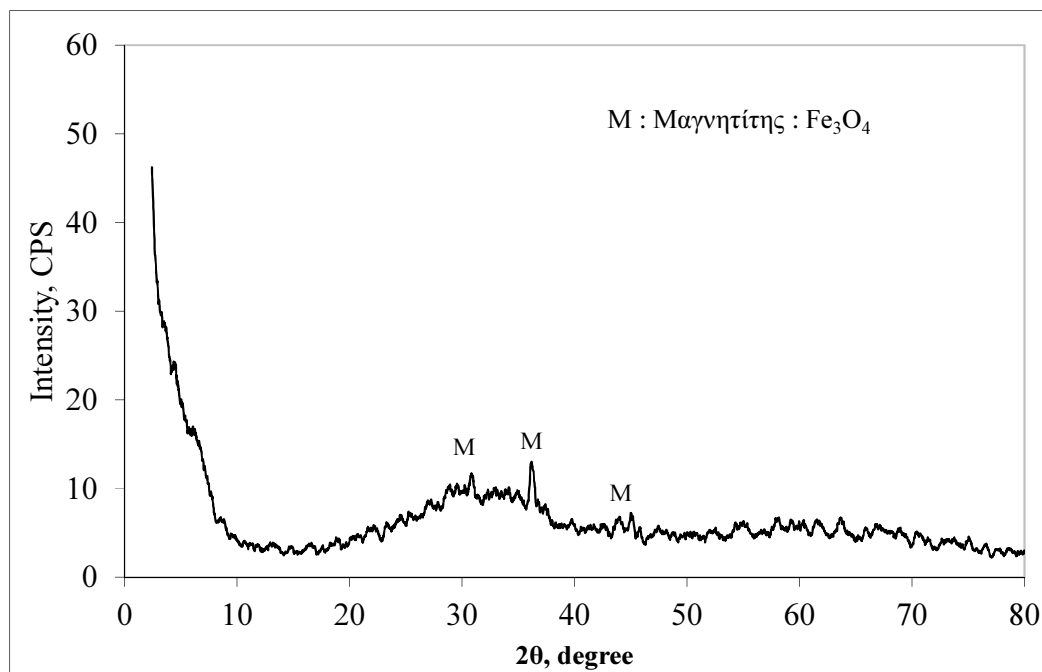
Ο συντελεστής της θερμικής αγωγιμότητας μετρήθηκε ίσος με $0.27 \text{ W/m}\cdot\text{K}$. Η τιμή αυτή της θερμικής αγωγιμότητας είναι αρκετά χαμηλότερη από αυτές των συνήθων δομικών υλικών όπως τούβλα ($0.7-1.3 \text{ W/m}\cdot\text{K}$), κεραμίδια ($0.5-0.7 \text{ W/m}\cdot\text{K}$), τσιμεντόλιθοι ($0.5-0.6 \text{ W/m}\cdot\text{K}$), τσιμέντο ή γύψο ($0.2-0.8 \text{ W/m}\cdot\text{K}$) σκυρόδεμα ($1.5-2 \text{ W/m}\cdot\text{K}$), ενώ είναι τρεις με τέσσερις φορές μεγαλύτερη από την αντίστοιχη των μονωτικών υλικών όπως πετροβάμβακα ($0.033-0.04 \text{ W/m}\cdot\text{K}$) εξηλασμένη πολυστερίνη ($0.03-0.07 \text{ W/m}\cdot\text{K}$) και διπλάσια του δομικού ξύλου ($0.1-0.15 \text{ W/m}\cdot\text{K}$). Σε σχέση με τα εμπορικά υλικά πυροπροστασίας το Na -γεωπολυμερές έχει συντελεστή θερμικής αγωγιμότητας της ίδιας τάξης μεγέθους. Έχει υψηλότερη τιμή θερμικής αγωγιμότητας από ορισμένα από αυτά, όπως το Firebarrier και το Promatec, τα οποία όμως είναι ελαφροβαρή υλικά με πολύ μεγάλο πορώδες και υδαταπορροφητικότητα και μειωμένες μηχανικές ιδιότητες. Τέλος το Na-γεωπολυμερές έχει συγκρίσιμη αλκαλικότητα ($\text{pH} = 11$ σε αιώρημα ύδατος) με τα άλλα εμπορικά διαθέσιμα υλικά πυροπροστασίας. Όλες οι ιδιότητες που μετρήθηκαν συνοψίζονται στον πίνακα 6.3.

6.3.5. Ορυκτολογικός χαρακτηρισμός του Na -γεωπολυμερούς

Στο διάγραμμα της εικόνας 6.10 δίνεται ο ορυκτολογικός χαρακτηρισμός του γεωπολυμερούς υλικού που πραγματοποιήθηκε με τη μέθοδο της περίθλασης ακτίνων X. Όπως φαίνεται το γεωπολυμερές αποτελείται από άμορφες φάσεις και μία κρυσταλλική φάση. Η άμορφη φάση είναι κυρίως αργιλοπυριτικής σύστασης λόγω του έντονα κοίλου τμήματος του διαγράμματος που εμφανίζεται στην περιοχή 2θ από 20° έως 35° . Η κρυσταλλική φάση αποτελείται αποκλειστικά από μαγνητίτη (Fe_3O_4), ο οποίος προέρχεται από τη σκωρία που χρησιμοποιήθηκε ως πρώτη ύλη.

Πίνακας 6.3: Ιδιότητες Na-γεωπολυμερούς

Ιδιότητα	Τιμή
Μηχανικές Ιδιότητες	
Αντοχή σε θλίψη	11-15 MPa
Αντοχή σε κάμψη	2-4 MPa
Αντοχή σε εφελκυσμό 28 ημερών	1.46 MPa
Μέτρο ελαστικότητας 28 ημερών	5500 MPa
Σκληρότητα	40 shore D / 90 shore A
Φυσικές Ιδιότητες	
Πυκνότητα	2100 kg/m ³
Υδαταπορροφητικότητα	10 %
Πορώδες	40 %
pH (αλκαλικότητα)	11
Θερμικές Ιδιότητες	
Συντελεστής θερμικής αγωγιμότητας	0.27 W/m·K

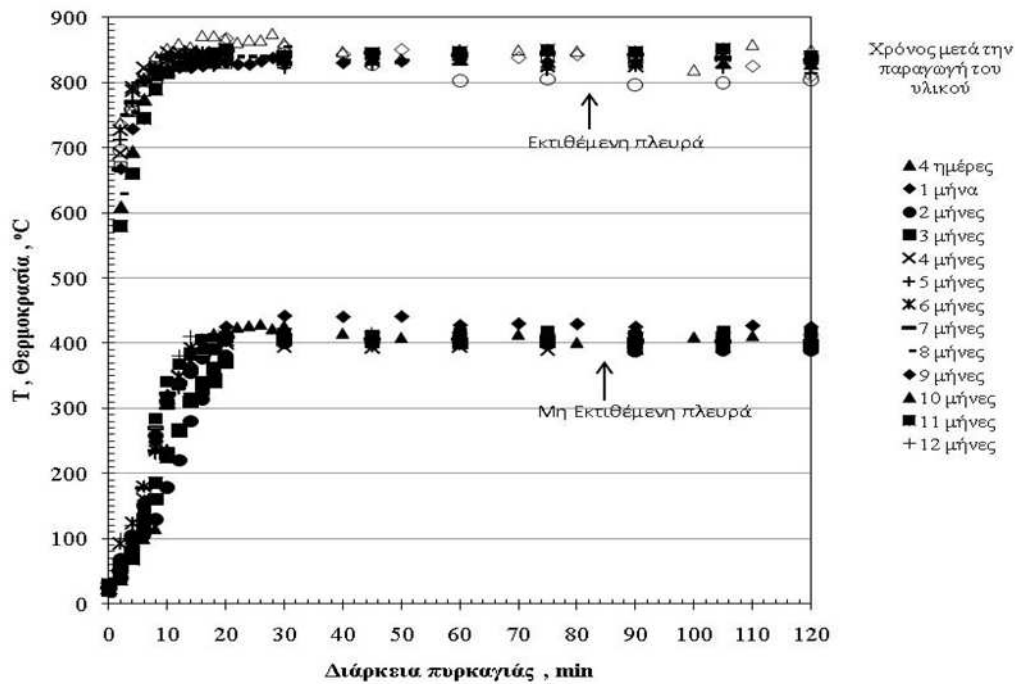


Εικόνα 6.10: Ορυκτολογικός χαρακτηρισμός Na -γεωπολυμερούς

6.4. Δοκιμή αντίστασης στη φωτιά

Πριν τον έλεγχο παθητικής πυροπροστασίας πραγματοποιήθηκε η δοκιμή αντίστασης στη φωτιά σε δοκίμια (15 x 15 x 1 cm) που έχουν υποστεί ωρίμανση στο περιβάλλον για περίοδο τέσσερις μέρες μέχρι ένα χρόνο. Στο διάγραμμα της εικόνας

6.11 δίνονται τα διαγράμματα θερμοκρασίας - χρόνου από την έκθεση του δοκιμίου σε φλόγα προπανίου για διαφορετικούς χρόνους ωρίμανσης του υλικού.



Εικόνα 6.11: Διάγραμμα θερμοκρασίας – χρόνου δοκιμών έκθεσης σε φλόγα προπανίου

Όπως προκύπτει (Εικόνα 6.11), υπό θερμικές συνθήκες σταθερής κατάστασης το υλικό μπορεί να επιτύχει μία υψηλή θερμοκρασιακή βάρθρωση των 41 °C/mm ανεξάρτητα από το χρόνο ωρίμανσης. Η θερμοκρασία στην εκτεθειμένη επιφάνεια κυμαίνεται περί τους 850°C ενώ η θερμοκρασία στη μη εκτεθειμένη κυμαίνεται περί τους 400°C. Τα αποτελέσματα δείχνουν ότι το γεωπολυμερές της σκωρίας μπορεί να θέσει αποτελεσματικά ένα θερμοκρασιακό φράγμα εμποδίζοντας την αύξηση της θερμοκρασίας στη μη εκτεθειμένη επιφάνεια και να προστατέψει τα φέροντα στοιχεία μιας κατασκευής. Επίσης όπως φαίνεται και από την εικόνα 6.12 τα δοκίμια δεν αποφλοιώθηκαν κατά την έκθεσή τους στη φλόγα παρά μόνο διαφοροποιήθηκε το χρώμα των δοκιμίων κάτι το οποίο οφείλεται σε μετασχηματισμούς φάσεων που πραγματοποιήθηκαν κατά τη διάρκεια της δοκιμής.

Από τα παραπάνω πειραματικά δεδομένα φάνηκε ότι οι ιδιότητες του Να-γεωπολυμερούς είναι αρκετά ικανοποιητικές σε σχέση με τα εμπορικά υλικά πυροπροστασίας ενώ δεν μεταβάλλονται στη χρονική διάρκεια του ενός έτους. Η

πραιτέρω ανάλυση για μεγαλύτερο χρονικό διάστημα είναι αντικείμενο μελλοντικής έρευνας.



(α)



(β)

Εικόνα 6.12: Εικόνες δοκιμίου (α) πριν και (β) μετά τη δοκιμή σε φλόγα

6.5. Έλεγχος παθητικής πυροπροστασίας

6.5.1. Καμπύλη RWS

Στη συνέχεια πραγματοποιήθηκε η πρότυπη δοκιμή ελέγχου παθητικής πυροπροστασίας με το Na-γεωπολυμερές.

Για την πραγματοποίηση της δοκιμής προσομοιώθηκε η καμπύλη RWS που αποτελεί το δυσμενέστερο θερμοκρασιακά σενάριο πυρκαγιάς που μπορεί να συμβεί σε σήραγγα. Το σκυροδέμα για την πρώτη δοκιμή επιλέχθηκε να μην είναι υψηλής αντοχής, καθώς πρόκειται για το πρώτο πείραμα με αυτό το υλικό και υπήρχε η πιθανότητα εκρηκτικής αποφλοιώσης του σκυροδέματος που θα μπορούσε να προκαλέσει την καταστροφή του φούρνου. Στον πίνακα 6.4 δίνεται το φύλλο έκθεσης της δοκιμής.

6.5.1.1. Εξέλιξη της θερμοκρασίας

Στο διάγραμμα της εικόνας 6.13 παρουσιάζεται η εξέλιξη της θερμοκρασίας, (α) στη διεπιφάνεια του σκυροδέματος και του Na-γεωπολυμερούς, (β) στην πίσω επιφάνεια του σκυροδέματος, (γ) σε διάφορα βάθη εντός του δοκιμίου του σκυροδέματος, (δ) του φούρνου κατά τη διάρκεια της δοκιμής και (ε) οι απαιτήσεις της καμπύλης (RWS). Η θερμοκρασία στη διεπιφάνεια των υλικών για τα πρώτα 25 λεπτά παραμένει στους 25-30°C. Στη συνέχεια η θερμοκρασία αυξάνεται μέχρι 75 °C στα 50 λεπτά της δοκιμής. Στη θερμοκρασία αυτή παραμένει για χρονικό διάστημα

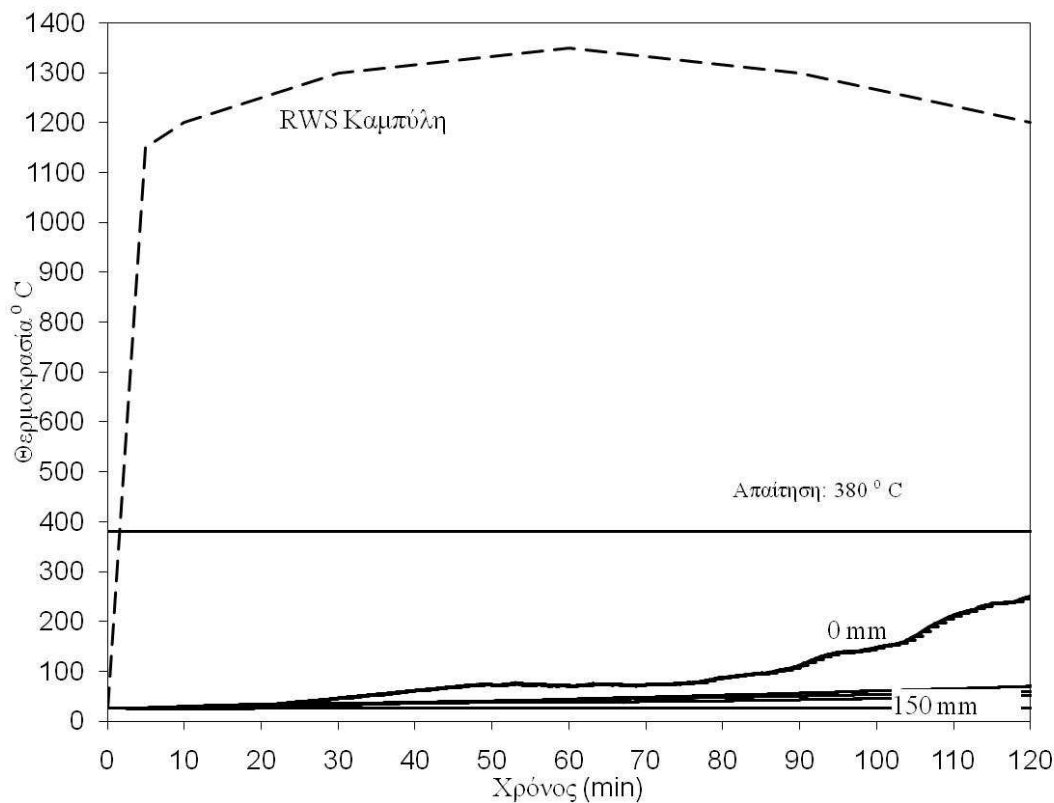
25 λεπτών. Στη συνέχεια η θερμοκρασία αυξάνεται για χρονικό διάστημα 15 λεπτών και φθάνει στους 100°C στη χρονική στιγμή των 90 λεπτών.

Πίνακας 6.4: Έκθεση δοκιμής

Στοιχεία εγκατάστασης δοκιμής	
Όνομα ινστιτούτου ελέγχου	Εργαστήριο Τεχνολογίας Διάνοιξης Σηράγγων Ε.Μ.Π
Αριθμός δοκιμής	1
Όνομα τεχνικού που πραγματοποίησε τη δοκιμή	Σακκάς Κωνσταντίνος – Μιλτιάδης
Μέγεθος Δείγματος	40 x 40 x 20 cm
Σχεδιασμός του σκυροδέματος	
Δομικές πληροφορίες / Σχεδιασμός μίγματος σκυροδέματος	Ποσότητες σε kg για 1 m³
Τσιμέντο	Τύπος CEM II 42,5 N / 270 kg
Αδρανή	Ασβεστόλιθος με μέσο μέγεθος κόκκου 17 mm / 1940 kg
Άμμος	Θαλάσσης / 821 kg
Λόγος w/c	0.7
Αντοχή σε θλίψη (28 ημερών , μ.ο από τρία δείγματα)	25 MPa
Σύστημα πυροπροστασίας	
Υλικό	Na - γεωπολυμερές
Ενσωματωμένο θερμοστοιχεία	3 θερμοστοιχεία στη διεπιφάνεια των υλικών τύπου “S”, 2 στα 25 mm τύπου “K”, 2 στα 40 mm τύπου “K, 2 στα 75 mm τύπου “K , από το μέτωπο του σκυροδέματος και 2 στην πίσω επιφάνεια του σκυροδέματος

Στην χρονική διάρκεια των 90 λεπτών της δοκιμής το Na-γεωπολυμερές δημιούργησε θερμοκρασιακή βάρθρωση της τάξης των 25°C/mm. Κατόπιν, η θερμοκρασία στη διεπιφάνεια αρχίζει να αυξάνεται με σημαντικά υψηλότερο ρυθμό και φθάνει σε μια περίοδο 30 λεπτών (από 90 λεπτά έως 120 λεπτά) στη θερμοκρασία των 250°C. Ο ρυθμός αύξησης της θερμοκρασίας στη διεπιφάνεια του Na-γεωπολυμερούς με το σκυροδέμα για τα πρώτα 90 λεπτά της ήταν μόλις 0.8°C /min, ενώ κατά τη διάρκεια των τελευταίων 30 λεπτών της δοκιμής ο ρυθμός αύξησης της θερμοκρασίας ήταν 5°C/min. Στα υπόλοιπα σημεία του δοκιμίου η θερμοκρασία αυξήθηκε με πολύ αργό ρυθμό και έφθασε σε χαμηλές θερμοκρασίες με την ολοκλήρωση της δοκιμής. Πιο συγκεκριμένα, στα θερμοστοιχεία που ήταν τοποθετημένα σε απόσταση 25 mm από τη η θερμοκρασία έφθασε μέχρι τους 70°C,

στα θερμοστοιχεία που ήταν τοποθετημένα σε απόσταση 40 mm από το μέτωπο του σκυροδέματος η θερμοκρασία έφθασε μέχρι τους 60°C, στα θερμοστοιχεία που ήταν τοποθετημένα σε απόσταση 75 mm από το μέτωπο του σκυροδέματος η θερμοκρασία έφθασε μέχρι τους 50°C, ενώ στα θερμοστοιχεία που ήταν τοποθετημένα σε απόσταση 150 mm από το μέτωπο του σκυροδέματος η θερμοκρασία δεν ξεπέρασε τους 26°C. Οι θερμοκρασίες που μετρήθηκαν εντός του σκυροδέματος δεν δύνανται να προκαλέσουν την αποφλοίωση του, ούτε και τη μείωση της αντοχής του.



Εικόνα 6.13: Αποτελέσματα δοκιμής

6.5.1.2. Παρατηρήσεις μετά τη δοκιμή

Παρόλο ότι η θερμοκρασία στη διεπιφάνεια ήταν εντός των ορίων της απαίτησης της δοκιμής (250°C αντί 380°C), η παρατήρηση του υλικού μετά το τέλος της δοκιμής έδειξε ότι είχε αποσυντεθεί. Ο λόγος για την απώλεια της δομικής ακεραιότητας του υλικού ήταν τα έντονα φαινόμενα ερπυσμού τα οποία αποδίδονται σε μερική τήξη ορισμένων ορυκτολογικών φάσεων που συνθέτουν το υλικό. Στην εικόνα 6.14α φαίνεται ότι το τμήμα του γεωπολυμερούς που εκτέθηκε σε θερμοκρασίες περί τους 1300°C, υπέστη μαλάκυνση και λόγω της βαρύτητας

κινήθηκε μια πολύ ιξώδης μάζα προς τον πυθμένα του πρότυπου φούρνου όπου βρέθηκε μερικώς συσσωρευμένο μετά το τέλος της δοκιμής (Εικόνα 6.14β), προκαλώντας σοβαρή ζημιά στο φούρνο. Στην εικόνα 6.14γ φαίνονται ευδιάκριτα, μετά το τέλος της δοκιμής, τα φαινόμενα μερικής τήξης στο μέτωπο του δοκιμίου που εκτέθηκε στην καμπύλη RWS.



(α)

(β)



(γ)

Εικόνα 6.14: (α),(β),(γ) Εικόνες μετά την πρότυπη δοκιμή πυροπροστασίας

Από την παραπάνω πειραματική διαδικασία φάνηκε ότι το συγκεκριμένο υλικό δεν μπορεί να ανταποκριθεί στη συγκεκριμένη δοκιμή πυροπροστασίας , αφού χωρίς να έχει υπερβεί τα θερμοκρασιακά όρια που θέτει η πρότυπη δοκιμή έχασε τη δομική του ακεραιότητα λόγω μαλάκυνσης στις υψηλές θερμοκρασίες της δοκιμής.

6.6. Εύρεση σημείου τήξης

Από την προηγούμενη πειραματική διαδικασία φάνηκε ότι το Να-γεωπολυμερές δεν μπορεί να ανταποκριθεί σε πολύ υψηλές θερμοκρασίες (1350°C).

Στόχος της επόμενης φάσης ήταν να εντοπισθεί το κρίσιμο θερμοκρασιακό σημείο μέχρι το οποίο το υλικό διατηρεί τη δομική του ακεραιότητα.



(α)



(β)



(γ)

Εικόνα 6.15: Δοκίμιο Na -γεωπολυμερούς μετά την έκθεση σε (α) 1100 ° C (β) 1200 ° C (γ) 1300 ° C

Για το σκοπό αυτό κατασκευάστηκαν δοκίμια διαστάσεων 4 x 4 x 1cm τα οποία εκτέθηκαν σε υψηλές θερμοκρασίες για χρονικό διάστημα δύο ωρών. Πιο συγκεκριμένα εκτέθηκαν στις θερμοκρασίες 1100°C, 1200°C, 1300°C και μετά το πέρας της δοκιμής έγινε λεπτομερής παρατήρηση του δοκιμίου και μέτρηση των διαστάσεων του. Όπως φαίνεται και από την εικόνα 6.15 το υλικό στη θερμοκρασία των 1100°C, δεν έχει διαφοροποιηθεί, εκτός από τις αλλαγές στο χρώμα που οφείλονται σε μετασχηματισμούς φάσεων. Στη θερμοκρασία των 1200°C το Να-γεωπολυμερές (Εικόνα 6.15β) εμφάνισε σημάδια μαλάκυνσης και εξομάλυνσης των γωνιών του δοκιμίου. Είναι προφανές ότι το υλικό δεν μπορεί να ανταποκριθεί με επιτυχία σε αυτό το θερμοκρασιακό επίπεδο καθώς αυτή η ελαφρά μαλάκυνσή του μπορεί να προκαλέσει ερπυστικά φαινόμενα στο υλικό και κατά συνέπεια δεν θα προστατέψει την κατασκευή σε περίπτωση πυρκαγιάς. Στην αντίστοιχη δοκιμή στους 1300°C όπως φαίνεται και στην εικόνα 6.15γ το δοκίμιο έλιωσε εντελώς και έδειξε ότι δεν έχει καμία σταθερότητα στη θερμοκρασία αυτή. Συνεπώς το Να-γεωπολυμερές εξετάστηκε σε ηπιότερη καμπύλη και πιο συγκεκριμένα στην ISO-834.

6.7. Πρότυπη δοκιμή παθητικής πυροπροστασίας υπό την πρότυπη καμπύλη ISO – 834

Λόγω της παραπάνω παρατήρησης, το Να-γεωπολυμερές δοκιμάστηκε και πάλι θερμικά, προσομοιώνοντας αυτή τη φορά την ηπιότερη θερμική καμπύλη ISO – 834, που αναφέρεται σε καύση υλικών και στοιχείων κυτταρινικής φύσης . Σε αυτή τη φάση πραγματοποιήθηκε η μικρής κλίμακας πρότυπη δοκιμή ελέγχου παθητικής πυροπροστασίας. Στον Πίνακα 6.5 δίνεται η έκθεση της δοκιμής.

6.7.1. Εξέλιξη της θερμοκρασίας

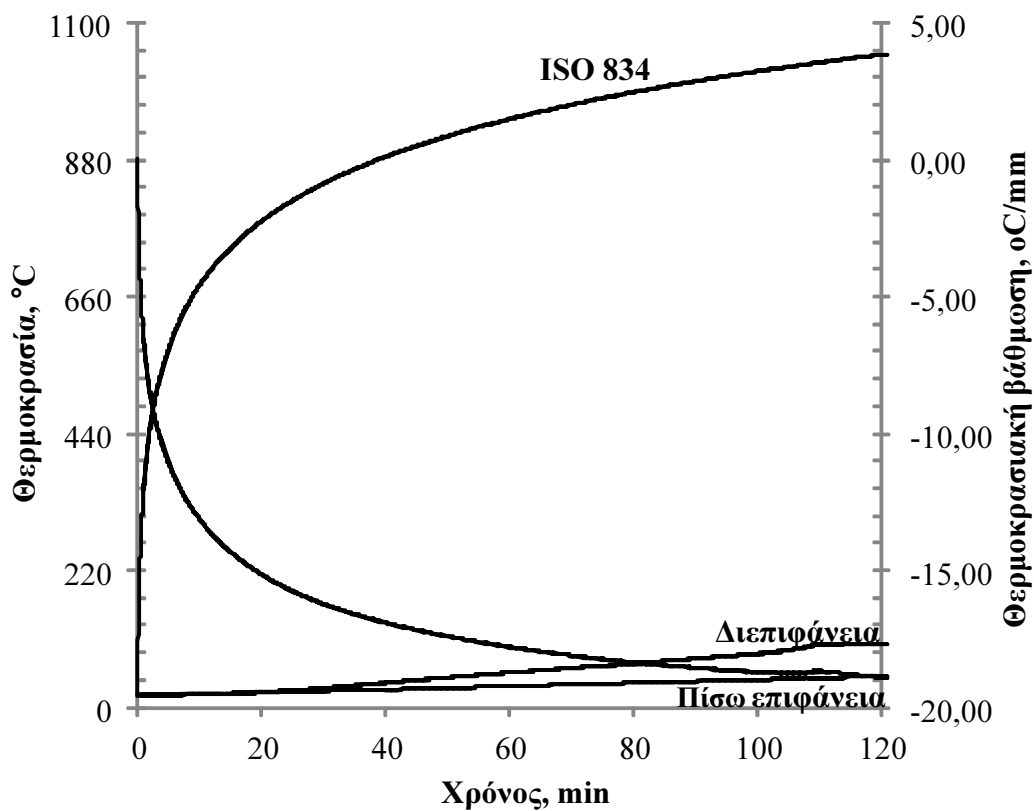
Στο διάγραμμα της εικόνας 6.16 δίνεται η χρονική εξέλιξη της θερμοκρασίας κατά τη διάρκεια της δοκιμής, α) στη διεπιφάνεια του σκυροδέματος και του Να-γεωπολυμερούς, β) στην πίσω επιφάνεια του σκυροδέματος, γ) στο φούρνο, καθώς και δ) της θερμοκρασιακής βάρθρωσης εντός του πυράντοχου γεωπολυμερούς υλικού. Η θερμοκρασιακή βάρθρωση ορίζεται ως ο λόγος της διαφοράς της θερμοκρασίας στη διεπιφάνεια Να-γεωπολυμερούς/σκυροδέματος και του φούρνου προς το πάχος του υλικού (ίσο με 5cm).

Πίνακας 6.5: Έκθεση δοκιμής

Στοιχεία εγκατάστασης δοκιμής	
Όνομα ινστιτούτου ελέγχου	Εργαστήριο Τεχνολογίας Διάνοιξης Σηράγγων Ε.Μ.Π
Αριθμός δοκιμής	2
Όνομα τεχνικού που πραγματοποίησε τη δοκιμή	Σακκάς Κωνσταντίνος – Μιλτιάδης
Μέγεθος Δείγματος	15 x 15 x 20 cm
Σχεδιασμός του σκυροδέματος	
Δομικές πληροφορίες / Σχεδιασμός μίγματος σκυροδέματος	Ποσότητες για 1 m ³ σε kg
Τσιμέντο	Τύπος CEM II 42,5 N / 400 kg
Αδρανή	Ασβεστόλιθος με μέσο μέγεθος κόκκου 17 mm / 1003 kg
Άμμος	Θαλάσσης / 821 kg
Πρόσμηκτο(admixture)	Glenium Ace 14 * / 6.44 kg
Λόγος w/c	0.458
Μέγεθος Δείγματος	15 x 15 x 10 cm
Αντοχή σε θλίψη (28 ημερών , μ.ο από τρία δείγματα)	57 MPa
Σύστημα πυροπροστασίας	
Υλικό	Na - γεωπολυμερές
Ενσωματωμένο θερμοστοιχείο	1 τύπου "Κ" στη διεπιφάνεια σκυροδέματος – συστήματος πυροπροστασίας
Μέγεθος εκτιθέμενου δείγματος	15 x 15 cm
Τύπος και θέση θερμοστοιχείου	Τύπος "S" στην μέση του δοκίμου και σε απόσταση 1 cm

Η θερμοκρασία στη διεπιφάνεια των υλικών για τα πρώτα 20 λεπτά παραμένει γύρω στους 25-30°C. Στη συνέχεια αυξάνεται σχεδόν γραμμικά μέχρι τη θερμοκρασία των 100°C στα 110 λεπτά της δοκιμής. Στα τελευταία 10 λεπτά της δοκιμής η θερμοκρασία αυξάνεται με πολύ αργό ρυθμό μέχρι τους 103°C με τη συμπλήρωση των δύο ωρών της δοκιμής, οπότε και ολοκληρώνεται η δοκιμή. Επιπλέον, η θερμοκρασία στη διεπιφάνεια του σκυροδέματος και του υλικού πυροπροστασίας είναι σημαντικά χαμηλότερη από τις απαιτούμενες θερμοκρασίες από την EFNARC για την προστασία του οπλισμού ($\leq 250^{\circ}\text{C}$) αλλά και του σκυροδέματος ($\leq 300^{\circ}\text{C}$), καθώς και από τα κριτήρια επίδοσης για την ικανότητα μόνωσης των υλικών πυροπροστασίας βάση του προτύπου ISO-834-1:1999 (E) (\leq

165°C)[118]. Η θερμοκρασιακή βάρθρωση αυξάνεται λογαριθμικά κατά τη διάρκεια της δοκιμής, φθάνοντας την τιμή των 19°C/mm στο τέλος του πειράματος, οπότε επιτεύχθηκε διαφορά θερμοκρασίας μεταξύ της εκτιθέμενης και της μη εκτιθέμενης επιφάνειας του γεωπολυμερούς ίση με 950°C. Η θερμοκρασία της πίσω επιφάνειας του δοκιμίου του σκυροδέματος δεν υπερβαίνει τους 50°C καθ' όλη τη διάρκεια της δοκιμής, υποδεικνύοντας ότι οι μέγιστες θερμοκρασίες στις οποίες εκτέθηκε το σκυρόδεμα ήταν μεταξύ 50°C και 103°C, θερμοκρασίες οι οποίες δεν επηρεάζουν τη δομική σταθερότητα του σκυροδέματος.



Εικόνα 6.16: Αποτελέσματα δοκιμής

6.7.2. Παρατηρήσεις και αντοχή σε θλίψη του σκυροδέματος μετά τη δοκιμή

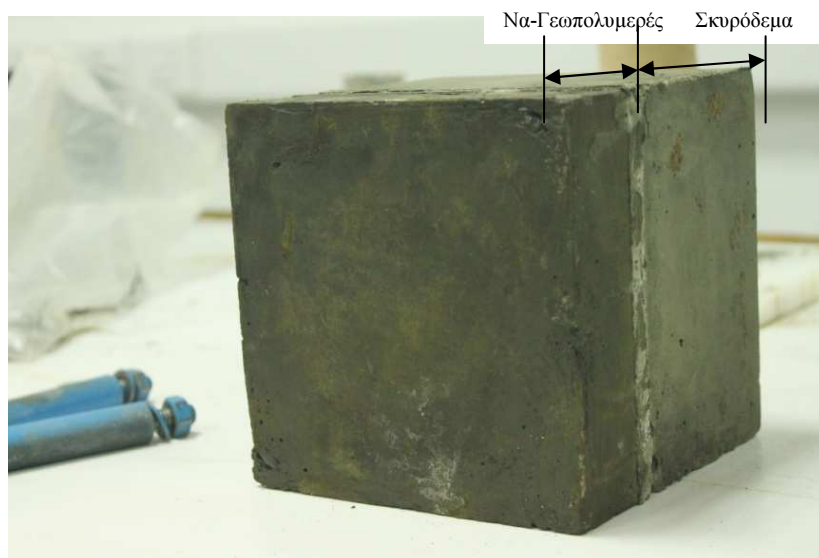
Μετά τη δοκιμή το δοκίμιο παρέμεινε στο φούρνο για χρονικό διάστημα 24 h με σκοπό να ψυχθεί ομαλά όπως ορίζεται από τις οδηγίες της E.F.N.A.R.C και έτσι να είναι εφικτή η λεπτομερής παρατήρησή του μετά τη δοκιμή, καθόσον στο διάστημα αυτών των 24 h ψύξης υπάρχει πιθανότητα αποφλοιώσεως του δοκιμίου (post cooling spalling) και δημιουργίας ρωγμών. Στις εικόνες 6.17 και 6.18 φαίνεται το δοκίμιο πριν και μετά τη δοκιμή. Σε αυτά, το Na-γεωπολυμερές δεν φαίνεται να

έχει υποστεί κάποια καταστροφή, ούτε να έχει αποφλοιωθεί μετά τη δοκιμή. Επίσης δεν παρατηρήθηκαν φαινόμενα τήξης ή ερπυσμού και το υλικό διατήρησε την αρχική μορφή και τις διαστάσεις του. Η σκληρότητα της επιφάνειας του γεωπολυμερούς μετά το τέλος της δοκιμής μετρήθηκε ίση με 95 shore A, η οποία είναι υψηλότερη από εκείνη του αρχικού γεωπολυμερούς (90 shore A, πίνακας 6.3) και το χαρακτηρίζει σαν σκληρό υλικό. Λαμβάνοντας υπόψη ότι εν γένει η σκληρότητα και η θλιπτική αντοχή είναι ποσότητες ανάλογες [119], φαίνεται ότι το γεωπολυμερές έγινε πιο ανθεκτικό σε θλίψη μετά την πραγματοποίηση της δοκιμής. Η συνάφεια του γεωπολυμερούς με το σκυρόδεμα μέσω των αγκυρίων χάλυβα αποδείχθηκε επιτυχής και δεν παρατηρήθηκε καμία αποκόλληση στη διεπιφάνεια των υλικών. Η μεγαλύτερη μετρούμενη ρωγμή είχε πλάτος 0.5 mm και βάθος 1.7 mm και σε κάθε περίπτωση όλες οι ρωγμές ήταν πλάτους μικρότερου των 6 mm, που είναι το κριτήριο που καθορίζεται από το πρότυπο ISO 834-1:1999 [118] για την αξιολόγηση της ακεραιότητας των υλικών πυροπροστασίας. Η εικόνα της ρωγμάτωσης είναι αναμενόμενη, αφού το συγκεκριμένο υλικό στερεοποιείται σε θερμοκρασία περιβάλλοντος όπου η απομάκρυνση του φυσικά ροφημένου νερού από το εσωτερικό του υλικού είναι μία αργή διαδικασία που διαρκεί τουλάχιστον τρεις μήνες (Εικόνα 6.9). Συνεπώς, όταν το υλικό εκτεθεί στη φωτιά το φυσικά ροφημένο νερό απομακρύνεται βιαίως με συνέπεια την εμφάνιση επιφανειακών ρωγμών. Το υλικό απεδείχθη κατά τη διάρκεια της δοκιμής ότι διατηρεί την δομική του ακεραιότητα θέτοντας ένα αποτελεσματικό φράγμα στη μεταφορά θερμότητας. Συνεπώς, είναι ένα αποτελεσματικό υλικό για την παθητική προστασία κατασκευών έναντι πυρκαγιάς κυτταρινικής φύσεως.

Εκτός από τις επιφανειακές ρωγμές, οι διαφορές πριν και μετά τη δοκιμή εστιάζονται στο χρώμα του δοκιμίου, όπως φαίνεται και στις παρακάτω εικόνες, οι οποίες οφείλονται σε μετασηματισμούς ορυκτολογικών φάσεων.

Μετά την απομάκρυνση του υλικού πυροπροστασίας παρατηρήθηκε ενδελεχώς το δοκίμιο σκυροδέματος για τυχόν αποφλοιώσεις ή αστοχίες. Όπως φαίνεται και στην εικόνα 6.19 δεν υπάρχει κανένα σημάδι αστοχίας ή αποφλοιώσης ή ρωγμάτωσης στο σκυρόδεμα, το οποίο έχει διατηρηθεί στην αρχική του μορφή. Αυτό επιβεβαιώθηκε και από την πλήρη απουσία σημάτων ακουστικής εκπομπής κατά τη διάρκεια της δοκιμής. Επίσης, και τα συνδετήρια αγκύρια, όπως φαίνεται από την εικόνα 6.19, δεν εμφάνισαν κανένα σημάδι μαλάκυνσης. Η έλλειψη αστοχίας

οφείλεται στη χαμηλή θερμοκρασία που αναπτύχθηκε μέσα στο σκυρόδεμα, η οποία κυμάνθηκε μεταξύ 50°C και 103°C.



Εικόνα 6.17 : Δοκίμιο πριν την πρότυπη δοκιμή παθητικής πυροπροστασίας



Εικόνα 6.18: Δοκίμιο μετά την πρότυπη δοκιμή παθητικής πυροπροστασίας

Η αντοχή του δοκιμίου σκυροδέματος σε θλίψη εκτιμήθηκε μετά την πραγματοποίηση της δοκιμής πυροπροστασίας με τη χρήση κρουσιμέτρου. Οι μετρήσεις δίνονται στον πίνακα 6.6, σύμφωνα με τον οποίο εμφανίζεται αυξημένη αντοχή σε θλίψη κατά 1 MPa, ήτοι περίπου 1.7%. Αυτή η αύξηση της αντοχής θεωρείται ότι βρίσκεται εντός των ορίων του σφάλματος της συσκευής μέτρησης, καθώς οι κρουσιμετρήσεις αποτελούν μία έμμεση, μη καταστροφική μέθοδο για τον προσδιορισμό της ποιότητας και της αντοχής του σκυροδέματος. Έτσι συμπεραίνεται

ότι το σκυρόδεμα διατήρησε την αντοχή του μετά την πραγματοποίηση της δοκιμής, δείχνοντας ότι έχει προστατευθεί επιτυχώς από τη φωτιά από την επιφανειακή επικάλυψη του πυράντοχου γεωπολυμερούς υλικού.

Πίνακας 6.6: Αντοχή σκυροδέματος πριν και μετά τη δοκιμή

	Πριν την παραγωγή της θερμικής δοκιμής	Μετά την παραγωγή της θερμικής δοκιμής	Διαφορά
Αντοχή σε θλίψη	57 MPa	58 MPa	+ 1 MPa 1.7 %



Εικόνα 6.19: Δοκίμιο σκυροδέματος μετά την δοκιμή και την απομάκρυνση του υλικού πυροπροστασίας

Η διαφορά του βάρους του δοκιμίου πριν και μετά τη δοκιμή ήταν της τάξης του 7 % ($m_{\text{πριν}} = 7396.6 \text{ gr}$, $m_{\text{μετά}} = 6878 \text{ gr}$), η οποία οφείλεται στην απομάκρυνση νερού κυρίως από το γεωπολυμερές και σε πολύ μικρότερη κλίμακα από το σκυρόδεμα.

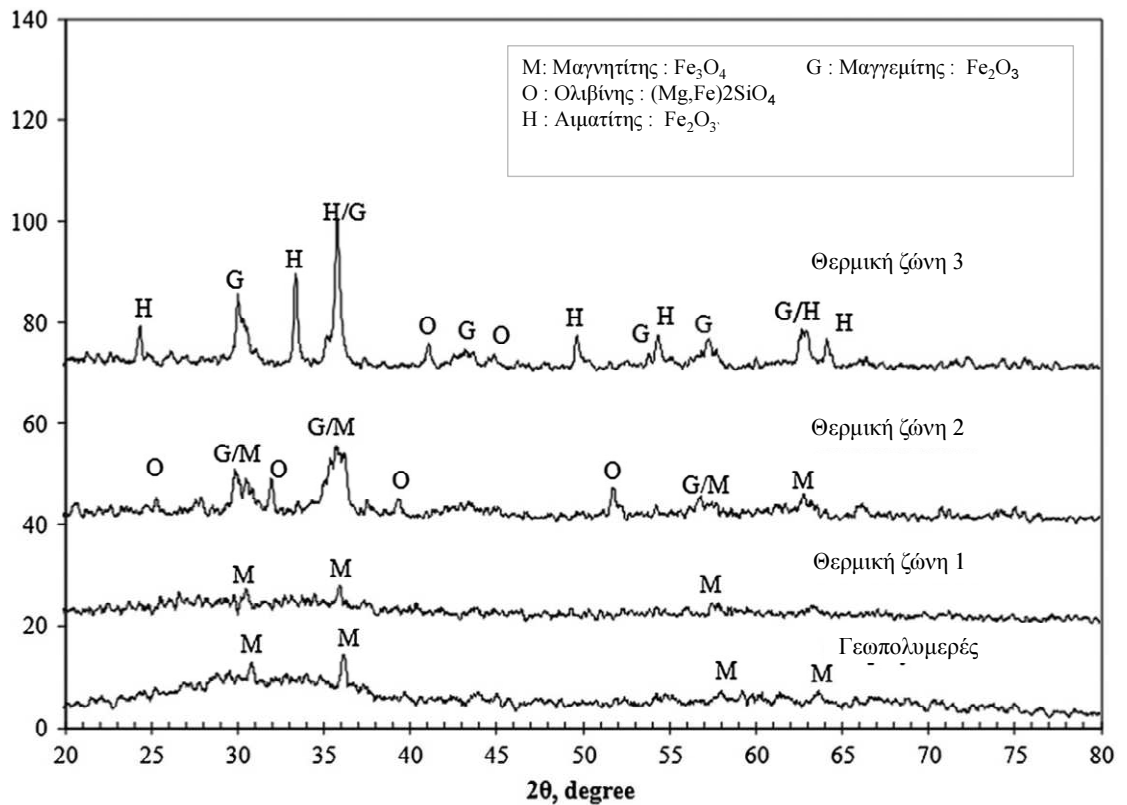
6.7.3. Ορυκτολογικός χαρακτηρισμός του Na-γεωπολυμερούς μετά τη δοκιμή

Η μακροσκοπική παρατήρηση του υλικού μετά τη δοκιμή, όπως φαίνεται και από την εικόνα 6.20, έδειξε ότι το υλικό χωρίζεται σε τρεις διαφορετικές θερμικές ζώνες, που εμφανίζουν τρία διαφορετικά στρώματα με διαφορετικά χρώματα, ανάλογα με την θερμοκρασιακή κατεργασία που έλαβε χώρα σε κάθε περιοχή.

Προφανώς αυτή η διαφορά στο χρώμα οφείλεται σε διαφορετικές ορυκτολογικές φάσεις του υλικού που εμφανίζονται σε διαφορετικές θερμοκρασίες. Η παραπάνω παρατήρηση επιβεβαιώνει την πολύ καλή θερμοκρασιακή βάρθρωση που δημιουργεί το υλικό καθώς σε διαφορετικά πάχη του ίδιου του υλικού έχουν εμφανιστεί διαφορετικοί μετασχηματισμοί. Στο διάγραμμα της εικόνας 6.21 δίνεται ο ορυκτολογικός χαρακτηρισμός του Na-γεωπολυμερούς, μετά την πραγματοποίηση της δοκιμής στις τρεις διαφορετικές θερμικές ζώνες. Πιο αναλυτικά, στην θερμική ζώνη 1 το υλικό εμφανίζεται κατά κύριο λόγο άμορφο με το μαγνητίτη να αποτελεί τη μοναδική κρυσταλλική φάση. Το υλικό φαίνεται να έχει την ίδια ορυκτολογική δομή με το γεωπολυμερές πριν από τη δοκιμή πυροπροστασίας. Στη θερμική ζώνη 2 όπου η θερμοκρασία είναι υψηλότερη, το υλικό έχει ανακρυσταλλωθεί. Η οξείδωση του μαγνητίτη (Fe_3O_4) σε μαγγελίτη ($\gamma-Fe_2O_3$) έχει πραγματοποιηθεί αλλάζοντας το χρώμα του υλικού σε σκούρο καφέ ή μαύρο. Επίσης παρατηρήθηκαν νέες ορυκτολογικές φάσεις, όπως ολιβίνης, $(Mg, Fe) 2SiO_4$. Στη θερμική ζώνη 3, κοντά στην εκτιθέμενη επιφάνεια του υλικού όπου αναπτύχθηκαν υψηλότερες θερμοκρασίες, ο μαγγελίτης μετασχηματίζεται εν μέρει σε αιματίτη ($\alpha-Fe_2O_3$) ο οποίος δίνει το χαρακτηριστικό σκούρο κόκκινο χρώμα. Παράλληλα η παρουσία του ολιβίνης είναι έντονη και σε αυτή τη θερμική ζώνη του υλικού.



Εικόνα 6.20: Εσωτερικό υλικού πυροπροστασίας μετά το πέρας της δοκιμής



Εικόνα 6.21: Ορυκτολογική χαρακτηρισμός Na -γεωπολυμερούς μετά τη δοκιμή

6.8. Σύνοψη

Σε αυτή την πειραματική διαδικασία αναπτύχθηκε το Na-γεωπολυμερές. Με βάση προγενέστερη εργασία δημιουργήθηκε ένα υλικό με αρκετά ικανοποιητικές ιδιότητες και χαμηλού κόστους. Στη συνέχεια μετρήθηκαν όλες οι ιδιότητες του υλικού, μηχανικές φυσικές, και θερμικές. Τα αποτελέσματα έδειξαν ότι οι τιμές είναι συγκρίσιμες με τα εμπορικά υλικά πυροπροστασίας. Τέλος πραγματοποιήθηκε ο έλεγχος παθητικής πυροπροστασίας του υλικού. Η δοκιμή πραγματοποιήθηκε υπό δύο διαφορετικές καμπύλες (RWS και ISO-834) δημιουργώντας την επιθυμητή θερμοκρασιακή βάρθρωση και στις δύο περιπτώσεις, εμφανίζοντας όμως σημάδια μαλάκυνσης μετά το πέρας της δοκιμής στην περίπτωση της καμπύλης RWS. Συνοψίζοντας την παραπάνω πειραματική διαδικασία φαίνεται ότι το Na-γεωπολυμερές έχει τη δυνατότητα εφαρμογής σε κατασκευές όπου η θερμοκρασία σε περίπτωση πυρκαγιάς δεν ξεπερνάει τους 1050°C.

Κεφάλαιο 7^ο

7. Κ-γεωπολυμερές

7.1. Εισαγωγή

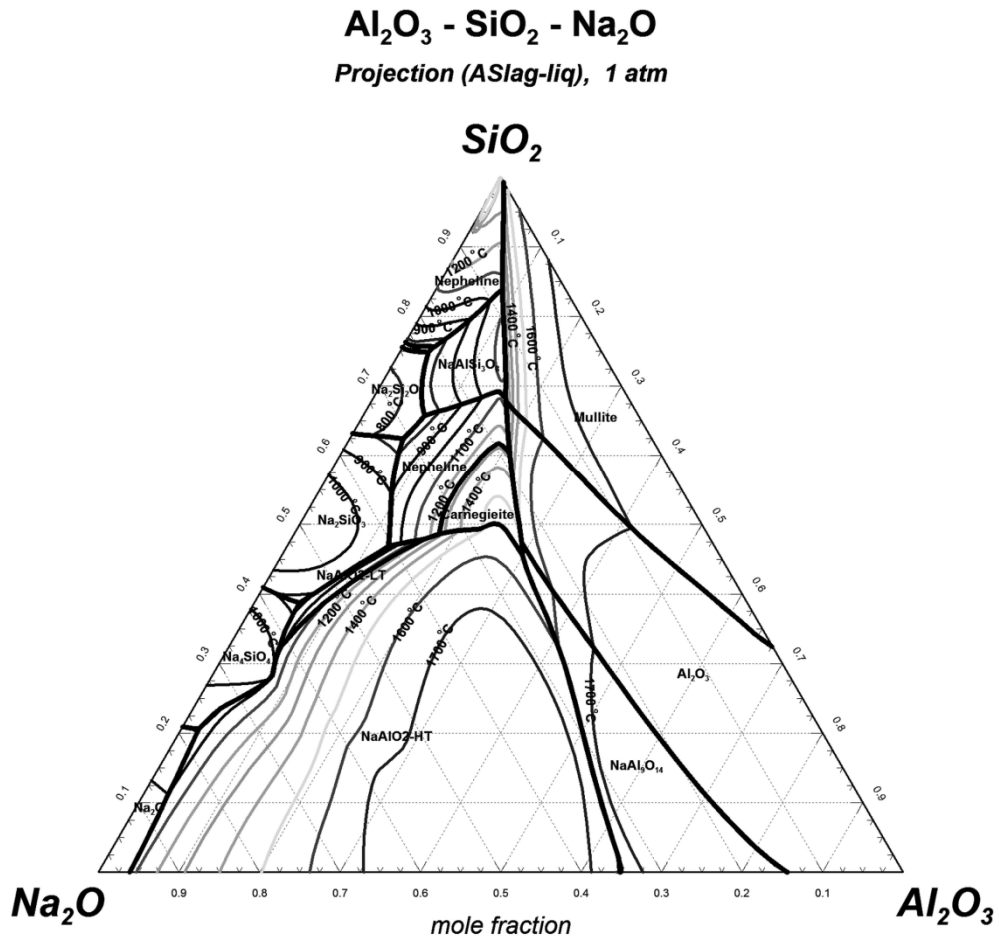
Στο κεφάλαιο αυτό αναλύεται η ανάπτυξη ενός υλικού πυροπροστασίας, με βάση τα αποτελέσματα από το Na-γεωπολυμερές, τέτοιου ώστε να μπορεί να ανθίσταται στις μέγιστες θερμοκρασίες που μπορούν να συμβούν σε μία πυρκαγιά σε σήραγγα (=1350°C).

7.2. Σύγκριση πυράντοχων γεωπολυμερών με βάση το K και το Na

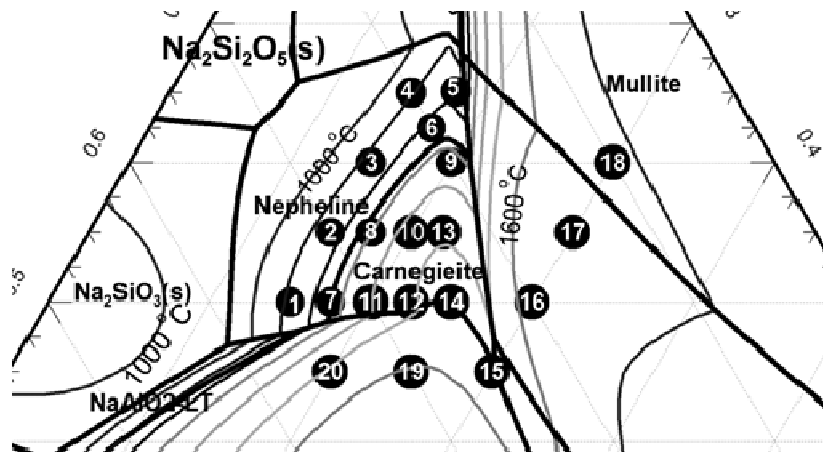
7.2.1. Το σύστημα $Na_2O/Al_2O_3/SiO_2$

Σύμφωνα με το τριγωνικό διάγραμμα της εικόνας 7.1 στο σύστημα $Na_2O/Al_2O_3/SiO_2$ σχηματίζονται τρεις αργιλοπυριτικές φάσεις, ο αλβίτης ($NaAlSi_3O_8$), μία φάση με χαμηλή συγκέντρωση σε αλουμίνα και σημείο τήξης στους 1118 °C, και δύο φάσεις με υψηλή συγκέντρωση σε αλουμίνα, ο νεφελίνης και ο καρνεζίτης ($Na_2O \cdot Al_2O_3 \cdot 2SiO_2$). Ο νεφελίνης είναι μία φάση η οποία παραμένει σταθερή σε θερμοκρασίες ηπιότερες των 1256 °C ενώ ο καρνεζίτης ($Na_2O \cdot Al_2O_3 \cdot 2SiO_2$) έχει σημείο τήξης στους 1526 °C. Οι γεωπολυμερείς συνθέσεις που βρίσκονται γύρω από την περιοχή σταθερότητας του αλβίτη έχουν θερμοκρασία liquidus μεταξύ 700 και 1100 °C. Ως εκ τούτου οι περισσότερες από αυτές τις συνθέσεις δεν μπορούν να ανταποκριθούν ούτε στο ηπιότερο σενάριο πυρκαγιάς που περιγράφεται από την κυτταρινική καμπύλη ISO-834. Επίσης, οι γεωπολυμερείς συνθέσεις που βρίσκονται στην περιοχή σταθερότητας του νεφελίνη έχουν θερμοκρασία liquidus μεταξύ 1100-1256 °C.

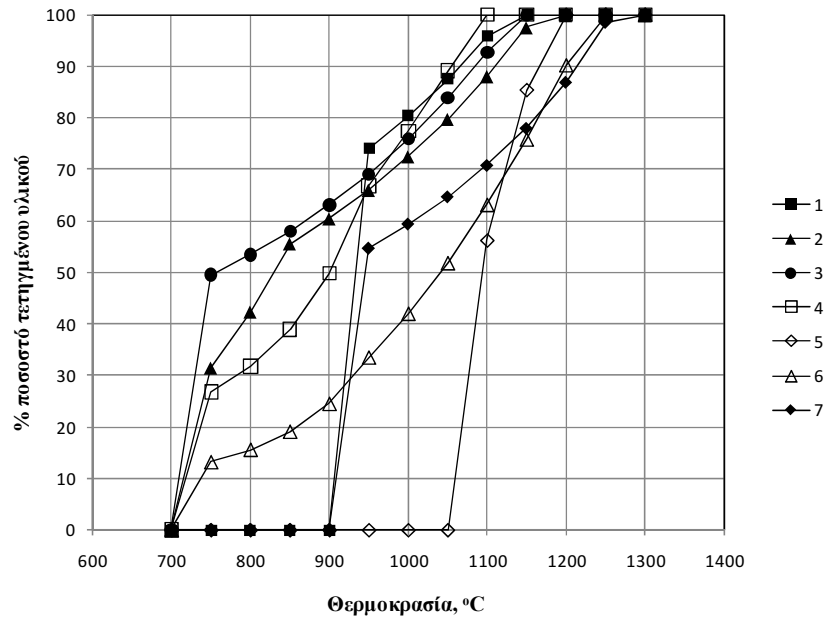
Προκειμένου να διερευνηθούν και θεωρητικά οι καλές προοπτικές που έχουν οι γεωπολυμερείς συνθέσεις γύρω από την περιοχή του νεφελίνη, υπολογίστηκαν με τη βοήθεια του θερμοδυναμικού λογισμικού Factsage 6.4, οι θερμοκρασίες solidus κάποιων γεωπολυμερών συνθέσεων όπως και το ποσοστό % τετηγμένου υλικού μεταξύ θερμοκρασίας solidus και liquidus.



Εικόνα 7.1: Τριγωνικό διάγραμμα Na₂O- SiO₂-Al₂O₃ [120]



Εικόνα 7.2: Θέσεις των υπό μελέτη γεωπολυμερών συνθέσεων στο σύστημα Na₂O- SiO₂-Al₂O₃

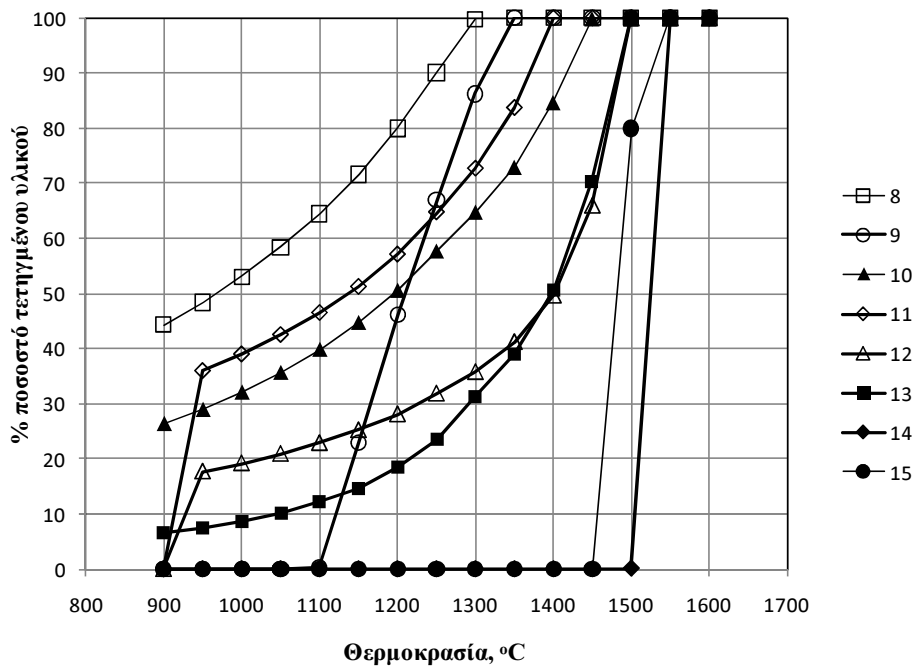


Εικόνα 7.3: Ποσοστό % τετηγμένου υλικού ως προς τη θερμοκρασία (περιοχή νεφελίνη)

Στο διάγραμμα της εικόνας 7.3 δίνονται τα αποτελέσματα από τη θεωρητική ανάλυση και στο σχήμα της εικόνας 7.2 φαίνονται οι θέσεις (1-7) των γεωπολυμερών συνθέσεων που μελετήθηκαν γύρω από την περιοχή του νεφελίνη. Όμως, όπως φαίνεται και από το διάγραμμα της εικόνας 7.3, αν και οι συνθέσεις αυτές έχουν θερμοκρασία liquidus μεταξύ 1100-1250 °C, έχουν χαμηλότερη θερμοκρασία solidus μεταξύ 700-1100 °C, και σε θερμοκρασίες μεγαλύτερες των 1100 °C το ποσοστό του τετηγμένου υλικού είναι μεγαλύτερο από 60 %. Αυτό έχει ως αποτέλεσμα τα Να-γεωπολυμερή σε θερμοκρασίες > 1100 °C να χάνουν τη δομική τους ακεραιότητα και συνεπώς την πυράντοχη συμπεριφορά τους, κάτι το οποίο αποδείχθηκε και πειραματικά στο προηγούμενο κεφάλαιο. Συμπεραίνουμε λοιπόν ότι οι γεωπολυμερείς συνθέσεις στην περιοχή του νεφελίνη δεν είναι ικανές να ανταποκριθούν ούτε στο χαμηλότερο εύρος θερμοκρασιών που συναντώνται στις καμπύλες ISO-834 και HC.

Στην περιοχή του καρνεζίτη οι θερμοκρασίες liquidus ποικίλλουν από 1256 °C μέχρι και σχεδόν 1550 °C δημιουργώντας μία αρκετά πυράντοχη περιοχή γεωπολυμερών συνθέσεων. Στο διάγραμμα της εικόνας 7.4 φαίνονται οι υπολογιζόμενες θερμοκρασίες solidus όπως και το ποσοστό % τετηγμένου υλικού μεταξύ θερμοκρασίας solidus και liquidus για τις συνθέσεις 8-15 της εικόνας 7.3. Όπως φαίνεται όλες οι συνθέσεις έχουν πολύ υψηλή θερμοκρασία liquidus (1300°C -

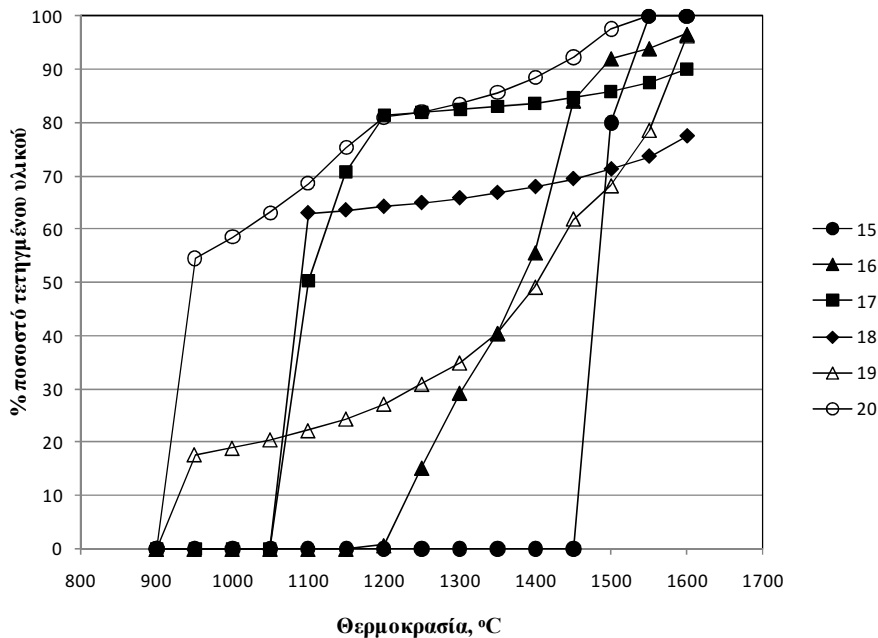
1525⁰C), αλλά υπάρχει όμως μια σημαντική διαφορά μεταξύ των θερμοκρασιών liquidus και solidus. Η μοναδική εξαίρεση σχετίζεται με τη σύνθεση 14 η οποία έχει τη στοιχειομετρία του καρνεζίτη και η θερμοκρασία solidus συμπίπτει με τη θερμοκρασία liquidus (~1500⁰C). Η συγκεκριμένη σύνθεση μπορεί να ανταποκριθεί ακόμα και στα πιο δυσμενή σενάρια πυρκαγιάς όπως η καμπύλη RWS και HCM, χωρίς να χάσει τη δομική της ακεραιότητα. Επίσης η γεωπολυμερική σύνθεση 15 έχει ένα μικρό θερμοκρασιακό διάστημα μεταξύ της θερμοκρασίας solidus και liquidus και ως εκ τούτου μπορεί να ανταποκριθεί στις καμπύλες RWS και HCM, χωρίς να χάσει τη δομική της ακεραιότητα. Οι γεωπολυμερείς συνθέσεις 9,12 και 13 έχουν την ικανότητα να ανταποκριθούν σε χαμηλής έντασης καμπύλες πυρκαγιάς όπως ISO-834 και HC, αν και παρατηρείται ένα ποσοστό περίπου 10 % τετηγμένου υλικού σε θερμοκρασία 1100 °C. Οι υπόλοιπες συνθέσεις (8-11) δεν μπορούν να ανταποκριθούν σε καμία θερμοκρασιακή καμπύλη πυρκαγιάς.



Εικόνα 7.2: Ποσοστό % τετηγμένου υλικού ως προς τη θερμοκρασία (περιοχή καρνεζίτη)

Τέλος οι υψηλότερες θερμοκρασίες liquidus στο σύστημα Na₂O/Al₂O₃/SiO₂ απαντώνται στη περιοχή σταθερότητας των φάσεων του μουλλίτη, της αλουμίνας και του αργλικού νατρίου (Εικόνα 7.1). Στο διάγραμμα της εικόνας 7.5 φαίνονται οι υπολογιζόμενες θερμοκρασίες solidus όπως και το % ποσοστό τετηγμένου υλικού για τις συνθέσεις 15-20 της εικόνας 7.3.

Όλες οι συνθέσεις έχουν πολύ υψηλή θερμοκρασία liquidus (>1500 °C) αλλά υπάρχει ένα μεγάλο διάστημα μεταξύ θερμοκρασίας solidus και liquidus καθιστώντας τα υλικά με αυτές τις συνθέσεις ακατάλληλα να ανταποκριθούν στις πιο δυσμενείς καμπύλες RWS και HCM. Η σύνθεση 16 έχει θερμοκρασία solidus στους 1200 °C και έτσι μπορεί να ανταποκριθεί στις απαιτήσεις της καμπύλης RABT-ZTV. Η σύνθεση 19 έχει χαμηλή θερμοκρασία solidus (900 °C) αλλά μόλις 22% του υλικού τήκεται στη θερμοκρασία των 1100 °C καθιστώντας ικανό υλικό για πυρκαγιές κυτταρινικής φύσεως. Όλες οι υπόλοιπες συνθέσεις (17,18,20) είναι ακατάλληλες ακόμα και για τις πιο ήπια σενάρια φωτιάς καθώς περισσότερο από 50% του υλικού τήκεται σε θερμοκρασίες άνω των 1100 °C.



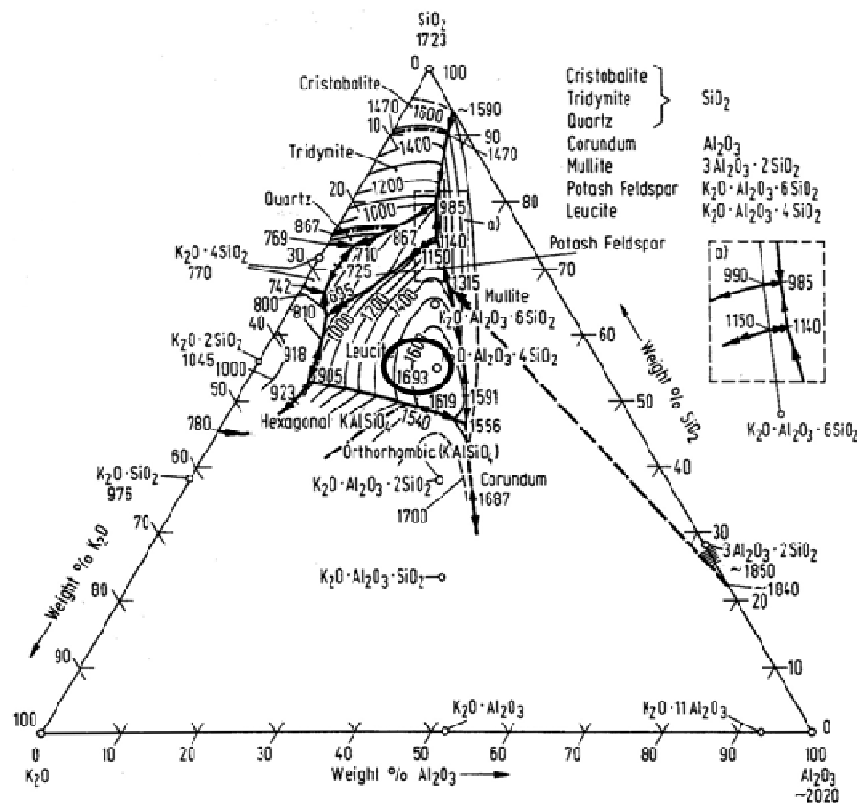
Εικόνα 7.3: Ποσοστό % τετηγμένου υλικού ως προς τη θερμοκρασία (περιοχή μουλλίτη, αλουμίνας και αργιλικού νατρίου)

Το βασικό συμπέρασμα από την παραπάνω διερεύνηση για το σύστημα $\text{Na}_2\text{O}/\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$ είναι ότι υπάρχει μία πολύ μικρή περιοχή γύρω από τη φάση του καρνεζίτη (σύνθεση 14) που μπορεί να δώσει γεωπολυμερείς συνθέσεις με άριστες πυράντοχες ιδιότητες.

7.2.2. Το σύστημα $\text{K}_2\text{O}/\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$

Σύμφωνα με το διάγραμμα της εικόνας 7.6 τέσσερις αργιλοπυριτικές ενώσεις σχηματίζονται στο σύστημα $\text{K}_2\text{O}/\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$, α) ο άστριος καλίου (K_2O .

$\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 6\text{SiO}_2$) ο οποίος υφίσταται ένα περιτηκτικό μετασχηματισμό στη θερμοκρασία των 1150°C , όπως και ο άστριος νατρίου (αλβίτη), μετασχηματιζόμενος εν μέρει σε στερεό λευκίτη ($\text{K}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 4\text{SiO}_2$) και εν μέρει σε ένα πάρα πολύ ιξώδες τήγμα πλούσιο σε πυρίτιο που ρέει πάρα πολύ δύσκολα [141], β) Ο λευκίτης που είναι μία πυράντοχη ένωση με σημείο τήξης στους 1693°C και καταλαμβάνει μία μεγάλη περιοχή στο κέντρο του συστήματος $\text{K}_2\text{O}/\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$. Οι θερμοκρασίες liquidus στην περιοχή αυτή ποικίλλουν από τους 810°C , προς το δυαδικό σύστημα $\text{K}_2\text{O}-\text{SiO}_2$, μέχρι και τους 1693°C που είναι το σημείο τήξης του λευκίτη. Συνεπώς υπάρχει ένα μεγάλο εύρος γεωπολυμερών συνθέσεων στην περιοχή του λευκίτη με θερμοκρασίες liquidus μεγαλύτερες από τους 1350°C που τις καθιστά κατάλληλες για σύνθεση υλικών πυροπροστασίας, γ) οι ενώσεις $\text{K}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$ και $\text{K}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2$ που τήκονται σε θερμοκρασίες υψηλότερες των 1700°C . Οι δύο τελευταίες ενώσεις σχηματίζουν μία περιοχή κάτω από τον λευκίτη με πολύ υψηλές θερμοκρασίες liquidus τέτοιες ώστε να μπορούν να ανταποκριθούν στις απαιτήσεις της πιο δυσμενούς καμπύλης RWS.

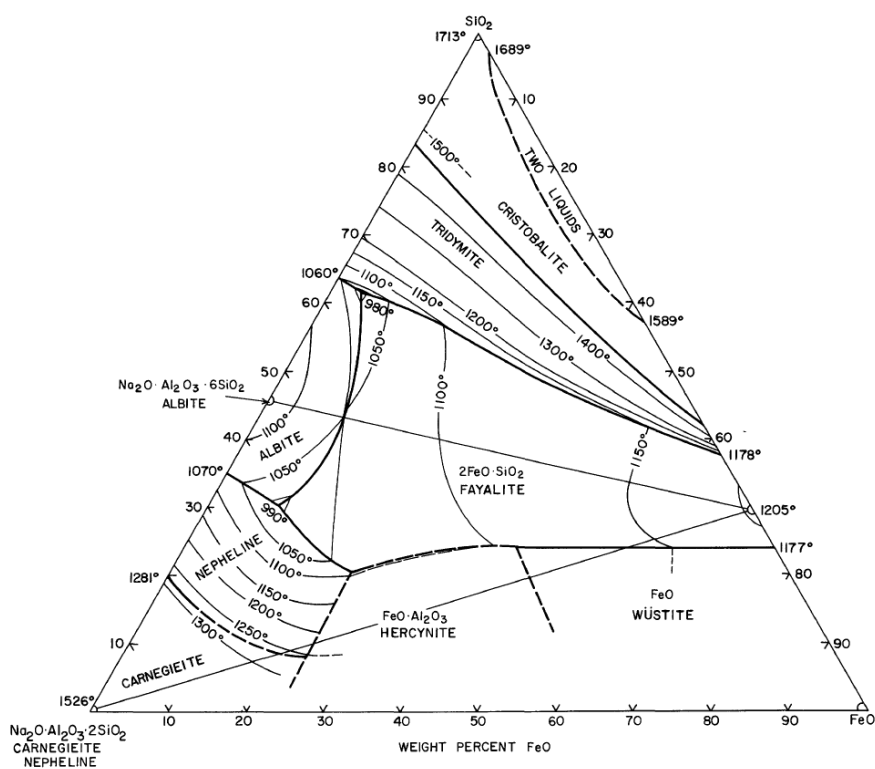


Εικόνα 7.4: Τριγωνικό διάγραμμα $\text{K}_2\text{O}-\text{SiO}_2-\text{Al}_2\text{O}_3$ [120]

Από την παραπάνω διερεύνηση συμπεραίνεται ότι το σύστημα $K_2O/Al_2O_3/SiO_2$ είναι ιδανικότερο σε σχέση με το $Na_2O/Al_2O_3/SiO_2$ σε ότι αφορά την ανάπτυξη πυράντοχων υλικών. Αυτό αποδίδεται στην παρουσία τριών αργιλοπυριτικών ενώσεων καλίου ($K_2O \cdot Al_2O_3 \cdot SiO_2$, $K_2O \cdot Al_2O_3 \cdot 2SiO_2$, $K_2O \cdot Al_2O_3 \cdot 4SiO_2$) με σημεία τήξης πάνω από τους $1693^\circ C$ σε σχέση με την παρουσία μόλις μία ένωσης νατρίου ($Na_2O \cdot Al_2O_3 \cdot 2SiO_2$) στο σύστημα $Na_2O/Al_2O_3/SiO_2$ με χαμηλότερο σημείο τήξης, στους $1526^\circ C$. Επιπρόσθετα τα τήγματα των αργιλοπυριτικών ενώσεων καλίου έχουν πολύ υψηλότερο ιξώδες από τα αντίστοιχα του νατρίου με αποτέλεσμα να προσδίδουν μεγαλύτερη πυρανθεκτικότητα στα γεωπολυμερή καλίου.

7.2.3. Προσθήκη FeO στα συστήματα $(Na_2O / K_2O) / Al_2O_3/SiO_2$

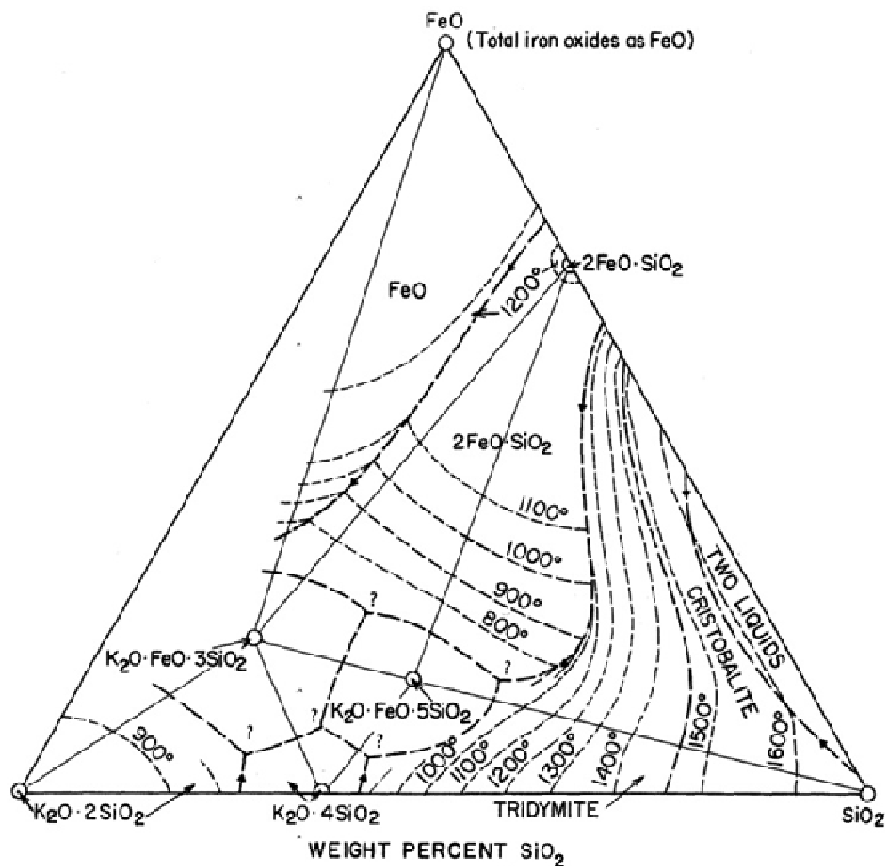
Όπως αναφέρθηκε και σε προγενέστερο κεφάλαιο η σκωρία αποτελείται κατά 35 % κ.β από FeO . Έτσι στη συνέχεια μελετήθηκε η προσθήκη του FeO στα συστήματα $(Na_2O/K_2O)/Al_2O_3/SiO_2$. Η προσθήκη του FeO στο σύστημα $Na_2O/Al_2O_3/SiO_2$ προσθέτει δύο σημαντικές ενώσεις, το φαγιαλίτη με σημείο τήξης στους $1205^\circ C$ και τον ερκυνίτη με σημείο τήξης στους $1780^\circ C$.



Εικόνα 7.5: Τριγωνικό διάγραμμα Na_2O-SiO_2-FeO [141]

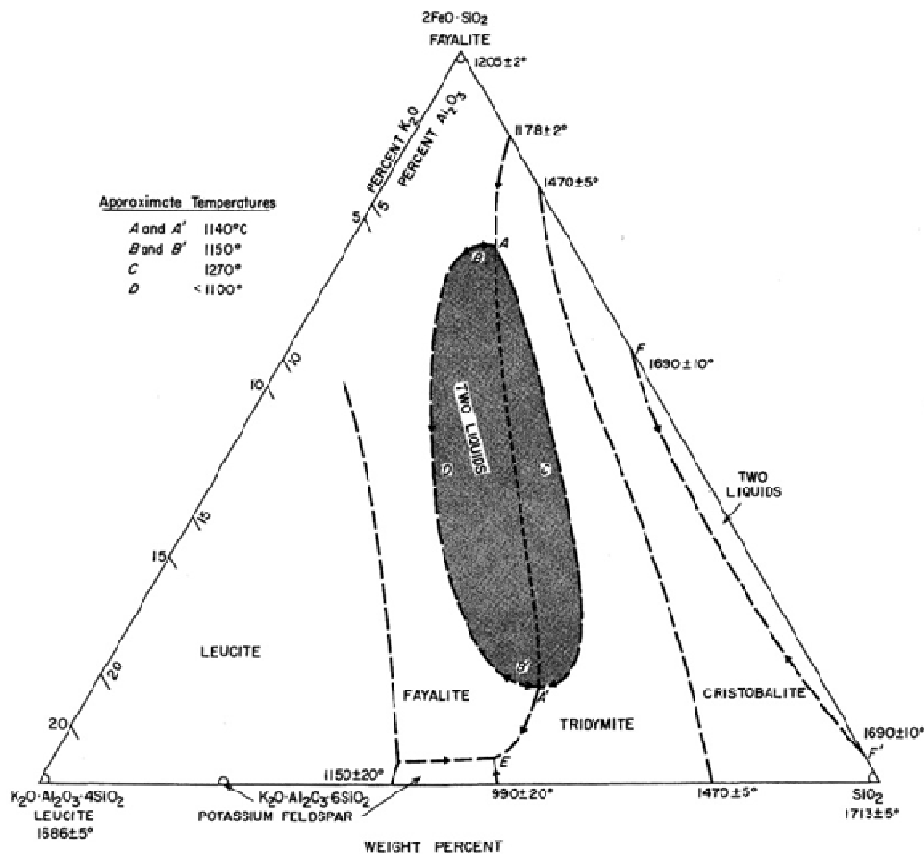
Όπως φαίνεται και από το διάγραμμα της εικόνας 7.7 η προσθήκη του FeO μετατοπίζει τις συνθέσεις προς την περιοχή του φαγιαλίτη η οποία επικρατεί στο συγκεκριμένο διάγραμμα και χαρακτηρίζεται από χαμηλές θερμοκρασίες liquidus δυσχεραίνοντας ακόμα την ανθεκτικότητα έναντι των υψηλών θερμοκρασιών στο σύστημα $\text{Na}_2\text{O}/\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$. Η πλούσια σε αλουμίνα περιοχή με τις πυράντοχες ενώσεις του ερκυνίτη ($\text{FeO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$) και καρνεζίτη ($\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$) καθορίζουν την πιο αξιόλογη περιοχή από πλευράς ανθεκτικότητας σε θερμοκρασίες >1350 °C.

Η επίδραση του FeO στο σύστημα $\text{K}_2\text{O}/\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$ είναι όμοια με αυτή στο σύστημα $\text{Na}_2\text{O}/\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$. Οι νέες ενώσεις που προστίθενται στο σύστημα είναι η $\text{K}_2\text{O} \cdot \text{FeO} \cdot 3\text{SiO}_2$ (σημείο τήξης στους 900 °C), ο φαγιαλίτης, ο σιδηροκορδιερίτης και ο ερκυνίτης. Όπως φαίνεται και στο τριγωνικό διάγραμμα της εικόνας 7.8 η προσθήκη του FeO στο δυαδικό σύστημα $\text{K}_2\text{O}/\text{SiO}_2$ μετατοπίζει τις συνθέσεις προς τις περιοχές σταθερότητας των φάσεων $\text{K}_2\text{O} \cdot \text{FeO} \cdot 3\text{SiO}_2$, $\text{K}_2\text{O} \cdot \text{FeO} \cdot 5\text{SiO}_2$, και $2\text{FeO} \cdot \text{SiO}_2$, οι οποίες χαρακτηρίζονται από χαμηλές θερμοκρασίες liquidus και ως εκ τούτου δεν έχουν ενδιαφέρον από πλευρά πυρανθεκτικότητας.



Εικόνα 7.6: Τριγωνικό διάγραμμα $\text{K}_2\text{O}-\text{SiO}_2-\text{Al}_2\text{O}_3$ [141]

Η πυρανθεκτικότητα του συστήματος $\text{FeO}/\text{K}_2\text{O}/\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$ καθορίζεται από την παρουσία της αλουμίνας η οποία προσθέτει στο σύστημα τις πυράντοχες ενώσεις του μουλλίτη, του ερκυνίτη, του λευκίτη και του καλιοφυλλίτη. Ως εκ τούτου η πλούσια σε αλουμίνα περιοχή του συστήματος $\text{FeO}/\text{K}_2\text{O}/\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$ πέρα από την περιοχή του φαγιαλίτη και των πυριτικών ενώσεων αλλά προς την περιοχή του λευκίτη και ερκυνίτη έχει την μεγαλύτερη πυρανθεκτικότητα όπως φαίνεται και στο διάγραμμα της εικόνας 7.9



Εικόνα 7.7: Τριγωνικό διάγραμμα $\text{K}_2\text{O}-\text{SiO}_2-\text{Al}_2\text{O}_3$ [141]

Λαμβάνοντας υπόψη τα πλεονεκτήματα του συστήματος του καλίου σε σχέση με το νάτριο, αποφασίστηκε να αναπτυχθεί το σύστημα σκωρία $\text{FeNi} / \text{K}_2\text{O}$ με την προσθήκη αλουμίνας.

7.3. Κ-γεωπολυμερές από Σκωρία Ηλεκτροκαμίνων

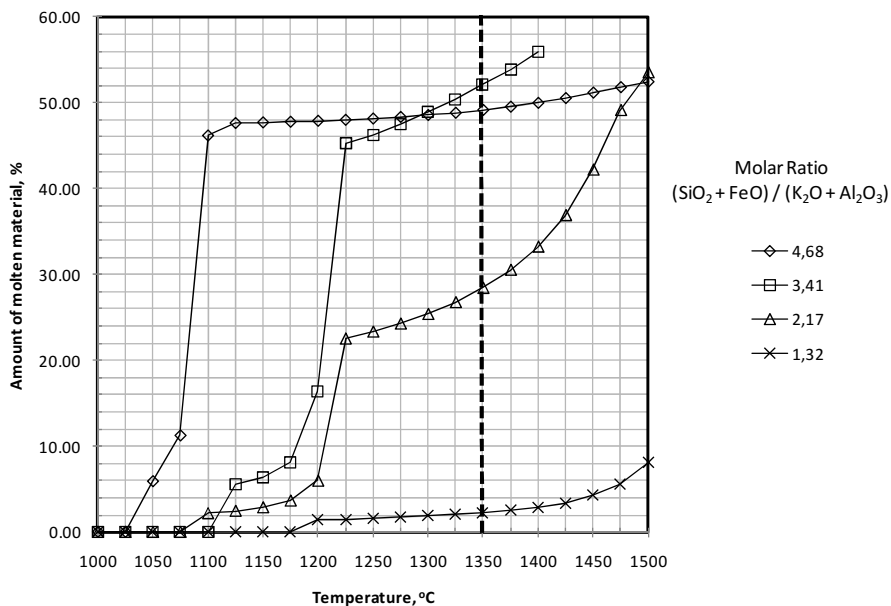
Στην προκειμένη περίπτωση βάση της σύστασης της σκωρίας στόχος μας ήταν να οδηγήσουμε από τη μία πλευρά το σύστημα προς την περιοχή με τη

στοιχειομετρία του λευκίτη $K_2O \cdot Al_2O_3 \cdot 4SiO_2$ δεσμεύοντας με αυτόν τον τρόπο το SiO_2 της σκωρίας και από την άλλη να δεσμευτεί το FeO της σκωρίας στη φάση του ερκυνίτη ($FeO \cdot Al_2O_3$). προσθέτοντας αλουμίνα.

Ένα Κ-γεωπολυμερές πλούσιο σε αλουμίνα και FeO έχει από τη φάση του σχεδιασμού τη δυνατότητα να σχηματίσει κατά τη θέρμανση του, τις πυρίμαχες φάσεις του λευκίτη, $K_2O \cdot Al_2O_3 \cdot 4SiO_2$ ($1686^\circ C$), και του ερκυνίτη, $FeO \cdot Al_2O_3$ ($1780^\circ C$), και έτσι να έχει βελτιωμένες θερμικές ιδιότητες. Αυτή η στρατηγική μελετήθηκε και θεωρητικά μέσω θερμοδυναμικών υπολογισμών χρησιμοποιώντας το λογισμικό FactSage 6.4 όπως φαίνεται στο διάγραμμα της εικόνας 7.10. Σε αυτό το διάγραμμα υπολογίζεται το ποσοστό επί τοις % του τετηγμένου υλικού ως συνάρτηση της θερμοκρασίας και της μοριακής αναλογίας σύνθεσης $(SiO_2 + FeO) / (K_2O + Al_2O_3)$ στα γεωπολυμερή. Το ποσοστό τήξης κάτω του οποίου δεν παρατηρούνται φαινόμενα ερπυσμού λόγω μαλάκυνσης του υλικού είναι 5%-10% βασιζόμενοι σε πειραματικές εκτιμήσεις και στην έρευνα της E.Pushakarova η οποία μελέτησε τη δυνατότητα ανάπτυξης πυράντοχων υλικών στα συστήματα $Na_2O-CaO-Al_2O_3-SiO_2-H_2O$ και $Na_2O-CaO-MgO-Al_2O_3-SiO_2-H_2O$ [141]. Προκειμένου το γεωπολυμερές της σκωρίας να έχει την απαραίτητη στοιχειομετρική σύσταση για το σχηματισμό των πυρίμαχων φάσεων του λευκίτη και του ερκυνίτη, πρέπει η θεωρητική τιμή της μοριακής αναλογίας $(SiO_2 + FeO) / (K_2O + Al_2O_3)$ να είναι ίση με 1.41. Όπως φαίνεται στο διάγραμμα της εικόνας 7.10, η μείωση της τιμής της μοριακής αναλογίας από 4.68 έως 1.32, η οποία επιτεύχθηκε με τη σταδιακή αύξηση της ποσότητας της αλουμίνας, διατηρώντας παράλληλα την ποσότητα K_2O στη στοιχειομετρική αναλογία - του λευκίτη, προκαλεί δύο ταυτόχρονες επιδράσεις:

- α) Αύξηση της θερμοκρασίας “solidus” από $1025^\circ C$ σε $1175^\circ C$,
- β) ουσιαστική μείωση της ποσότητας του τηγμένου γεωπολυμερούς, στη θερμοκρασία των $1350^\circ C$.

Στην τιμή της μοριακής αναλογίας 1.32, η οποία είναι πολύ κοντά στη θεωρητική τιμή, η ποσότητα του τηγμένου γεωπολυμερούς στη θερμοκρασία των $1350^\circ C$ είναι αμελητέα (μόνο 2%), που δείχνει ότι το γεωπολυμερές, με αυτή τη σύνθεση έχει τη δυνατότητα να ανταποκριθεί στις απαιτήσεις της καμπύλης RWS. Ως εκ τούτου, επιλέχθηκε η σύνθεση αυτή για την παρασκευή ενός γεωπολυμερούς και για την πειραματική αξιολόγηση της συμπεριφοράς του υπό θερμική φόρτιση.

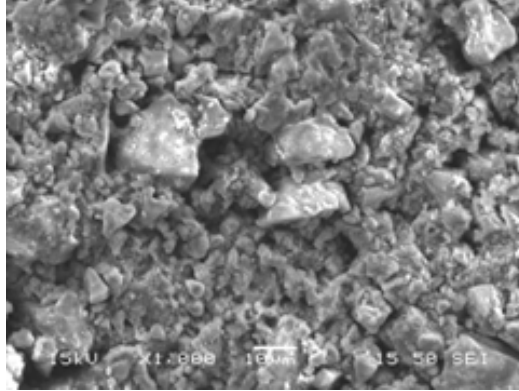


Εικόνα 7.8: Θερμοδυναμικός υπολογισμός του ποσοστού % τετηγμένης ποσότητας τεσσάρων διαφορετικών Κ-γεωπολυμερών ως συνάρτηση της θερμοκρασίας

Προκειμένου να διατηρηθεί η ποσότητα της προστιθέμενης αλουμίνας και κατά συνέπεια το κόστος του υλικού όσο το δυνατόν χαμηλότερα, αποφασίστηκε να ενεργοποιηθεί η σκωρία με ένα υδατικό διάλυμα υδροξειδίου του καλίου με χαμηλή έως μέση αρχική συγκέντρωση ΚΟΗ χωρίς την προσθήκη πυριτικού καλίου (υδρύαλος καλίου). Είναι γνωστό ότι και οι δύο παράμετροι επηρεάζουν δραστικά την ανάπτυξη της μηχανικής αντοχής [87]. Η μεθοδολογία αυτή είχε ως αποτέλεσμα το μερικό γεωπολυμερισμό της σκωρίας που δημιούργησε ένα γεωπολυμερές συνδετικό υλικό το οποίο ένωσε τους αδιάλυτους κόκκους της αλουμίνας και της σκωρίας δημιουργώντας ένα συμπαγές σύνθετο υλικό με μια μικροσκοπική δομή όπως του σκυροδέματος (Εικόνα 7.11). Στην εικόνα 7.11, μπορεί να δει κανείς τους ακανόνιστους κόκκους της μη γεωπολυμερισμένης σκωρίας και της αλουμίνας συνδεδεμένους ατελώς με ένα συνδετικό γεωπολυμερές δημιουργώντας ένα χαμηλής αντοχής γεωπολυμερές σκυρόδεμα.

7.4. Επιλογή συνθηκών επώασης

Το Κ-γεωπολυμερές, που σχεδιάστηκε με την παραπάνω διερεύνηση, κατασκευάστηκε σύμφωνα με την σύνθεση του πίνακα 7.1.



Εικόνα 7.9: Μικροσκοπική δομή του εσωτερικού του γεωπολυμερούς

Σχετικά με το χρόνο και τη θερμοκρασία επώασης που επιλέχθηκε πραγματοποιήθηκε μία σειρά από δοκιμές με σκοπό να επιλεγεί ο κατάλληλος συνδυασμός θερμοκρασίας και χρόνου επώασης. Οι θερμοκρασίες επώασης που διερευνήθηκαν ήταν 25°C, 50°C, 70°C και 90°C ενώ η διάρκεια επώασης ήταν 24h, 48h, 72h και 7 ημέρες από την παρασκευή του γεωπολυμερούς πολτού. Σε μικρά κυβικά δοκίμια ακμής 50mm πραγματοποιήθηκε α) εκτίμηση της μηχανικής αντοχής με τη χρήση κρουσιμέτρου (ASTM C-805, EN 12504-2), β) δοκιμή υδαταπορροφητικότητας για να εξετασθεί η σταθερότητα του σε υδατικό περιβάλλον και το ποσοστό % απορρόφησης νερού, γ) θερμική δοκιμή, εκθέτοντας ένα μικρό κομμάτι από το δοκίμιο αυτό σε θερμοκρασία 1350°C (μέγιστη θερμοκρασία κατά τη διάρκεια της προσομοίωσης της καμπύλης RWS) για χρονικό διάστημα δύο ωρών. Τα αποτελέσματα των δοκιμών που πραγματοποιήθηκαν δίνονται αναλυτικά στον πίνακα 7.2.

Πίνακας 7.1: Σύνθεση Κ- γεωπολυμερούς

Κ γεωπολυμερές	
Σκωρία(%w.w)	42.24
Al ₂ O ₃ (%w.w)	25.03
KOH (5.85 M) (%w.w)	8.09
H ₂ O (%w.w)	24.64
s/l (g/ml)	2.73

Πίνακας 7.2: Πειραματική διερεύνηση συνθηκών επώασης

T	Ημέρες	Αντοχή σε θλίψη	Αντοχή στο νερό	Αντοχή σε φούρνο (1350°C)
25°C	1	Δεν μετρήθηκε καθώς το δοκίμιο δεν είχε στερεοποιηθεί	Δεν μετρήθηκε καθώς το δοκίμιο δεν είχε στερεοποιηθεί	Δεν μετρήθηκε καθώς το δοκίμιο δεν είχε στερεοποιηθεί
	2	<<< 10 MPa	Αποφλοίωση επιφανειακή και έντονη ρωγμάτωση	Έντονη ρωγμάτωση
	3	<<< 10 MPa	Αποφλοίωση επιφανειακή και έντονη ρωγμάτωση	Έντονη ρωγμάτωση
	7	<<< 10 MPa	Αποφλοίωση επιφανειακή χωρίς έντονη ρωγμάτωση	Έντονη ρωγμάτωση
50°C	1	<< 10 MPa	Αποφλοίωση επιφανειακή	Έντονη ρωγμάτωση
	2	<< 10 MPa	Αποφλοίωση επιφανειακή	Έντονη ρωγμάτωση
	3	<< 10 MPa	Αποφλοίωση επιφανειακή	Μικρότερη ρωγμάτωση
	7	<< 10 MPa	Ανθεκτικότητα στο νερό	Κανένα πρόβλημα μετά τη δοκιμή στο φούρνο
70°C	1	< 10 MPa	Μικρή επιφανειακή αποφλοίωση	Πολύ μικρή ρωγμάτωση
	2	~ 10 MPa	Ανθεκτικότητα στο νερό	Κανένα πρόβλημα μετά τη δοκιμή στο φούρνο
	3	10 MPa	Ανθεκτικότητα στο νερό	Κανένα πρόβλημα μετά τη δοκιμή στο φούρνο
	7	Δεν ήταν εφικτό να μετρηθεί η αντοχή αφού είχε ρωγματιστεί	Ανθεκτικότητα στο νερό	Κανένα πρόβλημα μετά τη δοκιμή στο φούρνο
90°C	1	< 10 MPa	Ανθεκτικότητα στο νερό	Κανένα πρόβλημα μετά τη δοκιμή στο φούρνο
	2	~ 10 MPa	Ανθεκτικότητα στο νερό,	Κανένα πρόβλημα μετά τη δοκιμή στο φούρνο
	3	~ 12 MPa	Ανθεκτικότητα στο νερό,	Κανένα πρόβλημα μετά τη δοκιμή στο φούρνο
	7	Δεν εκτιμήθηκε λόγω ρωγμών	Ανθεκτικότητα στο νερό	Κανένα πρόβλημα μετά τη δοκιμή στο φούρνο

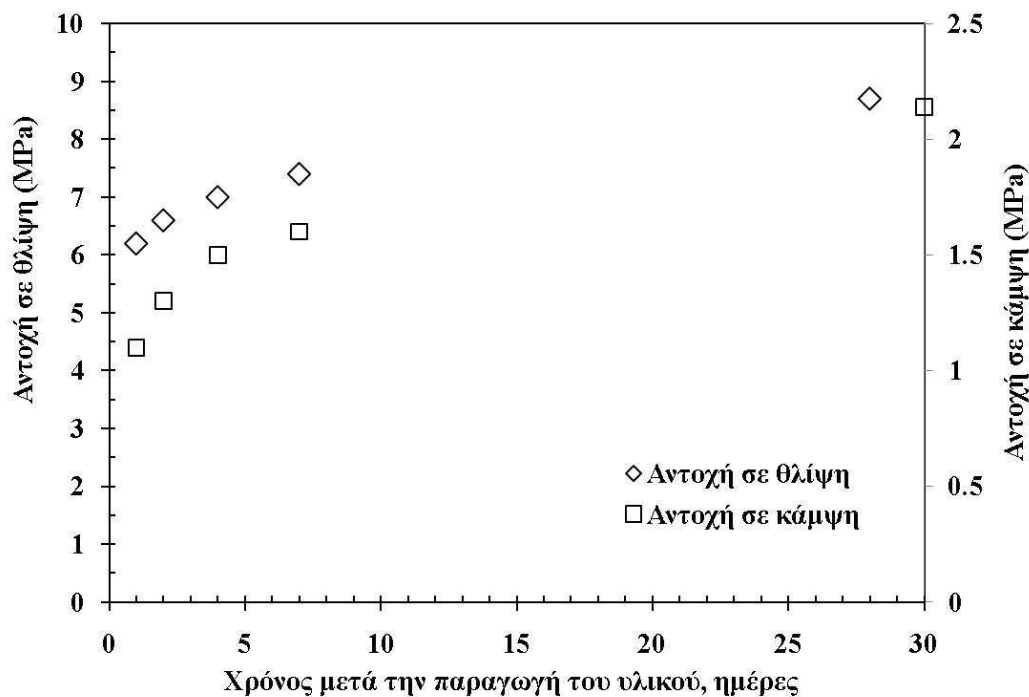
Από τις παραπάνω πειραματικές διαδικασίες επιλέχθηκε η περίπτωση επώασης σε θερμοκρασία ίση με 70°C και χρόνο ίσο με 48 h καθώς συνδυάζει ανθεκτικότητα σε υδατικό περιβάλλον, πολύ καλή συμπεριφορά στις υψηλές θερμοκρασίες, ικανοποιητική μηχανική αντοχή σε μικρό χρόνο επώασης με μικρή κατανάλωση ενέργειας. Η κατανάλωση της ενέργειας σχετίζεται με τη θερμοκρασία επώασης και το χρόνο παραμονής στη θερμοκρασία αυτή. Αυτό σημαίνει ότι θα μπορούσε να επιλεγεί και η περίπτωση της επώασης σε θερμοκρασία ίση με 90°C και χρόνο ίσο με 48 h η οποία δημιουργεί υλικά υψηλότερης αντοχής. Όμως όπως έχει ήδη αναφερθεί και προγενέστερα το υλικό προορίζεται για εφαρμογή προστασίας και

όχι για να φέρει φορτίο. Συνεπώς μία λύση επώασης με μικρότερο κόστος ενέργειας αλλά και μικρότερη αντοχή σε θλίψη κρίνεται προτιμότερη. Για την επιλεγθείσα σύνθεση μετρήθηκαν οι μηχανικές, φυσικές και θερμικές ιδιότητες του υλικού σε διαφορετικές χρονικές στιγμές μετά την ολοκλήρωση της φάσης της επώασης.

7.5. Ιδιότητες του Κ-γεωπολυμερούς

7.5.1. Μηχανικές ιδιότητες

Η αντοχή σε κάμψη και θλίψη μετρήθηκαν σε κυβικά δοκίμια ακμής 50 mm και σε πρισματικά δοκίμια διατομής 40 x 40 mm² και μήκους 160 mm αντίστοιχα, για διαφορετικές χρονικές στιγμές (1,2,4,7 και 28 ημέρες) μετά το πέρας της διάρκειας επώασης, και τα αποτελέσματα δίνονται στο διάγραμμα 7.12. Όπως φαίνεται το υλικό παρουσιάζει από την πρώτη ημέρα μετά την επώαση του αντοχή ίση με 6.2 MPa η οποία αντιστοιχεί στο 72 % της μέγιστης αντοχής του (8.7 MPa). Αντίστοιχα η αντοχή σε κάμψη παρουσιάζει περίπου τη μισή της μέγιστης αντοχής από την πρώτη ημέρα μετά την επώαση, 1.08 MPa την πρώτη ημέρα και 2.14 MPa στις 28 ημέρες.



Εικόνα 7.10: Θλιπτική και καμπτική αντοχή του Κ-γεωπολυμερούς σε συνάρτηση με το χρόνο

Το μέτρο ελαστικότητας στις 28 ημέρες είναι ίσο με 3.3GPa, ενώ η αντοχή σε εφελκυσμό μετρήθηκε ίση με 0.94MPa στο ίδιο χρονικό διάστημα. Η αντοχή σε θλίψη και κάμψη του γεωπολυμερούς είναι σημαντικά κατώτερη από τις αντίστοιχες ιδιότητες του τσιμέντου. Η σύγκριση αυτή δείχνει ότι το γεωπολυμερές δεν μπορεί να χρησιμοποιηθεί ως δομικό στοιχείο σε σήραγγες, αλλά μόνο ως υλικό επικάλυψης για την προστασία των σηράγγων.

Η σκληρότητα του γεωπολυμερούς μετρήθηκε ίση με το 70 shore A που το κατατάσσει ως ένα μέσης σκληρότητας υλικό αλλά παράλληλα είναι αρκετά σκληρό για επιφανειακή χρήση. Σε σύγκριση με τα άλλα εμπορικά διαθέσιμα υλικά πυροπροστασίας (πίνακας 7.3), το γεωπολυμερές έχει παρόμοιες μηχανικές ιδιότητες με την πλειονότητα των υλικών κάτι το οποίο αποδεικνύει ότι το Κ-γεωπολυμερές έχει τη δυνατότητα εφαρμογής ως υλικό πυροπροστασίας.

Πίνακας 7.3: Ιδιότητες υφιστάμενων υλικών πυροπροστασίας

Υλικό πυροπροστασίας	FireBarrier 135	Meyco fireshield 1350	Promatec-πλάκα	Sikacrete - 213
Δυσμενέστερη καμπύλη εφαρμογής	RWS	RWS	RWS	RWS
Θερμική αγωγιμότητα ($W \cdot m^{-1} \cdot K^{-1}$) στους 300 K	0.185	0.41	0.175	0.23
Πυκνότητα (kg/m^3)	1150	1200-1800	940	-
Μέτρο ελαστικότητας E (MPa)	4050	7900	-	-
Αντοχή σε θλίψη / εφελκυσμό (MPa)	9/0.8	15-18/1.5	9.3	2/
Πορώδες %	66	52	-	-
Σκληρότητα	90 shore A	-	-	-
pH (αλκαλικότητα)	8	<12	12	12-12.5
Υδαταπορροφητικότητα %	49	18	-	-

7.5.2. Θερμική αγωγιμότητα

Η θερμική αγωγιμότητα του γεωπολυμερούς μετρήθηκε ίση με 0,16 W/m·K σε θερμοκρασία 300 K η οποία είναι χαμηλότερη από όλα τα υφιστάμενα υλικά πυροπροστασίας που δίνονται στον πίνακα 7.3. Η ιδιότητα της θερμικής αγωγιμότητας είναι πολύ σημαντική για την απόδοση των υλικών πυροπροστασίας,

διότι καθορίζει την ικανότητα των υλικών να δρουν ως αποτελεσματικά εμπόδια στη μεταφορά της θερμότητας. Σε γενικές γραμμές, για μια δεδομένη ροή θερμότητας όσο χαμηλότερη είναι η θερμική αγωγιμότητα, τόσο υψηλότερη θερμοκρασιακή βάρθρωση δημιουργεί το υλικό πυροπροστασίας. Επιπλέον, για μία δεδομένη ροή θερμότητας και καθορισμένη πτώση της θερμοκρασίας εντός του υλικού πυροπροστασίας, όσο χαμηλότερη η θερμική αγωγιμότητα του υλικού τόσο μικρότερο το απαιτούμενο πάχος επιφανειακής επικάλυψης για την παθητική προστασία. Ως εκ τούτου, το γεωπολυμερές φαίνεται να έχει ένα σημαντικό πλεονέκτημα σχετικά με το συνδυασμό χαμηλής θερμικής αγωγιμότητας και ικανοποιητικής μηχανικής αντοχής.

7.5.3. Φυσικές ιδιότητες

Η πυκνότητα του γεωπολυμερούς μετρήθηκε ίση με 1780 kg/m^3 που είναι αρκετά χαμηλότερη από την αντίστοιχη του σκυροδέματος, παρόμοια με ορισμένα βαριά μίγματα του Meyco Fireshield 1350, και σημαντικά υψηλότερη από το FireBarrier 135 και κάποια ελαφριά μίγματα του Meyco Fireshield 1350 (πίνακας 7.3). Αυτό αποδίδεται στο γεγονός ότι το Κ-γεωπολυμερές είναι ένα συμπαγές υλικό σε αντίθεση με τα εμπορικά διαθέσιμα υλικά πυροπροστασίας που είναι περισσότερο πορώδη. Το γεωπολυμερές έχει μακράν το χαμηλότερο πορώδες 40% (Πίνακας 7.4) σε σχέση με το FireBarrier 135 και το Meyco Fireshield 1350 (πίνακας 7.3) και τη χαμηλότερη υδαταπορροφητικότητα (18%). Από την άποψη αυτή, το Κ-γεωπολυμερές, φαίνεται να πλεονεκτεί έναντι όλων των άλλων ανταγωνιστικών εμπορικών υλικών επειδή έχει χαμηλότερη θερμική αγωγιμότητα, πορώδες και υδαταπορροφητικότητα με συνέπεια οι θερμικές ιδιότητες του να παραμένουν σχεδόν αμετάβλητες μέσα στο χρόνο και συνεπώς να είναι το λιγότερο ευαίσθητο σε δομικές καταστροφές υλικό κατά τη διάρκεια μιας πυρκαγιάς. Η υψηλότερη πυκνότητα του γεωπολυμερούς, φαίνεται να είναι ένα μειονέκτημα σε σχέση με τα άλλα ανταγωνιστικά υλικά. Όμως η χαμηλότερη θερμική αγωγιμότητα του (που επιτρέπει για την ίδια θερμοκρασιακή βάρθρωση μικρότερο πάχος επιφανειακής επικάλυψης υλικού πυροπροστασίας) και η σημαντικά μεγαλύτερη σταθερότητα μέσα στο χρόνο των θερμικών του ιδιοτήτων (που επιτρέπει σημαντικά μικρότερη προσαύξηση πάχους επικάλυψης για λόγους ασφαλείας) καθιστά για την ίδια θερμική απόδοση αμελητέα την πραγματική διαφορά βάρους ανάμεσα στην επιφανειακή επικάλυψη με Κ-γεωπολυμερές και αυτή με ένα ανταγωνιστικό εμπορικό προϊόν.

Τέλος το Κ-γεωπολυμερές έχει συγκρίσιμη αλκαλικότητα (pH = 10 σε αιώρημα ύδατος) με τα άλλα εμπορικά διαθέσιμα υλικά πυροπροστασίας.

Οι ιδιότητες που μετρήθηκαν μετά από 28 ημέρες ωρίμανση συνοψίζονται στον πίνακα 7.4.

Πίνακας 7.4: Ιδιότητες Κ-γεωπολυμερούς

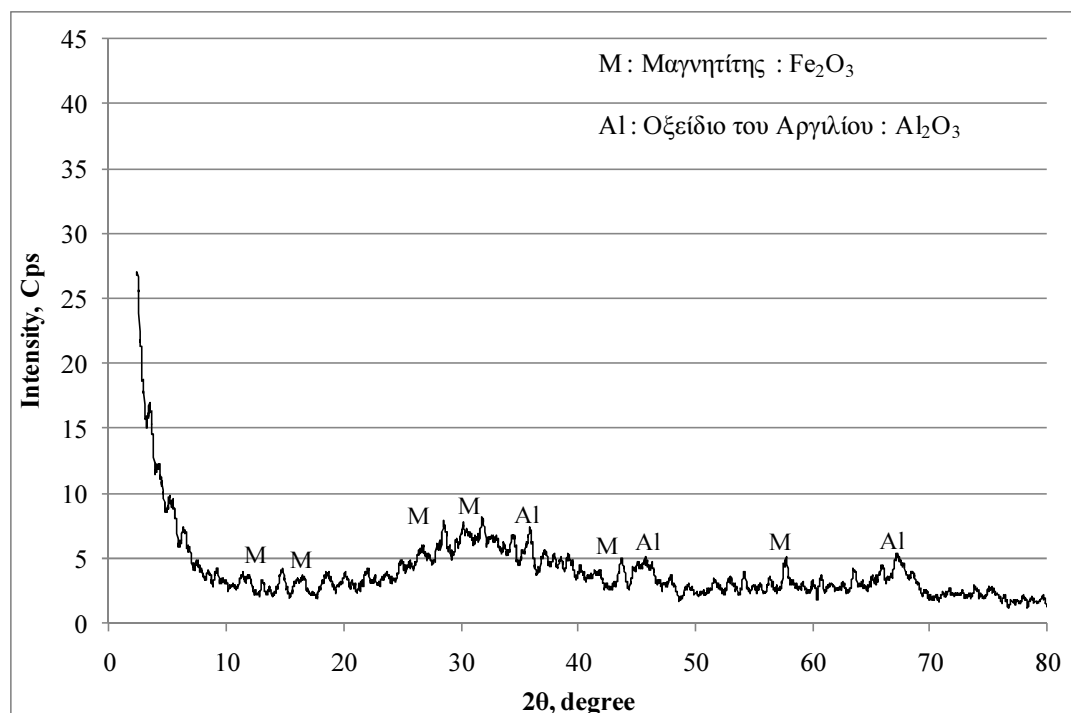
Ιδιότητα	Τιμή
Μηχανικές Ιδιότητες	
Αντοχή σε θλίψη 28 ημερών	8.6 MPa
Αντοχή σε κάμψη 28 ημερών	2.14 MPa
Αντοχή σε εφελκυσμό 28 ημερών	0.94 MPa
Μέτρο ελαστικότητας 28 ημερών	3300 MPa
Σκληρότητα	22 shore D / 70 shore A
Φυσικές Ιδιότητες	
Πυκνότητα	1780 kg/m ³
Υδαταπορροφητικότητα	18 %
Πορώδες	40 %
pH (αλκαλικότητα)	10
Θερμικές Ιδιότητες	
Συντελεστής θερμικής αγωγιμότητας	0.16 W/m·K

7.5.4. Ορυκτολογικός χαρακτηρισμός του Κ-γεωπολυμερούς

Όπως φαίνεται και στην εικόνα 7.13, από την πραγματοποίηση του ορυκτολογικού χαρακτηρισμού με τη χρήση ακτίνων Χ, το Κ-γεωπολυμερές είναι κατά κύριο λόγο άμορφο με μοναδικές κρυσταλλικές φάσεις α) του μαγνητίτη ($[(\text{Fe}^{2+}, \text{Mg})(\text{Fe}^{3+}, \text{Al}, \text{Cr})_2\text{O}_4]$) ο οποίος προέρχεται από την σκωρία των ηλεκτροκαμίνων που χρησιμοποιήθηκε ως πρώτη ύλη, και β) του οξειδίου του αργιλίου (Al_2O_3) που προέρχεται από την καθαρή αλουμίνα που χρησιμοποιήθηκε στη σύνθεση. Η άμορφη φάση του υλικού αποτελεί τυπική φάση αργιλοπυριτικής σύστασης.

7.6. Έλεγχος παθητικής πυροπροστασίας του Κ-γεωπολυμερούς

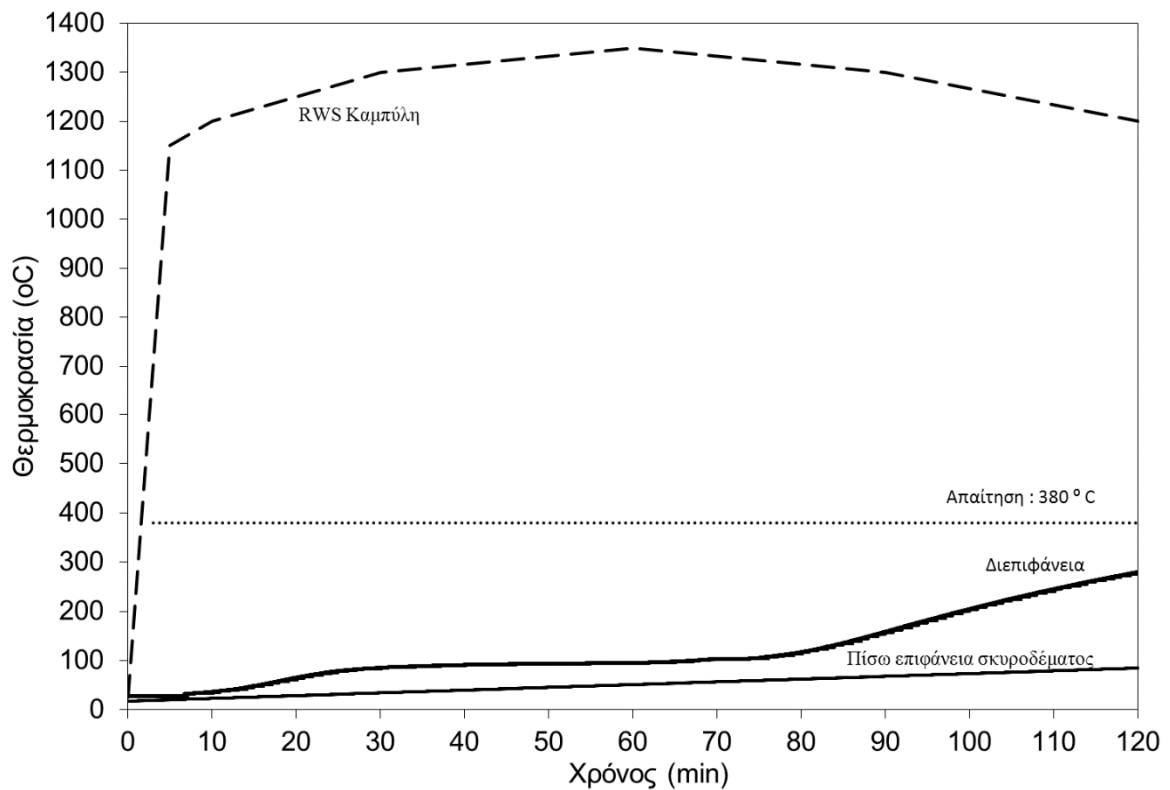
Στον πίνακα 7.5 δίνεται το φύλλο έκθεσης της πρότυπης δοκιμής ελέγχου παθητικής πυροπροστασίας κατασκευών βάσει της καμπύλης RWS.



Εικόνα 7.11: Ορυκτολογικός χαρακτηρισμός Κ-γεωπολυμερούς

Πίνακας 7.5: Έκθεση δοκιμής

Στοιχεία εγκατάστασης δοκιμής	
Όνομα ινστιτούτου ελέγχου	Εργαστήριο Τεχνολογίας Διάνοιξης Σηράγγων Ε.Μ.Π
Αριθμός δοκιμής	3
Όνομα τεχνικού που πραγματοποίησε τη δοκιμή	Σακκάς Κωνσταντίνος – Μιλτιάδης
Μέγεθος Δείγματος	15 x 15 x 20 cm
Σχεδιασμός του σκυροδέματος	
Δομικές πληροφορίες / Σχεδιασμός μίγματος σκυροδέματος	Ποσότητες για 1 m ³ σε kg
Τσιμέντο	Τύπος CEM II 42,5 N / 400 kg
Αδρανή	Ασβεστόλιθος με μέσο μέγεθος κόκκου 17 mm / 1003 kg
Άμμος	Θαλάσσης / 821 kg
Πρόσμικτο (admixture)	Glenium Ace 14 * / 6.44 kg
Λόγος w/c	0.458
Μέγεθος Δείγματος	15 x 15 x 10 cm
Αντοχή σε θλίψη (28 ημερών , μ.ο από τρία δείγματα)	63 MPa (ASTM C-39)
Σύστημα πυροπροστασίας	
Υλικό	Κ-γεωπολυμερές
Ενσωματωμένο θερμοστοιχείο	1 τύπου "Κ" στη διεπιφάνεια σκυροδέματος – συστήματος πυροπροστασίας
Φούρνος	
Μέγεθος εκτιθέμενου δείγματος	15 x 15 cm
Τύπος και θέση θερμοστοιχείου	Τύπος "S" στην μέση του δοκίμου και σε απόσταση 1 cm



Εικόνα 7.12: Αποτελέσματα πρότυπης θερμικής δοκιμής Κ-γεωπολυμερούς

7.6.1. Εξέλιξη της θερμοκρασίας

Στο διάγραμμα της εικόνας 7.14 δίνεται α) η θερμοκρασία στη διεπιφάνεια του σκυροδέματος με το Κ-γεωπολυμερές, β) η θερμοκρασία στην πίσω επιφάνεια του δοκιμίου, γ) η θερμοκρασία του φούρνου κατά τη διάρκεια της δοκιμής και δ) η θερμοκρασιακή απαίτηση της καμπύλης RWS. Για τα πρώτα 8 λεπτά της δοκιμής η θερμοκρασία στη διεπιφάνεια των υλικών παρέμεινε σε πολύ χαμηλά επίπεδα περί τους 30°C, ενώ παράλληλα η θερμοκρασία στην εκτιθέμενη επιφάνεια είχε ήδη φτάσει στους 1140°C. Το υλικό μέχρι εκείνο το σημείο είχε δημιουργήσει βάρθρωση της τάξης των 22.2°C/mm. Στη συνέχεια η θερμοκρασία αυξάνεται σε διάστημα 27 λεπτών και φτάνει στη θερμοκρασία των 100°C. Στο χρονικό αυτό σημείο η θερμοκρασία του φούρνου ήταν 1310°C και η θερμοκρασιακή βάρθρωση αυξήθηκε, φθάνοντας στην τιμή των 24.2°C/mm. Η μεγάλη θερμοκρασιακή βάρθρωση που δημιουργεί το υλικό οφείλεται στην χαμηλή τιμή της θερμικής αγωγιμότητας που μετρήθηκε ίση με 0.16 W/m·K. Η θερμοκρασία της διεπιφάνειας παρέμεινε περί τους 100°C για τα επόμενα 45 λεπτά και για χρονική διάρκεια της δοκιμής ίση με 80 λεπτά. Η θερμοκρασιακή σταθερότητα στους 100°C για 45 λεπτά οφείλεται στην

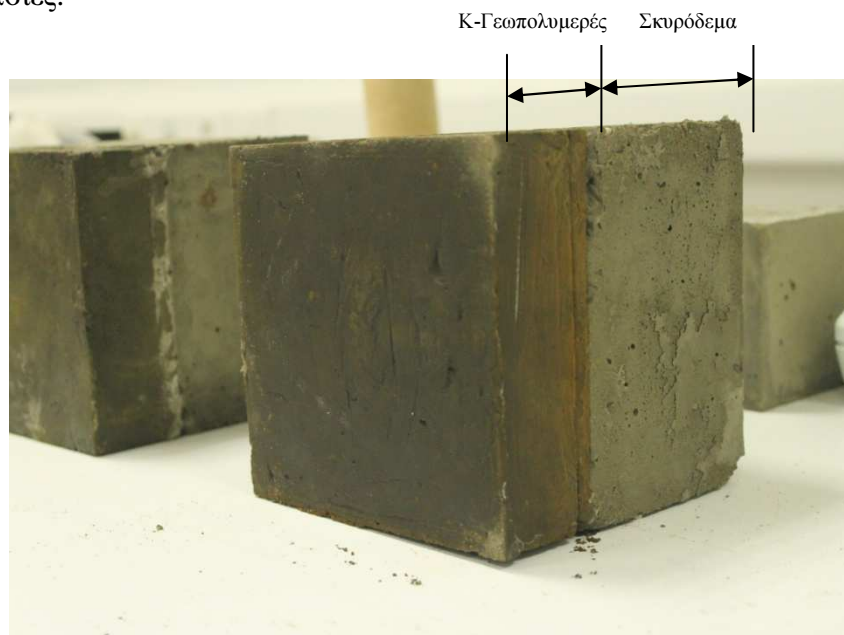
απομάκρυνση του μεγαλύτερου μέρους του φυσικά ροφημένου νερού (γεωπολυμερούς νερού). Η απομάκρυνση του νερού είναι μία ενδόθερμη διαδικασία η οποία καταναλώνει μεγάλη ποσότητα της εισερχόμενης θερμότητας λόγω της μεγάλης λανθάνουσας θερμότητας εξάτμισης του νερού. Για το λόγο αυτό, η θερμοκρασία στη διεπιφάνεια παραμένει περίπου στους 100°C και ο ρυθμός αύξησης της θερμοκρασίας είναι σημαντικά χαμηλότερος (σχεδόν μηδενικός) σε σχέση με την υπόλοιπη διάρκεια της δοκιμής. Κατά τη διάρκεια των 45 λεπτών η εκτιθέμενη επιφάνεια έχει φθάσει στη μέγιστη τιμή της δοκιμής, τους 1350°C. Στο σημείο εκείνο το γεωπολυμερές δημιουργεί τη μέγιστη θερμοκρασιακή βάρθρωση ίση με 25°C/mm. Ύστερα η θερμοκρασία στη διεπιφάνεια του σκυροδέματος/γεωπολυμερούς αυξάνεται, ενώ παράλληλα η θερμοκρασία του φούρνου μειώνεται στους 1200°C. Στο τέλος της δοκιμής η θερμοκρασία στη διεπιφάνεια έχει φθάσει τους 280°C και η θερμοκρασιακή βάρθρωση είναι της τάξης των 18.4°C/mm, που αντιπροσωπεύει τη χαμηλότερη τιμή καθ' όλη τη διάρκεια της δοκιμής. Τέλος, η θερμοκρασία στην πίσω επιφάνεια της πλάκας σκυροδέματος δεν ξεπέρασε τους 70°C σε όλη τη διάρκεια της δοκιμής, το οποίο σημαίνει ότι σε ολόκληρη την πλάκα σκυροδέματος, η θερμοκρασία κυμαινόταν μεταξύ 70°C και 280°C, θερμοκρασίες οι οποίες δεν προκαλούν καταστροφή στο σκυρόδεμα αλλά ούτε και στον οπλισμό του, θεωρώντας ότι η θερμοκρασία εντός του δοκιμίου μεταβάλλεται γραμμικά έτσι ώστε στη θέση του οπλισμού η θερμοκρασία θα είναι μικρότερη από 250 °C.

7.6.2. Παρατηρήσεις και αντοχή σε θλίψη του σκυροδέματος μετά τη δοκιμή

Μετά τη δοκιμή το δοκίμιο παρέμεινε στο φούρνο για χρονικό διάστημα 24 h με σκοπό τη σταδιακή ψύξη του και έτσι να είναι εφικτή η λεπτομερής παρατήρηση του μετά τη δοκιμή. Παράλληλα μέσα στο διάστημα των 24 h υπάρχει η πιθανότητα αποφλοιώσεως του δοκιμίου μετά την ψύξη (post cooling spalling) καθώς και η πιθανότητα δημιουργίας ρωγμών. Όπως φαίνεται από τις παρακάτω εικόνες (Εικόνα 7.15-Εικόνα 7.16) το γεωπολυμερές δεν εμφάνισε κανένα ίχνος καταστροφής, ή αποφλοιώσεως. Το γεωπολυμερές παρέμεινε στο σκυρόδεμα μετά τη δοκιμή, ενώ η εκτιθέμενη σε θερμοκρασία 1350°C επιφάνεια του γεωπολυμερούς δεν εμφάνισε σημαντική ρωγμάτωση ούτε και αποφλοιώση, παρά μόνο μικρές επιφανειακές ρωγμές που βρίσκονται εντός των ορίων που προβλέπει το πρότυπο ISO-834 (<6mm πλάτος). Η σκληρότητα της επιφάνειας του γεωπολυμερούς μετά το τέλος της

δοκιμής μετρήθηκε ίση με 80 shore A, το οποίο είναι σημαντικά υψηλότερο από εκείνο του αρχικού γεωπολυμερούς (πίνακας 7.4) και το καθιστά σκληρό υλικό. Λαμβάνοντας υπόψη ότι σε γενικές γραμμές η σκληρότητα και η θλιπτική αντοχή είναι ποσότητες ανάλογες [119], φαίνεται ότι το γεωπολυμερές έγινε πιο ανθεκτικό σε θλίψη μετά την πραγματοποίηση της δοκιμής. Η συνάφεια του Κ-γεωπολυμερούς με το σκυρόδεμα, που ενισχύθηκε μέσω των αγκυρίων, αποδείχθηκε επαρκής καθώς δεν παρατηρήθηκε καμία αποκόλληση στη διεπιφάνεια των υλικών μετά τη δοκιμή, όπως φαίνεται στην εικόνα 7.16γ. Επιπλέον, τα αγκύρια που χρησιμοποιήθηκαν δεν υπέστησαν ορατές παραμορφώσεις.

Όπως προκύπτει από μια απλή μακροσκοπική οπτική σύγκριση του γεωπολυμερούς πριν και μετά την πραγματοποίηση της δοκιμής (εικόνες 7.15 και 7.16), η φυσική εμφάνιση του υλικού άλλαξε καθώς το χρώμα του από πράσινο – σκούρο πράσινο έγινε μαύρο και κόκκινο υποδεικνύοντας τις ορυκτολογικές μεταβολές που έλαβαν χώρα κατά τη διάρκεια της έκθεσης του υλικού σε υψηλές θερμοκρασίες.



Εικόνα 7.13: Δοκίμιο πριν τη δοκιμή παθητικής πυροπροστασίας

Μετά την απομάκρυνση του υλικού πυροπροστασίας παρατηρήθηκε ενδελεχώς το δοκίμιο σκυροδέματος για τυχόν αποφλοιώσεις ή αστοχίες. Όπως φαίνεται και στην εικόνα 7.17 δεν υπάρχει κανένα σημάδι αστοχίας και αποφλοιώσης ή ρωγμάτωσης στο σκυρόδεμα, το οποίο έχει διατηρηθεί στην αρχική του μορφή. Αυτό επιβεβαιώθηκε και από την πλήρη απουσία σημάτων ακουστικής εκπομπής

κατά τη διάρκεια της δοκιμής. Επίσης, τα αγκύρια τα οποία χρησιμοποιήθηκαν δεν εμφάνισαν κανένα σημάδι θερμικής καταπόνησης, όπως φαίνεται από την εικόνα 7.17. Η εικόνα αυτή ανταποκρίνεται στην επιβληθείσα θερμοκρασία εντός του σκυροδέματος, που κυμάνθηκε μεταξύ 70 - 280°C.



Εικόνα 7.14: α),β),γ) Δοκίμιο μετά τη δοκιμή παθητικής πυροπροστασίας

Η αντοχή του σκυροδέματος σε θλίψη εκτιμήθηκε μετά τη δοκιμή με τη χρήση του κρουσιμέτρου, και δίνεται στον πίνακα 7.6. Όπως φαίνεται η αντοχή σε θλίψη μειώθηκε κατά 1 MPa, ήτοι περίπου 1.5%. Αυτή η μείωση της αντοχής θεωρείται ότι βρίσκεται εντός των ορίων του σφάλματος των συσκευών μέτρησης, καθώς οι κρουσιμετρήσεις αποτελούν μία έμμεση, μη καταστροφική μέθοδο για τον προσδιορισμό της ποιότητας και της αντοχής του σκυροδέματος. Έτσι συμπεραίνεται ότι το σκυρόδεμα έχει προστατευθεί επιτυχώς από τη φωτιά από την επιφανειακή επικάλυψη του πυράντοχου γεωπολυμερούς υλικού.

Πίνακας 7.6: Αντοχή σκυροδέματος πριν και μετά τη δοκιμή

	Πριν την παραγματοποίηση της θερμικής δοκιμής	Μετά την παραγματοποίηση της θερμικής δοκιμής	Διαφορά
Αντοχή σε θλίψη	63 MPa	62 MPa	- 1 MPa - 1.6 %

Η διαφορά του βάρους του δοκιμίου πριν και μετά τη δοκιμή ήταν της τάξης του 8 % ($m_{\text{πριν}} = 6560 \text{ gr}$, $m_{\text{μετά}} = 6035 \text{ gr}$) η οποία οφείλεται στην απομάκρυνση νερού κυρίως από το γεωπολυμερές και σε μικρότερη κλίμακα από το σκυρόδεμα.



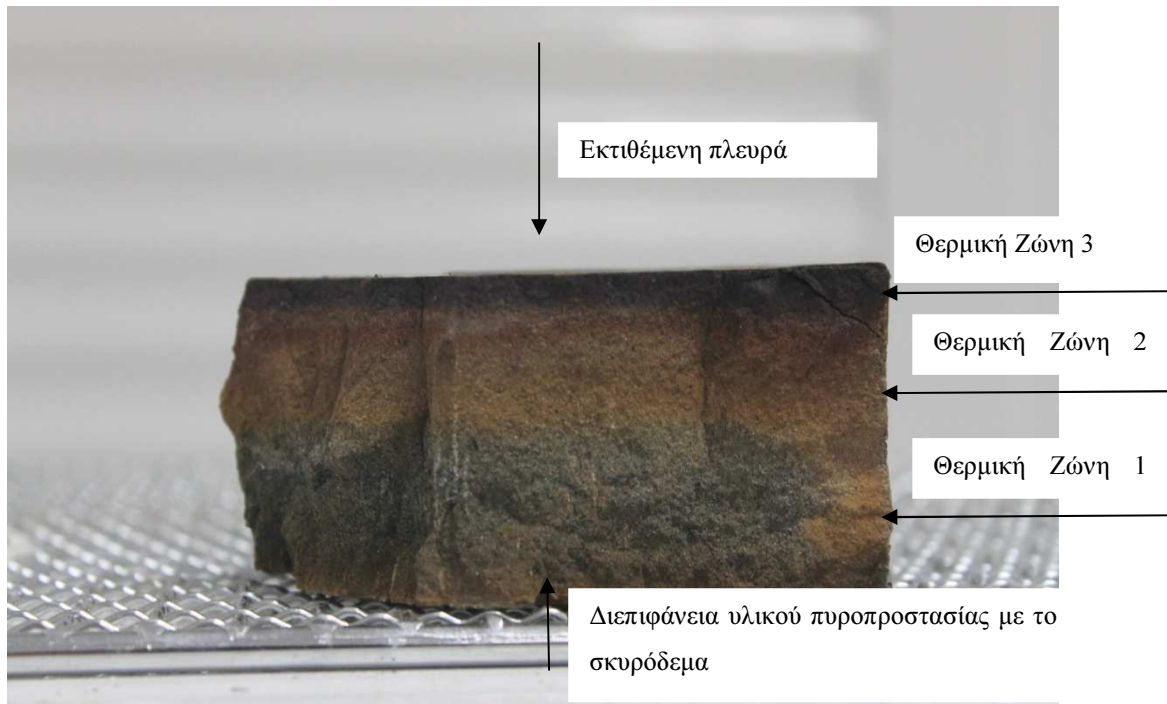
Εικόνα 7.15: Δοκίμιο σκυροδέματος μετά τη δοκιμή παθητικής πυροπροστασίας

7.6.3. Ορυκτολογικός χαρακτηρισμός του *K*-γεωπολυμερούς, μετά τη θερμική δοκιμή

Ο ορυκτολογικός χαρακτηρισμός του υλικού πυροπροστασίας μετά την πραγματοποίηση της δοκιμής έχει αρκετό ενδιαφέρον παρατηρώντας αρχικά το εσωτερικό του. Όπως παρατηρείται από την εικόνα 7.18 υπάρχει σαφής αλλαγή χρώματος σε όλο το βάθος του γεωπολυμερούς, καθώς διαφορετικοί μετασχηματισμοί φάσης έλαβαν χώρα ανάλογα με τη θερμοκρασία που επικρατούσε εγκάρσιως του υλικού.

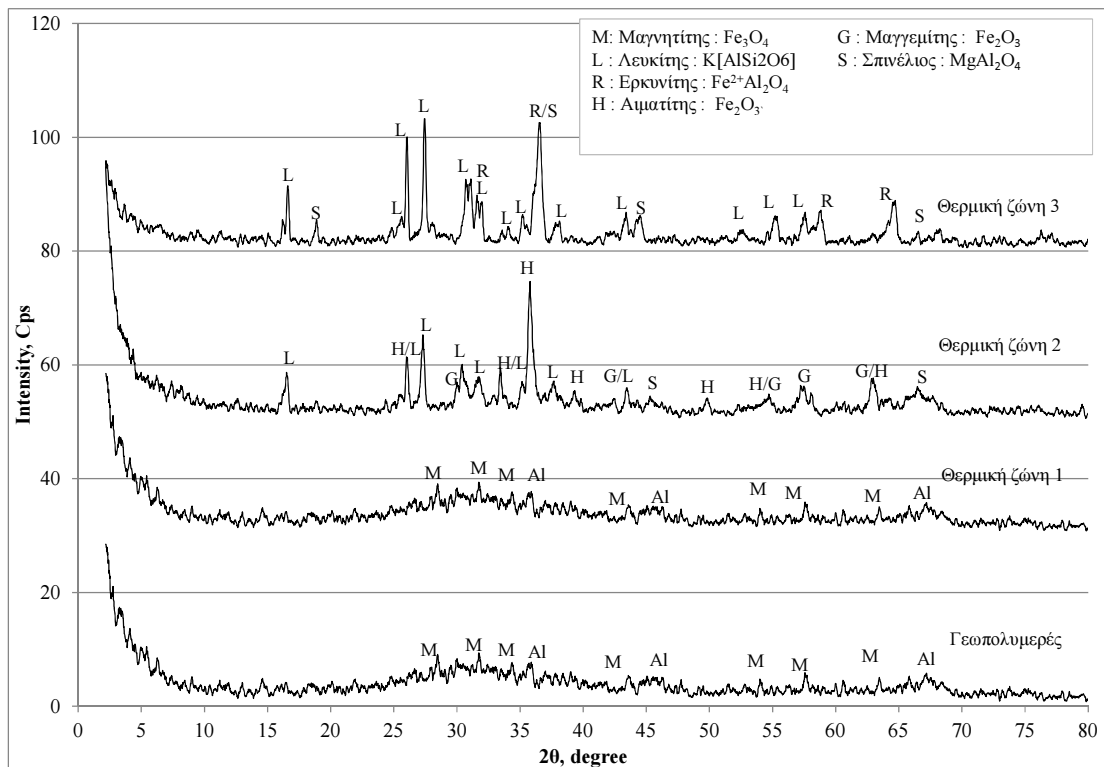
Πιο αναλυτικά, στην θερμική ζώνη 1 το υλικό έχει την ίδια ακριβώς μορφή με το γεωπολυμερές μετά την επώαση, όπως φαίνεται και στην εικόνα 7.19 όπου εμφανίζονται και οι δύο ορυκτολογικοί χαρακτηρισμοί. Δηλαδή είναι άμορφο με μοναδικές κρυσταλλικές φάσεις τον μαγνητίτη ο οποίος προέρχεται από την πρώτη ύλη που χρησιμοποιήθηκε, την σκωρία των ηλεκτροκαμίνων, και το οξειδίο του αργιλίου που προέρχεται από την χρησιμοποιούμενη αλουμίνα. Η παρατήρηση αυτή σημαίνει ότι η θερμοκρασία στην θερμική ζώνη 1 ήταν πολύ χαμηλή για να λάβουν χώρα ορυκτολογικοί μετασχηματισμοί. Το υλικό στην θερμική ζώνη 2, όπου η θερμοκρασία ήταν υψηλότερη, έχει χάσει τον αρχικό άμορφο χαρακτήρα του και έχει ανακρυσταλλωθεί. Ο μαγνητίτης έχει εξαφανιστεί και εμφανίζονται προϊόντα της οξειδωσης του όπως ο μαγγεμίτης ($\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$) και ο αιματίτης ($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$) και έτσι εξηγείται και η αλλαγή χρώματος από το βαθύ πράσινο σταδιακά σε κίτρινο και

κόκκινο. Η αργιλοπυριτική άμορφη φάση έχει κρυσταλλωθεί σε λευκίτη (Εικόνα 7.19). Τέλος, στη θερμική ζώνη 3, όπου η θερμοκρασία ήταν πολύ υψηλότερη, το υλικό ανακρυσταλλώθηκε περαιτέρω. Πιο συγκεκριμένα απαρτίζεται από τις πυρίμαχες ορυκτολογικές φάσεις του λευκίτη και ερκυνίτη επαληθεύοντας έτσι τα αποτελέσματα της θερμοδυναμικής ανάλυσης που πραγματοποιήθηκε για το σχεδιασμό του Κ-γεωπολυμερούς.



Εικόνα 7.16: Εσωτερικό συστήματος πυροπροστασίας μετά το πέρας της δοκιμής

Σχετικά με την απόδοση του γεωπολυμερούς υπό τη θερμική δοκιμή με την καμπύλη RWS, το υλικό αποδείχθηκε ότι έχει τη δυνατότητα να θέσει ένα αποτελεσματικό φράγμα ροής θερμότητας και να προστατεύει την επένδυση της σήραγγας, καθώς και τον οπλισμό της από τα πιο σοβαρά περιστατικά πυρκαγιάς που μπορεί να συμβούν σε σήραγγες. Επιπλέον, η εξαιρετική μακροσκοπική εικόνα του Κ-γεωπολυμερούς μετά την δοκιμή μη εμφανίζοντας καμία μηχανική βλάβη ή παραμόρφωση υποδηλώνει ότι δεν υπάρχει ανάγκη για σημαντικές επισκευές στο Κ-γεωπολυμερές μετά από ένα συμβάν πυρκαγιάς. Το υλικό θα παραμείνει στο σκυρόδεμα της επένδυσης της σήραγγας, και απαιτούνται μόνο μικρές επεμβάσεις οι οποίες δεν θα διακόψουν τη χρήση της για μακρύ χρονικό διάστημα.



Εικόνα 7.17: Ορυκτολογικός χαρακτηρισμός θερμικών ζωνών του συστήματος πυροπροστασίας μετά το πέρας της δοκιμής

7.7. Σύνοψη

Στο κεφάλαιο αυτό αναπτύχθηκε με τη βοήθεια των τριγωνικών διαγραμμάτων φάσεων και θεωρητικών υπολογισμών ένα υλικό που να μπορεί να ανθίσταται σε θερμοκρασίες μέχρι 1350 °C. Οι ιδιότητες (μηχανικές, φυσικές και θερμικές) του υλικού αυτού που μετρήθηκαν είναι ανάλογες των υφιστάμενων υλικών πυροπροστασίας και σε κάποιες περιπτώσεις καλύτερες. Σχετικά με την απόδοση του γεωπολυμερούς υπό τη θερμική δοκιμή με την καμπύλη RWS, το υλικό αποδείχθηκε ότι έχει τη δυνατότητα να θέσει ένα αποτελεσματικό φράγμα ροής θερμότητας και να προστατεύει την επένδυση της σήραγγας, καθώς και τον οπλισμό της από τα πιο σοβαρά περιστατικά πυρκαγιάς που μπορεί να συμβούν σε σήραγγες. Επιπλέον, η εξαιρετική μακροσκοπική εικόνα του γεωπολυμερούς μετά την δοκιμή, μη εμφανίζοντας καμία μηχανική βλάβη ή παραμόρφωση, υποδηλώνει ότι δεν υπάρχει ανάγκη για σημαντικές επισκευές στο Κ-γεωπολυμερές μετά από ένα συμβάν πυρκαγιάς. Το υλικό θα παραμείνει στο σκυρόδεμα της επένδυσης της σήραγγας, και απαιτούνται μόνο μικρές επεμβάσεις οι οποίες δεν θα διακόψουν τη χρήση της για μακρύ χρονικό διάστημα.

Κεφάλαιο 8^ο

8. Κ-ΜΚ-γεωπολυμερές

8.1. Εισαγωγή

Το Κ-ΜΚ γεωπολυμερές χρησιμοποιεί ως πρώτη ύλη τον μετακαολίνη. Στο κεφάλαιο αυτό υπολογίσθηκε αρχικά μέσω τριγωνικών διαγραμμάτων φάσεων η βέλτιστη εκείνη σύνθεση που να δημιουργεί ένα υλικό ανθεκτικό στις υψηλές θερμοκρασίες. Στη συνέχεια μετρήθηκαν όλες οι ιδιότητες του υλικού αυτού (φυσικές, θερμικές, μηχανικές) και πραγματοποιήθηκε ο έλεγχος παθητικής πυροπροστασίας υπό τη θερμική καμπύλη RWS.

8.2. Θεωρητικός υπολογισμός της σύνθεσης

Ο μετακαολίνης είναι ένα «καθαρό» αργιλοπυριτικό υλικό αφού περισσότερο από το 90%κ.β της σύστασης του αποτελείται από SiO_2 και Al_2O_3 . Η χημική σύσταση του το καθιστά μία πολύ καλή πρώτη ύλη για σύνθεση γεωπολυμερών υλικών και ταυτοχρόνως επιτρέπει τη χρήση κατάλληλων τριγωνικών διαγραμμάτων φάσεων (Εικόνα 8.1) για τον θεωρητικό προσδιορισμό της σύστασης του γεωπολυμερούς έτσι ώστε αυτό να αποκτήσει πυράντοχες ιδιότητες.

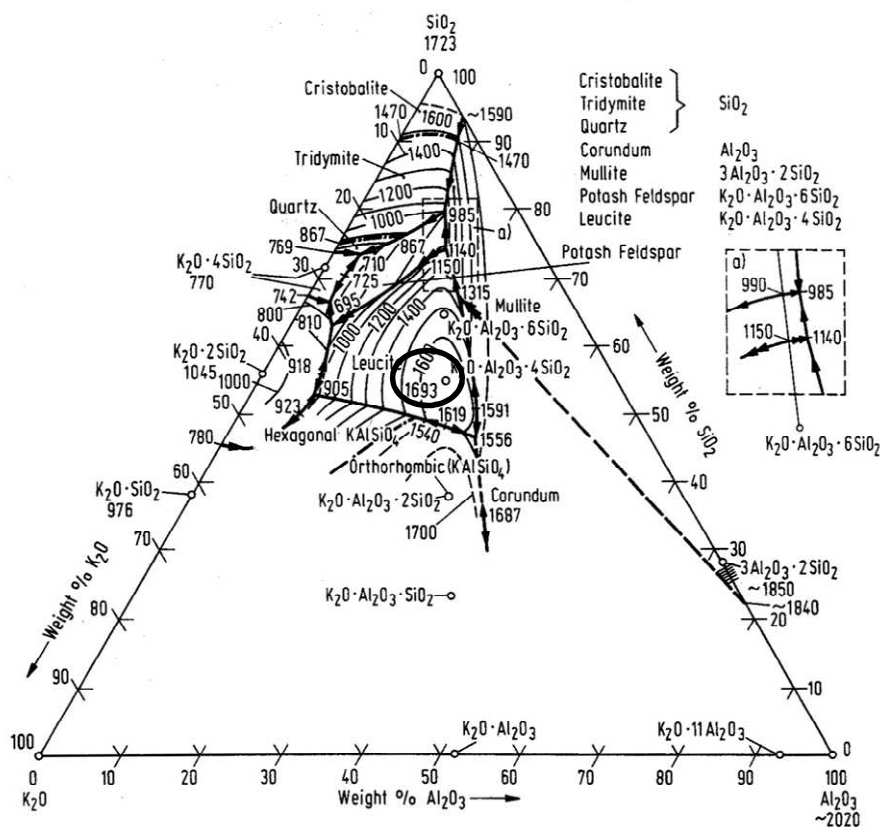
Όπως φαίνεται από το σχήμα της εικόνας 8.1 και όπως αναλύθηκε στο προηγούμενο κεφάλαιο, ένα πυράντοχο γεωπολυμερές υλικό στο σύστημα $\text{K}_2\text{O}-\text{SiO}_2-\text{Al}_2\text{O}_3$ πρέπει να έχει τη χημική σύσταση της ορυκτολογικής φάσης του λευκίτη $\text{K}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 4\text{SiO}_2$ έτσι ώστε να έχει σημείο τήξης περί τους 1693°C , που είναι σαφώς υψηλότερη θερμοκρασία από τη μέγιστη θερμοκρασία που μπορεί να επιτευχθεί κατά τη διάρκεια του δυσμενέστερου σεναρίου φωτιάς σε υπόγειες κατασκευές (καμπύλη RWS).

Η σύνθεση του γεωπολυμερούς με αυτή τη στοιχειομετρία απαιτεί την προσθήκη SiO_2 . Για τη σύνθεση του συγκεκριμένου υλικού αναπτύχθηκαν τρία διαφορετικά σενάρια τα οποία διέφεραν μόνο ως προς το είδος των αντιδραστηρίων που χρησιμοποιήθηκαν, όπως φαίνεται στον πίνακα 8.1.

8.3. Επιλογή σύνθεσης

Από τα τρία παραπάνω σενάρια απορρίφθηκε το τρίτο από την αρχική πειραματική διαδικασία για δύο βασικούς λόγους. Ο πρώτος αφορά το κόστος παρασκευής του υλικού καθώς το εναιώρημα του διοξειδίου του πυριτίου ($\text{SiO}_2\text{-Sol}$)

έχει υψηλό κόστος και κρίνεται ασύμφορη η παραγωγή του υλικού. Επίσης παρατηρήθηκε έντονη δυσκολία στη διάλυση του στερεού καυστικού καλίου μέσα στο εναίωρημα του διοξειδίου του πυριτίου. Μετά από την παραπάνω παρατήρηση ξεκίνησε η διερεύνηση των συνθηκών επώασης των υλικών για τα άλλα δύο σενάρια σύνθεσης. Πιο συγκεκριμένα μελετήθηκε ο χρόνος και η θερμοκρασία επώασης. Για το σκοπό αυτό κατασκευάστηκαν δοκίμια ακμής 50mm, στα οποία πραγματοποιήθηκε α) εκτίμηση της αντοχής με τη χρήση κρουσιμέτρου (ASTM C-805, EN 12504-2), β) δοκιμή υδαταπορροφητικότητας για να διερευνηθεί η σταθερότητα του σε υδατικό περιβάλλον και το ποσοστό του νερού που απορροφά το υλικό, και τέλος γ) θερμική δοκιμή εκθέτοντας ένα μικρό κομμάτι από το κάθε δοκίμιο σε θερμοκρασία 1350°C (μέγιστη θερμοκρασία κατά τη διάρκεια της προσομοίωσης της καμπύλης RWS) για χρονικό διάστημα δύο ωρών. Τα αποτελέσματα από τις παραπάνω δοκιμές αποτελούν μία πρώτη εικόνα των ιδιοτήτων του υλικού αλλά και της συμπεριφοράς του σε υψηλές θερμοκρασίες.



Εικόνα 8.1: Τριγωνικό διάγραμμα Al_2O_3 - K_2O - SiO_2 [120]

Πίνακας 8.1: Σενάρια παρασκευής υλικών πυροπροστασίας από μετακαολίνη

<i>Αντιδραστήριο / Υλικό</i>	<i>Σενάριο 1 (%κ.β)</i>	<i>Σενάριο 2 (%κ.β)</i>	<i>Σενάριο 3 (%κ.β)</i>
Μετακαολίνης (ΜΚ) (Al ₂ Si ₂ O ₅)	35.2	37.2	43
Υδρύαλος καλίου (WG – K)	58.4		
Καυστικό Κάλιο (ΚΟΗ)	6.3	16.7	19.3
Διοξείδιο του Πυριτίου (SiO ₂ – Quartz)		16.3	
Εναιώρημα Διοξειδίου του Πυριτίου (SiO ₂ - Sol)			37.7
H ₂ O (νερό)		29.8	
s/l (g/ml)	0,99	1,79	2,3

Οι θερμοκρασίες επώασης που διερευνήθηκαν ήταν 25°C, 50°C, 70°C και 90°C για 24h, 48h, 72h, 7 ημέρες από την παρασκευή του γεωπολυμερούς πολτού. Οι δοκιμές που πραγματοποιήθηκαν και τα αποτελέσματά τους δίνονται αναλυτικά στους παρακάτω πίνακες.

Από τα παρακάτω πειραματικά αποτελέσματα εξήχθησαν τα παρακάτω συμπεράσματα:

- Το πρώτο από τα δύο σενάρια εμφανίζει ένα σημαντικό πρόβλημα σχετικά με τη σταθερότητα του υλικού σε υδατικό περιβάλλον. Πιο συγκεκριμένα όπως φαίνεται και από τους παραπάνω πίνακες δεν υπάρχει κανένας συνδυασμός χρόνου και θερμοκρασίας ωρίμανσης που να δημιουργεί ένα υλικό σταθερό σε υδατικό περιβάλλον χωρίς φαινόμενα αποφλοίωσης και ρωγμάτωσης. Συνεπώς το πρώτο σενάριο απορρίπτεται.
- Το δεύτερο σενάριο εμφανίζει ικανοποιητική αντοχή σε θλίψη, σταθερότητα σε υδατικό περιβάλλον και ανθεκτικότητα σε υψηλές θερμοκρασίες για θερμοκρασία ωρίμανσης ίση με 70°C σε χρονική διάρκεια 2 ημερών.

Μετά την παραπάνω πειραματική διαδικασία αναζητήθηκε ένας τρόπος ώστε να μειωθεί η πιθανότητα εμφάνισης ρωγμών κατά την έκθεση στους 1350°C. Για το σκοπό αυτό τροποποιήθηκε η σύνθεση του υλικού με τρόπο τέτοιο ώστε να μην διαφοροποιηθεί η στοιχειομετρία στο υλικό αλλά παράλληλα να μειωθεί στο μέγιστο δυνατό η υγρή φάση εντός του παραγομένου υλικού. Έτσι μειώθηκε η ποσότητα του

προστιθέμενου νερού σε τέτοιο σημείο που να παραμένει εργάσιμος ο πολτός κατά την ανάμιξη ενώ αναπόφευκτα αυξήθηκε η συγκέντρωση του ΚΟΗ από 10 Μ σε 13,3Μ στην υγρή φάση. Η σύνθεση η οποία βρέθηκε τελικά να είναι η βέλτιστη δυνατή είναι η παρακάτω.

Πίνακας 8.2: Πειραματική διερεύνηση συνθηκών επώασης πρώτου σεναρίου για T: (α) 25 °C (β) 50°C (γ) 70°C (δ) 90°C

T =	Ημέρες	Αντοχή σε θλίψη	Αντοχή σε υδατικό περιβάλλον	Ανθεκτικότητα σε υψηλές θερμοκρασίες (1350 °C)
25°C	1	Δεν μετρήθηκε καθώς το δοκίμιο δεν είχε στερεοποιηθεί	Δεν μετρήθηκε καθώς το δοκίμιο δεν είχε στερεοποιηθεί	Δεν μετρήθηκε καθώς το δοκίμιο δεν είχε στερεοποιηθεί
	2	Δεν μετρήθηκε καθώς το δοκίμιο δεν είχε στερεοποιηθεί	Δεν μετρήθηκε καθώς το δοκίμιο δεν είχε στερεοποιηθεί	Δεν μετρήθηκε καθώς το δοκίμιο δεν είχε στερεοποιηθεί
	3	Δεν μετρήθηκε καθώς το δοκίμιο εμφάνισε έντονη ρωγμάτωση μετά την πήξη	Δεν μετρήθηκε καθώς το δοκίμιο εμφάνισε έντονη ρωγμάτωση μετά την πήξη	Εξαιρετικά έντονη ρωγμάτωση
	7	Δεν μετρήθηκε καθώς το δοκίμιο εμφάνισε έντονη ρωγμάτωση μετά την πήξη	Δεν μετρήθηκε καθώς το δοκίμιο εμφάνισε έντονη ρωγμάτωση μετά την πήξη	Εξαιρετικά έντονη ρωγμάτωση
50°C	1	<< 10 MPa, το δοκίμιο είχε ήδη εμφανίσει ρωγμές κατά την παραμονή στο περιβάλλον	Αποφλοίωση επιφανειακή	Έντονη ρωγμάτωση
	2	Δεν εκτιμήθηκε λόγω έντονης ρωγμάτωσης μετά την επώαση	Αποφλοίωση επιφανειακή	Έντονη ρωγμάτωση
	3	~10 MPa	Αποφλοίωση επιφανειακή	Έντονη ρωγμάτωση
	7	~ 25 MPa	Αποφλοίωση επιφανειακή	Κανένα πρόβλημα μετά τη δοκιμή στο φούρνο
70°C	1	~ 40 MPa , μετά την παραμονή στην περιβάλλον για 3 ώρες ρωγματίστηκε	Επιφανειακή αποφλοίωση	Περιφερειακή ρωγμάτωση
	2	Δεν εκτιμήθηκε λόγω έντονης ρωγμάτωσης μετά την ωρίμανση	Αποφλοίωση επιφανειακή	Έντονη ρωγμάτωση
	3	~ 30 MPa , μετά την ωρίμανση λιγότερες ρωγμές	Αποφλοίωση επιφανειακή	Έντονη ρωγμάτωση
	7	Δεν μετρήθηκε λόγω έντονης ρωγμάτωσης μετά την ωρίμανση	Ρωγματώθηκε, δεν αποφλοιώθηκε	Λιγότερο έντονη ρωγμάτωση
90°C	1	Δεν μετρήθηκε λόγω έντονης ρωγμάτωσης μετά την ωρίμανση	Ρωγματώθηκε	Έντονη ρωγμάτωση
	2	Δεν μετρήθηκε λόγω έντονης ρωγμάτωσης μετά την ωρίμανση	Ρωγματώθηκε	Έντονη ρωγμάτωση
	3	Δεν μετρήθηκε λόγω έντονης ρωγμάτωσης μετά την ωρίμανση	Ρωγματώθηκε	Έντονη ρωγμάτωση
	7	Δεν μετρήθηκε λόγω έντονης ρωγμάτωσης μετά την ωρίμανση	Ρωγματώθηκε	Έντονη ρωγμάτωση

Πίνακας 8.3: Πειραματική διερεύνηση συνθηκών επώασης δευτέρου σεναρίου για T: (α) 25 °C (β) 50°C (γ) 70°C (δ) 90°C

T =	Ημέρες	Αντοχή σε θλίψη	Αντοχή σε υδατικό περιβάλλον	Ανθεκτικότητα σε υψηλές θερμοκρασίες (1350 °C)
25°C	1	Δεν μετρήθηκε καθώς το δοκίμιο δεν είχε στερεοποιηθεί	Δεν μετρήθηκε καθώς το δοκίμιο δεν είχε στερεοποιηθεί	Δεν μετρήθηκε καθώς το δοκίμιο δεν είχε στερεοποιηθεί
	2	Δεν μετρήθηκε καθώς το δοκίμιο δεν είχε στερεοποιηθεί	Δεν μετρήθηκε καθώς το δοκίμιο δεν είχε στερεοποιηθεί	Δεν μετρήθηκε καθώς το δοκίμιο δεν είχε στερεοποιηθεί
	3	Δεν μετρήθηκε καθώς το δοκίμιο εμφάνισε έντονη ρωγμάτωση μετά την πήξη	Εξαιρετικά έντονη ρωγμάτωση	Δεν μετρήθηκε καθώς το δοκίμιο εμφάνισε έντονη ρωγμάτωση μετά την πήξη
	7	Δεν μετρήθηκε καθώς το δοκίμιο εμφάνισε έντονη ρωγμάτωση μετά την πήξη	Εξαιρετικά έντονη ρωγμάτωση	Δεν μετρήθηκε καθώς το δοκίμιο εμφάνισε έντονη ρωγμάτωση μετά την πήξη
50°C	1	Το δοκίμιο ήταν αρκετά υγρό μετά την επώαση	Ανθεκτικότητα σε υδατικό περιβάλλον/ w.a = 14.2 % / ph = 9.9	Έντονη ρωγμάτωση
	2	< 10 MPa	Ανθεκτικότητα σε υδατικό περιβάλλον/ w.a = 15.2 % / ph = 10.29	Αρκετές ρωγμές
	3	< 10 MPa	Ανθεκτικότητα σε υδατικό περιβάλλον/ w.a = 19.2 % / ph = 11.51	Αρκετές ρωγμές
	7	< 10 MPa	Ανθεκτικότητα σε υδατικό περιβάλλον/ w.a = 21.6 % / ph = 11.2	Πολύ μικρές ρωγμές
70°C	1	< 10 MPa	Ανθεκτικότητα σε υδατικό περιβάλλον/ w.a = 20.07 % / ph = 10.1	Πολύ μικρές ρωγμές
	2	~ 10 MPa	Ανθεκτικότητα σε υδατικό περιβάλλον/ w.a = 22.7 % / ph = 10.576	Πολύ μικρές ρωγμές
	3	~ 14 MPa	Ανθεκτικότητα σε υδατικό περιβάλλον/ w.a = 24.8 % / ph = 10.594	Πολύ μικρές ρωγμές
	7	Δεν μετρήθηκε λόγω έντονης ρωγμάτωσης μετά την επώαση	Δεν μετρήθηκε λόγω έντονης ρωγμάτωσης μετά την ωρίμανση	Λαθασμένη εκτίμηση λόγω έντονης ρωγμάτωσης
90°C	1	Δεν μετρήθηκε λόγω έντονης ρωγμάτωσης μετά την επώαση	Δεν μετρήθηκε λόγω έντονης ρωγμάτωσης μετά την επώαση	Έντονη ρωγμάτωση
	2	Δεν μετρήθηκε λόγω έντονης ρωγμάτωσης μετά την επώαση	Δεν μετρήθηκε λόγω έντονης ρωγμάτωσης μετά την επώαση	Έντονη ρωγμάτωση
	3	Δεν μετρήθηκε λόγω έντονης ρωγμάτωσης μετά την επώαση	Δεν μετρήθηκε λόγω έντονης ρωγμάτωσης μετά την επώαση	Έντονη ρωγμάτωση
	7	Δεν μετρήθηκε λόγω έντονης ρωγμάτωσης μετά την επώαση	Δεν μετρήθηκε λόγω έντονης ρωγμάτωσης μετά την επώαση	Έντονη ρωγμάτωση

Πίνακας 8.4: Σύνθεση Κ-ΜΚ υλικού πυροπροστασίας

Αντιδραστήριο / Υλικό	Σενάριο 2 (%κ.β)
Μετακαολίνης (ΜΚ)	40.2
Καυστικό Κάλιο (ΚΟΗ)	17.95
Διοξείδιο του Πυριτίου (SiO ₂ – Quartz)	17.6
H ₂ O	24.1
T cur °C / h	70/48
s/l (g/ml)	2.4

8.4. Ιδιότητες του Κ-ΜΚ γεωπολυμερούς

Στη συνέχεια πραγματοποιήθηκαν δοκιμές για τη μέτρηση των ιδιοτήτων του Κ-ΜΚ γεωπολυμερούς.

8.4.1. Μηχανικές ιδιότητες

Όπως φαίνεται και από τον πίνακα 8.5 οι μηχανικές ιδιότητες του Κ-ΜΚ γεωπολυμερούς είναι αρκετά ικανοποιητικές συγκρινόμενες με τις αντίστοιχες των εμπορικών υλικών πυροπροστασίας. Βέβαια δεν είναι αρκετά υψηλές οι τιμές συγκρινόμενες με υλικά που φέρουν φορτίο και προορίζονται για κατασκευαστικές εφαρμογές.

Πίνακας 8.5: Μηχανικές ιδιότητες Κ-ΜΚ γεωπολυμερούς

Ιδιότητα	Τιμή
Μηχανικές Ιδιότητες	
Αντοχή σε θλίψη 28 ημερών	9 MPa
Αντοχή σε κάμψη 28 ημερών	1.5 MPa
Αντοχή σε εφελκυσμό 28 ημερών	1 MPa
Μέτρο ελαστικότητας	3000 MPa
Σκληρότητα	40 shore D / 90 shore A

Πιο συγκεκριμένα η τιμή της αντοχής σε θλίψη φτάνει στα 9 MPa στις 28 ημέρες, με το μέτρο ελαστικότητας E, να είναι ίσο με 3000 MPa. Η αντοχή σε εφελκυσμό στις 28 ημέρες φτάνει στο 1 MPa, ενώ η αντοχή σε κάμψη φτάνει στο 1.5 MPa στο ίδιο χρονικό σημείο. Η σκληρότητα του γεωπολυμερούς μετρήθηκε ίση με το 90 shore A το οποίο το κατατάσσει ως σκληρό υλικό. Οι μηχανικές ιδιότητες του

Κ-γεωπολυμερούς υστερούν σε σχέση με γεωπολυμερή από μετακαολίνη που έχουν αναπτυχθεί στη βιβλιογραφία, καθώς αυτό είναι αποτέλεσμα του σχεδιασμού του υλικού. Έχουν αναφερθεί στη βιβλιογραφία γεωπολυμερή από μετακαολίνη με αντοχές άνω των 80 MPa, μικρότερες βέβαια σε σχέση με γεωπολυμερή που έχουν αναπτυχθεί από σκωρία ηλεκτροκαμίνων με αντοχές μέχρι και 120 MPa. Όπως φαίνεται και από τη σύγκριση στον πίνακα 8.6 με τα αντίστοιχα εμπορικά υλικά το Κ-ΜΚ γεωπολυμερές έχει καλύτερες ή εφάμιλλες μηχανικές ιδιότητες σε σχέση με την πλειονότητα των υφιστάμενων υλικών πυροπροστασίας (Pyrocrete 241, Sikacrete 213, FireBarrier 135, Promatect), αλλά κατώτερες μηχανικές ιδιότητες από το Meyco Fireshield 1350.

Πίνακας 8.6: Ιδιότητες εμπορικών υλικών πυροπροστασίας

Υλικό πυροπροστασίας	FireBarrier 135	Meyco fireshield 1350	PST-system
Δυσμενέστερη καμπύλη εφαρμογής	RWS	RWS	RWS
Θερμική αγωγιμότητα ($W \cdot m^{-1} \cdot K^{-1}$) στους 300 Κ	0.185	0.41	0.13
Πυκνότητα (kg/m^3)	1150	1200-1800	800
Μέτρο ελαστικότητας E (MPa)	4050	7900	1840
Αντοχή σε θλίψη / /εφελκυσμό (MPa)	9/0.8	15-18/1.5	0.5/0.5
Πορώδες %	66	52	2
Σκληρότητα	90 shore A	-	90 shore A
pH (αλκαλι κότητα)	8	<12	13
Υδαταπορροφητικότητα %	49	18	-

-Μη διαθέσιμη τιμή

8.4.2. Θερμικές ιδιότητες

Ο συντελεστής θερμικής αγωγιμότητας μετρήθηκε ίσως με 0.21 W/m.K . Η τιμή αυτή της θερμικής αγωγιμότητας είναι σημαντικά χαμηλότερη από τα κοινώς χρησιμοποιούμενα δομικά υλικά. Επίσης η τιμή αυτή είναι χαμηλότερη από εκείνη του Meyco Fireshield 1350. Αντίθετα έχει αρκετά υψηλότερη τιμή θερμικής αγωγιμότητας από το PST System και το FireBarrier 135, τα οποία όμως είναι ελαφροβαρή υλικά με πολύ μεγάλο πορώδες και υδαταπορροφητικότητα και μειωμένες μηχανικές ιδιότητες. . Η ιδιότητα της θερμικής αγωγιμότητας είναι πολύ

σημαντική για την συμπεριφορά των υλικών πυροπροστασίας, διότι καθορίζει την ικανότητα των υλικών να δρουν ως εμπόδια στη ροή της θερμότητας.

8.4.3. Φυσικές ιδιότητες

Η πυκνότητα του Κ-ΜΚ γεωπολυμερούς σταθεροποιείται μετά από τις 28 ημέρες ωρίμανσης στα 1700 kg/m^3 . Λόγω της χαμηλής τιμής του πορώδους του (29%) σε σχέση με τα εμπορικά υλικά πυροπροστασίας και της υδαταπορροφητικότητάς του η οποία μετρήθηκε ίση με 8.7% το Κ-ΜΚ γεωπολυμερές πλεονεκτεί έναντι των εμπορικών υλικών. Αυτό αποτελεί ένα πλεονέκτημα για το υλικό καθώς η τιμή της θερμικής αγωγιμότητας του, λόγω του μικρότερου πορώδους του, θα παραμείνει σχεδόν σταθερή με το χρόνο ενώ αυτή των ανταγωνιστικών υλικών πυροπροστασίας, που είναι εφάμιλλη εν ξηρώ, θα αυξηθεί σημαντικά με το χρόνο λόγω του πολύ μεγαλύτερου πορώδους και της υδαταπορροφητικότητάς τους. Τέλος το Κ-ΜΚ γεωπολυμερές έχει συγκρίσιμη αλκαλικότητα ($\text{pH} = 12$ σε αιώρημα ύδατος) με τα άλλα υλικά πυροπροστασίας.

8.4.4. Σύνοψη αποτελεσμάτων

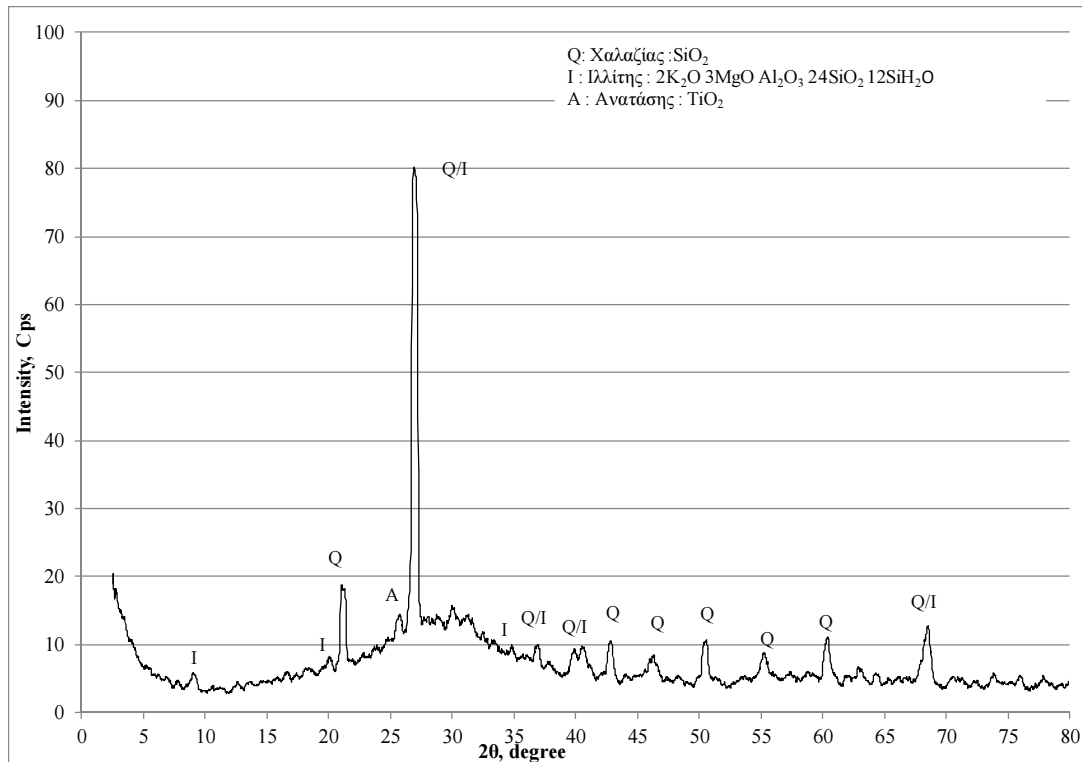
Οι ιδιότητες που μετρήθηκαν στις 28 ημέρες συνοψίζονται στον πίνακα 8.7.

Πίνακας 8.7: Αποτελέσματα δοκιμών

Ιδιότητα	Τιμή
Μηχανικές Ιδιότητες	
Αντοχή σε θλίψη 28 ημερών	9 MPa
Αντοχή σε κάμψη 28 ημερών	1.5 MPa
Αντοχή σε εφελκυσμό 28 ημερών	1 MPa
Μέτρο ελαστικότητας 28 ημερών	3000 MPa
Σκληρότητα	40 shore D / 90 shore A
Φυσικές Ιδιότητες	
Πυκνότητα	1700 kg/m^3
Υδαταπορροφητικότητα	8.7 %
Πορώδες	29 %
pH (αλκαλικότητα)	12
Θερμικές Ιδιότητες	
Συντελεστής θερμικής αγωγιμότητας	0.21 W/m·K

8.4.5. Ορυκτολογικός χαρακτηρισμός K-MK γεωπολυμερούς

Στο σχήμα της εικόνας 8.2 δίνεται ο ορυκτολογικός χαρακτηρισμός του γεωπολυμερούς υλικού που πραγματοποιήθηκε με τη μέθοδο της περίθλασης ακτίνων Χ. Όπως φαίνεται το γεωπολυμερές αποτελείται από άμορφες και κρυσταλλικές φάσεις. Η άμορφη φάση είναι κυρίως αργιλοπυριτικής σύστασης λόγω του έντονα κοίλου τμήματος του διαγράμματος που εμφανίζεται στην περιοχή 2θ από 20° έως 35°. Η κρυσταλλική φάση αποτελείται σχεδόν αποκλειστικά από χαλαζία και οφείλεται κυρίως στην προσθήκη SiO₂ κατά τη σύνθεση του υλικού και δευτερευόντως στον αδιάλυτο μετακαολίνη. Στον αδιάλυτο μετακαολίνη οφείλονται επίσης και οι μικρές κορυφές του διαγράμματος που αποδίδονται στον Ιλλίτη και στον ανατάση.



Εικόνα 8.2: Ορυκτολογικός χαρακτηρισμός K-MK γεωπολυμερούς

8.5. Έλεγχος παθητικής πυροπροστασίας

Για την πραγματοποίηση της δοκιμής παθητικής πυροπροστασίας προσομοιώθηκε η καμπύλη RWS που αποτελεί το δυσμενέστερο θερμοκρασιακά σενάριο πυρκαγιάς που μπορεί να συμβεί σε σήραγγα. Στον πίνακα 8.8 δίνεται το φύλλο έκθεσης της δοκιμής.

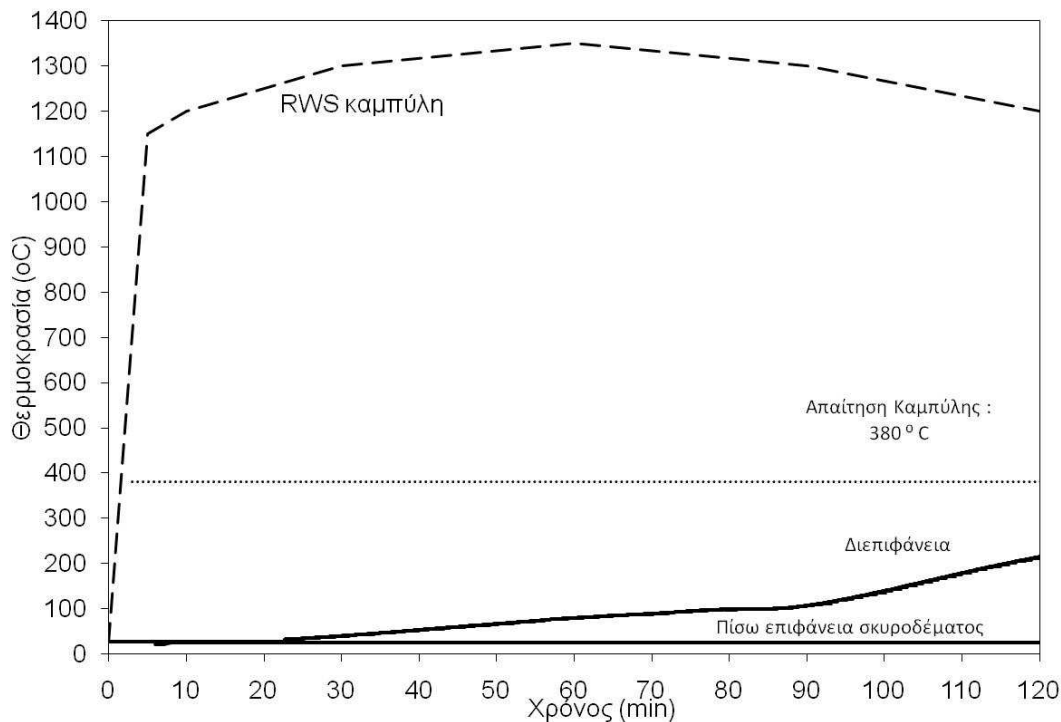
Πίνακας 8.8: Έκθεση Δοκιμής

Στοιχεία εγκατάστασης δοκιμής	
Όνομα ινστιτούτου ελέγχου	Εργαστήριο Τεχνολογίας Διάνοιξης Σηράγγων Ε.Μ.Π
Αριθμός δοκιμής	4
Όνομα τεχνικού που πραγματοποίησε τη δοκιμή	Σακκάς Κωνσταντίνος – Μιλτιάδης
Μέγεθος Δείγματος	15 x 15 x 20 cm
Σχεδιασμός του σκυροδέματος	
Δομικές πληροφορίες / Σχεδιασμός μίγματος σκυροδέματος	Ποσότητες για 1 m³ σε kg
Τσιμέντο	Τύπος CEM II 42,5 N / 400 kg
Αδρανή	Ασβεστόλιθος με μέσο μέγεθος κόκκου 17 mm / 1003 kg
Άμμος	Θαλάσσης / 821 kg
Πρόσθετο	Glenium Ace 14 * / 6.44 kg
Λόγος w/c	0.458
Μέγεθος Δείγματος	15 x 15 x 10 cm
Αντοχή σε θλίψη (28 ημερών μ.ο 3 δοκίμια)	59 MPa (ASTM C-39)
Σύστημα πυροπροστασίας	
Υλικό	K-MK υλικό πυροπροστασίας
Ενσωματωμένο θερμοστοιχείο	1 τύπου "Κ" στη διεπιφάνεια σκυροδέματος – συστήματος πυροπροστασίας
Φούρνος	
Μέγεθος εκτιθέμενου δείγματος	15 x 15 cm
Τύπος και θέση θερμοστοιχείου	Τύπος "S" στην μέση του δοκίμου και σε απόσταση 1 cm

8.5.1. Εξέλιξη της θερμοκρασίας

Στο διάγραμμα της εικόνας 8.3 φαίνεται α) η θερμοκρασία στη διεπιφάνεια του σκυροδέματος με το K-MK γεωπολυμερές, β) η θερμοκρασία στην πίσω μη εκτιθέμενη επιφάνεια του δοκίμιου, γ) η θερμοκρασία του φούρνου κατά τη διάρκεια της δοκιμής και δ) η απαίτηση της καμπύλης RWS. Για τα πρώτα 25 λεπτά της δοκιμής η θερμοκρασία στη διεπιφάνεια των υλικών παρέμεινε πολύ χαμηλή στους 30°C, ενώ παράλληλα η θερμοκρασία στην εκτιθέμενη επιφάνεια είχε ήδη φτάσει

στους 1280°C. Το υλικό μέχρι εκείνο το σημείο είχε δημιουργήσει βάρθρωση της τάξης των 25 °C/mm.



Εικόνα 8.3: Αποτελέσματα πρότυπης δοκιμής παθητικής πυροπροστασίας

Στη συνέχεια η θερμοκρασία αυξάνεται με αργό ρυθμό και σε διάστημα 55 λεπτών (84 min δοκιμής) φτάνει στη θερμοκρασία των 100°C. Στο διάστημα αυτό η θερμοκρασία στην εκτιθέμενη επιφάνεια είχε φθάσει τους 1350°C και πλέον έχει αρχίσει να μειώνεται. Στο χρονικό σημείο όπου η θερμοκρασία έφθασε στους 1350°C στο φούρνο η θερμοκρασία στη διεπιφάνεια του γεωπολυμερούς με το σκυρόδεμα ήταν μόλις 80 °C και η θερμοκρασιακή βάρθρωση αυξήθηκε σε 25.4 °C/mm. Η μεγάλη θερμοκρασιακή βάρθρωση που δημιουργεί το υλικό οφείλεται στην χαμηλή τιμή της θερμικής αγωγιμότητας που μετρήθηκε ίση με 0.21 W/m.K. Η θερμοκρασία της διεπιφάνειας παραμένει περί τους 100°C για τα επόμενα 6 λεπτά και για χρονική διάρκεια πυρκαγιάς ίση με 87 λεπτά. Η ισορροπία στους 100°C για 6 λεπτά συμβαίνει καθώς το μεγαλύτερο μέρος του φυσικά προσροφούμενου νερού στο υλικό απομακρύνεται. Η απομάκρυνση του νερού είναι μία ενδόθερμη διαδικασία η οποία καταναλώνει μεγάλη ποσότητα της εισερχόμενης θερμότητας λόγω της μεγάλης λανθάνουσας θερμότητας εξάτμισης του νερού. Για το λόγο αυτό, η θερμοκρασία στη διεπιφάνεια παραμένει στους 100°C και ο ρυθμός αύξησης της θερμοκρασίας είναι

σημαντικά χαμηλότερος σε σχέση με την υπόλοιπη διάρκεια της δοκιμής. Από το σημείο αυτό και ύστερα η θερμοκρασία στη διεπιφάνεια του σκυροδέματος/γεωπολυμερούς αυξάνεται, ενώ παράλληλα η θερμοκρασία του φούρνου μειώνεται στους 1200°C. Στο τέλος της δοκιμής η θερμοκρασία στη διεπιφάνεια έχει φθάσει τους 216°C και η θερμοκρασιακή βάρθρωση ήταν της τάξης των 19.7°C/mm, που αντιπροσωπεύει τη χαμηλότερη τιμή καθ' όλη τη διάρκεια της δοκιμής. Τέλος, η θερμοκρασία στην πίσω επιφάνεια της πλάκας σκυροδέματος δεν υπερβαίνει τους 70°C σε όλη τη διάρκεια της δοκιμής, το οποίο σημαίνει ότι σε ολόκληρη την πλάκα σκυροδέματος, η θερμοκρασία κυμαινόταν μεταξύ 70°C και 216°C, θερμοκρασίες οι οποίες δεν προκαλούν καταστροφή στο σκυρόδεμα και στον οπλισμό του.

8.5.2. Παρατηρήσεις και αντοχή σε θλίψη του σκυροδέματος μετά τη δοκιμή

Μετά τη δοκιμή το δοκίμιο παρέμεινε στο φούρνο για χρονικό διάστημα 24 h με σκοπό να ψυχθεί και έτσι να είναι εφικτή η λεπτομερής παρατήρηση που πραγματοποιείται μετά τη δοκιμή. Παράλληλα μέσα στο διάστημα των 24 h υπάρχει η πιθανότητα αποφλοίωσης του δοκιμίου μετά την ψύξη (post cooling spalling) καθώς και η πιθανότητα δημιουργίας ρωγμών. Όπως παρατηρείται από τις παρακάτω εικόνες 8.4 και 8.5 όπου φαίνεται το γεωπολυμερές πριν και μετά την πραγματοποίηση της δοκιμής, στην εκτιθέμενη επιφάνεια υπάρχει έντονη ρωγμάτωση αλλά και επιφανειακή αποφλοίωση του συστήματος πυροπροστασίας η οποία όμως δεν προχωράει στο βάθος του συστήματος πυροπροστασίας, αλλά παραμένει επιφανειακή. Η ρωγμάτωση είναι πιο έντονη στις πλαϊνές πλευρές του δοκιμίου, με μέγιστο πλάτος ρωγμής 2 mm, και χωρίς να εισχωρεί στο βάθος του δοκιμίου αλλά παραμένει επιφανειακή καθιστώντας το υλικό κατάλληλο υλικό πυροπροστασίας αφού ανταποκρίνεται τόσο στις θερμοκρασιακές απαιτήσεις της καμπύλης RWS όσο και στις μορφολογικές απαιτήσεις του δοκιμίου μετά την πραγματοποίηση της δοκιμής σύμφωνα με το πρότυπο ISO-834. Η ρωγμάτωση μπορεί οφείλεται, μεταξύ άλλων, σε τρεις βασικούς λόγους: α) στις χαμηλές τιμές των μηχανικών ιδιοτήτων, β) στη (σχετικά) χαμηλή τιμή του πορώδους, γ) στη φύση του μετακαολίνης, ο οποίος απαιτεί περισσότερο νερό (υγρή φάση) για την μορφοποίησή του, και το οποίο απομακρύνεται ραγδαίως στις υψηλές θερμοκρασίες. Το χαμηλό πορώδες έχει ως συνέπεια η απομάκρυνση του νερού κατά τη διαδικασία της θερμικής επεξεργασίας

να διαρρηγνύει έντονα το γεωπολυμερές το οποίο μη έχοντας υψηλή αντοχή ρωγματώνεται και δημιουργεί την εικόνα που φάνηκε μετά τη δοκιμή. Σε αυτό το σημείο αξίζει να σημειωθεί ότι τα περισσότερα εμπορικά υλικά πυροπροστασίας μετά την έκθεση τους σε υψηλή θερμοκρασία αποφλοιώνονται σε ένα πάχος 1-3 cm, το οποίο απομακρύνεται και επανατοποθετείται.



Εικόνα 8.4: Δοκίμιο πριν τη δοκιμή παθητικής πυροπροστασίας



Εικόνα 8.5: Δοκίμιο μετά τη δοκιμή παθητικής πυροπροστασίας

Μετά την απομάκρυνση του υλικού πυροπροστασίας παρατηρήθηκε ενδελεχώς το δοκίμιο σκυροδέματος για τυχόν αποφλοιώσεις ή αστοχίες. Όπως φαίνεται και στην εικόνα 8.6 δεν υπάρχει κανένα σημάδι αστοχίας και αποφλοιώσης ή ρωγμάτωσης στο σκυρόδεμα που έχει διατηρηθεί στην αρχική του μορφή. Αυτό

αποδείχθηκε και από την πλήρη απουσία σημάτων ακουστικής εκπομπής κατά τη διάρκεια της δοκιμής. Το ίδιο συνέβη και με τα αγκύρια τα οποία όπως φαίνεται και από την εικόνα δεν εμφάνισαν κανένα σημάδι μαλάκυνσης. Η παρακάτω εικόνα είναι λογική συνεκτιμώντας ότι η θερμοκρασία εντός του σκυροδέματος κυμάνθηκε μεταξύ 70 - 216°C.

Η αντοχή του σκυροδέματος σε θλίψη εκτιμήθηκε μετά τη δοκιμή με τη χρήση του κρουσιμέτρου, και δίνεται στον πίνακα 8.9. Όπως φαίνεται η αντοχή σε θλίψη αυξήθηκε κατά 1 MPa, ήτοι περίπου 1.7%. Αυτή η αύξηση της αντοχής θεωρείται ότι βρίσκεται εντός των ορίων του σφάλματος των συσκευών μέτρησης, καθώς οι κρουσιμετρήσεις αποτελούν μία έμμεση, μη καταστροφική μέθοδο για τον προσδιορισμό της ποιότητας και της αντοχής του σκυροδέματος. Έτσι συμπεραίνεται ότι το σκυρόδεμα έχει προστατευθεί επιτυχώς από τη φωτιά από την επιφανειακή επικάλυψη του πυράντοχου γεωπολυμερούς υλικού.



Εικόνα 8.6: Δοκίμιο σκυροδέματος μετά τη δοκιμή παθητικής πυροπροστασίας

Η διαφορά του βάρους του δοκιμίου πριν και μετά τη δοκιμή ήταν της τάξης του 9 % ($m_{\text{πριν}} = 6705 \text{ gr}$, $m_{\text{μετα}} = 6090 \text{ gr}$) η οποία οφείλεται στην απομάκρυνση νερού κυρίως από το γεωπολυμερές και σε πολύ μικρότερη κλίμακα από το σκυρόδεμα.

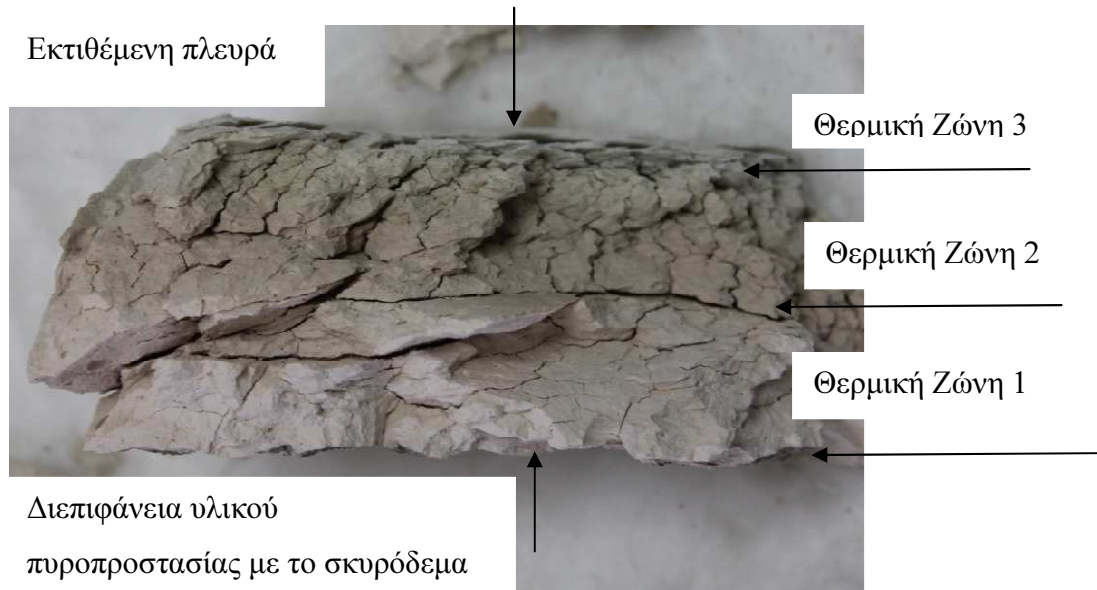
Πίνακας 8.9: Αντοχή σκυροδέματος πριν και μετά τη δοκιμή

	Πριν την παραγματοποίηση της θερμικής δοκιμής	Μετά την παραγματοποίηση της θερμικής δοκιμής	Διαφορά
Αντοχή σε θλίψη	59 MPa	60 MPa	+ 1 MPa + 1.7 %

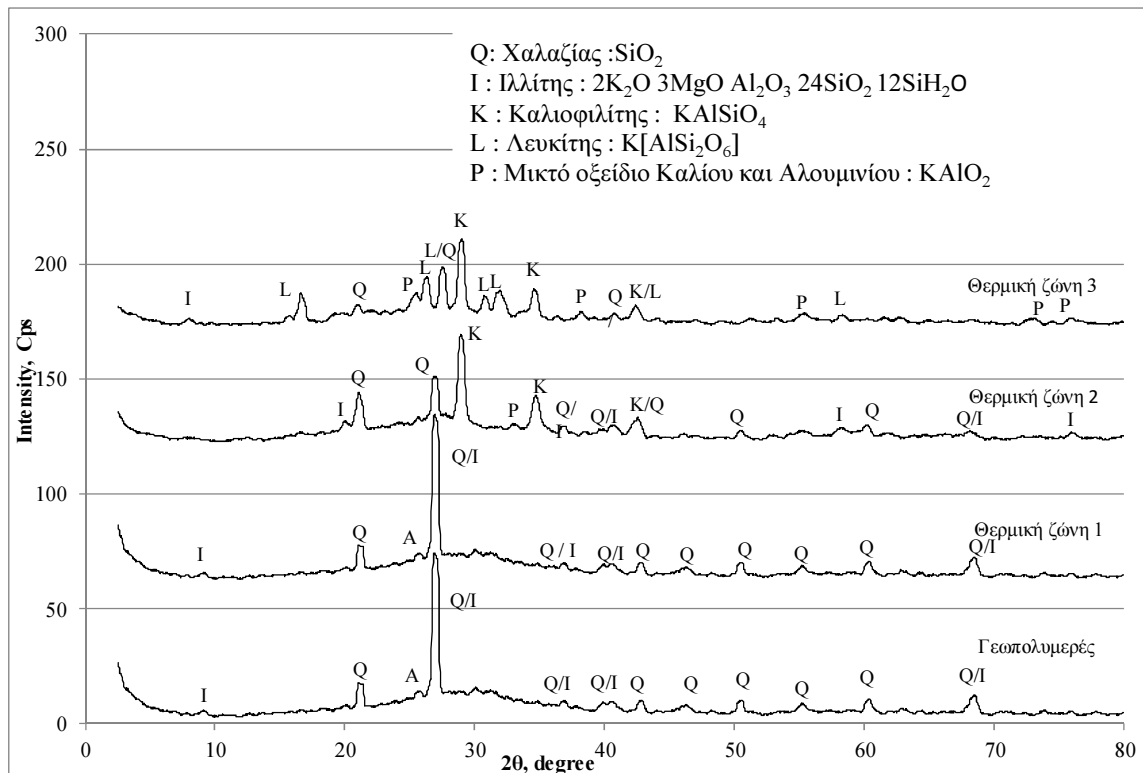
8.5.3. Ορυκτολογικός χαρακτηρισμός Κ-ΜΚ γεωπολυμερούς μετά τη δοκιμή

Όπως φαίνεται και από την εικόνα 8.7 το Κ-ΜΚ γεωπολυμερές χωρίζεται σε τρεις διαφορετικές ζώνες μετά τη δοκιμή , με διαφορετικά χρώματα, ξεκινώντας από το λευκό στην πρώτη θερμική ζώνη φθάνοντας μέχρι το γκρι στην τρίτη θερμική ζώνη το οποίο βέβαια δεν είναι τόσο ευδιάκριτο από τη φωτογραφία. Προφανώς αυτή η διαφορά στο χρώμα οφείλεται σε διαφορετικές ορυκτολογικές φάσεις του υλικού που εμφανίζονται σε διαφορετικές θερμοκρασίες. Αυτό είναι ένα ακόμη δείγμα της πολύ καλής θερμικής αντίστασης που προκαλεί το συγκεκριμένο υλικό δημιουργώντας μεγάλη βάρθρωση θερμοκρασίας στο εσωτερικό του.

Πιο αναλυτικά το γεωπολυμερές πριν τη δοκιμή αλλά και η πίσω επιφάνεια του γεωπολυμερούς (θερμική ζώνη 1) μετά την πραγματοποίηση της δοκιμής έχουν την ίδια ορυκτολογική σύσταση. Περιέχει μία άμορφη φάση αργιλοπυριτικής σύστασης και μια κρυσταλλική φάση που αποτελείται σχεδόν αποκλειστικά από το χαλαζία. Στη μέση του γεωπολυμερούς (θερμική ζώνη 2) όπου το χρώμα έχει αρχίσει και γίνεται καφέ έχει σχεδόν εξαφανιστεί η άμορφη φάση, ενώ η κρυσταλλική αποτελείται κυρίως από καλιοφυλλίτη και εναπομείνασα ποσότητα μη αντιδράσαντος χαλαζία. Στο εκτεθειμένο μέρος του Κ-ΜΚ γεωπολυμερούς (θερμική ζώνη 3) έχει εξαφανιστεί πλήρως η άμορφη φάση και έχει ανακρυσταλλωθεί πλήρως σε λευκίτη και καλιοφιλίτη που αποτελούν δύο αργιλοπυριτικές ενώσεις του καλίου με πολύ υψηλό σημείο τήξης. Ο χαλαζίας έχει εξαφανιστεί πλήρως και έχει ανακρυσταλλωθεί πλήρως στις δύο ανωτέρω φάσεις. Οι κρυσταλλικές αυτές φάσεις που εμφανίστηκαν έχουν υψηλό σημείο τήξης όπως αναφέρθηκε και παραπάνω και για το λόγο αυτό, το Κ-ΜΚ υλικό πυροπροστασίας δεν εμφάνισε σημάδια μαλάκυνσης κατά τη δοκιμή.



Εικόνα 8.7: Εσωτερικό Κ-ΜΚ γεωπολυμερούς μετά τη δοκιμή



Εικόνα 8.8: Ορυκτολογικός χαρακτηρισμός Κ-ΜΚ γεωπολυμερούς μετά τη δοκιμή

8.6. Σύνοψη

Σε αυτό το κεφάλαιο αναπτύχθηκε το Κ-ΜΚ γεωπολυμερές στο οποίο χρησιμοποιείται ο μετακαολίνης ως πρώτη ύλη. Όπως φάνηκε από τα αποτελέσματα

το υλικό το οποίο αναπτύχθηκε εμφανίζει ικανοποιητικές μηχανικές ιδιότητες και επιτυγχάνει την επιθυμητή βάρθρωση κατά τον έλεγχο της παθητικής πυροπροστασίας ενώ παράλληλα ανταποκρίνεται στις μορφολογικές απαιτήσεις του υλικού μετά την πραγματοποίηση της δοκιμής.

Κεφάλαιο 9^ο

9. Οικονομική ανάλυση των υλικών

9.1. Γενικά

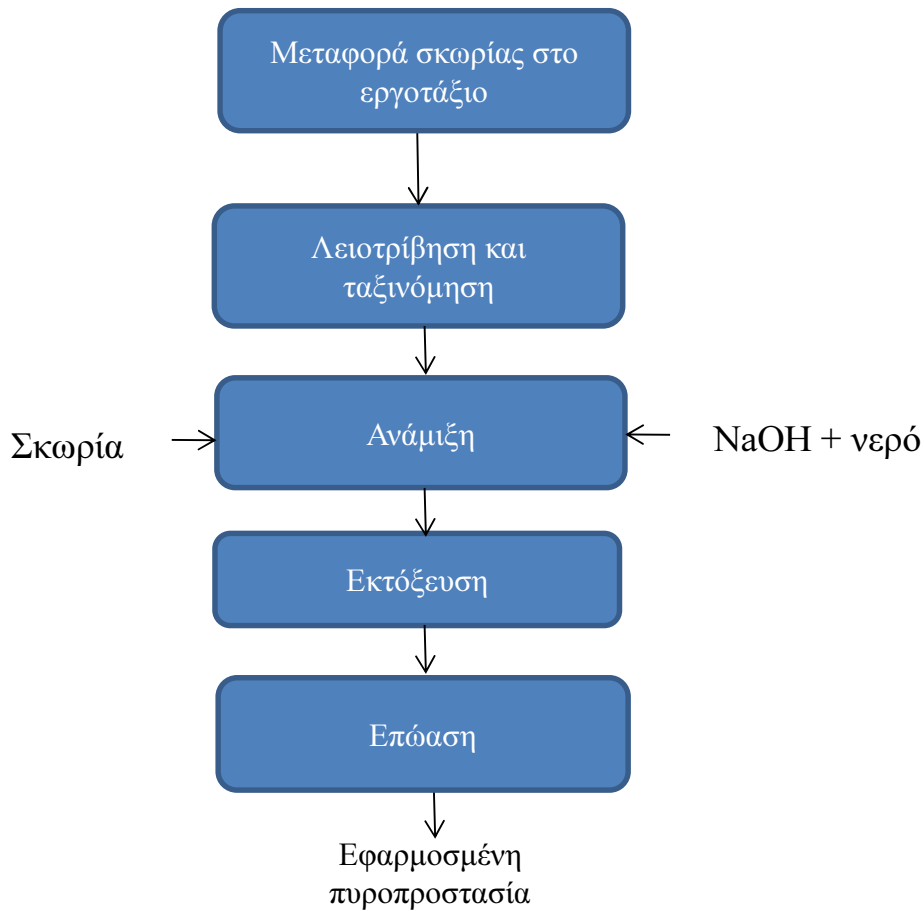
Για τον υπολογισμό του κόστους των υλικών χρησιμοποιήθηκε το κόστος των πρώτων υλών, το κόστος ενέργειας για τη μορφοποίηση και επώαση του υλικού και το κόστος εφαρμογής. Το κόστος εφαρμογής του υλικού έχει βασιστεί στα κοστολογικά δεδομένα για το εκτοξευόμενο σκυρόδεμα και για τα προκατασκευασμένα τμήματα σήραγγας. Επίσης οι οικονομικές αναλύσεις έγιναν με βάση τις σημερινές τιμές των υλικών και αντιδραστηρίων. Τα κόστη των υλικών αναλύονται παρακάτω για την κάθε περίπτωση υλικού ξεχωριστά.

9.2. Κόστος Na-γεωπολυμερούς

Η οικονομική ανάλυση του Na-γεωπολυμερούς έγινε με βάση το τυπικό διάγραμμα ροής της παραγωγής και εφαρμογής των Na-γεωπολυμερών από σκωρία που παρουσιάζεται στην εικόνα 9.1. Λαμβάνοντας υπόψη ότι ο γεωπολυμερής πολτός που παράγεται έχει α) καλή ρεολογική συμπεριφορά και β) ταχύτατο χρόνο στερεοποίησης, συμπεραίνεται ότι μπορεί να τοποθετηθεί με εκτόξευση, όπως το εκτοξευόμενο σκυρόδεμα, σε μία κατασκευή. Έτσι η ανάλυση κόστους στηρίχθηκε σε κοστολογικά δεδομένα του εκτοξευόμενου σκυροδέματος για την επίστρωση 1m² σήραγγας πάχους 50mm με το Na-γεωπολυμερές υποθέτοντας ότι τα δύο υλικά (εκτοξευόμενο σκυρόδεμα και εκτοξευόμενο Na-Γεωπολυμερές) θα συμπεριφερθούν με πανομοιότυπο τρόπο και θα απαιτούν τον ίδιο μηχανολογικό εξοπλισμό.

Στην προκειμένη περίπτωση υπολογίστηκε το κόστος της τελικής εφαρμοσμένης πυροπροστασίας λαμβάνοντας υπόψη ότι το εργοτάξιο της σήραγγας θα είναι εξοπλισμένο με τον κατάλληλο μηχανολογικό εξοπλισμό έτσι ώστε η πρώτη ύλη (σκωρία) να λειοτριβείται και να ταξινομείται επί τόπου στο σημείο του έργου. Με αυτό τον τρόπο μεταφέρεται από το μεταλλουργικό εργοστάσιο παραγωγής η πρώτη ύλη απευθείας στο εργοτάξιο χωρίς να πραγματοποιηθεί καμία προεπεξεργασία στο μεταλλουργικό εργοστάσιο. Για τον υπολογισμό του κόστους λαμβάνεται υπόψη το κόστος των αποσβέσεων του μηχανολογικού εξοπλισμού που θα είναι εγκατεστημένος στο εργοτάξιο και θα χρησιμοποιείται για τη σύνθεση και εφαρμογή του υλικού πυροπροστασίας στην κατασκευή καθώς επίσης και τα κόστη

ενέργειας, εργατικών και υλικών. Τα αναλυτικά κόστη παρουσιάζονται στον πίνακα 9.1.



Εικόνα 9.1: Διάγραμμα ροής, παραγωγής και εφαρμογής Na – γεωπολυμερούς

Το συνολικό κόστος παραγωγής και εφαρμογής 1 m^2 Na-γεωπολυμερούς πάχους 50 mm υπολογίστηκε ίσο με 39.08 €, ενώ για την κάλυψη ενός τρέχοντος μέτρου σήραγγας περιμέτρου 30 m απαιτούνται 1172.4 €. Σε αυτό το σημείο αξίζει να σημειωθεί ότι η αντίστοιχη τιμή για την εφαρμογή με εκτόξευση σκυροδέματος υψηλής αντοχής σε 1 m^2 επιφάνειας με πάχος 50 mm είναι 87.75 €. Επιπλέον από το παρακάτω γράφημα (εικόνα 9.2) φαίνεται ότι το μεγαλύτερο ποσοστό του κόστους της τελικής εφαρμοσμένης πυροπροστασίας από Na-γεωπολυμερές αντιστοιχεί στη φάση της εφαρμογής, ενώ τα κόστη προεπεξεργασίας των υλικών αποτελούν ένα πολύ μικρό ποσοστό του συνολικού κόστους.

Πίνακας 9.1: Ανάλυση κόστους ανά m² εφαρμοσμένης πυροπροστασίας από Na-Γεωπολυμερές υλικό πάχους 50mm

ΚΟΣΤΟΣ ΥΛΙΚΩΝ			
	Ποσότητα	Τιμή Μονάδος	Συνολική Τιμή
Σκωρία (Μεταφορά+Πώληση)	68.75 kg	0.015 €/kg ^α	1.03 €
NaOH	4.81 kg	0.5 €/kg ⁱ	2.4 €
Νερό	0.02 m ³	0.96 €/m ³ ⁱⁱ	0.02 €
Μερικό Σύνολο Κόστους υλικών (1)			3.45 €
ΚΟΣΤΟΣ ΠΡΟΕΠΕΞΕΡΓΑΣΙΑΣ ΥΛΙΚΩΝ			
Απόσβεση μηχανολογικού εξοπλισμού λειοτριβήσεως και ταξινόμησης	0.42 min ^β	400 €/24 h ^γ	0.12 €
Κόστος λειοτριβήσεως (ενέργεια)	68.75 kg	14.5 kwh/t 0.075 € / kWh	0.07€
Κόστος ταξινόμησης (ενέργεια)	68.75 kg	4.5 kwh/t 0.075 € / kWh	0.02€
Εργασία	0.4 min ^δ	15.95 €/h ^ε	0.1 €
Μερικό Σύνολο Κόστους επεξεργασίας υλικών (2)			0.31 €
ΚΟΣΤΟΣ ΕΦΑΡΜΟΓΗΣ			
ΕΞΟΠΛΙΣΜΟΣ			
Απόσβεση Αναμικτήρα	0.5 h ^ζ	523 €/24 h ^η	10.89 €
Απόσβεση Εκτοξευτήρα	0.15 h ^θ	160.27 €/24 h ⁱ	1 €
Απόσβεση Αεροσυμπιεστή	0.15 h ^κ	357.87 €/24 h ^λ	2.23 €
Κόστος ενέργειας αναμικτήρα	0.5 h ^ζ	2 kw/h ⁱⁱⁱ 0.075 € / kWh	0.075 €
Κόστος ενέργειας εκτοξευτήρα	0.15 h ^θ	4 kw/h ^{iv} 0.075 € / kWh	0.05 €
Κόστος ενέργειας αεροσυμπιεστή	0.15 h ^κ	6 kw/h ^v 0.075 € / kWh	0.07
ΕΡΓΑΣΙΑ			
Εργάτης	0.65 h ^μ	15.95 €/h ^v	10.37 €
Βοηθός	0.65 h ^ξ	10.95 €/h ^ο	7.11 €
Τεχνίτης	0.15 h ^π	23.48 €/h ^ρ	3.52 €
Μερικό Σύνολο Κόστους εφαρμογής (3)			35.32 €
Σύνολο (1)+(2)+(3)			39.08 €
Κόστος κάλυψης 1 m κυκλικής σήραγγας Π=30m			1172.4 €

^α Η τιμή μονάδος έχει διαμορφωθεί λαμβάνοντας υπόψη α) 5€/t τιμή αγοράς από το εργοστάσιο β) 200€/20t για τη μεταφορά 20 t σκωρίας με φορτηγό αυτοκίνητο σε απόσταση 200 km

ⁱ Σημερινή τιμή kg NaOH

ⁱⁱ Σημερινή τιμή m³ νερού

ⁱⁱⁱ Κατανάλωση ενέργειας αναμικτήρα

^{iv} Κατανάλωση ενέργειας εκτοξευτήρα

^v Κατανάλωση ενέργειας αεροσυμπιεστή

^β Εκτιμήθηκε ότι ο συγκεκριμένος μύλος λειοτριβήσεως έχει δυναμικότητα λειοτριβήσεως 10 t/h.

^γ Ο υπολογισμός της απόσβεσης του μηχανολογικού εξοπλισμού είναι μία συνήθης πρακτική στα εργοτάξια σήραγγων με σκοπό να υπολογίζεται η συνολική απόδοση του έργου. Για τον υπολογισμό αυτό λαμβάνεται υπόψη το κόστος αγοράς του εξοπλισμού ενώ παράλληλα εκτιμάται η πιθανή χρήση που θα κάνει το συγκεκριμένο μηχάνημα σε βάθος χρόνου. Το χρονικό διάστημα

εντός του οποίου υπολογίζεται συνήθως να έχει γίνει απόσβεση είναι τα 5 έτη. Ουσιαστικά η τιμή είναι όμοια με την περίπτωση ανοικίας του συγκεκριμένου εξοπλισμού. Έτσι προκύπτει ένα ημερήσιο κόστος το οποίο προσαρμόζεται ανάλογα με το χρόνο χρήσης του κάθε μηχανήματος.

^δ Εκτιμήθηκε ότι για την διαδικασία της λειοτρίβησης και ταξινόμησης απαιτείται ένας εργάτης για το χειρισμό του μηχανήματος και την παραλαβή της πρώτης ύλης μετά τη λειοτρίβηση-ταξινόμηση

^ε Σημερινή χρέωση ωριαίας αποζημίωσης εργάτη

^ς Χρόνος που απαιτείται για την ανάμιξη του NaOH με το νερό και στη συνέχεια την προσθήκη της σκωρίας

^η Σημερινή ημερήσια χρέωση για αναμικτήρα σκυροδέματος

^θ Χρόνος που απαιτείται για την κάλυψη 1 m² με εκτόξευση

^ι Σημερινή ημερήσια χρέωση για εκτοξευτήρα σκυροδέματος

^κ Χρόνος που απαιτείται για την κάλυψη 1 m² με εκτόξευση

^λ Σημερινή ημερήσια χρέωση αεροσυμπιεστή

^μ Χρόνος εργασίας εργάτη που απαιτείται για την ανάμιξη και την εκτόξευση

^ν Σημερινή χρέωση ωριαίας αποζημίωσης εργάτη

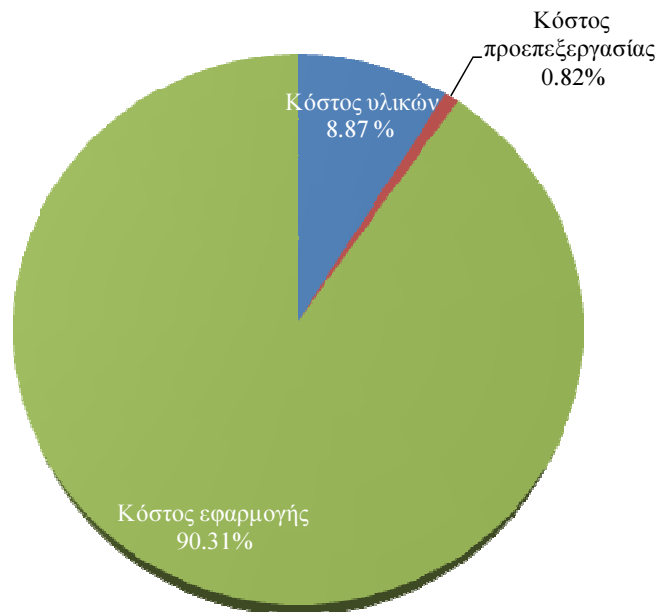
^ξ Χρόνος εργασίας βοηθού για την ανάμιξη και την εκτόξευση

^ο Σημερινή χρέωση ωριαίας αποζημίωσης βοηθού

^π Χρόνος εργασίας τεχνίτη που απαιτείται για την κάλυψη 1 m² με εκτόξευση

^ρ Σημερινή χρέωση ωριαίας αποζημίωσης τεχνίτη

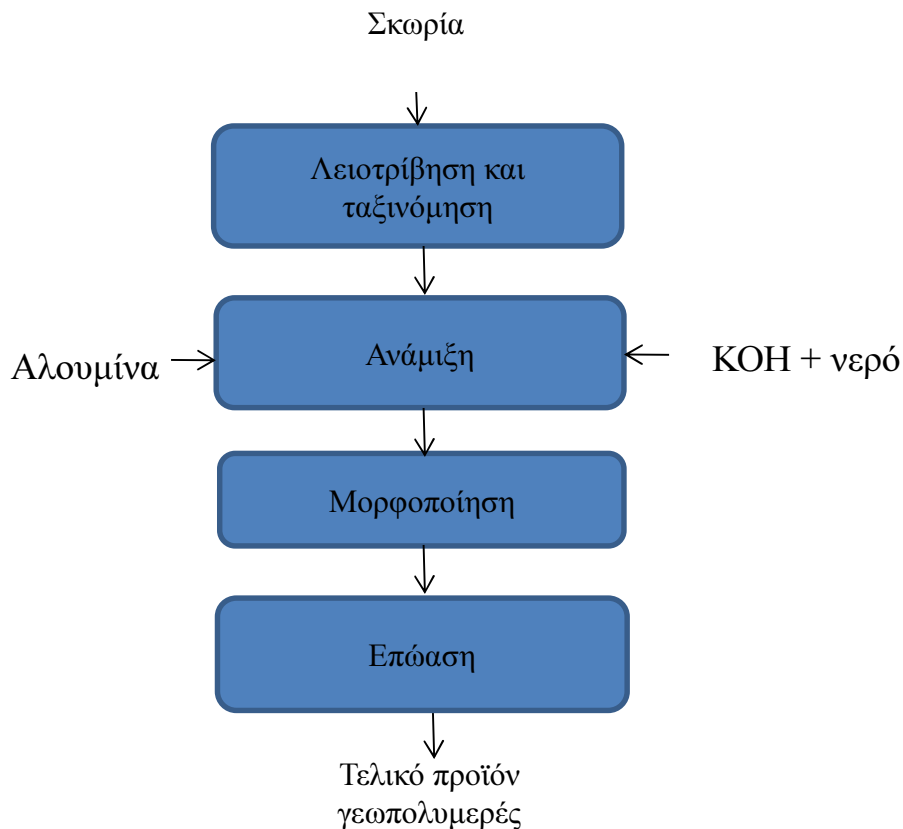
Κατανομή κόστους εφαρμογής και παραγωγής



Εικόνα 9.2: Κατανομή κόστους Na - γεωπολυμερούς

9.3. Κόστος Κ-γεωπολυμερούς

Η παρούσα οικονομική ανάλυση έγινε με βάση το τυπικό διάγραμμα ροής της παραγωγής των Κ-γεωπολυμερών από σκωρία που παρουσιάζεται στην εικόνα 9.3.



Εικόνα 9.3: Τυπικό διάγραμμα ροής παραγωγής Κ-γεωπολυμερούς

Το κόστος των πρώτων υλών που απαιτούνται για την παραγωγή Κ-γεωπολυμερών από σκωρία και το κόστος της ενέργειας ανά στάδιο παραγωγής παρουσιάζονται αναλυτικά στον πίνακα 9.2 . Όλα τα υπολογιζόμενα κόστη έχουν αναχθεί σε ένα τόνο σκωρίας.

Όπως προκύπτει από τον παραπάνω πίνακα για την αξιοποίηση ενός t σκωρίας με τη συγκεκριμένη σύνθεση απαιτούνται 358.02 €. Το κόστος πρώτων υλών και ενέργειας είναι σαφώς μεγαλύτερο από το αντίστοιχο του Na-γεωπολυμερούς (52.61 €/t) , καθώς α) προστέθηκε η αλουμίνα, β) έγινε αλλαγή από το σύστημα του NaOH σε ΚΟΗ το οποίο είναι πιο ακριβό αντιδραστήριο, και γ) η επώαση πραγματοποιείται σε θερμοκρασία 70 °C και σε 48 h.

Από την πειραματική διαδικασία διαπιστώθηκε ότι το Κ-γεωπολυμερές δεν έχει τη δυνατότητα να εφαρμοστεί με τη μορφή της εκτόξευσης όπως συνέβη στην περίπτωση του Na-γεωπολυμερούς καθώς η επώαση πραγματοποιείται σε θερμοκρασία 70 °C και ο χρόνος στερεοποίησης είναι σημαντικά μεγαλύτερος. Έτσι πραγματοποιήθηκε μία διερεύνηση για την εφαρμογή του Κ-γεωπολυμερούς σε

μορφή προκατασκευασμένων τμημάτων σήραγγας. Ο υπολογισμός βασίστηκε σε κοστολογικά δεδομένα από την παραγωγή των προκατασκευασμένων τμημάτων σήραγγας από οπλισμένο σκυρόδεμα. Η εφαρμογή της πυροπροστασίας θα πραγματοποιείται επί τόπου στο εργοστάσιο παραγωγής των προκατασκευασμένων τμημάτων σήραγγας, τα οποία θα μεταφέρονται στο εργοτάξιο της σήραγγας έτοιμα πλέον με ενσωματωμένη την πυροπροστασία. Επίσης έχει γίνει η παραδοχή ότι το Κ-γεωπολυμερές θα κοχλιώνεται πάνω στο προκατασκευασμένο τμήμα σκυροδέματος με τη βοήθεια αναμονών που θα βρίσκονται στο προκατασκευασμένο τμήμα σκυροδέματος. Στον πίνακα που ακολουθεί δίνεται η ανάλυση του κόστους ανά τρέχον μέτρο τυπικής σήραγγας κυκλικής διατομής και περιμέτρου 30 m .

Πίνακας 9.2: Κόστος πρώτων υλών και ενέργειας για τη σύνθεση του Κ-γεωπολυμερούς

Συστατικό	Τιμή μονάδας	Κατανάλωση ανά t σκωρίας	Κόστος (€/t σκωρίας)
Σκωρία (Πώληση + Μεταφορά)	15 € / t ⁱ	1 t	15 €
Αλουμίνα (Al₂O₃)	250 € / t ⁱⁱ	592 kg	148 €
KOH	1 €/kg ⁱⁱⁱ	191 kg	191 €
Νερό (H₂O)	0.96 €/m ³ ^{iv}	0.58 m ³	0.56€
Κόστος λειοτρίβησης	0.075 € / kWh ^v	14.5 kwh/t slag ^{ix}	1.09 €
Κόστος ταξινόμησης	0.075 € / kWh ^{vi}	4.5 kwh/t slag	0.34 €
Κόστος ανάμιξης	0.075 € / kWh ^{vii}	12.5 kwh/t slag ^x	0.94 €
Κόστος σκλήρυνσης	0.075 € / kWh ^{viii}	14.5 kwh/t slag ^{xi}	1.09 €
Σύνολο			358.02 €

ⁱ Η τιμή μονάδος έχει διαμορφωθεί λαμβάνοντας υπόψη α) 5€/t τιμή αγοράς από το εργοστάσιο β) 200€/20t για τη μεταφορά 20 t σκωρίας με φορτηγό αυτοκίνητο σε απόσταση 200 km

ⁱⁱ Σημερινή τιμή καθαρής αλουμίνας

ⁱⁱⁱ Σημερινή τιμή KOH

^{iv} Σημερινή τιμή m³ νερού

^{v,vi,vii,viii} Σημερινή τιμή kwh για βιομηχανική χρήση

^{ix} Υπολογίστηκε από το δείκτη έργου λειοτρίβησης και ταξινόμησης

^x Ενέργεια που απαιτείται για την ανάμιξη της σκωρίας με τα αντιδραστήρια για χρόνο 10 min

^{xi} Ενέργεια που απαιτείται για την επώαση των γεωπολυμερών σε 70 °C για 48 h

Πίνακας 9.3: Κόστος παραγωγής, μεταφοράς και εφαρμογής πυροπροστασίας από Κ-γεωπολυμερές / m σήραγγας

ΚΟΣΤΟΣ ΠΑΡΑΓΩΓΗΣ ΚΑΙ ΜΕΤΑΦΟΡΑΣ ΠΡΟΚΑΤΑΣΚΕΥΑΣΜΕΝΟΥ ΤΜΗΜΑΤΟΣ ΣΗΡΑΓΓΑΣ (/m)			
Είδος κόστους	Τιμή Μονάδος	Ποσότητα	Σύνολο
Σκυροδέμα	80 €/m ^{3 α}	10.5 m ^{3 β}	840 €
Ρευστοποιητής	5 €/m ^{3 γ}	10.5 m ^{3 δ}	52.5 €
Οπλισμός	600 €/t ^ε	50 kg/ m ³ (σκυρ-10.5 m ³) ^ς	315 €
Εργατικά (Χειριστής + 2 εργάτες)	45.38 €/h ^η	8 h ^θ	363.04 €
Κατ.Ενέργειας	15 €/m ^{3 ι}	10.5 m ^{3 κ}	157.5 €
Μερικό Σύνολο (1)			1728.04 €
Κ- γεωπολυμερές	402.77 €/m ^{3 ν}	1.5 m ^{3 ξ}	604.16 €
Εργατικά (Χειριστής + 2 εργάτες για ανάμιξη και τοποθέτηση)	45.38 €/h ^ο	4 h ^π	181.52 €
Μερικό Σύνολο (2)			785.68 €
Μεταφορικά^χ (3)			400 €
Σύνολο (1)+(2)+(3)			2913.72 €
Εφαρμογή^ψ			1000 €
Τελικό Σύνολο			3913.72 €

^α Σημερινή τιμή m³ σκυροδέματος αντοχής 50-70 MPa

^{β,δ,κ} Ποσότητα για την κάλυψη 1 m μίας κυκλικής σήραγγας περιμέτρου 30 m

^γ Σημερινή τιμή ρευστοποιητή

^ε Σημερινή τιμή χάλυβα

^ς Τυπική ποσότητα οπλισμού /m σήραγγας σε προκατασκευασμένα τμήματα σκυροδέματος

^{η,ο} Σημερινή ωριαία χρέωση χειριστή και εργάτη

^θ Χρόνος που απαιτείται για τη σκυροδέτηση και τοποθέτηση οπλισμού σε έναν πλήρη δακτύλιο

^ι Ενέργεια μηχανημάτων (γερανός, σκυροδέτηση, λειτουργικά) που χρησιμοποιούνται για την κατασκευή των προκατασκευασμένων τμημάτων σήραγγας

^ν Από τον πίνακα 9.2. (Για την κατασκευή 1 m³ Κ-γεωπολυμερούς απαιτούνται 1125 kg σκωρίας)

^ξ Ποσότητα για την κάλυψη 1 m μίας τυπικής κυκλικής σήραγγας περιμέτρου 30 m με 5 cm πάχους υλικού.

^π Χρόνος που απαιτείται για την ανάμιξη και εφαρμογή του Κ-γεωπολυμερούς στα έτοιμα προκατασκευασμένα τμήματα σήραγγων

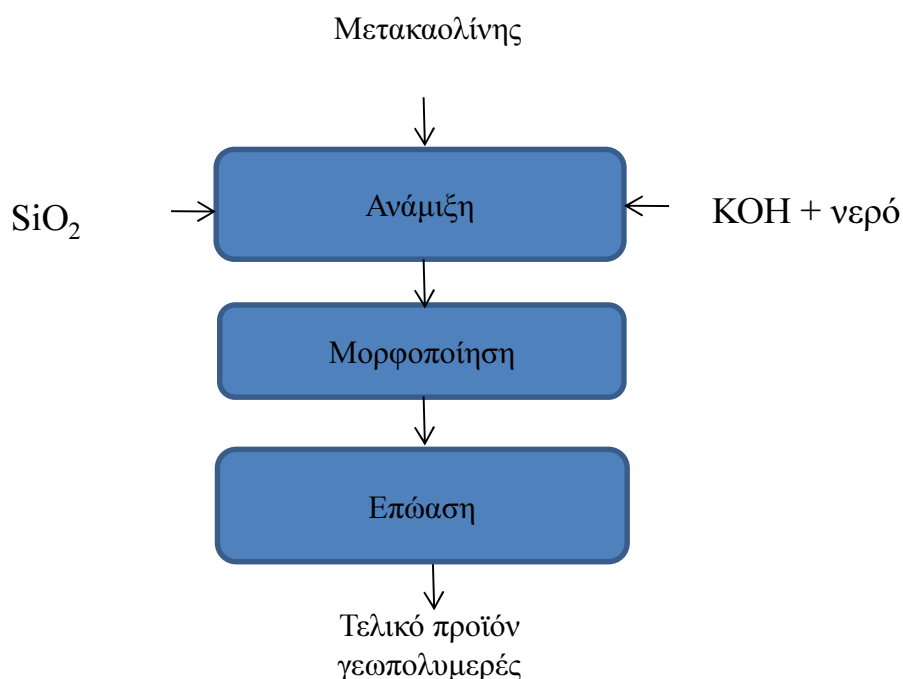
^χ Για την κάλυψη ενός μέτρου σήραγγας απαιτούνται 8 προκατασκευασμένα τμήματα, η νταλίκα μεταφέρει 4 τμήματα με ενσωματωμένη την πυροπροστασία σε κάθε δρομολόγιο. Το κάθε δρομολόγιο για απόσταση μέχρι 200 km κοστίζει περίπου 200 €

^ψ Για την εκσκαφή, εφαρμογή μόνιμης και προσωρινής επένδυσης συμπεριλαμβανομένου του κόστους εργασίας και ενέργειας απαιτούνται 10.000 €/m. Στην προκειμένη περίπτωση έγινε η παραδοχή ότι από το ποσό αυτό το 10 % ανήκει στο κόστος εφαρμογής.

Από την παραπάνω ανάλυση συμπεραίνεται ότι για την κατασκευή ενός μέτρου σήραγγας συμπεριλαμβανομένου της μόνιμης επένδυσης και της πυροπροστασίας απαιτούνται 3913.72 €.

9.4. Κόστος Κ-ΜΚ γεωπολυμερούς

Η παρούσα οικονομική ανάλυση έγινε με βάση το τυπικό διάγραμμα ροής της παραγωγής των γεωπολυμερών από μετακαολίνη που παρουσιάζεται στην εικόνα 9.4. Στο διάγραμμα αυτό δεν λαμβάνονται υπόψη οι βοηθητικές διεργασίες της παραγωγής αλλά και διεργασίες λειοτρίβησης και ταξινόμησης καθώς το υλικό παραλαμβάνεται σε μορφή σκόνης από την εταιρεία «AGS – Mineraux».



Εικόνα 9.4: Τυπικό διάγραμμα ροής παραγωγής Κ-ΜΚ γεωπολυμερούς

Το κόστος των πρώτων υλών που απαιτούνται για την παραγωγή γεωπολυμερών από μετακαολίνη και της ενέργειας ανά στάδιο παραγωγής παρουσιάζονται αναλυτικά στους παρακάτω πίνακες. Όλα τα υπολογιζόμενα κόστη έχουν αναχθεί σε ένα τόνο μετακαολίνη, συνεπώς το τελικό κόστος αφορά στον γεωπολυμερισμό ενός τόνου μετακαολίνη.

Πίνακας 9.4: Κόστος πρώτων υλών και ενέργειας για τη σύνθεση του Κ-ΜΚ-γεωπολυμερούς

Συστατικό	Τιμή μονάδας	Κατανάλωση ανά t μετακαολίνη	Κόστος (€/t μετακαολίνη)
Μετακαολίνης (Αγορά)	300 €/t ⁱ	1 t	300 €
Διοξείδιο του πυριτίου – (SiO ₂)	111 €/t ⁱⁱ	440 kg	48.84 €
ΚΟΗ	1 €/kg ⁱⁱⁱ	446 kg	446 €
Νερό (H ₂ O)	0.96 €/m ³ ^{iv}	0.48 m ³	0.46 €
Κόστος ανάμιξης	0.075 €/ KWh ^v	12.5 kwh/t metakaolin ^{vii}	0.94 €
Κόστος σκλήρυνσης	0.075 €/ KWh ^{vi}	14.5 kwh/t metakaolin ^{viii}	1.09 €
Σύνολο			797.33 €

ⁱ Σημερινή τιμή t μετακαολίνη

ⁱⁱ Σημερινή τιμή στερεού SiO₂

ⁱⁱⁱ Σημερινή τιμή ΚΟΗ

^{iv} Σημερινή τιμή m³ νερού

^{v,vi} Σημερινή τιμή kwh για βιομηχανική χρήση

^{vii} Ενέργεια που απαιτείται για την ανάμιξη της σκωρίας με τα αντιδραστήρια για χρόνο 10 min

^{viii} Ενέργεια που απαιτείται για την επώαση των γεωπολυμερών σε 70 °C για 48 h

Όπως προκύπτει από τον παραπάνω πίνακα για την αξιοποίηση ενός t μετακαολίνη με τη συγκεκριμένη σύνθεση απαιτούνται απαιτείται 797.33 €. Το κόστος είναι σχετικά υψηλό και οφείλεται κατά κύριο λόγο στις υψηλές τιμές του μετακαολίνη και του ΚΟΗ.

Από την πειραματική διαδικασία διαπιστώθηκε ότι το Κ-ΜΚ- γεωπολυμερές δεν έχει τη δυνατότητα να εφαρμοστεί με τη μορφή της εκτόξευσης όπως το Να-γεωπολυμερές καθώς η επώαση πραγματοποιείται σε θερμοκρασία 70 °C και ο χρόνος στερεοποίησης είναι σημαντικά μεγαλύτερος. Έτσι πραγματοποιήθηκε μία διερεύνηση για την εφαρμογή του Κ-ΜΚ γεωπολυμερούς σε μορφή προκατασκευασμένων τμημάτων σήραγγας. Ο υπολογισμός βασίστηκε σε κοστολογικά δεδομένα από την παραγωγή των προκατασκευασμένων τμημάτων σήραγγας. Η εφαρμογή της πυροπροστασίας θα πραγματοποιείται επί τόπου στο εργοστάσιο παραγωγής των προκατασκευασμένων τμημάτων σήραγγας, τα οποία θα μεταφέρονται στο εργοτάξιο της σήραγγας έτοιμα πλέον με ενσωματωμένη την πυροπροστασία. Επίσης έχει γίνει η παραδοχή ότι το Κ-γεωπολυμερές θα κοχλιώνεται πάνω στο προκατασκευασμένο τμήμα σκυροδέματος με τη βοήθεια αναμονών που θα βρίσκονται στο προκατασκευασμένο τμήμα σκυροδέματος. Στον πίνακα που ακολουθεί δίνεται η ανάλυση του κόστους ανά τρέχων μέτρο σήραγγας.

Πίνακας 9.5: Κόστος παραγωγής, μεταφοράς και εφαρμογής πυροπροστασίας από Κ-ΜΚ γεωπολυμερές / m σήραγγας

ΚΟΣΤΟΣ ΠΑΡΑΓΩΓΗΣ ΚΑΙ ΜΕΤΑΦΟΡΑΣ ΠΡΟΚΑΤΑΣΚΕΥΑΣΜΕΝΟΥ ΤΜΗΜΑΤΟΣ ΣΗΡΑΓΓΑΣ (/m)			
Είδος κόστους	Τιμή Μονάδος	Ποσότητα	Σύνολο
Σκυροδέμα	80 €/m ^{3 α}	10.5 m ^{3 β}	840 €
Ρευστοποιητής	5 €/m ^{3 γ}	10.5 m ^{3 δ}	52.5 €
Οπλισμός	600 €/t ^ε	50 kg/ m ³ (σκυρ) ^ζ	315 €
Εργατικά (Χειριστής + 2 εργάτες)	45.38 €/h ^η	8 h ^θ	363.04 €
Κατ.Ενέργειας	15 €/m ^{3 ι}	10.5 m ^{3 κ}	157.5 €
Μερικό Σύνολο (1)			1728.04 €
Κ-ΜΚ γεωπολυμερές	737.53 €/m ^{3 ν}	1.5 m ^{3 ξ}	1106.3 €
Εργατικά (Χειριστής + 2 εργάτες για ανάμιξη και τοποθέτηση)	45.38 €/h ^ο	4 h ^π	181.52 €
Μερικό Σύνολο (2)			1287.2 €
Μεταφορικά^ζ (3)			400 €
Σύνολο (1)+(2)+(3)			3415.56 €
Εφαρμογή^ψ			1000 €
Τελικό Σύνολο			4415.56 €

^α Σημερινή τιμή m³ σκυροδέματος αντοχής 50-70 MPa

^{β,δ,κ,μ} Ποσότητα για την κάλυψη 1 m μίας κυκλικής σήραγγας περιμέτρου 30 m

^γ Σημερινή τιμή ρευστοποιητή

^ε Σημερινή τιμή χάλυβα

^ζ Τυπική ποσότητα οπλισμού /m σήραγγας σε προκατασκευασμένα τμήματα σκυροδέματος

^{η,ο} Σημερινή ωριαία χρέωση χειριστή και εργάτη

^θ Χρόνος που απαιτείται για τη σκυροδέτηση και τοποθέτηση οπλισμού σε έναν πλήρη δακτύλιο

^ι Ενέργεια μηχανημάτων (γερανός, σκυροδέτηση, λειτουργικά) που χρησιμοποιούνται για την κατασκευή των προκατασκευασμένων τμημάτων σήραγγας

^ν Από τον πίνακα 9.4 (Για την κατασκευή 1 m³ Κ-ΜΚ γεωπολυμερούς απαιτούνται 925 kg μετακαολίνη)

^ξ Ποσότητα για την κάλυψη 1 m μίας τυπικής κυκλικής σήραγγας περιμέτρου 30 m με 5 cm πάχους υλικού

^π Χρόνος που απαιτείται για την ανάμιξη και εφαρμογή του Κ-ΜΚ-γεωπολυμερούς στα έτοιμα προκατασκευασμένα τμήματα σήραγγων

^ζ Για την κάλυψη ενός μέτρου σήραγγας απαιτούνται 8 προκατασκευασμένα τμήματα, η νταλίκα μεταφέρει 4 τμήματα με ενσωματωμένη την πυροπροστασία σε κάθε δρομολόγιο. Το κάθε δρομολόγιο για απόσταση μέχρι 200 km κοστίζει περίπου 200 €

^ψ Για την εκσκαφή, εφαρμογή μόνιμης και προσωρινής επένδυσης συμπεριλαμβανομένου του κόστους εργασίας και ενέργειας απαιτούνται 10.000 €/m. Στην προκειμένη περίπτωση έγινε η παραδοχή ότι από το ποσό αυτό το 10 % ανήκει στο κόστος εφαρμογής.

Από την παραπάνω έρευνα συμπεραίνεται ότι για την κατασκευή ενός μέτρου σήραγγας συμπεριλαμβανομένου της μόνιμης επένδυσης και της πυροπροστασίας απαιτούνται 4415.56 €.

9.5. Σύγκριση με υφιστάμενα υλικά πυροπροστασίας

Για τη σύγκριση των παραπάνω υλικών με τα υφιστάμενα υλικά πυροπροστασίας βασιστήκαμε στα κοστολογικά δεδομένα ενός από αυτά και πιο συγκεκριμένα του Sikacrete -213. Από το φύλλο οδηγιών του Sikacrete φάνηκε ότι έχει τη δυνατότητα εφαρμογής σε μία κατασκευή με εκτόξευση. Έτσι η ανάλυση κόστους στηρίχθηκε σε κοστολογικά δεδομένα του εκτοξευόμενου σκυροδέματος για επίστρωση 1m² σήραγγας πάχους 50mm υποθέτοντας ότι τα δύο υλικά (εκτοξευόμενο σκυρόδεμα και εκτοξευόμενο Sikacrete) θα συμπεριφερθούν με πανομοιότυπο τρόπο και θα απαιτούν τον ίδιο μηχανολογικό εξοπλισμό όπως και στην περίπτωση του Na-γεωπολυμερούς. Στον πίνακα 9.6 δίνεται η ανάλυση του κόστους για την εφαρμογή 1 m² Sikacrete.

Συγκρίνοντας αρχικά το Sikacrete-213 (πιν.9.6) με το Na-γεωπολυμερές (πιν.9.1) αφού και τα δύο υλικά εφαρμόζονται με την ίδια μέθοδο φαίνεται ότι το τελευταίο είναι πολύ φθηνότερο με το κόστος της παραγωγής του και εφαρμογής του να είναι σχεδόν υποτετραπλάσιο του Sikacrete -213(Na-γεωπολυμερές - 1172.4 €, Sikacrete-213 4110.21 €) . Όμως το Na-γεωπολυμερές μπορεί να ανταποκριθεί σε θερμοκρασίες μέχρι τους 1050 °C (πυρκαγιές κυτταρινικής φύσης) σε αντίθεση με το Sikacrete το οποίο μπορεί να ανταποκριθεί ακόμα και στο πιο δυσμενές σενάριο πυρκαγιάς (καμπύλη RWS) με θερμοκρασία μέχρι 1350 °C. Για τις πιο υψηλές θερμοκρασίες (καμπύλη RWS) στη προκειμένη διατριβή αναπτύχθηκαν τα επόμενα δύο υλικά, το K-γεωπολυμερές και το K-MK γεωπολυμερές τα οποία αμφότερα μπορούν να ανταποκριθούν στις απαιτήσεις που ορίζει η καμπύλη RWS, διατηρώντας τη δομική τους ακεραιότητα. Για την σύγκριση του κόστους αυτών των υλικών με το Sikacrete -213 προστέθηκε στο κόστος του τελευταίου το κόστος της μόνιμης επένδυσης από προκατασκευασμένα τμήματα σήραγγας (σημείο (°) Πιν 9.6).

Πίνακας 9.6: Ανάλυση κόστους ανά m^2 εφαρμοσμένης πυροπροστασίας από Sikacrete -213 υλικό πάχους 30 mm

ΚΟΣΤΟΣ ΥΛΙΚΩΝ			
	Ποσότητα	Τιμή Μονάδος	Συνολική Τιμή
Sikacrete-213	20 kg ^α	5.08 €/kg ^β	101.6 €
Νερό	0.02 m ^{3γ}	0.96 €/m ^{3δ}	0,0192 €
Μερικό Σύνολο Κόστους υλικών (1)			101.692 €
ΚΟΣΤΟΣ ΕΦΑΡΜΟΓΗΣ			
ΕΞΟΠΛΙΣΜΟΣ			
Απόσβεση Αναμικτήρα	0.5 h ^ζ	523 €/24 h ^η	10.89 €
Απόσβεση Εκτόξευτήρα	0.15 h ^θ	160.27 €/24 h ^ι	1 €
Απόσβεση Αεροσυμπιεστή	0.15 h ^κ	357.87 €/24 h ^λ	2.23 €
Κόστος ενέργειας αναμικτήρα	0.5 h ^ζ	2 kw/h ^μ 0.075 € / kWh	0.075 €
Κόστος ενέργειας εκτόξευτήρα	0.15 h ^θ	4 kw/h ^ν 0.075 € / kWh	0.05 €
Κόστος ενέργειας αεροσυμπιεστή	0.15 h ^κ	6 kw/h ^ξ 0.075 € / kWh	0.07
ΕΡΓΑΣΙΑ			
Εργάτης	0.65 h ^μ	15.95 €/h ^ν	10.37 €
Βοηθός	0.65 h ^ξ	10.95 €/h ^ο	7.11 €
Τεχνίτης	0.15 h ^π	23.48 €/h ^ρ	3.52 €
Μερικό Σύνολο Κόστους εφαρμογής (2)			35.32 €
Σύνολο (1)+(2)			137 €
Κόστος κάλυψης 1 m κυκλικής σήραγγας Π=30m			4110.21 €
Κόστος συμπεριλαμβανομένης και της μόνιμης επένδυσης			5838.25 €^σ

^α Στο φύλλο οδηγιών του συγκεκριμένου υλικού αναφέρεται ότι για την επικάλυψη 1 m² υλικού πάχους 30 mm (τόσο απαιτείται για να ανταποκρίνεται στην καμπύλη RWS) απαιτείται βάρος ίσο με 20 kg [144].

^β Τιμή λιανικής πώλησης συμπεριλαμβανομένου Φ.Π.Α

^γ Στο φύλλο οδηγιών δίνεται ότι η αναλογία sikacrete/νερό είναι περίπου 1:1.

^δ Τιμή m³ νερού

Τα υπόλοιπα κόστη εφαρμογής παραμένουν ίδια με τον πίνακα 9.1

^ζ Χρόνος που απαιτείται για την ανάμιξη του NaOH με το νερό και στη συνέχεια την προσθήκη της σκορίας

^η Σημερινή ημερήσια χρέωση για αναμικτήρα σκυροδέματος

^θ Χρόνος που απαιτείται για την κάλυψη 1 m² με εκτόξευση

^ι Σημερινή ημερήσια χρέωση για εκτόξευτήρα σκυροδέματος

^κ Χρόνος που απαιτείται για την κάλυψη 1 m² με εκτόξευση

^λ Σημερινή ημερήσια χρέωση αεροσυμπιεστή

^μ Χρόνος εργασίας εργάτη για την ανάμιξη και την εκτόξευση

^ν Σημερινή χρέωση ωριαίας αποζημίωσης εργάτη

^ξ Χρόνος εργασίας βοηθού για την ανάμιξη και την εκτόξευση

^ο Σημερινή χρέωση ωριαίας αποζημίωσης βοηθού

^π Χρόνος εργασίας τεχνίτη που απαιτείται για την κάλυψη 1 m² με εκτόξευση

^ρ Σημερινή χρέωση ωριαίας αποζημίωσης τεχνίτη

^σ Στο κόστος για την κάλυψη 1m κυκλικής σήραγγας περιμέτρου 30 m έχει προστεθεί και το κόστος των προκατασκευασμένων τμημάτων σήραγγας (μόνιμη επένδυση) από τους πίνακες 9.3 ή 9.5.

Έτσι έχουν προκύψει τα εξής κόστη από τους πίνακες 9.3, 9.5,9.6.

Κ-γεωπολυμερές : 3913.72 € / m σήραγγας

Κ-ΜΚ-γεωπολυμερές : 4415.56 € / m σήραγγας

Sikacrete- 213 : 5838.25 € / m σήραγγας

Όπως φαίνεται τα υλικά Κ-γεωπολυμερές και Κ-ΜΚ γεωπολυμερές είναι φθηνότερα σε σχέση με το Sikacrete , (33 % φθηνότερο το Κ-γεωπολυμερές και 25 % το Κ-ΜΚ γεωπολυμερές). Έτσι συμπεραίνεται ότι τα υλικά που αναπτύχθηκαν στη συγκεκριμένη διατριβή έχουν την προοπτική εφαρμογής καθώς από τη μία πλευρά ανταποκρίνονται στις απαιτήσεις των καμπυλών από την άλλη είναι φθηνότερα σε σχέση με τα υφιστάμενα.

Κεφάλαιο 10^ο

10. Συμπεράσματα – Προτάσεις για Μελλοντική Έρευνα

10.1. Γενικά

Μια πυρκαγιά σε σήραγγα αποτελεί ένα από τα σοβαρότερα ατυχήματα, με εν δυνάμει τραγικά αποτελέσματα σε απώλεια ανθρώπινων ζώων και εξαιρετικά μεγάλο οικονομικό και κοινωνικό κόστος. Όπως προκύπτει από μία κριτική ανάγνωση της διεθνούς βιβλιογραφίας, σε όλες τις περιπτώσεις σοβαρών περιστατικών σε σήραγγες οι ανθρώπινες απώλειες ήταν μεγάλες, το κόστος αποκατάστασης μερικές δεκάδες έως εκατοντάδες εκατομμύρια ευρώ, ενώ ο χρόνος που απαιτήθηκε μέχρι την επαναλειτουργία της σήραγγας από μήνες μέχρι και χρόνια. Στα παραπάνω θα πρέπει να προστεθεί και η ανασφάλεια που δημιουργείται στους χρήστες για την ασφάλεια των σηράγγων, ιδιαίτερα εκείνων με μεγάλο μήκος.

Για την αποφυγή των επιπτώσεων της πυρκαγιάς στα μέτρα στήριξης των σηράγγων χρησιμοποιούνται μέτρα παθητικής πυροπροστασίας. Η παθητική πυροπροστασία της επένδυσης της σήραγγας επιτυγχάνεται α) με τη χρήση πυράντοχων πλακών (από γύψο και ίνες υάλου ή άλλα μη εύφλεκτα υλικά), β) με την εφαρμογή εκτοξευόμενων κονιαμάτων τσιμεντοειδούς βάσης, γ) με την προσθήκη ινών πολυπροπυλενίου στο σκυρόδεμα, δ) με το σχεδιασμό πυράντοχου σκυροδέματος, επιλέγοντας κατάλληλα τα αδρανή του ή/και άλλα πρόσθετα. Από την εξέταση και την ανάλυση των εμπορικών υλικών και μεθόδων παθητικής πυροπροστασίας προέκυψε ότι, παρά την εκτεταμένη έρευνα που πραγματοποιείται τα τελευταία χρόνια διεθνώς για την εξεύρεση οικονομικών λύσεων, το κόστος εφαρμογής τους εξακολουθεί να παραμένει υψηλό. Εξάλλου, αντιμετωπίζονται και προβλήματα συνάφειας των υλικών με την επένδυση της σήραγγας.

Λαμβάνοντας υπόψη τα παραπάνω, στην παρούσα διδακτορική διατριβή επιχειρήθηκε η ανάπτυξη τριών νέων υλικών πυροπροστασίας των μέτρων στήριξης σηράγγων. Τα νέα υλικά αναπτύχθηκαν με τη μέθοδο του γεωπολυμερισμού με στόχο να μπορούν να ανθίστανται σε θερμοκρασίες τουλάχιστον άνω των 1000°C.

10.2. Ανάπτυξη γεωπολυμερών υλικών παθητικής πυροπροστασίας σηράγγων

Η τεχνική του γεωπολυμερισμού απαιτεί την αλκαλική ενεργοποίηση ενός κατάλληλου (συνήθως άμορφου) αργιλοπυριτικού υλικού, που συντελείται με την ανάμιξη του με ένα αλκαλικό διάλυμα. Στη συνέχεια, ο πολτός που δημιουργείται

ωριμάζει σε κατάλληλη θερμοκρασία (συνήθως θερμοκρασία περιβάλλοντος μέχρι και 100 °C) όπου στερεοποιείται, παράγοντας ένα συμπαγές υλικό. Στη συγκεκριμένη διατριβή χρησιμοποιήθηκαν για την ανάπτυξη των νέων υλικών δύο πρώτες ύλες πλούσιες σε SiO₂ και Al₂O₃ : α) η σκωρία των ηλεκτροκαμίνων από την εταιρεία Γ.Μ.Α.Ε.Ε ΛΑΡΚΟ και β) ο μετακαολίνης που προέρχεται από την αφυδροξυλίωση του καολίνης. Οι συνθέσεις των υλικών επιλέχθηκαν με γνώμονα την επάρκεια σε υψηλές θερμοκρασίες και παράλληλα την εξασφάλιση ικανοποιητικών μηχανικών και φυσικών ιδιοτήτων. Η ανθεκτικότητα σε υψηλές θερμοκρασίες σχεδιάστηκε και επιτεύχθηκε με τη θεωρητική ανάλυση του υλικού, λαμβάνοντας υπόψη τη χημική και ορυκτολογική σύσταση των πρώτων υλών, και συμπληρώνοντας τη σύνθεση με πρόσθετα υλικά ώστε να αναπτύσσονται ορυκτολογικές φάσεις με γνωστή θερμοκρασία τήξης πέραν των 1350°C.

Αναπτύχθηκαν συνολικά τρία νέα υλικά παθητικής πυροπροστασίας. Δύο με πρώτη ύλη τη σκωρία των ηλεκτροκαμίνων και ένα με πρώτη ύλη τον μετακαολίνης. Οι συνθέσεις που επιλέχθηκαν συνοψίζονται ως εξής:

- Na-γεωπολυμερές : Σκωρία / NaOH
- K-γεωπολυμερές : Σκωρία / Αλουμίνα / KOH
- K-MK γεωπολυμερές : Μετακαολίνης / Διοξείδιο του πυριτίου / KOH

Για κάθε υλικό πραγματοποιήθηκε εκτεταμένος εργαστηριακός χαρακτηρισμός, που περιελάμβανε προσδιορισμό μηχανικών, φυσικών και θερμικών ιδιοτήτων. Η επάρκεια των νέων υλικών σε υψηλές θερμοκρασίες εξετάστηκε με εργαστηριακές δοκιμές έκθεσης σε υψηλές θερμοκρασίες, σύμφωνα με τις οδηγίες της E.F.N.A.R.C. για τον έλεγχο της υλικών παθητικής πυροπροστασίας.

10.3. Επάρκεια των νέων υλικών ως υλικών παθητικής πυροπροστασίας

Τα κριτήρια για την επιτυχή εφαρμογή ενός υλικού πυροπροστασίας σε σήραγγες σχετίζονται με τη θερμοκρασία στη διεπιφάνεια του υλικού με το σκυρόδεμα της επένδυσης της σήραγγας, αλλά και με την ακεραιότητα του υλικού, μετά το πέρας της δοκιμής. Πιο συγκεκριμένα, για την καμπύλη ISO-834 η μέση θερμοκρασία στη διεπιφάνεια δεν πρέπει να υπερβαίνει τους 165°C, ενώ τυχόν ρωγμές του υλικού μετά την έκθεση θα πρέπει να είναι πλάτους μικρότερου από 6

mm για 150 mm μήκους ρωγμής και τοπικά μικρότερου από 25 mm. Για την καμπύλη RWS η θερμοκρασία στη διεπιφάνεια δεν πρέπει να υπερβαίνει τους 380°C, ενώ η θερμοκρασία στον οπλισμό δεν πρέπει να υπερβαίνει τους 250°C.

10.3.1. Να-γεωπολυμερές

Η επιλογή της σύνθεσης του Να-γεωπολυμερούς βασίστηκε στην προϋπάρχουσα γνώση σε συνδυασμό με πειραματικές δοκιμές, ώστε να αναπτυχθεί ένα υλικό το οποίο να έχει τη δυνατότητα να στερεοποιείται σε θερμοκρασία περιβάλλοντος σε μικρό χρονικό διάστημα, δίνοντας τη δυνατότητα της εκτόξευσής του στην επιφάνεια μίας κατασκευής. Το Να-γεωπολυμερές εμφάνισε αρκετά ικανοποιητικές μηχανικές ιδιότητες, καλύτερες από τα περισσότερα εμπορικά υλικά πυροπροστασίας αλλά και από τα άλλα δύο νέα υλικά που αναπτύχθηκαν, ενώ παράλληλα η θερμική του αγωγιμότητα μετρήθηκε και βρέθηκε χαμηλότερη, σε σχέση με την πλειονότητα των εμπορικών υλικών πυροπροστασίας. Αρχικά υπεβλήθη στην πρότυπη δοκιμή παθητικής πυροπροστασίας υπό την καμπύλη RWS με μέγιστη αναπτυσσόμενη θερμοκρασία τους 1350 °C. Παρόλο που η θερμοκρασία στη διεπιφάνεια Να- γεωπολυμερούς/σκυροδέματος ήταν εντός των ορίων που τίθενται από τα πρότυπα, το γεωπολυμερές υλικό εμφάνισε σημάδια μαλάκυνσης και ερπυσμού με αποτέλεσμα να ρεύσει, υπό την επίδραση της βαρύτητας, αφήνοντας απροστάτευτη την πλάκα του σκυροδέματος. Ως εκ τούτου, το υλικό δεν ενδείκνυται για χρήση ως υλικό παθητικής πυροπροστασίας, κατά τις απαιτήσεις της καμπύλης RWS.

Στη συνέχεια το ίδιο υλικό υποβλήθηκε στην πρότυπη δοκιμή παθητικής πυροπροστασίας με τις θερμοκρασίες να ακολουθούν την πρότυπη καμπύλη ISO-834, όπου η μέγιστη θερμοκρασία φθάνει τους 1049°C. Η δοκιμή κρίθηκε επιτυχημένη καθώς η θερμοκρασία στη διεπιφάνεια διατηρήθηκε κάτω από 165°C, δεν εμφανίστηκε αποφλοίωση του σκυροδέματος, ενώ το δοκίμιο υπέστη μόνο επιφανειακές ρωγματώσεις οι οποίες ήταν εντός των ορίων που ορίζει το πρότυπο.

Παράλληλα αποτελεί ένα αρκετά φθινό υλικό, σύμφωνα με την ανάλυση κόστους που πραγματοποιήθηκε, καθώς απαιτούνται μόλις 1172.4 € για την επικάλυψη με το Να-γεωπολυμερές ενός 1 m σήραγγας με πάχος 5 cm, το οποίο είναι κατά πολύ μικρότερο από το κόστος των εμπορικών υλικών πυροπροστασίας. Ακόμα,

πρέπει να αναφερθεί και το περιβαλλοντικό όφελος που προσφέρει η ανάπτυξη ενός τέτοιου υλικού, καθώς μειώνει το πρόβλημα της απόθεσης της πρώτης ύλης.

Συμπεραίνεται ότι, το Να-γεωπολυμερές με βάση τη σκωρία των ηλεκτροκαμίνων έχει τη δυνατότητα να ανταποκριθεί ως υλικό πυροπροστασίας σηράγγων, κατά τις απαιτήσεις του προτύπου ISO-834, και παράλληλα με πολύ χαμηλό κόστος.

10.3.2. Κ-γεωπολυμερές

Για την ανάπτυξη του Κ-γεωπολυμερούς πραγματοποιήθηκε μία συνδυασμένη ανάλυση με τη χρήση τριγωνικών διαγραμμάτων φάσεων και του θερμοδυναμικού λογισμικού Factsage. Από τη συγκεκριμένη διερεύνηση προέκυψε ότι: α) τα γεωπολυμερή με αλκαλικό ενεργοποιητή το ΚΟΗ, έχουν τη δυνατότητα ανάπτυξης πιο πυράντοχων υλικών σε σχέση με εκείνα που έχουν το ΝαΟΗ, β) για την ανάπτυξη πυράντοχων γεωπολυμερών-υλικών, με βάση τη σκωρία, απαιτείται η προσθήκη αλουμίνας με σκοπό να δεσμεύσει τόσο το FeO όσο και το SiO₂ σε φάσεις πυράντοχες, όπως συμβαίνει με τον ερκυνίτη και το λευκίτη αντίστοιχα. Αν και η προσθήκη της αλουμίνας αυξάνει το κόστος παραγωγής του υλικού, αυτό εξακολουθεί να παραμένει χαμηλό καθώς η πρώτη ύλη (σκωρία) είναι ένα βιομηχανικό απόρριμμα. Το Κ-γεωπολυμερές υλικό έχει επίσης ικανοποιητικές ιδιότητες, συγκρινόμενες με τα εμπορικά υλικά πυροπροστασίας, ενώ έχει πολύαρκετα χαμηλή τιμή θερμικής αγωγιμότητας. Το Κ-γεωπολυμερές υπεβλήθη στην πρότυπη δοκιμή παθητικής πυροπροστασίας κατά την οποία εκτέθηκε σε θερμοκρασίες σύμφωνα με την καμπύλη RWS με μέγιστη θερμοκρασία 1350°C σε διάρκεια δύο ωρών. Η δοκιμή κρίθηκε επιτυχημένη, καθώς η θερμοκρασία στη διεπιφάνεια διατηρήθηκε κάτω από τα όρια που ορίζει η συγκεκριμένη καμπύλη, και το δοκίμιο δεν υπέστη καμίας μορφής αποφλοιώση κατά τη διάρκεια καθώς και μετά το πέρας της δοκιμής. Σχετικά με το δοκίμιο σκυροδέματος, στο οποίο εφαρμόστηκε το Κ-γεωπολυμερές υλικό, δεν παρουσιάστηκε κανένα σημάδι αποφλοιώσης ή ρωγμάτωσης κατά τη διάρκεια της δοκιμής (γεγονός που επιβεβαιώνεται και από την απουσία σημάτων ακουστικής εκπομπής), καθώς και μετά τη δοκιμή. Μεγάλο ενδιαφέρον είχε η εικόνα του Κ-γεωπολυμερούς μετά την πραγματοποίηση της δοκιμής, όπου φάνηκε ότι το υλικό δεν είχε υποστεί καμία σημαντική ζημιά, εκτός από διαφορές στο χρώμα του υλικού, που οφείλονται σε μετασχηματισμούς φάσεων.

Από τον ορυκτολογικό χαρακτηρισμό, που πραγματοποιήθηκε μετά το πέρας της δοκιμής, αποδείχθηκε ότι στο μπροστινό μέρος του υλικού προέκυψαν οι φάσεις που είχαν υπολογιστεί και θεωρητικά.

Το Κ-γεωπολυμερές αποτελεί ένα αρκετά φθινό υλικό, παρά την προσθήκη της αλουμίνας. Σύμφωνα με την ανάλυση κόστους που πραγματοποιήθηκε, απαιτούνται 3913.72 €/m σήραγγας για την παραγωγή και τοποθέτηση στη σήραγγα προκατασκευασμένων τμημάτων υποστήριξης (segments) με ενσωματωμένη την πυροπροστασία από το Κ-γεωπολυμερές. Ακόμα πρέπει να αναφερθεί και το περιβαλλοντικό όφελος που προσφέρει η ανάπτυξη ενός τέτοιου υλικού, καθώς μειώνει το πρόβλημα της απόθεσης της πρώτης ύλης.

Συμπεραίνεται ότι, το Κ-γεωπολυμερές με βάση τη σκωρία των ηλεκτροκαμίνων έχει τη δυνατότητα να ανταποκριθεί ως υλικό πυροπροστασίας σηράγγων, κατά τις απαιτήσεις του προτύπου RWS, με αρκετά χαμηλό κόστος.

10.3.3. Κ-ΜΚ-γεωπολυμερές

Η σύνθεση ενός πυράντοχου γεωπολυμερούς με πρώτη ύλη τον μετακαολίνη είναι πιο απλουστευμένη διαδικασία, σε σχέση με τη σκωρία, καθώς ο μετακαολίνης είναι ένα «καθαρό» αργιλοπυριτικό υλικό με περισσότερο από το 90%κ.β της σύστασης του να αποτελείται από SiO_2 και Al_2O_3 . Η χημική σύστασή του το καθιστά μία πολύ καλή πρώτη ύλη για σύνθεση γεωπολυμερών υλικών και ταυτοχρόνως επιτρέπει τη χρήση κατάλληλων τριγωνικών διαγραμμάτων φάσεων για τον θεωρητικό προσδιορισμό της σύστασης του γεωπολυμερούς έτσι ώστε αυτό να αποκτήσει πυράντοχες ιδιότητες. Η σύνθεση του Κ-ΜΚ γεωπολυμερούς σχεδιάστηκε με τέτοιο τρόπο ώστε το υλικό να έχει τη χημική σύσταση της ορυκτολογικής φάσης του λευκίτη $\text{K}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 4\text{SiO}_2$, με σημείο τήξης περί τους 1693 °C, που είναι σαφώς υψηλότερη θερμοκρασία από τη μέγιστη θερμοκρασία που μπορεί να επιτευχθεί κατά τη διάρκεια του δυσμενέστερου σεναρίου φωτιάς σε υπόγειες κατασκευές (καμπύλη RWS). Για το λόγο αυτό προστέθηκε στερεό SiO_2 .

Στη συνέχεια έγινε πλήρης χαρακτηρισμός του γεωπολυμερούς που αναπτύχθηκε. Το Κ-ΜΚ γεωπολυμερές έχει ικανοποιητικές μηχανικές ιδιότητες εφάμιλλες των εμπορικών υλικών πυροπροστασίας. Επίσης υπεβλήθη στην πρότυπη δοκιμή παθητικής πυροπροστασίας, με τις θερμοκρασίες να ακολουθούν την πρότυπη

καμπύλη RWS. Σχετικά με τη δοκιμή ελέγχου παθητικής πυροπροστασίας, αυτή κρίθηκε επιτυχημένη, καθώς η θερμοκρασία στη διεπιφάνεια σκυροδέματος/γεωπολυμερούς διατηρήθηκε κάτω από τα όρια που ορίζει η συγκεκριμένη καμπύλη. Παράλληλα, το δοκίμιο σκυροδέματος, στο οποίο εφαρμόστηκε το γεωπολυμερές υλικό δεν εμφάνισε σε κανένα σημείο ενδείξεις αποφλοιώσεως ή ρωγμάτωσεως (γεγονός που επιβεβαιώνεται από την απουσία σημάτων ακουστικής εκπομπής) αλλά ούτε και απώλεια αντοχής μετά τη δοκιμή. Η επιφανειακή επικάλυψη κατά την πραγματοποίηση της δοκιμής εμφάνισε κάποιες ρωγμές οι οποίες όμως ήταν εντός των ορίων, που προτείνει το πρότυπο ISO -834 σχετικά με το άνοιγμα και βάθος τους.

Από την ανάλυση του κόστους που πραγματοποιήθηκε, ήταν εμφανής η διαφορά σε σχέση με τα άλλα δύο υλικά, κάτι το οποίο ήταν αναμενόμενο, καθώς ο μετακαολίνης έχει μία υψηλή αρχική τιμή. Σύμφωνα με την ανάλυση κόστους που πραγματοποιήθηκε απαιτούνται 4415.56 € για την παραγωγή και τοποθέτηση στη σήραγγα προκατασκευασμένων τμημάτων σήραγγας (segments), με ενσωματωμένη την πυροπροστασία από το K-MK-γεωπολυμερές για 1 m σήραγγας.

Συμπεραίνεται ότι το K-MK γεωπολυμερές, έχει τη δυνατότητα να ανταποκριθεί ως υλικό πυροπροστασίας σήραγγων κατά τις απαιτήσεις του προτύπου RWS με αρκετά χαμηλό κόστος σε σχέση με τα υφιστάμενα υλικά πυροπροστασίας.

10.3.4. Σύγκριση Υλικών - Σύνοψη

Όλα τα υλικά λειτούργησαν ως εμπόδιο στη διάδοση της θερμότητας. Η επιτυχημένη συμπεριφορά τους οφείλεται, κατά κύριο λόγο, στον ανόργανο χαρακτήρα τους, στη χαμηλή τιμή της θερμικής αγωγιμότητας που παρουσίασαν όλα τα υλικά και στο σχεδιασμό τους. Από τη σύγκριση των μηχανικών ιδιοτήτων των τριών υλικών φαίνεται ότι πλεονεκτεί το Na-γεωπολυμερές, καθώς έχει αισθητά την υψηλότερη αντοχή σε θλίψη και εφελκυσμό σε σχέση με τα άλλα δύο υλικά και εφάμιλλη με τα περισσότερα εμπορικά υλικά πυροπροστασίας. Βέβαια ο λόγος που τα άλλα δύο υλικά υστερούν σε μηχανικές ιδιότητες είναι ότι σχεδιάστηκαν αποκλειστικά ως υλικά πυροπροστασίας και όχι ως υλικά που πρόκειται να φέρουν φορτίο. Σχετικά με τις θερμικές ιδιότητες, φαίνεται ότι πλεονεκτεί το K-γεωπολυμερές καθώς έχει τη χαμηλότερη τιμή θερμικής αγωγιμότητας από τα τρία

υλικά και αρκετά ανταγωνιστική τιμή σε σχέση με τα εμπορικά υλικά πυροπροστασίας. Στον έλεγχο παθητικής πυροπροστασίας το Κ-ΜΚ-γεωπολυμερές δημιούργησε μεγαλύτερη θερμοκρασιακή βάρθρωση σε σχέση με το Κ-γεωπολυμερές υπό την ίδια θερμική καμπύλη. Επίσης στα πλαίσια της ανάλυσης του κόστους που πραγματοποιήθηκε συμπεράστηκε ότι το Na-γεωπολυμερές είναι φθηνότερο από τα τρία υλικά που αναπτύχθηκαν ενώ σε σχέση με τα εμπορικά υλικά πυροπροστασίας είναι και τα τρία φθηνότερα για την παραγωγή και εφαρμογή τους στην κατασκευή. Στον πίνακα (πιν.10.1) που ακολουθεί δίνονται όλα τα στοιχεία και οι ιδιότητες των τριών υλικών που αναπτύχθηκαν μαζί με τα υφιστάμενα εμπορικά υλικά πυροπροστασίας.

Κονίαμα / Πλάκα	Θερμοκρασιακές καμπύλες που μπορεί να ανταποκριθεί	Θερμική αγωγιμότητα ($W \cdot m^{-1} \cdot K^{-1}$) στους 300 K	Ειδική Θερμότητα ($J/kg \cdot K$) στους 300 K	Πυκνότητα (kg/m^3)	Μέτρο ελαστικότητας E (MPa)	Αντοχή σε θλίψη / εφελκυσμό (MPa)	Πορώδες %	Σκληρότητα	pH (αλκαλικότητα)	Συνάφεια με το σκυρόδεμα (MPa)	Υδαταπορροφητικότητα %
Cyc Feu 6	ISO 834	0.26	880	850							
Fendolite MII	ISO 834, HC, HCM	0.19		775					12-12.5		
Pyrocrete 241	ISO 834, HC	0.12	1500	881		6 /					
IR 4020	ISO 834, HC, HCM	0.26	880	850						4.17	
Sikacrete 213	ISO 834, HC, HCM, RWS	0.23				2 /			12-12.5		
FireBarrier 135	ISO 834, HC, HCM, RABT, RWS	0.185	765	1150	4050	9 / 0.8	66%	90 Shore A	8	1.1	49 %
Meyco fireshield 1350	ISO 834, HC, HCM, RABT, RWS	0.41	830	1200-1800	7900	15-18/1.5	52%		<12	2	18%
Promatec-πλάκα	ISO 834, HC, HCM, RABT, RWS	0.175		940		9.3			12		
PST-system	ISO 834, HC, HCM, RABT, RWS	0.13	1050	800	1840	0.5/0.5	2%	90 Shore A	13	>0.5	
Να-γεωπολυμερές	ISO 834	0.27		2100-2300	5500	11-15/1.46	40%	90 Shore A	11		10%
Κ-γεωπολυμερές	ISO 834, HC, HCM, RABT, RWS	0.16		1780	3300	8.6/0.94	40%	70 Shore A	10		18%
Κ-ΜΚ γεωπολυμερές	ISO 834, HC, HCM, RABT, RWS	0.21		1700	3000	9/1	29%	90 Shore A	12		8.7%

Πίνακας 10.1: Σύγκριση υλικών πυροπροστασίας

10.4. Προτάσεις για μελλοντική έρευνα

Για την εφαρμογή των παραπάνω υλικών στην πράξη είναι σίγουρο ότι πρέπει πρώτα να πραγματοποιηθεί μία σειρά από δοκιμές. Πιο συγκεκριμένα, θα πρέπει να πραγματοποιηθούν μεγάλης κλίμακας πειράματα παθητικής πυροπροστασίας για να αποδειχθεί ότι ένα σύστημα πυροπροστασίας με βάση τα αναπτυχθέντα υλικά πληροί όλες τις απαιτήσεις των υλικών παθητικής πυροπροστασίας. Επίσης, θα πρέπει να πραγματοποιηθούν δοκιμές τεχνητής γήρανσης με σκοπό να διερευνηθεί η συμπεριφορά των υλικών σε ένα βάθος χρόνου αρκετών ετών και να διερευνηθεί η διατήρηση των ιδιοτήτων τους στο χρόνο.

Σε επόμενη φάση της έρευνας πρέπει να διερευνηθεί ο καταλληλότερος τρόπος εφαρμογής των υλικών αυτών σε μία κατασκευή. Εκτός αυτών που χρησιμοποιήθηκαν στην παρούσα διατριβή, υπάρχουν και διαφορετικοί τρόποι με τους οποίους μπορούν να εφαρμοσθούν τα υλικά αυτά σε μία σήραγγα. Μεταξύ αυτών περιλαμβάνονται η χρήση κατάλληλης κόλλας ανθεκτικής στις υψηλές θερμοκρασίες, η χρήση διαφόρων διατάξεων αγκύρωσης, η (πυράντοχη) κοχλίωση ή ακόμη και η εκτόξευση στην επιφάνεια του σκυροδέματος της επένδυσης.

Ακόμα μπορούν να πραγματοποιηθούν περαιτέρω δοκιμές με μικρότερο πάχος υλικού πυροπροστασίας με σκοπό να διερευνηθεί το κρίσιμο πάχος υλικού για το οποίο ικανοποιούνται τα κριτήρια των δοκιμών και δεν προκαλείται αποφλοίωση του σκυροδέματος. Τέλος, ειδικότερα για το Κ-γεωπολυμερές, το οποίο παρέμεινε αναλλοίωτο μετά τη θερμική δοκιμή, μπορούν να εκτελεσθούν επιπλέον θερμικές δοκιμές στο ίδιο δοκίμιο για να διακριβωθεί η συμπεριφορά του υλικού σε δεύτερη συνεχόμενη πυρκαγιά.

Βιβλιογραφία

1. Beard A, Carvel R. “The Handbook of Tunnel Fire Safety” Thomas Telford Publishing: London, 2005.
2. National Cooperative Highway Research Program. “Design Fires in Road Tunnels, A synthesis of Highway practice” Transportation Research Board, 2011.
3. Caliendo C., De Guglielmo M., «Accident Rates in Road Tunnels and Social Cost Evaluation», Procedia - Social and Behavioral Sciences 53: 166 – 177;2012.
4. CEMBUREAU/BIBM/ERMCO.Improving fire safety in tunnels. <http://www.bibm.eu/Content/www.bibm.eu/Documenten/improving%20fire%20safety%20in%20tunnels%20document.pdf>, 2004.
5. Promat. Tunnel Fire Protection, For Tunnels Structures and Services.
6. Σακκάς Κ.,Νομικός Π.,Πάνιας Δ.,Σοφιανός Α. “Προστασία Σηράγγων από πυρκαγιά”. Πρακτικά 6^{ου} Πανελληνίου Συνεδρίου Γεωτεχνικής & Γεωπεριβαλλοντικής Μηχανικής, TEE: 383-389;2010.
7. Peter Frank “The Causes, Effects & Control of Real Tunnel Fires. An examination of what actually happened in recent incidents and the reaction of fire and rescue teams to these incidents.
8. Carvel R. “Fire size in tunnels” Phd Thesis. Heriot-Watt University, School of the Built Environment, Division of Civil Engineering Riccarton, Edinburgh,2004.
9. Barbauskas V.,Peacock R. “Heat release rate: The single most important variable in Fire hazard” Fire Safety Journal:18:255-272;1992.
10. National Fire Protection Association. NFPA 502: Standard for Road Tunnels, Bridges, and Other Limited Access Highways, 2011 Edition.
11. www.tunneltalk.com
12. Ingason, H., "Small Scale Test of a Road Tanker Fire", Proceedings of the International Conference on Fires in Tunnels:238-248;1994.
13. Masahiko Kunishima, Kenichi Horikawa. Failure Knowledge Database / 100 Selected cases. The fire disaster in the Tokyo-Nagoya Nihon-zaka tunnel.
14. Leitner A., «The fire catastrophe in the Tauern Tunnel: experience and conclusions for the Austrian guidelines», Tunnelling and Underground Space Technology 16:217-223;2001.
15. <http://www.theguardian.com/world/2004/feb/19/austria>

16. Lönnermark A. “On the characteristics of Fires in Tunnels ” Phd Thesis. Department of Fire Safety Engineering, Lund Institute of Technology, Lund University,2005.
17. <http://www.bbc.co.uk/news/world-europe-21141244>
18. Ingason, H., “Fire Development in Catastrophic Tunnel Fires (CTF)”, Proceedings International Symposium on Catastrophic Tunnel Fires (CTF):31-47;2003.
19. Τάσιος Θ., Δεοδάτης Γ. ”Πρακτικός Σχεδιασμός Κατασκευών έναντι πυρκαγιάς”,1984.
20. Uptun research program, Workpackage 4, Fire effects and tunnel performance: system structural response, Evaluation of present technology and design systems, 2008.
21. Khoury GA. Effect of fire on concrete and concrete structures. Progress in Structural Engineering and Materials:2;49–447,2000.
22. European Federation of National Associations Representing producers and applicators of specialist building products for Concrete, 2009.Specification and guidelines for testing of passive fire protection for concrete Tunnels lining
23. Both, van de Haar PW, Tan GL, Wolsink GM. Evaluation of passive fire protection measures for concrete tunnel linings. International Conference and One Day Seminar ‘Tunnel Fires and Escape from Tunnels’, 1999.
24. Uptun research program, Workpackage 2, Fire development and mitigation measures, Runehamar Tunnel Fire Tests,2008.
25. Οδηγία 2004/54/EK του Ευρωπαϊκού Κοινοβουλίου και του Συμβουλίου της 29ης Απριλίου 2004 σχετικά με τις ελάχιστες απαιτήσεις ασφαλείας για τις σήραγγες του διευρωπαϊκού οδικού δικτύου.
26. Προεδρικό Διάταγμα 264/2007 Τεύχος Πρώτο.
27. ASTM E136 - 12 Standard Test Method for Behavior of Materials in a Vertical Tube Furnace at 750°C.
28. Υπουργείο Υποδομών, Μεταφορών και Δικτύων, Γενική Γραμματεία Δημοσίων Έργων, Διοικητική Αρχή Σηράγγων. Μέθοδος Ανάλυσης Επικινδυνότητας Οδικών Σηράγγων χωρίς εμπλοκή οχημάτων που μεταφέρουν επικίνδυνα εμπορεύματα.

29. International Tunneling Association."Guidelines for structural fire resistance for road tunnels", Working Group No.6 Maintenance and Repair, 2004.
30. Σιδέρης Κ."Ανθεκτικότητα κατασκευών οπλισμένου σκυροδέματος" *ΤΣΕΛΚΑ-4Μ Εκδοτική, 2010.*
31. <http://www.fire-protection.gr/>
32. Khoury GA. Passive fire protection in tunnels. *Concrete* ; 37(2):31–36,2003.
33. D.J. Naus, "The Effect of Elevated Temperature on Concrete Materials and Structures - A Literature Review", Oak Ridge National Laboratory, Prepared for Division of Engineering Technology Office of Nuclear Regulatory Research U.S. Nuclear Regulatory Commission Washington, DC 20555-0001, **NRC Job Code Y6741**,2005.
34. Uptun research program, Workpackage 4, Fire effects and tunnel performance: system structural response, Spalling review: types, assessment and prevention,2008.
35. Fire Safety Design, Alexander Khoury, Yngve Anderberg,"Concrete spalling review". Report submitted to the Swedish National Road Administration, 2000.
36. Phan LT. Pore pressure and explosive spalling in concrete. *Materials and Structures* ; 41:1623–1632,2008.
37. Gary, M. Fire tests on reinforced concrete buildings (στα Γερμανικά) Verlag Wilhelm Ernst und Sohn, Heft 11, Germany, 1916.
38. Peng GF, Yang WW, Zhao J, Liu YF, Bian SH, Zhao LH. Explosive spalling and residual mechanical properties of fiber-toughened high-performance concrete subjected to high temperatures. *Cement and Concrete Research* ;36:723–727,2006.
39. Meyer Ottens, "The behaviour of concrete structural elements in fires. Spalling of normal concrete elements under fire stress: causes and preventive measures" Building Research Establishment, Translation 2058, 1977.
40. Copier, W.J. The spalling of normalweight and lightweight concrete on exposure to fire. *Heron*, Vol. 24, No. 2, 1979.
41. Αγγελόπουλος Γ.,Γιόκαρης Σ.,"Επίδραση πυκαγιάς σε σήραγγα- Μέθοδοι επισκευής και ενίσχυσης".11^ο Φοιτητικό Συνέδριο «Ενισχύσεις – επισκευές

κατασκευών οπλισμένου σκυροδέματος και ανασχεδιασμός υφιστάμενων κατασκευών,2005.

42. Phan LT. Pore pressure and explosive spalling in concrete. *Materials and Structures*; 41:1623–1632,2008.

43. Jansson R. Liquid/steam pressure measurement inside concrete exposed to fire in “Structures in fire”, *Proceedings of Fourth International Workshop, Aveiro, Portugal*:745-776;2006.

44. Davidson, M.T., Harik, I.E., Davis, D.B. “Fire impact and passive fire protection of infrastructure: State of the Art. *Journal of Performance of Constructed Facilities* 27 (2) :135-143;2013.

45. Felicetti R, Gambarova PG, Meda A, Residual behaviour of steel rebars and R/C sections after a fire. *Construction and Building Materials*; 23:3546–3555,2006.

46. Haack, A. “Technical options for fireproof tunnel linings—Limits, advantages and disadvantages of the various solutions.” *Proceedings of the 1st Brazilian Congress on Tunnels and Underground Structures—International Seminar on South American Tunneling, São Paulo, Brazil*:1–6;2004.

47. Kristina Larsson, “Fires in tunnels and their effect on rock- a review” Luleå University of Technology Department of Civil and Environmental Engineering ,Division of Soil Mechanics and Foundation Engineering, 2006.

48. Ingason, H. and Lönnemark, A., "Large-scale Fire Tests in the Runehamar tunnel - Heat Release Rate (HRR)", *International Symposium on Catastrophic Tunnel Fires (CTF), SP Report 2004:05, p.81-92, Borås, Sweden, 20-21 November, 2003.*

49. Lemaire, T., 2003, Runehamar Tunnel Fire Tests: Radiation, Fire Spread and Back Layering. *Proc. Int. Symp. Catastrophic Tunnel Fires (CTF) 2003.*

50. www.promat-tunnel.com

51. Cente d’etudes des tunnels. Data sheets on sprayable mortars for fire protection - <http://www.cetu.developpement-durable.gouv.fr/>

52. Sakkas K.,Nomikos P.,Sofianos A., PantiasD., “Inorganic polymeric materials for passive fire protection of underground constructions” *Journal of Fire and Materials*, 37:140-150;2013.

53. Σεμινάρια Νέων Μηχανικών Τ.Ε.Ε με τίτλο «Πυροπροστασία».

54. Alan Brinson, “Active Fire Protection in Tunnels”, Proceedings Fourth International Symposium on Tunnel Safety and Security, Frankfurt am Main, Germany, 2010.
55. Δηλαβέρης Κ. «Σύστημα Παθητικής Πυροπροστασίας MEYCO Fix Fireshield 1350», Ημερίδα Νέες Τεχνολογίες στα Υπόγεια Έργα , Αθήνα 2004.
56. Datasheet of Meyco Fireshield 1350
57. Σίδερης Κ., «Αποτελέσματα δοκιμών του συστήματος παθητικής πυροπροστασίας κατασκευών από σκυρόδεμα MEYCO Fix Fireshield 1350».Ημερίδα Νέες Τεχνολογίες στα Υπόγεια Έργα, Αθήνα 2004.
58. Data sheet of Sikacrete 213F : www.sika.com
59. Clement F., Focaracci A., “Fire Protection in Tunnels: Requirements, Solutions and Case histories” Proceedings of World Tunnel Congress 2011.
60. Se Jin Choi , Soo-Hwan Kim , Su-Jin Lee , Rosa Wonc, Jong-Pil Won,” Mix proportion of eco-friendly fireproof high-strength concrete”, Construction and Building materials, 38:181-185;2013.
61. Hua Xu, J.S.J. Van Deventer, “The geopolymerisation of alumino-silicate minerals,” International Journal of Mineral Processing, 59: 247–266;2000.
62. Davidovits J., Chemistry of geopolymeric systems - Terminology, in: J. Davidovits, R.Davidovits C.J., (Eds.), Proceedings of the 2nd International Conference Geopolymere ’99,Saint Quentin, France:9-39;1999.
63. Giannopoulou I, Dimas D, Maragos I, Panyas D.”Utilization of solid by-products for the development of inorganic polymeric construction materials.” Global NEST Journal, V 11:127-136;2009.
64. Γιαννοπούλου Ι., Πάνιας Δ., «Γεωπολυμερή δομικά υλικά από στερεά αργιλοπυριτικά παραπροϊόντα» 1ο Πανελλήνιο Συνέδριο Δομικών Υλικών και Στοιχείων, ΤΕΕ, Αθήνα,2008.
65. Μεταπτυχιακή Εργασία Σοφίας Αντωνοπούλου στα πλαίσια του Μεταπτυχιακού Προγράμματος Επιστήμη και Τεχνολογία Υλικών με θέμα « Διερεύνηση της δυνατότητας χρήσης γεωπολυμερών ως επισκευαστικώ ν υλικών δομικών στοιχείων» ,2012.
66. Davidovits J.,”Geopolymer Chemistry and Applications” Institut Geopolymere,3rd edition,2011.

67. Μεταπτυχιακή Εργασία Σωκράτη Τεκίδη στα πλαίσια του Μεταπτυχιακού Προγράμματος Επιστήμη και Τεχνολογία Υλικών με θέμα «Ανθεκτικότητα κονιαμάτων γεωπολυμερών από Μετακαολόνη και ασβεστολιθική άμμο», 2013.
68. Διδακτορική Διατριβή Δήμητρας Ζαχαράκη Μηχ.Ορυκτών Πόρων «Συμβολή στη διερεύνηση των μηχανισμών γεωπολυμερισμού μεταλλουργικών αποβλήτων με έμφαση στις σκωρίες ηλεκτροκαμίνων» 2009.
69. Davidovits J. Geopolymer chemistry and sustainable Development. The Poly(sialate) terminology : a very useful and simple model for the promotion and understanding of green-chemistry, In Proceedings of the World Congress Geopolymer, Saint Quentin, France, 2005.
70. Duxson P., S.W. Mallicoat, G.C. Lukey, W.M. Kriven and J.S.J. Van Deventer . The effect of alkali and Si/Al ratio on the development of mechanical properties of metakaolin-based geopolymers, Colloids Surf. A Physicochem. Eng. Asp. 292:8–20;2007.
71. Ζαχαράκη Δ., Κομνίτσας Κ., «Ανθεκτικότητα ανόργανων πολυμερών σκωρίας - καολινίτη σε διάφορα περιβάλλοντα» Συνέδριο Κεραμική Εταιρείας, Αθήνα 2009.
72. Διδακτορική Διατριβή Χρυσάνθης Παναγιωτοπούλου Χημικό Μηχανικό «Σύνθεση και Ιδιότητες Γεωπολυμερών από Βιομηχανικά Πετρώματα και Παραπροϊόντα,» 2009.
73. Davidovits J. and G. Demortier. Construction of the Egyptian great pyramids (2500 B.C.) with agglomerated stone. Part I: Update of the latest research, In Proceedings of the 2nd International Conference on Geopolymer '99, Saint Quentintin, France: 327-368;1999.
74. Davidovits J. Geopolymer Chemistry and Properties, In proceedings of the 1st International Conference on Geopolymer '88, 1-3 June, Compiègne, France, v.1:25-48;1988.
75. Davidovits J. Geopolymers of the First Generation: SILIFACE Process, In proceedings of the 1st International Conference on Geopolymer '88, 1-3 June, Compiègne, France, v.1: 49-67;1988.
76. Davidovits J. Geopolymeric Reactions in Archaeological Cements and in Modern Blended Cements, In proceedings of the 1st International Conference on Geopolymer '88, 1-3 June, Compiègne, France, v.1: 93-106;1988.

77. Van Jaarsveld J.G.S., J.G.J. Van Deventer and L.Lorenzen (1997). The potential use of geopolymeric materials to immobilise toxic metals: Part I. Theory and applications, *Miner Eng* 10(7):659-669;1997.
78. Duxson P., G.C. Lukey, J.S.J. Van Deventer, S.W. Mallicoat and W.M. Kriven. Microstructural characterisation of metakaolin-based geopolymers, *Ceramic Transactions* 165:71-85;2005.
79. Davidovits J., «Solid phase synthesis of a mineral blockpolymer by low temperature polycondensation of aluminosilicate polymers», IUPAC International Symposium on Macromolecules Stockholm; Sept. 1976; Topic III, New Polymers of high stability,1976.
80. Davidovits J., *Geopolymers: Inorganic Polymeric New Materials*, *Journal of Thermal Analysis* 37:1633-1656;1991.
81. Hardjito, D., Wallah, S. E, Sumajouw, D. M. J., and Rangan, B. V. “On the development of fly ash-based geopolymer concrete.” *ACI Materials Journal*,101(6):467-472;2005.
82. Xu H. and J.S.J. Van Deventer, «Geopolymerisation of multiple Minerals» *Mineral Engineering Journal* 15:1131-1139;2002.
83. Panias D., Giannopoulou I. and Perraki Th., “Effect of synthesis parameters on the mechanical properties of fly ash-based geopolymers”, *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, **301**: 246-254;2007.
84. Van Jaarsveld J.G.S., J.S.J. Van Deventer and G.C. Lukey, «The effect of composition and temperature on the properties of fly ash- and kaolinite-based geopolymers», *Chemical Engineer Journal* 89(1-3): 63-73;2002.
85. Διδακτορική Αριστεΐδη Ασπρογέρακα Χημικό Μηχανικό Ε.Μ.Π «Συγκριτική αξιολόγηση ανθεκτικότητας γεωπολυμερών από ιπτάμενη τέφρα και τσιμεντοκονιαμάτων » 2013.
86. Kushal Ghosh and Dr. Partha Ghosh «Effect of synthesizing parameters on compressive strength of fly ash based geopolymer paste»*International Journal of Structural and Civil Engineering*:1; 2012.
87. Maragkos I., Giannopoulou I. and Panias D., “Synthesis of ferronickel slag-based geopolymers”, *Minerals Engineering*, 22:196-203;2008.
88. Διπλωματική εργασία Ελευθερίας Αντωνέτση «Μελέτη της συμπεριφοράς γεωπολυμερών υλικών κατά την ωρίμανση τους», 2008.

89. V.F.F. Barbosa, K.J.D McKenzie, C.D. Thaumaturgo, Synthesis and Characterisation of sodium polysialate inorganic polymer based on alumina and silica, Proceedings, Geopolymer 99, (1999), pp. 65-78
90. Palomo A., Grutzeck M.W. and Blanco M.T."Alkali-activated fly ashes: A cement for the future" Cement and Concrete Research, 29:1323-1329;1999.
91. I. Giannopoulou, D. Papias, "Structure, Design and Applications of Geopolymeric Materials", Proceedings of the 3rd International Conference on Deformation Processing and Structure of Materials, 20-22 of September, Belgrade, Serbia, 2007, pp. 5-15.
92. Komnitsas K., D. Zaharaki and V. Perdikatsis Geopolymerisation of low calcium ferronickel slags, Journal of Materials Science 42:3073-3082;2007.
93. Παναγιωτοπούλου Χ., Τσιβιλής Σ., Κακάλη Γ. «Σύνθεση γεωπολυμερών με ιπτάμενη τέφρα» Πρακτικά 6^ο Πανελληνίου Επιστημονικού Συνεδρίου Χημικής Μηχανικής, Αθήνα 2007.
94. Palomo A., Fernandez – Jimenez A., «Alkaline activation, procedure for transforming fly ash into new materials.Part I:Applications», World of Coal fly ash conference, Denver, USA, 2011.
95. Provis J.L., C.Z. Yong, P. Duxson and J.S.J. Van Deventer. Correlating mechanical and thermal properties of sodium silicate-fly ash geopolymers, Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects 336:57-63;2009.
96. Swanepoel J.C. and C.A. Strydom , Utilisation of fly ash in a geopolymeric material, Appl Geochem 17(8):1143-1148;2002.
97. Glukhovskiy V.D.Ancient, modern and future concretes, In Proceedings of the 1st International Conference on Alkaline Cements and Concretes, VIPOL Stock Company, Kiev, Ukraine, 1994.
98. Cheng T.W. and Chiu J.P., "Fire-resistant geopolymer produced by granulated blast furnace slag", Minerals Engineering, 16: 205-210;2003.
99. Barbosa V.F.F., K.J.D. MacKenzie and C. Thaumaturgo, «Synthesis and characterisation of materials based on inorganic polymers of alumina and silica: sodium polysialate polymers, International Journal of Inorganic Materials 2:309-317;2000.
100. www.geopolymer.org
101. www.csiro.au

- 102.** Davidovits J., Chemistry of geopolymeric systems - Terminology, in: J. Davidovits, R.Davidovits C.J., (Eds.), Proceedings of the 2nd International Conference Geopolymere '99, Saint Quentin, France:123-200;1999.
- 103.** Cheng T.W., “Fire-resistant geopolymer produced by waste serpentine cutting”, Proceedings of the 7th International Symposium on East Asian Resources Recycling Technology, Taiwan 2003.
- 104.** I. Giannopoulou, D. Pantias, “Fire resistant geopolymers synthesized from industrial wastes”, Electronic Proceedings of the ICCE-16 Sixteenth Annual International Conference on Composites/Nano Engineering, 20-26 of July 2008, Kunming, China.
- 105.** Διδακτορική διατριβή Θεοφάνης Τζεβελέκου Χημικό Μηχανικό «Ανάπτυξη μεθόδου ανακύκλωσης και παραγωγής νέων υλικών με αναγωγική τήξη κόνεων συστημάτων αντιρρύπανσης βιομηχανίας παραγωγής σιδηρονικελίου» Πάτρα 2004.
- 106.** www.larco.gr
- 107.** Μ. Μπεάζη-Κατσιώτη, Δ. Βελισσαρίου, Ν. Κατσιώτης, Χ. Ρισκάκης, «Προοπτικές αξιοποίησης της σκωρίας ηλεκτροκαμίνων παραγωγής σιδηρονικελίου της ΛΑΡΚΟ ΓΜΜΑΕ στην παραγωγή τσιμέντων» Συνέδριο του Τεχνικού Επιμελητηρίου Ελλάδας: “Περιβάλλον & Ανάπτυξη” , Αθήνα, Ίδρυμα Ευγενίδου, 2012.
- 108.** Kirillidi Y. and E. Frogoudakis. Electric arc furnace slag utilization, In Proceedings of the 9th International Conference on Environmental Science and Technology, Rhodes, Greece, :768–772;2005.
- 109.** Davidovits J., Synthetic mineral polymer compound of the silicoaluminates family and preparation process, US Patent 4, 472, 199;1984.
- 110.** EN 771-1 Edition: 2011-06-15 Specification for masonry units , Part 1: Clay masonry units.
- 111.** ASTM C-109: Standard Test Method for Compressive Strength of Hydraulic Cement Mortars (Using 2-in. or [50-mm] Cube Specimens)
- 112.** ASTM C-348: Standard Test Method for Flexural Strength of Hydraulic-Cement Mortars
- 113.** I.S.R.M.,1978.Suggested Methods for Determining Tensile Strength of Rock Materials Part 2: Suggested Method for determining indirect tensile strength by the Brazil test. International Journal of Rock Mechanics and Mining Sciences.15,99-103.

- 114.** Διδακτορική διατριβή Παρασκευής Οικονόμου, «Ανάπτυξη προηγμένων κεραμικών υψηλής πυριμαχικότητας και χαμηλής θερμικής διαστολής», 2006.
- 115.** EN 12667, Thermal performance of building materials and products - Determination of thermal resistance by means of guarded hot plate and heat flow meter methods - Products of high and medium thermal resistance.
- 116.** ASTM E-309, Standard Test Method for Solar Absorptance, Reflectance, and Transmittance of Materials Using Integrating Spheres.
- 117.** EN 196-3:2005, Determination of setting times and soundness
- 118.** ISO 834-1 International Standard, Fire resistance tests – Elements of building construction.
- 119.** Kiso K., Milstein F., «Relation between hardness and compressive strength of polymer concrete», Journal of construction and building materials :209-214(1);1987.
- 120.** Slag Atlas, 2nd Edition, Verlag Stahleisen GmbH, Düsseldorf, 1995
- 121.** Διπλωματική εργασία Αιμιλλιανού Ζέρβα «Ανόργανα πολυμερή υλικά προστασίας κατασκευών», 2009.
- 122.** Skvara F., Jilek T., Kopecky L. “Geopolymer materials based on fly ash” Journal of Ceramics, 49 195-204;2005.
- 123.** Varela B., Privorotskaya N., “The use of geopolymers as concrete coatings for fire protection” Proceedings of the world congress Geopolymer, 209-211; 2005.
- 124.** T. Bakharev “Thermal behaviour of geopolymers prepared using class F fly ash and elevated temperature curing” Cement and Concrete Research 36,1134–1147;2006.
- 125.** Daniel L.Y. Kong , Jay G. Sanjayan , Kwesi Sagoe-Crentsil “Comparative performance of geopolymers made with metakaolin and fly ash after exposure to elevated temperatures” Cement and Concrete Research 37,1583–1589;2007.
- 126.** Djwantoro Hardjito, M.Z. Tsen, “Strength and thermal stability of fly ash – based geopolymer mortar” The 3rd International Conference,2008.
- 127.** J.L.Provis, J.S.J. van Deventer, “Geopolymers, Structure, processing, properties and industrial applications.”Woodhead publishing in materials 2009.
- 128.** Zhu Pan ,Jay G. Sanjayan Z B. V. Rangan “An investigation of the mechanisms for strength gain or loss of geopolymer mortar after exposure to elevated temperature” Journal of Material Science, 44,1873–1880;2009.

- 129.** Project report – Grant FA23860814096, "Fire resistance of geopolymer concretes" – J. Provis, University of Melbourne, 2010.
- 130.** Jadambaa Temuujin, Amgalan Minjigmaa, William Rickard, Melissa Lee, Iestyn Williams, Arie van Riessen "Fly ash based geopolymer thin coatings on metal substrates and its thermal evaluation" *Journal of Hazardous Materials*, 180;748–752, 2010.
- 131.** Daniel L.Y. Kong , Jay G. Sanjayan , "Effect of elevated temperatures on geopolymer paste, mortar and concrete" *Cement and Concrete Research* 40, 334–339; 2010.
- 132.** Maurice Guerrieri, Jay G. Sanjayan, "Behavior of combined fly ash/slag-based geopolymers when exposed to high temperatures", *Journal of Fire and Materials*, 34, 163-175; 2010.
- 133.** Zhao and Sanjayan "Geopolymer and Portland cement concretes in simulated fire" *Magazine of Concrete Research*, 63, 163-173; 2011.
- 134.** Mohd Mustafa Al Bakri Abdullah, Liyana Jamaludin , Kamarudin Hussin , Mohamed Bnhussain , Che Mohd Ruzaidi Ghazali, Mohd Izzat Ahmad "Fly Ash Porous Material using Geopolymerization Process for High Temperature Exposure" *International Journal of Molecular Sciences*, 13, 4388-4395; 2012.
- 135.** D. V. Dao, J. P. Forth Investigation of the behaviour of geopolymer mortar after heating to elevated temperatures, *Proceedings of the Third International conference on sustainable construction materials and technologies*, 2013.
- 136.** William D.A. Rickard, Les Vickers, Arie van Riessen "Performance of fibre reinforced, low density metakaolin geopolymers under simulated fire conditions" *Applied Clay Science* 73, 71–77; 2013.
- 137.** A. Natali Murri , W.D.A. Rickard, M.C. Bignozzi, A. van Riessen "High temperature behaviour of ambient cured alkali-activated materials based on ladle slag" *Cement and Concrete Research* 43, 51–61; 2013.
- 138.** Greig J.W., Barth Tom. F.W. (1938) 'The system, $\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$ (Nephelite, Carnegieite) - $\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 6\text{SiO}_2$ (Albite)', *Am J Sci*, 35-A, 93-112.
- 139.** Mrazova M., Klouzkova A. (2009) 'Leucite porcelain fused to metals for dental restoration', *Ceram-Silikaty*, 53(3), 225-230.
- 140.** Hong L. (2005) Formation of β -Eucryptite and β -Sposumene from Topaz mixtures, PhD thesis in Ceramic and Materials Engineering, School in Materials

Science and Engineering, Faculty of Science, University of New South Wales, Sydney, Australia.

141. Morey G.W. (1964) Chapter L. Phase-Equilibrium Relations of the Common Rock-Forming Oxides Except Water, in Data of Geochemistry, 6th Edition, United States Government Printing Office, Washington.

142. Cook, L.P., Roth, R.S., Parker, H.S., and Negas, T. (1977) The system $K_2O-Al_2O_3-SiO_2$; Part 1, Phases on the $KAlSiO_4-KAlO_2$ join. American Mineralogist, 62, 1180–1190

143. http://www.performance-plastics.co.uk/pdf/relationship_shoreA_ShoreD_hardness.pdf

Δημοσιεύσεις

Μεγάλο μέρος των αποτελεσμάτων δημοσιεύτηκε σε διεθνή περιοδικά, βιβλία. Επίσης πραγματοποιήθηκαν πλήθος παρουσιάσεων σε εθνικά και διεθνή συνέδρια.

A. Δημοσιεύσεις σε διεθνή περιοδικά (Επισυνάπτονται στο τέλος της διατριβής)

1. (2013) Sakkas, K., Nomikos, P., Sofianos, A., Panias, D. Inorganic polymeric materials for passive fire protection of underground constructions. *Fire and Materials*, Volume 37 (2) , pp. 140-150.
2. (2014) Sakkas, K., Nomikos, P., Sofianos, A., Panias, D. Utilisation of FeNi-Slag for the Production of Inorganic Polymeric Materials for Construction or for Passive Fire Protection. *Waste Biomass Valorization*. Volume 5 (3), pp. 403-410.
3. (2014) Sakkas, K., Nomikos, P., Sofianos, A., Panias, D. Sodium-based fire resistant geopolymer for passive fire protection. *Fire and Materials*, DOI: 10.1002/fam.2244.
4. (2014) Sakkas, K., Nomikos, P., Sofianos, A., Panias, D. Potassium based geopolymer for passive fire protection of concrete tunnels linings, *Tunnelling and Underground Space Technology* Volume 43, pp. 148–156.

B. Δημοσιεύσεις σε διεθνή βιβλία

Handbook of Alkali-activated Cements, Mortars and Concretes, *Woodhead Publishing Series in Civil and Structural Engineering*, Chapter 16 : **The fire resistance of alkali-activated cement-based concrete binders**, D. Panias, E. Balomenos and K. Sakkas, *National Technical University of Athens, Greece*

Γ. Δημοσιεύσεις σε διεθνή και εθνικά συνέδρια με κριτές

1. Παρουσίαση σε εθνικό συνέδριο με τίτλο «Προστασία Σηράγγων από πυρκαγιά» 6ο Πανελλήνιο Συνέδριο Γεωτεχνικής και Γεωπεριβαλλοντικής Μηχανικής. Τόμος 2 σελ.383-390 (Βόλος 10/2010)
2. Παρουσίαση εργασίας σε συνέδριο με τίτλο εργασίας «Αξιοποίηση της σκωρίας ηλεκτροκαμίνων της Γ.Μ.Ε.Ε ΛΑΡΚΟ ως υλικό παθητικής πυροπροστασίας σε σήραγγες» στα πλαίσια του 3^ο Πανελληνίου Συνεδρίου της ΕΒΙΠΑΡ «Αξιοποίηση βιομηχανικών παραπροϊόντων στη δόμηση» (9/2012 Θεσσαλονίκη)
3. Sakkas K., Nomikos P., Sofianos A., Panias D., « Utilisation of FeNi – slag for the production of Inorganic polymeric Materials» 3rd Slag Valorisation Symposium , Leuven 18-20/3-2013
4. Παρουσίαση εργασίας σε συνέδριο με τίτλο εργασίας «Slag based geopolymer for passive fire protection of tunnels» στα πλαίσια του Παγκόσμιου Συνεδρίου Σηραγγοποιίας , WTC 2013 (31/5 – 7/6 - 2013 Γενεύη)
5. Παρουσίαση σε συνέδριο με τίτλο «Fire resistant materials» στα πλαίσια του Διεθνούς Συνεδρίου της Ευρωπαϊκής Κεραμικής Εταιρείας, ECERS 2013, Λιμόζ Γαλλία 23-27/6-2013.
6. Παρουσίαση στο 6^ο Πανελλήνιο συνέδριο της Ελληνικής Κεραμικής εταιρείας με τίτλο «Ανάπτυξη γεωπολυμερών για την πυροπροστασία κατασκευών», 5/2014.
7. Παρουσίαση στο 6^ο Πανελλήνιο συνέδριο της Ελληνικής Κεραμικής εταιρείας με τίτλο «Ανόργανα πολυμερή για πυροπροστασία κατασκευών», 3/2009.

Δ. Δεκτές Δημοσιεύσεις σε επικείμενα συνέδρια με κριτές

- 7^ο Πανελλήνιο Συνέδριο Γεωτεχνικής και Περιβαλλοντικής Μηχανικής «Ανάπτυξη γεωπολυμερών για την πυροπροστασία κατασκευών», **Αθήνα 2014**
- 2nd Eastern European Tunnelling conference, «Fire resistant materials for passive fire protection of concrete for tunnel linings», Athens 2014.
- 1st International Symposium on Innovative Construction Materials, «Innovative materials for passive fire protection of tunnels», Hungary, 2014.

