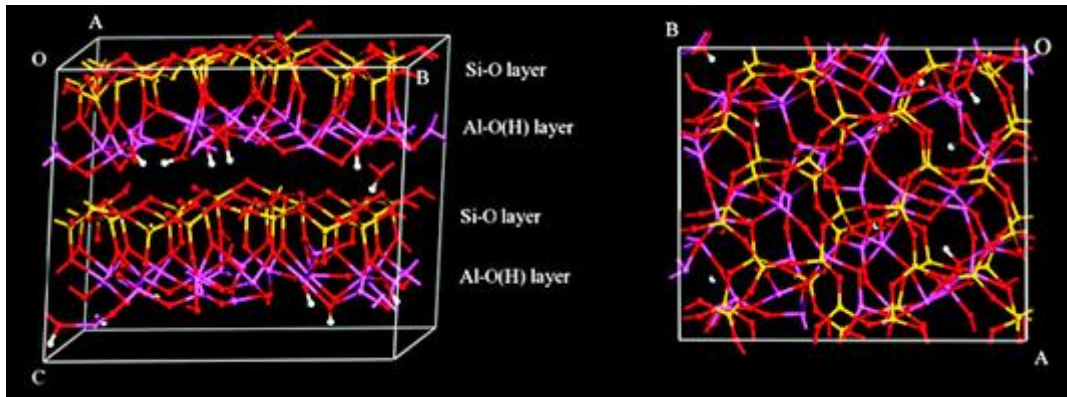




ΕΘΝΙΚΟ ΜΕΤΣΟΒΙΟ ΠΟΛΥΤΕΧΝΕΙΟ
ΣΧΟΛΗ ΜΗΧΑΝΙΚΩΝ ΜΕΤΑΛΛΕΙΩΝ-ΜΕΤΑΛΛΟΥΡΓΩΝ
ΤΟΜΕΑΣ ΓΕΩΛΟΓΙΚΩΝ ΕΠΙΣΤΗΜΩΝ
ΕΡΓΑΣΤΗΡΙΟ ΟΡΥΚΤΟΛΟΓΙΑΣ – ΠΕΤΡΟΛΟΓΙΑΣ -
ΚΟΙΤΑΣΜΑΤΟΛΟΓΙΑΣ

**ΠΟΖΟΛΑΝΙΚΗ ΔΡΑΣΤΙΚΟΤΗΤΑ ΜΗΧΑΝΙΚΑ ΕΝΕΡΓΟΠΟΙΗΜΕΝΩΝ
ΜΕΤΑΚΑΟΛΙΝΩΝ ΚΑΙ ΕΦΑΡΜΟΓΗ ΤΟΥΣ ΣΤΗΝ ΤΕΧΝΟΛΟΓΙΑ
ΣΚΥΡΟΔΕΜΑΤΟΣ**



ΔΙΠΛΩΜΑΤΙΚΗ ΕΡΓΑΣΙΑ
Φίτου Π. Μιχαήλ

Επιβλέπουσα: Μαρία Περράκη
Επίκουρη Καθηγήτρια

ΑΘΗΝΑ, ΝΟΕΜΒΡΙΟΣ 2014



ΕΘΝΙΚΟ ΜΕΤΣΟΒΙΟ ΠΟΛΥΤΕΧΝΕΙΟ
ΣΧΟΛΗ ΜΗΧΑΝΙΚΩΝ ΜΕΤΑΛΛΕΙΩΝ-ΜΕΤΑΛΛΟΥΡΓΩΝ
ΤΟΜΕΑΣ ΓΕΩΛΟΓΙΚΩΝ ΕΠΙΣΤΗΜΩΝ
ΕΡΓΑΣΤΗΡΙΟ ΟΡΥΚΤΟΛΟΓΙΑΣ – ΠΕΤΡΟΛΟΓΙΑΣ -
ΚΟΙΤΑΣΜΑΤΟΛΟΓΙΑΣ

ΠΟΖΟΛΑΝΙΚΗ ΔΡΑΣΤΙΚΟΤΗΤΑ ΜΗΧΑΝΙΚΑ ΕΝΕΡΓΟΠΟΙΗΜΕΝΩΝ
ΜΕΤΑΚΑΟΛΙΝΩΝ ΚΑΙ ΕΦΑΡΜΟΓΗ ΤΟΥΣ ΣΤΗΝ ΤΕΧΝΟΛΟΓΙΑ
ΣΚΥΡΟΔΕΜΑΤΟΣ

ΔΙΠΛΩΜΑΤΙΚΗ ΕΡΓΑΣΙΑ

Φίτου Π. Μιχαήλ

Επιβλέπουσα: Μαρία Περράκη
Επίκουρη Καθηγήτρια

Εγκρίθηκε από την τριμελή επιτροπή στις 12/11/2014

Περράκη Μαρία, Επίκουρη Καθηγήτρια, (Υπογραφή)
Τσιβιλής Σωτήριος, Καθηγητής, (Υπογραφή)
Μπαδογιάννης Ευστράτιος, Λέκτορας, (Υπογραφή)

ΑΘΗΝΑ, ΝΟΕΜΒΡΙΟΣ 2014

Copyright © Φίτος Μιχαήλ, 2014

Με επιφύλαξη κάθε δικαιώματος. All rights reserved.

ΠΡΟΛΟΓΟΣ

Η παρούσα διπλωματική εργασία, με θέμα “Ποζολανική δραστικότητα μηχανικά ενεργοποιημένων μετακαολινών και εφαρμογή τους στην τεχνολογία σκυροδέματος”, εκπονήθηκε στο Εργαστήριο Ορυκτολογίας – Πετρολογίας – Κοιτασματολογίας της Σχολής Μηχανικών Μεταλλείων-Μεταλλουργών.

Σημαντικό κίνητρο για την εκπόνηση αυτής της εργασίας υπήρξε η πρόσφατη αναζωπύρωση στη μελέτη των δυνατοτήτων της νανομηχανικής στις αργίλους. Η τρέχουσα έρευνα στη νανοτεχνολογία τσιμέντων, επικεντρώνεται στη μέτρηση και το χαρακτηρισμό της νανο και μικρο - σκοπικής δομής υδραυλικών υλικών και την επίδρασή της στις ιδιότητες και την απόδοση του σκυροδέματος, καθώς επίσης και στην ανάπτυξη νέων νανοϋλικών, ως πρόσθετα υλικά σκυροδέματος. Η προσθήκη αυτών των νέων νανο-υλικών, θα μπορούσε να οδηγήσει σε ακόμα πιο βελτιωμένες μηχανικές ιδιότητες του σκυροδέματος.

Αντικείμενο αυτής της εργασίας είναι η διερεύνηση της ποζολανικότητας των μηχανικά ενεργοποιημένων μετακαολινών μετά την λειοτρίβησή τους σε κλίμακα “νάνο” και η σύγκρισή τους με αντίστοιχους θερμικά ενεργοποιημένους καολίνες.

Στο σημείο αυτό θα ήθελα να ευχαριστήσω θερμά όλους εκείνους που με τη βοήθειά τους συνέβαλαν στην ολοκλήρωση αυτής της διπλωματικής εργασίας.

Πρώτα απ’ όλα, θέλω να ευχαριστήσω την επιβλέπουσα της διπλωματικής εργασίας μου, Επίκουρη Καθηγήτρια στον Τομέα Γεωλογικών Επιστημών της Σχολής ΜΜΜ του Ε.Μ.Π., κα Περράκη Μαρία για την υποστήριξή της, την εμπιστοσύνη της στην ανάθεση ενός τόσο σημαντικού θέματος και για την άμεση και ουσιαστική επιστημονική βοήθεια που μου παρείχε κατά τη διάρκεια της εκπόνησης της διπλωματικής εργασίας.

Ευχαριστώ θερμά για την επιστημονική καθοδήγηση, τη βοήθεια στην κατανόηση σημαντικού τμήματος του πειραματικού μέρους της εργασίας και τις εποικοδομητικές συζητήσεις, τους κκ Τσιβιλή Σωτήριο, Καθηγητή, στον Τομέα Χημικών Επιστημών της Σχολής ΧΜ του Ε.Μ.Π., και Μπαδογιάννη Ευστράτιο, Λέκτορα στον Τομέα Δομοστατικής της Σχολής ΠΜ του Ε.Μ.Π.

Σημαντικό μέρος της πειραματικής εργασίας εκπονήθηκε στο Εργαστήριο Ανόργανης & Αναλυτικής Χημείας της Σχολής ΧΜ του ΕΜΠ.

Επίσης, ευχαριστώ τον κ. Μπούσουλα Ιωάννη, Δρ. ΕΔΙΠ, της Σχολής ΜΜΜ για τη βοήθειά του στην ανάλυση των δειγμάτων με ΧRD.

Τελειώνοντας, θα ήθελα να ευχαριστήσω ιδιαίτερα την Ομότιμη Καθηγήτρια του Ε.Μ.Π. κα Περράκη Θεοδώρα για την πολύτιμη βοήθειά της και το αμέριστο ενδιαφέρον της.

ΠΕΡΙΛΗΨΗ

Σκοπός της παρούσας διπλωματικής εργασίας είναι η μελέτη της ποζολανικότητας των μηχανικά ενεργοποιημένων καολινών και η σύγκρισή τους με αντίστοιχους θερμικά ενεργοποιημένους καολίνες.

Για την επίτευξη αυτού του σκοπού, αρχικά, μελετώνται, ως προς τα ορυκτολογικά χαρακτηριστικά τους, 3 φυσικοί ελληνικοί και ένας εμπορικός καολίνης.

Στη συνέχεια, εξετάζονται συνδυαστικά με τις αναλυτικές μεθόδους (XRD, FT-IR, TG/DTA) οι θερμικά και μηχανικά ενεργοποιημένοι καολίνες και γίνεται λεπτομερής ανάλυση και συγκριτική αξιολόγηση των αποτελεσμάτων.

Ακολουθεί η εξέταση της ποζολανικότητας των θερμικά και των μηχανικά ενεργοποιημένων καολινών με τη δοκιμή Charpelle και τη μελέτη με τις προαναφερθείσες αναλυτικές μεθόδους των προϊόντων.

Από την αξιολόγηση των αποτελεσμάτων, προκύπτει ότι οι μηχανικά ενεργοποιημένοι καολίνες παρουσιάζουν υψηλή ποζολανικότητα, αντίστοιχη με αυτή των θερμικά ενεργοποιημένων. Επίσης, παρατηρούνται διαφοροποιήσεις ως προς τη δραστηριότητα και ποζολανικότητα των μηχανικά ενεργοποιημένων καολινών ανάλογα με το χρόνο άλεσης.

SUMMARY

The scope of the present Diploma Thesis is the comparative study of the pozzolanic activity of thermally and mechanically activated kaolins and their comparison with the respective thermally activated kaolins.

Three natural Greek kaolins and a commercial one were mineralogically studied by the means of XRD, FT-IR, TG / DTA.

Then, the thermally and the mechanically activated kaolins were comparatively studied and evaluated by means of XRD, FT-IR, TG / DTA.

The pozzolanic activity of the thermally and the mechanically activated kaolins was evaluated on the basis of Chapelle test and the Chapelle products were studied by the aforementioned techniques.

Results show that mechanically activated kaolins exhibit high pozzolanic reactivity, relevant to that of the thermally activated ones. Moreover, variations in the pozzolanic activity of the mechanically activated kaolins depending on the milling time were observed.

ΠΕΡΙΕΧΟΜΕΝΑ

1. ΚΑΟΛΙΝΗΣ.....	1
1.1.: ΓΕΝΙΚΑ ΠΕΡΙ ΚΑΟΛΙΝΩΝ.....	1
1.2.: ΠΕΡΙΒΑΛΛΟΝ ΣΧΗΜΑΤΙΣΜΟΥ ΚΑΟΛΙΝΗ.....	2
1.3.: ΠΑΡΑΓΩΓΗ ΚΑΙ ΖΗΤΗΣΗ ΚΑΟΛΙΝΗ.....	6
1.4.: ΙΔΙΟΤΗΤΕΣ ΚΑΙ ΧΡΗΣΕΙΣ.....	8
1.5.: ΚΟΙΤΑΣΜΑΤΑ ΚΑΟΛΙΝΗ ΤΗΣ ΕΛΛΑΔΑΣ.....	13
1.6.: ΔΟΜΗ ΚΑΟΛΙΝΙΤΗ.....	15
1.7.: ΔΟΜΗ ΑΛΟΥΝΙΤΗ.....	22
2. ΜΕΤΑΚΑΟΛΙΝΗΣ.....	23
2.1.: ΓΕΝΙΚΑ.....	23
2.2.: ΘΕΡΜΙΚΗ ΑΠΟΣΥΝΘΕΣΗ ΚΑΟΛΙΝΙΤΗ ΚΑΙ ΜΕΤΑΤΡΟΠΗ ΤΟΥ ΣΕ ΜΕΤΑΚΑΟΛΙΝΗ.....	24
3. ΠΟΖΟΛΑΝΕΣ.....	26
3.1.: ΠΟΖΟΛΑΝΙΚΑ ΥΛΙΚΑ	26
3.2.: ΠΟΖΟΛΑΝΙΚΗ ΑΝΤΙΔΡΑΣΗ.....	30
3.3.: Ο ΡΟΛΟΣ ΤΟΥ $Ca(OH)_2$ ΣΤΙΣ ΙΔΙΟΤΗΤΕΣ ΤΟΥ ΤΣΙΜΕΝΤΟΥ.....	31
3.4.: Ο ΜΕΤΑΚΑΟΛΙΝΗΣ ΩΣ ΠΟΖΟΛΑΝΙΚΟ ΥΛΙΚΟ.....	32
3.5.: Ο ΝΑΝΟ-ΚΑΟΛΙΝΗΣ ΩΣ ΠΟΖΟΛΑΝΙΚΟ ΥΛΙΚΟ.....	33
3.6.: ΔΟΚΙΜΗ CHAPELLE.....	34
4. ΣΚΥΡΟΔΕΜΑ.....	35
4.1.: ΓΕΝΙΚΑ.....	35
4.2.: ΤΣΙΜΕΝΤΑ.....	36
4.3.: ΚΛΙΝΚΕΡ ΤΣΙΜΕΝΤΟ.....	36
5. ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ.....	38
5.1.: ΑΝΤΙΚΕΙΜΕΝΟ ΜΕΛΕΤΗΣ.....	38
5.2.: ΑΝΑΛΥΤΙΚΕΣ ΤΕΧΝΙΚΕΣ.....	40
5.2.1.: ΠΕΡΙΘΛΑΣΙΜΕΤΡΙΑ ΑΚΤΙΝΩΝ-Χ (XRD).....	40
5.2.2.: ΘΕΡΜΙΚΗ ΑΝΑΛΥΣΗ (TG/DTG/DTA).....	40
5.2.3.: ΦΑΣΜΑΤΟΣΚΟΠΙΑ ΥΠΕΡΥΘΡΗΣ ΑΚΤΙΝΟΒΟΛΙΑΣ (FT-IR).....	40
5.3.: ΧΑΡΑΚΤΗΡΙΣΜΟΣ ΤΩΝ ΠΡΩΤΩΝ ΥΛΩΝ.....	43
5.3.1.: ΧΗΜΙΚΗ ΣΥΣΤΑΣΗ.....	43
5.3.2.: ΟΡΥΚΤΟΛΟΓΙΚΗ ΣΥΣΤΑΣΗ.....	43
5.4.: ΧΑΡΑΚΤΗΡΙΣΜΟΣ ΤΩΝ ΔΟΚΙΜΙΩΝ ΜΕΤΑΚΑΟΛΙΝΗ.....	55
5.4.1.: ΕΞΕΤΑΣΗ ΤΩΝ ΘΕΡΜΙΚΑ ΕΠΕΞΕΡΓΑΣΜΕΝΩΝ ΚΑΟΛΙΝΩΝ ΜΕ ΠΕΡΙΘΛΑΣΙΜΕΤΡΙΑ ΑΚΤΙΝΩΝ-Χ.....	55

5.4.2.: ΕΞΕΤΑΣΗ ΤΩΝ ΘΕΡΜΙΚΑ ΕΠΕΞΕΡΓΑΣΜΕΝΩΝ ΚΑΟΛΙΝΩΝ ΜΕ ΔΙΑΦΟΡΙΚΗ ΘΕΡΜΙΚΗ ΑΝΑΛΥΣΗ.....	58
5.4.3.: ΕΞΕΤΑΣΗ ΤΩΝ ΘΕΡΜΙΚΑ ΕΠΕΞΕΡΓΑΣΜΕΝΩΝ ΚΑΟΛΙΝΩΝ ΜΕ ΥΠΕΡΥΘΡΗ ΑΚΤΙΝΟΒΟΛΙΑ.....	61
5.5.: ΧΑΡΑΚΤΗΡΙΣΜΟΣ ΤΩΝ ΔΟΚΙΜΙΩΝ ΝΑΝΟ-ΚΑΟΛΙΝΗ.....	64
5.5.1.: ΕΞΕΤΑΣΗ ΤΩΝ ΜΗΧΑΝΙΚΑ ΕΠΕΞΕΡΓΑΣΜΕΝΩΝ ΚΑΟΛΙΝΩΝ ΜΕ ΠΕΡΙΘΛΑΣΙΜΕΤΡΙΑ ΑΚΤΙΝΩΝ-Χ.....	64
5.5.2.: ΕΞΕΤΑΣΗ ΤΩΝ ΜΗΧΑΝΙΚΑ ΕΠΕΞΕΡΓΑΣΜΕΝΩΝ ΚΑΟΛΙΝΩΝ ΜΕ ΔΙΑΦΟΡΙΚΗ ΘΕΡΜΙΚΗ ΑΝΑΛΥΣΗ.....	68
5.5.3.: ΕΞΕΤΑΣΗ ΤΩΝ ΜΗΧΑΝΙΚΑ ΕΠΕΞΕΡΓΑΣΜΕΝΩΝ ΚΑΟΛΙΝΩΝ ΜΕ ΥΠΕΡΥΘΡΗ ΦΑΣΜΑΤΟΣΚΟΠΙΑ.....	72
5.6.: ΔΙΕΡΕΥΝΗΣΗ ΠΟΖΟΛΑΝΙΚΟΤΗΤΑΣ ΜΕΤΑΚΑΟΛΙΝΗ / ΝΑΝΟ-ΚΑΟΛΙΝΗ ΜΕ ΤΗ ΔΟΚΙΜΗ CHAPELLE.....	73
5.6.1.: ΔΟΚΙΜΗ CHAPELLE.....	73
5.6.2.: ΕΞΕΤΑΣΗ ΤΩΝ ΠΡΟΪΟΝΤΩΝ CHAPELLE ΜΕ ΠΕΡΙΘΛΑΣΙΜΕΤΡΙΑ ΑΚΤΙΝΩΝ-Χ.....	75
5.6.3. ΕΞΕΤΑΣΗ ΤΩΝ ΠΡΟΪΟΝΤΩΝ CHAPELLE ΜΕ ΔΙΑΦΟΡΙΚΗ ΘΕΡΜΙΚΗ ΑΝΑΛΥΣΗ.....	80
5.6.4. ΕΞΕΤΑΣΗ ΤΩΝ ΠΡΟΪΟΝΤΩΝ CHAPELLE ΜΕ ΥΠΕΡΥΘΡΗ ΑΚΤΙΝΟΒΟΛΙΑ (FT-IR)	80
ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ.....	90
ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ.....	92

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 1

ΚΑΟΛΙΝΗΣ

1.1. ΓΕΝΙΚΑ

Ο όρος “καολίνης” προέρχεται από το χωριό Kao-Ling, που βρίσκεται στην επαρχία Jiangxi στην Κίνα, όπου ανακαλύφθηκε και χρησιμοποιήθηκε για πρώτη φορά γύρω στον 3^ο αιώνα π.Χ. και σημαίνει “υψηλή κορυφογραμμή” στα κινέζικα. Στην Αφρική ο καολίνης απαντάται ως kalaba calaba και calabachor (Schroeder, Paul (2003-12-12). "Kaolin". New Georgia Encyclopedia).



Εικόνα 1.1: Εξόρυξη καολίνη στην Κίνα. Ελαιογραφία σε χαρτί.

πηγή: http://ocw.mit.edu/ans7870/21f/21f.027/rise_fall_canton_04/gallery_commodities/pages/cwP_E81592_01_MiningKaolin.htm



Εικόνα 1.2: Καθαρός κινέζικος καολίνης.

πηγή: <http://www.crusherinc.com/News/wp-content/uploads/2011/11/Kaoline-Mining.jpg>

Πρόκειται για ένα πέτρωμα λευκού χρώματος, με ε.β. $2.2-2.6 \text{ gr}^*/\text{cm}^3$, του οποίου κύριο συστατικό είναι το ορυκτό καολινίτης ($\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$). Όταν ο καολινίτης περιέχει Fe ή Mn, τότε ο καολίνης παίρνει μια ελαφρά κίτρινη ή φαιά απόχρωση. Εκτός από το ορυκτό καολινίτη, στους καολίνες είναι δυνατόν να συνυπάρχουν και άλλα ορυκτά, όπως χαλαζίας, μαρμαρυγίας και άστριοι (κύρια, ορθόκλαστο), όπως επίσης και λίγος ιλλίτης και μοντμοριλλονίτης.

1.2. ΠΕΡΙΒΑΛΛΟΝ ΣΧΗΜΑΤΙΣΜΟΥ ΚΑΟΛΙΝΗ

Ο κύριος μηχανισμός γένεσης των εδαφικών σχηματισμών είναι οι διεργασίες αποσάθρωσης και διάβρωσης που επενεργούν στο σύνολο των πετρωμάτων και σχηματισμών που δομούν το στερεό φλοιό της Γης. Κατά τη φυσική αποσάθρωση διαταράσσονται η συνοχή και οι μηχανικές ιδιότητες των γεωλογικών σχηματισμών. Η αποσάθρωση μπορεί να οφείλεται σε φυσικά – μηχανικά, χημικά ή βιολογικά αίτια. Αντίστοιχα διακρίνονται και τα ιζήματα και τα ιζηματογενή πετρώματα που προκύπτουν κατά τη διαγένεσή τους.

Κύριος παράγοντας που προκαλεί τη χημική αποσάθρωση είναι το νερό με τα, σε διάλυση, συστατικά του. Η χημική αποσάθρωση επιτυγχάνεται κυρίως σε υγρά και θερμά κλίματα. Περιοχές με τέτοιες συνθήκες είναι κατά κύριο λόγο οι τροπικές υγρές περιοχές, όπως επίσης και οι εύκρατες. Η θερμοκρασία παίζει κυρίως σημαντικό ρόλο στην κινητική των αντιδράσεων.

Το εμπλουτισμένο σε CO₂ νερό της βροχής που προέρχεται από την ατμόσφαιρα και το βιογενές CO₂ του εδάφους, διαλύει τα ανθρακικά κυρίως άλατα του ασβεστίου και του μαγνησίου που μετατρέπονται σε διαλυτά όξινα ανθρακικά άλατα. Έτσι, συμβαίνουν μεταβολές που θα ήταν αδύνατες από την απλή παρουσία του νερού. Σε βιομηχανικές και κατοικημένες περιοχές, όπου τα ποσοστά CO₂ στην ατμόσφαιρα είναι αυξημένα το νερό εμπλουτίζεται περισσότερο σε CO₂, με αποτέλεσμα την αύξηση της διαλυτικής του ικανότητας.

Διεργασία της χημικής αποσάθρωσης είναι η υδρόλυση. Η υδρόλυση χαρακτηρίζεται από την επίδραση H₂O στα ορυκτά σχηματίζοντας υδροξυλιόντα. Με την αλλαγή της χημικής τους σύστασης αλλάζουν και οι ιδιότητες των πετρωμάτων. Ιδιαίτερης σημασίας διεργασία υδρόλυσης είναι αυτή των πυριτικών αλάτων που είναι και τα πιο διαδεδομένα ορυκτά. Ως παράδειγμα αναφέρουμε τη μετατροπή του ορθόκλαστου σε καολινίτη, σύμφωνα με την παρακάτω αντίδραση:



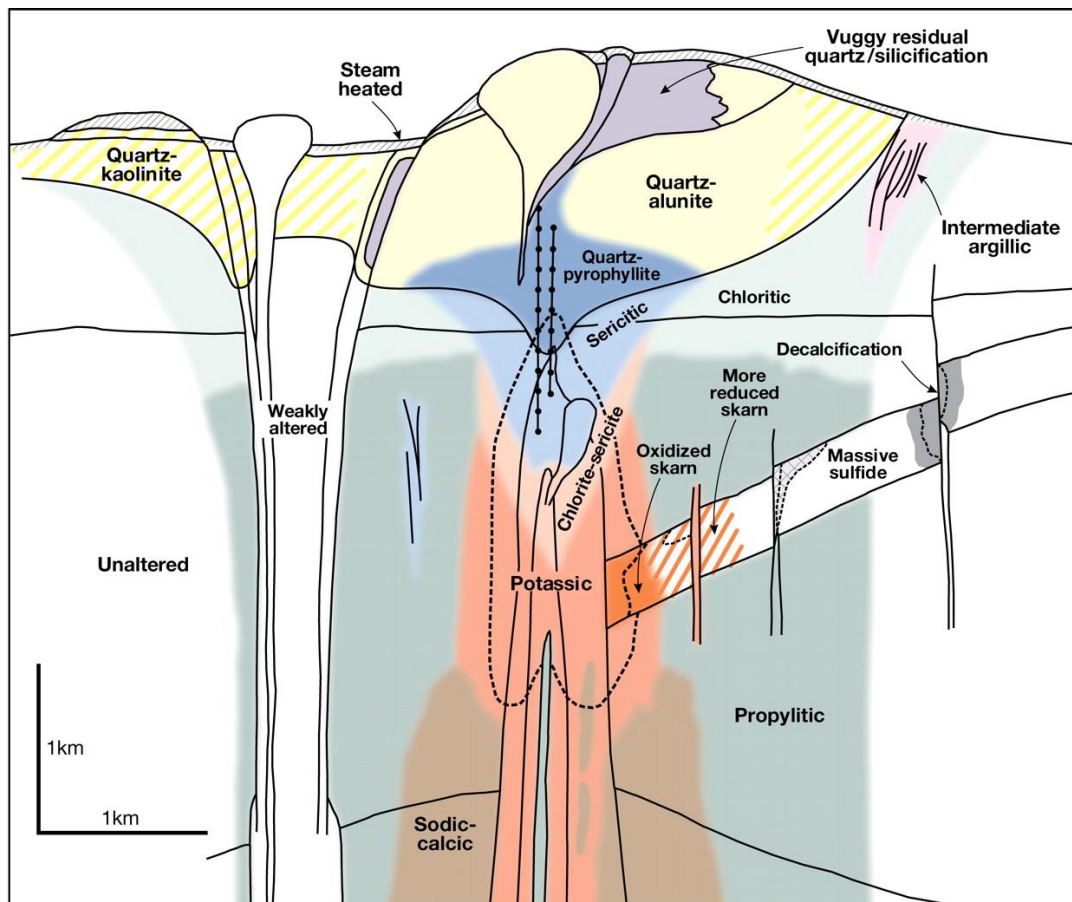
ορθόκλαστο

καολινίτης

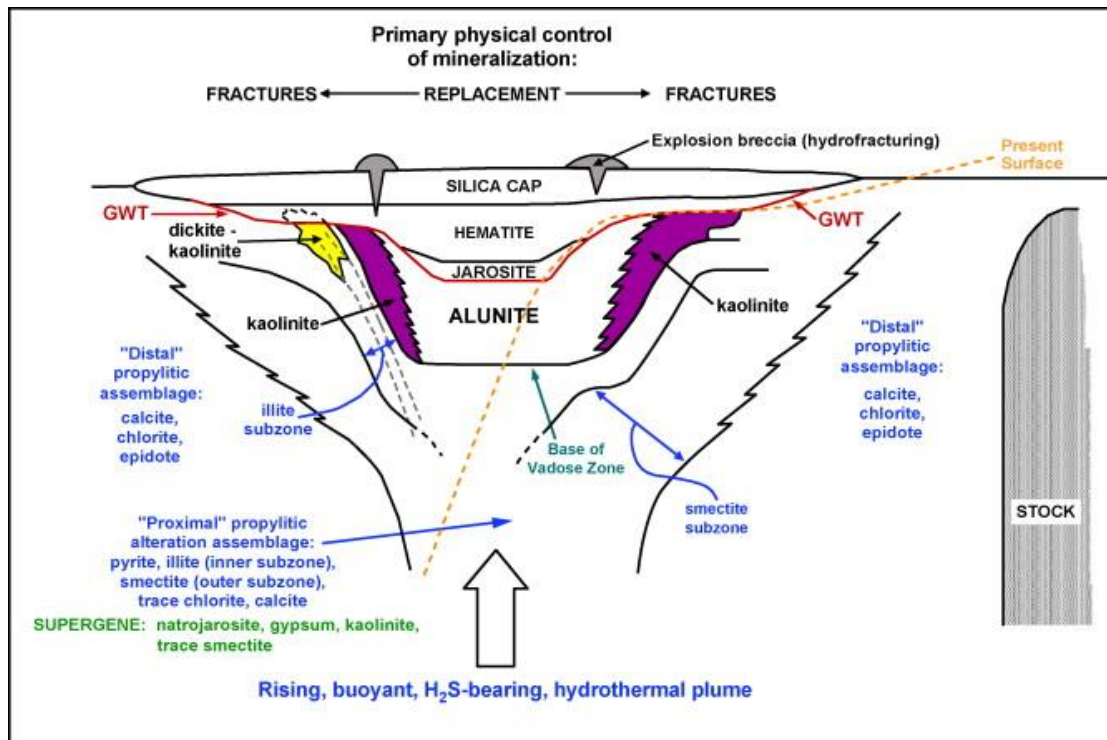
(Κωνσταντίνος Βουβαλίδης, Μαθήματα φυσικής γεωγραφίας ηλεκτρονικό βιβλίο <http://www.geo.auth.gr/courses/gge/gge427y/chapter033.html>)

Ο καολινίτης προέρχεται από την εξαλλοίωση (καολινιτίωση) των αστρίων και άλλων πυριτικών ορυκτών (π.χ. μαρμαρυγιών) που βρίσκονται στα μαγματικά και μεταμορφωμένα πετρώματα, όπως είναι ο γρανίτης, ο γνεύσιος κλπ.

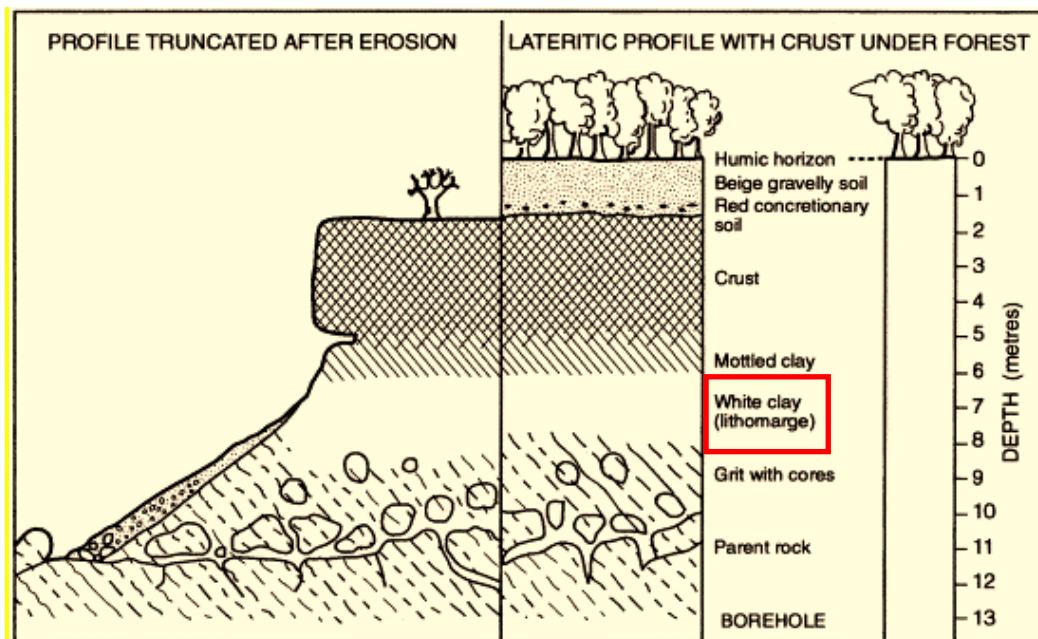
Επίσης, σχηματίζεται, υπό κατάλληλες κλιματολογικές και εδαφολογικές συνθήκες, και από τη χημική αποσάθρωση (λατεριτίωση) βασικών περωμάτων. Εμπλουτισμένος σε καολινίτη είναι ο σαπρολιθικός ορίζοντας σε ένα λατεριτικό προφίλ (Εικόνες 1.3 και 1.4)



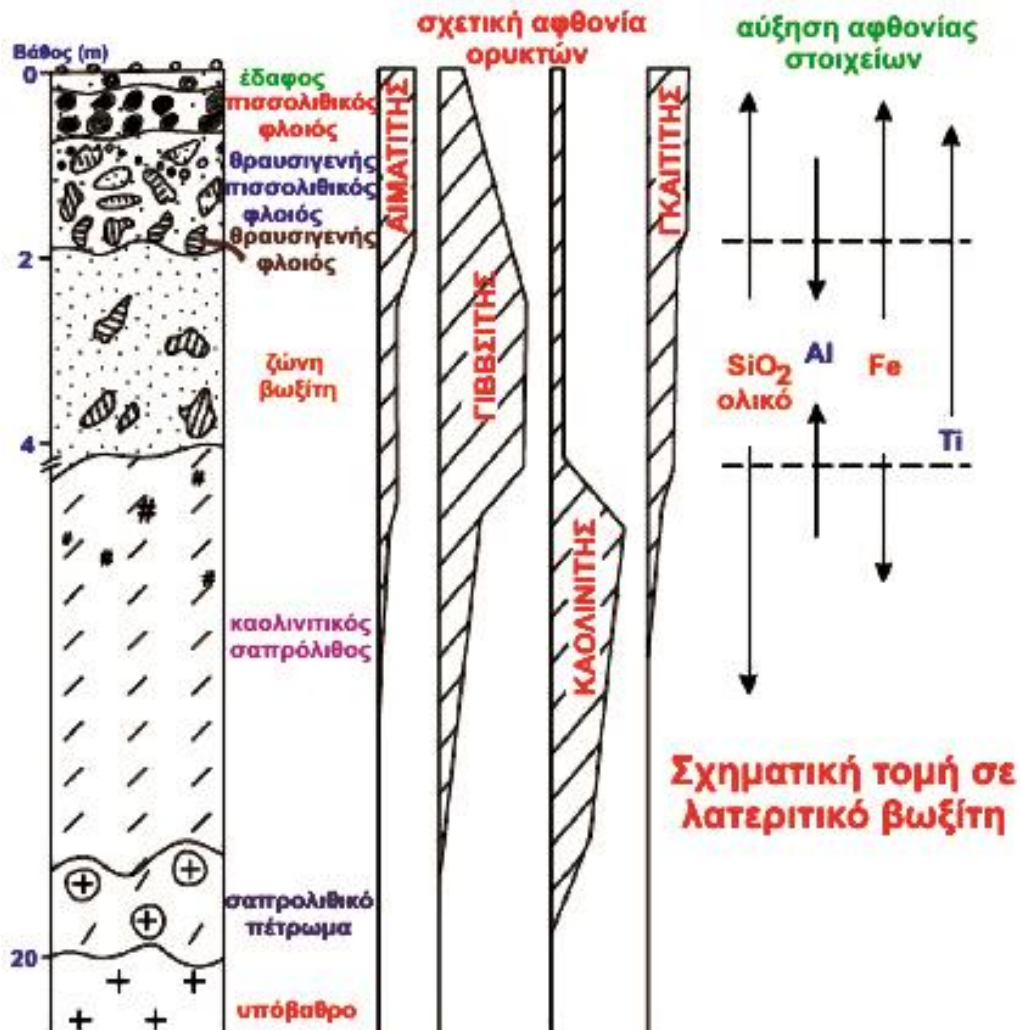
Εικόνα 1.3: Ζώνες εξαλλοίωσης γύρω από όξινες μαγματικές δεισδύσεις.



Εικόνα 1.4: Ζώνες εξαλλοίωσης γύρω από όξινης μαγματικές διεισδύσεις.



Εικόνα 1.5: Λατεριτικό προφίλ κάτω από δάσος.



Εικόνα 1.6: Σχηματική τομή σε λατεριτικό βωξίτη.

1.3. ΠΑΡΑΓΩΓΗ ΚΑΙ ΖΗΤΗΣΗ ΚΑΟΛΙΝΗ

Τα προηγούμενα χρόνια η παγκόσμια παραγωγή καολίνη είχε πτωτική τάση. Η παραγωγή καολίνη έπεσε κατά 15% (5.8 εκατομύρια τόνοι) από το 2006 έως το 2010, ενώ αυξήθηκε το 2011. Οι παραγωγοί παγκοσμίως παράγαν 33.3 εκατομύρια τόνους μέσα στη χρονιά που σημαίνει αύξηση 0.6% (200.000 τόνοι).

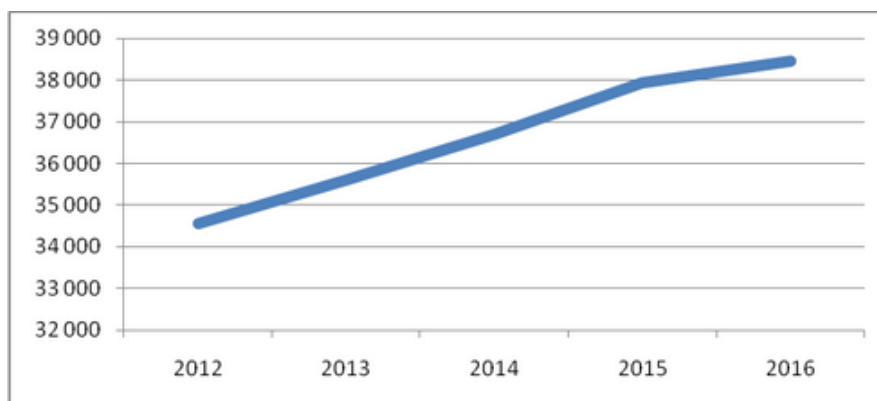


Εικόνα 1.7: Μεγαλύτερες χώρες παραγωγής καολίνη.

πηγή: <http://mcgroup.co.uk/news/20120426/global-kaolin-output-trended-higher.html>

Οι ΗΠΑ, το Ουζμπεκιστάν και η Γερμανία έχουν τον μεγαλύτερο όγκο παραγωγής, που έφτασε γύρω στους 15.5 εκατομύρια τόνους το 2011 σημειώνοντας ελαφριά αύξηση συγκριτικά με το 2010 (<http://mcgroup.co.uk/news/20120426/global-kaolin-output-trended-Higher.html>).

Το 2012 οι χώρες που είχαν τη μεγαλύτερη ζήτηση για καολίνη και που προβλέπεται να αυξάνεται με μεγαλύτερο ρυθμό ως το 2017 είναι η Κίνα, η Ινδία, η Μαλαισία και η Ταϊλάνδη που βρίσκονται όλες στην περιοχή της νοτιοανατολικής Ασίας με κύρια αγορά αυτή της Κίνας. Η δυτική Ευρώπη και η Βόρεια Αμερική ήταν η δεύτερη και η τρίτη μεγαλύτερη περιοχή αντίστοιχα σε κατανάλωση καολίνη και τα επίπεδα ζήτησης θα συνεχίσουν να αυξάνονται ως το 2017.



Εικόνα 1.8: Αυξητική τάση της παγκόσμιας αγοράς καολίνη.

πηγή: <http://mcgroup.co.uk/news/20120426/global-kaolin-output-trended-higher.html>

Η παγκόσμια ζήτηση για καολίνη προβλέπεται να αυξηθεί κατά 3.3% ετησίως σε 28.7 τόνους το 2017, αξία που υπολογίζεται στα 4.4 δισεκατομύρια δολάρια. Η αύξηση στην κατανάλωση καολίνη θα επιταχυνθεί όσο οι παγκόσμιες οικονομικές συνθήκες βελτιώνονται, ειδικά στην Βόρεια Αμερική και τη δυτική Ευρώπη, περιοχές ιδιαίτερα επηρεασμένες από την οικονομική ύφεση. Η πρόοδος στον μεταποιητικό τομέα θα τονώσει τη ζήτηση για καολίνη σε όλες τις αγορές. Τα κέρδη θα συνεχίσουν να περιορίζονται όμως εξαιτίας της χαμηλής απόδοσης στην αγορά του χαρτιού, που οφείλεται στην μείωση της χρήσης του καολίνη λόγω του συνεχώς αυξανόμενου ανταγωνισμού από το ανθρακικό ασβέστιο (CaCO_3).

1.4. ΙΔΙΟΤΗΤΕΣ ΚΑΙ ΧΡΗΣΕΙΣ

Το άσπρο χρώμα, η λεπτόκοκκη υφή, η εύκολη διασπορά, η χημική αδράνεια και το χαμηλό κόστος παραγωγής κάνουν τον καολίνη ένα αξιόλογο βιομηχανικό ορυκτό. Σε φυσική κατάσταση ή μετά από διάφορες επεξεργασίες (λειοτριβίση, πλύσιμο, λεύκανση, φυγοκέντρωση, ταξινόμηση, επίπλευση, εκλεκτική κροκίδωση, ηλεκτρομαγνητικό διαχωρισμό), ο καολίνης χρησιμοποιείται, κύρια, για την παρασκευή πορσελάνης αλλά και για διάφορα άλλα είδη κεραμικής. Επίσης, κατάλληλα επεξεργασμένος καολίνης

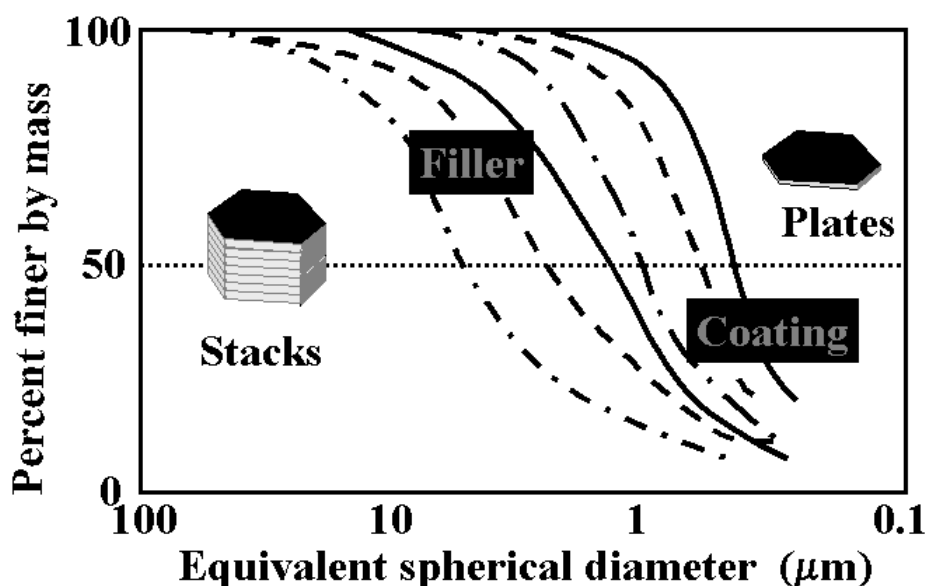
χρησιμοποιείται ως πρώτη ύλη στη βιομηχανία χάρτου, στα ελαστικά, στο πλαστικό PVC, για κεραμικές ίνες κ.λ.π.

Επίσης, ο καολίνης χρησιμοποιείται ως πρώτη ύλη στην παραγωγή τσιμέντου. Όταν χρησιμοποιείται στην παρασκευή λευκού τσιμέντου, πρέπει να έχει μειωμένη περιεκτικότητα σε Fe_2O_3 (Duda W., 1975).

Ιδιαίτερη σημασία για τις διάφορες χρήσεις του καολίνη έχει η κοκκομετρική του διαβάθμιση, η οποία αποδίδεται με αντίστοιχες κοκκομετρικές καμπύλες. Η μορφή και η θέση των καμπυλών αυτών, δίνει χρήσιμες πληροφορίες για τις δυνατές χρήσεις του καολίνη, όπως και για την ποιότητά του και κατά συνέπεια και για την τιμή του τελικού προϊόντος (εικόνα 1.9).

Όπως φαίνεται από την εικόνα 1.9, ο περισσότερο χοντρόκοκκος καολίνης χρησιμοποιείται ως πληρωτικό (filler), ενώ απαιτείται καολίνης με λεπτότερη κοκκομετρία, προκειμένου να χρησιμοποιηθεί ως υλικό επικάλυψης (coating).

Kaolin Particle Size

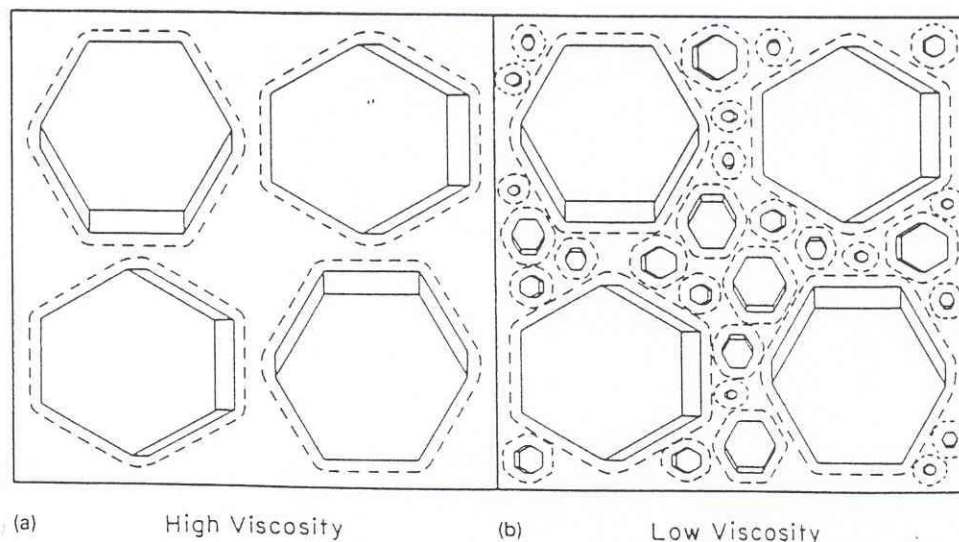


Hagemeyer, *Pigments for Paper*, 1984, adapted

Εικόνα 1.9: Χρήσεις καολινών σε σχέση με την κοκκομετρική τους διασπορά.

Επίσης, η κοκκομετρική διασπορά της πρώτης ύλης, έχει άμεση σχέση με το ιξώδες των αιωρημάτων του καολίνη. Στην εικόνα 1.10, δίνεται

παραστατική παρουσίαση της διασποράς της πρώτης ύλης (α. μεγαλύτερη διασπορά, β. μικρότερη διασπορά), σε σχέση με το ιξώδες και φαίνεται ότι, όσο μεγαλύτερη είναι η διασπορά του υλικού, τόσο μεγαλύτερο είναι και το ιξώδες του.



Εικόνα 1.10: Σχέση μεταξύ κοκκομετρικής διασποράς του καολίνη και ιξώδους.

Σύμφωνα με τις διεθνείς προδιαγραφές ο καολίνης που χρησιμοποιείται για λεπτά κεραμικά (fine ceramics), πρέπει να περιέχει **(Fe₂O₃+TiO₂)<1.6 %** και να είναι λεπτόκοκκος (το κλάσμα με διάμετρο κόκκων **d > 63 μm**, θα πρέπει να είναι **< 2 %**).

Ο καολίνης που χρησιμοποιείται για την κατασκευή κεραμικών που ψήνονται σε υψηλές θερμοκρασίες, θα πρέπει να περιέχει όσο το δυνατόν μικρότερο ποσοστό εύτηκτων συστατικών **(K₂O+Na₂O)** και όσο το δυνατόν υψηλότερο ποσοστό **Al₂O₃**.

Η παρουσία στην πρώτη ύλη των οξειδίων Fe₂O₃, FeO και TiO₂ θεωρούνται επιβλαβή, ιδιαίτερα όταν αυτή πρόκειται να χρησιμοποιηθεί στην παρασκευή ειδών πορσελάνης, γιατί προκαλούν, τοπικά, έγχρωμες κηλίδες στο κεραμικό.

Από άποψη τεχνολογικών ιδιοτήτων οι καολίνες διακρίνονται σε “πλαστικούς” και σε “ισχνούς”.

Οι καλής ποιότητας πλαστικοί καολίνες είναι κατάλληλοι για την παρασκευή πορσελάνης. Μεγάλα κοιτάσματα αυτού του τύπου απαντούν

στην περιοχή Kauling της Κίνας, στο Karlsbad της Τσεχοσλοβακίας, στην Κορνουάλλη της Αγγλίας κ.λ.π.

Οι ισχνοί καολίνες περιέχουν μικρές ποσότητες λεπτογαιωδών συστατικών και χρησιμοποιούνται στην κεραμική και για την παρασκευή πυρίμαχων πλίνθων. Όταν οι ισχνοί καολίνες είναι φτωχοί σε Fe, χρησιμοποιούνται στη χαρτοβιομηχανία.

Στον πίνακα 1.1, δίνεται η σύσταση και οι ιδιότητες ορισμένων καολινών, ανάλογα με τη χρήση τους.

Πίνακας 1.1: Σύσταση και ιδιότητες καολινών για διάφορες χρήσεις.

	πληρωτικό (filler)	υλικό επικάλυψης (coating)	κεραμικά (ceramics)
ορυκτολ. σύσταση	%	%	%
Καολινίτης	90-95	93-99	-
Μαρμαρυγίας	5-10	7-10	-
άλλες προσμίξεις	ίχνη	ίχνη	-
χημική σύσταση			
SiO ₂	46-48	45-47	48-49
Al ₂ O ₃	37-38	37-38	36.1-37
Fe ₂ O ₃	0.5-1.0	0.5-1.0	0.6-1.0
TiO ₂	0.004-1.5	0.5-1.3	0.02-0.10
Α.Π.	2.3-13.7	13.9-14.3	11.2-12.5
κοκκομ. σύσταση			
υλικό < 2 μm	60-80	89-92	40-70
υλικό <10 μm	85-97	100	80-96
υλικό <53 μm	3-15	-	100
φυσικές ιδιότητες			
φωτεινότητα	82-85	90-92	75-90
Ιξώδες	-	74	
πλαστικότητα 110 ⁰ C (Kgr/cm ²)	-		10-31

Στην Ελλάδα ο καολίνης προέρχεται από την υδροθερμική και ατμιδική εξαλλοίωση των αστρίων των ηφαιστειακών, κυρίως, αλλά και πλουτώνειων πετρωμάτων. Απαντά, συνήθως, ως ακανόνιστες συγκεντρώσεις στους όξινους ηφαιστίτες και τόφφους, σε πολλές περιοχές, όπως στη Μήλο, Κίμωλο, Σαντορίνη, Μυτιλήνη. Συχνά συνοδεύεται από κονδύλους άμορφου SiO₂ (οπάλιου), που σχηματίζεται κατά τη καολινίωση (Περράκη-Λοϊσίου Θ., 2007).

Τα αποθέματα καολίνη της Ελλάδας είναι αρκετά εκατομμύρια τόνοι και αποτελούν σημαντικό τομέα του ορυκτού πλούτου της χώρας. Τα σημαντικότερα κοιτάσματα απαντούν στις παρακάτω περιοχές:

1) Μήλος

Στη Μήλο ο καολίνης εμφανίζεται σε πάρα πολλές περιοχές, δίχως όμως να είναι σε όλες εκμεταλλεύσιμος, δεδομένου ότι, ούτε η ποιότητά του είναι πάντοτε καλή, ούτε τα αποθέματα του αξιόλογα. Τόσο η ποιότητα όσο και τα αποθέματα εξαρτώνται, συνήθως, από τοπικούς παράγοντες και κύρια από το αρχικό πέτρωμα από το οποίο προέκυψαν τα κοιτάσματα, όπως και από την έκταση της εξαλλοίωσης.

Τα κοιτάσματα “Κάλαμου” και “Παλιόχωρας” απαντούν μέσα σε ανδেসίτες και ανέρχονται σε μερικές χιλιάδες τόνους καολίνη, καλής ποιότητας, με:

SiO₂ → 45,0 %,

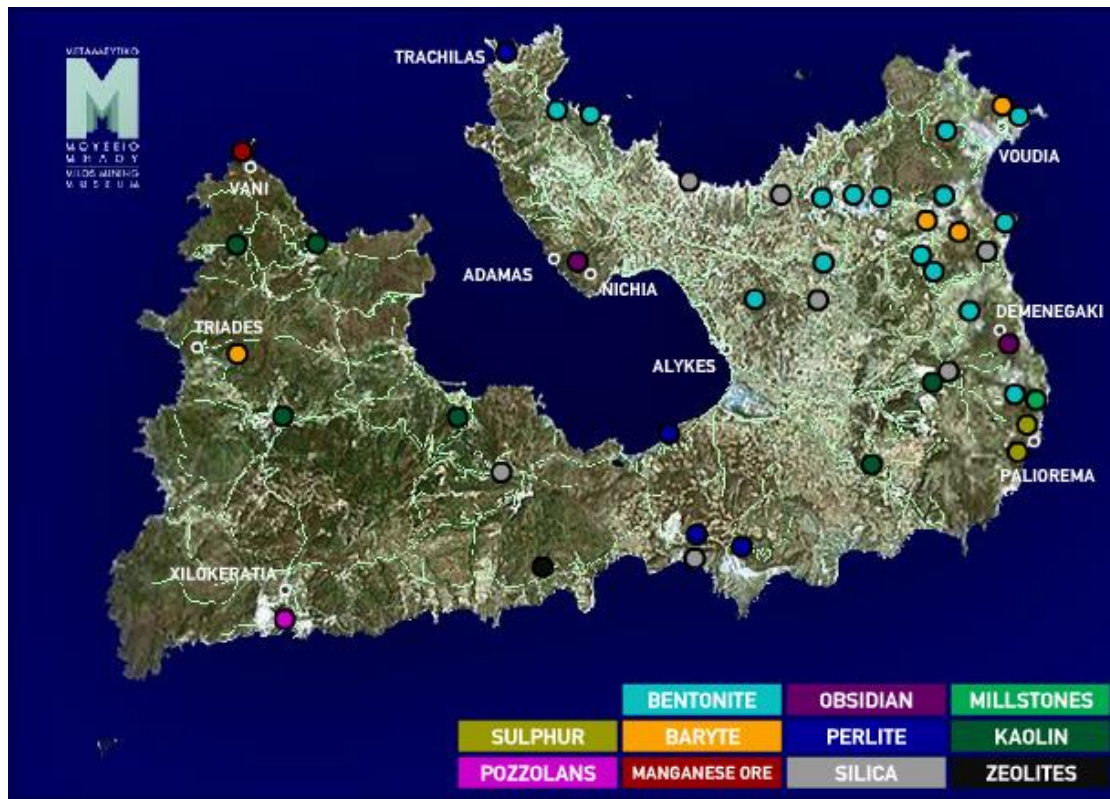
Al₂O₃ → 39,7 %,

TiO₂ → 0,55 %,

Fe₂O₃ → 0,05 %.

Τα κοιτάσματα του όρμου “Εμποριό” απαντούν μέσα σε ανδেসιτικές και λιπαριτικές λάβες και ανέρχονται σε εκατοντάδες χιλιάδες τόνους.

Κοιτάσματα καολίνη απαντούν και στο όρος “Χάλακα” και στις θέσεις “Κόνταρος” και “Τρία Πηγάδια” της βόρειας Μήλου.



Εικόνα 1.12: Θέσεις εξόρυξης καολίνη και άλλων βιομηχανικών ορυκτών και πετρωμάτων κατά τη σύγχρονη και την ιστορική περίοδο στη νήσο Μήλο.

πηγή: <http://www.milosminingmuseum.com>

2) Μυτιλήνη

Στο βόρειο τμήμα της Μυτιλήνης, κοντά στο χωριό “Πέτρα” συναντώνται κοιτάσματα καολίνη, μέσα σε δακτινικά πετρώματα και τόφρους, των οποίων τα αποθέματα ανέρχονται σε μερικές χιλιάδες τn. Τα κοιτάσματα έχουν ακανόνιστη μορφή και εδημιουργήθηκαν από μετεκρηξιγενή υδροθερμική δραστηριότητα.

Στο χωριό “Μεσότοπος”, μέσα στο ίδιο περιβάλλον και με τις ίδιες συνθήκες γένεσης συναντάται και άλλο μικρό κοιτάσμα καολινίτη. Τα κοιτάσματα καολίνη τόσο στην “Πέτρα” όσο και στο “Μεσότοπο” μπορούν να θεωρηθούν υψηλής ποιότητας, δεδομένου ότι έχουν υψηλή περιεκτικότητα σε καολινίτη (>65%), σε Al_2O_3 (>30%), ενώ παρουσιάζουν πολύ μικρή περιεκτικότητα σε Fe_2O_3 .

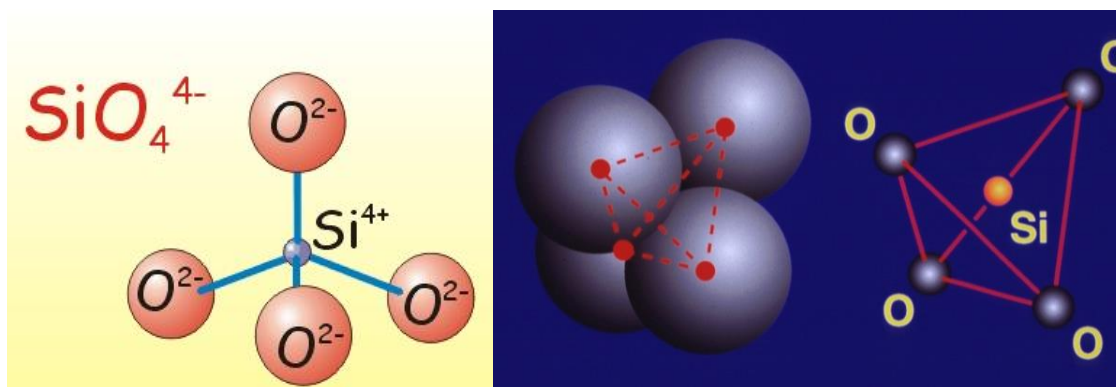
1.6. ΔΟΜΗ ΚΑΟΛΙΝΙΤΗ

Ο καολινίτης ανήκει στην κατηγορία των αργιλικών ορυκτών (clay minerals), τα οποία υποδιαιρούνται στις παρακάτω ομάδες: (Περράκη-Λοϊσίου Θ., 2007)

1. Την ομάδα του καολινίτη, με αντιπροσωπευτικό ορυκτό τον καολινίτη $[Al_2Si_2O_5(OH)_4]$ ή $Al_2O_3 \cdot 2SiO_2 \cdot 2H_2O$.
2. Την ομάδα του ιλλίτη, με κύριο ορυκτό τον ιλλίτη $[K_yAl_4(Si_{8-y})O_{20}(OH)_4]$ ή $K_2O \cdot 3Al_2O_3 \cdot 6SiO_2 \cdot 2H_2O$.
3. Την ομάδα του μοντμοριλλονίτη.

Ο καολινίτης $[Al_2Si_2O_5(OH)_4]$ ή $Al_2O_3 \cdot 2SiO_2 \cdot 2H_2O$ είναι υδρο-αργιλο-πυριτικό ορυκτό και ανήκει στην κατηγορία των φυλλοπυριτικών, στα οποία βασική δομική μονάδα είναι το τετράεδρο $[SiO_4]^{4-}$ (εικόνα 1.13.α).

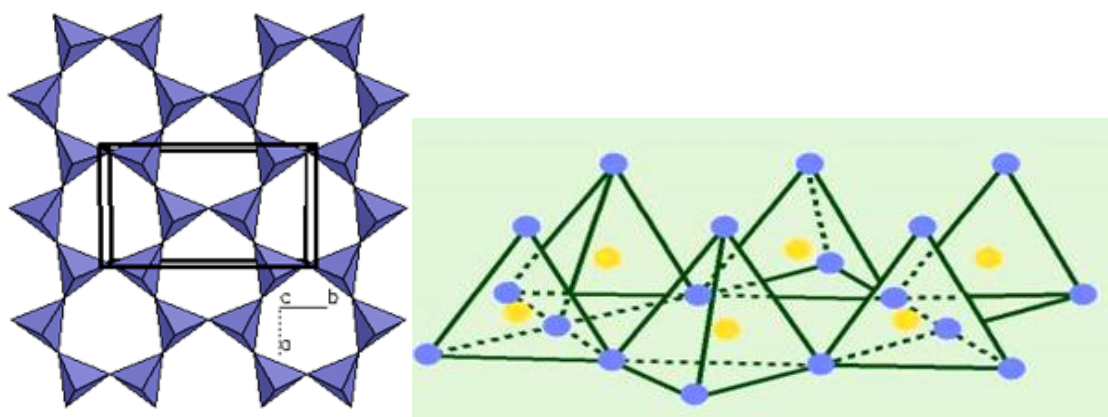
Εικόνα 1.13.α: Τετράεδρα $[SiO_4]^{4-}$.



Τετράεδρα $[SiO_4]^{4-}$ ενώνονται μεταξύ τους και σχηματίζουν εξαμελείς δακτύλιους (εικόνα 1.13.β).

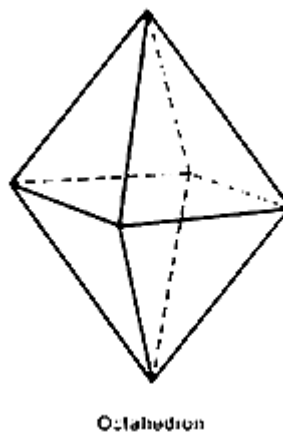
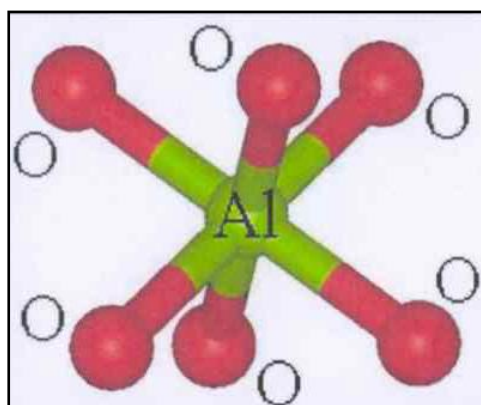
Στην εικόνα 1.13.γ φαίνεται η εξαγωνική διάταξη τετραέδρων στο χώρο.

Με τη διάταξη αυτή δημιουργούνται οκταεδρικά κενά, το κέντρο των οποίων καταλαμβάνεται, συνήθως, από Al^{3+} (ή Mg^{2+} ή Fe^{2+}), ενώ οι κορυφές τους καταλαμβάνονται από οξυγόνα ή υδροξύλια.



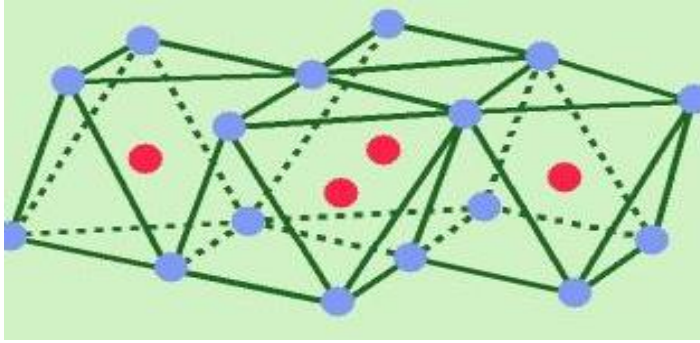
Εικόνα 1.13.β: Εξαγωγικά δίκτυα τετραέδρων. Εικόνα 1.13.γ: Εξαγωγική διάταξη τετραέδρων στο χώρο.

Οκτάεδρα Al^{3+} ενώνονται μεταξύ τους (εικόνες 1.13.δ και 1.13.ε), και σχηματίζουν φύλλα οκταέδρων Al^{3+} (ή Mg^{2+} ή Fe^{2+}).



Εικόνα 1.13.δ: Οκτάεδρα Al^{3+} .

Έτσι, δημιουργούνται φύλλα τετραέδρων $[SiO_4]^{4-}$ και φύλλα οκταέδρων Al^{3+} .

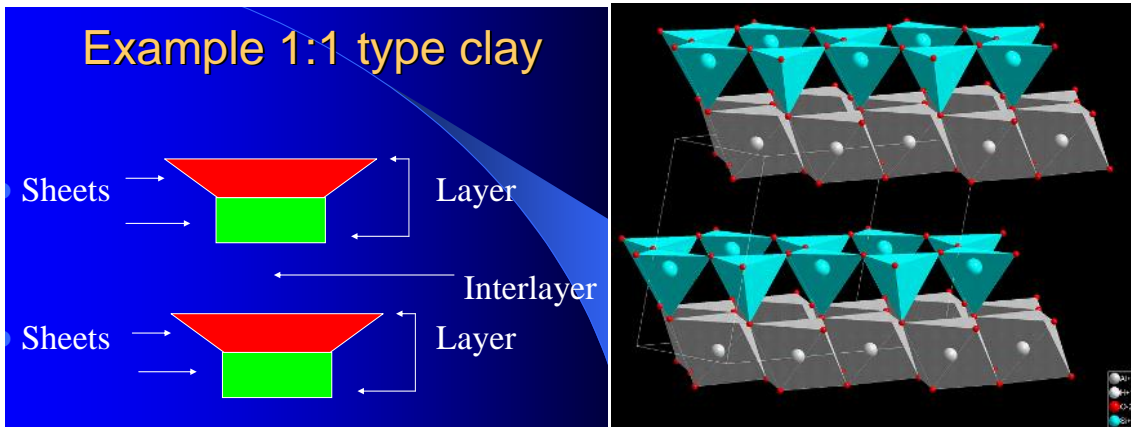


Εικόνα 1.13.ε: Διάταξη οκταέδρων στο χώρο.

Γενικά τα αργιλικά ορυκτά, σύμφωνα με τη διάταξη των τετραεδρικών και των οκταεδρικών φύλλων στο πλέγμα τους, υποδιαιρούνται στις παρακάτω ομάδες:

1. Ορυκτά δομής 1:1.

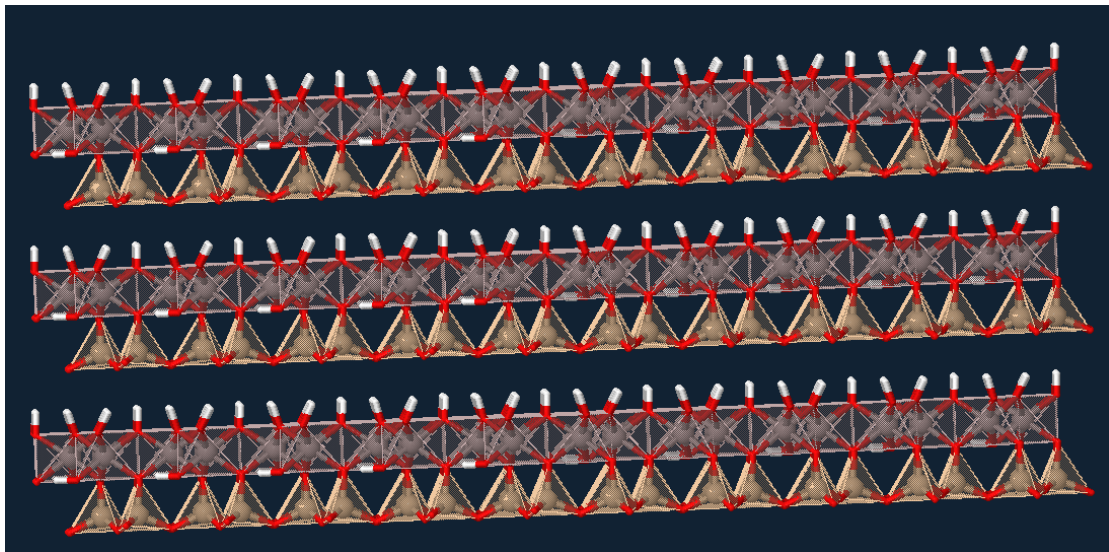
Σχηματίζονται από την εναλλαγή ενός φύλλου (sheet) τετραέδρων και ενός φύλλου οκταέδρων, τα οποία εκτείνονται στο επίπεδο που ορίζεται από τις διευθύνσεις των κρυσταλλογραφικών αξόνων *a* και *b* και εναλλάσσονται το ένα επί του άλλου κατά τη διεύθυνση του άξονα *c*, σχηματίζοντας, έτσι, ένα στρώμα (layer) *c* (εικόνα. 1.14.).



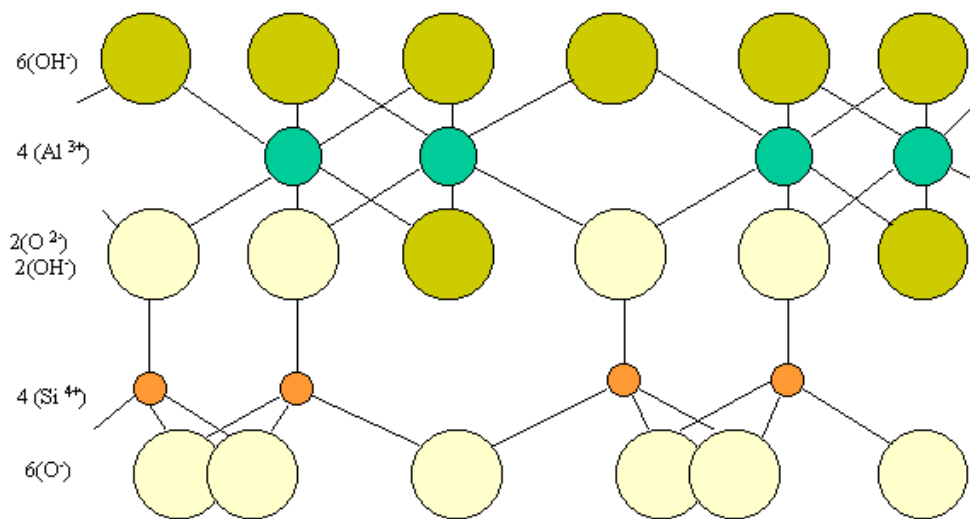
Εικόνα. 1.14: Δομή 1:1.

Ο καολινίτης ανήκει στα αργιλικά ορυκτά δομής 1:1.

Στις εικόνες 1.15 και 1.16, δίνεται σχηματικά η δομή του καολινίτη.



Εικόνα 1.15: Σχηματική απεικόνιση εναλλαγής τετραεδρικών και οκταεδρικών φύλλων στη δομή του καολινίτη



Εικόνα 1.16: Διαγραμματική απεικόνιση της δομής του καολινίτη.

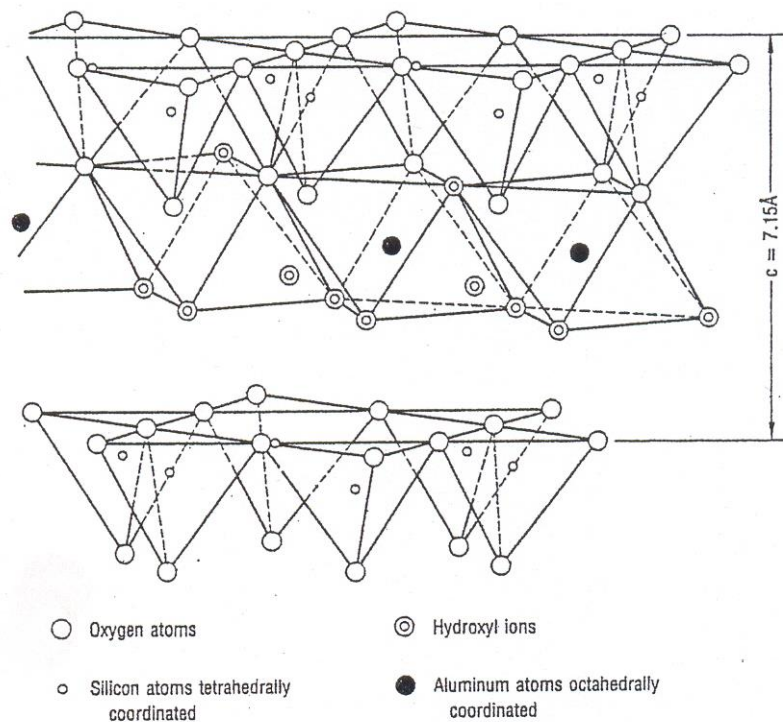
Τα ορυκτά δομής **1:1** διακρίνονται σε:

Διοκταεδρικά ορυκτά δομής 1:1, με αντιπροσωπευτικό ορυκτό τον καολινίτη (εικόνα 1.15) και,

Τριοκταεδρικά ορυκτά δομής 1:1, με αντιπροσωπευτικό ορυκτό τον σερπεντίνη.

Στα διοκταεδρικά ορυκτά δομής **1:1**, ανήκουν τα ορυκτά της ομάδας του καολινίτη $\text{Al}_4\text{Si}_4\text{O}_{10}(\text{OH})_8$ (Kaolinite group). Παλαιότερα τα ορυκτά αυτά ήταν γνωστά και ως “ομάδα των κανπιτών” (candites group), αλλά ο όρος αυτός δεν ισχύει σήμερα. Τα σπουδαιότερα ορυκτά της ομάδας αυτής είναι τα:

καολινίτης:	$\text{Al}_4\text{Si}_4\text{O}_{10}(\text{OH})_8$
αλλοϋσίτης:	$\text{Al}_4\text{Si}_4\text{O}_{10}(\text{OH})_8 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$.
μετα-αλλοϋσίτης:	$\text{Al}_4\text{Si}_4\text{O}_{10}(\text{OH})_8 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$.
ντικίτης:	$2[\text{Al}_4\text{Si}_4\text{O}_{10}(\text{OH})_8]$
νακρίτης:	$6[\text{Al}_4\text{Si}_4\text{O}_{10}(\text{OH})_8]$



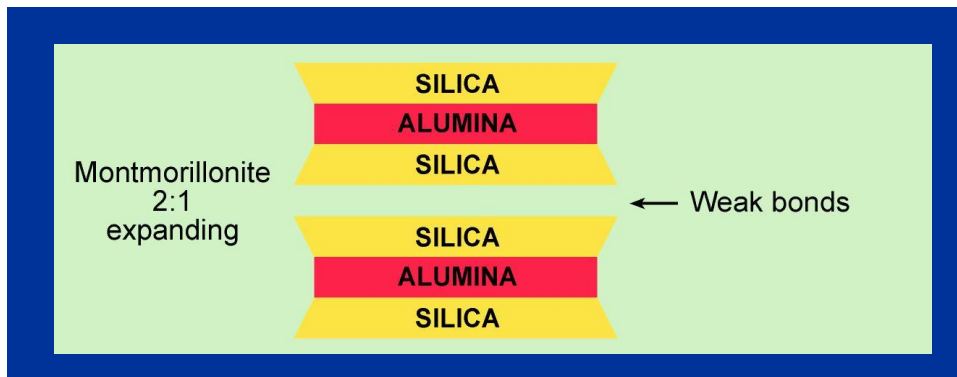
Εικόνα 1.17: Διοκταεδρικό ορυκτό δομής **1:1** (πλέγμα καολινίτη).

2. Ορυκτά δομής 2:1.

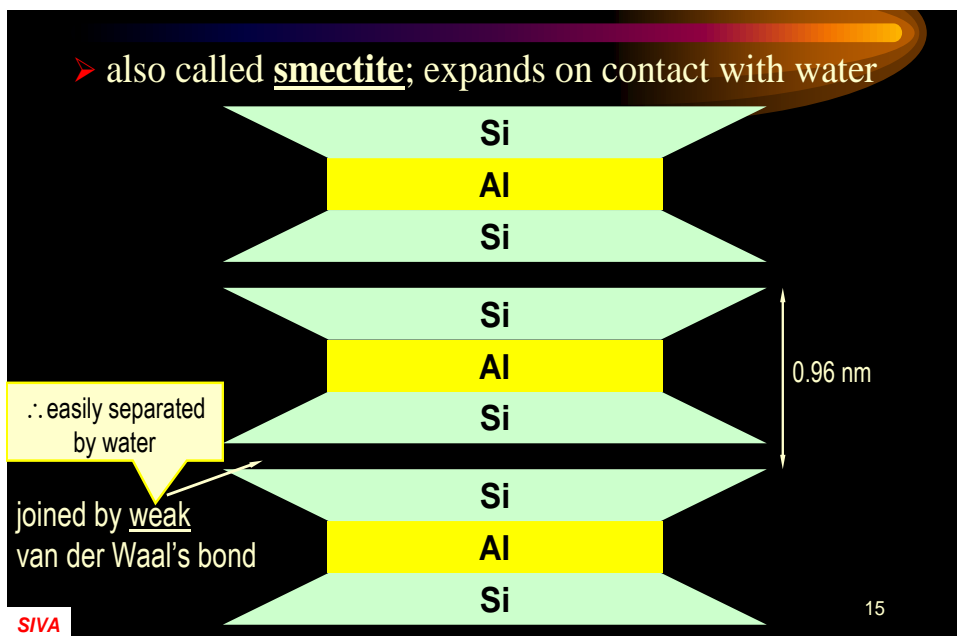
Αποτελούνται από ένα φύλλο οκταέδρων που βρίσκεται ανάμεσα σε δύο φύλλα τετραέδρων (εικόνα 1.18).

Αντίστοιχα, με εναλλαγή τέτοιων στρωμάτων (layers) δομής 2:1, κατά τον άξονα c σχηματίζονται οι κρύσταλλοι ιλλίτη (εικόνα 1.19).

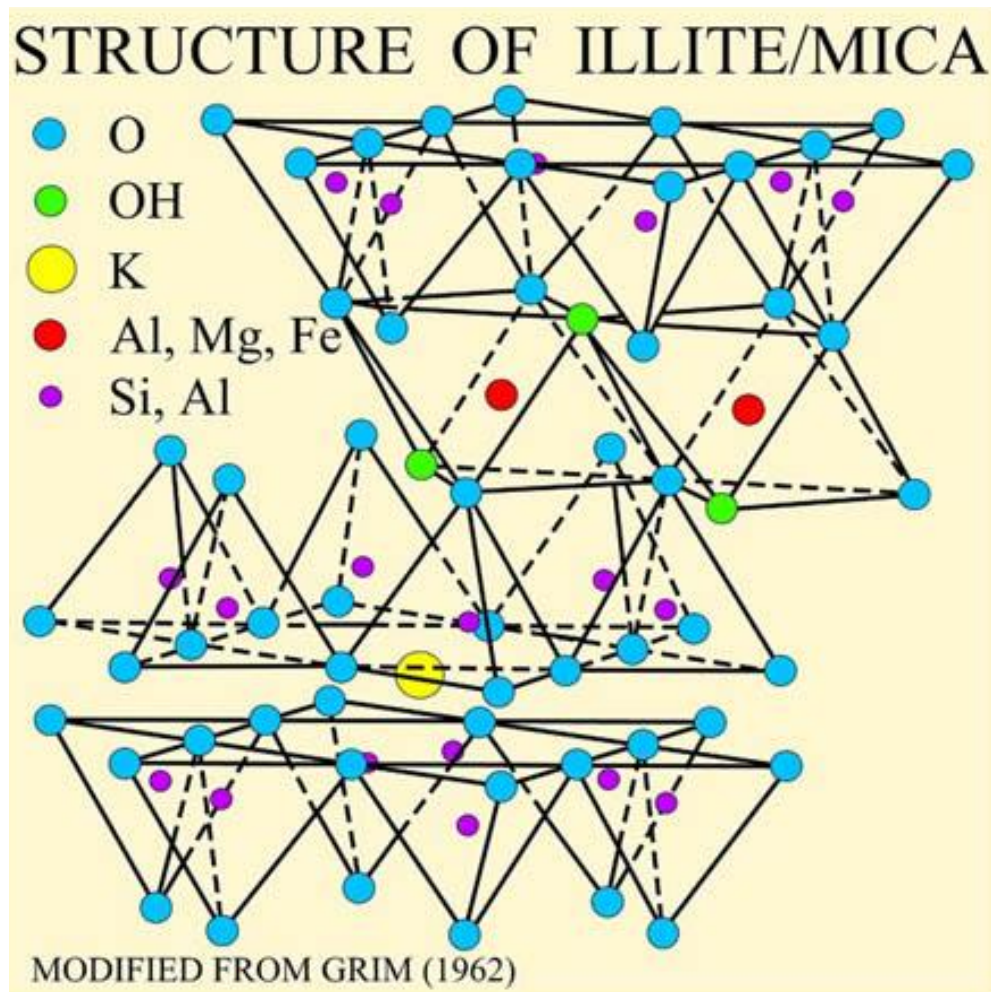
Ο ιλλίτης απαντά ως συνοδό ορυκτό στους καολίνες και είναι δομής **2:1**.



Εικόνα 1.18: Δομή 2:1



Εικόνα 1.19: Σχηματισμός ορυκτών δομής 2:1



Εικόνα 1.20: Διοκταεδρικό ορυκτό δομής 2:1 (πλέγμα ιλλίτη).

Στα ορυκτά δομής 2:1, ανήκουν εκτός από τα ορυκτά της ομάδας των σμεκτιτών $Al_4Si_8O_{20}(OH)_4 \cdot nH_2O$, και τα ορυκτά της ομάδας του ιλλίτη $K_\gamma Al_4(Si_{8-\gamma}, Al_\gamma)O_{20}(OH)_4$, όπου $1 < \gamma < 1.5$, καθώς και οι βερμικουλίτες (vermicullite group).

Διακρίνονται σε:

Διοκταεδρικά ορυκτά δομής 2:1 (π.χ. ιλλίτης, μοντμοριλλονίτης)

Τριοκταεδρικά ορυκτά δομής 2:1 (π.χ. σαπονίτης)

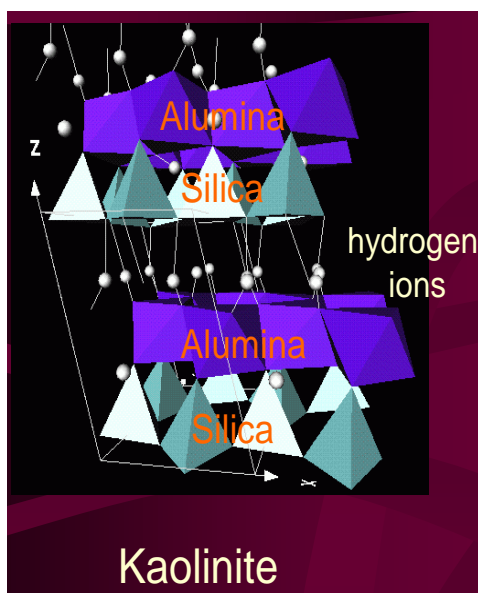
Οι τρεις ομάδες των αργιλικών ορυκτών διαφέρουν ως προς το είδος και ως προς τη διάταξη στο χώρο, των ατόμων από τα οποία αποτελούνται.

Αποτέλεσμα της διαφοράς αυτής είναι και η ανάπτυξη διαφορετικών τρόπων σύνδεσης μεταξύ των στρωμάτων των διαφόρων ομάδων.

Γενικά, στα αργιλικά ορυκτά τα στρώματα συγκρατούνται μεταξύ τους, με ασθενείς δεσμούς (δεσμούς υδρογόνου και δυνάμεις Van deer Waals).

Ο δεσμός υδρογόνου είναι ένας ασθενής δεσμός ηλεκτροστατικής φύσεως μεταξύ H^+ και O^{2-} . Στα ορυκτά της ομάδας του καολινίτη, τα άτομα του υδρογόνου (του επιπέδου των OH^- , που ανήκει στο φύλλο των οκταέδρων), τείνουν να σχηματίσουν δεσμούς υδρογόνου με τα οξυγόνα των παρακείμενων οκταεδρικών φύλλων (εικόνα 1.21).

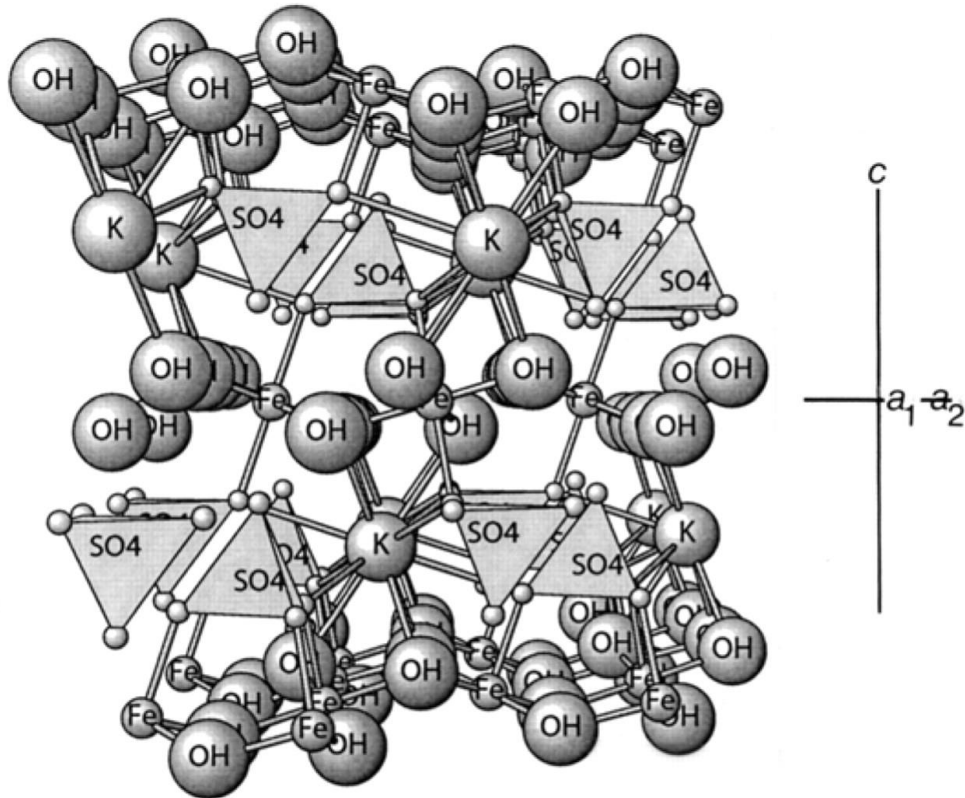
Αντίστοιχα, στα ορυκτά δομής 2:1, τα στρώματα συγκρατούνται μεταξύ τους, με ακόμα ασθενέστερους δεσμούς (δεσμός Van deer Waals) (εικόνα 1.21).



Εικόνα 1.21: Στρώματα καολινίτη συνδεδεμένα με δεσμούς υδρογόνου.

1.7. ΔΟΜΗ ΑΛΟΥΝΙΤΗ

Ο αλουνίτης $[KAl_3(SO_4)_2(OH)_6]$, έχει τη δομή οκταεδρικών φύλλων που συνδέονται με τετραεδρικά φύλλα. Τα οκταεδρικά φύλλα σχηματίζονται από 4 $|OH|$ και 2 $|O|$ ενώ τα τετραεδρικά φύλλα σχηματίζονται από τα θείκιά και τα 4 $|O|$ (εικόνα 1.22). Η αφυδροξυλίωση του αλουνίτη αρχίζει σε χαμηλές θερμοκρασίες, αλλά η πλήρης καταστροφή του κρυσταλλικού πλέγματος ολοκληρώνεται σε υψηλότερες θερμοκρασίες.



Εικόνα 1.22: Κρυσταλλική δομή αλουνίτη $[KAl_3(SO_4)_2(OH)_6]$.

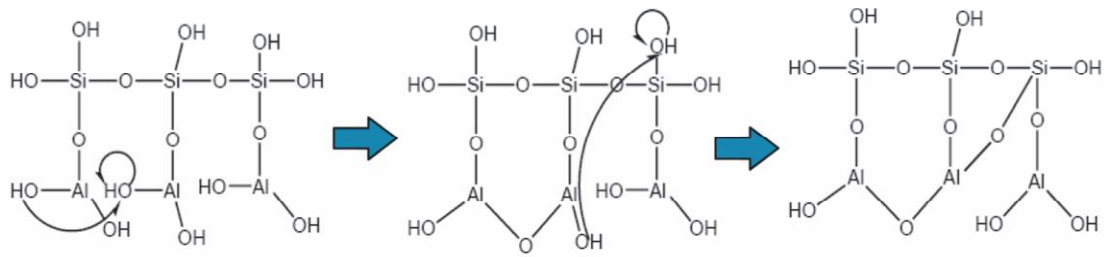
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 2 ΜΕΤΑΚΑΟΛΙΝΗΣ

2.1. ΓΕΝΙΚΑ

Ο μετακαολινίτης, προκύπτει από τη θερμική κατεργασία του καολινίτη, σε θερμοκρασία $>450\text{ }^{\circ}\text{C}$ και είναι υλικό υψηλής προστιθέμενης αξίας, λόγω της πολύ ισχυρής ποζολανικότητας του.

Κατά τη θέρμανση (έψηση) του καολινίτη, σε σχετικά υψηλές θερμοκρασίες, απομακρύνονται, σταδιακά, τα ενδομημένα στο κρυσταλλικό του πλέγμα OH^- (εικόνα 2.1), με ταυτόχρονη μετατροπή του οκταεδρικού

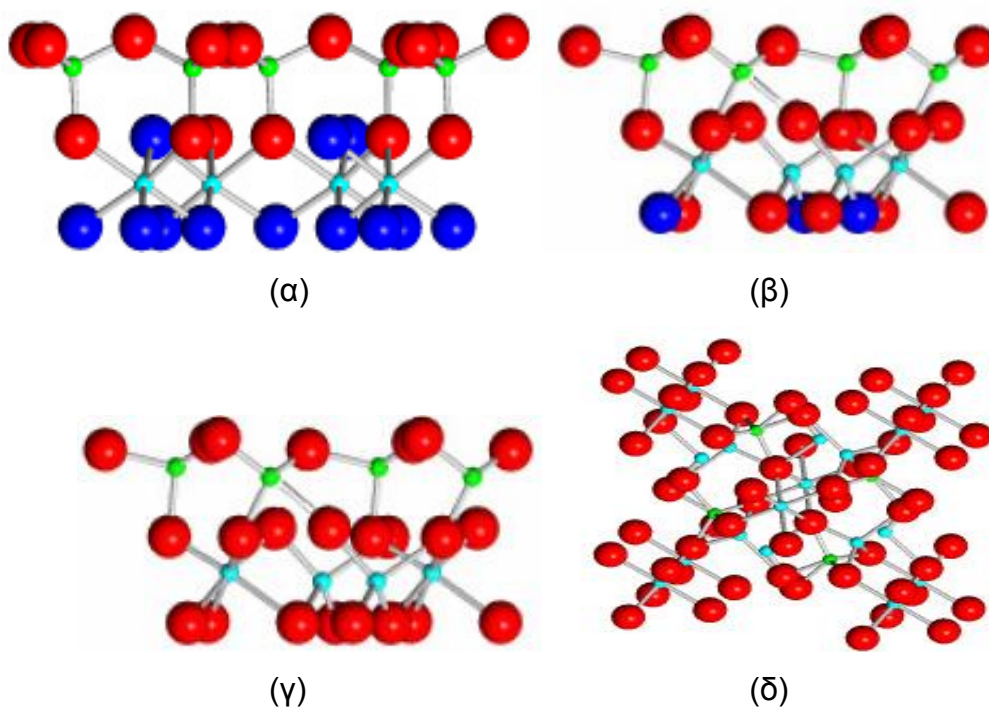
αργιλίου ($Al^{3+[VI]}$) σε ($Al^{3+[V]}$) και, τελικά, σε τετραεδρικό ($Al^{3+[IV]}$) (Phung-ThiThu-Ha, 2013).



Εικόνα 2.1: Σχηματική παράσταση της αφυδροξυλίωσης του καολινίτη.

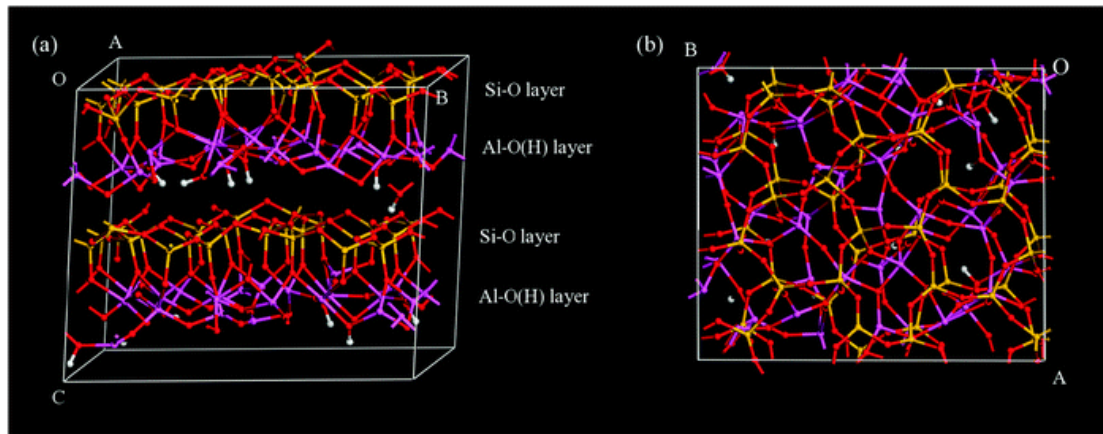
2.2. ΘΕΡΜΙΚΗ ΑΠΟΣΥΝΘΕΣΗ ΚΑΟΛΙΝΙΤΗ ΚΑΙ ΜΕΤΑΤΡΟΠΗ ΤΟΥ ΣΕ ΜΕΤΑΚΑΟΛΙΝΙΤΗ

Οι σταδιακές αλλαγές της δομής του καολινίτη κατά την έψηση, δίνονται σχηματικά στην εικόνα 2.1.α, β, γ, δ.



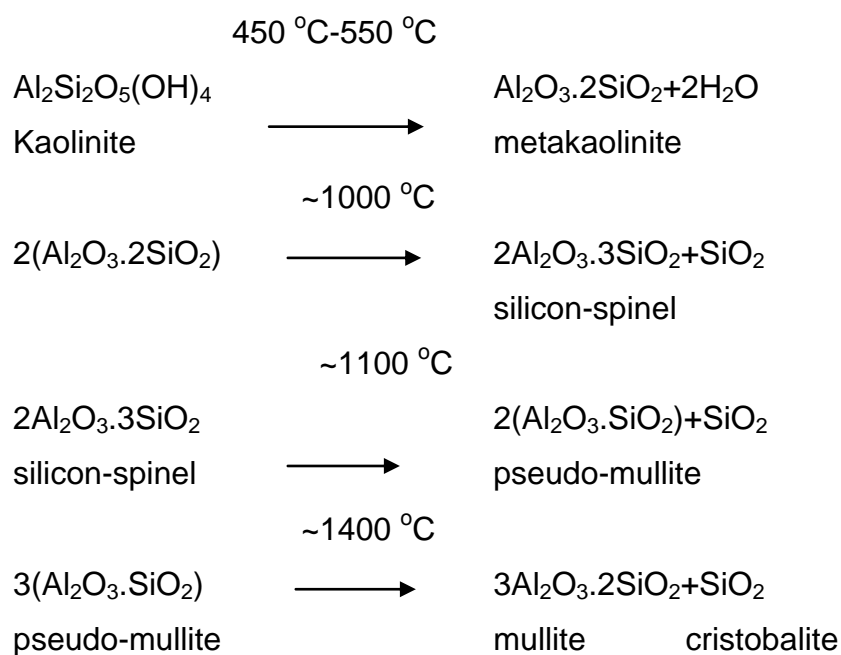
Εικόνα 2.1.α, β, γ, δ: Σχηματική παράσταση των αλλαγών της δομής του καολινίτη κατά την έψηση.

Συγκεκριμένα στο (α) βλέπουμε τη δομή του καολινίτη ($\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$), στο (β) τη δομή του μετά από έψηση στους $400\text{-}500\text{ }^\circ\text{C}$ ($\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot x\text{H} + \gamma\text{O} \cdot 2$), στο (γ) παρατηρούμε τη δομή του μετακαολινίτη ($\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$) και στο (δ) τη δομή του μουλλίτη ($3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$).



Εικόνα 2.2: Μοντέλο μετακαολίνη από White et al. 2010.

Ο μετακαολινίτης ($\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$) παραμένει αναλλοίωτος μέχρι τους $\sim 950\text{ }^\circ\text{C}$, οπότε αρχίζει να δημιουργείται ένα είδος σπινέλιου ($2\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{SiO}_2$). Αυξανόμενης της θερμοκρασίας έψησης σχηματίζεται ψευδομουλλίτης ($\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$) και σε ακόμα μεγαλύτερες θερμοκρασίες έχουμε τον σχηματισμό μουλλίτη ($3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$) (Mayoral et al., 2001), σύμφωνα με τις παρακάτω αντιδράσεις:

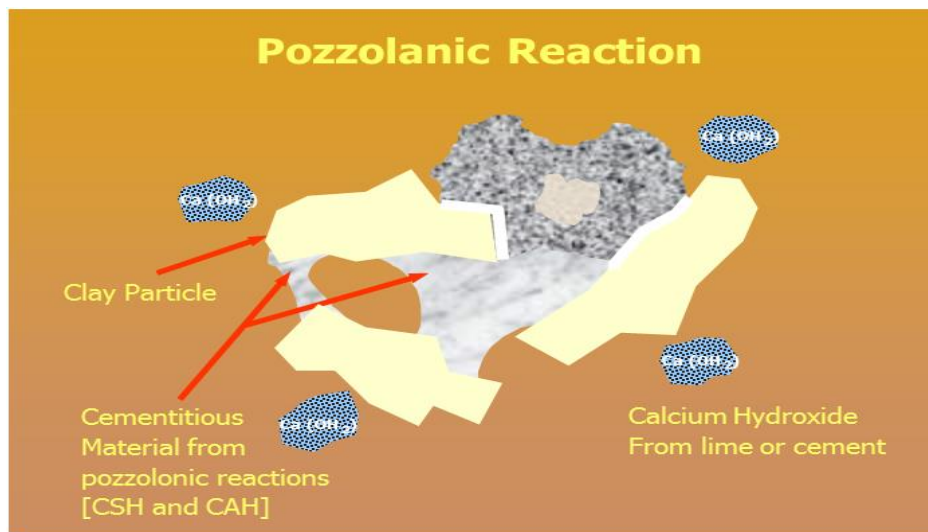


ΚΕΦΑΛΑΙΟ 3

ΠΟΖΟΛΑΝΕΣ

3.1. ΠΟΖΟΛΑΝΙΚΑ ΥΛΙΚΑ

Με τον όρο “ποζολάνες” χαρακτηρίζονται τα πυριτικά ή αργιλοπυριτικά υλικά, τα οποία ενώ δεν είναι υδραυλικά, δηλαδή δεν σκληρύνονται από μόνα τους παρουσία νερού, σε λεπτομερή διαμερισμό και παρουσία νερού, αντιδρούν χημικά με το υδροξείδιο του ασβεστίου $[Ca(OH)_2]$, το οποίο ελευθερώνεται κατά την ενυδάτωση του τσιμέντου και σχηματίζουν ενώσεις αντίστοιχες με αυτές που σχηματίζονται κατά την ενυδάτωση του τσιμέντου.



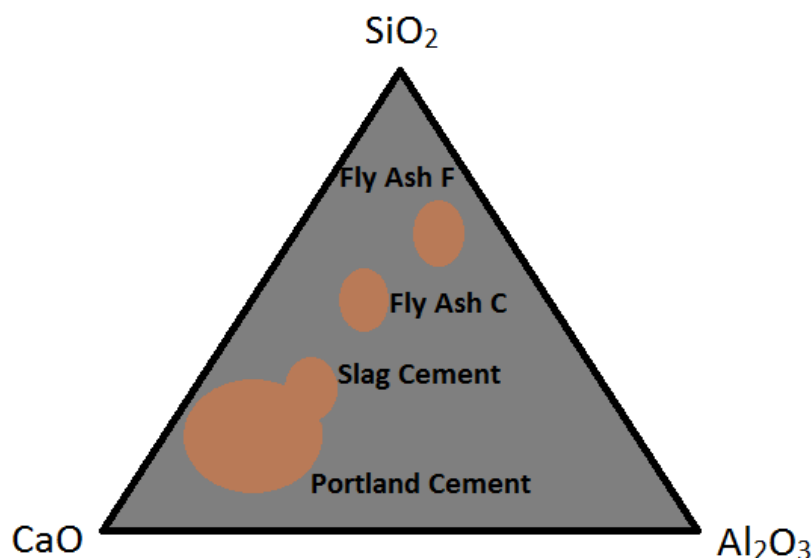
Εικόνα 3.1: Ποζολανική αντίδραση.

Έτσι, τα ποζολανικά υλικά, παρουσία νερού, αντιδρούν με το $Ca(OH)_2$ σε θερμοκρασία περιβάλλοντος και σχηματίζουν ασβεστοπυριτικές και ασβεσταργλικές ενώσεις, που αναπτύσσουν αντοχές.

Οι ποζολάνες συνίστανται, κυρίως, από δραστικό SiO_2 που πρέπει να είναι μεγαλύτερο από 25% κ.β. και από Al_2O_3 . Το υπόλοιπο περιέχει Fe_2O_3 και άλλα οξείδια, με μικρή συμμετοχή δραστικού CaO .

Οι ποζολάνες χρησιμοποιούνται, ως πρόσθετα, στην παρασκευή σκυροδέματος, με σκοπό τη βελτίωση της ανθεκτικότητάς του και χαρακτηρίζονται ως τσιμεντοειδή υλικά (cementitious materials). Σε αυτή την

κατηγορία ανήκουν η ιπτάμενη τέφρα (fly ash-FA), η σκωρία των υψικαμίνων (blast furnace slag-BS), η πυριτική παιπάλη (silica fume-SF), ο μετακαολίνης, οι ζεόλιθοι κ.λ.π. Στην εικόνα 3.2 παρουσιάζεται το τριμερές διάγραμμα $\text{CaO-SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ διαφόρων υλικών, τα οποία μπορούν να χρησιμοποιηθούν σαν πρόσθετα στο τσιμέντο και στο σκυρόδεμα.



Εικόνα 3.2: Τα βασικά τσιμεντοειδή υλικά σε τριμερές διάγραμμα $\text{CaO-SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$.

Γενικά, η χρήση των ποζολανών, ως μερική αντικατάσταση του τσιμέντου Portland, οδηγεί σε αύξηση της τελικής αντοχής του, σε σύγκριση με το αμιγές τσιμέντο Portland. Συγκεκριμένα η χρήση των ποζολανών, που μπορεί μερικές φορές να οδηγεί σε μείωση της αρχικής αντοχής (3-7 ημέρες), κατά βάση οδηγεί σε υψηλή μετέπειτα αντοχή (>28 ημέρες).

Το τσιμέντο αντιδρά με το νερό και δημιουργεί Ca(OH)_2 και C-S-H. Το C-S-H, συνεισφέρει στην αντοχή και αδιαπερατότητα του τσιμέντου περισσότερο από το Ca(OH)_2 . Κατά την ποζολανική αντίδραση, το CH μετατρέπεται σε άλλες μορφές C-S-H, οδηγώντας σε σημαντική μείωση του πορώδους του σκυροδέματος. Η αύξηση του C-S-H οδηγεί σε υψηλότερη αντοχή του σκυροδέματος, διότι συντελεί στην πλήρωση των πόρων του και, επομένως, στην αισθητή μείωση της διαπερατότητάς του. Η χημική αντίδραση μεταξύ των ποζολανών και του Ca(OH)_2 του τσιμέντου παράγει δευτερογενές C-S-H, το οποίο πυκνώνει την πάστα. Αυτή η αντίδραση πιστεύεται ότι αποτελεί τον κυρίαρχο λόγο για την αυξημένη ανθεκτικότητα του σκυροδέματος.

Το σκυρόδεμα με ποζολάνες, περιέχει περισσότερο SiO_2 και λιγότερο Ca(OH)_2 , σε σύγκριση με εκείνο που περιέχει μόνο αμιγές τσιμέντο. Έτσι, κατά την ενυδάτωση της πάστας, παράγεται περισσότερο C-S-H και λιγότερο CH, με φυσικό επακόλουθο την πιο συνεκτική και πυκνή δομή της πάστας. Τέλος, η αντίδραση των ποζολανών με το Ca(OH)_2 , το οποίο είναι ιδιαίτερα ευάλωτο και δραστικό, αυξάνει την ανθεκτικότητα του σκυροδέματος στο περιβάλλον θειικών.



Εικόνα 3.3: Συμπληρωματικά υλικά τσιμεντοποίησης (SCMs – Supplementary cementing materials).

πηγή: <http://www.cement.org>

Τα ποζολανικά υλικά δεν υφίστανται σκλήρυνση, όταν αναμιγνύονται με το νερό, από μόνα τους. Η λεπτή άλεσή τους είναι ο παράγοντας που μπορεί να οδηγήσει σε αντίδραση με το Ca(OH)_2 που προκύπτει από την ενυδάτωση των συστατικών του clinker, παρουσία νερού σε συνθήκες περιβάλλοντος, σχηματίζοντας ασβεστοπυριτικές και ασβεστοαργλικές ενώσεις, οι οποίες ευθύνονται για την ανάπτυξη αντοχών. Η σύνθεση των ποζολανών αποτελείται από δραστικό SiO_2 , που πρέπει να βρίσκεται σε ποσοστό μεγαλύτερο του 25% κ.β. και από Al_2O_3 . Το υπόλοιπο περιέχει Fe_2O_3 και άλλα οξείδια με μικρή συμμετοχή του CaO . Οι φυσικές ποζολάνες, είναι κυρίως ηφαιστειογενούς προέλευσης υλικά ή ιζηματογενή πετρώματα με κατάλληλη χημική και ορυκτολογική σύσταση. Έπειτα από κατάλληλη

λειτουργία, παρουσιάζουν ομοιότητες στη συμπεριφορά τους με τις ιπτάμενες τέφρες. Υλικά όπως τόφφοι, ζεόλιθοι, θηραϊκή γη, περιλαμβάνονται στα υλικά προέλευσης των ποζολανών. Οι απαιτήσεις γι' αυτά τα υλικά τίθενται από διεθνή πρότυπα και ομοιάζουν με τις αντίστοιχες για τις ιπτάμενες τέφρες. Οι βιομηχανικές ή τεχνητές ποζολάνες, ορίζονται ως οι άργιλοι και οι σχιστόλιθοι που έχουν υποστεί θερμική κατεργασία και ενεργοποίηση, καθώς και οι, ψυχθείσες στον αέρα, σκωρίες από βιομηχανίες μολύβδου, χαλκού, ψευδαργύρου και σιδηροκραμάτων. Μια ιδιαίτερα κρίσιμη παράμετρος γι' αυτά τα υλικά, είναι ότι δεν πρέπει να αυξάνουν αισθητά την απαίτηση του τσιμέντου σε νερό. Ακόμα, δεν πρέπει να επιδρούν αρνητικά στην ανθεκτικότητα του σκυροδέματος, ή του κονιάματος και να μειώνουν την αντίσταση του οπλισμού, σε διάβρωση.

Στον πίνακα 3.1 δίνεται η ποζολανική δραστικότητα του μετακαολίνης και άλλων υλικών που χρησιμοποιούνται ήδη ευρέως στην παραγωγή σκυροδέματος.

Πίνακας 3.1: Ποζολανική δραστικότητα υλικών – Δοκιμή Chapelle

ΥΛΙΚΟ	ΠΟΖΟΛΑΝΙΚΗ ΔΡΑΣΤΙΚΟΤΗΤΑ (mgCa(OH)₂ ανά g υλικού)
Silica fume	430
Σκωρία (ggbS)	300
Ιπτάμενη τέφρα	875
Μετακαολίνης	1000

3.2. ΠΟΖΟΛΑΝΙΚΗ ΑΝΤΙΔΡΑΣΗ

Ο όρος “ποζολανική αντίδραση” αναφέρεται σε όλες εκείνες τις αντιδράσεις που λαμβάνουν χώρα μεταξύ των ενεργών συστατικών της ποζολάνης, του υδροξειδίου του ασβεστίου $\text{Ca}(\text{OH})_2$ και του νερού. Ο όρος αυτός, παρόλο που αποτελεί μια προσέγγιση, τυγχάνει αποδοχής σε τεχνικό και πρακτικό επίπεδο. Παρά το γεγονός ότι παρουσιάζεται μεγάλη δυσκολία στην παρακολούθηση της εξέλιξης των ενεργών φάσεων της ποζολάνης κατά τη διαδικασία της ενυδάτωσης, η μείωση του ελεύθερου ασβεστίου στο σύστημα, καθώς και η αύξηση της διάλυσης των πυριτικών και των αργιλικών σε οξύ, δίνουν μια καλή εκτίμηση της προόδου της ποζολανικής αντίδρασης.

Δύο παράμετροι που είναι άρρηκτα συνδεδεμένες με την ποζολανική αντίδραση είναι το μέγιστο ποσοστό $\text{Ca}(\text{OH})_2$ που μπορεί να δεσμεύσει, καθώς και ο ρυθμός με τον οποίο γίνεται η δέσμευση. Οι παράμετροι αυτές εξαρτώνται κυρίως από τη φύση της ποζολάνης και συγκεκριμένα από την ποσότητα και την ποιότητα ενεργών φάσεων που περιέχει. Η ετερογένεια, αλλά και τα πολύπλοκα φαινόμενα που συμβαίνουν κατά την ενυδάτωση των ποζολανικών υλικών, καθιστούν αδύνατη την ανάπτυξη ενός μοντέλου για την ποζολανική αντίδραση, περιορίζοντας την ανάλυσή της σε ταυτοποίηση τάσεων. Όταν το νερό βρίσκεται σε περίσσεια, το ποσοστό του δεσμευμένου $\text{Ca}(\text{OH})_2$ καθορίζεται από τον τύπο της ποζολάνης και η τιμή του ποικίλλει σημαντικά. Μια απλή ένδειξη για αυτή την πρόταση, είναι ότι μετά από 180 ημέρες προόδου της αντίδρασης, το ποσοστό του δεσμευμένου $\text{Ca}(\text{OH})_2$ κυμαίνεται μεταξύ 50-100% της μάζας του.

Οι παράγοντες που καθορίζουν αυτό το ποσοστό είναι οι ακόλουθοι:

- Η φύση των ενεργών φάσεων
- Το περιεχόμενό τους σε ποζολάνη
- Το περιεχόμενό τους σε δραστικό SiO_2
- Η αναλογία $\text{Ca}(\text{OH})_2$ /ποζολάνης στο μίγμα

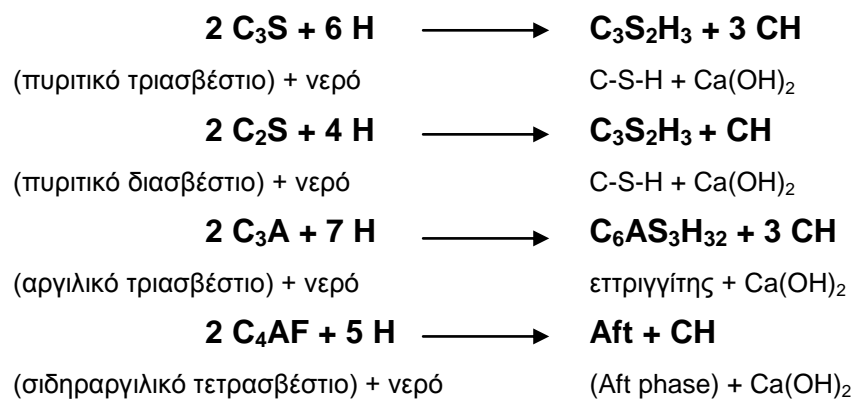
Από την άλλη, ο ρυθμός ενυδάτωσης των ποζολανικών υλικών εξαρτάται από την επόμενη σειρά παραγόντων:

- Ειδική επιφάνεια ποζολάνης
- Αναλογία νερού/στερεές φάσεις στο μίγμα

- Θερμοκρασία

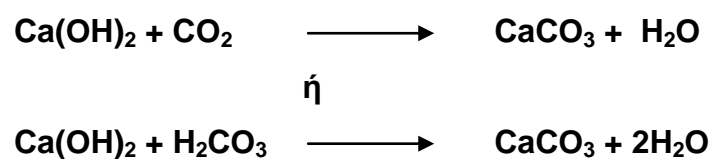
3.3. Ο ΡΟΛΟΣ ΤΟΥ $\text{Ca}(\text{OH})_2$ ΣΤΙΣ ΙΔΙΟΤΗΤΕΣ ΤΟΥ ΤΣΙΜΕΝΤΟΥ

Το $\text{Ca}(\text{OH})_2$ παράγεται κατά την ενυδάτωση του τσιμέντου. Πιο συγκεκριμένα κατά την ενυδάτωση των διαφόρων κρυσταλλικών φάσεων του κλίνκερ παράγεται CH, σύμφωνα με τις αντιδράσεις:



Η συγκέντρωση του $\text{Ca}(\text{OH})_2$ αποτελεί σημαντικό παράγοντα του σκυροδέματος, δεδομένου ότι καθορίζει την αλκαλικότητα του pH σε μια τιμή ~12. Όταν το pH του γειτονικού περιβάλλοντος είναι υψηλότερο από 11,5, το λεπτό στρώμα (φιλμ) που προστατεύει το σκυροδέμα από τη διάβρωση, παραμένει άθικτο και συνεχίζει να παρέχει την προστασία του. Όταν το pH πέσει χαμηλότερα από αυτό το επίπεδο, τότε το προστατευτικό στρώμα καθίσταται ασταθές και παύει η προστασία του χάλυβα. Η ενανθράκωση του σκυροδέματος είναι ο πιο κοινός μηχανισμός για την απώλεια αλκαλικότητας στο σκυροδέμα.

Η ενανθράκωση προκαλείται, είτε από το ατμοσφαιρικό CO_2 , είτε από το διαλυμένο, σε νερό, CO_2 (H_2CO_3) και προχωρά σύμφωνα με τις αντιδράσεις:



Σύμφωνα με τις παραπάνω αντιδράσεις, το $\text{Ca}(\text{OH})_2$ του ενυδατωμένου τσιμέντου, καταναλώνεται μέσω της αντίδρασής του με το CO_2 ή με το H_2CO_3 , γεγονός που οδηγεί σταδιακά στην ελάττωση του pH.

Η ενανθράκωση και η απώλεια της αλκαλικότητας, ξεκινούν από την επιφάνεια του σκυροδέματος και προχωρούν προς το κέντρο του, σχηματίζοντας ένα “μέτωπο ενανθράκωσης”. Το ενανθρακωμένο σκυρόδεμα έχει pH μικρότερο από 8, αλλά το μη ενανθρακωμένο σκυρόδεμα διατηρεί την αλκαλικότητά του. Επιπλέον, το μη ενανθρακωμένο σκυρόδεμα συνεχίζει να παρέχει ένα προστατευτικό κάλυμμα για τον χάλυβα. Σε διαπερατό σκυρόδεμα, με χαμηλό βάθος καλύμματος, ή σε σκυρόδεμα που περιέχει μικρορωγμές ενωμένες με επιφανειακές ρωγμές, το “μέτωπο ενανθράκωσης” μπορεί να φτάσει μέχρι το οπλισμένο σκυρόδεμα και να οδηγήσει στην έναρξη της διάβρωσης. Σκυρόδεμα με χαμηλή διαπερατότητα, επαρκές βάθος καλύματος και χαμηλό δυναμικό για μικρορωγμές, είναι ύψιστης σημασίας για την προστασία του σκυροδέματος από τη διάβρωση.

3.4. Ο ΜΕΤΑΚΑΟΛΙΝΗΣ ΩΣ ΠΟΖΟΛΑΝΙΚΟ ΥΛΙΚΟ

Ο μετακαολίνης μπορεί να χαρακτηριστεί ως ποζολανικό υλικό, δεδομένου ότι:

- Αποτελεί δραστικό αργιλοπυριτικό υλικό. Η θερμική επεξεργασία, η οποία έχει ως αποτέλεσμα τη διάσπαση του κρυσταλλικού πλέγματος του καολινίτη, οδηγεί στην ενεργοποίηση του Al και Si.
- Αντιδρά με το $\text{Ca}(\text{OH})_2$. Ο μετακαολίνης παρουσία H_2O αντιδρά με το $\text{Ca}(\text{OH})_2$ και παράγονται ενυδατωμένες ενώσεις ασβεστίου, αργιλίου και πυριτίου.
- Η ποζολανικότητα του μετακαολίνης συνδέεται άμεσα με την κρυσταλλικότητα του καολινίτη από τον οποίο προέρχεται. Καολινίτης με μεγάλη κρυσταλλικότητα μετατρέπεται σε μετακαολινίτη μικρότερης δραστηριότητας (Tironi et al., 2014).
- Η αντίδραση του μετακαολίνης (AS_2) με το $\text{Ca}(\text{OH})_2$ (CH), μπορεί να αποδοθεί σύμφωνα με την παρακάτω γενικευμένη αντίδραση. Η αντίδραση αυτή έχει έννοια μόνο ως προς το είδος των προϊόντων και

των αντιδρώντων και όχι ως προς τους συντελεστές τους (Kostuch et al., 1996).



3.5. Ο NANO-ΚΑΟΛΙΝΗΣ ΩΣ ΠΟΖΟΛΑΝΙΚΟ ΥΛΙΚΟ

Η χρήση διαφόρων πρόσθετων υλικών (SCM) στο σκυρόδεμα, είτε ως ένα ανόργανο πρόσθετο, είτε ως μερική αντικατάσταση του τσιμέντου, ενισχύει τις μηχανικές ιδιότητες και την αντοχή νωπού και σκληρυμένου σκυροδέματος. Συνηθισμένα πρόσθετα υλικά είναι η πυριτική παιπάλη, η ιπτάμενη τέφρα, η αλεσμένη κοκκώδης σκωρία υψικαμίνου, ο μετακαολίνης και άλλες άργιλοι.

Παράλληλα, η νανοτεχνολογία στην τεχνολογία τσιμέντου εξελίσσεται συνεχώς, με στόχο τη χρήση υλικών μεγάλους νανο- και μικρο- κλίμακας για τη βελτίωση των ιδιοτήτων του τσιμέντου. Η τρέχουσα έρευνα στη νανοτεχνολογία τσιμέντων, επικεντρώνεται στη μέτρηση και το χαρακτηρισμό της νανο και μικρο - σκοπικής δομής υδραυλικών υλικών και την επίδρασή της στις ιδιότητες και την απόδοση του σκυροδέματος, καθώς επίσης και στην ανάπτυξη νέων νανοϋλικών, ως πρόσθετα υλικά. Η προσθήκη αυτών των νέων νανο-υλικών, θα μπορούσε να οδηγήσει σε ακόμα πιο βελτιωμένες μηχανικές ιδιότητες του σκυροδέματος.

Η χρήση του θερμικά ενεργοποιημένου καολίνης ως ποζολανικού υλικού και ως πρόσθετου υλικού στο σκυρόδεμα είναι ευρέως γνωστή και αυτό οφείλεται στις ιδιότητες του μετακαολίνης. Οι ιδιότητες αυτές που προκύπτουν από τη θερμική αμορφοποίηση μπορούν να προκύψουν και μέσω της μηχανικής ενεργοποίησης (Burton, 1966; Miller & Oulton, 1972; Miyazaki et al., 2000).

Η μηχανική ενεργοποίηση επιτυγχάνεται κατά τη λειοτρίβηση, λόγω των μεγάλων δυνάμεων τριβής που αναπτύσσονται μεταξύ των σωματιδίων. Έχει ανακαλυφθεί ότι η μηχανική ενεργοποίηση μπορεί να αυξήσει σημαντικά την ειδική επιφάνεια, την ιοντοανταλλακτική ικανότητα, την κρυσταλλική παραμόρφωση και οδηγεί σε μια προοδευτική μείωση της θερμοκρασίας αφυδροξυλίωσης. Πιο συγκεκριμένα, η μηχανική ενεργοποίηση του καολίνης

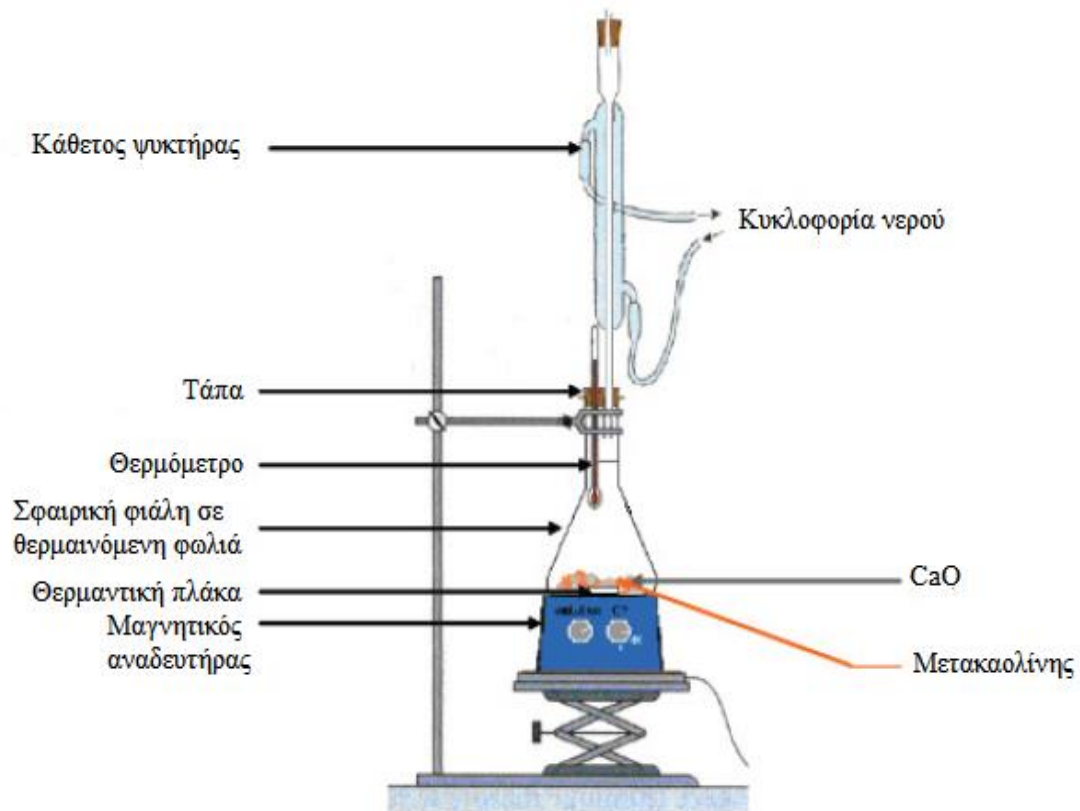
οδηγεί στην απομάκρυνση του προσροφημένου, όπως επίσης και του κρυσταλλικού νερού.

Οι Vizcaino et al. 2010 μελέτησαν ποζολάνες που λαμβάνονται με μηχανοχημική και θερμική επεξεργασία καολίνη. Η εργασία τους συγκρίνει την ποζολανική δραστικότητα του μετακαολίνη (MK), που λαμβάνεται με θερμική επεξεργασία, και άμορφου καολίνη που λαμβάνεται με μηχανοχημική επεξεργασία σε ταλαντούμενο (oscillating) μύλο Herzog. Τα αποτελέσματα έδειξαν γενικά ότι και οι δύο τύποι επεξεργασίας (θερμική και μηχανική) οδηγούν στη δημιουργία δραστικών ποζολανών από καολινιτικές αργίλους.

3.6. ΔΟΚΙΜΗ CHAPELLE

Η δοκιμή Chapelle είναι μια μέθοδος για τον προσδιορισμό της υδράσβεστου $[Ca(OH)_2]$ που καταναλώνεται κατά την ποζολανική αντίδραση. Επειδή η ποζολανική αντίδραση είναι αργή, χρησιμοποιούνται έντονες συνθήκες.

Σύμφωνα με τη δοκιμή Chapelle αναμειγνύονται 1g από το ποζολανικό υλικό με 1g $Ca(OH)_2$ και 200ml απιονισμένου νερού, μέσα σε σφαιρική φιάλη και το διάλυμα αφήνεται να βράσει για 16h σε θερμαινόμενη φωλιά. Οι φιάλες συνδέονται με κάθετους ψυκτήρες, ώστε να παραμένει η στάθμη του διαλύματος σταθερή και να μην υπάρχουν απώλειες. Μετά την πάροδο των 16h διακόπτεται η θέρμανση, ψύχεται το διάλυμα σε θερμοκρασία περιβάλλοντος, προστίθενται 10g σακχαρόζης και ακολουθεί ανάδευση για 10min. Στη συνέχεια, πραγματοποιείται διήθηση υπό κενό και το διήθημα μεταφέρεται σε ογκομετρική φιάλη των 500ml και συμπληρώνεται με απιονισμένο νερό. 50ml του διαλύματος τιτλοδοτούνται με διάλυμα HCl 1N και δείκτη φαινολοφθαλείνη. Με επεξεργασία των αποτελεσμάτων προκύπτουν τα g του CH που αντέδρασαν με το ποζολανικό υλικό. Το ίζημα που παραλαμβάνεται από τη διήθηση, αφού ξεπλυθεί μία φορά με ακετόνη και δύο φορές με αιθέρα και ξηρανθεί στους 40 °C για 24h, μπορεί να χρησιμοποιηθεί για τον προσδιορισμό του συνδεδεμένου νερού και την ταυτοποίηση των προϊόντων ενυδάτωσης.



Εικόνα 3.2: Πειραματική διάταξη της δοκιμής Chapelle.

πηγή: Τροποποιημένο από <http://www.metakaolin.info/quality-criteria/chapelle-test.html>

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 4 ΣΚΥΡΟΔΕΜΑ

4.1. ΓΕΝΙΚΑ

Το σκυρόδεμα σήμερα αποτελεί το συνηθέστερο δομικό υλικό για τις κατασκευές κτηρίων και έργων κοινής ωφέλειας. Είναι το μίγμα που αποτελείται από τρία βασικά συστατικά: το νερό, το τσιμέντο και τα αδρανή. Το μίγμα των υλικών αυτών και οι αλληλεπιδράσεις τους καθορίζουν τις ιδιότητες και τα χαρακτηριστικά του. Έτσι, οι δύο φάσεις που δημιουργούνται στο σκυρόδεμα, από το τσιμέντο και το νερό αφενός, και από τα αδρανή

αφετέρου, συγκεντρώνουν πολλές ερευνητικές προσπάθειες ώστε να βελτιωθούν οι ιδιότητες του σκυροδέματος (Neville A. M., Brooks J. J., 1999).

4.2. ΤΣΙΜΕΝΤΟ

Ο ρόλος του τσιμέντου στο σκυρόδεμα είναι κυρίαρχος δεδομένου ότι αποτελεί το βασικό συστατικό του, καθώς σε ανάμειξή του με το νερό (τσιμεντόπαστα) είναι το συνδετικό υλικό που χρησιμοποιείται στην παραγωγή του σκυροδέματος. Οι τεχνολογικές απαιτήσεις των σύγχρονων κατασκευών έχουν επιφέρει σημαντικές αλλαγές στη σύσταση του τσιμέντου. Πολλά σύνθετα τσιμέντα ειδικού τύπου έχουν παραχθεί, χρησιμοποιώντας και άλλα κύρια συστατικά εκτός του κλίνκερ, με στόχο τη βελτίωση των ιδιοτήτων του και την παρασκευή σκυροδέματος υψηλής ανθεκτικότητας (Τσίμας & Τσιβιλής, 1999).

Υπάρχουν πολλών ειδών τσιμέντα, με συνηθέστερο το κοινό τσιμέντο που ονομάζεται Portland (OPC, Ordinary Portland Cement) και είναι ένα γκρίζο λεπτομερές υλικό που προκύπτει από τη λειοτρίβηση του κλίνκερ τσιμέντου, με την προσθήκη της γύψου.

4.3. ΚΛΙΝΚΕΡ ΤΣΙΜΕΝΤΟΥ

Η σημαντικότερη πρώτη ύλη για την παραγωγή του κλίνκερ τσιμέντου είναι τα ασβεστολιθικά πετρώματα, που εξορύσσονται επιφανειακά κοντά στη μονάδα παραγωγής του τσιμέντου. Η αναγκαιότητα γειννίασης της θέσης εξόρυξης ασβεστολιθικών πετρωμάτων και της μονάδας παραγωγής κλίνκερ τσιμέντου είναι προφανής, δεδομένου ότι ποσοστό περίπου 80% από τους 1.5-1.65 τόνους πρώτων υλών που απαιτούνται για την παραγωγή 1 τόνου κλίνκερ, είναι ασβεστολιθικές πρώτες ύλες.

Το μείγμα των πρώτων υλών (θραυσμένος ασβεστόλιθος, αργιλικά πετρώματα, χαλαζιακά πετρώματα, σιδηρομετάλλευμα, βωξίτης κ.ά.) αναμειγνύονται σε κατάλληλη αναλογία και λειοτριβούνται. Το λειοτριβημένο μείγμα (“φαρίνα”) υφίσταται πυρομεταλλουργική κατεργασία, μέσα σε περιστροφική κάμινο (rotary kiln).

Στην περιστροφική κάμινο, οι λειοτριβημένες πρώτες ύλες με χρήση καυσίμων (φυσικό αέριο, πετρέλαιο, γαιάνθρακες ή και εναλλακτικά καύσιμα), θερμαίνονται σε πολύ υψηλές θερμοκρασίες (~ 1450 °C). Έτσι, με φυσικοχημικές διεργασίες μετατρέπονται σε ένα υλικό γκριζοπράσινου χρώματος, μορφής σφαιριδίων διαμέτρου 10-25mm, το οποίο ονομάζεται κλίνκερ τσιμέντο.

Η συμπεριφορά του κλίνκερ κατά την άλεση εξαρτάται σε σημαντικό βαθμό από τη χημική, την ορυκτολογική, την κοκκομετρική σύσταση (λεπτότητα) των συστατικών της φαρίνας (τροφοδοσία), την ποιότητα ομογενοποίησης των πρώτων υλών, τις συνθήκες πυροσυσσωμάτωσης (χρόνος παραμονής, θερμοκρασία) εντός της καμίνου και από την ταχύτητα ψύξης του κλίνκερ.

Επίσης, μεγάλα ποσοστά ελεύθερης ασβέστου αλλά και περικόλαστου, κατά την ενυδάτωση μετατρέπονται σε υδροξείδια $[Ca(OH)_2]$ και $Mg(OH)_2$, τα οποία ευθύνονται για τις καταστροφικές, για το σκυρόδεμα, διογκώσεις και διαρρήξεις μετά την πήξη του, δηλαδή προκαλούν προβλήματα σταθερότητας όγκου (Τσακαλάκης, 2009).

Σημαντικό βάρος έχει αποδοθεί στο ρόλο των αδρανών και στον τρόπο που αυτά "συνεργάζονται" με το τσιμέντο. Μάλιστα η διεπιφάνεια μεταξύ αδρανών και ενυδατωμένου τσιμέντου, η οποία "περιγράφει" τη συνεργασία των δύο υλικών, έχει από πολλούς ερευνητές χαρακτηριστεί ως το κρίσιμο σημείο του σκυροδέματος. Αλλά και η χημική αντίδραση των αδρανών με τα συστατικά του τσιμέντου, όταν συμβαίνει, επιδρά αρνητικά τις περισσότερες φορές, στις ιδιότητες του σκυροδέματος (Skanly, 1989).

Πολλά υλικά χρησιμοποιούνται, προκειμένου να βελτιώσουν τη μορφολογία της διεπιφάνειας αδρανών και ενυδατωμένης πάστας αλλά και των υπολοίπων διεπιφανειών που δημιουργούνται στο σκυρόδεμα κατά την ενυδάτωση. Τα υλικά αυτά, έχουν την ικανότητα να αντιδρούν με το $Ca(OH)_2$, και να παράγονται προϊόντα που πληρούν τους πόρους του σκυροδέματος.

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 5

ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ

5.1. ΑΝΤΙΚΕΙΜΕΝΟ ΜΕΛΕΤΗΣ

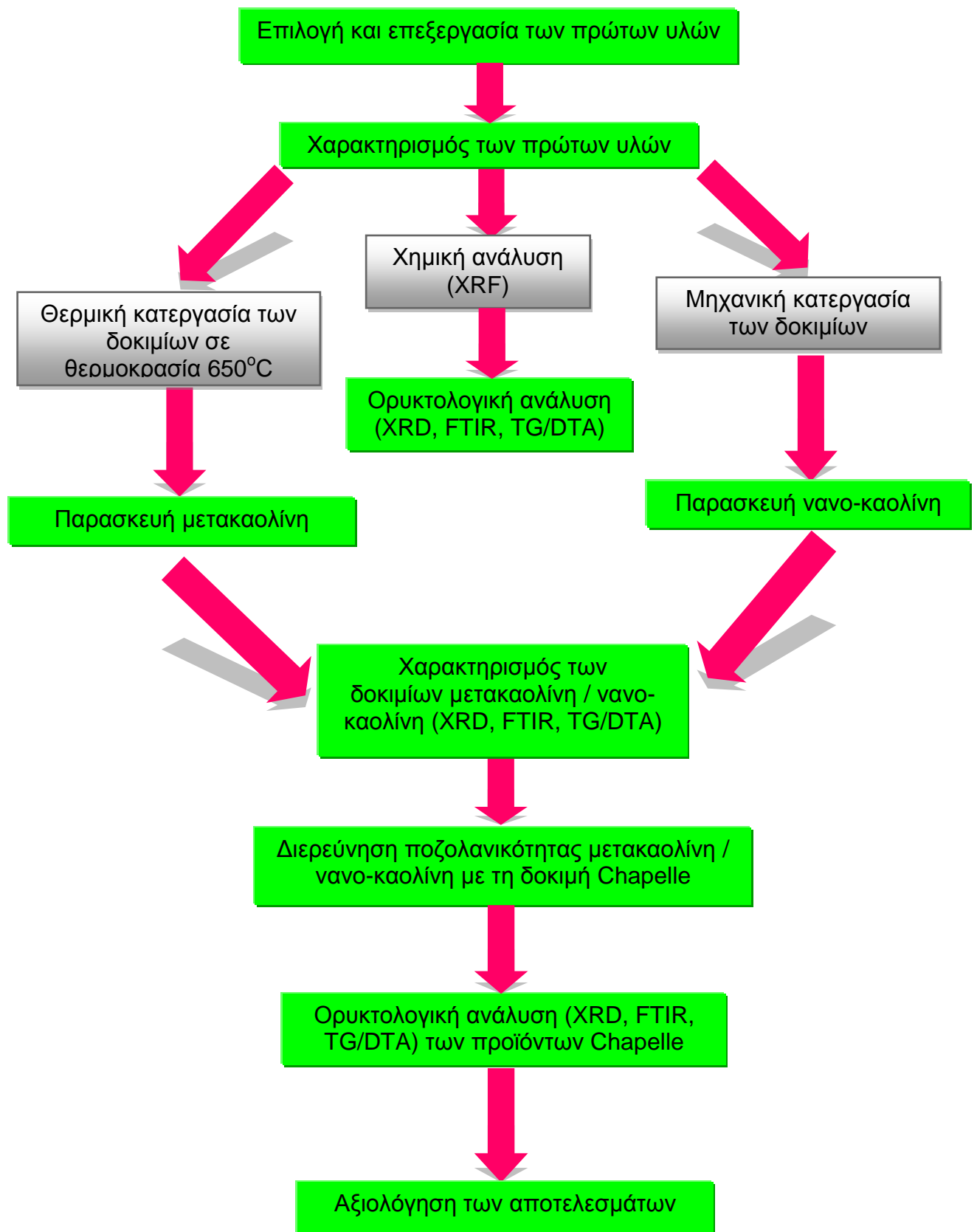
Αντικείμενο αυτής της εργασίας είναι η μελέτη διαφόρων καολινών (“**K-C**”, “**K-1**”, “**K-2**” και “**K-4**”), όπως επίσης και των επεξεργασμένων προϊόντων τους, μετά από θερμική και μηχανική κατεργασία, με σκοπό να εκτιμηθεί η ποζολανικότητά τους.

Ο καολίνης “**K-C**”, είναι ένας εμπορικός καολίνης της εταιρίας ECC International, υψηλής περιεκτικότητας σε καολινίτη. Οι καολίνες “**K-1**” και “**K-2**”, εκτός από καολινίτη περιέχουν και αλουνίτη, ενώ ο καολίνης “**K-4**” έχει λιγότερο αλουνίτη, όπως επίσης και λιγότερο ελεύθερο SiO₂ (Πίνακας 5.1).

(Πίνακας 5.1): Ορυκτολογική σύσταση εξετασθέντων καολινών % κ.β. (Μπαδογιάννης, 2002)

Ορυκτολογική Φάση	K1	K2	K4	KC
Καολινίτης	38	39	52	96
Αλουνίτης	7	7	5	-
Quartz+ Χριστοβαλλίτης	55	54	41	-
Ιλλίτης	-	-	-	3

Στην παρακάτω εικόνα 5.1 δίνεται το διάγραμμα ροής της πειραματικής διαδικασίας. Οι εργασίες που αναφέρονται σε πλαίσιο γκρι χρώματος αποτελούν τμήμα άλλων ερευνητικών εργασιών.



Εικόνα 5.1: Διάγραμμα ροής της πειραματικής διαδικασίας.

5.2. ΑΝΑΛΥΤΙΚΕΣ ΤΕΧΝΙΚΕΣ

Προκειμένου να προσδιοριστεί η ορυκτολογική σύσταση των πρώτων υλών (καολίνες “**K-C**”, “**K-1**”, “**K-2**” και “**K-4**”), όπως επίσης και των επεξεργασμένων προϊόντων τους, έπειτα από τη θερμική και τη μηχανική κατεργασία τους, χρησιμοποιήθηκαν οι ακόλουθες μέθοδοι έρευνας:

5.2.1. ΠΕΡΙΘΛΑΣΙΜΕΤΡΙΑ ΑΚΤΙΝΩΝ-Χ (XRD)

Τα δείγματα εξετάστηκαν με περιθλασιμετρία ακτίνων-Χ (X-rays diffraction). Για τη μέθοδο αυτή χρησιμοποιήθηκε περιθλασίμετρο τύπου Bruker D-8 Focus, με τις ακόλουθες συνθήκες λειτουργίας: ακτινοβολία CuK α , φίλτρο Ni, ένταση 30 mA, τάση 40 kV και ταχύτητα γωνιόμετρου 1⁰/min. Η ταυτοποίηση των διαφόρων ορυκτολογικών φάσεων και των προϊόντων που προέκυψαν, έπειτα από τις προαναφερθείσες κατεργασίες, πραγματοποιήθηκε με βάση τις χαρακτηριστικές τους ανακλάσεις.

5.2.2. ΘΕΡΜΙΚΗ ΑΝΑΛΥΣΗ (TG/DTG/DTA)

Για την εφαρμογή της μεθόδου DTA-TGA χρησιμοποιήθηκε όργανο της Mettler, μοντέλο Toledo 851. Τα δείγματα θερμάνθηκαν έως τους 1200 °C, με ταχύτητα αύξησης της θερμοκρασίας 10 °C/min. Η αξιολόγηση των καμπυλών έγινε με βάση τα δεδομένα της βιβλιογραφίας (Mackenzie1957, Smykatz-Kloss 1974).

Η μέθοδος της διαφορικής θερμικής ανάλυσης (Differential Thermal Analysis ή DTA), βασίζεται στο γεγονός ότι, όταν μια ουσία θερμαίνεται, υφίσταται διάφορες μετατροπές. Οι μετατροπές αυτές συνοδεύονται από απορρόφηση ή απώλεια θερμότητας, με αποτέλεσμα την εμφάνιση χαρακτηριστικών peaks (κορυφών) στο διάγραμμα DTA.

5.2.3. ΦΑΣΜΑΤΟΣΚΟΠΙΑ ΥΠΕΡΥΘΡΗΣ ΑΚΤΙΝΟΒΟΛΙΑΣ (FT-IR)

Η φασματοσκοπία υπέρυθρης ακτινοβολίας (Infrared spectroscopy), βασίζεται στο γεγονός ότι, όταν οι δεσμοί μιας κρυσταλλικής φάσης εκτεθούν σε υπέρυθρη ακτινοβολία, θα απορροφήσουν από το φάσμα IR, εκείνες τις συχνότητες, τις οποίες εκπέμπουν και οι ίδιοι δονούμενοι και θα αφήσουν να περάσει η υπόλοιπη ακτινοβολία. Η απορροφούμενη (absorbed) ή η διερχόμενη (transmitted) ακτινοβολία είναι, επομένως, χαρακτηριστική των δεσμών που την προκαλούν. Έτσι, ένα διάγραμμα FT-IR είναι δυνατό να δώσει πληροφορίες αφ' ενός μεν για το είδος ενός ορυκτού και αφ' ετέρου για τους χαρακτηριστικούς δεσμούς στο κρυσταλλικό πλέγμα του.

Η φασματοσκοπική ανάλυση έγινε σε φασματοφωτόμετρο Perkin Elmer GX1.

Το δοκίμιο (παστίλια), το οποίο ακτινοβολούμε, έχει πάχος 1-15 μm και παρασκευάζεται ως ακολούθως:

Κονιοποιούμε ένα ελάχιστο τμήμα του υλικού μας (<50 mgr). Αναμιγνύουμε ένα μικρό τμήμα του κονιοποιημένου υλικού με KBr (αναλογία 1:200) και αφού το βάλουμε σε ειδική μήτρα του εξασκούμε πίεση (8 tn/cm^2) προκειμένου να μετατραπεί σε παστίλια.

Ένα διάγραμμα IR, έχει ως τετμημένη, την σχετική ένταση της ακτινοβολίας που απορροφάται ή διέρχεται από το δοκίμιο και ως τεταγμένη το μήκος κύματος ή τη συχνότητα (cm^{-1}) της υπέρυθρης ακτινοβολίας (σύνηθες φάσμα, από 400 cm^{-1} έως 4.000 cm^{-1}).

5.2.3.1. ΘΕΜΕΛΙΩΔΕΙΣ ΤΡΟΠΟΙ ΔΟΝΗΣΗΣ

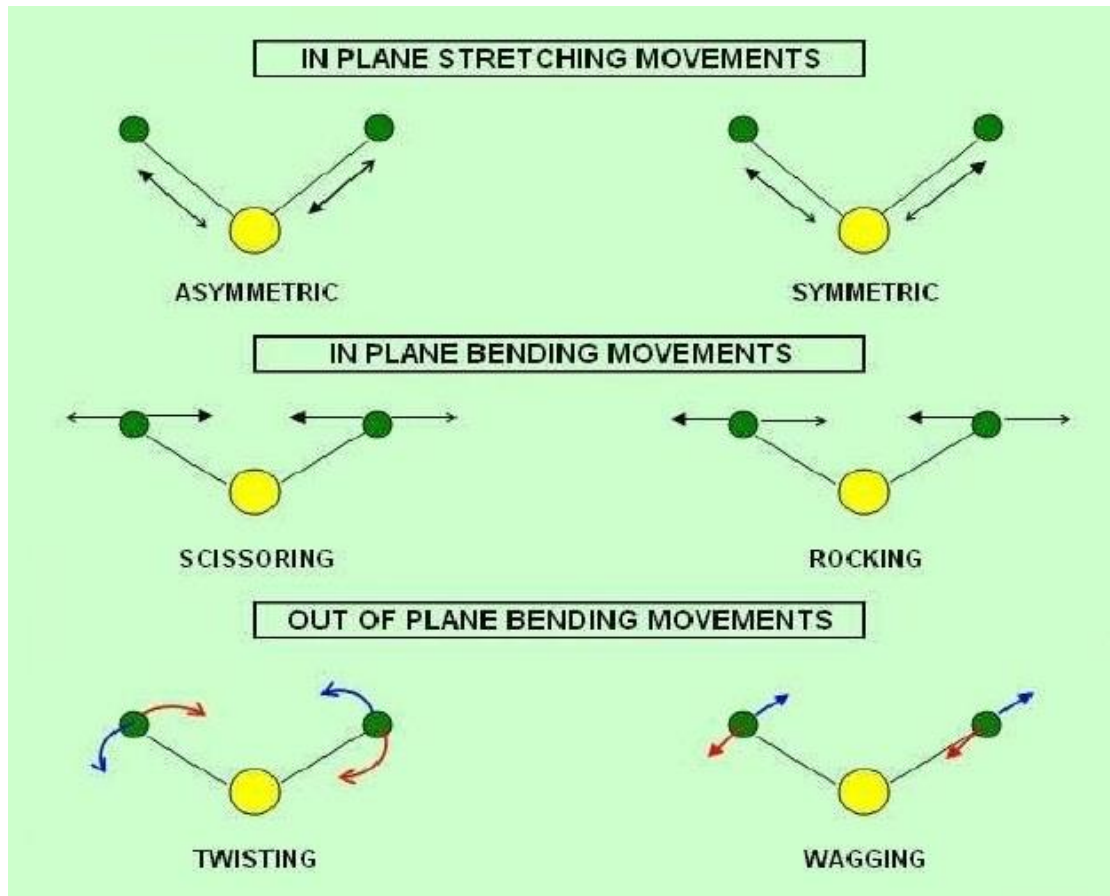
Κάθε είδος χημικού δεσμού σε ένα μόριο, έχει διαφορετικές τιμές σταθερής δύναμης και ανηγμένης μάζας και επομένως, η απορρόφηση της ακτινοβολίας θα συμβεί σε ορισμένη περιοχή συχνοτήτων (δηλ. διαφορετικοί χημικοί δεσμοί απορροφούν ακτινοβολία σε διαφορετική περιοχή συχνοτήτων).

Αν από ένα δείγμα περάσουν διαφορετικές συχνότητες υπέρυθρης ακτινοβολίας, θα εμφανιστούν μία σειρά από ζώνες δόνησης, οι οποίες αντιστοιχούν στους εξής θεμελιώδεις τρόπους δόνησης:

- 1) Δονήσεις τάσης (stretching vibration)

- 2) Δονήσεις κάμψης (bending vibration)
- 3) Δονήσεις σείσης (wagging vibration)
- 4) Δονήσεις αιώρησης (rocking vibration)
- 5) Δονήσεις συστροφής (twisting vibration)
- 6) Δονήσεις ψαλιδιού (scissoring vibration)

Οι δονήσεις αυτές φαίνονται στην εικόνα 5.2.



Εικόνα 5.2: Θεμελιώδεις τρόποι δόνησης.

πηγή: <http://www.slideshare.net/irpowerpoint/ir-lecture2010>

5.3. ΧΑΡΑΚΤΗΡΙΣΜΟΣ ΤΩΝ ΠΡΩΤΩΝ ΥΛΩΝ

5.3.1. ΧΗΜΙΚΗ ΣΥΣΤΑΣΗ

Η χημική σύσταση των εξετασθέντων καολινιτικών δειγμάτων δίδεται στον Πίνακα 5.1.

Πίνακας 5.1: Χημική σύσταση καολινών (%) κ.β. (Μπαδογιάννης, 2002).

Κωδικός	ΚC	Κ1	Κ2	Κ4
SiO ₂	47.85	73.45	72.47	65.92
Al ₂ O ₃	38.20	18.04	18.40	22.56
CaO	0.03	0.41	0.34	0.36
MgO	0.04	0.03	0.05	0.02
Fe ₂ O ₃	1.29	2.10	1.80	0.90
Α.Π.	12.30	8.10	8.00	8.60
SO ₃	0.00	3.00	3.12	2.00

Από τον πίνακα 5.1, φαίνεται ότι, οι καολίνες “Κ-1”, “Κ-2” και “Κ-4”, περιέχουν SiO₂ σε υψηλό ποσοστό (65-73%) και SO₃²⁻ σε ποσοστό της τάξης του 2-3.12%. Ο εμπορικός καολίνης “Κ-С” περιέχει σχετικά μικρό ποσοστό SiO₂ και υψηλό Al₂O₃ και διαφοροποιείται από τους άλλους καολίνες στο ότι δεν περιέχει καθόλου SO₃²⁻.

5.3.2. ΟΡΥΚΤΟΛΟΓΙΚΗ ΣΥΣΤΑΣΗ

5.3.2.1. ΠΕΡΙΘΛΑΣΙΜΕΤΡΙΑ ΑΚΤΙΝΩΝ-Χ (XRD)

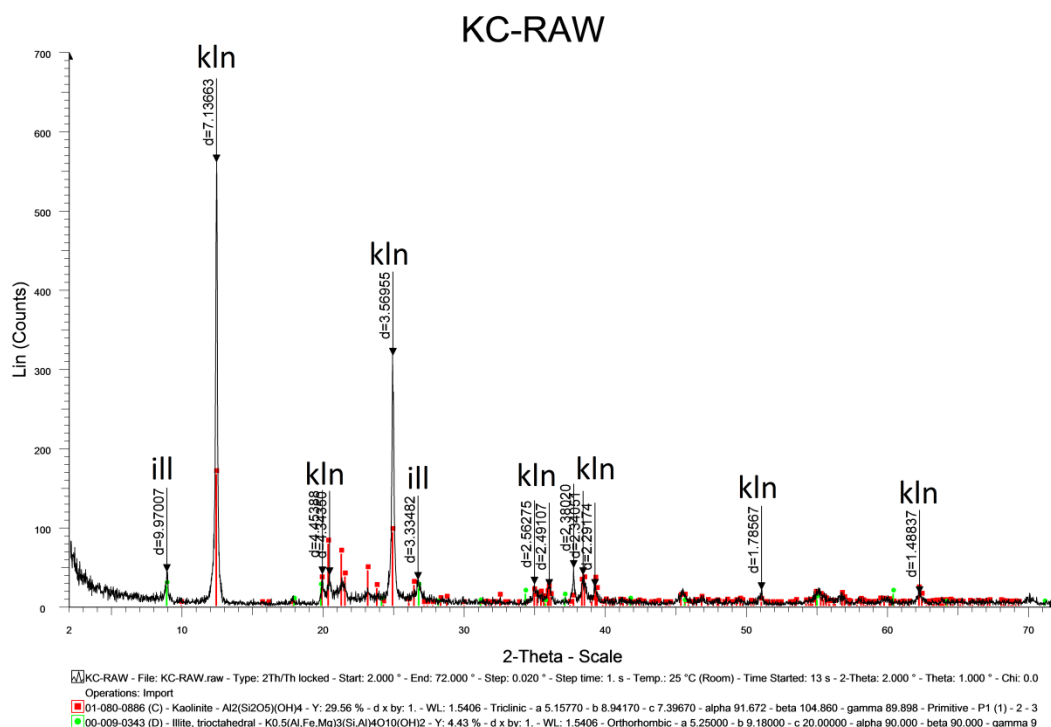
Από την αξιολόγηση του ακτινοδιαγράμματος “Κ-С” (Εικόνα 5.3), διαπιστώθηκε ότι το υλικό αποτελείται, κύρια, από καολινίτη [Al₂Si₂O₅(OH)₄]. Επίσης, απαντά και ιλλίτης [K(Fe,Mg,Al)₂(Al,Si)₄O₁₀(OH)₂] σε πολύ μικρή περιεκτικότητα.

Για τον προσδιορισμό του καολινίτη χρησιμοποιήθηκαν, κύρια, οι χαρακτηριστικές του ανακλάσεις *hkl* (001) στα d≈7.1 Å και (002) στα d≈3.5 Å.

Το οξύ και συμμετρικό peak $d_{(001)}$ στα $\sim 7.16 \text{ \AA}$ υποδηλώνει καολινίτη υψηλού βαθμού κρυσταλλικότητας (Frost et al., 2000, Kakali et al., 2001).

Αντίστοιχα, ο ιλλίτης προσδιορίστηκε με βάση τις κύριες ανακλάσεις hkl (001) στα $d \sim 10 \text{ \AA}$ και (003) στα $d \sim 3,34 \text{ \AA}$.

Η μέθοδος αυτή δεν μας επιτρέπει να ταυτοποιήσουμε πιθανή ύπαρξη χαλαζία (SiO_2), λόγω ταύτισης της ανάκλασης hkl στα $\sim 3.33 \text{ \AA}$ του χαλαζία με αυτή του ιλλίτη.

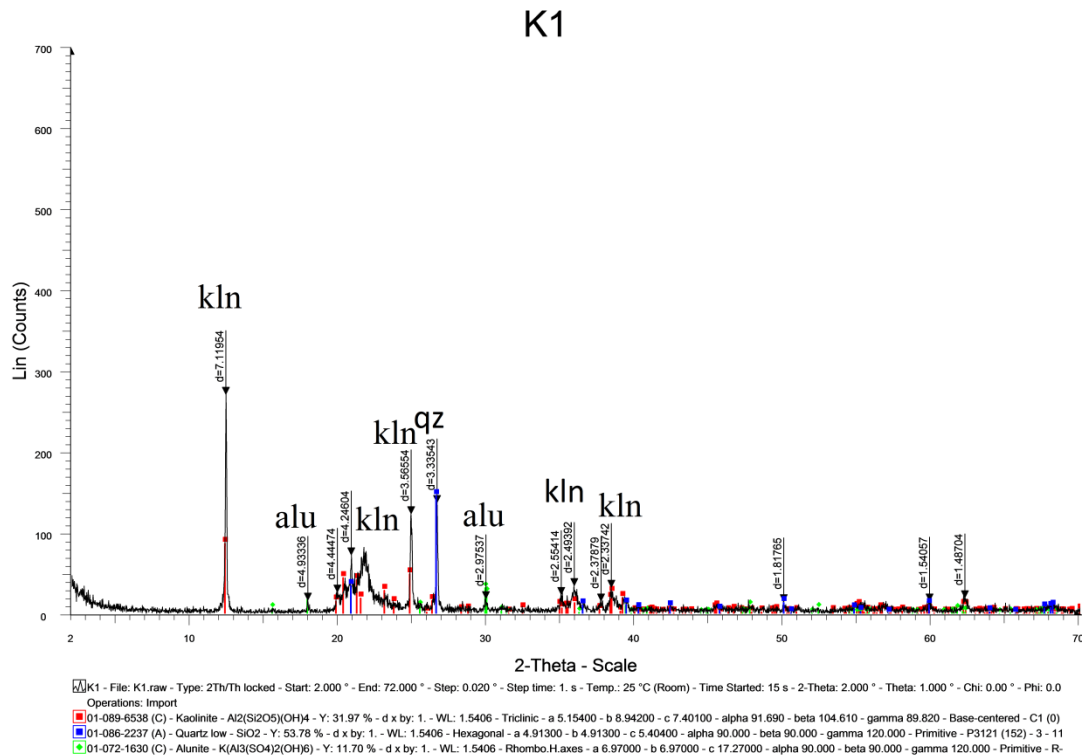


Εικόνα 5.3: Διάγραμμα περιθλασιμετρίας ακτίνων-X του καολίνης “K-C” όπου Kln: Καολινίτης, Ill: Ιλλίτης

Από την αξιολόγηση του ακτινοδιαγράμματος “K-1” (Εικόνα 5.4), διαπιστώθηκε ότι το υλικό, εκτός από τον καολινίτη, ο οποίος αποτελεί, επίσης, την κύρια ορυκτολογική φάση, περιέχει και K-αλουνίτη $[\text{K,Na}]\text{Al}_3(\text{SO}_4)_2(\text{OH})_6$, όπως επίσης και λίγο χαλαζία (SiO_2).

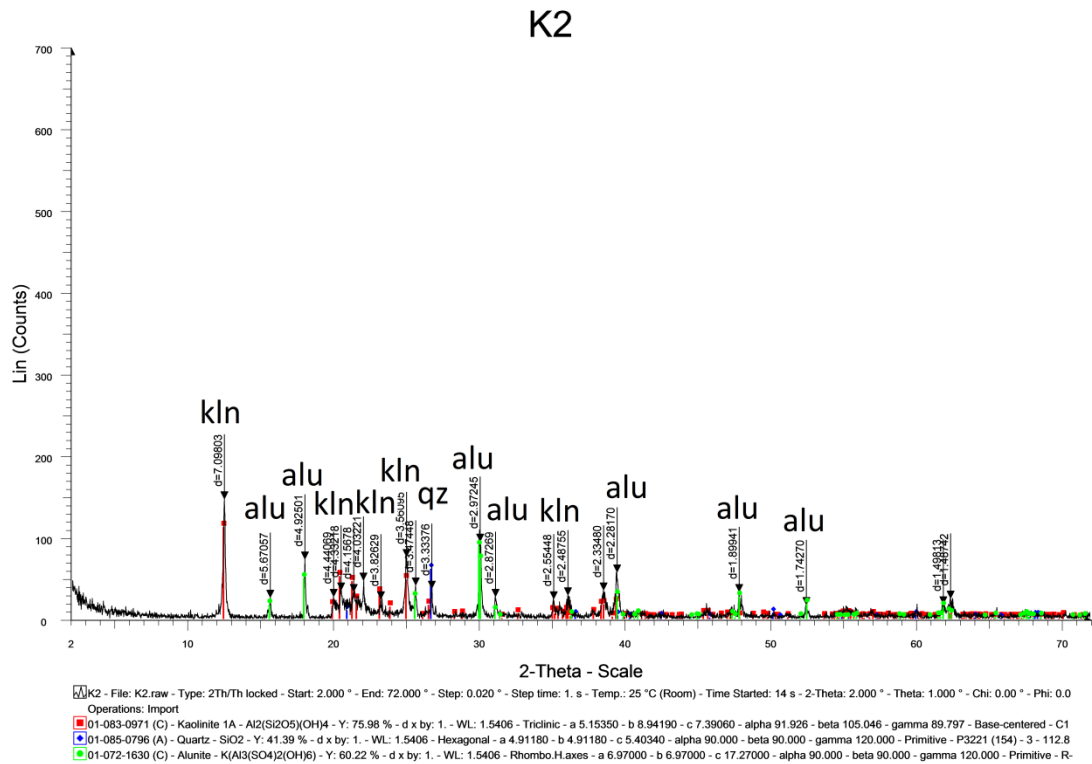
Στο συγκεκριμένο δείγμα δεν ταυτοποιήθηκε η παρουσία ιλλίτη.

Ο Κ-αλουνίτης προσδιορίστηκε από τις χαρακτηριστικές ανακλάσεις $hk\ell(006)$ στα $d \sim 2.98 \text{ \AA}$ και (012) στα $d \sim 4.93 \text{ \AA}$, ενώ ο χαλαζίας από τις ανακλάσεις $hk\ell(100)$ στα $d \sim 4.25 \text{ \AA}$ και (101) στα $d \sim 3.34 \text{ \AA}$.



Εικόνα 5.4: Διάγραμμα περιθλασιμετρίας ακτίνων-Χ του καολίνη “K-1” όπου Kln: Καολινίτης, Alu: Αλουνίτης, Qz: Χαλαζίας

Όπως φαίνεται από το ακτινοδιάγραμμα “K-2” (Εικόνα 5.5), το υλικό έχει παρόμοια ποιοτική ορυκτολογική σύσταση με το δείγμα “K-1”.

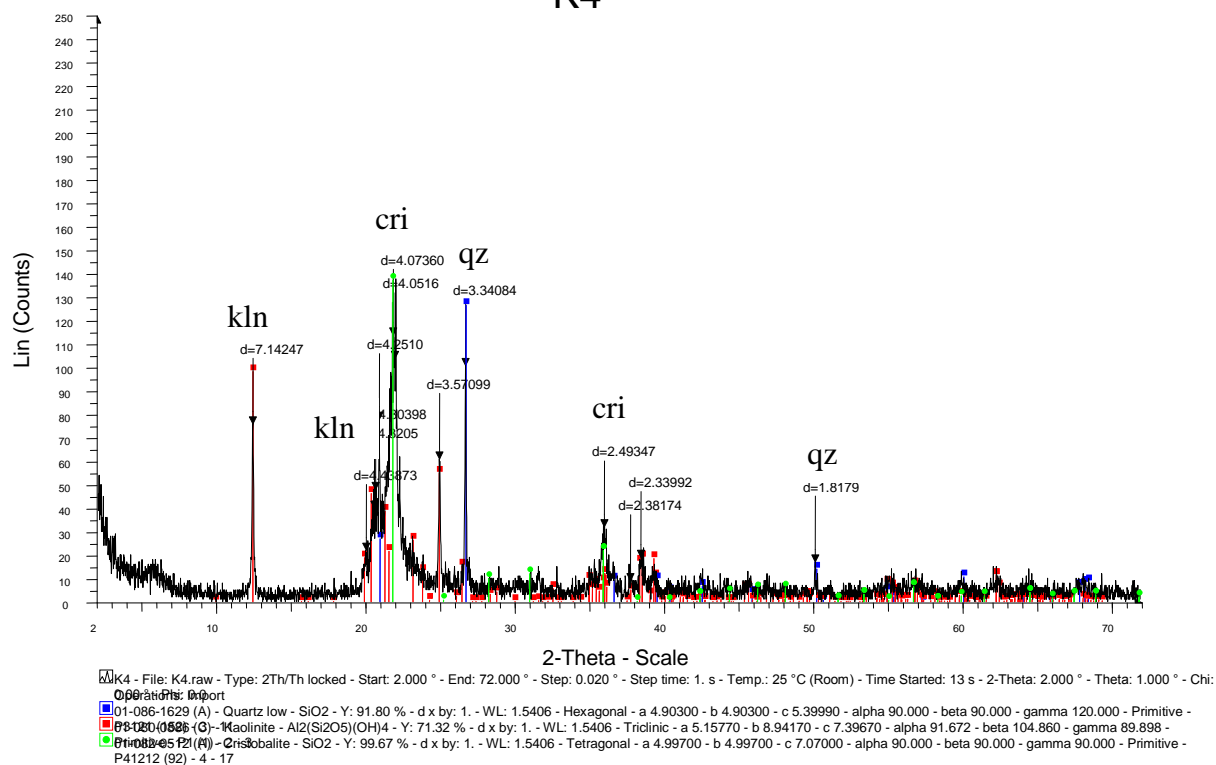


Εικόνα 5.5: Διάγραμμα περιθλασιμότητας ακτίνων-Χ του καολίνη “K-2”
 Όπου Kln: Καολινίτης, Alu: Αλουνίτης, Qz: χαλαζιάς.

Από την αξιολόγηση του “K-4” (Εικόνα 5.6), διαπιστώθηκε ότι το υλικό, εκτός από τον καολινίτη περιέχει χαλαζία και χριστοβαλίτη, ενώ απουσιάζουν ο K-αλουνίτης και ο ιλλίτης.

Ο χριστοβαλίτης προσδιορίστηκε από τις χαρακτηριστικές ανακλάσεις *hkl* (101) στα $d \sim 4.05 \text{ \AA}$ και (200) στα $d \sim 2.49 \text{ \AA}$.

K4



Εικόνα 5.6: Διάγραμμα περιθλασιμετρίας ακτίνων-Χ του καολίνης “K-4”.

Όπου Kln: Καολινίτης, Qz: Χαλαζίας, Cri: Χριστοβαλίτης

Συμπερασματικά:

Όλα τα δείγματα καολινών περιέχουν ως κύρια ορυκτολογική φάση καολινίτη, ενώ διαφοροποιούνται ως προς τα σύνδρομα ορυκτά.

Συγκεκριμένα:

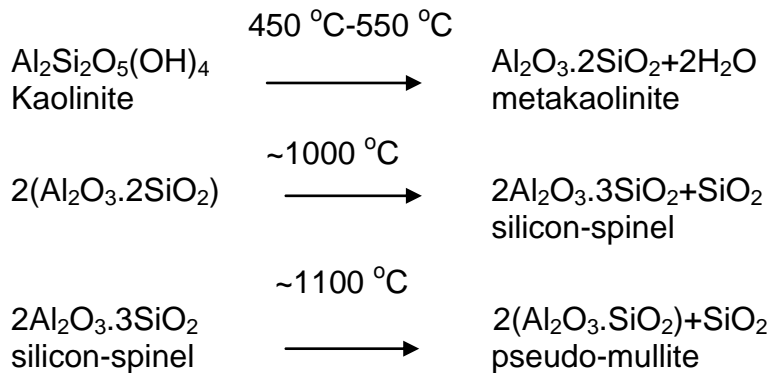
- Το δείγμα “K-C” είναι υψηλής περιεκτικότητας σε καολινίτη. Εκτός από τον καολινίτη, περιέχει και λίγο ιλλίτη.
- Τα δείγματα “K-1” και “K-2” εκτός από τον καολινίτη περιέχουν K-αλουινίτη και λίγο χαλαζία.
- Το δείγμα “K-4” εκτός από τον καολινίτη περιέχει χριστοβαλίτη και χαλαζία.

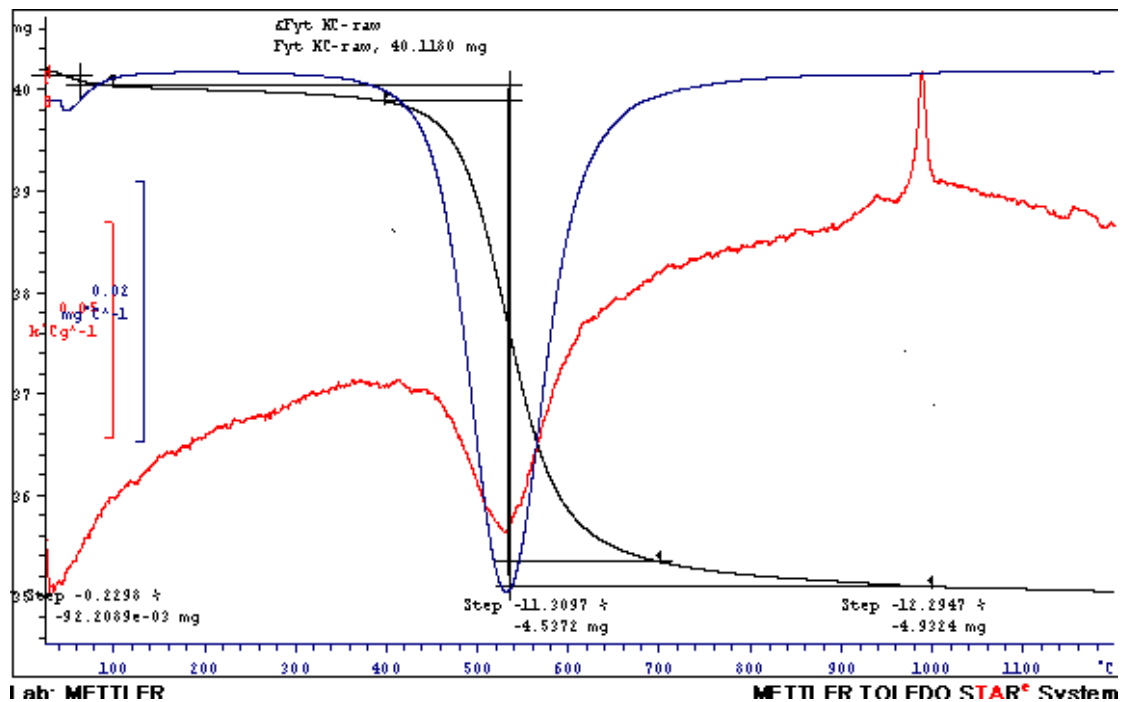
5.3.2.2. ΘΕΡΜΙΚΗ ΑΝΑΛΥΣΗ (TG/DTG/DTA)

Κατά τη διάρκεια της πύρωσης των καολινών, μέχρι τους 1200 °C, συμβαίνουν διάφορες μεταβολές (ενδόθερμες και εξώθερμες αντιδράσεις), που οφείλονται στην αφυδροξυλίωση (dehydroxylation) και στο σχηματισμό νέων φάσεων, αντίστοιχα.

Οι αντιδράσεις αυτές καταγράφονται σε μια καμπύλη και από την ακριβή θερμοκρασία, στην οποία συμβαίνουν οι παραπάνω μεταβολές, όπως επίσης και από το μέγεθος τους, εξάγονται χρήσιμα συμπεράσματα σχετικά με την καθαρότητα του υλικού, την κρυσταλλικότητά του κ.λ.π.

Η καμπύλη διαφορικής θερμικής ανάλυσης του “**K-C**” (Εικόνα 5.7) παρουσιάζει ένα ελάχιστο (ενδόθερμη αντίδραση - απορρόφηση ενέργειας) στην περιοχή των ~540 °C και ένα μέγιστο (εξώθερμη αντίδραση - έκλυση ενέργειας) στην περιοχή των ~1005 °C, η οποία οφείλεται στην πλήρη καταστροφή του κρυσταλλικού πλέγματός του και στο σχηματισμό νέων φάσεων (silicon-spinel), σύμφωνα με τις παρακάτω αντιδράσεις:

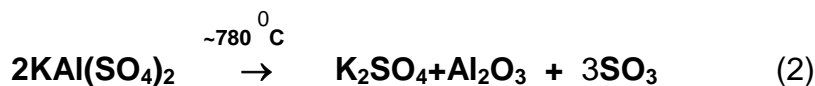




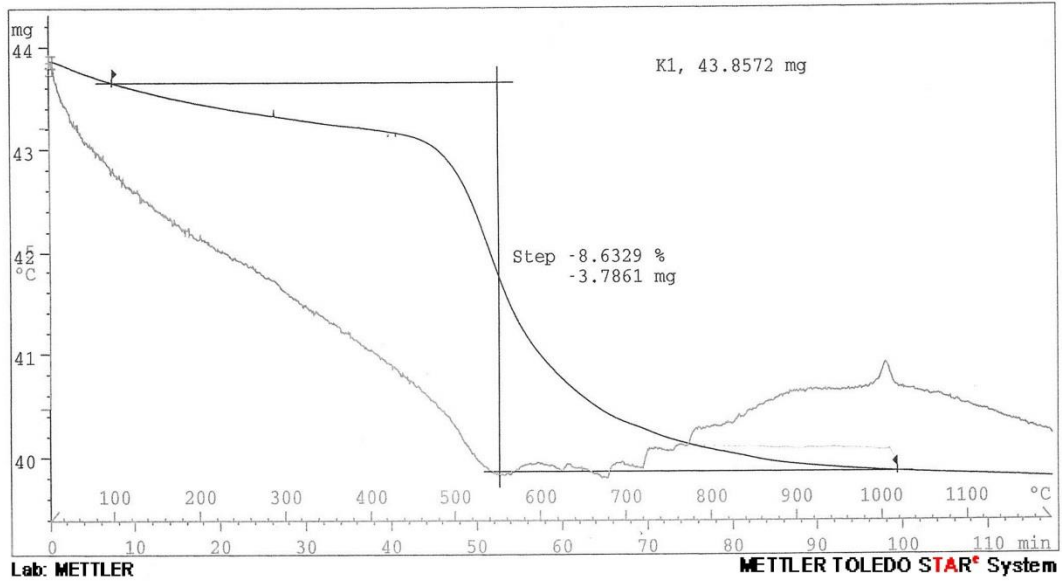
Εικόνα 5.7: Διάγραμμα Διαφορικής Θερμικής Ανάλυσης (TG/DTG/DTA) του καολίνη “K-C”.

Οι καμπύλες της διαφορικής θερμικής ανάλυσης του “K-1”, “K-2” και “K4” (Εικόνες 5.8, 5.9 και 5.10) παρουσιάζουν μικρές διαφορές σε σχέση με την καμπύλη “K-C”, δεδομένου ότι στα συγκεκριμένα δείγματα ταυτοποιήθηκε και αλουνίτης.

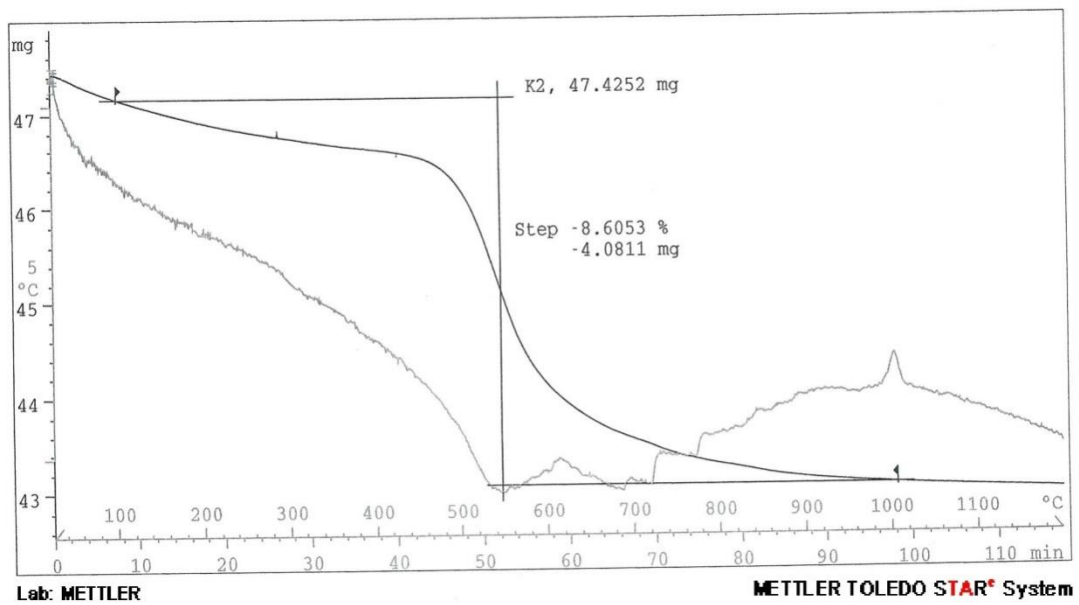
Η διάσπαση του αλουνίτη κατά την έψησή του αποδίδεται με τις αντιδράσεις 1 και 2 :



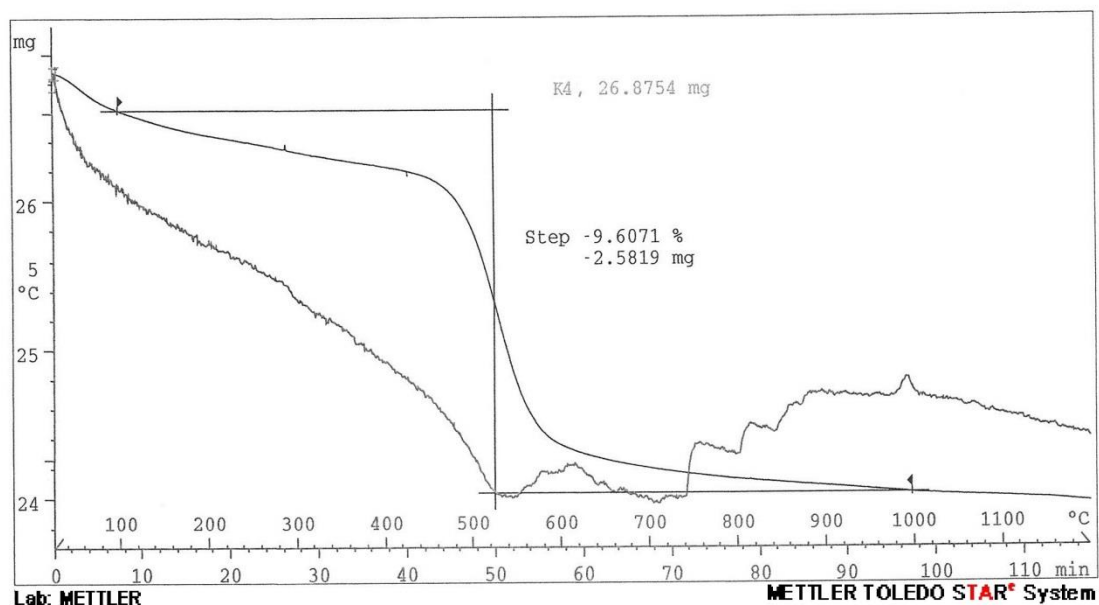
Επομένως, ο αλουνίτης στους $\sim 560^\circ\text{C}$ διασπάται σε θειικά άλατα του K και Al, ενώ η οριστική διάσπαση του πλέγματος πραγματοποιείται στους $\sim 780^\circ\text{C}$. Στη συνέχεια, το ελεύθερο Al_2O_3 , στη μορφή του $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, δεσμεύεται, σταδιακά, στο μουλίτη (Badogianis, 2002, Kucuk and Yildiz, 2006).



Εικόνα 5.8: Διάγραμμα Διαφορικής Θερμικής Ανάλυσης (TG/DTG/DTA) του καολίνη “K-1”.



Εικόνα 5.9: Διάγραμμα Διαφορικής Θερμικής Ανάλυσης (TG/DTG/DTA) του καολίνη “K-2”.



Εικόνα 5.10: Διάγραμμα Διαφορικής Θερμικής Ανάλυσης (TG/DTG/DTA) του καολίνη “K-4”.

5.3.2.3. ΦΑΣΜΑΤΟΣΚΟΠΙΑ ΥΠΕΡΥΘΡΗΣ ΑΚΤΙΝΟΒΟΛΙΑΣ (FT-IR)

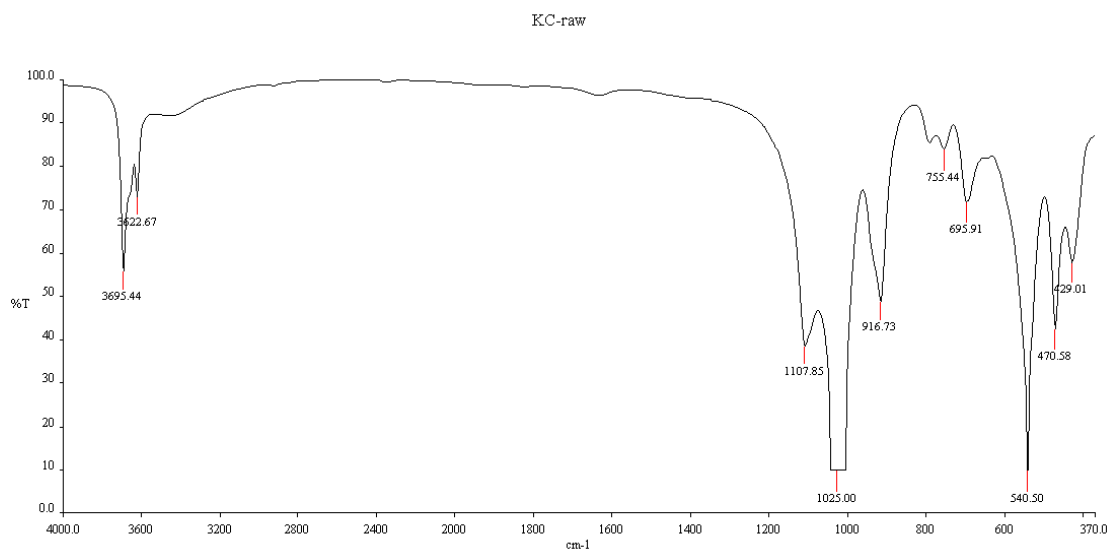
Η φασματοσκοπία υπέρυθρης ακτινοβολίας (Infrared spectroscopy), χρησιμοποιείται στη μελέτη των καολινών προκειμένου να ληφθούν πληροφορίες, όσον αφορά τη δομή τους, τον βαθμό κρυσταλλικότητας τους κ.λ.π.

Η εκτίμηση της κρυσταλλικότητας του καολινίτη με χρήση φασματοσκοπίας IR, στηρίζεται στη μελέτη των κορυφών του καολινίτη στην περιοχή $3690\text{-}3620\text{ cm}^{-1}$.

Στην Εικόνα 5.11 δίνεται η φασματική καμπύλη απορρόφησης του καολινίτη “K-C” και συμπεραίνονται τα ακόλουθα:

- Οι απορροφήσεις στα 3695 cm^{-1} και 3622 cm^{-1} οφείλονται στις δονήσεις τάσης (stretching) των εξωτερικών (outer-surface) και των εσωτερικών (inner-surface) υδροξυλίων, αντίστοιχα (Balan et al., 2001, Madejova et al., 2002).

- Η απορρόφηση στα 1107 cm^{-1} οφείλεται στη δόνηση του δεσμού Si-Oap (οξυγόνο κορυφής των τετραέδρων).
- Οι απορροφήσεις στα 1032 cm^{-1} και 1013 cm^{-1} οφείλονται στις δονήσεις των δεσμών Si-O-Si και Si-O-Al^{vi}.
- Οι απορροφήσεις στα 937 cm^{-1} και 915 cm^{-1} οφείλονται στις δονήσεις κάμψης (bending) των εξωτερικών και εσωτερικών υδροξυλίων, αντίστοιχα (Madejona J., 2002, Deng et al., 2002).
- Η απορρόφηση στα 537 cm^{-1} οφείλεται στη δόνηση Si-O-Al^{vi}, ενώ η απορρόφηση στα 473 cm^{-1} οφείλεται στη δόνηση Si-O-Si (Van Jaarsveld et al., 2002).



Εικόνα 5.11: Διάγραμμα υπέρυθρης ακτινοβολίας (FT-IR) του καολίνη “K-C”.

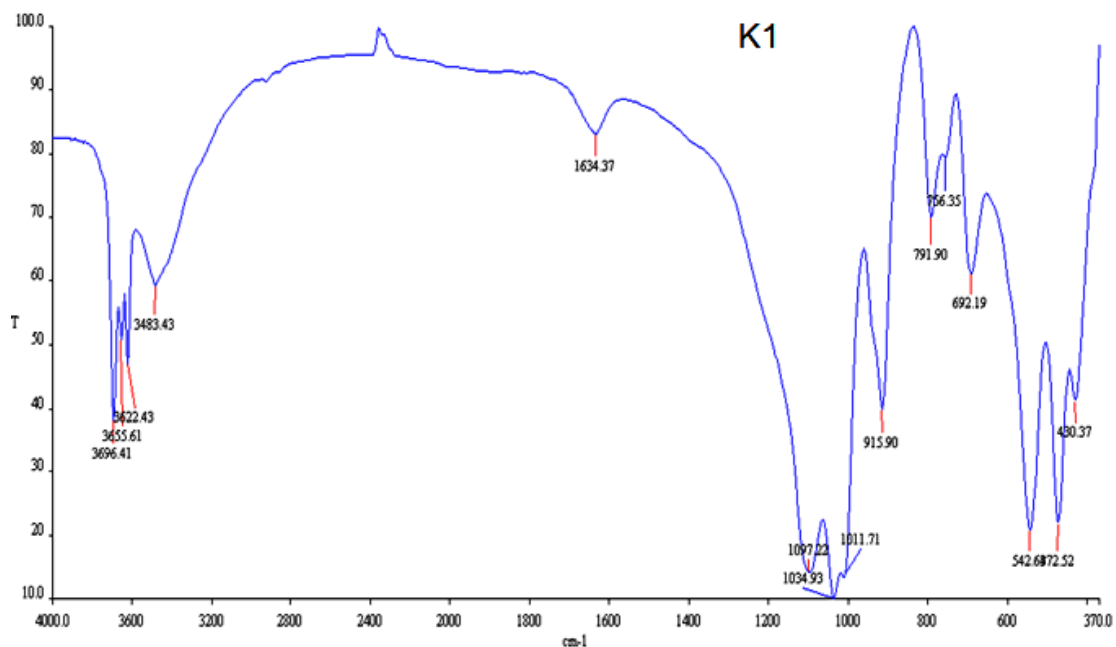
Από τη συγκριτική μελέτη των διαφόρων καολινών με φασματοσκοπία υπέρυθρης ακτινοβολίας (Εικόνες 5.12, 5.13), επιβεβαιώνονται οι παρατηρήσεις από τη μελέτη τους με περιθλασιμετρία ακτίνων-Χ.

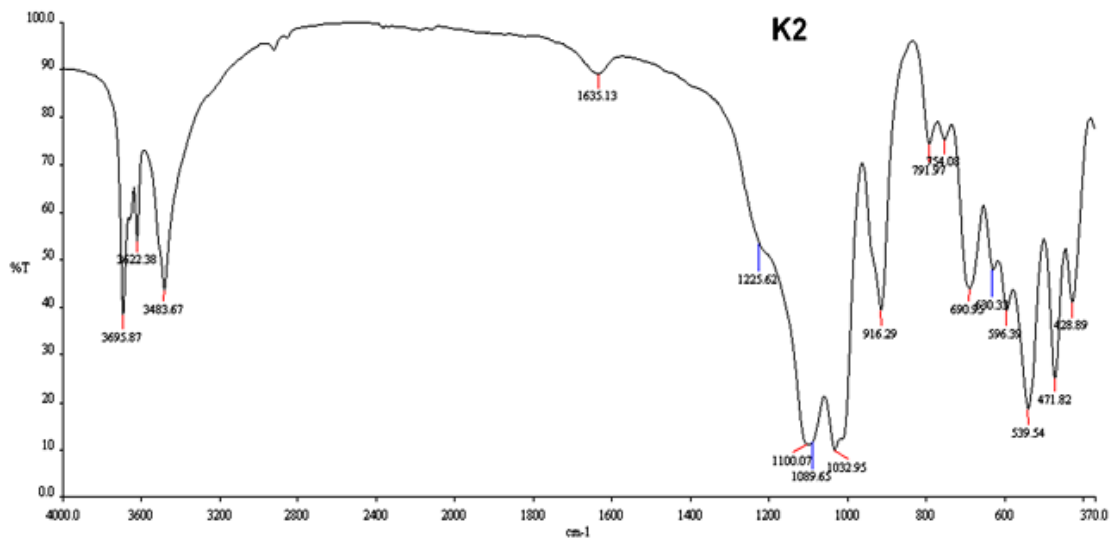
Συγκεκριμένα:

Στα δείγματα “K-1” και “K-2”, εκτός από τις δονήσεις του καολινίτη, εμφανίζονται και οι χαρακτηριστικές δονήσεις του αλουνίτη.

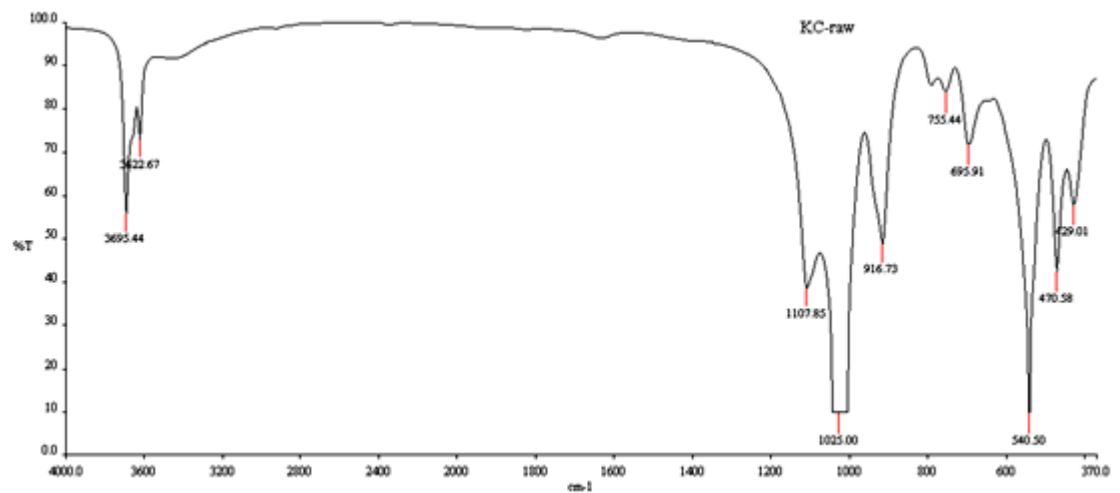
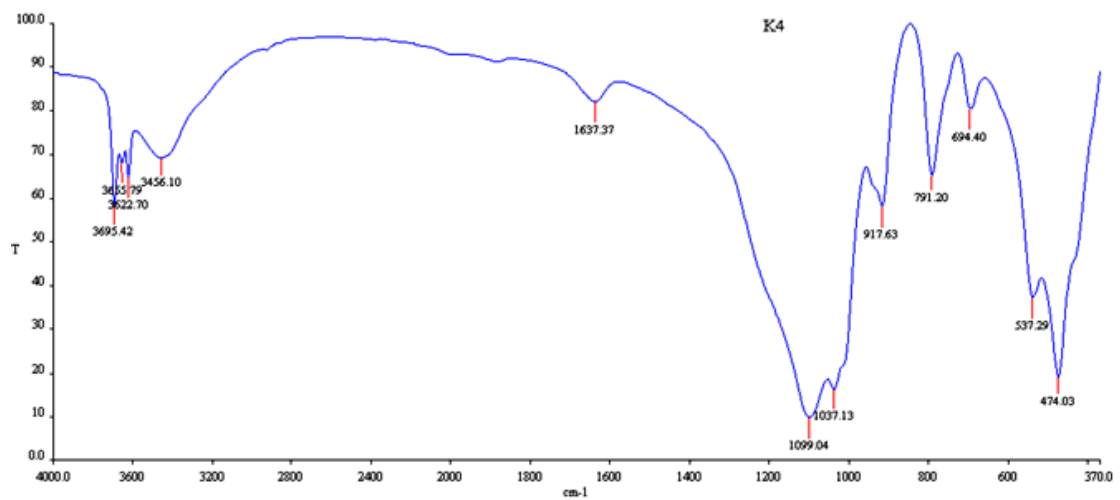
Πιο αναλυτικά:

- Η σχετικά έντονη κορυφή στα $\sim 3485 \text{ cm}^{-1}$ οφείλεται στη δόνηση τάσης των OH του αλουνίτη και είναι ενδεικτική του K-αλουνίτη, δεδομένου ότι ο Na-αλουνίτης δίνει την αντίστοιχη κορυφή σε χαμηλότερους κυματάρθμους (Frost et al., 2006).
- Η απορρόφηση στα 1089 cm^{-1} και η πιο ασθενής απορρόφηση στα 1225 cm^{-1} οφείλονται στις ασύμμετρες δονήσεις τάσης (antisymmetric stretching vibrations) ν_3 των $(\text{SO}_4)^{2-}$.
- Επίσης, στην απορρόφηση στα 1032 cm^{-1} , εκτός από τις δονήσεις των δεσμών Si-O-Si και Si-O-Al^{vi} του καολινίτη, συμβάλλει και η δόνηση τάσης ν_1 των $(\text{SO}_4)^{2-}$ του αλουνίτη (Frost et al., 2006).
- Τέλος και η δόνηση στα $\sim 681 \text{ cm}^{-1}$, η οποία ανιχνεύεται στο φάσμα του δείγματος “K-2”, ενώ δεν υπάρχει στο φάσμα του δείγματος “K-C” υποδηλώνει την ύπαρξη αλουνίτη στο “K-2”, και οφείλεται στις δονήσεις $\nu(\text{AlO}_6)$ των οκταέδρων $\text{AlO}_2(\text{OH})_4$ (Bishop and Murad, 2005, Toumi et al., 2008).





Εικόνα 5.12: Διαγράμματα υπέρυθρης ακτινοβολίας (FT-IR) των καολινών “Κ-1” και “Κ-2”.



Εικόνα 5.13: Διαγράμματα υπέρυθρης ακτινοβολίας (FT-IR) των καολινών “Κ-3” και “Κ-4”.

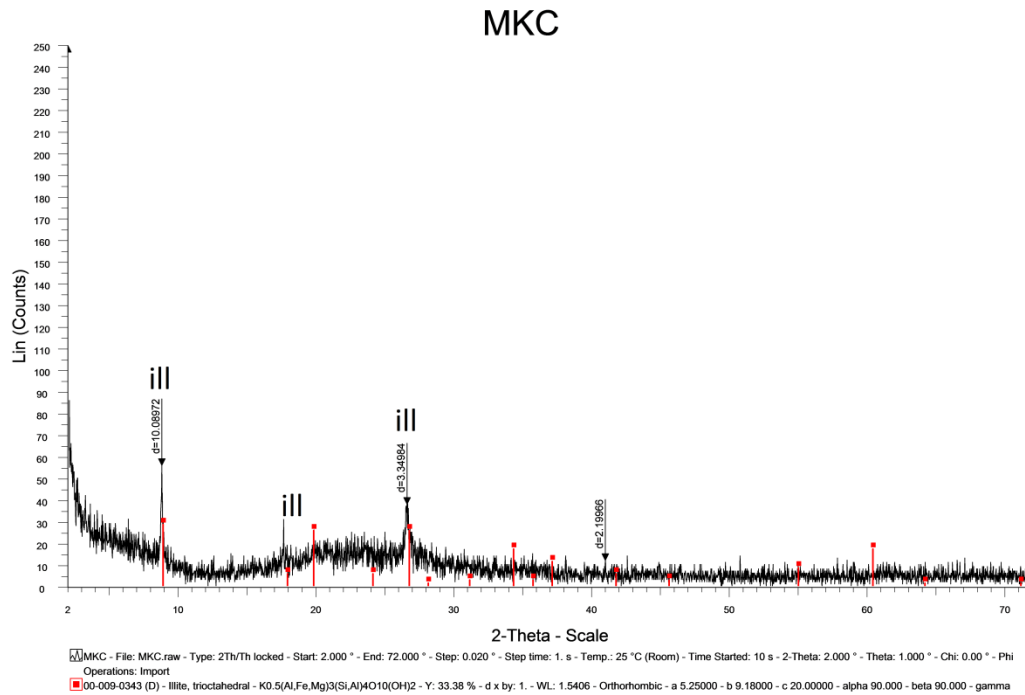
5.4 ΧΑΡΑΚΤΗΡΙΣΜΟΣ ΤΩΝ ΔΟΚΙΜΙΩΝ ΜΕΤΑΚΑΟΛΙΝΗ

5.4.1 ΕΞΕΤΑΣΗ ΤΩΝ ΘΕΡΜΙΚΑ ΕΠΕΞΕΡΓΑΣΜΕΝΩΝ ΚΑΟΛΙΝΩΝ ΜΕ ΠΕΡΙΘΛΑΣΙΜΕΤΡΙΑ ΑΚΤΙΝΩΝ-Χ

Από τη μελέτη των θερμικά ενεργοποιημένων δειγμάτων με περιθλασιμετρία ακτίνων-Χ, συμπεραίνονται τα ακόλουθα:

- Έπειτα από έψηση του υλικού “**K-C**” στους 650 °C, παρατηρείται ότι έχουν εξαφανιστεί εντελώς οι χαρακτηριστικές ανακλάσεις του καολινίτη, γεγονός που αποδίδεται στην πλήρη διάσπαση του πλέγματός του (Εικόνα 5.14). Παραμένουν οι χαρακτηριστικές ανακλάσεις του ιλλίτη.
- Το ακτινοδιάγραμμα “**MK-C**” συγκρινόμενο με το αντίστοιχο “**K-C**” εμφανίζει μία χαρακτηριστική κύρτωση “hump” στο διάστημα $2\theta=15^\circ$ και $2\theta=35^\circ$, το οποίο είναι ενδεικτικό της παρουσίας άμορφου υλικού.

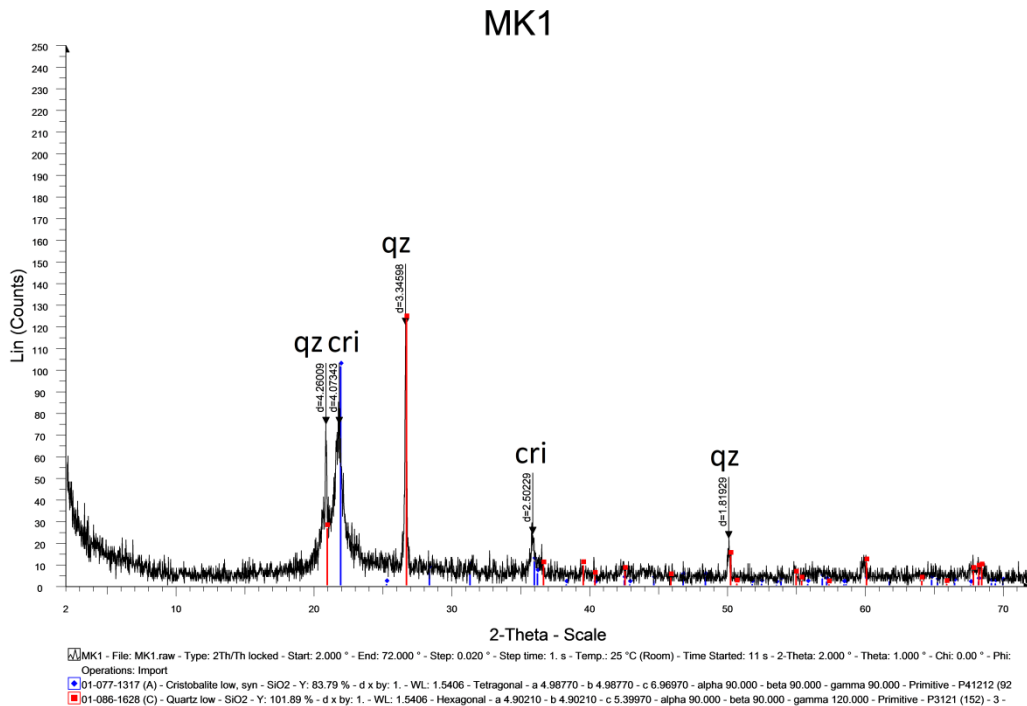
Ας σημειωθεί ότι η μορφή του background σε ένα ακτινοδιάγραμμα είναι ενδεικτική της κρυσταλλικότητας του υλικού και ότι η παρουσία άμορφου υλικού ευνοεί την ποζολανικότητα.



Εικόνα 5.14: Διάγραμμα περιθλασιμετρίας ακτίνων-Χ του θερμικά επεξεργασμένου καολίνης “MK-C”.

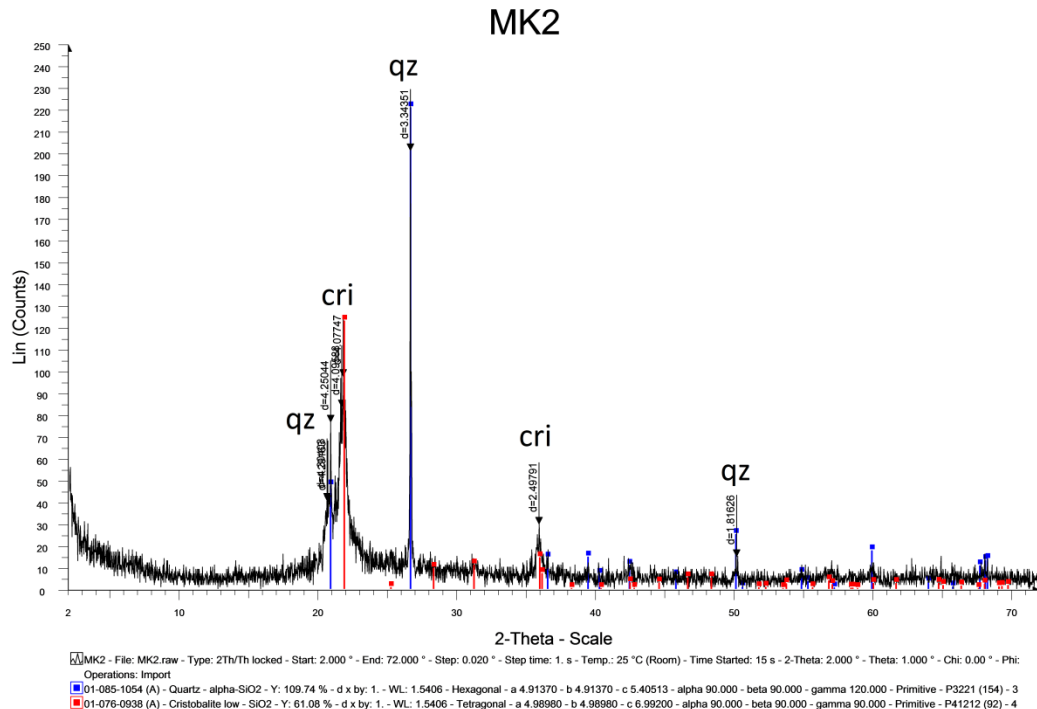
όπου III: Ιλλίτης

Επίσης, όπως φαίνεται στα ακτινοδιαγράμματα “MK-1” και “MK-2”, (Εικόνες 5.15 και 5.16) εκτός από την πλήρη διάσπαση του καολινίτη έχει επέλθει και διάσπαση του K-αλουνίτη, δεδομένου ότι απουσιάζουν οι χαρακτηριστικές ανακλάσεις hkl (006) στα $d \sim 2.98 \text{ \AA}$ και (012) στα $d \sim 4.93 \text{ \AA}$, ενώ παραμένουν οι ανακλάσεις του χαλαζία, όπως φαίνεται από τις hkl (100) στα $d \sim 4.25 \text{ \AA}$ και (101) στα $d \sim 3.34 \text{ \AA}$.



Εικόνα 5.15: Διάγραμμα περιθλασιμετρίας ακτίνων-Χ του θερμικά επεξεργασμένου καολίνης “MK-1”.

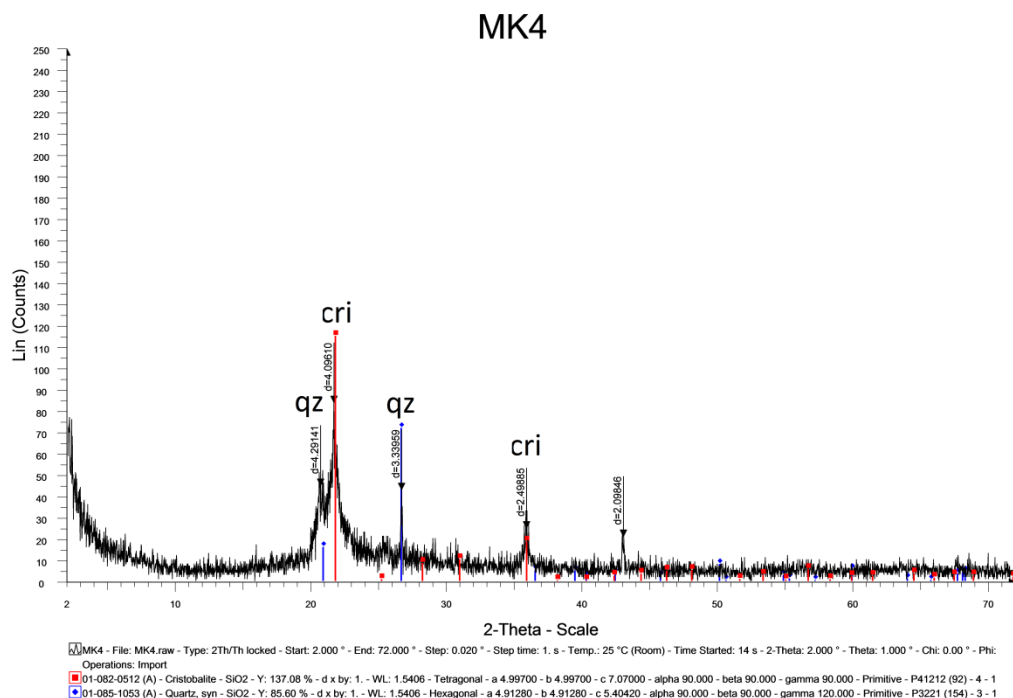
όπου Qz: Χαλαζίας, Cri: Χριστοβαλίτης



Εικόνα 5.16: Διάγραμμα περιθλασιμετρίας ακτίνων-Χ του θερμικά επεξεργασμένου καολίνης “MK-2”.

όπου Qz: χαλαζίας, Cri: Χριστοβαλίτης

Τέλος και στο δείγμα “MK-4” έχει επέλθει πλήρης διάσπαση του καολινίτη, ενώ παραμένουν οι ανακλάσεις του χριστοβαλίτη και του χαλαζία (Εικόνα 5.17).



Εικόνα 5.17: Διάγραμμα περιθλασιμετρίας ακτίνων-Χ του θερμικά επεξεργασμένου καολίνη “MK-4”.

όπου Qz: χαλαζίας, Cri: Χριστοβαλίτης

5.4.2.ΕΞΕΤΑΣΗ ΤΩΝ ΘΕΡΜΙΚΑ ΕΠΕΞΕΡΓΑΣΜΕΝΩΝ ΚΑΟΛΙΝΩΝ ΜΕ ΔΙΑΦΟΡΙΚΗ ΘΕΡΜΙΚΗ ΑΝΑΛΥΣΗ

Από τη μελέτη των θερμικά ενεργοποιημένων δειγμάτων με Διαφορική Θερμική Ανάλυση, διαπιστώνεται ότι:

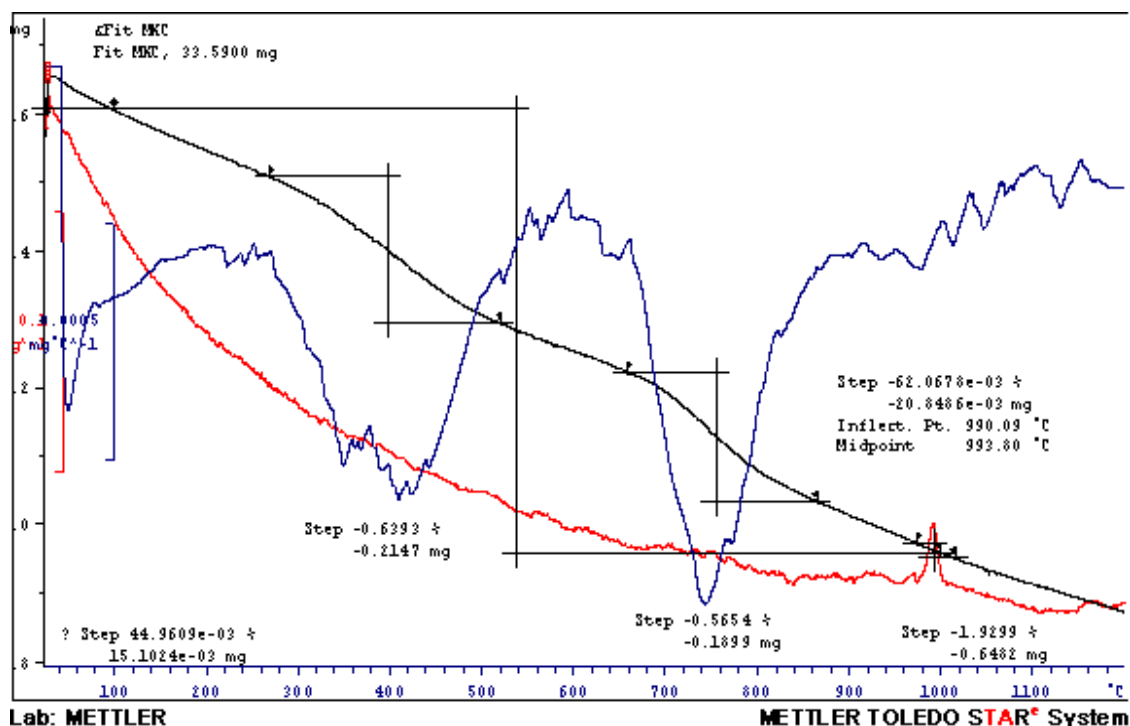
- Η απώλεια πύρωσης (LOI), σε όλα τα ψημένα δείγματα, είναι πάρα πολύ μικρή σε σχέση με τους αρχικούς καολίνες και κυμαίνεται από ~1.9 έως 2.2 %. (πίνακας 5.2).
- Από όλες τις αντίστοιχες καμπύλες Διαφορικής Θερμικής Ανάλυσης, απουσιάζει το ενδόθερμο peak που οφείλεται στη

διάσπαση του καολινίτη στην περιοχή των ~ 540 °C υποδεικνύοντας πλήρη αφυδροξυλίωση του καολινίτη.

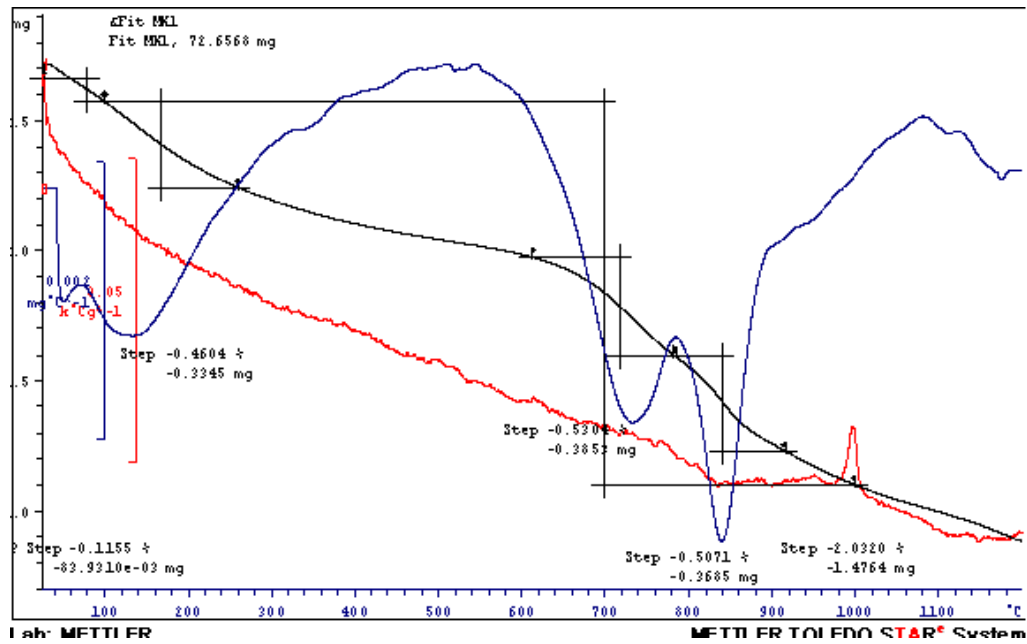
- Οι πολύ μικρές απώλειες βάρους της $\pm 0.5\%$, σε διάφορες θερμοκρασιακές περιοχές, οφείλονται στη μη πλήρη διάσπαση των σύνδρομων ορυκτών (ιλλίτης στους ~ 730 °C, αλουνίτης στους ~ 780 °C).
- Τέλος, το εξώθερμο peak που οφείλεται στο σχηματισμό νέων φάσεων, κατά την έψηση, μετατοπίζεται ελαφρώς σε χαμηλότερες θερμοκρασίες.

Πίνακας 5.2: Σύγκριση απώλειας πύρωσης θερμικά ενεργοποιημένων καολινών και αρχικών δειγμάτων (%).

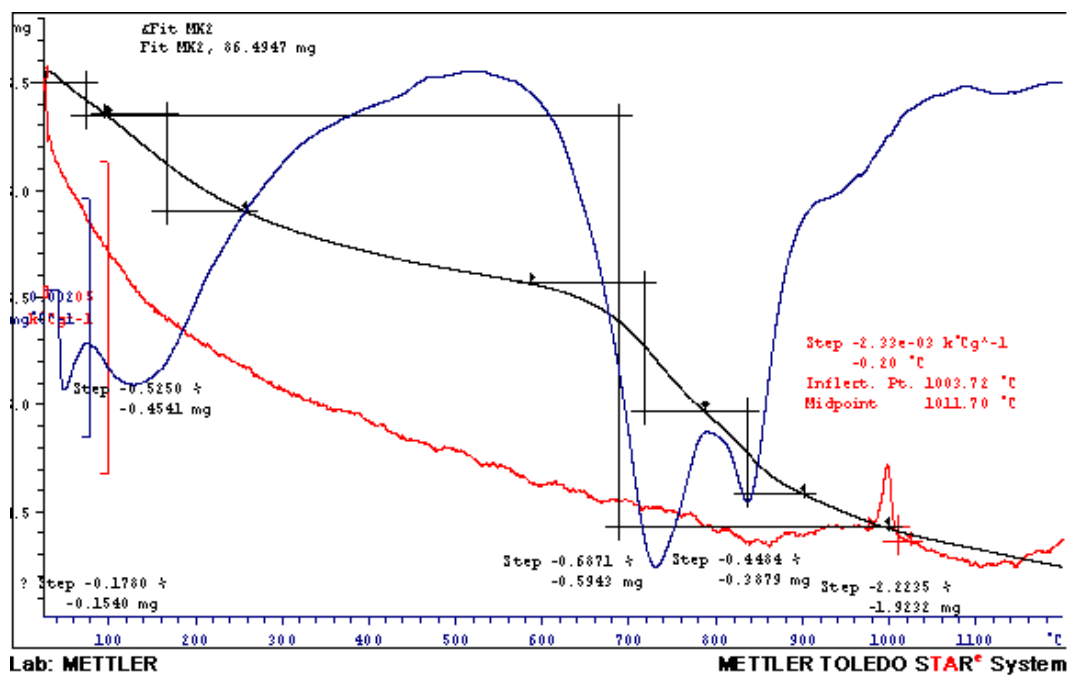
K1	K2	K4	KC
8.63	8.60	9.61	12.29
MK1	MK2	MK4	MKC
2.03	2.22	1.91	1.93



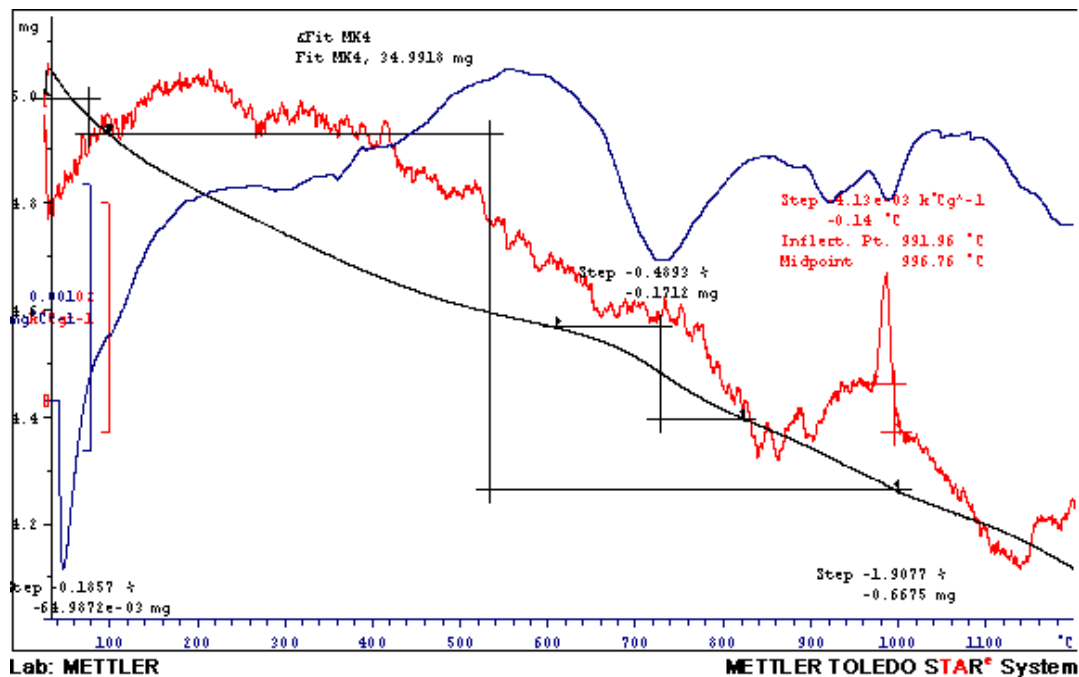
Εικόνα 5.18: Διάγραμμα Διαφορικής Θερμικής Ανάλυσης (TG/DTG/DTA) του θερμικά επεξεργασμένου καολινίτη “MK-C”.



Εικόνα 5.19: Διάγραμμα Διαφορικής Θερμικής Ανάλυσης (TG/DTG/DTA) του θερμικά επεξεργασμένου καολίνης “MK-1”.



Εικόνα 5.20: Διάγραμμα Διαφορικής Θερμικής Ανάλυσης (TG/DTG/DTA) του καολίνης “MK-2”.



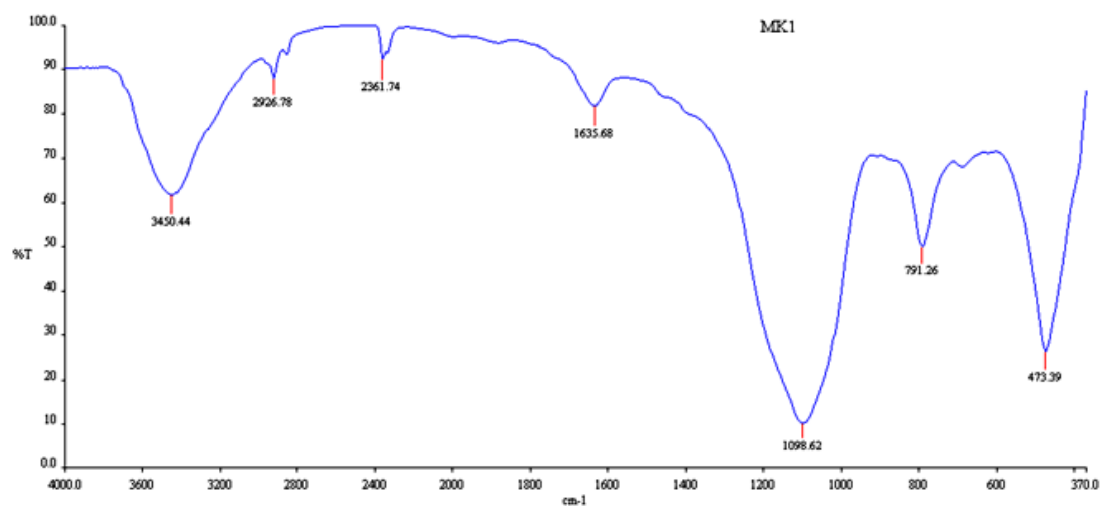
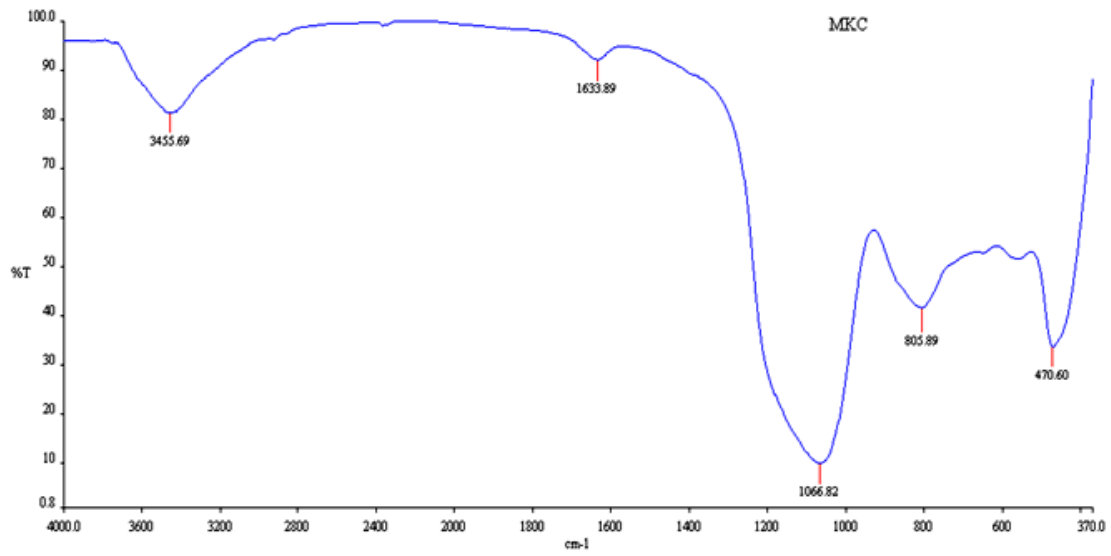
Εικόνα 5.21: Διάγραμμα Διαφορικής Θερμικής Ανάλυσης (TG/DTG/DTA) του θερμικά επεξεργασμένου καολίνης “MK-4”.

5.4.3.ΕΞΕΤΑΣΗ ΤΩΝ ΘΕΡΜΙΚΑ ΕΠΕΞΕΡΓΑΣΜΕΝΩΝ ΚΑΟΛΙΝΩΝ ΜΕ ΥΠΕΡΥΘΡΗ ΑΚΤΙΝΟΒΟΛΙΑ

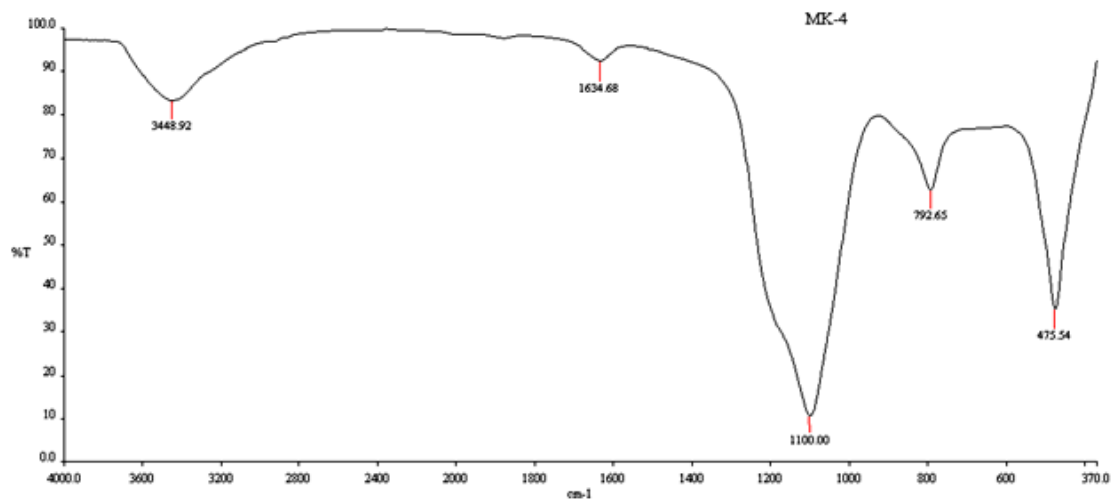
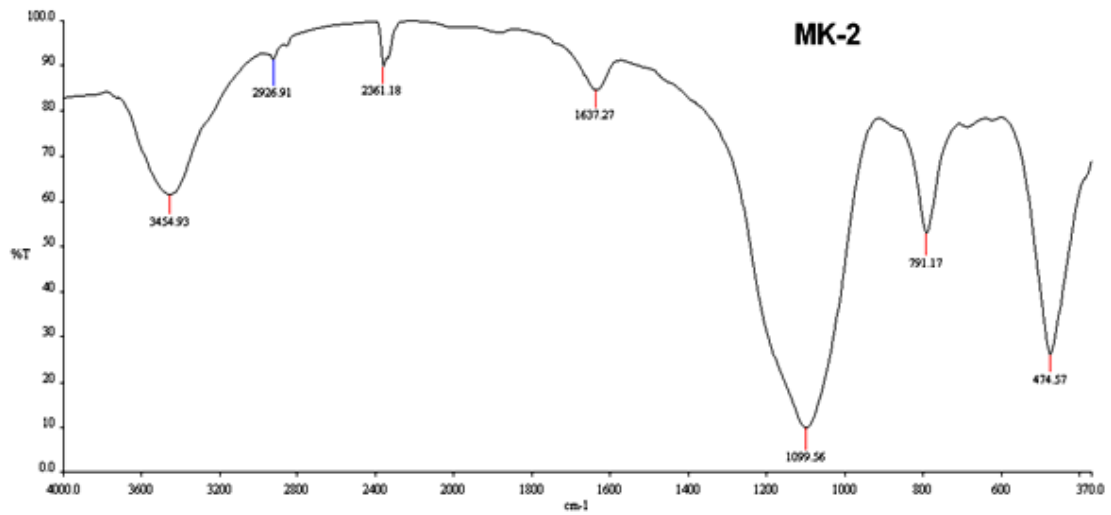
Όλα τα θερμικά επεξεργασμένα δείγματα εξετάστηκαν με υπέρυθρη ακτινοβολία. Από τη μελέτη των διαγραμμάτων παρατηρούμε ότι:

- Απουσιάζουν οι απορροφήσεις στα 3694 cm^{-1} , 3621 cm^{-1} , 915 cm^{-1} , 696 και 540 cm^{-1} .
- Οι απορροφήσεις στα 792 cm^{-1} , 755 cm^{-1} , 696 cm^{-1} αντικαταστάθηκαν από μία απορρόφηση στα 802 cm^{-1} (ολοκληρωτική αφυδροξιλίωση και σχηματισμός μετακαολίνης).

Στις εικόνες 5.22 και 5.23 δίνονται συγκριτικά οι φασματικές καμπύλες απορρόφησης των καολινών “MK-C”, “MK-1”, “MK-2” και “MK-4”.



Εικόνα 5.22: Διαγράμματα υπέρυθρης ακτινοβολίας (FT-IR) των καολινών “MK-C” και “MK-1”.



Εικόνα 5.23: Διαγράμματα υπέρυθρης ακτινοβολίας (FT-IR) των καολινών “MK-2” και “MK-4”.

5.5.ΧΑΡΑΚΤΗΡΙΣΜΟΣ ΤΩΝ ΔΟΚΙΜΙΩΝ ΝΑΝΟ-ΚΑΟΛΙΝΗ

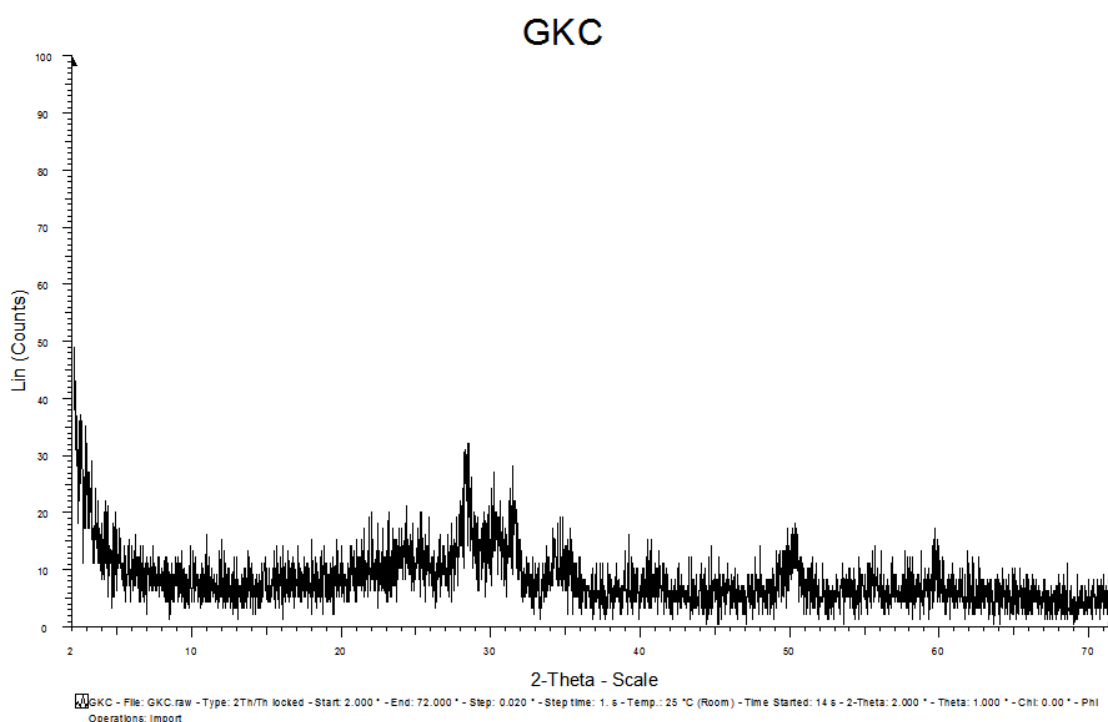
5.5.1. ΕΞΕΤΑΣΗ ΤΩΝ ΜΗΧΑΝΙΚΑ ΕΠΕΞΕΡΓΑΣΜΕΝΩΝ ΚΑΟΛΙΝΩΝ ΜΕ ΠΕΡΙΘΛΑΣΙΜΕΤΡΙΑ ΑΚΤΙΝΩΝ-Χ

Από τη μελέτη των μηχανικά επεξεργασμένων (αλεσμένων) δειγμάτων (“GK-C”, “GK-1”, “GK2-1α”, “GK2-1b”, “GK4-2α”, “GK4-2b”) με περιθλασιμετρία ακτίνων-Χ (Εικόνες 5.24, 5.25, 5.26, 5.27, 5.28, 5.29), διαπιστώνεται ότι έχουν εξαφανιστεί οι χαρακτηριστικές ανακλάσεις του καολινίτη και αυτό αποδίδεται στο γεγονός ότι με την άλεση καταστρέφεται η κρυσταλλική του δομή (Vizcayno et al., 2010).

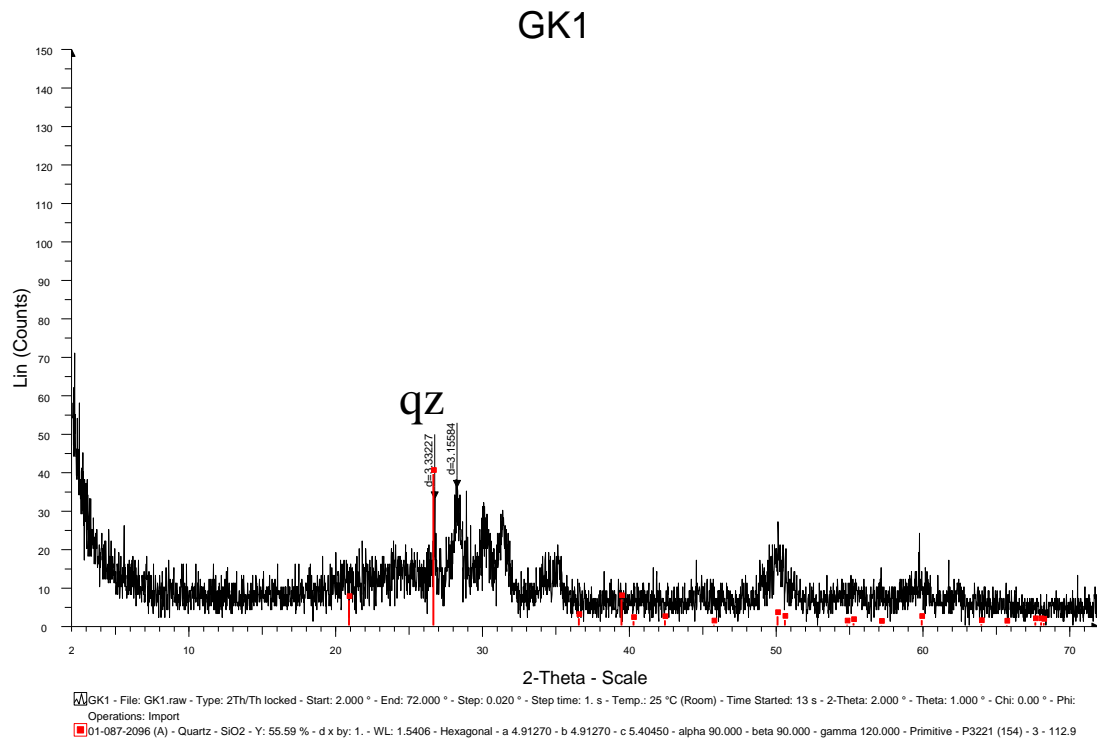
Επίσης, παρατηρείται μείωση της έντασης των κορυφών των άλλων κρυσταλλικών φάσεων (χαλαζίας, χριστοβαλίτης κ.λ.π.).

Ταυτόχρονα, εμφανίζεται “κύρτωση” στην περιοχή 2θ 15 έως 35° , η οποία αποδίδεται στην παρουσία άμορφου υλικού.

Ας σημειωθεί ότι, αυξανόμενου του χρόνου άλεσης, οι συγκεκριμένες κορυφές εξαφανίζονται, ενώ η “κύρτωση” στην περιοχή 2θ 15 έως 35° γίνεται πιο έντονη, γεγονός που σημαίνει την παρουσία (δημιουργία) περισσότερου άμορφου υλικού (Donchev et al., 2010).

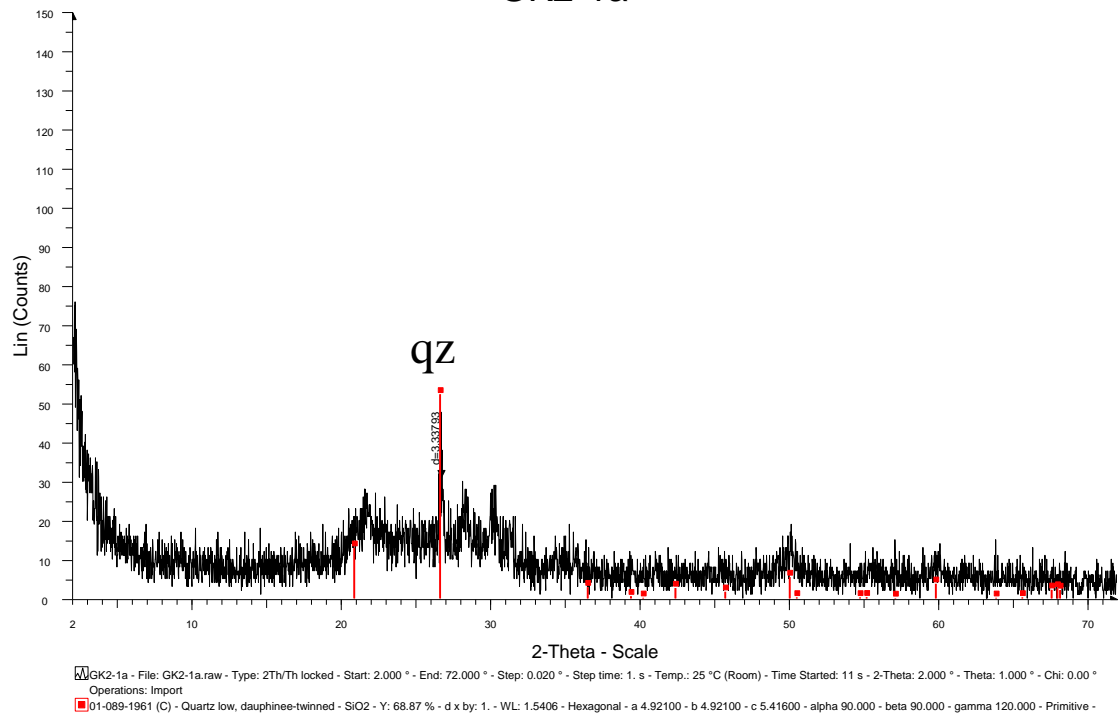


Εικόνα 5.24: Διάγραμμα περιθλασιμετρίας ακτίνων-Χ του μηχανικά επεξεργασμένου (αλεσμένου) καολίνη “GK-C”.



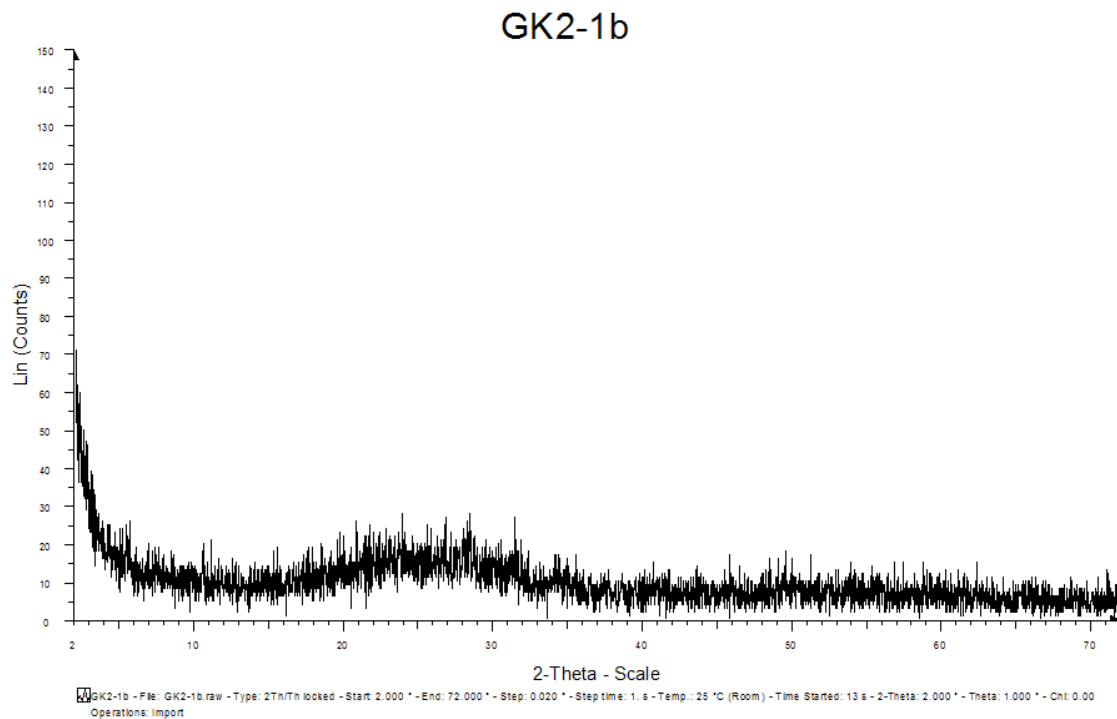
Εικόνα 5.25: Διάγραμμα περιθλασιμετρίας ακτίνων-Χ του μηχανικά επεξεργασμένου (αλεσμένου) καολίνη “GK-1”.

όπου Qz: Χαλαζίας
GK2-1a

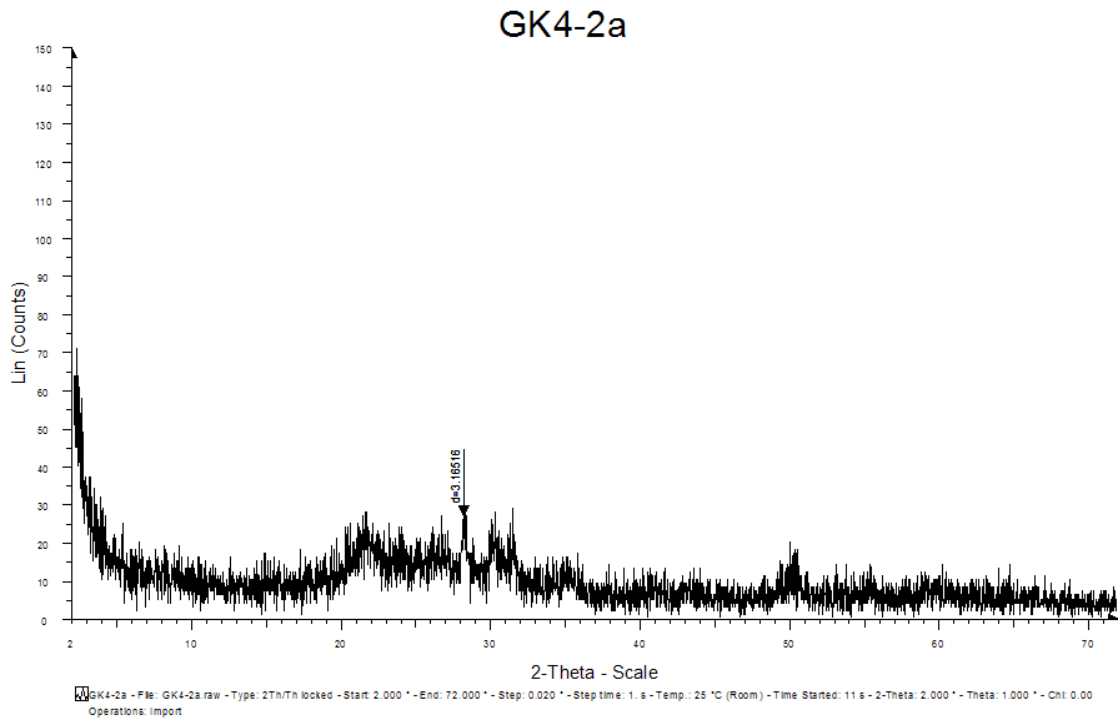


Εικόνα 5.26: Διάγραμμα περιθλασιμετρίας ακτίνων-Χ του μηχανικά επεξεργασμένου (αλεσμένου) καολίνη “GK2-1a”.

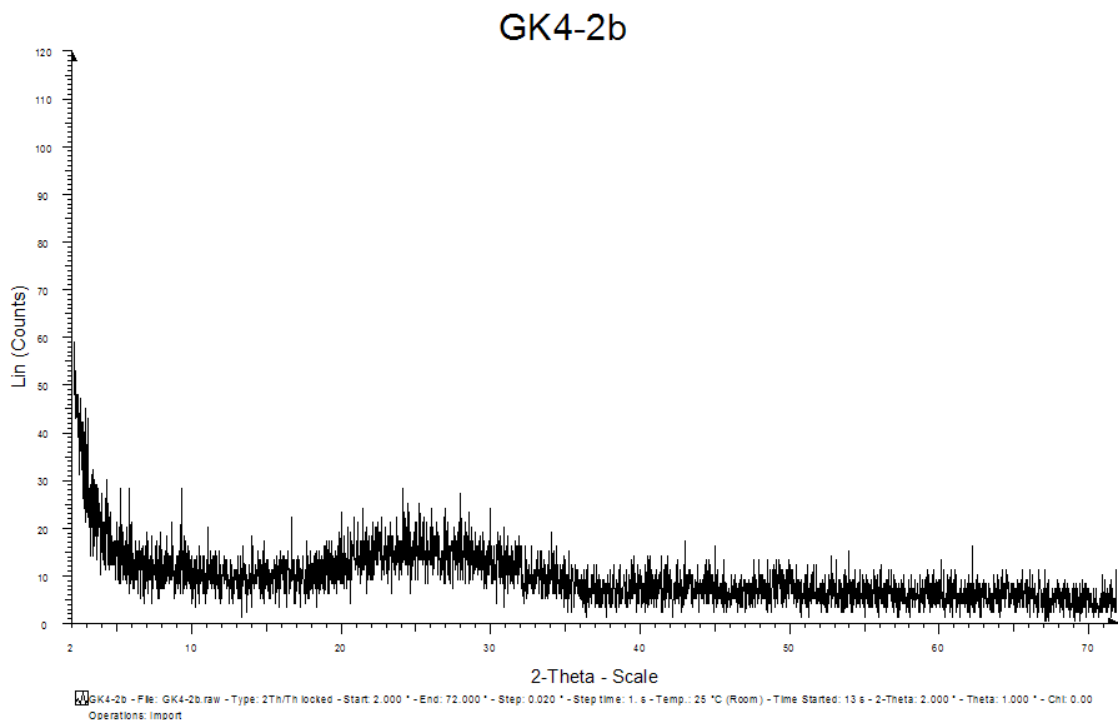
όπου Qz: Χαλαζίας



Εικόνα 5.27: Διάγραμμα περιθλασιμετρίας ακτίνων-Χ του μηχανικά επεξεργασμένου (αλεσμένου) καολίνη “GK2-1b”.



Εικόνα 5.28: Διάγραμμα περιθλασιμετρίας ακτίνων-Χ του μηχανικά επεξεργασμένου (αλεσμένου) καολίνη “GK4-2a”.



Εικόνα 5.29: Διάγραμμα περιθλασιμετρίας ακτίνων-Χ του μηχανικά επεξεργασμένου (αλεσμένου) καολίνη “GK4-2b”.

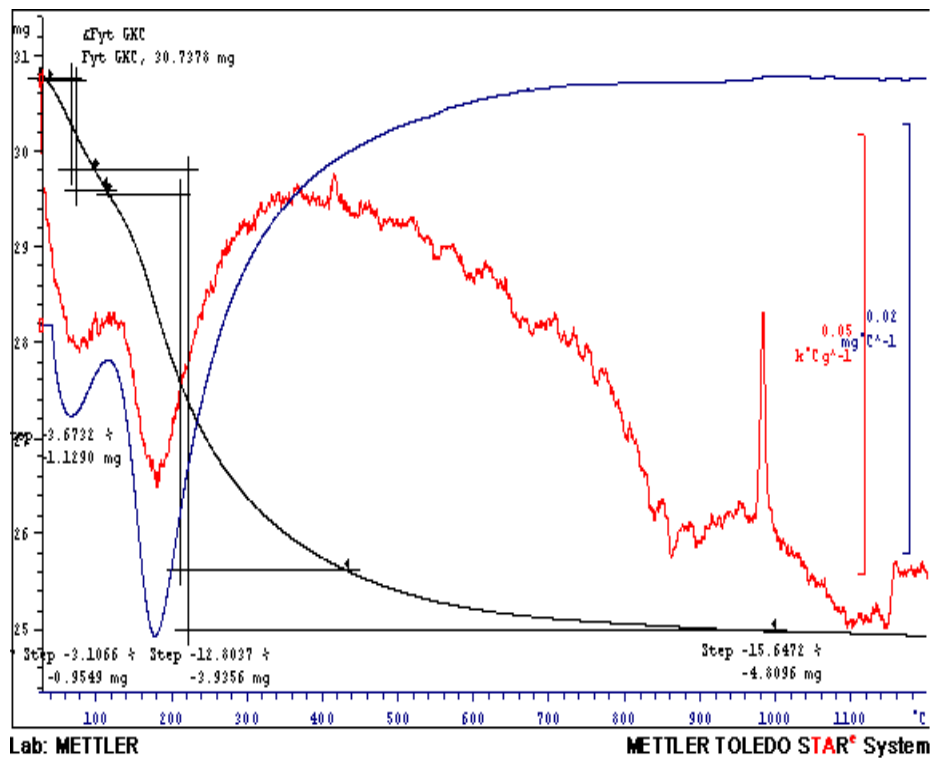
5.5.2. ΕΞΕΤΑΣΗ ΤΩΝ ΜΗΧΑΝΙΚΑ ΕΠΕΞΕΡΓΑΣΜΕΝΩΝ ΚΑΟΛΙΝΩΝ ΜΕ ΔΙΑΦΟΡΙΚΗ ΘΕΡΜΙΚΗ ΑΝΑΛΥΣΗ

Από τη μελέτη των μηχανικά ενεργοποιημένων δειγμάτων με Διαφορική Θερμική Ανάλυση, διαπιστώνεται ότι:

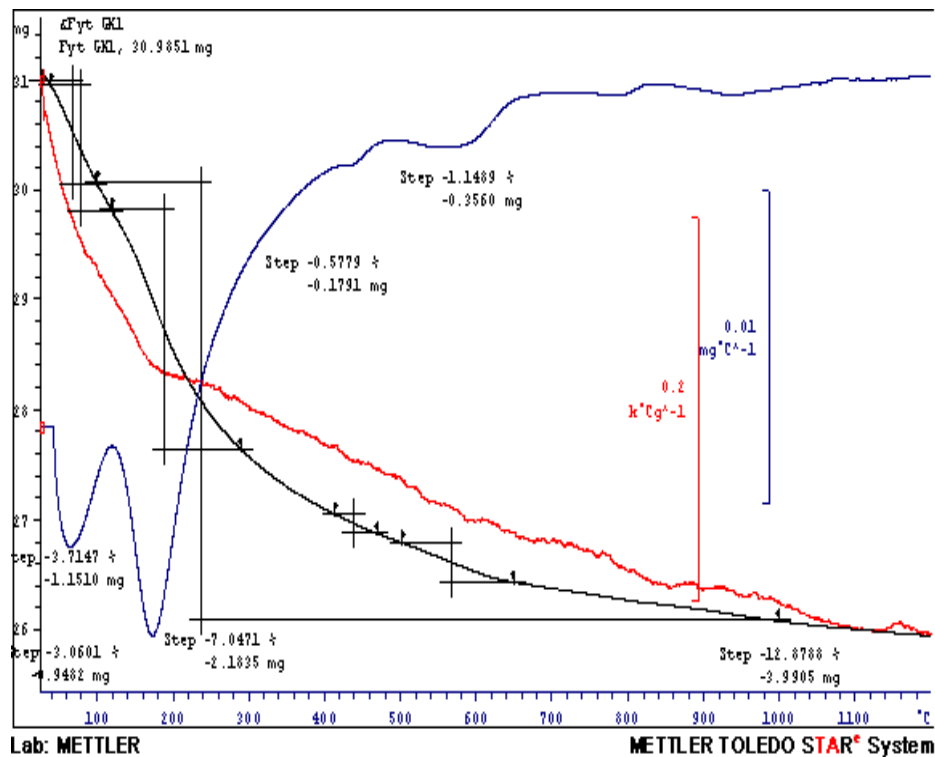
- Από όλες τις αντίστοιχες καμπύλες Θερμικής Ανάλυσης (Εικόνες 5.30, 5.31, 5.32, 5.33, 5.34, 5.35), απουσιάζει το ενδόθερμο peak που οφείλεται στη διάσπαση του καολινίτη στην περιοχή των ~ 540 °C και αυτό σημαίνει ότι με την άλεση επέρχεται πλήρης αφυδροξυλίωση του καολινίτη.
- Όλα τα μηχανικά ενεργοποιημένα δείγματα παρουσιάζουν μεγαλύτερη απώλεια πύρωσης, σε σχέση με τα αρχικά (π.χ. το δείγμα “**GK-C**” έχει απώλεια πύρωσης 15.647%, ενώ το δείγμα “**K-C**” 12.29%) και αυξάνεται ελαφρώς, ανάλογα με τον χρόνο άλεσης. (Πίνακας 5.3).
- Σε όλα τα αλεσμένα δείγματα παρατηρείται σημαντική απώλεια βάρους στη θερμοκρασιακή περιοχή μεταξύ των 100 °C και ~ 300 °C, η οποία αποδίδεται στην απελευθέρωση του κρυσταλλικού νερού.
- Με την αύξηση του χρόνου άλεσης αυξάνεται η απώλεια βάρους στη θερμοκρασιακή περιοχή >100 °C και <400 °C (καμπύλες “**GK4-2a**” και “**GK4-2b**”), ενώ ταυτόχρονα, ελαττώνεται στη θερμοκρασιακή περιοχή >400 °C (Horvath et al., 2003).
- Η απώλεια βάρους μέχρι τους ~ 330 °C αυξάνεται αυξανόμενου του χρόνου άλεσης (Gonzalez Garcia et al., 1991), όπως φαίνεται στα δείγματα “**GK4-2a**” και “**GK4-2b**”.
- Τέλος, το εξώθερμο peak που οφείλεται στο σχηματισμό νέων φάσεων, κατά την έψηση, μετατοπίζεται σε χαμηλότερες θερμοκρασίες (Kristof et al., 1993).

Πίνακας 5.3: Απώλειες βάρους μηχανικά ενεργοποιημένων καολινίων (%).

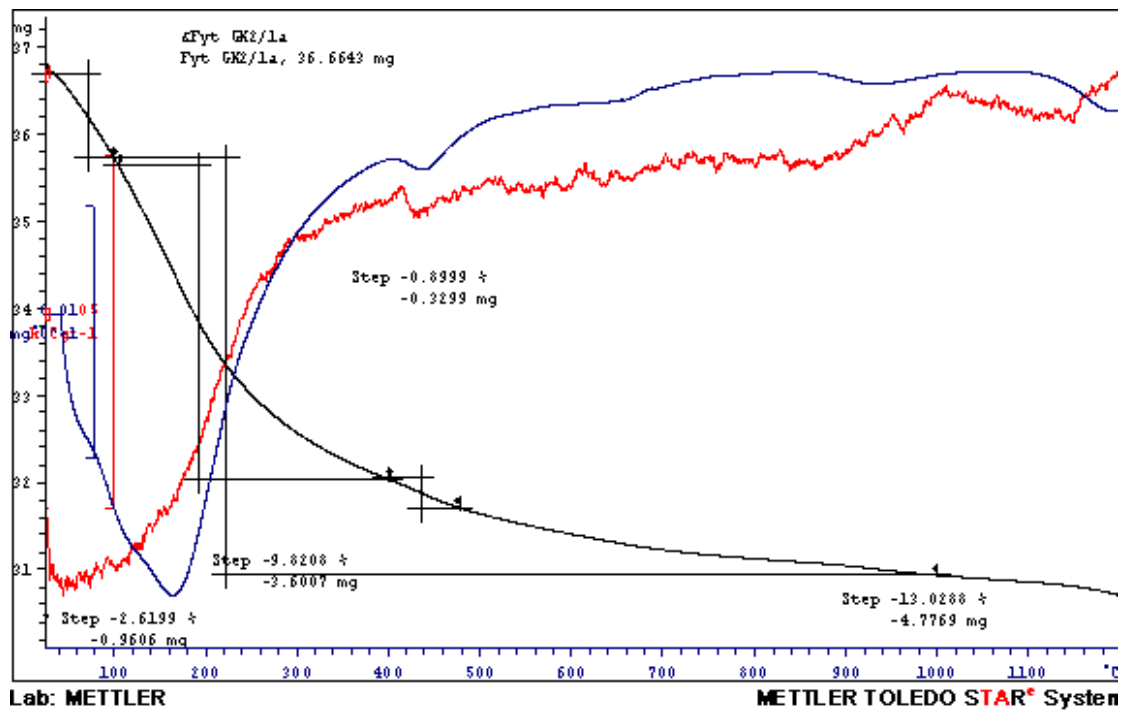
GK1	GK2-1a	GK2-1b	GK4-2a	GK4-2b	GKC
12.88	13.03	14.75	13.65	15.72	15.65



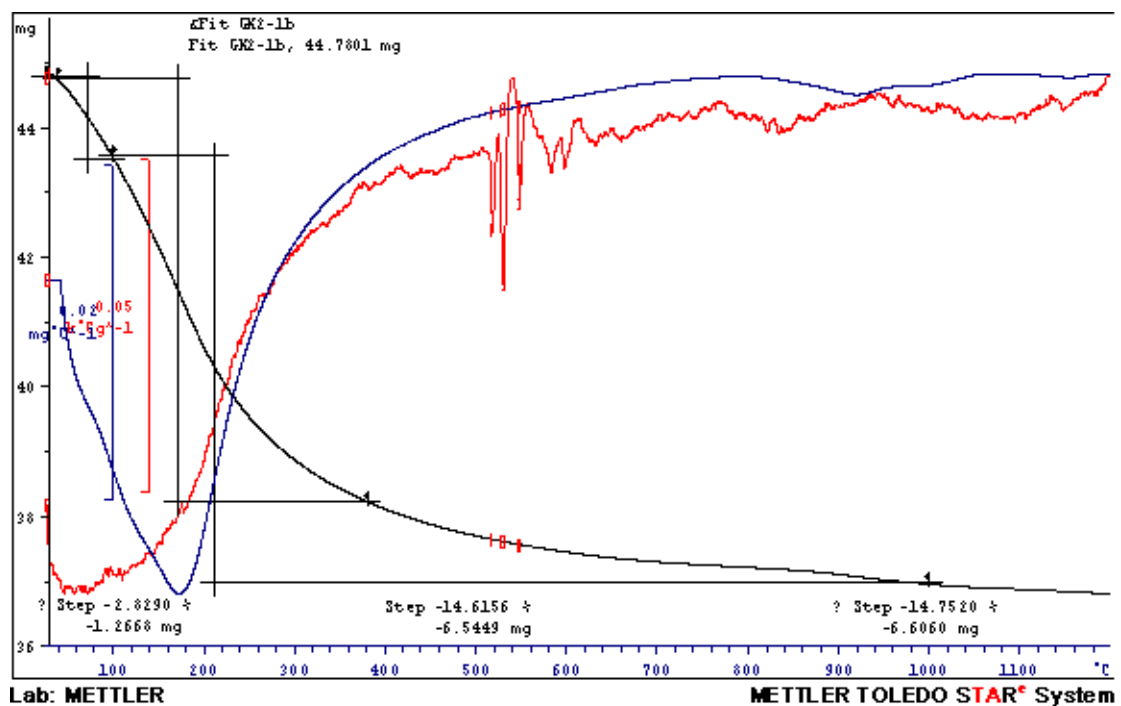
Εικόνα 5.30: Διάγραμμα Διαφορικής Θερμικής Ανάλυσης (TG/DTG/DTA) του μηχανικά επεξεργασμένου (αλεσμένου) καολίνη “GK-C”.



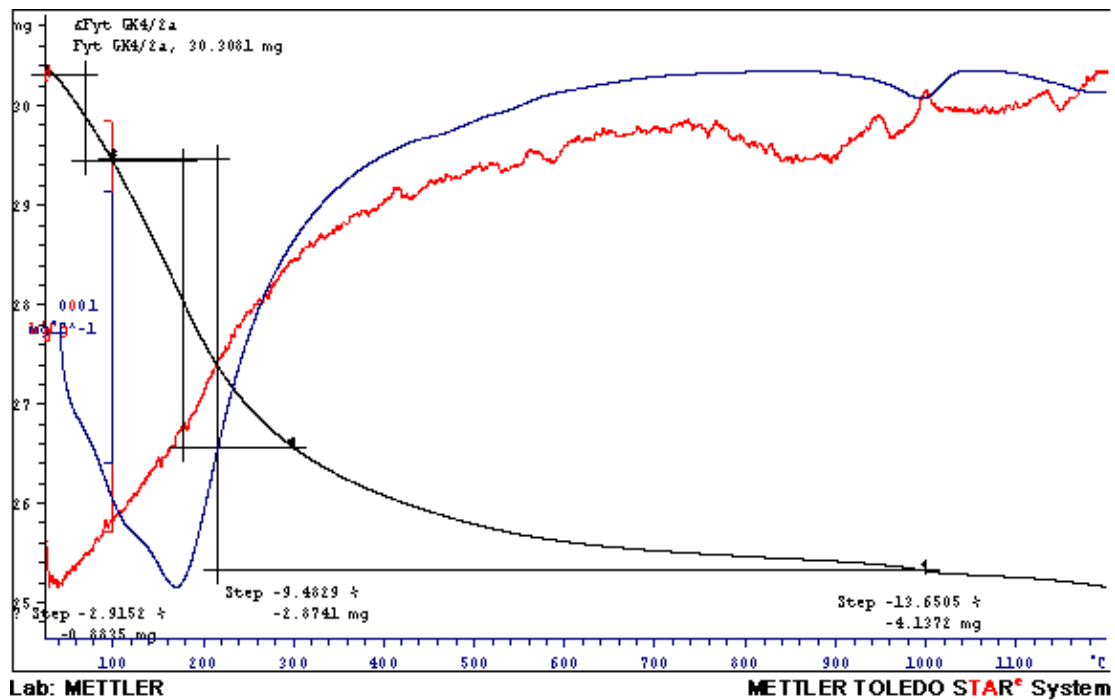
Εικόνα 5.31: Διάγραμμα Διαφορικής Θερμικής Ανάλυσης (TG/DTG/DTA) του μηχανικά επεξεργασμένου (αλεσμένου) καολίνη “GK-1”.



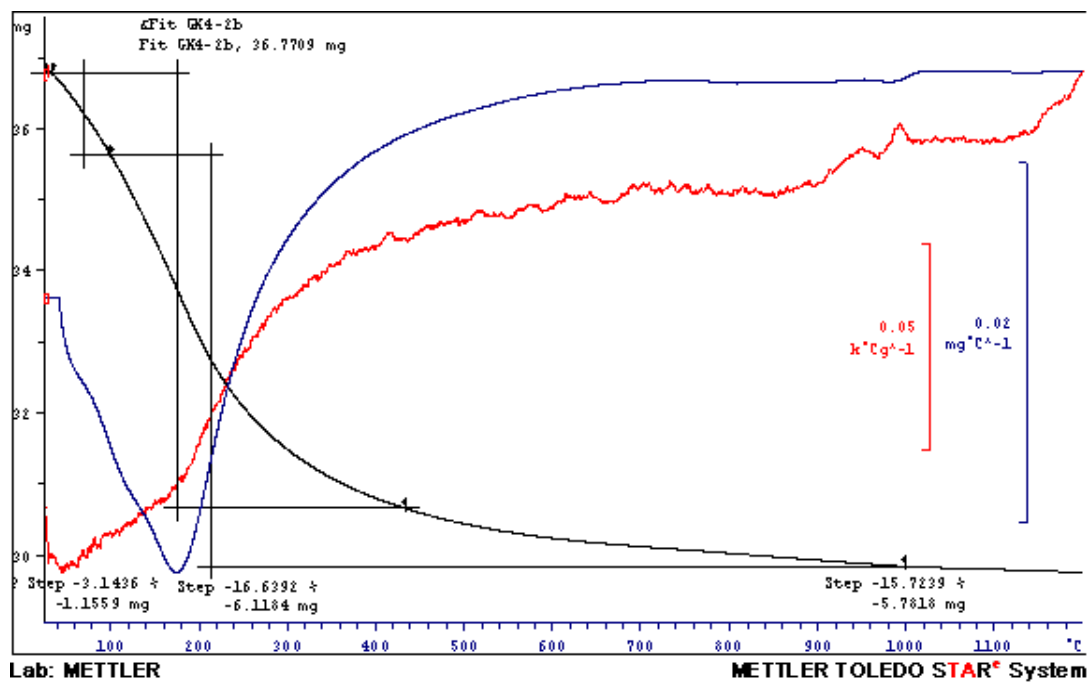
Εικόνα 5.32: Διάγραμμα Διαφορικής Θερμικής Ανάλυσης (TG/DTG/DTA) του μηχανικά επεξεργασμένου (αλεσμένου) καολίνη “GK2-1a”.



Εικόνα 5.33: Διάγραμμα Διαφορικής Θερμικής Ανάλυσης (TG/DTG/DTA) του μηχανικά επεξεργασμένου (αλεσμένου) καολίνη “GK2-1b”.



Εικόνα 5.34: Διάγραμμα Διαφορικής Θερμικής Ανάλυσης (TG/DTG/DTA) του μηχανικά επεξεργασμένου (αλεσμένου) καολίνη “GK4-2a”.



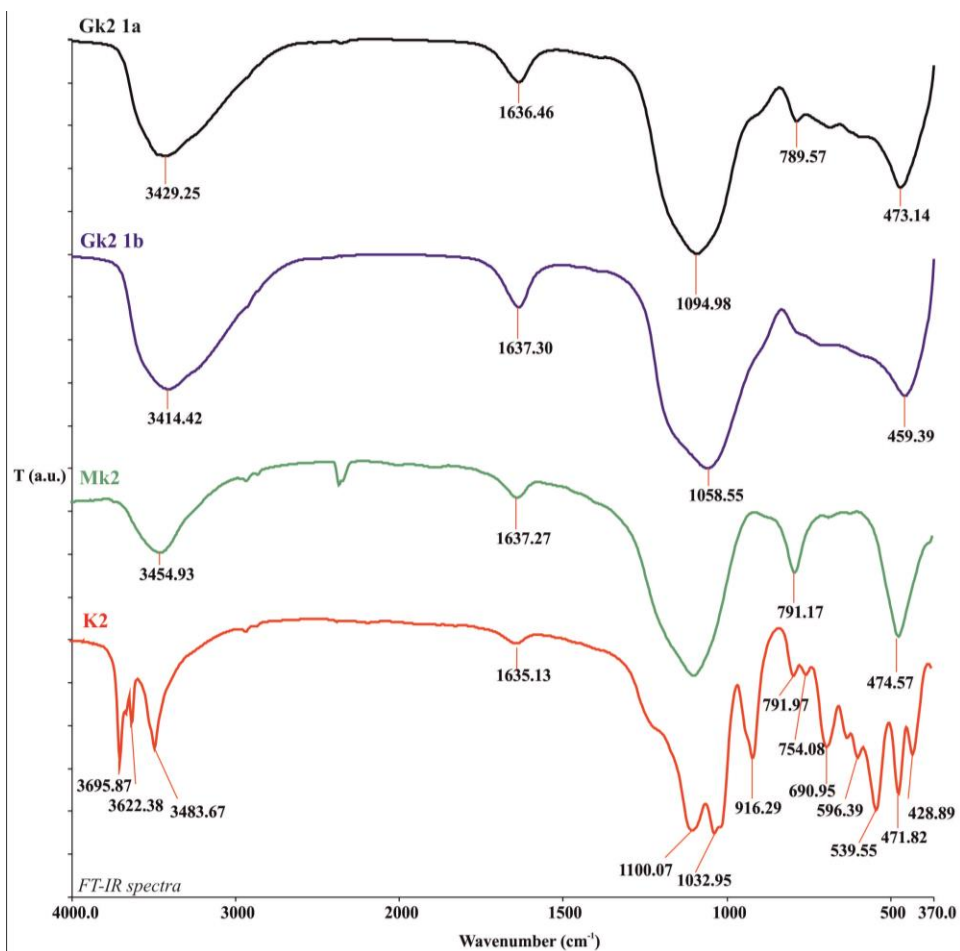
Εικόνα 5.35: Διάγραμμα Διαφορικής Θερμικής Ανάλυσης (TG/DTG/DTA) του μηχανικά επεξεργασμένου (αλεσμένου) καολίνη “GK4-2b”.

5.5.3. ΕΞΕΤΑΣΗ ΤΩΝ ΜΗΧΑΝΙΚΑ ΕΠΕΞΕΡΓΑΣΜΕΝΩΝ ΚΑΟΛΙΝΩΝ ΜΕ ΥΠΕΡΥΘΡΗ ΦΑΣΜΑΤΟΣΚΟΠΙΑ

Τα μηχανικά ενεργοποιημένα δείγματα εξετάσθηκαν, επίσης και με (FT-IR).

Στην εικόνα 5.36 δίνονται συγκριτικά οι φασματικές καμπύλες απορρόφησης του καολινών “**K-2**”, “**MK-2**”, “**GK2-1a**” και “**GK2-1b**” πριν και μετά την άλεση σε διάφορους χρόνους και διαπιστώνεται ότι, στα φάσματα των “**GK2-1a**” και “**GK2-1b**”:

- Απουσιάζουν οι απορροφήσεις στα 3695 cm^{-1} και 3622 cm^{-1} , οι οποίες οφείλονται στις δονήσεις τάσης (stretching) των εξωτερικών (outer-surface) και των εσωτερικών (inner) υδροξυλίων, αντίστοιχα, γεγονός που δείχνει το σπάσιμο των δεσμών O–H (Vizcayno, et al., 2010).
- Η ευρεία απορρόφηση στα $\sim 3430\text{ cm}^{-1}$ αποδίδεται στο διαστρωματικό και προσροφημένο νερό (inter layer and adsorbed water).
- Η μετατόπιση της απορρόφησης Si-O-T (T:τετραεδρικό Si ή Al), σε μικρότερους κυματαριθμούς, όπως συμβαίνει στην περίπτωση του δείγματος “**GK2-1b**”, δείχνει την αύξηση της υποκατάστασης του Si από το τετραεδρικό Al.



Εικόνα 5.36: Συγκριτικό διάγραμμα υπέρυθρης φασματοσκοπίας FT-IR.

5.6. ΔΙΕΡΕΥΝΗΣΗ ΠΟΖΟΛΑΝΙΚΟΤΗΤΑΣ ΜΕΤΑΚΑΟΛΙΝΗ / NANO-ΚΑΟΛΙΝΗ ΜΕ ΤΗ ΔΟΚΙΜΗ CHAPELLE

5.6.1. ΔΟΚΙΜΗ CHAPELLE

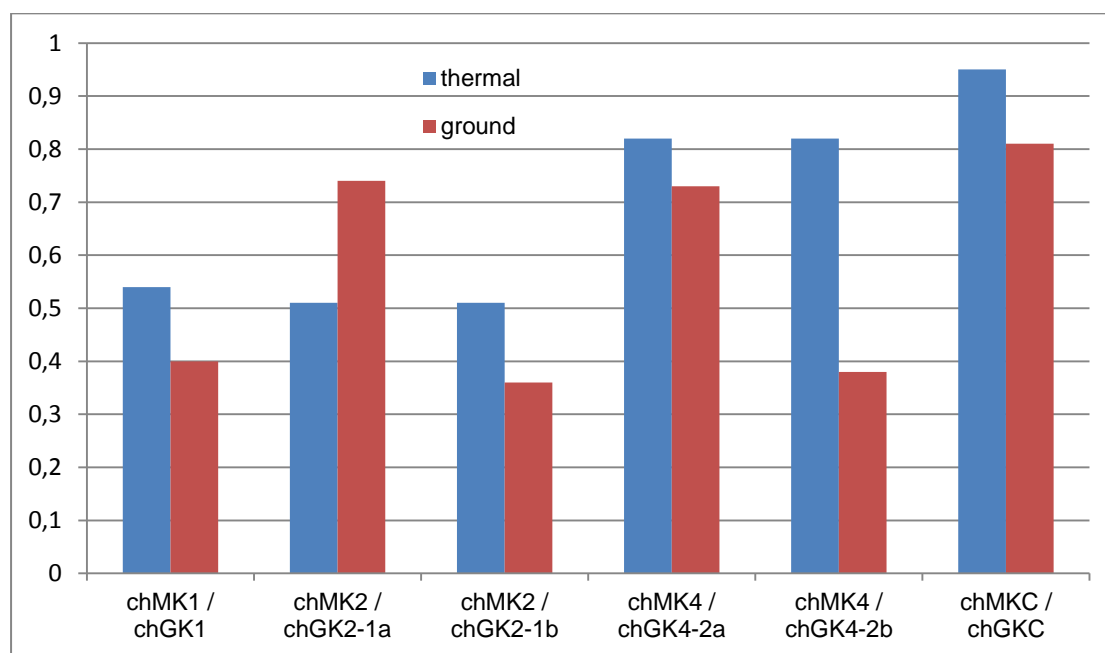
Για την εκτίμηση της δραστηριότητας των ποζολανικών υλικών χρησιμοποιούνται διάφορες μέθοδοι, οι οποίες αξιοποιούν κυρίως την αντίδραση κατανάλωσης $\text{Ca}(\text{OH})_2$, παρουσία ποζολανικών υλικών. Έτσι, καταγράφεται η απομείωση του περιεχομένου $\text{Ca}(\text{OH})_2$ σε συστήματα MK- $\text{Ca}(\text{OH})_2$ και σε συστήματα GK- $\text{Ca}(\text{OH})_2$, σε συγκεκριμένα χρονικά διαστήματα και υπό συγκεκριμένες συνθήκες, όπως παρατηρείται στον

πίνακα 5.4. Η δοκιμή Charelle αποτελεί μία ταχεία μέθοδο μελέτης της πορείας της αντίδρασης του υλικού με την υδράσβεστο.

Τα προϊόντα της ποζολανικής αντίδρασης των θερμικά και των μηχανικά επεξεργασμένων καολινών μελετήθηκαν, επίσης, με XRD, DTA-TGA και FT-IR. Τα αποτελέσματα παρουσιάζονται αναλυτικά παρακάτω:

Πίνακας 5.4: Καταναλώσεις και δραστηκότητες δειγμάτων μετακαολίνη / νανο-καολίνη

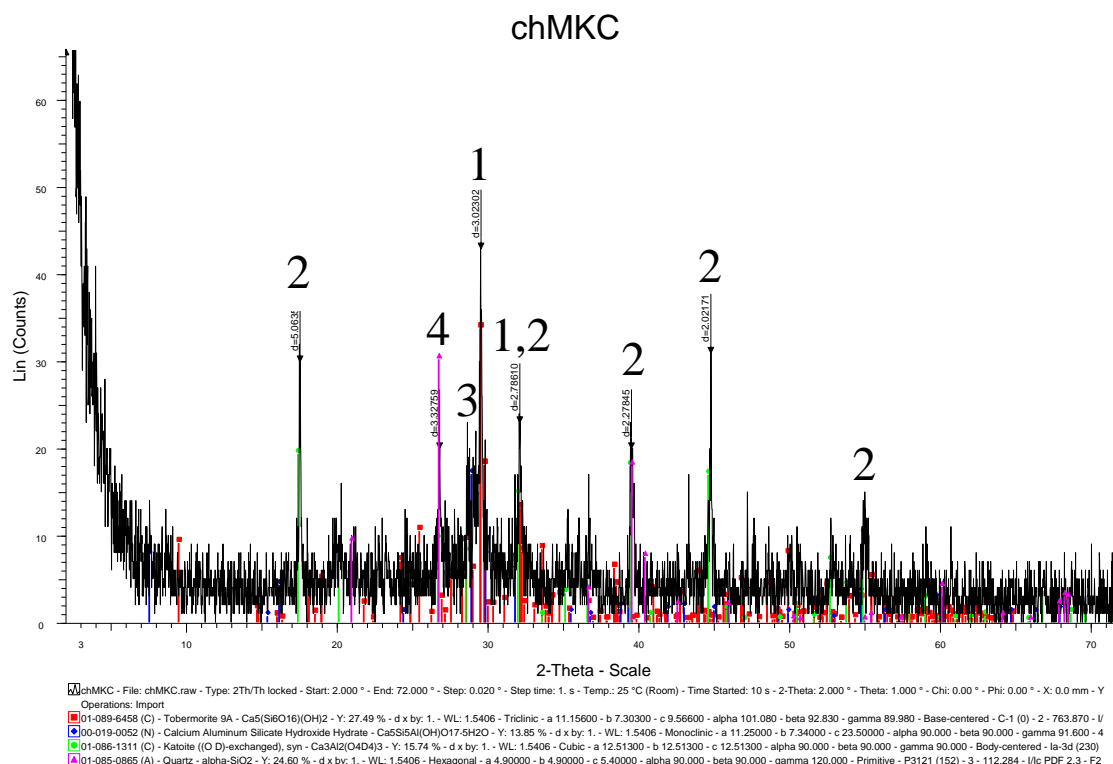
Δείγμα	Κατανάλωση HCl (ml)	Δραστηκότητα [Κατανάλωση gr Ca(OH) ₂ / 1 gr καολίνη]
MK1	6,85	0,54
MK2	6,15 - 6,1	0,51
MK4	2,00 - 1,95	0,82
MKC	1,45 - 1,45	0,95
GK1	7,65-7,7	0,399
GKC	2,1-2,2	0,81
GK2-1a	2,2	0,7358
GK2-1b	8,3 - 8,3	0,358
GK4-2a	2,2	0,7316
GK4-2b	7,9 - 7,95	0,383



Εικόνα 5.37: Διαγραμματική απεικόνιση της δραστικότητας (κατανάλωσης gr Ca(OH)₂/1 gr καολίνη) των θερμικά και των μηχανικά επεξεργασμένων καολινών.

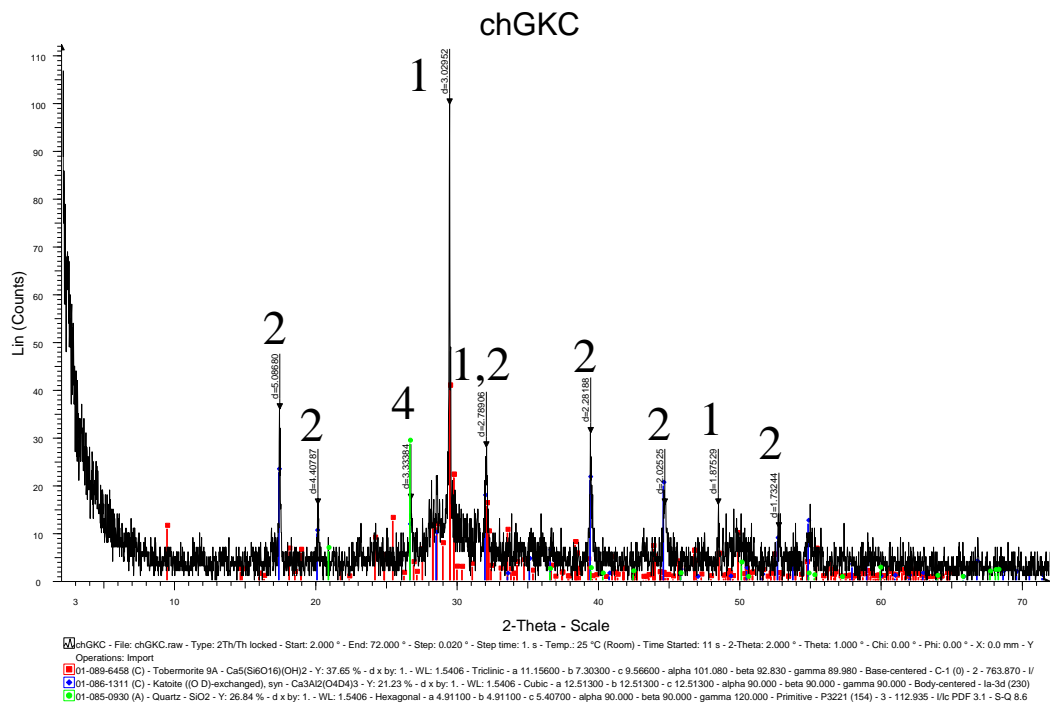
5.6.2. ΕΞΕΤΑΣΗ ΤΩΝ ΠΡΟΪΟΝΤΩΝ CHAPELLE ΜΕ ΠΕΡΙΘΛΑΣΙΜΕΤΡΙΑ ΑΚΤΙΝΩΝ-Χ

Κατά την ποζολανική αντίδραση σχηματίζονται, κύρια, ένυδρες ασβεστοπυριτικές ενώσεις του τύπου C-S-H, όπως ο τομπερμορίτης (tobermorite) με χαρακτηριστικές ανακλάσεις *hkl* (220) στα $d \approx 3.04 \text{ \AA}$ και (400) στα $d \approx 2.79 \text{ \AA}$, όπως επίσης και ένυδρες ασβεσταργιλικές ενώσεις (C₃AH₆), όπως ο υδρογροσσουλάριος (3CaO·Al₂O₃·6H₂O), με χαρακτηριστικές ανακλάσεις *hkl* (211) στα $d \approx 5.16 \text{ \AA}$, (521) στα $d \approx 2.29 \text{ \AA}$ και (611) στα $d \approx 2.03 \text{ \AA}$ (Εικόνες 5.38 και 5.39).



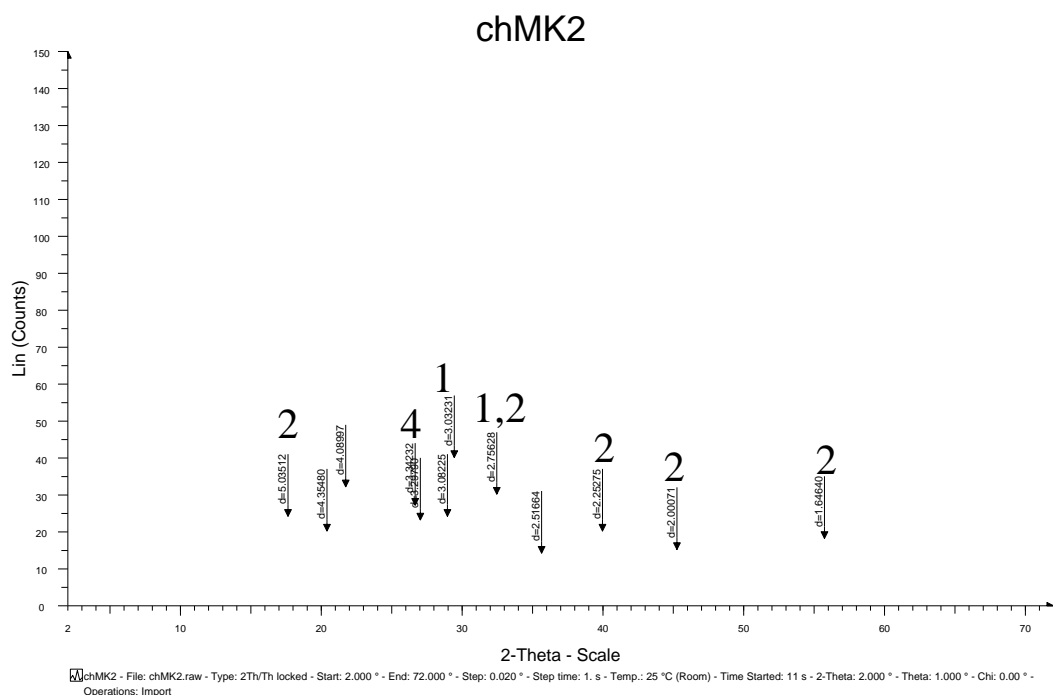
Εικόνα 5.38: Διάγραμμα περιθλασιμετρίας ακτίνων-Χ, πάστας της δοκιμής Chapelle θερμικά επεξεργασμένου καολίνη “ch-MKC”.

όπου 1: CSH, 2: CAH, 3: CASH, 4: Χαλαζίας



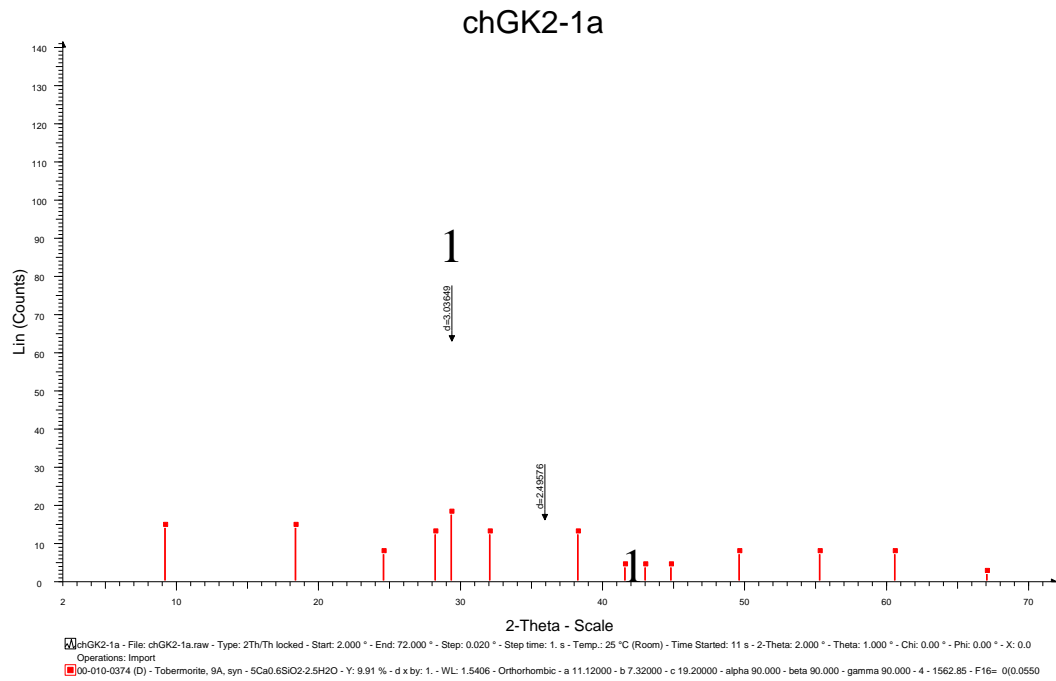
Εικόνα 5.39: Διάγραμμα περιθλασιμετρίας ακτίνων-Χ, πάστας της δοκιμής Charpelle μηχανικά επεξεργασμένου καολίνη “ch-GKC”.

όπου 1: CSH, 2: CAH, 4: Χαλαζιάς



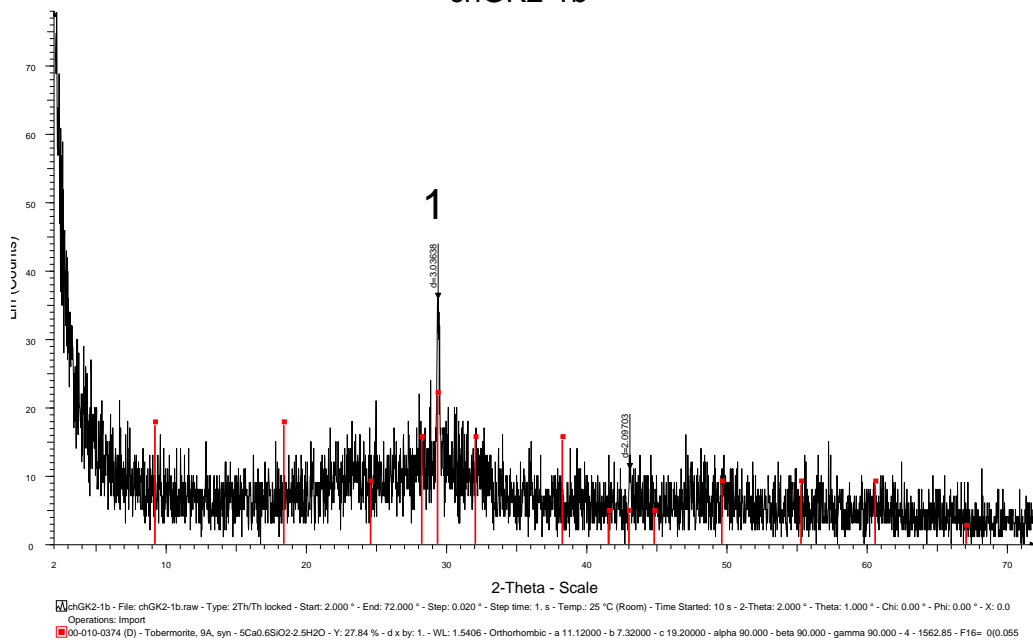
Εικόνα 5.40: Διάγραμμα περιθλασιμετρίας ακτίνων-Χ, πάστας της δοκιμής Charpelle θερμικά επεξεργασμένου καολίνη “ch-MK2”.

όπου 1: CSH, 2: CAH, 4: Χαλαζιάς



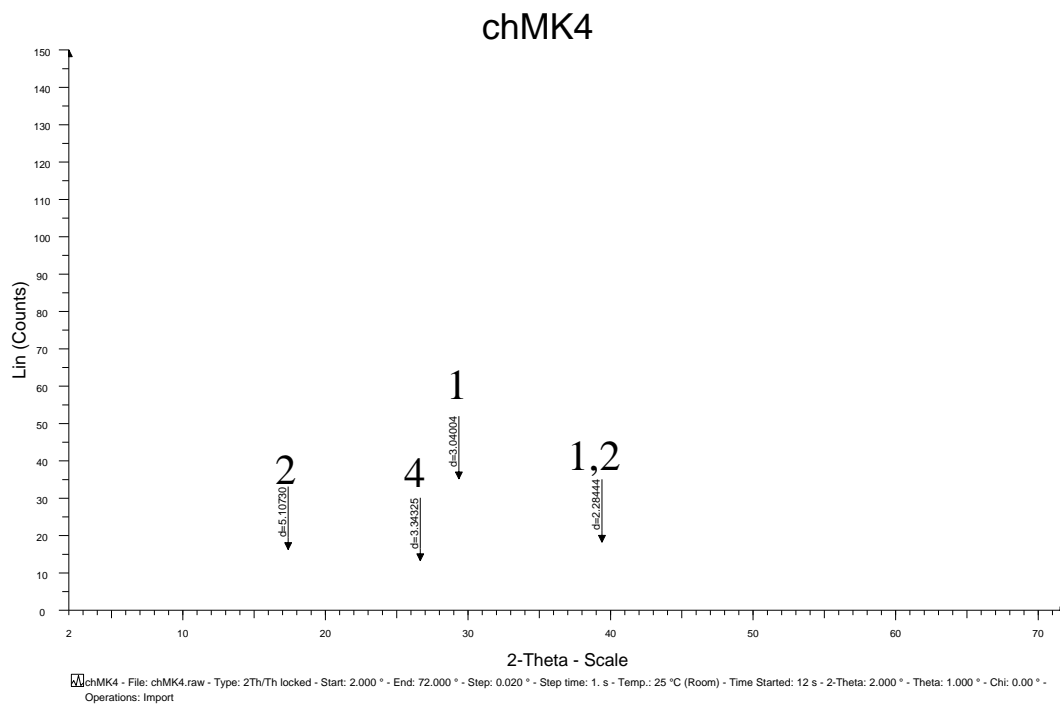
Εικόνα 5.41: Διάγραμμα περιθλασιμετρίας ακτίνων-Χ, πάστας της δοκιμής Chapelle μηχανικά επεξεργασμένου καολίνης “ch-GK2-1a”.

όπου 1: CSH
 chGK2-1b



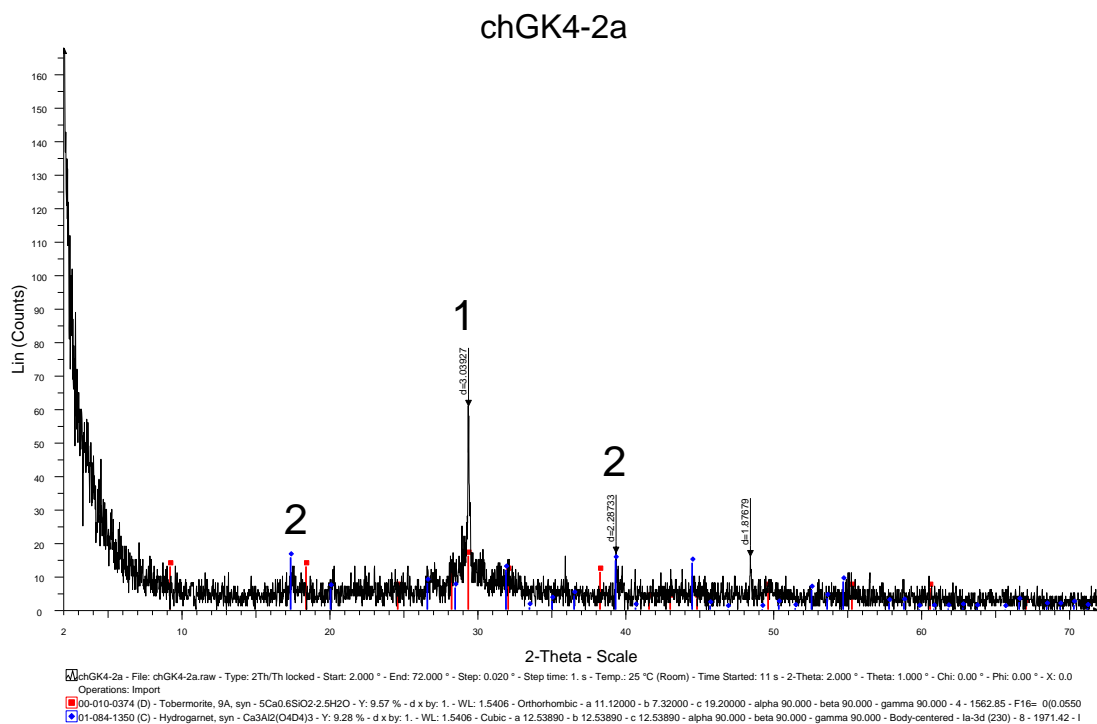
Εικόνα 5.42: Διάγραμμα περιθλασιμετρίας ακτίνων-Χ, πάστας της δοκιμής Chapelle μηχανικά επεξεργασμένου καολίνης “ch-GK2-1b”.

όπου 1: CSH



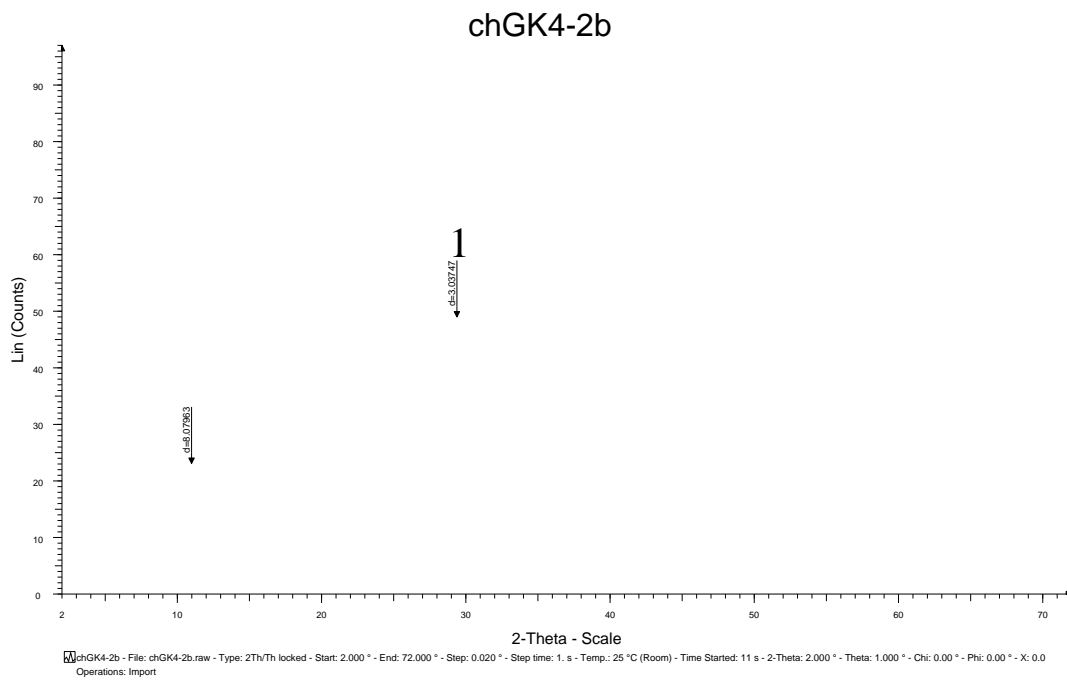
Εικόνα 5.43: Διάγραμμα περιθλασιμετρίας ακτίνων-Χ, πάστας της δοκιμής Charpelle θερμικά επεξεργασμένου καολίνης “**ch-MK4**”.

όπου 1: CSH, 2: CAH, 4: Χαλαζίας



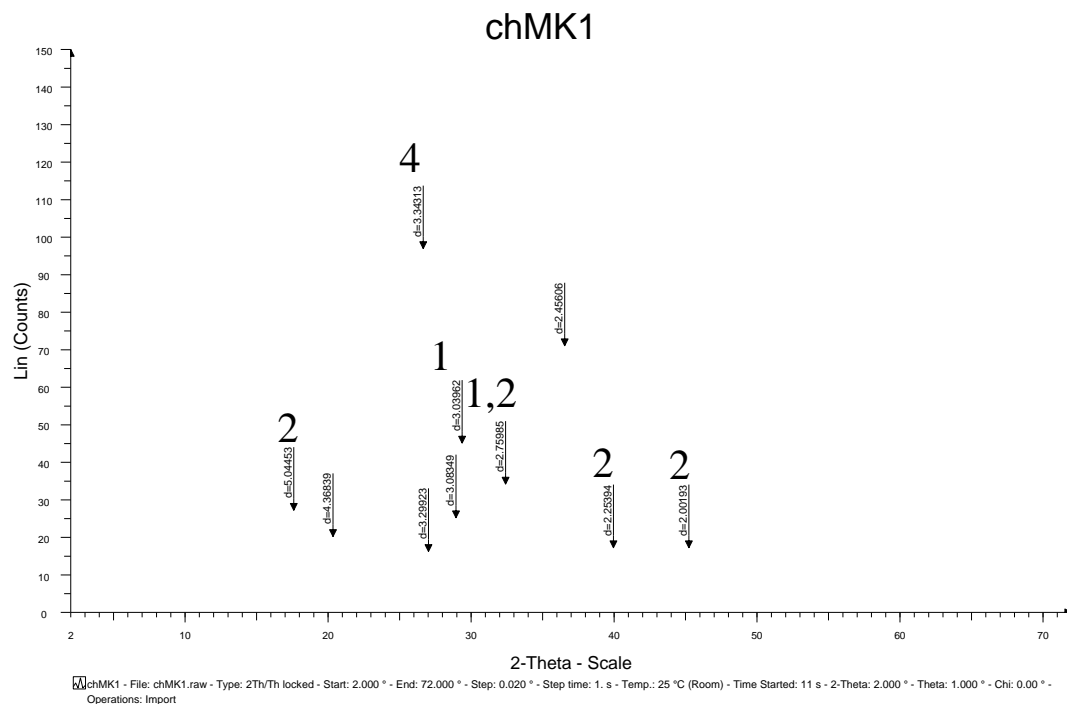
Εικόνα 5.44: Διάγραμμα περιθλασιμετρίας ακτίνων-Χ, πάστας της δοκιμής Charpelle μηχανικά επεξεργασμένου καολίνης “**ch-GK4-2a**”.

όπου 1: CSH, 2: CAH



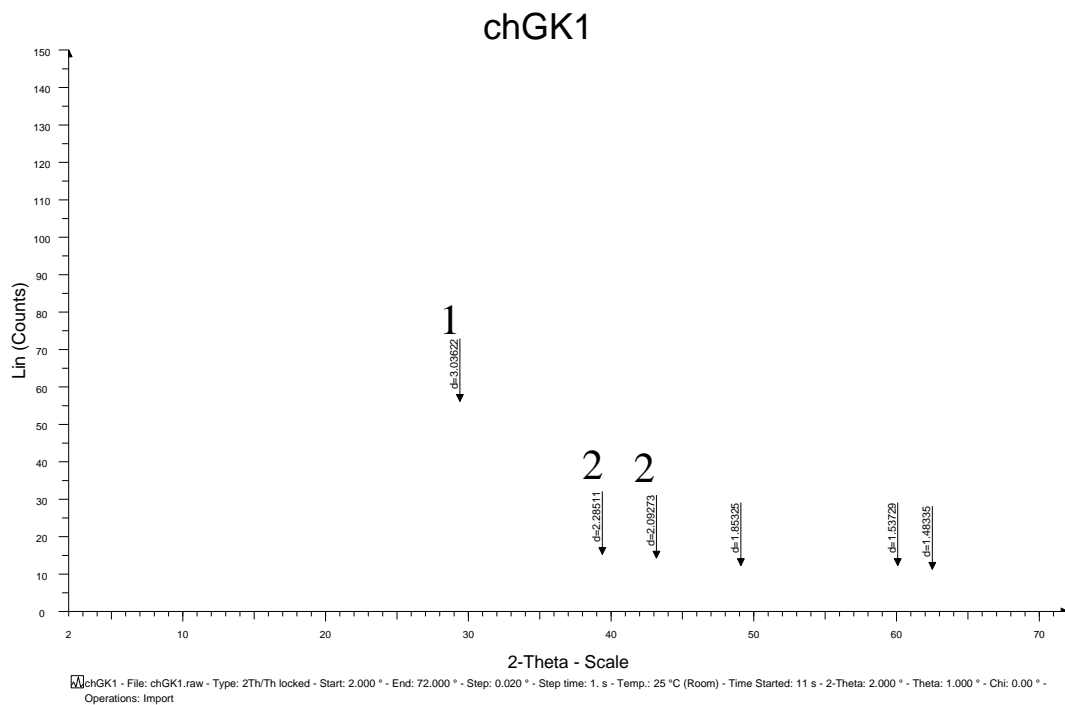
Εικόνα 5.45: Διάγραμμα περιθλασιμετρίας ακτίνων-Χ, πάστας της δοκιμής Charpelle μηχανικά επεξεργασμένου καολίνη “ch-GK4-2b”.

όπου 1: CSH



Εικόνα 5.46: Διάγραμμα περιθλασιμετρίας ακτίνων-Χ, πάστας της δοκιμής Charpelle θερμικά επεξεργασμένου καολίνη “ch-MK1”.

όπου 1: CSH, 2: CAH, 4: Χαλαζίας



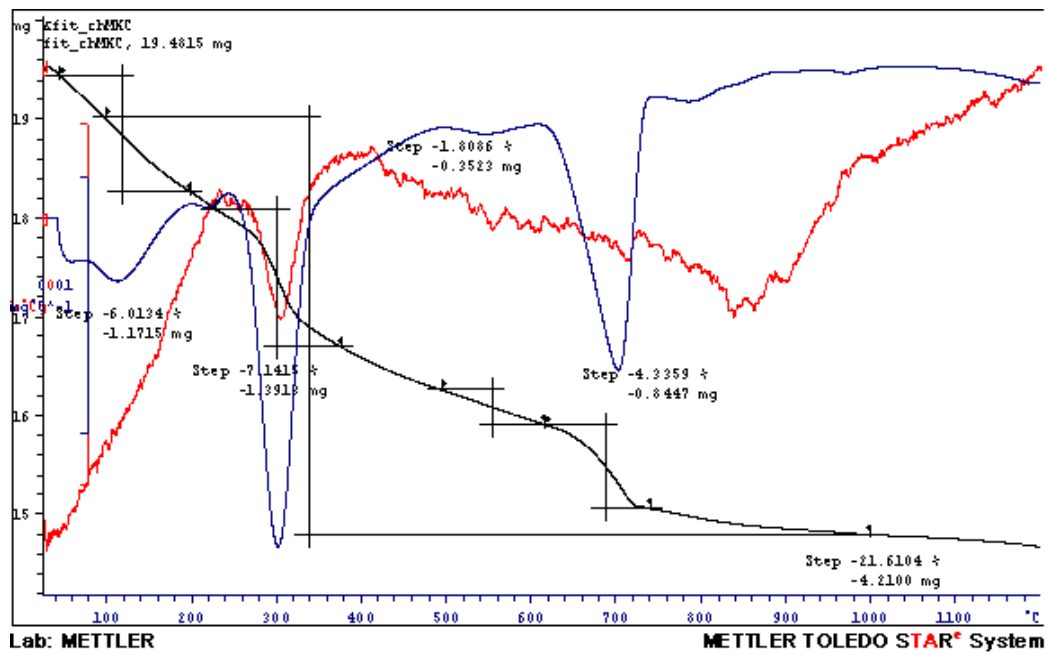
Εικόνα 5.47: Διάγραμμα περιθλασιμετρίας ακτίνων-Χ, πάστας της δοκιμής Charpelle μηχανικά επεξεργασμένου καολίνη “ch-GK1”.

όπου 1: CSH, 2: CAH

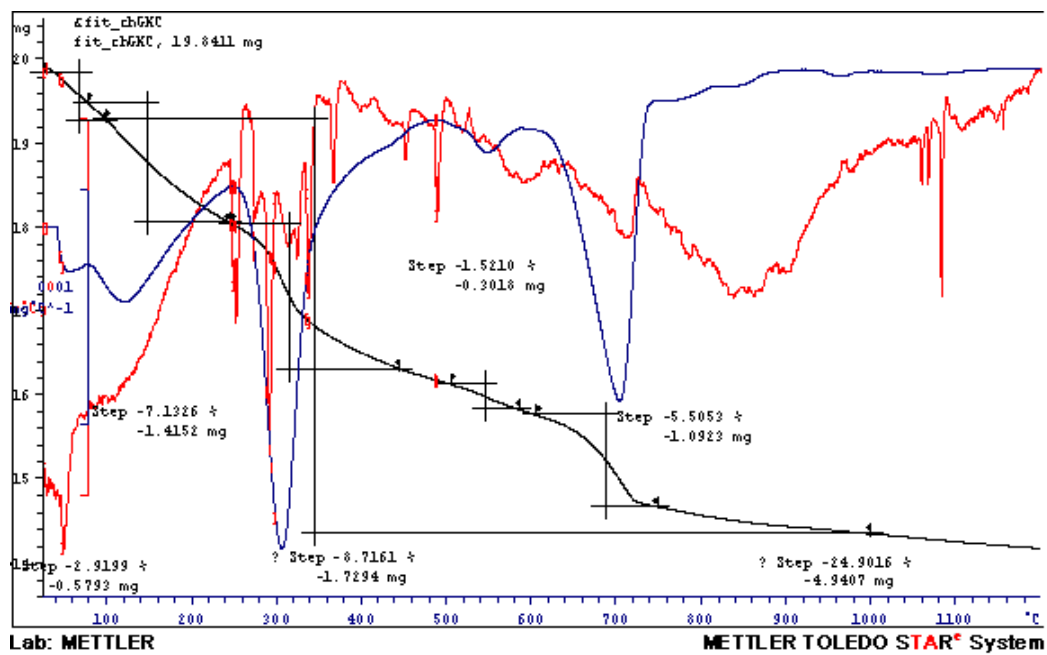
5.6.3. ΕΞΕΤΑΣΗ ΤΩΝ ΠΡΟΪΟΝΤΩΝ CHAPELLE ΜΕ ΔΙΑΦΟΡΙΚΗ ΘΕΡΜΙΚΗ ΑΝΑΛΥΣΗ

Από τη μελέτη με Διαφορική Θερμική Ανάλυση των παστών που ελήφθησαν από τη δοκιμή Charpelle, διαπιστώνεται ότι:

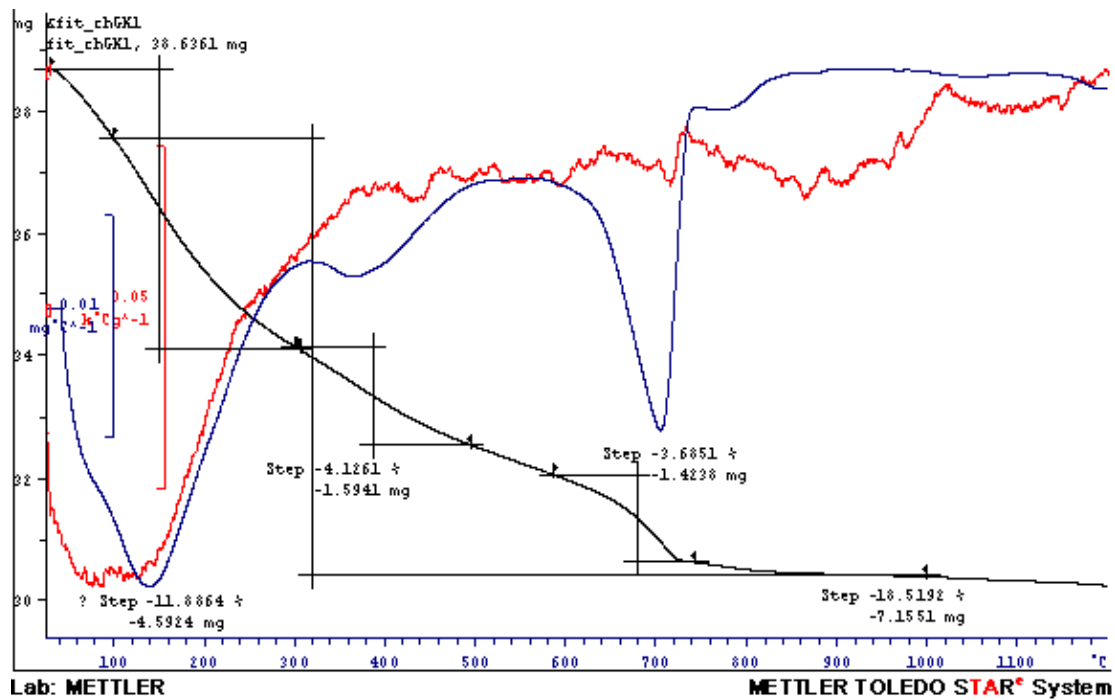
- Στο διάγραμμα “ch-MKC” (Εικόνα 5.48) η απώλεια βάρους μέχρι τους ~220 °C αποδίδεται στην αφυδάτωση ενώσεων του τύπου C₃AH₆ δηλαδή ένυδρες ασβεσταργλικές ενώσεις π.χ. υδρογροσσουλάριος (Donchev et al., 2010).
- Η απώλεια βάρους μεταξύ των ~220 °C και ~400 °C, η οποία συνοδεύεται και με αντίστοιχο ενδόθερμο peak αποδίδεται στην αφυδάτωση (dehydration) ενώσεων του τύπου C-S-H, δηλαδή ένυδρες ασβεστοπυριτικές ενώσεις (Mendoza et al., 2013).



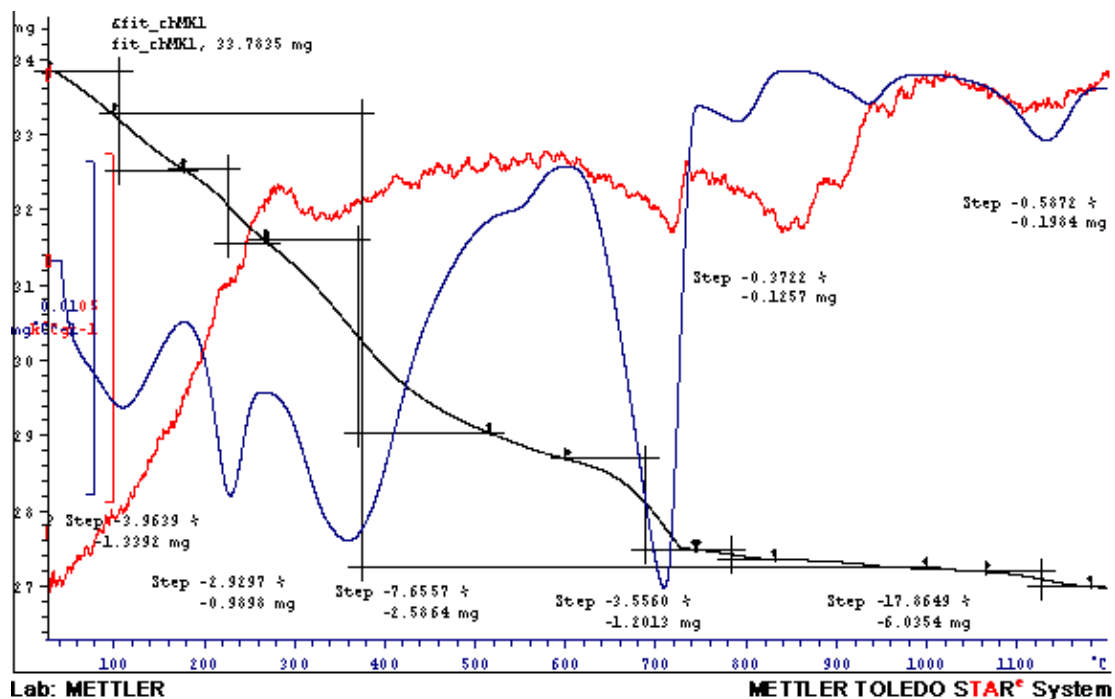
Εικόνα 5.48: Διάγραμμα Διαφορικής Θερμικής Ανάλυσης (TG/DTG/DTA) του δείγματος “ch-MKC”.



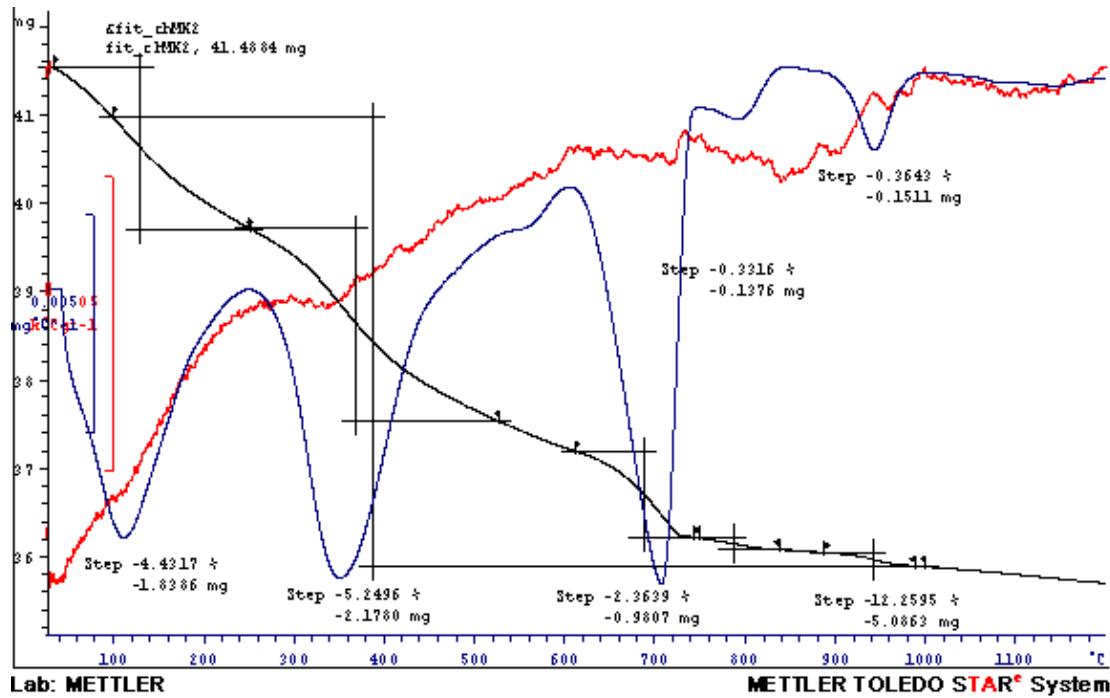
Εικόνα 5.49: Διάγραμμα Διαφορικής Θερμικής Ανάλυσης (TG/DTG/DTA) του δείγματος “ch-GKC”.



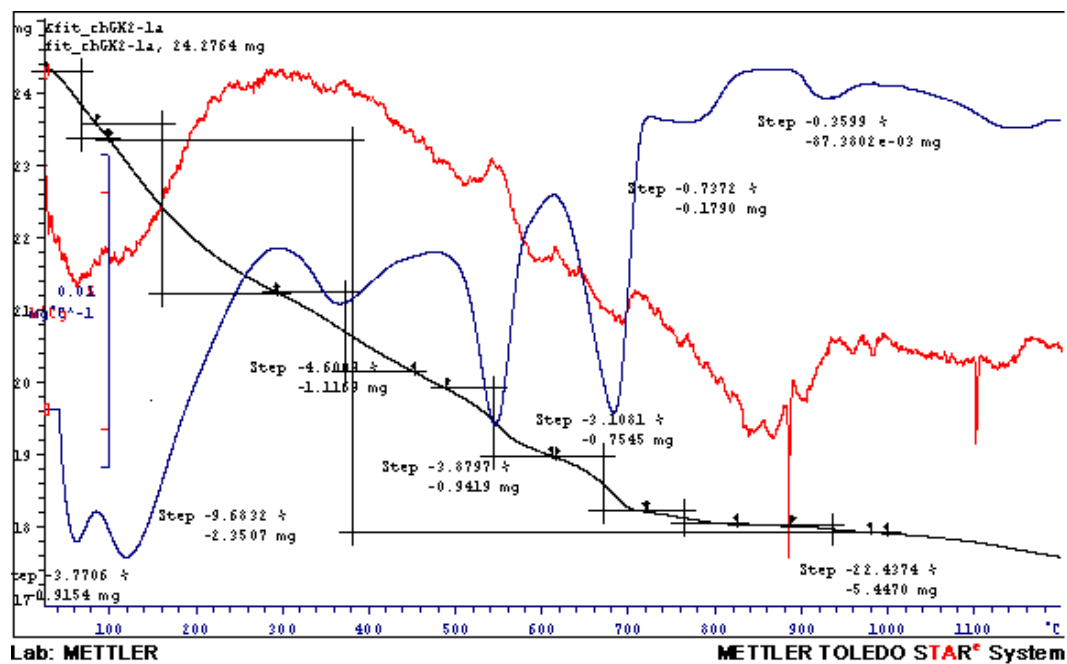
Εικόνα 5.50: Διάγραμμα Διαφορικής Θερμικής Ανάλυσης (TG/DTG/DTA) του δείγματος “ch-GK1”.



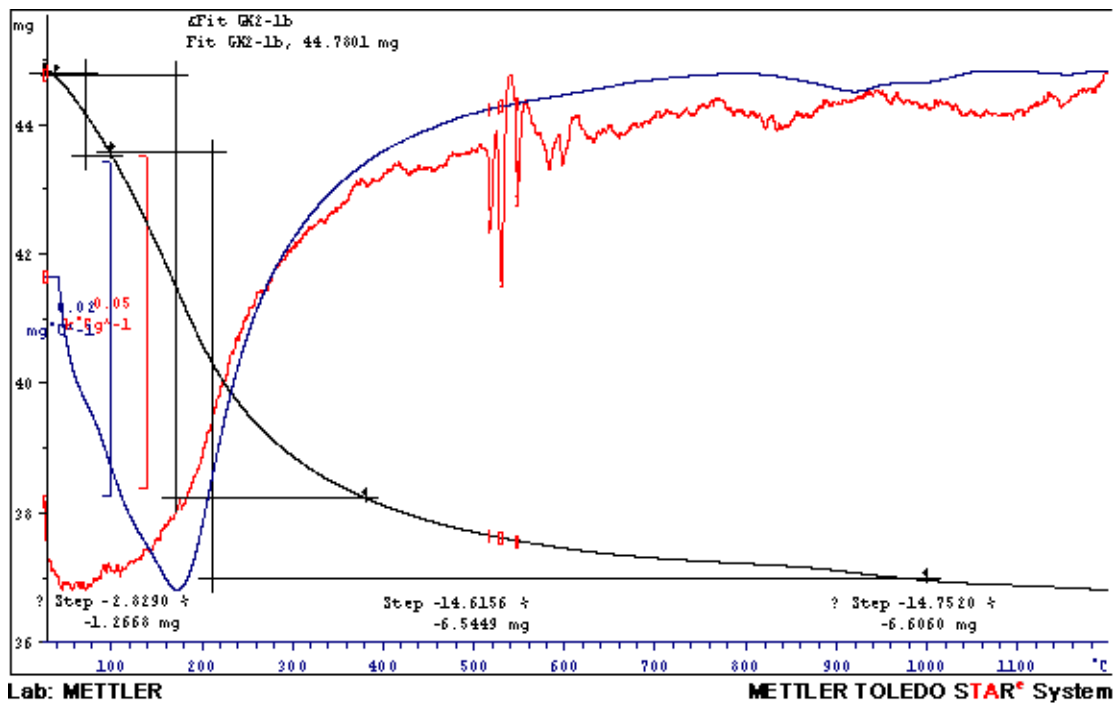
Εικόνα 5.51: Διάγραμμα Διαφορικής Θερμικής Ανάλυσης (TG/DTG/DTA) του δείγματος “ch-MK1”.



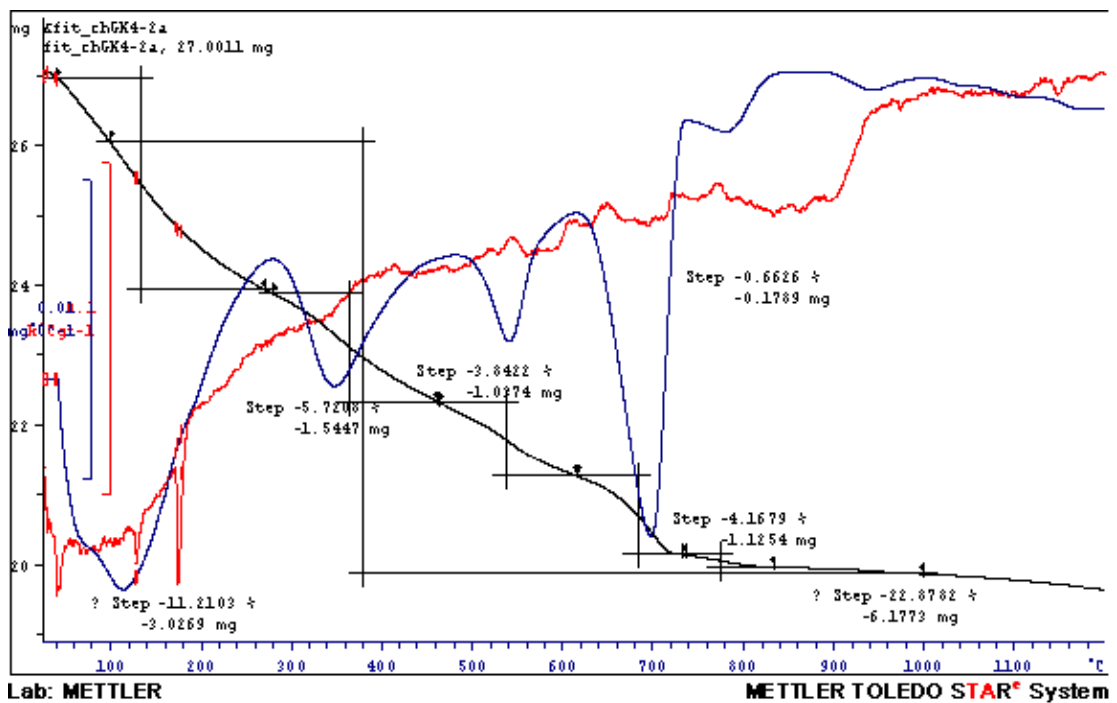
Εικόνα 5.52: Διάγραμμα Διαφορικής Θερμικής Ανάλυσης (TG/DTG/DTA) του δείγματος “ch-MK2”.



Εικόνα 5.53: Διάγραμμα Διαφορικής Θερμικής Ανάλυσης (TG/DTG/DTA) του δείγματος “ch-GK2-1a”.



Εικόνα 5.54: Διάγραμμα Διαφορικής Θερμικής Ανάλυσης (TG/DTG/DTA) του δείγματος “ch-GK2-1b”.

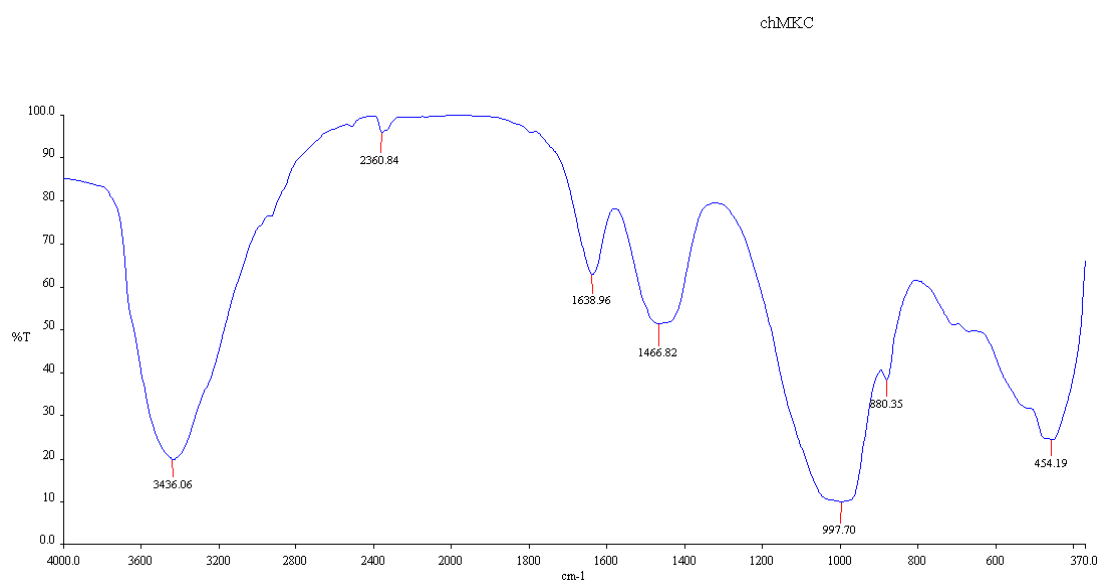


Εικόνα 5.55: Διάγραμμα Διαφορικής Θερμικής Ανάλυσης (TG/DTG/DTA) του δείγματος “ch-GK4-2a”.

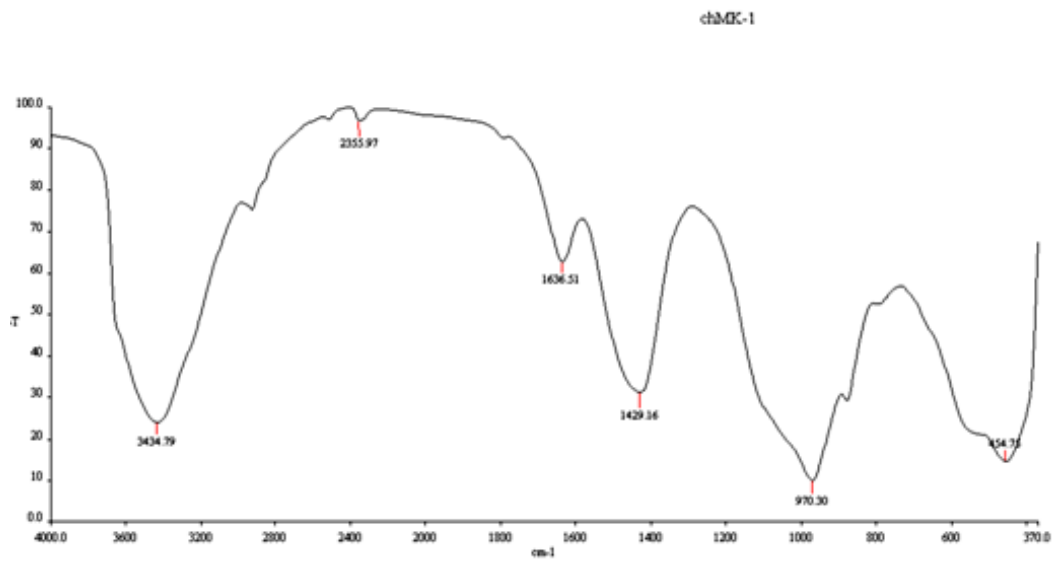
5.6.4. ΕΞΕΤΑΣΗ ΤΩΝ ΠΡΟΪΟΝΤΩΝ CHAPELLE ΜΕ ΥΠΕΡΥΘΡΗ ΑΚΤΙΝΟΒΟΛΙΑ

Εξετάζοντας τις πάστες που ελήφθησαν από τη δοκιμή Chapelle με υπέρυθρη ακτινοβολία, διαπιστώνεται ότι:

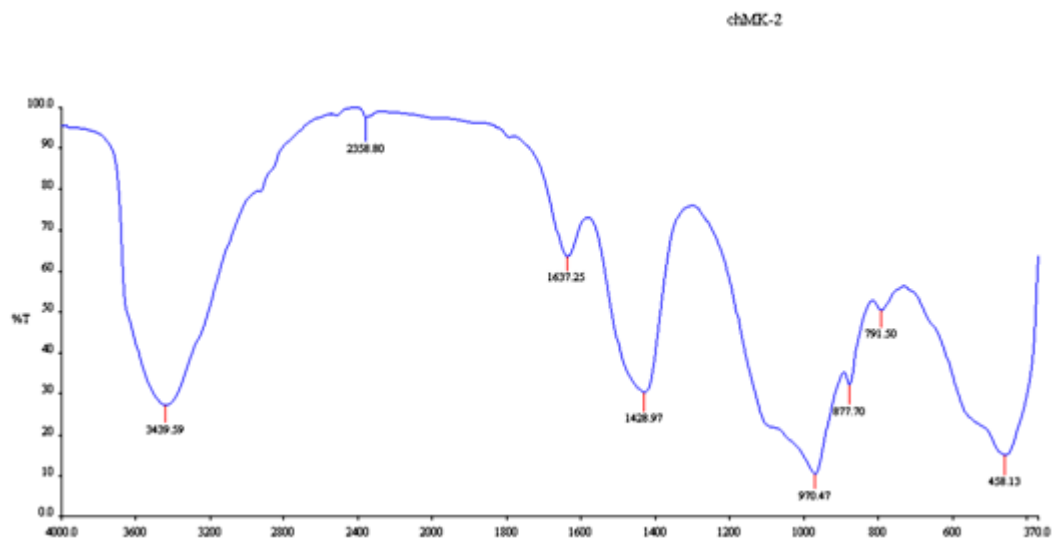
- Οι απορροφήσεις στα 3400 cm^{-1} και στα $1640\text{--}1650\text{ cm}^{-1}$ αποδίδονται στις δονήσεις τάσης (stretching vibration) και στις δονήσεις κάμψης (bending vibration) του κρυσταλλικού νερού των νεοσχηματισθείσων ένυδρων πυριτικών φάσεων (CSH, CAH και CASH).
- Η απορρόφηση στα 1467 cm^{-1} οφείλεται στις C–O δονήσεις τάσης του CO_3^{2-} , που προκύπτει κατά την ενανθράκωση.
- Οι απορροφήσεις που εμφανίζονται μεταξύ 950 και 990 cm^{-1} αποδίδονται στη δημιουργία του τομπερμορίτη (Saikia et al. 2002).



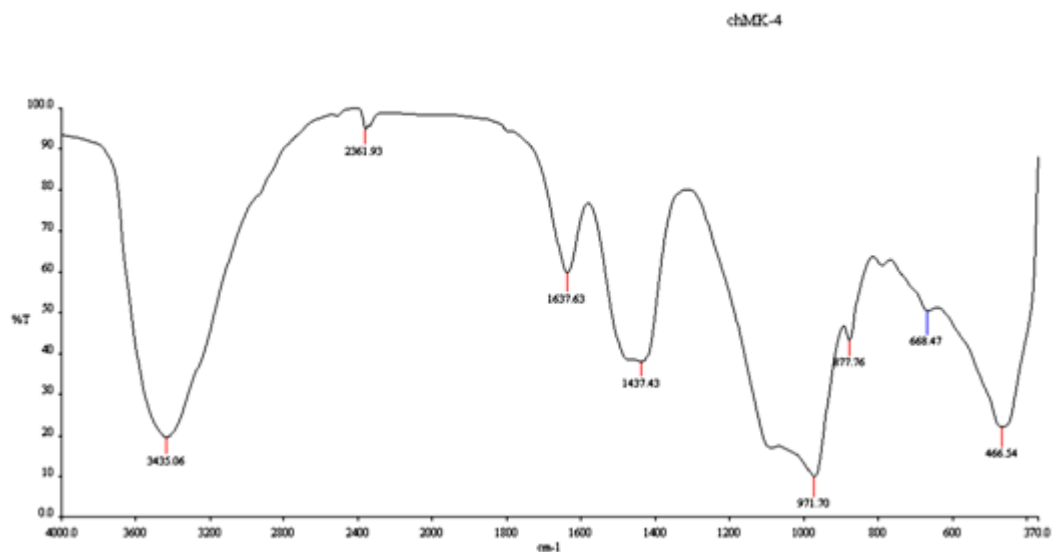
Εικόνα 5.56: Διάγραμμα υπέρυθρης ακτινοβολίας (FT-IR) του δείγματος “ch-MKC”.



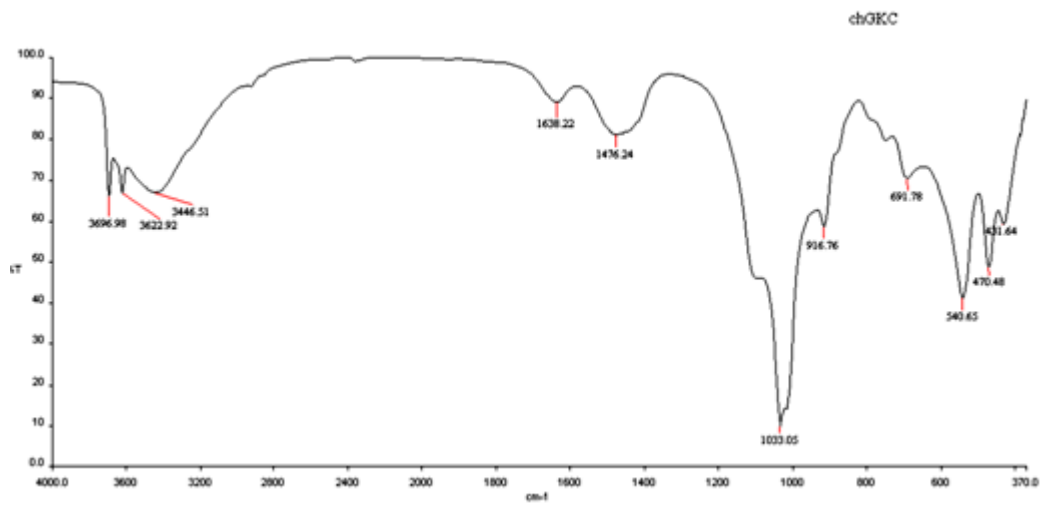
Εικόνα 5.57: Διάγραμμα υπέρυθρης ακτινοβολίας (FT-IR) του δείγματος “ch-MK1”.



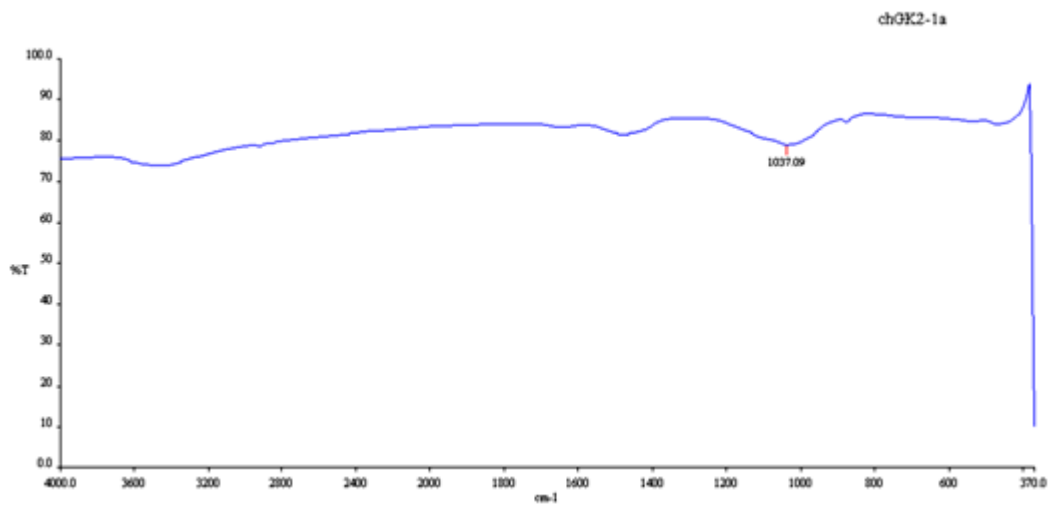
Εικόνα 5.58: Διάγραμμα υπέρυθρης ακτινοβολίας (FT-IR) του δείγματος “ch-MK2”.



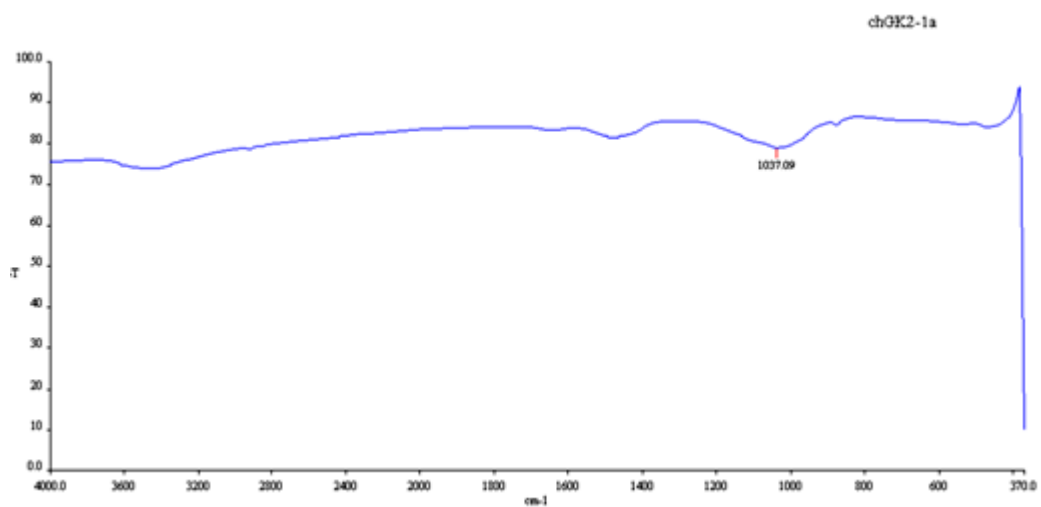
Εικόνα 5.59: Διάγραμμα υπέρυθρης ακτινοβολίας (FT-IR) του δείγματος “ch-MK4”.



Εικόνα 5.60: Διάγραμμα υπέρυθρης ακτινοβολίας (FT-IR) του δείγματος “ch-GKC”.



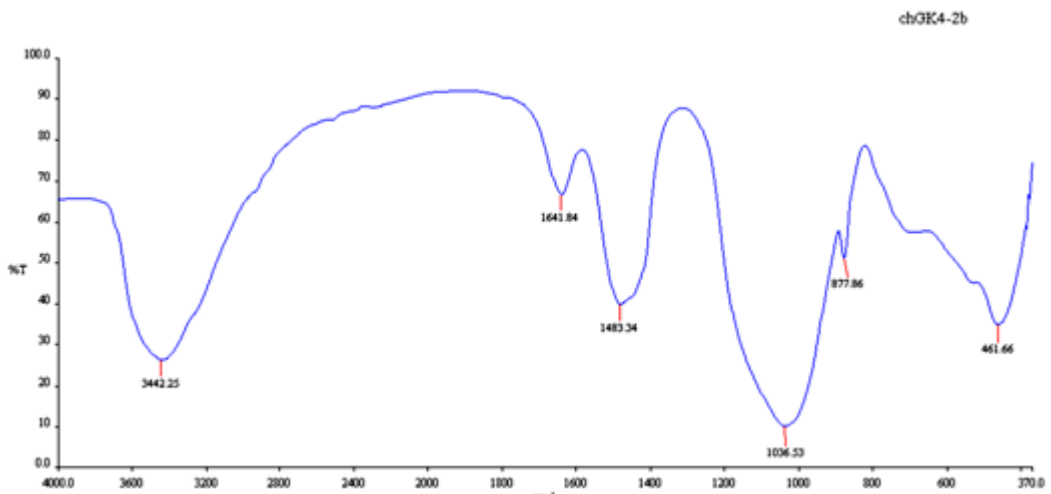
Εικόνα 5.61: Διάγραμμα υπέρυθρης ακτινοβολίας (FT-IR) του δείγματος “ch-GK2-1a”.



Εικόνα 5.62: Διάγραμμα υπέρυθρης ακτινοβολίας (FT-IR) του δείγματος “ch-GK2-1b”.



Εικόνα 5.63: Διάγραμμα υπέρυθρης ακτινοβολίας (FT-IR) του δείγματος “**ch-GK4-2a**”.



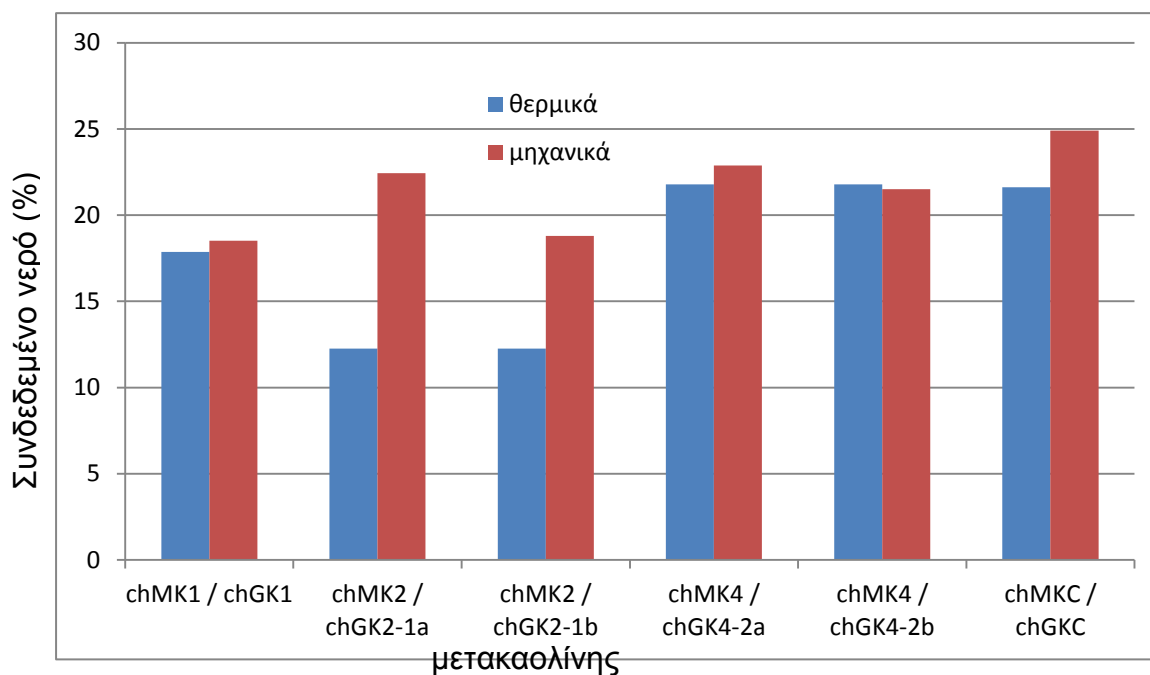
Εικόνα 5.64: Διάγραμμα υπέρυθρης ακτινοβολίας (FT-IR) του δείγματος “**ch-GK4-2b**”.

Στον πίνακα 5.5 δίνεται το ποσοστό του συνδεδεμένου νερού των ενυδατωμένων παστών που προήλθαν από τη δοκιμή Charpelle, μέσω μέτρησης της απώλειας πύρωσης, όπως προσδιορίστηκε από τη θερμοβαρυμετρική μέθοδο (TG). Με τα αποτελέσματα αυτά μπορεί να γίνει μία κατά προσέγγιση ποσοτική εκτίμηση του βαθμού ενυδάτωσης των υλικών.

Πίνακας 5.5: Συνδεδεμένο νερό στις ενυδατωμένες πάστες των δοκιμών Chapelle, με βάση την απώλεια πύρωσης.

ch-MK1	ch-MK2	ch-MK4	ch-MKC
17.86	12.26	21.79	21.61

ch-GK1	ch-GK2-1a	ch-GK2-1b	ch-GK4-2a	ch-GK4-2b	ch-GKC
18.52	22.43	18.8	22.88	21.51	24.9



Εικόνα 5.65: Συνδεδεμένο νερό στις ενυδατωμένες πάστες των δοκιμών Chapelle, με βάση την απώλεια πύρωσης.

ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ

Τα κύρια συμπεράσματα που προκύπτουν από τη μελέτη θερμικά και μηχανικά επεξεργασμένων ελληνικών καολινών -“**K-1**”, “**K-2**”, “**K-4**”- και ενός εμπορικού -“**K-C**”-, ως προς την ποζολανικότητά τους, είναι:

- Μετά από θερμική ενεργοποίηση, τα πλέον δραστικά υλικά, με βάση τον υπολογισμό του συνδεδεμένου νερού στις ενυδατωμένες πάστες, είναι ο “**MK-C**” και ο “**MK-4**”, παρατήρηση η οποία συμφωνεί και με προηγούμενες σχετικές έρευνες. Το λιγότερο δραστικό υλικό είναι το “**MK-2**”.
- Μετά από μηχανική ενεργοποίηση τα πλέον δραστικά υλικά, με βάση τον υπολογισμό του συνδεδεμένου νερού στις ενυδατωμένες πάστες, είναι ο “**GK-C**” και ο “**GK-4-2a**” και ακολουθούν ο “**GK2-1a**” και ο “**GK-1**”.
- Με εξαίρεση τον θερμικά (“**MK-2**”) και τον μηχανικά (“**GK-2**”) ενεργοποιημένο καολίνη “**K-2**”, η δραστικότητα μεταξύ θερμικά και μηχανικά ενεργοποιημένων καολινών εμφανίζεται αντίστοιχη.
- Μετά από θερμική ενεργοποίηση τα πλέον δραστικά υλικά, με βάση την κατανάλωση Ca(OH)_2 (gr) ανά gr καολίνη (δοκιμή Chapelle), είναι ο “**MK-C**” και ο “**MK-4**” και ακολουθούν ο “**MK-1**” και ο “**MK-2**”.
- Μετά από μηχανική ενεργοποίηση τα πλέον δραστικά υλικά, με βάση την κατανάλωση Ca(OH)_2 (gr) ανά gr καολίνη (δοκιμή Chapelle), είναι ο “**GK-C**”, ο “**GK4-2a**” και ο “**GK2-1a**” και ακολουθούν ο “**GK1**”, ο “**GK4-2b**” και ο “**GK2-1b**”.
- Η συνδυασμένη χρήση των αναλυτικών μεθόδων XRD, DTA και FT-IR επιτρέπει την ολοκληρωμένη μελέτη και αξιολόγηση των φυσικών καολινών, των θερμικά και μηχανικά ενεργοποιημένων και των προϊόντων ενυδάτωσης μετά τη δοκιμή Chapelle.
- Από τη μελέτη με περιθλασιμετρία ακτίνων-X (XRD) των προϊόντων Chapelle προκύπτει ότι οι μηχανικά ενεργοποιημένοι και οι θερμικά ενεργοποιημένοι καολίνες είναι άμεσα συγκρίσιμοι και δείχνουν το σχηματισμό φάσεων CSH, CAH και CASH.

- Από τη μελέτη με φασματοσκοπία υπέρυθρης ακτινοβολίας (FT-IR) των προϊόντων Chapelle προκύπτει ότι και οι μηχανικά ενεργοποιημένοι και οι θερμικά ενεργοποιημένοι καολίνες χαρακτηρίζονται από απορροφήσεις στα 3400 cm^{-1} και στα $1640\text{--}1650\text{ cm}^{-1}$ που δείχνουν το σχηματισμό ένυδρων φάσεων (δονήσεις τάσης και δονήσεις κάμψης του κρυσταλλικού νερού). Επίσης, χαρακτηρίζονται από απορροφήσεις στα 950 και 990 cm^{-1} που αποδίδονται στην δημιουργία του τομπερμορίτη.
- Στις θερμοβαρυμετρικές καμπύλες των προϊόντων Chapelle η απώλεια βάρους μέχρι τους $\sim 220\text{ }^{\circ}\text{C}$ αποδίδεται στην αφυδάτωση ενώσεων του τύπου C_3AH_6 , ενώ η απώλεια βάρους μεταξύ των $\sim 220\text{ }^{\circ}\text{C}$ και $\sim 400\text{ }^{\circ}\text{C}$, η οποία συνοδεύεται και με αντίστοιχο ενδόθερμο peak αποδίδεται στην αφυδάτωση ενώσεων του τύπου C-S-H.
- Ο μηχανικά ενεργοποιημένος καολίνης παρουσιάζει υψηλή ποζολανικότητα, αντίστοιχη του θερμικά ενεργοποιημένου καολίνη.
- Η δομή του καολινίτη και συγκεκριμένα ο βαθμός κρυσταλλικότητάς του επηρεάζει τη δραστηριότητα του παραγόμενου μετακαολινίτη, ενώ η χημική σύσταση του καολίνη επιδρά στο είδος των προϊόντων ενυδάτωσης.
- Παρατηρούνται διαφοροποιήσεις ως προς τη δραστηριότητα και ποζολανικότητα των μηχανικά ενεργοποιημένων καολινών ανάλογα με το χρόνο άλεσης. Εντούτοις, μεγαλύτερος αριθμός δειγμάτων σε διαφορετικούς χρόνους άλεσης είναι απαραίτητος για την εξαγωγή συμπερασμάτων.
- Περαιτέρω μελέτη χρειάζεται για τον προσδιορισμό των βέλτιστων συνθηκών λειοτρίβησης (π.χ. χρόνος άλεσης, υγρή ή ξηρή άλεση).

ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

ΕΛΛΗΝΟΓΛΩΣΣΗ

Μπαδογιάννης, Γ. Ε., (2002): Αξιοποίηση Καολινών στην Τεχνολογία Σκυροδέματος, Αθήνα: ΕΜΠ-Σχολή Χημικών Μηχανικών.

Περράκη-Λοϊσίου Θ., (2007): Βιομηχανικά Ορυκτά και Πετρώματα (Σημειώσεις), Εθνικό Μετσόβιο Πολυτεχνείο Αθηνών, Σχολή Μηχανικών Μεταλλείων-Μεταλλουργών, Τομέας Γεωλογικών Επιστημών.

Τσακαλάκης, Κ. Γ., (2009): Τεχνολογία Παραγωγής Τσιμέντου και Σκυροδέματος, Αθήνα: Ε.Μ.Π.-Σχολή Μηχανικών Μεταλλείων-Μεταλλουργών.

Τσίμας Σ. & Τσιβιλής Σ., (2011): Επιστήμη και τεχνολογία τσιμέντου, Αθήνα: ΕΜΠ-Σχολή Χημικών Μηχανικών.

ΞΕΝΟΓΛΩΣΣΗ

Brindley, G. & Brown, G., (1980). Crystal structures of clay minerals and their X-ray identification. London: Mineralogical Society.

Duda W., (1975). Cement data book, Wesbaden, Berlin: Vauverlag Gmb H.

Mackenzie, R. C., (1957). *Differential Thermal Investigation of Clays*, London: Mineralogical Society.

Neville A. M. & Brooks J. J., (1999). *Concrete Technology*, London: Longman.

Phung T. T. H., (2013). *Metakaolin as an Additive in Composite Cement*. Thesis. Bauhaus University: Faculty of Civil Engineering of the Weimar.

Robertson, R., (1960). *Mineral Use Guide*, New Zealand, Dunedin, OTAGO: Cleaver-Hume press LTD.

Skalny J. P., (1989). *Materials science of concrete I*, Westerville, Ohio: The American Ceramic Society Inc.

Smykatz-Kloss, W., (1974). *Differential Thermal Analysis: Application and Results in Mineralogy*, Heidelberg-Berlin-New York: Springer-Verlag.

ΑΡΘΡΟΓΡΑΦΙΑ

ΞΕΝΟΓΛΩΣΣΗ

Balan E., Marco Saita A., Mauri F. & Calas G., (2001). "First-principles modeling of the infrared spectrum of kaolinite", *American Mineralogist*, 86, pp. 1321-1330.

Bishop, J. & Murad, E., (2005). "The visible and infrared spectral properties of jarosite and alunite", *American Mineralogist*, 90, pp. 1100-1107.

Deng Y., White N. & Dixon J., (2002). "Effect of Structural Stress on the Intercalation Rate of Kaolinite", *Journal of Colloid and Interface Science*, 250, pp. 379-393.

Donchev, I., Ninov, J., Doykov, I., Petrova, N. & Dimova, L., (2010). "On the formation of cement phases in the course of interaction of kaolinite with portlandite", *Journal of the University of Chemical Technology and Metallurgy*, 45/4, pp. 391-396.

Frost, R., Wills, R., Weier, M., Martens, W. & Kloprogge, T., (2006). "A Raman spectroscopic study of alunites", *Journal of Molecular Structure*, 785/1-3, pp. 123-132.

Gonzalez Garcia, F., Ruiz Abrio, M., Gonzalez Rodriguez, M., (1991). "Effect of dry grinding of two kaolins of different degrees of crystallinity", *Clay minerals*, 26/4, pp. 549-565.

Horvath, E., Frost, R., Makó, E., Kristóf, J. & Cseh, T., (2003). "Thermal treatment of mechanochemically activated kaolinite". *Thermochimica Acta*, 404/1-2, pp. 227-234.

Kakali, G., Perraki, Th., Tsvilis, S. & Badogiannis, E., (2001). "Thermal treatment of kaolin: the effect on the pozzolanic activity", *Applied Clay Sciences*, 20/1-2, pp. 73-80.

Kristof, E., Juhasz, A. & Vassanyi, I., (1993). "The effect of mechanical treatment on the crystal structure and thermal behavior of kaolinite". *Clays and clay minerals*, 41/5, pp. 608-612.

Kucuk, F. & Yildiz, K., (2006). "The decomposition kinetics of mechanically activated alunite ore in air atmosphere by thermogravimetry", *Thermochimica Acta*, 448, pp. 107-110.

- Largent R., Bull. Liasons Lab. Pont Chausees, v93, 63 (1978)
- Madejova J., (2002). “FTIR techniques in clay mineral studies”, *Vibrational Spectroscopy*, 944, pp. 1-10.
- Mayoral, M., Izquierdo, M., Andres, J. & Rubio, B., (2001). “Aluminosilicates transformations in compustion followed by DSC”, *Thermochimica Acta*, 373, pp.173-180.
- Mendoza, O., Tobon, J., (2013). An alternative thermal method for identification of pozzolan activity in Ca(OH)₂/pozzolan pastes, *Journal of Thermal Analysis & Calorimetry*, 114/2, pp. 589–596.
- Schroeder, P., (2003). “Kaolin”, *Science & Medicine-Geological Resources: New Georgia Encyclopedia*, 12/12/2003.
- Tironi, A., Castellano, C., Bonavetti, V., Trezza, M., Scian, A & Irassar, E. (2014). “Kaolinitic calcined clays – Portland cement system: Hydration and properties”, *Construction and Building Materials*, 64, pp.15–221.
- Toumi, M. & Tlili, A., (2008). “Rietveld refinement and vibrational spectroscopic study of alunite from el Gnater, central Tunisia”, *Russian Journal of Inorganic Chemistry*, 53/12, pp. 1845-1853.
- Van Jaarsveld J., van Deventer J. & Lukey G., (2002). “The effect of composition and temperature on the properties of fly ash- and kaolinite-based geopolymers”, *Chemical Engineering Journal*, 89, pp. 63-73.
- Vizcayno, C., Gutiérrez, R., Castello, R., Rodriguez, E. & Guerrero, C. (2010). “Pozzolan obtained by mechanochemical and thermal treatments of kaolin”, *Applied Clay Science*, 49, pp. 405-413.
- Özacar, M. & Sengil I.A., (2003). “Adsorption of reactive dyes on calcined alunite from aqueous solutions”, *Journal of Hazardous Materials*, 98/1, pp. 211–224.

ΙΣΤΟΓΡΑΦΙΑ

The Portland Cement Association: <http://www.cement.org>.

Advanced Cement Technologies: <http://www.metakaolin.info/quality-criteria/chapelle-test.html>.

Turner – Fairbank Highway Research Center/Federal Highway Administration
Research and Technology: <https://www.fhwa.dot.gov/research/>.

Κωνσταντίνος Βουβαλίδης, Μαθήματα φυσικής γεωγραφίας ηλεκτρονικό
βιβλίο <http://www.geo.auth.gr/courses/gge/gge427y/chapter033.html>