



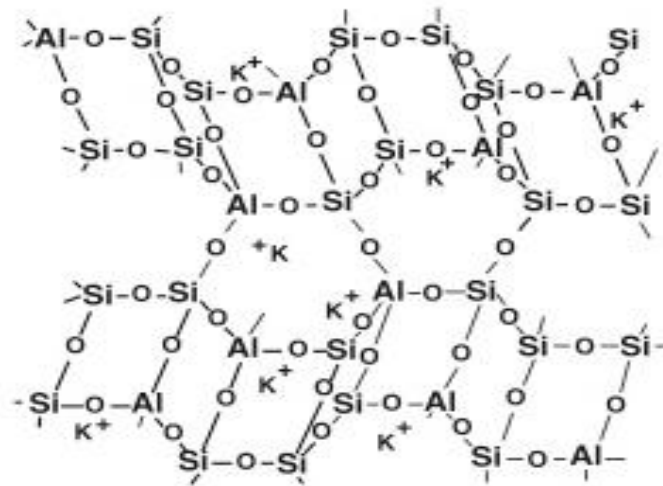
**ΕΘΝΙΚΟ ΜΕΤΣΟΒΙΟ ΠΟΛΥΤΕΧΝΕΙΟ**

**ΣΧΟΛΗ ΜΗΧΑΝΙΚΩΝ ΜΕΤΑΛΛΕΙΩΝ-ΜΕΤΑΛΛΟΥΡΓΩΝ**

## **Πυράντοχα γεωπολυμερή υλικά από μετακαολίνη**

### **Διπλωματική Εργασία**

**Στεργιανή – Βαρβάρα Καπελαρή**



**ΕΠΙΒΛΕΠΩΝ**

**Δημήτριος Πάνιας**

**Αν. Καθηγητής Ε.Μ.Π.**

**Αθήνα, Μάρτιος 2015**





**ΕΘΝΙΚΟ ΜΕΤΣΟΒΙΟ ΠΟΛΥΤΕΧΝΕΙΟ**

**ΣΧΟΛΗ ΜΗΧΑΝΙΚΩΝ ΜΕΤΑΛΛΕΙΩΝ-ΜΕΤΑΛΛΟΥΡΓΩΝ**

**Πυράντοχα γεωπολυμερή υλικά από  
μετακαολίνη**

**Διπλωματική Εργασία**

**Στεργιανή – Βαρβάρα Καπελαρή**

**ΕΠΙΒΛΕΠΩΝ**

**Δημήτριος Πάνιας**

**Αν. Καθηγητής Ε.Μ.Π.**

Εγκρίθηκε από την τριμελή επιτροπή στις / /

Δ. Πάνιας, Αν. Καθηγητής Ε.Μ.Π. \_\_\_\_\_

Ι. Πασπαλιάρης, Καθηγητής Ε.Μ.Π. \_\_\_\_\_

Μ. Ταξιάρχου, Λέκτορας Ε.Μ.Π. \_\_\_\_\_

**Αθήνα, Μάρτιος 2015**



## Ευχαριστίες

Θα ήθελα να ευχαριστήσω θερμά:

Καταρχήν τον καθηγητή μου Πάνια Δ. τόσο για την ανάθεση του θέματος, αλλά και για την στήριξη, την ενθάρρυνση, τις συμβουλές και γενικά την υποστήριξη του.

Στη συνέχεια τον Σακκά Κ. για την συνεργασία αλλά κυρίως για την καταλυτική του βοήθεια και υποστήριξη - και σε κάποιες περιπτώσεις για την υπομονή του - , που προσέφερε αγόγγυστα, παράλληλα με την υλοποίηση της διδακτορικής του διατριβής.

Και τους δύο για την συμμετοχή μου στην δημοσίευση με τίτλο “Sakkas, K., Kapelari, S., Panias, D., Nomikos, P. and Sofianos, A. (2014) Fire Resistant K-Based Metakaolin Geopolymer for Passive Fire Protection of Concrete Tunnel Linings” στο περιοδικό Oalib journal doi.:e806. <http://dx.doi.org/10.4236/oalib.1100806>

Τέλος τα μέλη των εργαστηρίων Τεχνολογίας Διάνοιξης Σηράγγων και Μεταλλουργίας για την καλή συνεργασία τους.



## Περίληψη

Στην παρούσα διπλωματική εργασία εξετάζεται η παραγωγή υλικού με την εφαρμογή της τεχνολογίας του γεωπολυμερισμού, με μετακαολίνη ως βασική πρώτη ύλη και διάλυμα ΚΟΗ ως αλκαλικό ενεργοποιητή, με έμφαση στις πυράντοχες ιδιότητες του υλικού σε ακραίες συνθήκες πυρκαγιάς, όπως αυτές που μπορούν να εμφανισθούν σε εκδήλωση πυρκαγιάς σε σήραγγα.

Η επιλογή των κατάλληλης σύνθεσης των πρώτων υλών αλλά και των παραμέτρων ωρίμανσης (θερμοκρασία και χρονική διάρκεια) της γεωπολυμερούς πάστας έγινε με κριτήριο την αντοχή του τελικού προϊόντος σε υψηλά θερμοκράματα.

Αρχικά επελέγησαν δύο συνθέσεις πρώτων υλών, για κάθε μία από τις οποίες παρασκευάστηκε γεωπολυμερής πάστα, από την οποία δημιουργήθηκαν δοκίμια με τους εξής συνδυασμούς θερμοκρασίας και χρονικής διάρκειας ωρίμανσής της:

Θερμοκρασία: Περιβάλλοντος (25 °C), 50 °C, 70 °C, 90 °C.

Διάρκεια για κάθε τιμή θερμοκρασίας: 24 h, 48 h, 72 h, 168 h (7 24ώρα).

Με βάση ελέγχους που πραγματοποιήθηκαν στα δοκίμια αυτά, επιλέχθηκε η τελική σύνθεση παρασκευής της γεωπολυμερούς πάστας, καθώς και η θερμοκρασία και χρονική διάρκεια ωρίμανσής της και παρασκευάστηκε κατάλληλος αριθμός δοκιμίων.

Πραγματοποιήθηκε έλεγχος της χημικής/ορυκτολογικής σύστασης του παρασκευασθέντος υλικού με χρησιμοποίηση περιθλασιμετρίας ακτίνων Χ (X Ray Diffraction – XRD).

Έγινε έλεγχος των φυσικών και θερμικών ιδιοτήτων του υλικού.

Στα δοκίμια έγιναν κατάλληλες μετρήσεις για αποτίμηση της ανθεκτικότητας τους σε μηχανικές καταπονήσεις και πιο συγκεκριμένα της αντοχής τους σε θλίψη, εφελκυσμό και κάμψη.

Δοκίμιο του υλικού υπεβλήθη σε έλεγχο παθητικής πυροπροστασίας, βάσει της καμπύλης RWS, μετά την οποία εξετάστηκε με περιθλασιόμετρο ακτίνων Χ για να καταγραφούν οι ορυκτολογικές μεταβολές της δομής του.

Συμπερασματικά προέκυψε, ότι:

Ο μετακαολίνης, σε συνδυασμό με διάλυμα ΚΟΗ σε ρόλο αλκαλικού ενεργοποιητή, αποτελεί μια ενδιαφέρουσα πρώτη ύλη για τη σύνθεση γεωπολυμερών, τα οποία αποτελούν εξαιρετικά πυράντοχα υλικά, ενώ ταυτόχρονα διαθέτουν ικανοποιητικές φυσικές, θερμικές και μηχανικές ιδιότητες, αντίστοιχες αυτών εμπορικών πυράντοχων υλικών.

Η σύνθεση των πρώτων υλών, αλλά και η θερμοκρασία και χρονική διάρκεια ωρίμανσης της γεωπολυμερούς πάστας, επηρεάζουν σημαντικά τις φυσικές και μηχανικές ιδιότητες, αλλά και την ορυκτολογική σύσταση και μικροδομή των τελικών προϊόντων, άρα και την συμπεριφορά τους στην πυρκαγιά.





## **Abstract**

In this work are examined some data on the synthesis of geopolymer product, i.e. the process leading to aluminosilicate inorganic polymer structure, which is called geopolymer binder mass, by using, metakaolin as the basic raw material, and high alkaline KOH solution as alkali activator.

Emphasis has been (by using solid  $\text{SiO}_2$ ) on produced geopolymer to be fire resistant under severe thermal attack, such as may occur in tunnel fire event.

The chemical / mineralogical composition of the produced geopolymer, was examined with use of X-Ray Diffraction (XRD).

The samples prepared, were subjected to all suitable tests and measurements to evaluate their physical and thermal properties and their resistance to mechanical stresses. The results compared with respective values of commercial fire resistant materials.

Finally and most importantly, the behavior of the produced geopolymer under thermal attack was tested, using the most severe fire scenario, the RWS temperature-time curve.

Conclusion was that:

Metakaolin, with solid  $\text{SiO}_2$  as a filler and KOH solution as an alkali activator, is a very promising starting material for the synthesis of geopolymer products, which are very effective fire resistant materials, even in the most severe fire scenarios, while having good physical, thermal and mechanical properties.

The composition of the raw materials, but also the curing conditions (temperature and duration) on the geopolymeric paste, significantly affect the physical and mechanical properties and the mineralogical composition and microstructure of the final product and hence its behavior in thermal attacks.



## Πίνακας περιεχομένων

<b>1. Εισαγωγή</b> .....	<b>1</b>
<b>2. Παθητική πυροπροστασία κατασκευών από σκυρόδεμα με έμφαση στις σήραγγες</b> .....	<b>4</b>
<b>2.1. Γενικά</b> .....	<b>4</b>
<b>2.2. Πυρκαγιές σε σήραγγες</b> .....	<b>5</b>
<b>2.3. Συμπεριφορά δομικών στοιχείων σηράγγων σε θερμική επίθεση</b> .....	<b>7</b>
<b>2.4. Αποφλοιώση (Spalling)</b> .....	<b>8</b>
<b>2.5. Πρότυπες θερμοκρασιακές καμπύλες πυρκαγιάς</b> .....	<b>11</b>
<b>2.6. Μέτρα παθητικής πυροπροστασίας</b> .....	<b>13</b>
<b>3. Θεωρητικό μέρος</b> .....	<b>14</b>
<b>3.1. Γεωπολυμερισμός</b> .....	<b>14</b>
<b>3.2. Θεωρητικά στοιχεία</b> .....	<b>17</b>
3.2.1. Φύση και δομή των γεωπολυμερών .....	17
3.2.2. Χημεία.....	22
3.2.3. Πρώτες ύλες για την σύνθεση γεωπολυμερών.....	27
3.2.3.1. Αργιλοπυριτικές πρώτες ύλες .....	27
3.2.3.1.1. Καολίνης-Μετακαολίνης.....	28
3.2.3.2. Αλκαλικός ενεργοποιητής .....	31
3.2.3.2.1. Διάλυμα υδροξειδίου αλκαλίου.....	31
3.2.3.2.2. Διάλυμα πυριτικού αλκαλίου .....	32
3.2.4. Συνθήκες πραγματοποίησης της γεωπολυμερισμού .....	32
3.2.5. Ιδιότητες γεωπολυμερών .....	33
3.2.5.1. Θλιπτική αντοχή .....	35
3.2.5.2. Αντοχή σε κάμψη.....	36
3.2.5.3. Αντίσταση στην αύξηση της θερμοκρασίας .....	37
3.2.5.4. Θερμική σταθερότητα .....	37
3.2.5.5. Αντίσταση στα οξέα.....	37
3.2.5.6. Αντίσταση σε τοξικά ή ραδιενεργά απόβλητα.....	39

3.2.5.7.	Αντίσταση σε θειικά άλατα .....	39
3.2.6.	Εφαρμογές γεωπολυμερών.....	40
<b>4.</b>	<b>Πειραματική μεθοδολογία.....</b>	<b>45</b>
<b>4.1.</b>	<b>Υλικά.....</b>	<b>45</b>
4.1.1.	Μετακαολίνης .....	45
4.1.2.	Δευτερεύουσες πρώτες ύλες και αντιδραστήρια .....	47
<b>4.2.</b>	<b>Εργαστηριακή μεθοδολογία .....</b>	<b>49</b>
4.2.1.	Γενικά.....	49
4.2.2.	Μεθοδολογία σύνθεσης δοκιμίων.....	50
4.2.3.	Πρότυπες δοκιμές/Μετρήσεις .....	51
4.2.3.1.	Μέτρηση βάρους και διαστάσεων δοκιμίων .....	51
4.2.3.2.	Μέτρηση φαινόμενης πυκνότητας.....	51
4.2.3.3.	Μέτρηση υδατοαπορροφητικότητας εν ψυχρώ .....	51
4.2.3.4.	Μέτρηση αντοχής σε μονοαξονική θλίψη.....	52
4.2.3.5.	Μέτρηση αντοχής σε κάμψη .....	52
4.2.3.6.	Μέτρηση αντοχής σε έμμεσο εφελκυσμό .....	52
4.2.3.7.	Μέτρηση μέτρου ελαστικότητας E.....	53
4.2.3.8.	Μέτρηση πορώδους .....	53
4.2.3.9.	Μέτρηση σκληρότητας κατά Shore (κλίμακα durometer).....	53
4.2.3.10.	Μέτρηση θερμικής αγωγιμότητας .....	54
4.2.3.11.	Δοκιμή ελέγχου παθητικής πυροπροστασίας .....	56
4.2.4.	Παρασκευή/Ιδιότητες/Δοκιμή παθητικής πυροπροστασίας γεωπολυμερούς υλικού .....	60
4.2.4.1.	Σύνθεση .....	60
4.2.4.2.	Ιδιότητες του παρασκευασθέντος γεωπολυμερούς .....	66
4.2.4.2.1.	Ορυκτολογικός χαρακτηρισμός παρασκευασθέντος γεωπολυμερούς.....	67
4.2.4.2.2.	Φυσικές ιδιότητες .....	68
4.2.4.2.3.	Μηχανικές ιδιότητες.....	68
4.2.4.2.4.	Θερμικές ιδιότητες .....	69
4.2.4.2.5.	Σύνοψη αποτελεσμάτων πειραματικών μετρήσεων για το γεωπολυμερές υλικό. .....	69
4.2.4.3.	Δοκιμή παθητικής πυροπροστασίας .....	74
4.2.4.3.1.	Στοιχεία δοκιμής.....	74
4.2.4.3.2.	Εξέλιξη της θερμοκρασίας .....	75

4.2.4.3.3. Παρατηρήσεις/μετρήσεις/συμπεράσματα .....	76
<b>5. Συμπεράσματα/Τελική σύνοψη.....</b>	<b>82</b>
<b>Βιβλιογραφία .....</b>	<b>84</b>
<b>Παράρτημα.....</b>	<b>87</b>
Αργιλοπυριτικά ορυκτά.....	87
Περιθλασιμετρία (ή φασματοσκοπία περίθλασης Ακτινών Χ) (X-ray diffraction – XRD) .....	93
<b>Παράρτημα με τη δημοσίευση.....</b>	<b>98</b>

## Πίνακας εικόνων

Εικόνα 1-1: Τα βασικά στοιχεία που αποτελούν τον φλοιό της γης .....	1
Εικόνα 1-2: Μοντέλο για την πολυμερική δομή γεωπολυμερούς (Davidovits) .....	2
Εικόνα 1-3 Μοντέλο για την πολυμερική δομή γεωπολυμερούς κατά Barbosa .....	2
Εικόνα 2-1 Channel Tunnel μετά την πυρκαγιά του 1996 .....	6
Εικόνα 2-2 Διαγραμματικά η μείωση της θλιπτικής αντοχής σκυροδέματος, σε σχέση με την αύξηση της θερμοκρασίας[41]. .....	7
Εικόνα 2-3 Εκδηλώσεις αποφλοιώσης λόγω θερμικής επίθεσης .....	8
Εικόνα 2-4 Καμπύλες χρόνου έκθεσης/θερμοκρασίας για διάφορα πρότυπα .....	12
Εικόνα 3-1: Αριστερά κρυσταλλικό SiO <sub>2</sub> (χαλαζίας)και δεξιά άμορφο SiO <sub>2</sub> (διάφορες μορφές γυαλιού).....	14
Εικόνα 3-2 Γενική ταξινόμηση αλκαλικά ενεργοποιημένων υλικών (AAMs) με σύγκριση με είδη τσιμέντων (M = Na ή/και K) [13]. .....	15
Εικόνα 3-3 Πολυσυμπύκνωση καολινίτη Si <sub>2</sub> O <sub>5</sub> Al <sub>2</sub> (OH) <sub>4</sub> σε αλκαλικό περιβάλλον (Davidovits) .....	17
Εικόνα 3-4 Τυπικά X-Ray περιθλασιογράμματα γεωπολυμερών υλικών, που δείχνουν των άμορφο χαρακτήρα της ύλης τους.(Davidovits) .....	18
Εικόνα 3-5 Τετραεδρική διαμόρφωση βασικής δομής γεωπολυμερούς (Davidovits).....	18
Εικόνα 3-6 Δομή sialate –Si–O–Al–O– .....	18
Εικόνα 3-7 Δομές PS.....	19
Εικόνα 3-8 Δομές PSS.....	19
Εικόνα 3-9 Δομές PSDS.....	20
Εικόνα 3-10 Δομή poly(sialate-multisiloxo).....	20
Εικόνα 3-11 Δομές Q <sup>4</sup> mAl) .....	21
Εικόνα 3-12 Βασικές δομικές μονάδες για το Q <sup>4</sup> (mAl).....	21
Εικόνα 3-13 Δείγματα πυριτικών δακτυλίων (Davidovits). .....	21
Εικόνα 3-14 Υλικά παρασκευής γεωπολυμερών .....	22
Εικόνα 3-15 Διαγραμματικά τα στάδια πραγματοποίησης γεωπολυμερισμού .....	23
Εικόνα 3-16 Πέντε είδη διαλυτών δομών τύπου ortho-sialate δημιουργούνται σε διάλυμα KOH και ανάλογα με τον λόγο Si/Al .....	26
Εικόνα 3-17 Διαγραμματική και σχηματική απεικόνιση βασικής δομής πετάλου καολίνη (μικκύλιο) .....	28
Εικόνα 3-18 Δεσμοί H μεταξύ των ‘πλακών’ της δομής του καολίνη .....	29
Εικόνα 3-19 Μετακαολίνης .....	29
Εικόνα 3-20 Αντοχή σε θλίψη (a) και πορώδες (b) γεωπολυμερούς με πρώτη ύλη μετακαολίνη (M) και πρώτη ύλη ιπτάμενη τέφρα και πληρωτικό μετακαολίνη (FM).[16].....	30
Εικόνα 3-21 Πολυμερικά είδη που εμφανίζονται σε διαλύματα πυριτικού αργιλίου. Οι κουκίδες είναι τετράεδρα SiO <sub>4</sub> και οι γραμμές δεσμοί Si–O–Si μεταξύ γειτονικών τετραέδρων. Τα υδροξύλια δεν φαίνονται.[6],[7] .....	32
Εικόνα 3-22 Αύξηση θλιπτικής αντοχής γεωπολυμερούς σε σχέση με τον χρόνο [11] .....	35
Εικόνα 3-23 Συντελεστής Young και τελική αντοχή σε θλίψη γεωπολυμερών, ανάλογα με τον λόγο Si/Al. [11] .....	36
Εικόνα 3-24 Απόκτηση αντοχή σε κάμψη γεωπολυμερούς με την πάροδο του χρόνου [11].....	36
Εικόνα 3-25 Δοκίμια γεωπολυμερούς σκυροδέματος μετά από ένα χρόνο έκθεσης σε διαλύματα θειικού οξέος.[3] .....	38
Εικόνα 3-26 Αντοχή σε θλίψη δοκιμίων OPC και γεωπολυμερούς ιπτάμενης τέφρας με ενεργοποιητή NaOH (FAN) και πυριτικό νάτριο (FASS), μετά από έκθεσή τους σε διάλυμα 5% οξικού οξέος και σε διάλυμα 5% θειικού οξέος. [9],[10].....	38
Εικόνα 3-27 Δυνατότητα σταθεροποίησης τοξικών μετάλλων από γεωπολυμερή υλικά [14] .....	39
Εικόνα 3-28: Εφαρμογές γεωπολυμερών ( <a href="http://www.geopolymer.org">http://www.geopolymer.org</a> ) .....	41

Εικόνα 3-29 Το κτίριο GCI στο Queensland της Αυστραλίας του οποίου τα 3 δάπεδα είναι κατασκευασμένα με γεωπολυμερές σκυρόδεμα (Hassel Architect) .....	43
Εικόνα 3-30 Ένα από τα 33 προκατασκευασμένα πάνελ από γεωπολυμερές σκυρόδεμα με τα οποία κατασκευάστηκαν τα δάπεδα του κτιρίου CGI (Wagners).....	43
Εικόνα 3-31 Πεδία εφαρμογών των γεωπολυμερών, ανάλογα με τον λόγο Si:Al ( <a href="http://www.geopolymer.org">http://www.geopolymer.org</a> ) .....	44
Εικόνα 4-1 Δείγμα χρησιμοποιηθέντος καολίνη .....	45
Εικόνα 4-2 Διαγραμματικά η χημική σύσταση του χρησιμοποιηθέντος μετακαολίνη.....	46
Εικόνα 4-3: Περιθλασιόμετρο BRUKER D8 .....	47
Εικόνα 4-4: XRD διάγραμμα του χρησιμοποιηθέντος μετακαολίνη .....	47
Εικόνα 4-5 Σκόνη χαλαζία και χαλαζίας σε υγρή μορφή .....	47
Εικόνα 4-6 Pellets ΚΟΗ.....	48
Εικόνα 4-7 Υδρύαλος καλίου .....	48
Εικόνα 4-8 Διαγραμματικά τα δύο βασικά βήματα παρασκευής πυράντοχου γεωπολυμερούς υλικού και ελέγχου των ιδιοτήτων του.....	49
Εικόνα 4-9 Ξηραντήρας και δοχείο απιονισμένου νερού για την μέτρηση της υδατοαπορροφητικότητας. ....	51
Εικόνα 4-10 Μέτρηση αντοχής σε μονοαξονική θλιψη .....	52
Εικόνα 4-11 Τάση συναρτήσε παραμόρφωσης.....	53
Εικόνα 4-12 Έλεγχος σκληρότητας κατά Shore.....	54
Εικόνα 4-13 Διάγραμμα συσχέτισης σκληρότητας κατά Shore A και κατά Shore D.....	54
Εικόνα 4-14 Η έννοια της θερμικής αγωγιμότητας ( $T_1 > T_2$ ) και συντελεστές λ για κατηγορίες υλικών .....	55
Εικόνα 4-15 HFM 436 Lambda Heat Flow Meter .....	55
Εικόνα 4-16 Πρότυπη συσκευή ελέγχου πυροπροστασίας & διεξαγωγή πειράματος σε αυτή.....	57
Εικόνα 4-17 Φούρνος με τοποθετημένο το δοκίμιο για την πρότυπη δοκιμή ελέγχου παθητικής πυροπροστασίας.....	57
Εικόνα 4-18 Αγκύριο για την συνάφεια σκυροδέματος & γεωπολυμερούς .....	58
Εικόνα 4-19 Γεωπολυμερές με τα αγκύρια που θα χρησιμοποιηθεί σαν υλικό πυροπροστασίας ...	58
Εικόνα 4-20 Τελικό δοκίμιο προς δοκιμή από σκυρόδεμα και αγκυρωμένο σε αυτό γεωπολυμερές .....	59
Εικόνα 4-21 Τριγωνικό διάγραμμα φάσεων $Al_2O_3 \cdot K_2O \cdot SiO_2$ [23] .....	60
Εικόνα 4-22 Διαγραμματικά η διαδικασία για την επιλογή βέλτιστης σύνθεσης αλλά και βέλτιστων συνθηκών ωρίμανσης για την παρασκευή πυρίμαχου γεωπολυμερούς υλικού .....	62
Εικόνα 4-23 Διαγραμματικά η σύνθεση των υλικών και η διαδικασία και οι συνθήκες παρασκευής των δοκιμίων του γεωπολυμερούς υλικού.....	66
Εικόνα 4-24 XRD διάγραμμα του γεωπολυμερούς υλικού .....	67
Εικόνα 4-25 Διαγραμματικά οι μηχανικές ιδιότητες του γεωπολυμερούς υλικού.....	69
Εικόνα 4-26 Διαγραμματικά οι θερμικές και μηχανικές ιδιότητες του γεωπολυμερούς και πυράντοχων υλικών.....	72
Εικόνα 4-27 Φυσικές ιδιότητες γεωπολυμερούς & πυράντοχων υλικών .....	73
Εικόνα 4-28 Η εξέλιξη της θερμοκρασίας στο δοκίμιο κατά την διάρκεια της δοκιμής παθητικής πυροπροστασίας.....	75
Εικόνα 4-29 Δοκίμιο δοκιμής παθητικής πυροπροστασίας (σκυρόδεμα + γεωπολυμερές υλικό), πρίν την δοκιμή.....	76
Εικόνα 4-30 Δοκίμιο δοκιμής παθητικής πυροπροστασίας (σκυρόδεμα + γεωπολυμερές υλικό), μετά την δοκιμή .....	77
Εικόνα 4-31 Δοκίμιο δοκιμής παθητικής πυροπροστασίας (σκυρόδεμα + γεωπολυμερές υλικό), μετά την δοκιμή .....	77

Εικόνα 4-32 Δοκίμιο δοκιμής παθητικής πυροπροστασίας (σκυρόδεμα + γεωπολυμερές υλικό), μετά την δοκιμή .....	78
Εικόνα 4-33 Εσωτερικό γεωπολυμερούς δοκιμίου μετά την δοκιμή παθητικής πυροπροστασίας...	79
Εικόνα 4-34 XRD ανάλυση του γεωπολυμερούς υλικού μετά την δοκιμή παθητικής πυροπροστασίας.....	80
Εικόνα 4-35 Δοκίμιο σκυροδέματος μετά την δοκιμή παθητικής πυροπροστασίας .....	81
Εικόνα Π-1 Πυριτικό τετράεδρο (ορθοπυριτικό ανιόν) .....	88
Εικόνα Π-2 Δεσμοί μεταξύ πυριτικών τετραέδρων .....	88
Εικόνα Π-3 Μορφές διάταξης ορθοπυριτικών ιόντων .....	88
Εικόνα Π-4 Βασική δομική μονάδα των τετραεδρικών στρωμάτων ( $Si_2O_5^{2-}$ ).....	89
Εικόνα Π-5 Εξαμελής δακτύλιος πυριτικών τετραέδρων – Πυριτικό τετραεδρικό στρώμα .....	89
Εικόνα Π-6 Αργιλικό οκταεδρικό στρώμα .....	90
Εικόνα Π-7 Οκταεδρικό στρώμα .....	90
Εικόνα Π-8 Τριοκταεδρικό και διοκταεδρικό στρώμα.....	90
Εικόνα Π-9 Συστρωμάτωση τετραεδρικών και οκταεδρικών στρωμάτων .....	91
Εικόνα Π-10 Δομή 2:1 ή T-O-T αργιλοπυριτικού ορυκτού .....	92
Εικόνα Π-11 Δομή των κυριότερων αργιλικών ορυκτών. α) Καολινίτης, β) Ιλλίτης, γ) Μοντοριλλονίτης.....	92
Εικόνα Π-12 Περίθλαση κυμάτων .....	93
Εικόνα Π-13 Μήκη κύματος διαφόρων ακτινοβολιών .....	93
Εικόνα Π-14 Τα άτομα σε ένα κρύσταλλο διατεταγμένα σε ένα κανονικό τρισδιάστατο πλέγμα.. Η απόσταση μεταξύ των επιπέδων πλεγμάτων των ατόμων είναι συγκρίσιμο με το μήκος κύματος των ακτινών Χ. ....	94
Εικόνα Π-15 Συμβολή ακτινών Χ λόγω περίθλασης .....	94
Εικόνα Π-16 Δημιουργία φάσματος περίθλασης .....	95
Εικόνα Π-17 Διάγραμμα XRD .....	95
Εικόνα Π-18 Σχηματικά ο νόμος του Bragg .....	95
Εικόνα Π-19 Περιθλασιόμετρο.....	96
Εικόνα Π-20 Διαγραμματικά, XRD έλεγχος δείγματος.....	97
Εικόνα Π-21 XRD ταυτοποίηση φάσεων δείγματος.....	97



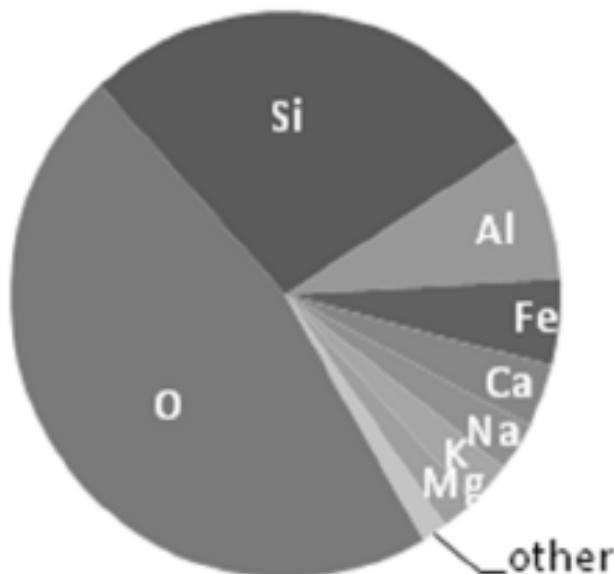
## Πίνακας πινάκων

Πίνακας 2-1 Συμπεριφορά σκυροδέματος ανάλογα με τις θερμοκρασίες .....	7
Πίνακας 2-2 Μορφές αποκόλλησης και μηχανισμοί που τις προκαλούν .....	9
Πίνακας 2-3 Αναμενόμενες θερμοκρασίες ως προς τον χρόνο μετά την εκδήλωση της πυρκαγιάς για την καμπύλη RWS .....	12
Πίνακας 3-1 Εκπομπές αερίων και σωματιδίων ανά τον παραγόμενο OPC [42] .....	41
Πίνακας 3-2 Πεδία εφαρμογών των γεωπολυμερών ανάλογα με τον λόγο Si/Al .....	42
Πίνακας 4-1 Χημική σύσταση των δειγμάτων του μετακαολίνη.....	46
Πίνακας 4-2: Χαρακτηριστικά water glass K .....	48
Πίνακας 4-3 Μετατροπή σκληρότητας durometer .....	54
Πίνακας 4-4 Οι αρχικές συνθέσεις παρασκευής του γεωπολυμερούς υλικού (%κ.β.).....	61
Πίνακας 4-5 Τελική σύνθεση παρασκευής γεωπολυμερούς κατάλληλου για πυροπροστασία.....	63
Πίνακας 4-6 Πίνακας παραμέτρων παρασκευής δοκιμών γεωπολυμερούς .....	63
Πίνακας 4-7 Αποτελέσματα δοκιμών/μετρήσεων για δοκίμια της σύνθεσης 1 και για τις διάφορες θερμοκρασίες και χρόνους ωρίμανσης .....	64
Πίνακας 4-8 Αποτελέσματα δοκιμών/μετρήσεων για δοκίμια της σύνθεσης 2 και για τις διάφορες θερμοκρασίες και χρόνους ωρίμανσης .....	65
Πίνακας 4-9 Πίνακας με τις φυσικές ιδιότητες του παρασκευασθέντος γεωπολυμερούς.....	68
Πίνακας 4-10 Μηχανικές ιδιότητες παρασκευασθέντος γεωπολυμερούς υλικού.....	68
Πίνακας 4-11 Πίνακας με τις ιδιότητες του γεωπολυμερούς και σύγκριση με τις αντίστοιχες προϊόντων πυροπροστασίας του εμπορίου .....	70
Πίνακας 4-12 Πίνακας για σύγκριση τιμών ιδιοτήτων άοπλου σκυροδέματος & γεωπολυμερούς ..	71

# 1. Εισαγωγή

Η τεχνολογία παραγωγής γεωπολυμερών συνιστά μια σημαντικά υποσχόμενη τεχνολογία για την αξιοποίηση των προϊόντων της στην βιομηχανία δομικών υλικών. Επί πλέον, η συγκεκριμένη τεχνολογία μπορεί να αξιοποιήσει παραπροϊόντα της βιομηχανίας, συνεισφέροντας στον τομέα της ανακύκλωσης, ενώ σε συνδυασμό με την μη απαίτηση υψηλών θερμοκρασιών, θα μπορούσε να μειώσει σημαντικά τις εκπομπές CO<sub>2</sub> στην ατμόσφαιρα, μειώνοντας τις περιβαλλοντικές επιπτώσεις της παραγωγής συμβατικών δομικών υλικών, αλλά και να οδηγήσει σε εξοικονόμηση φυσικών πόρων.

Γεωπολυμερές είναι ένα ανόργανο πολυμερές και πιο συγκεκριμένα, μια τρισδιάστατη αργιλοπυριτική πολυμερής δομή, που περιέχει ποικιλία άμορφων και ημικρυσταλλικών φάσεων. Ο όρος περιγράφει μία οικογένεια άμορφων υλικών που μπορεί να περιέχουν και ημικρυσταλλικές φάσεις, που διαθέτουν μια πολυμερή δομή πυριτίου-οξυγόνου-αργιλίου, της οποίας οι δομικές μονάδες κατασκευής της αποτελούνται από τετράεδρα τύπου TO<sub>4</sub>, όπου T είναι Si ή Al και είναι παρόμοια με εκείνη που συναντάται στους ζεόλιθους, αλλά χωρίς την κρυσταλλική δομή. Έτσι η διαδικασία παραγωγής γεωπολυμερών μπορεί να θεωρηθεί σαν διαδικασία ζεολιθοποίησης, στην οποία το τελευταίο βήμα της κρυσταλλοποίησης δεν πραγματοποιείται ή δεν ολοκληρώνεται. Σύμφωνα με τον Davidovits, που χρησιμοποίησε πρώτος τη λέξη γεωπολυμερές, το τμήμα 'γεω' αναφέρεται στη ελληνική λέξη γαία, καθώς το υλικό αποτελείται κυρίως από αργίλιο, πυρίτιο και οξυγόνο δηλαδή τα πιο κοινά συστατικά του φλοιού της γης (εικόνα 1-1).

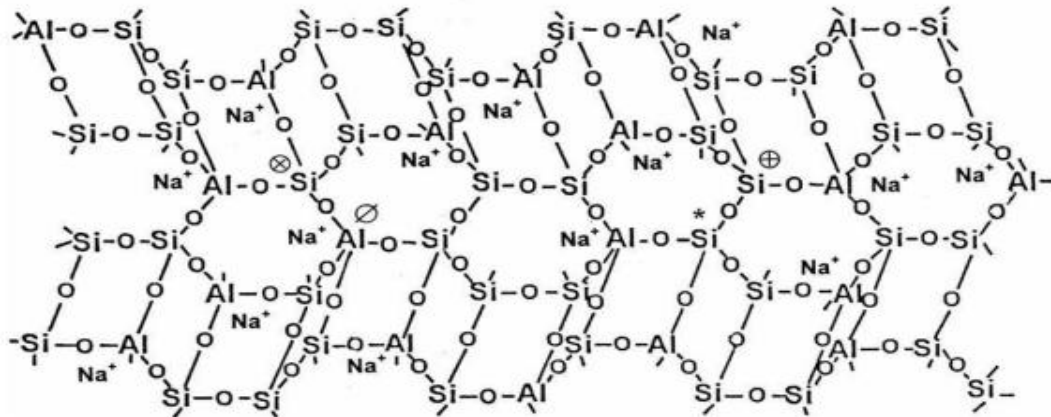


Εικόνα 1-1: Τα βασικά στοιχεία που αποτελούν τον φλοιό της γης

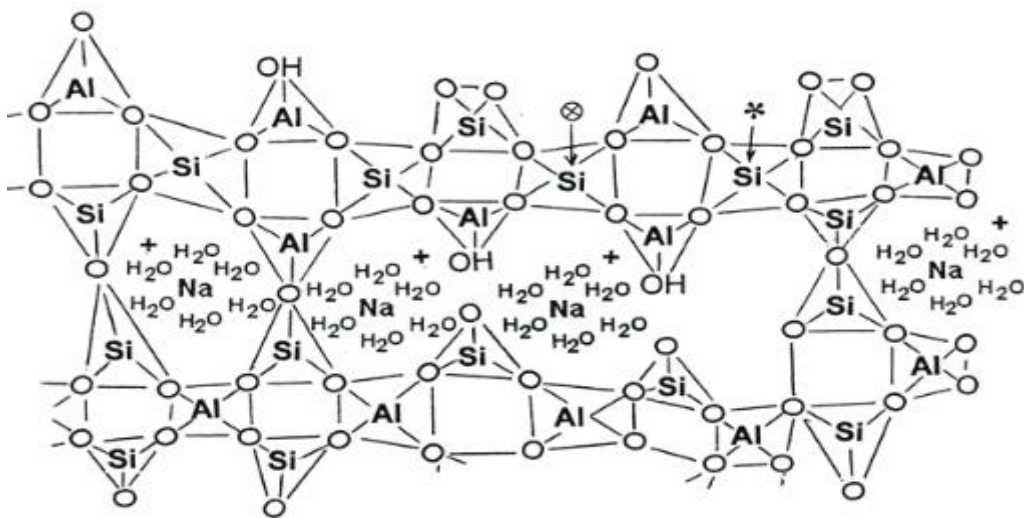
Στην τεχνολογία παραγωγής γεωπολυμερών, η πρώτη ύλη, που είναι πλούσια σε πυρίτιο (Si) και αλουμίνιο (Al) υπό μορφή οξειδίων, αναμειγμένη σε αρκετές περιπτώσεις με πρόσθετα υλικά, που ονομάζονται πληρωτικά (fillers), αντιδρά με ένα πυριτικό διάλυμα σε έντονα αλκαλικό περιβάλλον, με αποτέλεσμα την δημιουργία τρισδιάστατης πολυμερούς δομής αποτελούμενης από αλυσίδες της μορφής (Si-O-Si-Si)<sub>n</sub>, και δευτερευόντως της μορφής (Si-O-Al-Si)<sub>n</sub>.

Αυτή η πολυμερής δομή αναπτύσσεται τρισδιάστατα και συνενώνει με χημικό τρόπο τα αδιάλυτα στερεά υλικά του διαλύματος, οδηγώντας στο σχηματισμό gel και τελικά με ωρίμανση\* σε συμπαγές υλικό.

Ο Davidovits πρότεινε ένα πρότυπο της τρισδιάστατης αργιλοπυριτικής γεωπολυμερούς δομής (τύπου poly-sialate-siloxo, που δημιουργήθηκε με αλκαλική ενεργοποίηση μετακαολίνη), που ουσιαστικά αφορά ένα μονολιθικό πολυμερές, παρόμοιο με τα οργανικά πολυμερή (εικόνα 1-2). Στη συνέχεια ο Barbosa πρότεινε ένα τροποποιημένο πρότυπο υποστηρίζοντας ότι η δομή των γεωπολυμερών είναι παρόμοια με αυτή των αργιλοπυριτικών υαλωδών υλικών, μόνο που η δομή των τελευταίων δεν εμπεριέχει νερό και πρακτικά είναι χωρίς πόρους (εικόνα 1-3).



Εικόνα 1-2: Μοντέλο για την πολυμερική δομή γεωπολυμερούς (Davidovits)



Εικόνα 1-3 Μοντέλο για την πολυμερική δομή γεωπολυμερούς κατά Barbosa

Σε ότι αφορά το αλκαλικό περιβάλλον, το πιο κοινό αλκαλικό διάλυμα, που χρησιμοποιείται στο γεωπολυμερισμό, είναι ένας συνδυασμός υδροξειδίου του νατρίου (NaOH) ή/και υδροξειδίου του καλίου ( KOH ) και πυριτικού νατρίου ή πυριτικού καλίου. Ο μηχανισμός των αντιδράσεων δημιουργίας των γεωπολυμερών είναι ακόμη υπό διερεύνηση.

\* Ωρίμανση με την έννοια της θέρμανσης και άρα ξήρανσης-σκλήρυνσης, σε συγκεκριμένη θερμοκρασία για συγκεκριμένη διάρκεια – Curing στην αγγλόφωνη βιβλιογραφία

Αξιοσημείωτο είναι το γεγονός ότι ο χρόνος των αντιδράσεων του γεωπολυμερισμού είναι μικρός, ενώ οι απαιτούμενες συνθήκες, ατμοσφαιρική πίεση και θερμοκρασία χαμηλότερη των 100 °C.

Η παρασκευή γεωπολυμερών με αλκαλική ενεργοποίηση πρώτων υλών, που περιέχουν αργιλοπυριτικές ενώσεις, και η μελέτη των φυσικών και χημικών ιδιοτήτων τους, έχει γνωρίσει ώθηση κατά τα τελευταία δεκαπέντε χρόνια. Ο διαρκώς αυξανόμενος αριθμός των επιστημονικών δημοσιεύσεων, αλλά και των διεθνών συνεδρίων αφιερωμένων στο αντικείμενο, το αποδεικνύουν. Οι λόγοι είναι κυρίως τα τεχνολογικά, οικονομικά αλλά και περιβαλλοντικά οφέλη, που προκύπτουν λόγω των σημαντικών πλεονεκτημάτων τους, σε σύγκριση με τα συμβατικά υλικά αντίστοιχων ιδιοτήτων και χρήσεων. Τέτοια πλεονεκτήματα μπορούν να αναφερθούν:

- ✓ Η μεγάλη αντοχή τους σε μηχανικές καταπονήσεις, η καλή πυραντίσταση και πυραντοχή τους, η καλή αντίσταση στη διάβρωση, ακόμη και σε ακραίες συνθήκες πολύ τοξικών περιβαλλόντων, η καλή προσροφητική τους ικανότητα.
- ✓ Το χαμηλό κόστος παραγωγής, ειδικά στην περίπτωση χρήσης πρώτων υλών που αποτελούν παραπροϊόντα άλλων βιομηχανιών.
- ✓ Το μικρό περιβαλλοντικό αποτύπωμα της παραγωγής τους.

Θα πρέπει εντούτοις να αναφερθεί ότι προς το παρόν δεν υπάρχει ευρείας κλίμακας χρήση των γεωπολυμερών σε πρακτικές εφαρμογές.

Οι ιδιότητες των γεωπολυμερών εξαρτώνται από την βασική πρώτη ύλη (χημική, ορυκτολογική σύσταση), τα πληρωτικά υλικά, αν υπάρχουν, τη σύνθεση του αλκαλικού διαλύματος ενεργοποίησης, αλλά και από τις συνθήκες ωρίμανσης του τελικού προϊόντος.

Ως βασική πρώτη ύλη για την παραγωγή γεωπολυμερών, ο μετακαολίνης έχει ευρέως διερευνηθεί. Ωστόσο, για οικονομικούς λόγους αλλά και για βελτίωση των μηχανικών, κυρίως, ιδιοτήτων του τελικού προϊόντος, έχουν μελετηθεί και άλλα αργιλοπυριτικά υλικά, συμπεριλαμβανομένων παραπροϊόντων υλικών, όπως η ιπτάμενη τέφρα και η σκωρία υψικαμίνου.

Θέμα της παρούσης διπλωματικής εργασίας αποτελεί η παρασκευή γεωπολυμερούς υλικού με έμφαση στην πυραντοχή του σε περιβάλλοντα ακραία υψηλών θερμοκρασιών, όπως μπορούν να εμφανιστούν σε εκδήλωση πυρκαγιάς σε σήραγγες. Σαν βασική πρώτη ύλη για την παρασκευή του γεωπολυμερούς χρησιμοποιήθηκε μετακαολίνης μελετήθηκαν οι φυσικές και μηχανικές του ιδιότητες ως προς τον χρόνο και η συμπεριφορά του σε ακραίες συνθήκες θερμοκρασίας.

Για την πραγματοποίηση της εργασίας παρασκευάστηκαν δοκίμια με τη διαδικασία του γεωπολυμερισμού και πρώτη ύλη τον μετακαολίνη. Χρησιμοποιήθηκε επίσης διοξείδιο του πυριτίου (SiO<sub>2</sub>) ως πληρωτικό υλικό και διάλυμα KOH ως αλκαλικός ενεργοποιητής. Στη συνέχεια έγινε η ορυκτολογική εξέτασή τους με περιθλασιομετρία ακτίνων X (XRD) και ακολούθως πραγματοποιήθηκαν κατάλληλες μετρήσεις, για την αποτίμηση των φυσικών, μηχανικών και θερμικών τους ιδιοτήτων. Για την αξιολόγηση των πυράντοχων ιδιοτήτων του υλικού, κατάλληλο δοκίμιο του υπεβλήθη σε δοκιμή παθητικής πυροπροστασίας, με επιλογή του δυσκολότερου σεναρίου θερμικής επίθεσης, αυτού της καμπύλης RWS, που προσομοιώνει την δυσμενέστερη περίπτωση εκδήλωσης πυρκαγιάς σε σήραγγα.

## **2. Παθητική πυροπροστασία κατασκευών από σκυρόδεμα με έμφαση στις σήραγγες**

### **2.1. Γενικά**

Η θερμική επίθεση (πυρκαγιά) αποτελεί μία από τις σοβαρότερες αιτίες καταστροφής των κατασκευών. Η πυρκαγιά, εκτός του ότι εκθέτει σε άμεσο κίνδυνο ανθρώπινες ζωές, γενικά προκαλεί σοβαρές βλάβες, όχι μόνο στον εξοπλισμό των κατασκευών, αλλά και στον ίδιο τον φέροντα οργανισμό τους

Με τον όρο πυροπροστασία εννοούμε το σύνολο των μέτρων, που λαμβάνονται για την προστασία γενικά από πυρκαγιά και τις καταστροφικές της συνέπειες. Η πυροπροστασία διακρίνεται σε ενεργητική και παθητική.

Με τον όρο παθητική πυροπροστασία εννοείται το σύνολο των μέτρων, που έχουν ληφθεί κατά την κατασκευή ενός έργου και τα οποία εξασφαλίζουν την έγκαιρη και ασφαλή διαφυγή του κοινού σε περίπτωση εκδήλωσης συμβάντος πυρκαγιάς, την κατά το δυνατόν προστασία των δομικών στοιχείων του, αλλά και την αποφυγή της μετάδοσης στους περιβάλλοντες χώρους.

## 2.2. Πυρκαγιές σε σήραγγες

Στην περίπτωση μεγάλων έργων, όπως οι σήραγγες, η μελέτη της παθητικής πυροπροστασίας και η χρήση των πλέον κατάλληλων πυράντοχων υλικών, θεωρείται κρίσιμος παράγοντας για την κατασκευή του έργου.

Τα αποτελέσματα της πυρκαγιάς στις σήραγγες είναι σε σημαντικό βαθμό διαφορετικά από αυτά της εκδήλωσης φωτιάς σε κτίρια. Σε περίπτωση εκδήλωσης πυρκαγιάς σε σήραγγα, η διάρκεια της είναι γενικά μεγαλύτερη λόγω της δυσκολίας κατάσβεσής της (δυσκολία πρόσβασης, καύση οχημάτων, εκρήξεις δοχείων καυσίμων). Εξάλλου η μικρή απόσταση της οροφής της σήραγγας από τις εστίες της φωτιάς, έχει σαν αποτέλεσμα το θερμό σύννεφο καπνού μεταξύ φωτιάς και οροφής να έχει μικρό ύψος, με αποτέλεσμα να υπάρχει ροή κρύου αέρα σε αυτό και να αναπτύσσονται πολύ υψηλές θερμοκρασίες. Εκτιμάται ότι η θερμοκρασία στο οδόστρωμα της σήραγγας είναι 100 °C έως 150 °C χαμηλότερη από αυτήν που αναπτύσσεται στην εστία της φωτιάς, αλλά στην οροφή της σήραγγας ισχύει το αντίθετο, διότι αυτή παραλαμβάνει το σύνολο της θερμότητας από την πυρκαγιά. Οι υψηλές αυτές θερμοκρασίες αναπτύσσονται πολύ γρήγορα από την έναρξη της πυρκαγιάς, γεγονός που προκαλεί εκρηκτική αποκόλληση (explosive spalling) του σκυροδέματος της επένδυσης της οροφής της σήραγγας. Σαν αποτέλεσμα οι πυρκαγιές σε σήραγγες είναι δυνατόν να έχουν δραματικές συνέπειες από πλευράς απώλειας ανθρώπινων ζωών, δημιουργίας τεράστιων κυκλοφοριακών προβλημάτων, ρύπανσης του περιβάλλοντος και βέβαια κόστους αποκατάστασης

Περίπου 20 χρόνια πριν ξεκίνησαν πολύ σοβαρές μελέτες των συνεπειών της πυρκαγιάς σε σήραγγα, με ταυτόχρονη προσπάθεια ανακάλυψης νέων μεθόδων και υλικών για την ενίσχυση και προστασία της. Έναυσμα γι' αυτό αποτέλεσαν δύο γεγονότα:

- ✓ Η μεγάλη πυρκαγιά κατά τη διάρκεια κατασκευής του Great Belt Tunnel στη Δανία το 1994, που προκλήθηκε από διαρροή πετρελαίου σε μηχανήμα εκσκαφής, με αποτέλεσμα να δημιουργηθούν γρήγορα θερμοκρασίες μέχρι 800 °C και τα 2/3 της επικάλυψης από σκυρόδεμα να καταστραφούν, λόγω της εκρηκτικής αποφλοίωσης, ενώ και ο οπλισμός υπέστη μεγάλες ζημιές.
- ✓ Η πυρκαγιά που ξέσπασε στο Channel Tunnel που συνδέει την Αγγλία με την Γαλλία το 1996. Η πυρκαγιά μαινόταν για 9 ώρες και η θερμοκρασία έφθασε τους 1100 °C. Σχεδόν το σύνολο της επικάλυψης της σήραγγας από οπλισμένο σκυρόδεμα καταστράφηκε, λόγω του φαινομένου της εκρηκτικής αποφλοίωσης.

Και στις δύο περιπτώσεις η ζημιά επεκτάθηκε εκατοντάδες μέτρα από το σημείο εκδήλωσής της, επειδή η φωτιά μεταδιδόταν από όχημα σε όχημα. Οι απώλειες σε ανθρώπινες ζωές αλλά και οι κατασκευαστικές και οικονομικές ζημιές ήταν τεράστιες. Ακολούθησαν οι πυρκαγιές στη σήραγγα του Tauern της Αυστρίας το 1999 και του Gothard στην Ελβετία το 2001

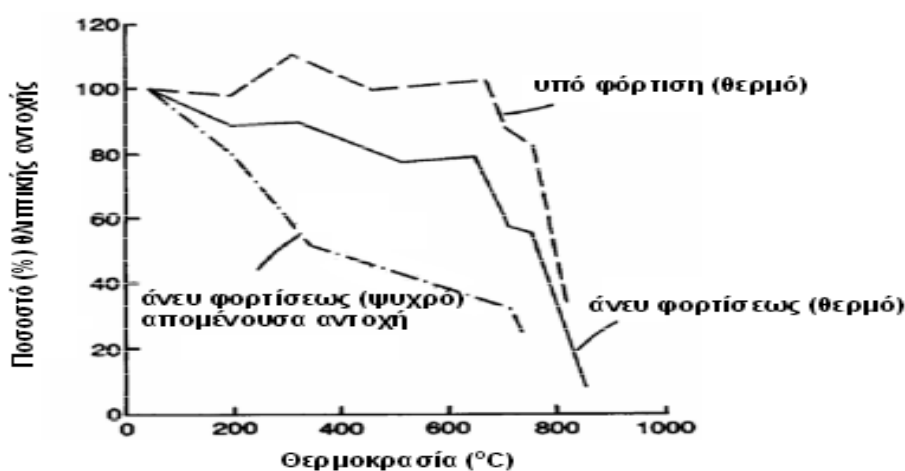


**Εικόνα 2-1 Channel Tunnel μετά την πυρκαγιά του 1996**

Αποτέλεσμα των παραπάνω ήταν η έκδοση της 2004/54/EK οδηγίας της ΕΕ, που καθορίζει τις ελάχιστες απαιτήσεις ασφαλείας στις ευρωπαϊκές οδικές σήραγγες και μεταξύ άλλων προβλέπει, επαρκή αντοχή των δομικών υλικών της σήραγγας σε θερμική επίθεση, υποχρεωτικά εξόδους κινδύνου, αλλά και συστήματα εξαερισμού για έλεγχο θερμοκρασίας και καπνού σε περίπτωση πυρκαγιάς.

## 2.3. Συμπεριφορά δομικών στοιχείων σηράγγων σε θερμική επίθεση

Κύρια δομικά στοιχεία των σηράγγων είναι το σκυρόδεμα και ο οπλισμός του. Η έκθεση του σκυροδέματος σε υψηλές θερμοκρασίες επηρεάζει τις φυσικοχημικές του ιδιότητες και προκαλεί υποβάθμιση των μηχανικών του αντοχών, οι οποίες δεν επανέρχονται στις αρχικές τους τιμές με την επάνοδο σε θερμοκρασία περιβάλλοντος. Σαν αποτέλεσμα επηρεάζεται η φέρουσα ικανότητά του και αυξάνονται οι παραμορφώσεις. Στην εικόνα 2-2 εμφανίζεται διαγραμματικά η μείωση της αντοχής σε θλίψη του σκυροδέματος, σε σχέση με την θερμοκρασία. Στον πίνακα 2-1 περιγράφεται η συμπεριφορά του σκυροδέματος ανάλογα με τις θερμοκρασίες κατά την εκδήλωση πυρκαγιάς.



Εικόνα 2-2 Διαγραμματικά η μείωση της θλιπτικής αντοχής σκυροδέματος, σε σχέση με την αύξηση της θερμοκρασίας[41].

Πίνακας 2-1 Συμπεριφορά σκυροδέματος ανάλογα με τις θερμοκρασίες

Θερμοκρασία	Φυσικές διεργασίες	Ιδιότητες του μπετόν
< 100 °C	Εξάτμιση ελεύθερου νερού και ποσοστού του χημικά συνδεδεμένου.	Μικρή αύξηση αντοχής σε θλίψη. Μείωση του μέτρου ελαστικότητας E
100 °C έως 400 °C	Εξάτμιση του χημικά συνδεδεμένου νερού. Χαλαρώσεις δομής και εξωθήσεις.	Μέγιστη αντοχή σε θλίψη. Μείωση του μέτρου ελαστικότητας E
400 °C έως 500 °C	Το υδροξείδιο του ασβεστίου διασπάται, ελευθερώνεται νερό και οι υδρατμοί διαρρηγνύουν το μπετόν, δημιουργώντας το φαινόμενο της αποφλοΐωσης	Μεγάλη πτώση μηχανικής αντοχής και μέτρου E
500 °C – 1000 °C	Τα υλικά χαλαζιακής σύστασης (άμμος, χαλίκι) αρχίζουν να κονιορτοποιούνται, καθώς ο όγκος αυξάνει ραγδαία μετά τους 600 °C..	Πολύ μικρή μηχανική αντοχή. Το μπετόν με συστατικά χαλαζιακής σύστασης καταστρέφεται
> 1000 οC		Τήξη σκυροδέματος



## 2.4. Αποφλοίωση (Spalling)

Στον πίνακα 2-1 φαίνεται ότι σε περίπτωση πυρκαγιάς σε κατασκευές από σκυρόδεμα, δημιουργείται το φαινόμενο της αποφλοίωσης μετά τους 300 °C. Αποφλοίωση είναι ένας γενικός όρος που περιλαμβάνει διάφορα φαινόμενα καταστροφής, τα οποία εμφανίζονται σε μια κατασκευή από σκυρόδεμα κατά την διάρκεια πυρκαγιάς (εικόνα 2-3). Αυτά τα φαινόμενα προκαλούνται από μηχανισμούς όπως οι παρακάτω:

- ✓ Αύξηση πίεσης στους πόρους του σκυροδέματος, λόγω της εξάτμισης του υπάρχοντος εγκλωβισμένου νερού, καθώς αυξάνεται η θερμοκρασία. (Λόγος όγκων νερού προς ατμό 1:1700).
- ✓ Θλιπτικές τάσεις εμφανίζονται στην θερμαινόμενη επιφάνεια, λόγω θερμοκρασιακής βάρμωσης κατά την εγκάρσια τομή.
- ✓ Εμφάνιση εσωτερικής ρωγμάτωσης, λόγω διαφοράς στην θερμική διαστολή μεταξύ τσιμέντου και αδρανών υλικών
- ✓ Εμφάνιση ρωγμάτωσης λόγω διαφοράς στην θερμική διαστολή/παραμόρφωση μεταξύ σκυροδέματος και οπλισμού
- ✓ Απώλεια αντοχής εξαιτίας χημικών αλλοιώσεων κατά την διάρκεια της θέρμανσης



Εικόνα 2-3 Εκδηλώσεις αποφλοίωσης λόγω θερμικής επίθεσης

Ειδικότερα ο όρος αποφλοίωση αναφέρεται στην απότομη ή όχι αποκοπή στρωμάτων ή κομματιών του σκυροδέματος από την επιφάνεια ενός δομικού στοιχείου, όταν αυτό εκτίθεται σε πολύ γρήγορα αυξανόμενες θερμοκρασίες, όπως συμβαίνει στις πυρκαγιές. Εμφανίζεται συνήθως στα πρώτα 20 – 30 min από την εκδήλωση της θερμικής επίθεσης. Η αποφλοίωση μπορεί να κατηγοριοποιηθεί ως εξής:

- ✓ Ασήμαντη. Μέχρι 12 mm βάθους.
- ✓ Προχωρημένη. Από 12 mm μέχρι 25 mm βάθους.
- ✓ Σοβαρή. Περισσότερο από 25 mm βάθος ή όταν αποκαλύπτεται ο οπλισμός.

Το φαινόμενο εμφανίζεται με τις παρακάτω μορφές:

- ✓ Επιφανειακή αποφλοίωση.
- ✓ Αποφλοίωση αδρανών
- ✓ Εκρηκτική αποφλοίωση.
- ✓ Γωνιακή αποφλοίωση.
- ✓ Μετά-την-ψύξη αποφλοίωση.

Οι μορφές της αποφλοίωσης και η σχέση τους με τους μηχανισμούς που τις προκαλούν φαίνονται στον πίνακα 2-2.

**Πίνακας 2-2 Μορφές αποκόλλησης και μηχανισμοί που τις προκαλούν**

	Αύξηση πίεσης στους πόρους του σκυροδέματος λόγω της εξάτμισης του υπάρχοντος εγκλωβισμένου νερού.	Θλιπτικές τάσεις λόγω θερμοκρασιακής βάρθρωσης	Εσωτερικές ρωγματώσεις λόγω διαφοράς στην θερμική διαστολή μεταξύ τσιμέντου και αδρανών υλικών	Ρωγματώσεις λόγω διαφοράς στην θερμική διαστολή/παραμόρφωση μεταξύ σκυροδέματος και οπλισμού	Απώλεια αντοχής εξαιτίας χημικών αλλοιώσεων
<b>Επιφανειακή Αποφλοίωση</b>			X		X
<b>Αποφλοίωση αδρανών</b>			X		X
<b>Γωνιακή Αποφλοίωση</b>				X	
<b>Εκρηκτική Αποφλοίωση</b>	X	X			
<b>Μετά-την-ψύξη Αποφλοίωση</b>			X		X

Οι τρεις πρώτες παρουσιάζονται στα πρώτα 20-30 min από την εκδήλωση της πυρκαγιάς και εξαρτώνται από τον ρυθμό αύξησης της θερμοκρασίας, ενώ η εκρηκτική, συνήθως εκδηλώνεται μεταξύ 30 – 60 min και εξαρτάται από την μέγιστη θερμοκρασία. Οι σοβαρότερες μορφές αποφλοίωσης είναι η επιφανειακή και εκρηκτική και εκδηλώνονται βίαια, ενώ η πιο συνηθισμένη είναι η εκρηκτική. Για την

πραγματοποίηση της εκρηκτικής αποφλοίωσης, αρχικά αναπτύσσονται στην επιφάνεια του υλικού μικρορωγμές και γρήγορα το σύνολο των τάσεων υπερβαίνει τις μηχανικές αντοχές του, με συνέπεια την βίαιη αστοχία της θερμαινόμενης επιφάνειας.

Οι βασικοί παράγοντες που επηρεάζουν το φαινόμενο της εκρηκτικής αποφλοίωσης είναι:

- ✓ Η αντοχή, η ηλικία και η θερμική αγωγιμότητα του σκυροδέματος.
- ✓ Ο ρυθμός αύξησης της θερμοκρασίας.
- ✓ Η ασύμμετρη θέρμανση
- ✓ Το είδος και το μέγεθος των αδρανών.
- ✓ Η περιεκτικότητα του σκυροδέματος σε υγρασία.
- ✓ Η παρουσία μικρορωγμών στο υλικό πριν την εκδήλωση της πυρκαγιάς.

## 2.5. Πρότυπες θερμοκρασιακές καμπύλες πυρκαγιάς

Η συμπεριφορά των υλικών σε πυρκαγιά είναι συνάρτηση κυρίως των θερμοκρασιών, που αναπτύσσονται. Για την εργαστηριακή προσομοίωση αυτής της συμπεριφοράς, έχουν αναπτυχθεί διάφορες χαρακτηριστικές καμπύλες χρόνου έκθεσης/θερμοκρασίας και εθνικοί και διεθνείς κανονισμοί έχουν θεσπίσει αντίστοιχες τέτοιες καμπύλες, με κυριότερες (εικόνα 2-4):

1. Καμπύλη ISO (ISO-384): Καμπύλη υπολογισμού θερμοκρασίας, με καύση υλικών που συναντώνται σε κατασκευές κτιρίων. Η θερμοκρασία μετά από 30 min φθάνει τους 822 °C και σε τρεις ώρες τους 1110 °C. Η θερμοκρασία  $T$  (°C) συναρτηθεί του χρόνου  $t$  (min) δίνεται από τον τύπο:  $T = 20 + 345 \cdot \log(8 \cdot t + 1)$ .

2. Καμπύλη υδρογονανθράκων (HC): Καμπύλη υπολογισμού θερμοκρασίας σε κανονικά αεριζόμενους χώρους, στους οποίους υπάρχουν καύσιμα. Η θερμοκρασία μετά από 20 min φθάνει τους 1068 °C και διατηρείται σχεδόν σταθερή για τις επόμενες τρεις ώρες πυρκαγιάς. Η θερμοκρασία  $T$  (°C) συναρτηθεί του χρόνου  $t$  (min) δίνεται από τον τύπο:

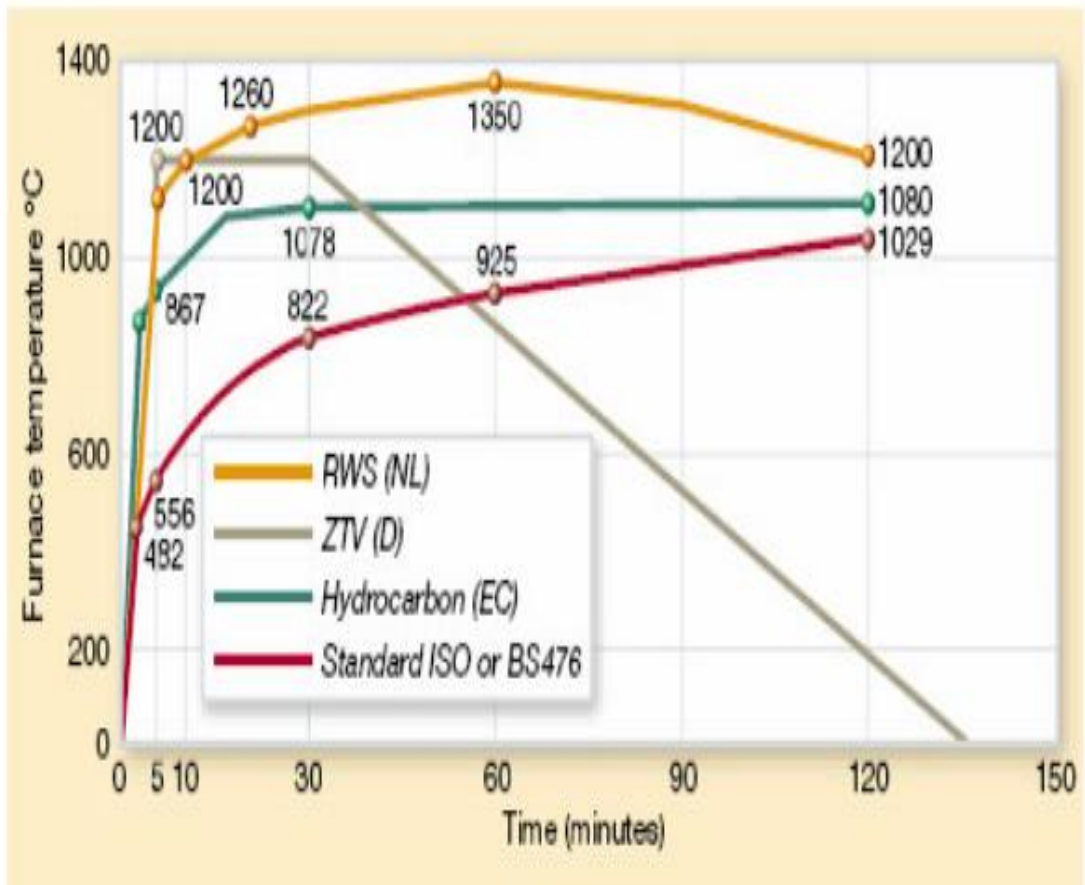
$$T = 20 + 1080 \cdot (1 - 0,325 \cdot e^{-0,167 \cdot t} - e^{-2,5 \cdot t})$$

3. Καμπύλη RABT: Καμπύλη προσομοίωσης θερμοκρασίας για σήραγγες, σύμφωνα με τα γερμανικά πρότυπα κατασκευών. Η μέγιστη θερμοκρασία φθάνει τους 1200 °C σε 5 min και εφαρμόζεται για χρόνο ανάλογο της συγκεκριμένης χρήσης.

4. Καμπύλη RWS: Καμπύλη σύμφωνα με τα Ολλανδικά πρότυπα, η οποία προσομοιώνει συνθήκες πυρκαγιάς που οφείλεται σε ανάφλεξη καυσίμου σε κλειστό χώρο. Η θερμοκρασία μετά από 60 min φθάνει τους 1350 °C (πίνακας 2-3). Προσομοιώνει καλύτερα την περίπτωση πυρκαγιάς σε σήραγγα. Η απότομη αύξηση της θερμοκρασίας στους 1100 °C μετά από 5 min και στη συνέχεια τους 1350 °C μετά από 60 min, μπορεί να οδηγήσει σε αποκόλληση του σκυροδέματος, αν δεν ληφθούν μέτρα προστασίας του, δηλαδή να επενδυθεί με κατάλληλο πυράντοχο υλικό.

Η καμπύλη βασίζεται στην παραδοχή ότι η πυρκαγιά προκαλείται από ανάφλεξη φορτηγού με καύσιμα 50 m<sup>3</sup> δηλαδή θερμικού φορτίου 300 MW και διαρκεί έως 120 min σε κλειστό χώρο, όπως σε μία οδική σήραγγα, όπου η δυνατότητα διαφυγής μέρους της θερμότητας στην περιβάλλουσα ατμόσφαιρα είναι μικρή. Τα κρίσιμα σημεία χρόνου-θερμοκρασίας φαίνονται στον πίνακα 2-3.

Προέκυψε από αποτελέσματα δοκιμών, που έλαβαν χώρα στην Ολλανδία από το υπουργείο μεταφορών το 1979 και η ορθότητά της πιστοποιήθηκε εκ νέου μετά από δοκιμές πλήρους κλίμακας στη σήραγγα Runehamar της Νορβηγίας. Το κριτήριο αποτυχίας των υλικών πυροπροστασίας, που υφίστανται την δοκιμή κατά την RWS καμπύλη, είναι ότι η θερμοκρασία της διεπιφάνειας μεταξύ σκυροδέματος και υλικού πυροπροστασίας δεν πρέπει να ξεπεράσει τους 380 °C ενώ η θερμοκρασία στον οπλισμό της επένδυσης δεν πρέπει να ξεπεράσει του 250 °C



Εικόνα 2-4 Καμπύλες χρόνου έκθεσης/θερμοκρασίας για διάφορα πρότυπα

Πίνακας 2-3 Αναμενόμενες θερμοκρασίες ως προς τον χρόνο μετά την εκδήλωση της πυρκαγιάς για την καμπύλη RWS

RWS, RijkswaterStaat	
Time (min)	Temperature (°C)
0	20
3	890
5	1140
10	1200
30	1300
60	1350
90	1300
120	1200
150	1200

## 2.6. Μέτρα παθητικής πυροπροστασίας

Τα μέτρα παθητικής προστασίας, όπως έχει ήδη αναφερθεί, σκοπό έχουν τον περιορισμό των συνεπειών της θερμικής επίθεσης. Τα μέτρα αυτά θα πρέπει να προσφέρουν, μεταξύ άλλων, αυξημένη προστασία στην επένδυση της σήραγγας από την καταστροφή της. Η παθητική πυροπροστασία της επένδυσης της σήραγγας μπορεί να επιτευχθεί με τους παρακάτω τρόπους - μεθόδους:

- ✓ Πυράντοχες πλάκες.
  - Δυνατότητα τοποθέτησης σε ήδη κατασκευασμένες σήραγγες, ευκολία αντικατάστασης, ομοιόμορφη προστασία της επένδυσης της σήραγγας.
  - Δύσκολη τοποθέτηση, απαραίτητη χρήση αναμονών στην επένδυση της σήραγγας για την τοποθέτηση.
  
- ✓ Εκτοξευόμενα κονιάματα
  - Εφαρμογή σε οποιαδήποτε διατομή, τοποθέτηση σε ήδη κατασκευασμένες σήραγγες, ικανοποιητική προστασία από την αύξηση της θερμοκρασίας της επένδυσης της σήραγγας.
  - Υψηλό κόστος εφαρμογής.
  
- ✓ Προσθήκη ινών πολυπροπυλενίου στο σκυρόδεμα.
  - Τοποθετούνται μέσα στο σκυρόδεμα κατά την διάρκεια της κατασκευής του, με αποτέλεσμα να αποτρέπεται ή περιορίζεται η εκρηκτική αποκόλληση του σκυροδέματος.
  - Σχετικά χαμηλού κόστους, χωρίς καθυστερήσεις στην εφαρμογή, προλαμβάνει την αποκόλληση του σκυροδέματος.
  - Μη δυνατότητα εφαρμογής σε υπάρχουσες σήραγγες, δεν προστατεύεται το σκυρόδεμα της επένδυσης από τις συνέπειες της πυρκαγιάς, απλά αποφεύγεται η αποκόλλησή του.
  
- ✓ Χρησιμοποίηση πυράντοχου σκυροδέματος
  - Σκυρόδεμα που παρασκευάζεται μετά από κατάλληλο σχεδιασμό της σύνθεσής του, ώστε να αποκτά πυράντοχες ιδιότητες.
  - Δεν απαιτεί διεύρυνση της διατομής της σήραγγας, δεν αυξάνει τον χρόνο της κατασκευής, διάρκεια ζωής της πυροπροστασίας ίση με αυτή του σκυροδέματος.
  - Μη δυνατότητα εφαρμογής σε υπάρχουσες σήραγγες, πιθανά υψηλό κόστος λόγω των απαιτούμενων κατάλληλων αδρανών για την επίτευξη των πυράντοχων ιδιοτήτων του σκυροδέματος.

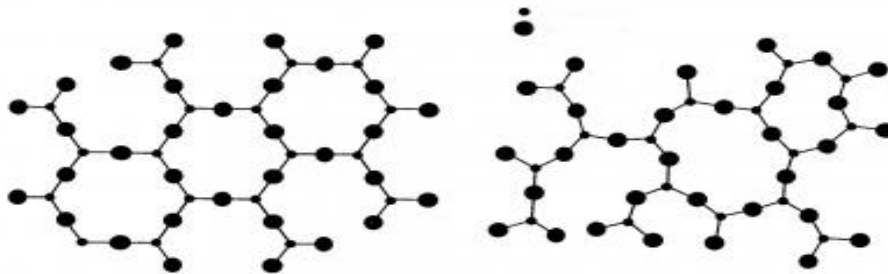
## 3. Θεωρητικό μέρος

### 3.1. Γεωπολυμερισμός

Η έκφραση Στερεά Κατάσταση\* αναφέρεται στα στερεά υλικά, τα οποία είναι κρυσταλλικά ή άμορφα.

Κρυσταλλικά είναι τα στερεά, που συγκροτούνται σαν μια κανονική περιοδική διάταξη δομικών μονάδων (άτομα, ιόντα, ρίζες) στο χώρο, σύμφωνα με κάποιο από τα επτά κρυσταλλογραφικά συστήματα

Άμορφα λέγονται τα υλικά, που δεν ανήκουν σε κανένα από τα επτά κρυσταλλογραφικά συστήματα. Δεν έχουν καθορισμένη δομή, και τα μόρια τους διατάσσονται κατά τυχαίο τρόπο. Στα άμορφα υλικά, αντίθετα με τα κρυσταλλικά, οι φυσικές ιδιότητες έχουν την ίδια τιμή προς όλες τις διευθύνσεις, γι' αυτό λέγονται υλικά ισότροπα.



Εικόνα 3-1: Αριστερά κρυσταλλικό SiO<sub>2</sub> (χαλαζίας) και δεξιά άμορφο SiO<sub>2</sub> (διάφορες μορφές γυαλιού).

Πολυμερή, ονομάζονται οι χημικές ενώσεις με μεγάλα μόρια, τα λεγόμενα μακρομόρια που είναι και το κύριο χαρακτηριστικό τους, τα οποία σχηματίζονται από τη σύνδεση πολλών μικρών μορίων, σε αντιδιαστολή με τις απλούστερες, που λέγονται "μονομερή", (ενώσεις με μικρά μόρια). Τα πολυμερή προκύπτουν από τη χημική αντίδραση των μονομερών, που ονομάζεται πολυμερισμός.

Τα πολυμερή διακρίνονται, σύμφωνα με την προέλευσή τους, σε "φυσικά πολυμερή" και "συνθετικά πολυμερή". Φυσικά πολυμερή είναι για παράδειγμα το DNA, το καουτσούκ, το άμυλο, η κυτταρίνη, οι πρωτεΐνες κ.λ.π., ενώ συνθετικά πολυμερή είναι τα πλαστικά, οι εκρηκτικές ύλες, οι λευκαντικές ουσίες, τα σαπούνια κ.λπ.

Στα πολυμερή, ο βαθμός κρυσταλλικότητας κυμαίνεται από 0% (άμορφο γυαλί) σε > 90% (ισχυρά κρυσταλλικό) και εξαρτάται κυρίως από:

- ✓ Την δομή
- ✓ Την θερμοκρασία
- ✓ Το μοριακό βάρος
- ✓ Τις συνθήκες δημιουργίας/επεξεργασίας

\* Σήμερα η στερεά κατάσταση αναφέρεται και σαν συμπυκνωμένη ύλη και περιλαμβάνει την ύλη στην οποία ένας αριθμός δομικών μονάδων της, της τάξης των 10<sup>23</sup> /cm<sup>3</sup> αλληλεπιδρούν και συγκροτούνται μεταξύ τους με κάποιον χημικό δεσμό.

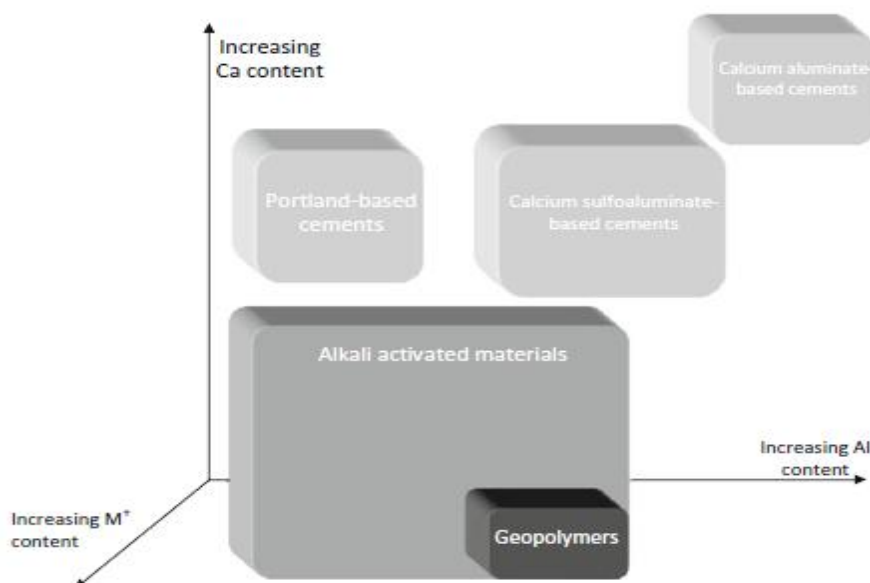
Τα πολυμερή διακρίνονται σε:

- ✓ Οργανικά, δηλαδή υλικά με βάση τον άνθρακα.
- ✓ Ανόργανα, που βασίζονται, κυρίως στο πυρίτιο και ονομάζονται γεωπολυμερή.

Τα γεωπολυμερή είναι σχετικά νέα υλικά, τα οποία, λόγω των εξαιρετικών μηχανικών και θερμικών ιδιοτήτων τους, μπορούν να αξιοποιηθούν σε ένα μεγάλο εύρος εφαρμογών και αποτελούν σήμερα έναν από τους σημαντικότερους και αρκετά υποσχόμενους τομείς της επιστήμης των υλικών. Πρώτες ύλες που χρησιμοποιούνται στη σύνθεση γεωπολυμερών με βάση το πυρίτιο, ήταν κατ' αρχήν πετρογενετικά ορυκτά γεωλογικής προέλευσης, όπως π.χ. ο καολίνης, εξ ου και το όνομα: γεωπολυμερή. Ο Joseph Davidovits επινόησε τον όρο το 1978, και δημιούργησε το μη κερδοσκοπικό Γαλλικό επιστημονικό ίδρυμα Institut Géopolymère ( Ινστιτούτο Γεωπολυμερών).

Τα γεωπολυμερή μπορούν να ταξινομηθούν σε δύο μεγάλες ομάδες. Τα καθαρά ανόργανα γεωπολυμερή και τα γεωπολυμερή που περιέχουν οργανικές ουσίες, και ουσιαστικά αποτελούν συνθετικά ανάλογα μακρομορίων, που απαντώνται στη φύση.

Τα γεωπολυμερή μπορούν να θεωρηθούν υποσύνολο των αλκαλικά ενεργοποιημένων υλικών (Alkali Activated Materials – AAMs). Τα AAMs (εικόνα 3-2) περιλαμβάνουν τα υλικά, τα οποία προκύπτουν από την αντίδραση διαλύματος αλκαλικού μετάλλου με σκόνη πυριτικού υλικού [13]. Το υλικό αυτό μπορεί να είναι πυριτικό ασβέστιο, όπως στην παρασκευή τσιμέντων με αλκαλική ενεργοποίηση ή υλικό πλούσιο σε αργιλοπυριτικές φάσεις, όπως η φυσική ποζολάνη, η μεταλλουργική σκουριά και η ιπτάμενη τέφρα. Το απαραίτητο αλκαλικό διάλυμα μπορεί να προέλθει με χρήση (θεωρητικά) κάθε διαλυτού υλικού, που θα παράξει κατιόντα αλκαλίου, θα αυξήσει το pH του μίγματος αντίδρασης και θα επιταχύνει την διαλυτότητα του βασικού πυριτικού υλικού. Ειδικά στα γεωπολυμερή, η δομή, που δημιουργείται μετά την αντίδραση, είναι σχεδόν αποκλειστικά αργιλοπυριτική ψευδοζεολιθικής μορφής και αυτό απαιτεί η αργιλοπυριτική πρώτη ύλη να είναι χαμηλής περιεκτικότητας σε Ca.



Εικόνα 3-2 Γενική ταξινόμηση αλκαλικά ενεργοποιημένων υλικών (AAMs) με σύγκριση με είδη τσιμέντων (M = Na ή/και K) [13].



Ένα γεωπολυμερές είναι ουσιαστικά μια ανόργανη χημική ένωση ή μίγμα ενώσεων, αποτελούμενη από επαναλαμβανόμενες μονάδες, του τύπου  $\text{Si-O-Al-O-}$ , η οποία δημιουργήθηκε μέσα από μια διαδικασία που ονομάζεται γεωπολυμερισμός. Αυτή η σύνθεση υλικών ( ονομάζεται και γεωσύνθεση ) παρουσιάστηκε για πρώτη φορά σε ένα συμπόσιο της IUPAC το 1976. Ωστόσο , πολύ συχνά , οι ερευνητές θεωρούν την δημοσίευση του 1991 από τον Davidovits, ως αρχικό σημείο χρήσης του όρου γεωπολυμερισμός.

Η μικροδομή των γεωπολυμερών εξαρτάται κυρίως από τη θερμοκρασία ωρίμανσης της παρασκευαζόμενης πάστας:

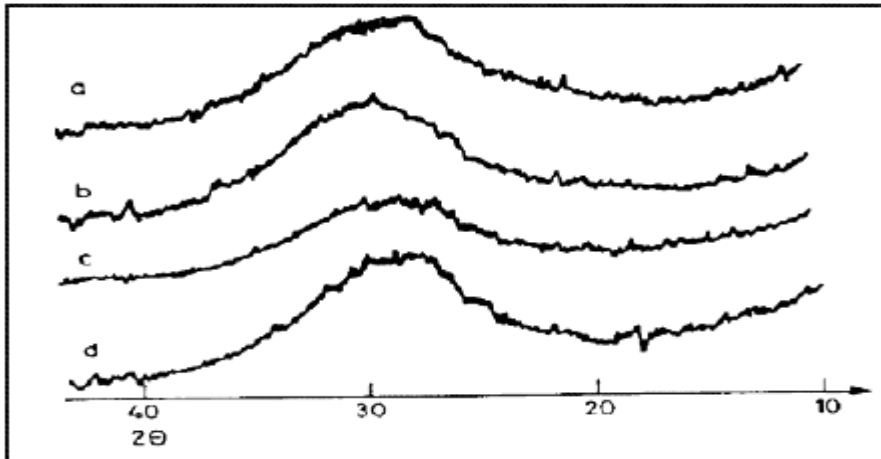
- ✓ Είναι άμορφη σε θερμοκρασία δωματίου
- ✓ Εξελίσσεται σε κρυσταλλική σε θερμοκρασίες άνω των 500 °C.

Συνήθως ακολουθούνται δύο διαδρομές παρασκευής γεωπολυμερών:

- ✓ Σε έντονα αλκαλικό περιβάλλον (παρουσία κυρίως  $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$  αλλά και  $\text{Li}^+$ ,  $\text{Ca}^{++}$ ,  $\text{Cs}^+$  κλπ.)
- ✓ Σε όξινο περιβάλλον παρουσία φωσφορικού οξέος ή χουμικών οξέων.

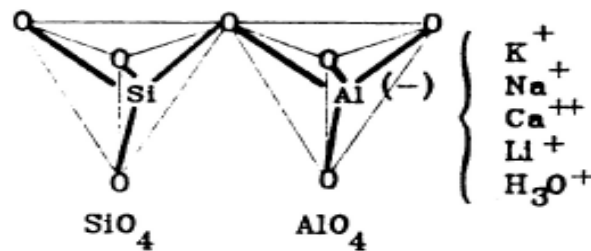
Η αλκαλική διαδρομή παρασκευής είναι η πιο σημαντική, όσον αφορά την έρευνα αλλά και την παρασκευή γεωπολυμερών προϊόντων με εμπορικό ενδιαφέρον.





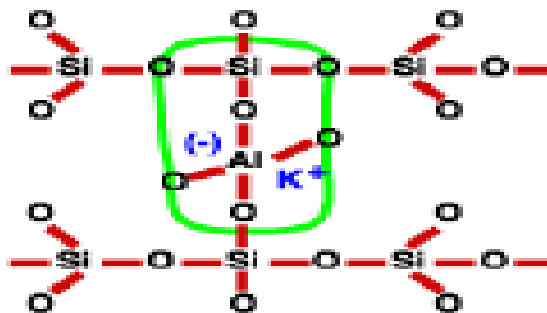
Εικόνα 3-4 Τυπικά X-Ray περιθλασιογράμματα γεωπολυμερών υλικών, που δείχνουν των άμορφο χαρακτήρα της ύλης τους.(Davidovits)

Οι πολυμερείς δομές των γεωπολυμερών – ονομάζονται poly(sialate)) – αποτελούνται από τετραεδρικές δομές πυριτίου  $\text{SiO}_4$  και αργιλίου  $\text{AlO}_4$ , οι οποίες συνδέονται μεταξύ τους εναλλάξ διαμοιραζόμενες άτομα O όπως φαίνεται στην εικόνα 3-5. Στο πλέγμα του αργιλοπυριτικού πολυμερούς που προκύπτει, το πλεονάζον αρνητικό φορτίο στις δομές που συμμετέχει το  $\text{Al}^{3+}$ , εξισορροπείται με την παρουσία κατάλληλου κατιόντος, συνήθως αλκαλικού ιόντος  $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$  (εικόνα 3-5).



Εικόνα 3-5 Τετραεδρική διαμόρφωση βασικής δομής γεωπολυμερούς (Davidovits)

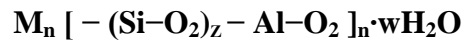
Ο όρος sialate είναι σύντμηση του όρου silicon-oxo-aluminate, που αναφέρεται στη βασική δομική μονάδα  $-\text{Si}-\text{O}-\text{Al}-\text{O}-$ , που προκύπτει από τις συνδεδεμένες τετραεδρικές δομές  $\text{SiO}_4$  και  $\text{AlO}_4$ , όπως αναφέρθηκε στην προηγούμενη παράγραφο, και περιγράφει την σύνδεση Si και Al μέσω των δεσμών με άτομα οξυγόνου (εικόνα 3-6).



Εικόνα 3-6 Δομή sialate  $-\text{Si}-\text{O}-\text{Al}-\text{O}-$

Για την περιγραφή των τρισδιάστατων αργιλοπυριτικών γεωπολυμερών δομών, έχει καθιερωθεί ο όρος poly(sialate) (πολυαργιλοπυριτικά), όρος που καλύπτει τα γεωπολυμερή που περιέχουν τουλάχιστον μία (Na,K,Li,Ca)(-Si-O-Al-O-), δηλαδή (Na,K,Li,Ca)-sialate, δομή

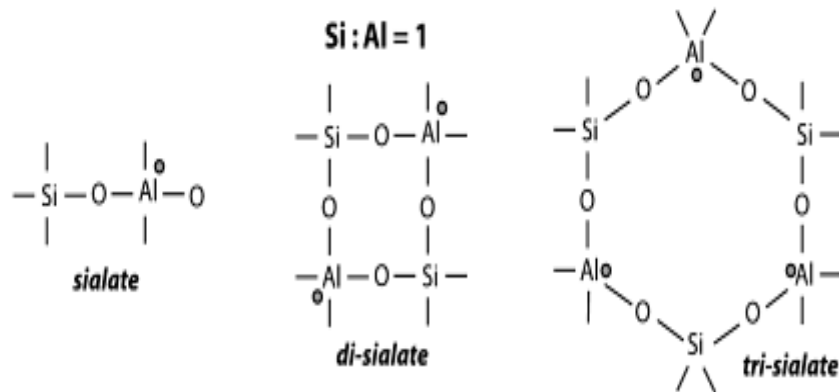
Τα poly(sialate), είναι πολυμερή τύπου αλυσίδας και δακτυλίου και ως δομή είναι, όπως αναφέρθηκε ήδη, άμορφη ή ημικρυσταλλική, ανάλογα με την θερμοκρασία του γεωπολυμερισμού και της οποίας ο εμπειρικός τύπος είναι (Davidovits):



όπου: M κατιόν, όπως καλίου, νατρίου ή ασβεστίου. Το σύμβολο - δείχνει την παρουσία δεσμού, n είναι ο βαθμός πολυμερισμού ή πολυσυμπύκνωσης, ενώ το z περιγράφει τον λόγο Si/Al λαμβάνοντας τιμές 1,2,3 ή και μεγαλύτερες και το w περιγράφει την περιεκτικότητα της σύνθεσης σε νερό.

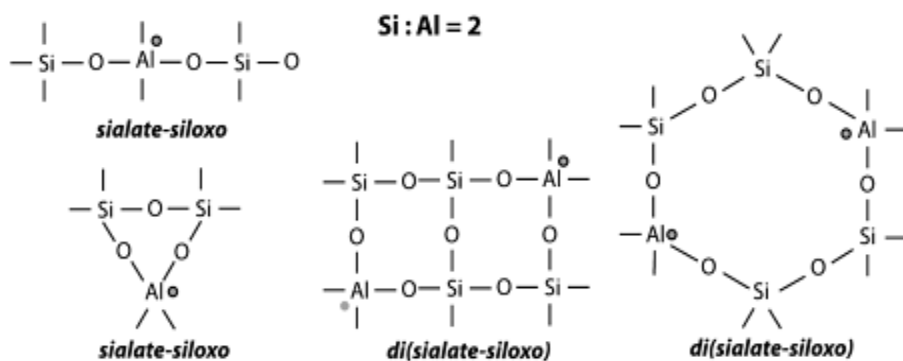
Υπάρχουν οι εξής τύποι ολιγομερών δομικών δομών poly(sialate), οι οποίοι περιγράφονται ως εξής (Davidovits).

**z = 1: Poly(sialate) (PS)**  $(-Si-O-Al-O-)_n$   
με βασική δομική μονάδα την μονομερή δομή -sialate-Si-O-Al-O-



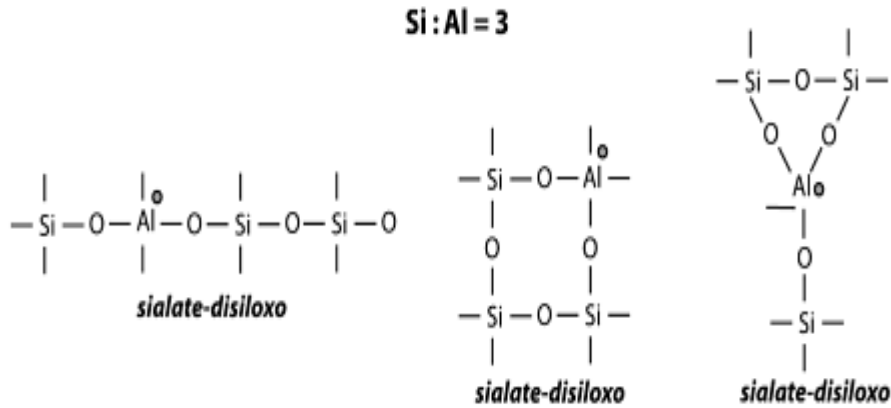
Εικόνα 3-7 Δομές PS

**z = 2: Poly(sialate-siloxo) (PSS)**  $(-Si-O-Al-O-Si-O-)_n$   
με βασική δομική μονάδα την μονομερή δομή -sialate-siloxo-Si-O-Al-O-Si-O-



Εικόνα 3-8 Δομές PSS

**z = 3:** Poly(sialate-disiloxo) (PSDS)  $(-\text{Si}-\text{O}-\text{Al}-\text{O}-\text{Si}-\text{O}-\text{Si}-\text{O}-)_n$   
 με βασική δομική μονάδα την μονομερή δομή -sialate-disiloxo  
 $-\text{Si}-\text{O}-\text{Al}-\text{O}-\text{Si}-\text{O}-\text{Si}-\text{O}-$



Εικόνα 3-9 Δομές PSDS

**z >> 3:** Poly(sialate-multisiloxo)

πολυμερική δομή που προκύπτει από την σύνδεση polysialate δομών (μορφής αλυσίδας ή φύλλου ή δικτύου) με μια γέφυρα sialate  
 $-\text{Si}-\text{O}-\text{Al}-\text{O}-$

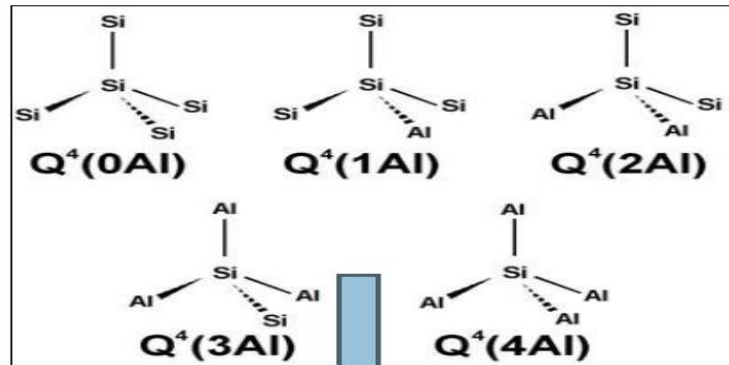


Εικόνα 3-10 Δομή poly(sialate-multisiloxo)

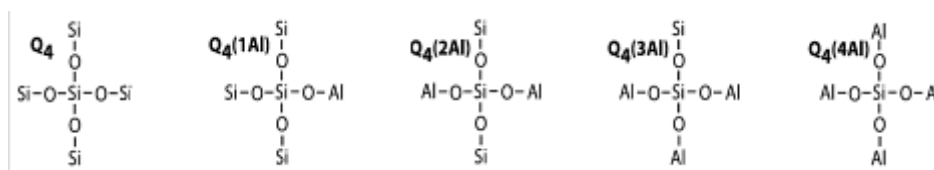
Το συγκεκριμένο σύστημα παρουσίασης των γεωπολυμερών δομών, υποδηλώνει ορισμένα χαρακτηριστικά του γεωπολυμερούς gel, τα οποία δεν ανταποκρίνονται στην πραγματικότητα διότι περιγράφει αφενός μια τρισδιάστατη δομή σε μια διάσταση και αφετέρου μόνο ακέραιες αναλογίες Si/Al.

Ένας παραστατικός και χρήσιμος συμβολισμός για την περιγραφή των αργιλοπυριτικών δομών στα γεωπολυμερή είναι ο  $Q^n(mAl)$ , που συμβολίζει την βασική δομική μονάδα στα αργιλοπυριτικά και στην οποία  $0 \leq m \leq n \leq 4$ , με n τον αριθμό συναρμογής των κεντρικών Si και m τον αριθμό των γειτονικών Al, που περιβάλλουν το Si και συνδέονται με αυτό με την γεφύρωση που δημιουργείται μέσω των δεσμών τους με το οξυγόνο. Η εικόνα 3-11 περιγράφει τις διάφορες δομές

$Q^4(mAl)$  τριών διαστάσεων και η εικόνα 3-12 τις αντίστοιχες βασικές δομικές μονάδες που αντιπροσωπεύουν.



Εικόνα 3-11 Δομές  $Q^4(mAl)$



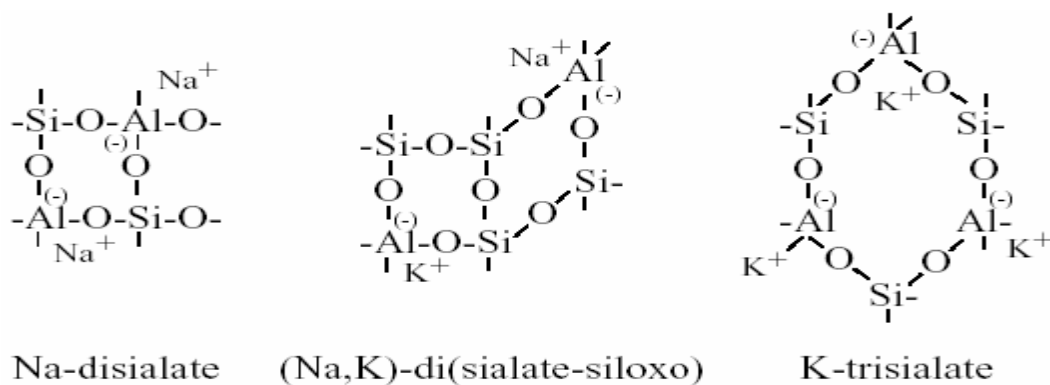
Εικόνα 3-12 Βασικές δομικές μονάδες για το  $Q^4(mAl)$

Όπως αναφέρθηκε και παραπάνω σε μια πολύ γενική προσέγγιση τρία στάδια εμπλέκονται στη διαδικασία δημιουργίας των γεωπολυμερών δομών:

- ✓ Διάλυση αργιλοπυριτικών πρώτων υλών στο αλκαλικό διάλυμα ενεργοποίησης. Μορφοποίηση ενδιάμεσων ενώσεων
- ✓ Προσανατολισμός/διευθέτηση ιόντων/ενδιάμεσων ενώσεων.
- ✓ Πολυσυμπύκνωση

Ο μηχανισμός ξεκινά από μονομερείς ή ολιγομερείς δομές και οδηγεί σε πολυμερείς με μηχανισμό ανάλογο αυτού που οδηγεί σε οργανικά πολυμερή. Οι δομές αυτές παρέχουν τα κατάλληλα μοναδιαία τρισδιάστατα μακρομόρια, που συμμετέχουν στη σύνθεση των γεωπολυμερών.

Η πολυσυμπύκνωση αφορά γενικά δακτυλιοειδείς δομές που αποτελούν τις πραγματικές δομικές μονάδες των poly(sialate) και των οποίων η δομική διάταξη εξαρτάται από τον τύπο του κατιόντος:  $Na^+$  και  $Ca^{2+}$  οδηγούν στο σχηματισμό ορθογώνιων δομών ενώ το  $K^+$  σε εξαγωνικούς δακτυλίους (Εικόνα 3-13).



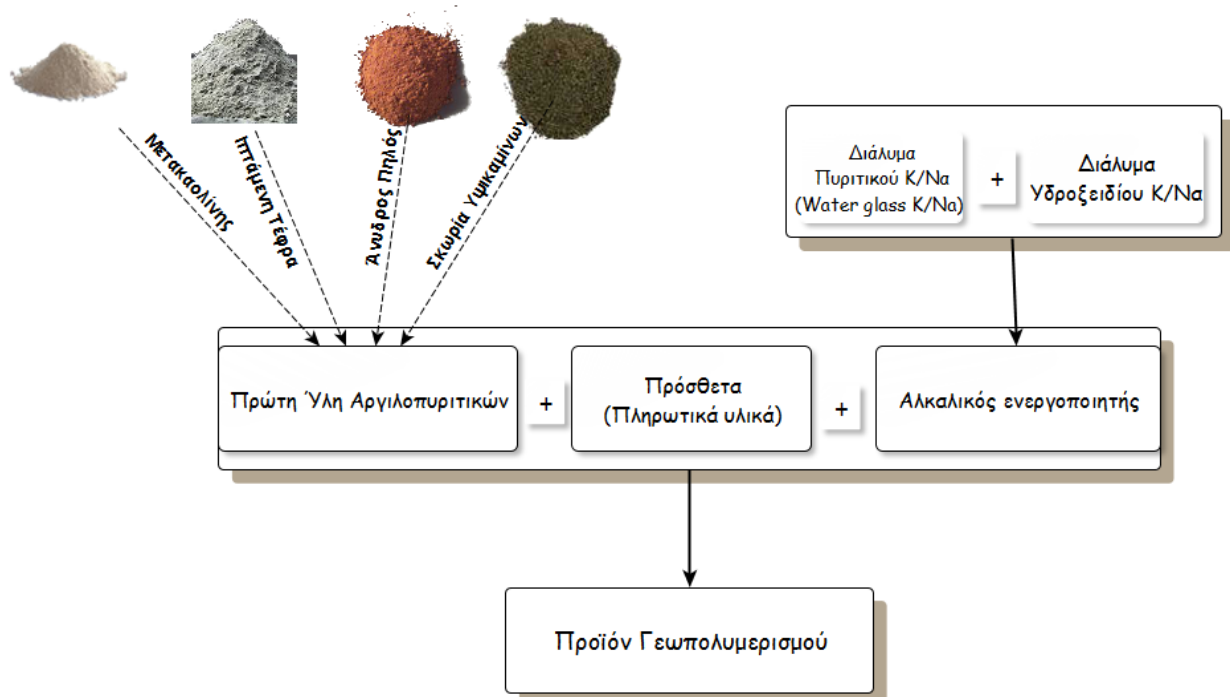
Εικόνα 3-13 Δείγματα πυριτικών δακτυλίων (Davidovits).

### 3.2.2. Χημεία

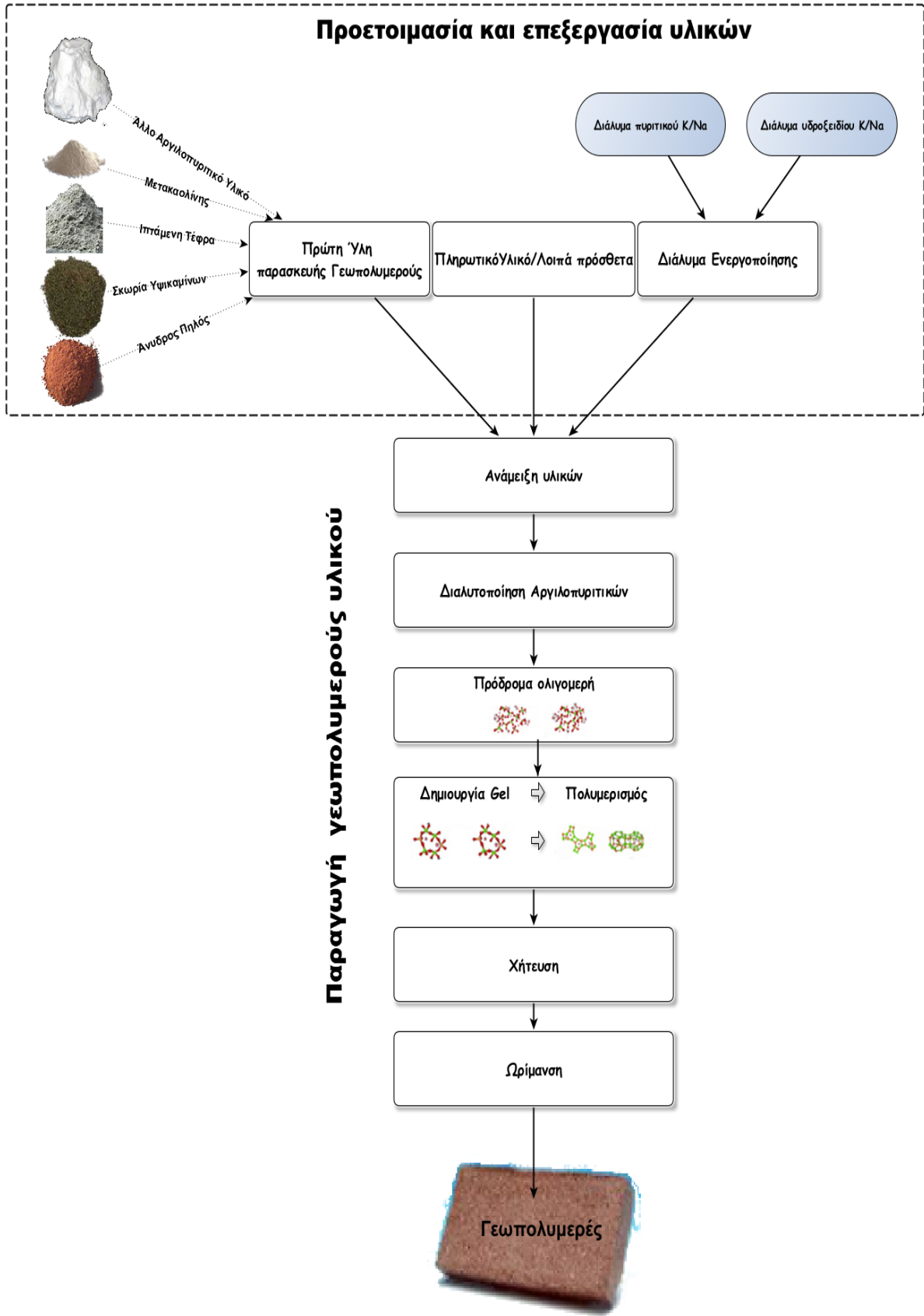
Ο γεωπολυμερισμός, όπως αναφέρθηκε ήδη, βασίζεται σε χημικές αντιδράσεις, που λαμβάνουν χώρα κατά τη διάλυση υλικών, τα οποία περιέχουν αργιλοπυριτικά οξείδια, σε κατάλληλο διάλυμα αλκαλικής ενεργοποίησης και δημιουργούν άμορφες έως ημικρυσταλλικές τρισδιάστατες πολυμερείς δομές, των οποίων η βασική δομική μονάδα είναι η silate ( $-\text{Si}-\text{O}-\text{Al}-\text{O}-$ ). Τα προϊόντα του γεωπολυμερισμού είναι σύνθετα υλικά, που αποτελούνται από αδιάλυτους στερεούς κόκκους Si και Al, που προκύπτουν από την μη πλήρη διάλυση των αργιλοπυριτικών υλικών και από άμορφη ζελατινώδη φάση αργιλοπυριτικής σύστασης, που λειτουργεί και σαν συνδετικό υλικό, το οποίο συγκρατεί τα αδιάλυτα σωματίδια. Οι αντιδράσεις του γεωπολυμερισμού είναι εξώθερμες και η όλη διαδικασία μπορεί να λάβει χώρα και σε θερμοκρασίες μικρότερες των 100 °C.

Για τον γεωπολυμερισμό χρησιμοποιούνται (Εικόνες 3-14 & 3-15):

- ✓ Ως πρώτες ύλες παροχής Si και Al, φυσικά αργιλοπυριτικά ορυκτά όπως ο καολίνη μετά από μετατροπή του σε μετακαολίνη, οι άστριοι και η άνυδρη άργιλος ή βιομηχανικά παραπροϊόντα, όπως η ιπτάμενη τέφρα και η σκωρία υψικαμίνων.
- ✓ Κατάλληλα πρόσθετα υλικά, τα οποία αναφέρονται σαν πληρωτικά υλικά.
- ✓ Διάλυμα αλκαλικής ενεργοποίησης, το οποίο προκύπτει από ανάμειξη:
  - Διαλύματος υδροξειδίου αλκαλίου, συνήθως Na ή K, το οποίο διευκολύνει την διαλυτοποίηση των πρώτων υλών και παρέχει τα θετικά ιόντα.
  - Διαλύματος πυριτικού αλκαλίου (water glass), συνήθως πυριτικού νατρίου ( $\text{Na}_2\text{SiO}_3$ ) ή πυριτικού καλίου ( $\text{K}_2\text{SiO}_3$ ), που ενεργεί σαν συνδετικό υλικό, αλκαλικός ενεργοποιητής και πλαστικοποιητής, μορφοποιώντας τα μονομερή από τα οποία προκύπτουν στη συνέχεια οι πολυμερικές αλυσίδες.



Εικόνα 3-14 Υλικά παρασκευής γεωπολυμερών



Εικόνα 3-15 Διαγραμματικά τα στάδια πραγματοποίησης γεωπολυμερισμού

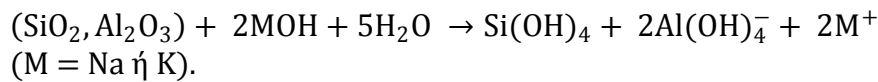


Ο πλήρης έλεγχος της διαδικασίας του γεωπολυμερισμού έχει αποδειχθεί δύσκολος, λόγω της πολύπλοκης χημικής σύνθεσης των υλικών που συμμετέχουν. Η διαδικασία πραγματοποιείται σε στάδια (εικόνα 3-15), τα οποία μπορούν να περιγραφούν ως εξής :

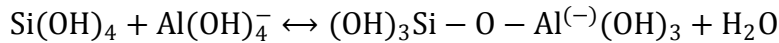
- i. Διαλυτοποίηση των στερεών πρώτων υλών (αργιλοπυριτικά υλικά) στο έντονα αλκαλικό περιβάλλον (διάλυμα ενεργοποίησης), που οδηγεί στην απελευθέρωση Si και Al, μέσω της δράσης ιόντων υδροξυλίου. Πιο συγκεκριμένα, η υψηλή συγκέντρωση  $\text{OH}^-$  στο σύστημα, οδηγεί στο σπάσιμο των δεσμών Si-O-Si, Si-O-Al και Al-O-Al, που εμφανίζονται στα αργιλοπυριτικά υλικά, και στο σχηματισμό ομάδων Si-OH και Al-OH. Πρέπει να σημειωθεί ότι η διαδικασία, η οποία ονομάζεται αλκαλική υδρόλυση, δεν έχει επιβεβαιωθεί πλήρως για την σύνθεση των γεωπολυμερών.
- ii. Στις δομές, που έχουν δημιουργηθεί, ακολουθεί αντίδραση συμπύκνωσης, κατά την οποία, παρακείμενα υδροξύλια γειτονικών δομών αντιδρούν και δημιουργούν δεσμό μεταξύ τους με γέφυρα άτομο οξυγόνου, με ταυτόχρονη απελευθέρωση μορίου νερού:  $\text{OH}^- + \text{OH}^- \rightarrow \text{O}^{2-} + \text{H}_2\text{O}$ . Τα μονομερή που μορφοποιούνται έτσι στο διάλυμα μπορούν να παρασταθούν ως εξής:  
-Si-O-Al-O- (poly[sialate]) ή  
-Si-O-Al-O-Si-O- (poly[sialate-siloxi]) κλπ.  
Ακολουθεί σχηματισμός μίγματος ολιγομερών ευκίνητων πρόδρομων πυριτικών, αργλικών και αργιλοπυριτικών χημικών ειδών. Μονομερή αντιδρούν σχηματίζοντας διμερή, τα οποία στη συνέχεια αντιδρούν με άλλα μονομερή σχηματίζοντας τριμερή, τετραμερή κ.ο.κ.
- iii. Με κατάλληλο προσανατολισμό αυτών των χημικών ειδών και μερική εσωτερική αναδιάρθρωση των δομών τύπου poly(sialate), τα ολιγομερή συμπυκνώνονται και σχηματίζουν μεγάλες δομές ενδιάμεσων ενώσεων ζελατινοειδούς υφής. Το υλικό, που δημιουργείται, είναι πλούσιο σε αλουμίνιο, καθώς οι δεσμοί Al-O είναι ασθενέστεροι των αντίστοιχων Si-O στην σκόνη του δραστικού αργιλοπυριτικού υλικού.
- iv. Καθώς η αντίδραση συνεχίζεται, περισσότερες δομές Si-O από το αρχικό αργιλοπυριτικό υλικό εισέρχονται στο διάλυμα, αυξάνοντας την συγκέντρωση σε Si. Πολυσυμπύκνωση μεταξύ των ενδιάμεσων ενώσεων, των διαλυτοποιημένων Si, Al και των διαλυτών πυριτικών ενώσεων των αλκαλικών διαλυμάτων ενεργοποίησης, οδηγεί στον σχηματισμό δομής, επίσης μορφής ζελατίνης (gel).
- v. Δέσμευση των αδιάλυτων στερεών κόκκων σε αυτή τη δομή.
- vi. Αναδιάρθρωση και συμπολυμερισμός των αργλικών και πυριτικών ενώσεων στο έντονα αλκαλικό περιβάλλον και σχηματισμός της τελικής τρισδιάστατης αργιλοπυριτικής δομής.
- vii. Στερεοποίηση/σκλήρυνση του τελικού αργιλο-πυριτικού gel, για την δημιουργία του γεωπολυμερούς

Ο πιθανός μηχανισμός των αντιδράσεων, που πραγματοποιούνται κατά την εξέλιξη αυτών των σταδίων, μπορεί να εκφραστεί όπως φαίνεται παρακάτω:

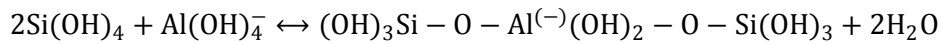
i. Διαλυτοποίηση



ii. Σχηματισμός πρόδρομων ενώσεων

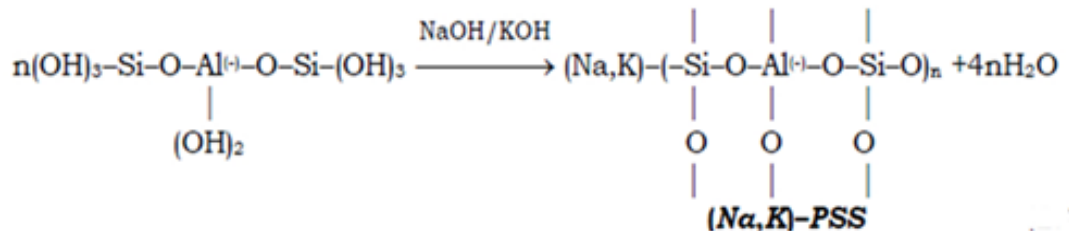
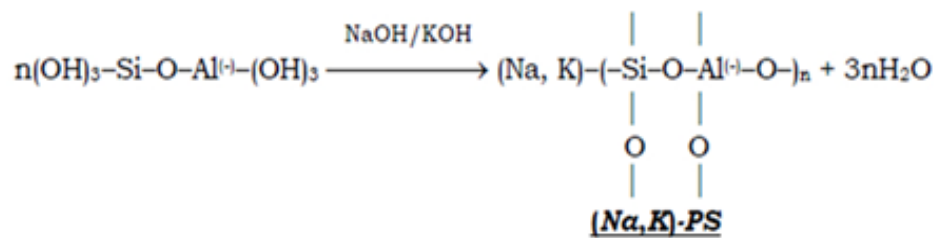
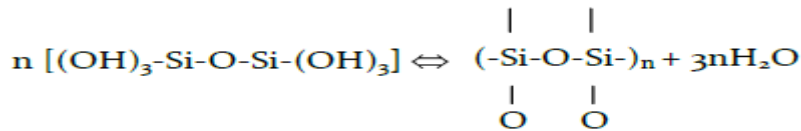


**Δομή orthosialate**

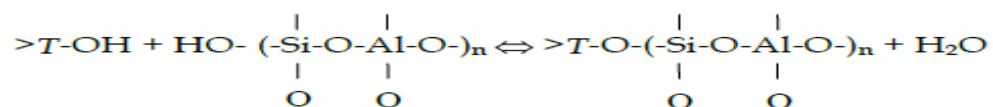


**Δομή ortho(sialate-siloxo)**

iii. Πολυσυμπύκνωση πρόδρομων ολιγομερών ενώσεων και σχηματισμός των πολυμερών δομών



iv. Δέσμευση των αδιάλυτων στερεών σωματιδίων – στερεοποίηση/σκλήρυνση συστήματος

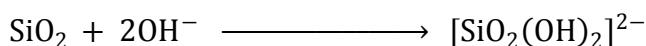
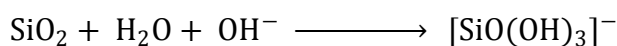
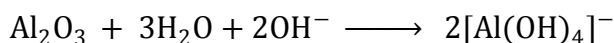


όπου T = Si ή Al.

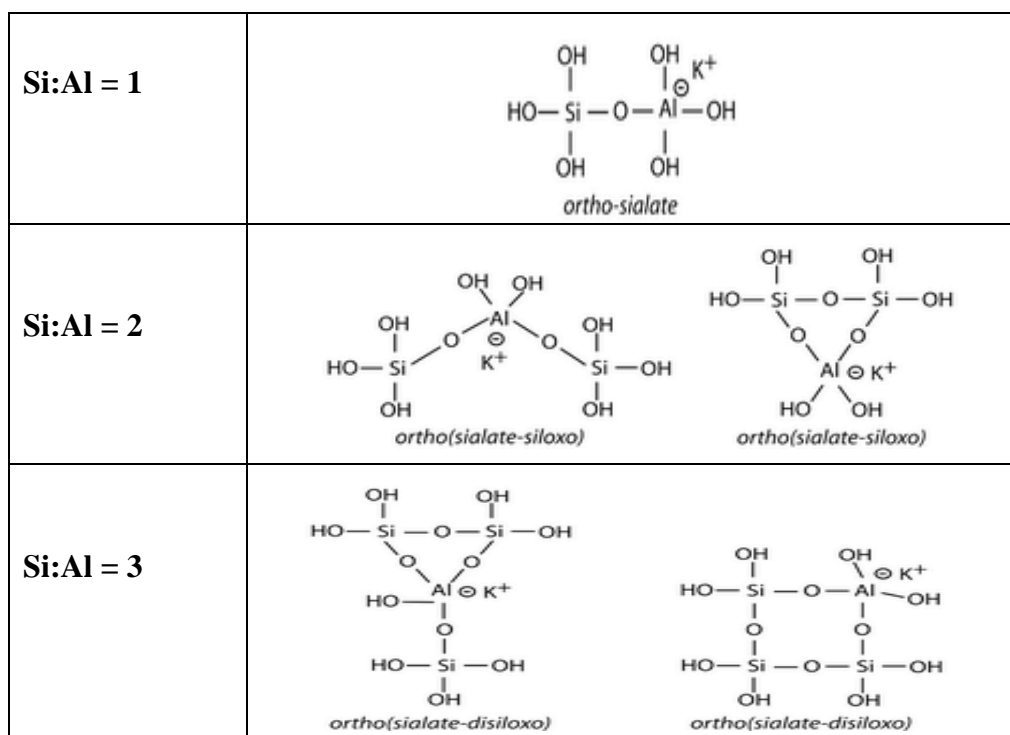
Η ομάδα >T-OH αντιστοιχεί στην >Si-OH (silanol) και >Al-OH (aluminol) που αντιστοιχούν σε αδιάλυτους κόκκους και αντιδρούν χημικά με τις πολυμερείς αλυσίδες μέσω δεσμών του τύπου >Si-O-Si και >Al-O-Si, έτσι ώστε οι συγκεκριμένοι κόκκοι δεσμεύονται ισχυρά στο πολυμερές πλέγμα δημιουργώντας την τελική πολυμερική δομή.

Οι αντιδράσεις διαλυτοποίησης, υδρόλυσης και πολυμερισμού, σε αλκαλικό περιβάλλον, με πρώτη ύλη των μετακαολίνη (μια από τις πιο πολυχρησιμοποιημένες για την σύνθεση γεωπολυμερών και για διάφορους λόγους Si/Al), έχουν μελετηθεί επαρκώς, λόγω του ότι η ορυκτολογική/χημική σύνθεσή του είναι απλή και κυρίως σχεδόν σταθερή, συγκρινόμενη με αυτήν των άλλων υλικών που μπορεί να χρησιμοποιηθούν σαν πρώτη ύλη (π.χ. της ιπτάμενης τέφρας).

Η διαλυτοποίηση και οι αντιδράσεις υδρόλυσης σε αλκαλικό περιβάλλον με πρώτη ύλη τον μετακαολινίτη μπορούν να περιγραφούν ως εξής (De Silva 2007):



Σε ισχυρά αλκαλικό περιβάλλον η παρουσία  $[\text{SiO}_2(\text{OH})_2]^{2-}$  επικρατεί της παρουσίας  $[\text{SiO}(\text{OH})_3]^-$ . Η συμπύκνωση μπορεί να πραγματοποιηθεί μεταξύ αργλικών και πυριτικών δομών ή μεταξύ των ίδιων των πυριτικών δομών, κάτι που εξαρτάται από την συγκέντρωση του Si στο διάλυμα. Με μείγματα που έχουν χαμηλό λόγο Si/Al (περίπου 1), συμπύκνωση εμφανίζεται κατά κύριο λόγο μεταξύ αργλικών και πυριτικών ειδών, οδηγώντας στην δημιουργία πρόδρομων μορίων ortho-sialate (Εικόνα 13-16), δίνοντας τελικά poly(sialate) πολυμερικές δομές. Αν όμως ο λόγος Si/Al αυξάνει (>1), τα δημιουργούμενα πυριτικά είδη, λόγω υδρόλυσης του  $\text{SiO}_2$ , τείνουν να συμπυκνώνονται μεταξύ τους για να δομήσουν πυριτικά ολιγομερή. Στη συνέχεια αυτά τα ολιγομερή συμπυκνώνονται με  $[\text{Al}(\text{OH})_4]^-$ , δημιουργώντας πρόδρομα μόρια τύπου ortho(sialate-siloxo) ή ortho(sialate-disiloxo) και δίνοντας τελικά άκαμπτα 3D δίκτυα πολυμερικών δομών τύπου poly(sialate-siloxo) και poly(sialate-disiloxo).



Εικόνα 3-16 Πέντε είδη διαλυτών δομών τύπου ortho-sialate δημιουργούνται σε διάλυμα KOH και ανάλογα με τον λόγο Si/Al

Τα γεωπολυμερή με δομή poly(sialate-siloxo) και poly(sialate-disiloxo) γενικά είναι περισσότερο σταθερά, άκαμπτα και ανθεκτικά.

Εξάλλου, κατά την διαλυτοποίηση των πρώτων υλών στο αλκαλικό διάλυμα, έρευνες έδειξαν ότι οι περιεκτικότητες του διαλύματος που προκύπτει σε αργιλοπυριτικές ενώσεις, αλλά και σε αλκάλιο, παίζουν καθοριστικό ρόλο στην ομαλή πραγματοποίηση της διαδικασίας του γεωπολυμερισμού, αλλά επίσης τόσο στην τελική αντοχή του γεωπολυμερούς όσο και την μικροδομή του. Οι βέλτιστες περιεκτικότητες προκύπτουν από έρευνες, μέσω δοκιμών, για την επίτευξη παραγωγής του προϊόντος, που θα ικανοποιεί, κατά το δυνατόν, τις απαιτήσεις για τις επιθυμητές ιδιότητές του, αλλά και για την βέλτιστα εφικτή διαδικασία παραγωγής του.

Έρευνες έδειξαν ότι ο λόγος Si/Al καθώς και ο λόγος M/Al (M: αλκάλιο) καθορίζει την μικροδομή, αλλά και την τελική μηχανική αντοχή του γεωπολυμερούς. Έτσι για γεωπολυμερές με πρώτη ύλη μετακαολίνη, μελέτες έδειξαν ότι η μεγαλύτερη αντοχή του τελικού προϊόντος επετεύχθη από μίγματα με λόγους Si/Al μεταξύ 3,0 – 3,8 και λόγο Na/Al περίπου 1. Για τιμές στον λόγο Si/Al εκτός αυτού του εύρους βρέθηκε ότι η αντοχή του υλικού είναι γενικά χαμηλή.

Εξάλλου, χαμηλή συγκέντρωση διαλυτοποιημένου πυριτίου αποδείχθηκε ότι μειώνει το πορώδες του προϊόντος, επειδή οδηγεί σε σχηματισμό πυκνού gel, δημιουργεί όμως παράπλευρη συνέπεια, καθώς παρατηρήθηκε ότι είναι απαραίτητη η υψηλή περιεκτικότητα του διαλύματος σε πυριτικές ενώσεις για τον σχηματισμό των πρόδρομων ενώσεων, που με την πολυσυμπύκνωση τους οδηγούν στη σύνθεση του γεωπολυμερούς.

Ο βαθμός αντικατάστασης του Al στις βασικές δομές των poly(sialates) εξαρτάται από την σύσταση των πρώτων υλών αλλά και τη μέθοδο της γεωσύνθεσης, ενώ ο βαθμός κρυσταλλικότητας εξαρτάται από τις συνθήκες ωρίμανσης. Ωρίμανση σε σχετικά χαμηλές θερμοκρασίες (μέχρι 100 °C) δίνει άμορφες δομές των βασικών τύπων PS, PSS και PSDS, ενώ υπό συνθήκες υψηλότερων θερμοκρασιών (> 250 °C) και πιέσεων, εμφανίζονται εντός της άμορφης δομής καλά κρυσταλλωμένες δομές τύπου ζεόλιθου.

Ο χρόνος στερεοποίησης του τελικού gel αυξάνεται με αύξηση του λόγου SiO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> στο αρχικό μίγμα, αλλά όπως αναφέρθηκε ήδη, μείωση του λόγου οδηγεί σε προϊόν χαμηλής αντοχής.

Συνοψίζοντας, φαίνεται ότι κάθε μεταβολή των συγκεντρώσεων των διαλυτοποιημένων ιόντων Si και Al, παίζει καθοριστικό ρόλο στη δομή και τις τελικές ιδιότητες του παραγόμενου γεωπολυμερούς, αλλά και τον χρόνο στερεοποίησης του.

### **3.2.3. Πρώτες ύλες για την σύνθεση γεωπολυμερών**

#### **3.2.3.1. Αργιλοπυριτικές πρώτες ύλες**

Πρόκειται για υλικά αργιλοπυριτικής σύστασης, που είναι θερμικά επεξεργασμένες άργιλοι με κύριο αντιπρόσωπο τον μετακαολίνη ή παραπροϊόντα βιομηχανικά, όπως η ιπτάμενη τέφρα, η σκωρία των υψικαμίνων κ.α.

Πλήθος ερευνητών τα τελευταία 15-20 χρόνια έχουν ασχοληθεί με την χρήση των συγκεκριμένων υλικών, ως πρώτη ύλη για την σύνθεση γεωπολυμερών. Ζητούμενο η διερεύνηση της καταλληλότητας τους ως πρώτη ύλη και η μελέτη της επίδρασης διάφορων παραγόντων στην σύνθεση, αλλά και στις φυσικοχημικές, θερμικές και μηχανικές ιδιότητες του τελικού προϊόντος.

Μεταλλευτικά παραπροϊόντα που έχουν μελετηθεί επαρκώς είναι, η ιπτάμενη τέφρα, η κοκκοποιημένη σκωρία υψικαμίνου, η σκωρία των ηλεκτροκαμίνων και η σκωρία χαλυβουργίας.

Πρέπει να τονισθεί ότι μόνο οι άμορφες δομές των αργιλοπυριτικών πρώτων υλών είναι αποδοτικά υλικά για τη διαδικασία του γεωπολυμερισμού. Δεν απαιτείται ιδιαίτερη προετοιμασία των αργιλοπυριτικών πρώτων υλών για την παρασκευή γεωπολυμερούς. Συνήθως απλώς λειοτριβούνται πριν αναμειχθούν με το αλκαλικό διάλυμα ενεργοποίησης.

Ο μετακαολίνης και η ιπτάμενη τέφρα είναι, ίσως, οι πλέον ερευνηθείσες και χρησιμοποιούμενες πρώτες ύλες για την παρασκευή γεωπολυμερών προϊόντων.

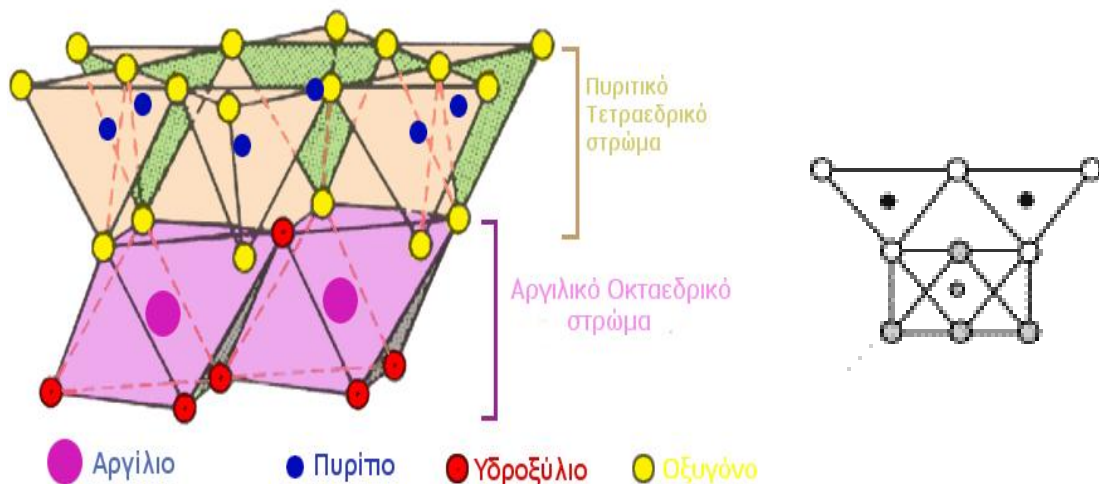
### 3.2.3.1.1. Καολίνης-Μετακαολίνης

Ο πατέρας του όρου γεωπολυμερισμός Davodonits, χρησιμοποίησε καολίνη και μετακαολίνη, όταν για πρώτη φορά τη δεκατετία του '80 συνέθεσε γεωπολυμερή. Από τότε η χρήση των συγκεκριμένων υλικών, σαν πρώτη ύλη παραγωγής προϊόντων γεωπολυμερισμού, έχει μελετηθεί επαρκώς και κάποια από αυτά έχουν βρει βιομηχανικές εφαρμογές.

Ο καολίνης είναι πέτρωμα λευκού χρώματος, με ε.β. 2.2-2.6 gr/cm<sup>3</sup>, του οποίου κύριο συστατικό είναι το ορυκτό καολινίτης.

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 χαλαζιάς, μαρμαρυγίας, άστριοι, ιλλίτης και μοντμοριλλονίτης.

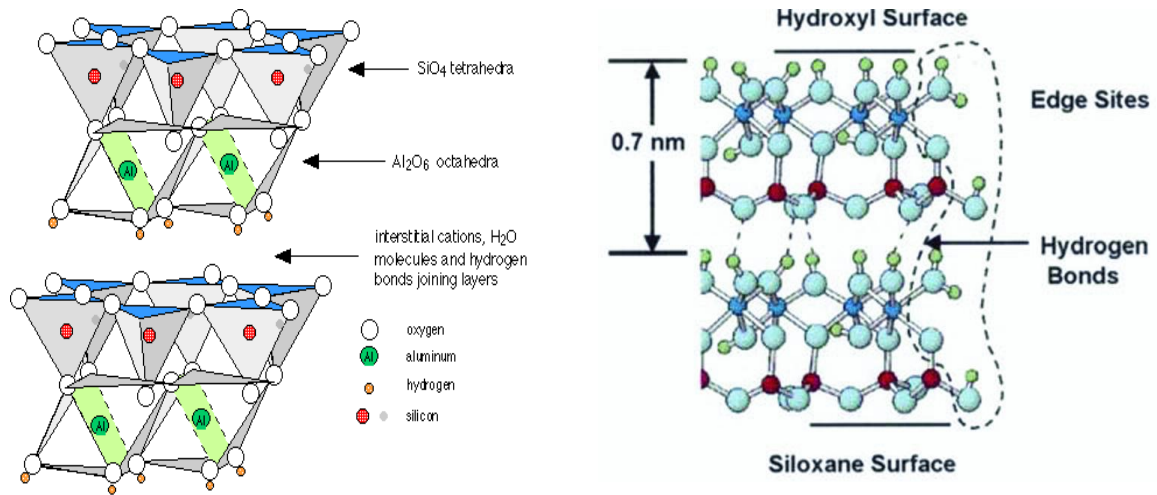
Το βασικό συστατικό του ορυκτού καολίνης είναι ο καολινίτης (1:1, διοκταεδρικό, αργιλοπυριτικό ορυκτό), του οποίου ο χημικός τύπος είναι  $Al_2Si_2O_5(OH)_4$  που μπορεί να γραφεί και σαν  $Al_2O_3 \cdot 2SiO_2 \cdot 2H_2O$  ( $AS_2H_2$ ). Το οκταεδρικό στρώμα περιέχει αργλικές ομάδες (οκτάεδρα  $AlO_4(OH)_2$ ) και το τετραεδρικό πυριτικές ομάδες (τετράεδρα  $SiO_4$ ). Στο οκταεδρικό στρώμα (τύπου γυψίτη) συνδέεται το τετραεδρικό στρώμα με τα διαμοιραζόμενα άτομα O του εξαγωνικού δακτυλίου των τετραέδρων (Εικ. 3-17). Έτσι δημιουργείται η βασική δομική μονάδα του ορυκτού, που ονομάζεται μικκύλιο (micelle).



Εικόνα 3-17 Διαγραμματική και σχηματική απεικόνιση βασικής δομής πετάλου καολίνης (μικκύλιο)

Στην 'πλάκα' που δημιουργείται με την επανάληψη της δομής οριζόντια και η οποία είναι ηλεκτρικά ουδέτερη, στοιβάζονται άλλες και έτσι δημιουργείται μια τρισδιάστατη κρυσταλλική δομή. Μεταξύ των 'πλακών' αναπτύσσονται δεσμοί που

είναι δεσμοί μεταξύ υδροξυλίων του οκταεδρικού στρώματος (aluminol (Al-OH) ομάδες) μιας ‘πλάκας’ και οξυγόνων (siloxane (Si-O ομάδες)) του τετραδερικού στρώματος της παρακείμενης ‘πλάκας’ (δεσμοί υδρογόνου) (εικ. 3-18) Οι δεσμοί υδρογόνου είναι ασθενείς, αλλά συνδυαστικά δημιουργείται ισχυρός δεσμός μεταξύ των ‘πλακών’.

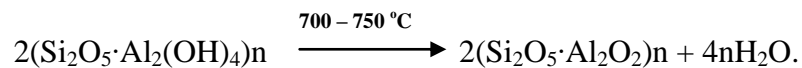


Εικόνα 3-18 Δεσμοί Η μεταξύ των ‘πλακών’ της δομής του καολίνης

Η ποιότητα του καολίνης ποικίλει ανάλογα με την περιοχή προέλευσης. Η ποιότητα αυτή θεωρείται υψηλή, όταν μετατρέπεται με την κατάλληλη διεργασία σε μετακαολίνη υψηλής δραστηριότητας, δηλαδή μετακαολίνη με τις ακόλουθες ιδιότητες:

- ✓ Τιμή λευκότητας Hunter L μεγαλύτερη του 90, μέσο μέγεθος συστατικών σωματιδίων μικρότερο των 2 μm και ειδικό βάρος περίπου 2,5 g/cm<sup>3</sup>.
- ✓ Σύσταση σε οξείδια (Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>+SiO<sub>2</sub>+Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) περίπου 95%.
- ✓ Άνυδρο αργιλοπυριτικό υλικό (Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>·2SiO<sub>2</sub>) σε μεγάλη έκταση άμορφο, που συμπεριφέρεται σαν υψηλής δραστηριότητας τεχνητή ποζολάνη.

Ο μετακαολίνης (εικόνα 3-19) παράγεται με πύρωση σε σχετικά χαμηλές θερμοκρασίες (700-800 °C) πολύ καθαρού καολίνης (δηλαδή με μεγάλη περιεκτικότητα σε καολινίτη) σε ελεγχόμενες συνθήκες, για την δημιουργία ενός αργιλοπυριτικού άμορφου υλικού σύμφωνα με την αντίδραση:

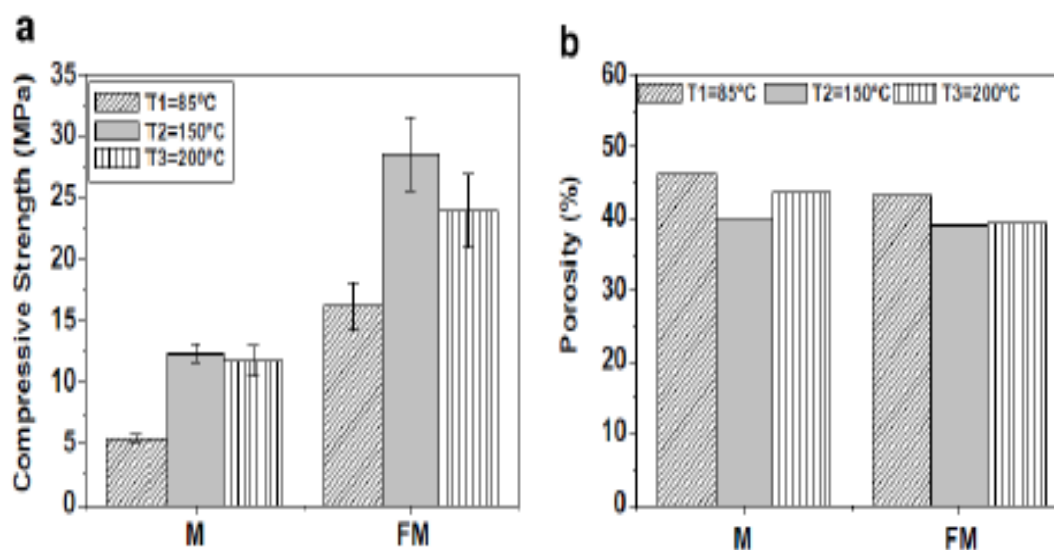


Εικόνα 3-19 Μετακαολίνης

Ο καολινίτης χάνει το μεγαλύτερο μέρος της υγρασίας του και του προσροφημένου νερού στους 100-150 °C. Μεταξύ 150 – 400 °C παρατηρείται μαζική απώλεια νερού, που προέρχεται από τη διαδικασία προ-αφυδροξυλίωσης η οποία οφείλεται σε αναδιοργάνωση στο οκταεδρικό στρώμα, η οποία εμφανίζεται καταρχήν στην επιφάνεια της ομάδας των OH<sup>-</sup> (hydroxyl surface). Μεταξύ 400-750 °C ο καολινίτης γίνεται άνυδρος, λόγω της απώλειας νερού μέσω πλήρους αφυδροξυλίωσης, ενώ ταυτόχρονα οι οκταεδρικές αργλικές ομάδες μετατρέπονται σε τετραεδρικές. Αυτό προκαλεί κατάρρευση των στρωμάτων του καολινίτη (κρυσταλλική δομή), που μετατρέπεται σε μετακαολινίτη (άμορφη δομή) σύμφωνα με την αντίδραση  $Al_2Si_2O_5(OH)_4 \rightarrow Al_2Si_2O_5(OH)_xO_{2-x} + (2-x/2)H_2O$ . Η αφυδροξυλίωση του καολινίτη σε μετακαολινίτη είναι έντονα ενδόθερμη αντίδραση, λόγω της μεγάλης ποσότητας ενέργειας που απαιτείται για την αφαίρεση των χημικά συνδεδεμένων ιόντων υδροξυλίου στα άτομα του Si και του Al της δομής του. Με πύρωση μεταξύ 900 – 1000 °C ο μετακαολινίτης αποσυντίθεται και στη συνέχεια κρυσταλλοποιείται για να σχηματιστεί μουλίτης ή κριστοβαλίτης ή και τα δύο. Ο πλήρης μετασχηματισμός του καολινίτη σε μετακαολινίτη, δηλαδή επίτευξη πλήρους αφυδροξυλίωσης χωρίς σχηματισμό μουλίτη, αποτελεί το κρίσιμο σημείο κατά την πύρωση του καολίνη. Αυτό μπορεί να επιτευχθεί με βελτιστοποίηση της θερμοκρασίας και της διάρκειας της διαδικασίας της πύρωσης.

Τα γεωπολυμερή με πρώτη ύλη καολίνη ή μετακαολίνη και χωρίς την παρουσία άλλων αργιλο-πυριτικών ορυκτών, έχουν αυξημένο πορώδες και άρα μη ικανοποιητική αντοχή σε μηχανικές καταπονήσεις (εικόνα. 3-20). Αντίθετα είναι κατάλληλα όταν χρησιμοποιούνται σαν συγκολλητικά υλικά ή στρώματα επικάλυψης. Όμως το κόστος του γεωπολυμερισμού είναι αυξημένο σε σχέση με χρήση άλλων αργιλοπυριτικών υλικών.

Επίσης έχουν διερευνηθεί οι δυνατότητες σύνθεσης γεωπολυμερών χρησιμοποιώντας άλλα αργιλο-πυριτικά υλικά και με χρήση του καολίνη/μετακαολίνη ως πληρωτικού υλικού, γιατί παρατηρήθηκε ότι η παρουσία του ήταν σε αρκετές περιπτώσεις απαραίτητη για την δημιουργία του gel του τελικού προϊόντος.



Εικόνα 3-20 Αντοχή σε θλίψη (a) και πορώδες (b) γεωπολυμερούς με πρώτη ύλη μετακαολίνη (M) και πρώτη ύλη ιπτάμενη τέφρα και πληρωτικό μετακαολίνη (FM).[16]



### 3.2.3.2. Αλκαλικός ενεργοποιητής

Πέραν της δραστηκής πρώτης ύλης παροχής αργιλοπυριτικών οξειδίων, για την σύνθεση των γεωπολυμερών είναι απαραίτητος και ο αλκαλικός ενεργοποιητής. Πρόκειται για διαλύματα τα οποία περιλαμβάνουν ενώσεις αλκαλίων και κυρίως νατρίου ή/και καλίου.

Τα αλκάλια του διαλύματος ενεργοποίησης φαίνεται ότι επηρεάζουν τα περισσότερα στάδια της διαδικασίας του γεωπολυμερισμού.

Στην παρουσία των ιόντων των αλκαλίων οφείλεται η ισορροπία φορτίου στις δομές, οι οποίες δημιουργούνται λόγω αντικατάστασης του τετρασθενούς Si από το τρισθενές Al, οπότε και δημιουργείται πλεόνασμα αρνητικού φορτίου.

Επίσης τα αλκάλια, κατά την στερεοποίηση του τελικού gel, συμμετέχουν και στο σχηματισμό της δομής.

Το είδος του αλκαλίου που θα χρησιμοποιηθεί κατά τη διαδικασία του γεωπολυμερισμού καθορίζεται κυρίως από:

- ✓ Τις πρώτες ύλες που θα χρησιμοποιηθούν.
- ✓ Τις επιθυμητές ιδιότητες και κατ' επέκταση τις εφαρμογές του γεωπολυμερούς.

Πάντως το Na ή/και το K χρησιμοποιούνται στις περισσότερες έρευνες αλλά και εφαρμογές.

Έρευνες έχουν δείξει ότι η αύξηση της αλκαλικότητας (αύξηση pH) του διαλύματος, ενώ επηρεάζει την διαλυτοποίηση των στερεών πρώτων υλών δεν αλλάζει την φύση του τελικού προϊόντος. Δηλαδή φαίνεται ότι τα αλκάλια συμμετέχουν στις αντιδράσεις αλλά δεν τις τροποποιούν.

Οι πλέον χρησιμοποιούμενοι αλκαλικοί ενεργοποιητές είναι διάλυμα υδροξειδίου αλκαλίου, διάλυμα πυριτικού αλκαλίου ή συνδυασμός τους. Να τονισθεί ότι μελέτες που χρησιμοποιούν υδροξείδιο του Ca με ή χωρίς προσθήκη αλκαλίου, ως ενεργοποιητή, έχουν πραγματοποιηθεί επίσης.

#### 3.2.3.2.1. Διάλυμα υδροξειδίου αλκαλίου

Τα πλέον χρησιμοποιούμενα υδροξείδια σαν ενεργοποιητές είναι το NaOH και το KOH, ενώ σπάνια έχουν χρησιμοποιηθεί τα LiOH, RbOH και CsOH.

Παρότι το K είναι δραστικότερο του Na, το NaOH διαθέτει μεγαλύτερη ικανότητα να απελευθερώνει πυριτικά και αργιλικά μονομερή στο διάλυμα. Εντούτοις το NaOH έχει κάποια μειονεκτήματα έναντι του KOH. Καταρχήν μειώνεται δραματικά η διαλυτότητά του καθώς μειώνεται η θερμοκρασία του διαλύματος, γεγονός που μπορεί να οδηγήσει σε καθίζηση του, όταν το διάλυμα χρησιμοποιείται σε χαμηλές θερμοκρασίες. Αντίθετα η διαλυτότητα του KOH εξαρτάται λιγότερο από την θερμοκρασία. Επίσης, τα διαλύματα του NaOH εμφανίζουν μεγαλύτερο ιξώδες σε σχέση με αυτά του KOH για ίδιες συγκεντρώσεις, γεγονός που πολλές φορές προσδίδει ανεπιθύμητες ιδιότητες στο τελικό μίγμα. Εξάλλου έρευνες έδειξαν ότι η χρήση KOH οδηγεί σε προϊόντα με καλύτερα χαρακτηριστικά, σε ότι αφορά της μηχανικές τους ιδιότητες και το πορώδες, αν και συγκεντρώσεις μεγαλύτερες του 10M φαίνεται ότι μειώνουν την αντοχή τους. Και τα δύο υδροξείδια προκαλούν αύξηση στην εμφάνιση κρυσταλλικών ζεολιθικών δομών στο τελικό προϊόν. Μάλιστα η κρυσταλλοποίηση, η οποία σχετίζεται με ελάττωση των μηχανικών αντοχών εμφανίζεται πιο γρήγορα για το NaOH.

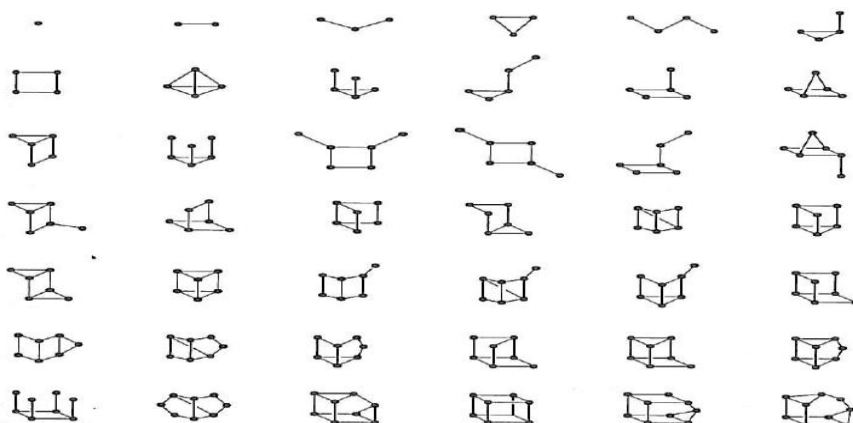
Πρέπει να τονισθεί η έντονα διαβρωτική φύση των διαλυμάτων των υδροξειδίων των αλκαλίων, αλλά και η αύξηση της θερμοκρασίας κατά την διάλυση τους για να δημιουργηθούν τα διαλύματα συγκεκριμένης συγκέντρωσης. Έτσι κατά την



δημιουργία διαλύματος NaOH συγκέντρωσης 10M, η θερμοκρασία του διαλύματος φθάνει τους 90 °C. Τέλος η χρησιμοποίηση διαλυμάτων υδροξειδίου αλκαλίου υψηλής συγκέντρωσης, μπορεί να οδηγήσει στην εμφάνιση της εξάχνωσης (efflorescence) για το τελικό προϊόν.

### 3.2.3.2.2. Διάλυμα πυριτικού αλκαλίου

Πρόκειται για μείγμα  $\text{Na}_2\text{O}$  ή  $\text{K}_2\text{O}$ ,  $\text{SiO}_2$  και νερού. Το πυρίτιο δημιουργεί στο διάλυμα μονομερή  $\text{Si}(\text{OH})_4$  και στη συνέχεια διάφορα πολυμερικά είδη, στα οποία τετράεδρα  $\text{SiO}_4$  συνδέονται μεταξύ τους διαμοιραζόμενα άτομα O (εικόνα 3-21).



Εικόνα 3-21 Πολυμερικά είδη που εμφανίζονται σε διαλύματα πυριτικού αργιλίου. Οι κουκίδες είναι τετράεδρα  $\text{SiO}_4$  και οι γραμμές δεσμοί  $\text{Si-O-Si}$  μεταξύ γειτονικών τετραέδρων. Τα υδροξύλια δεν φαίνονται. [6],[7]

Μελέτες έχουν δείξει ότι μορφοποιούνται λιγότερες ζεολιθικές κρυσταλλικές δομές στο τελικό προϊόν του γεωπολυμερισμού, όταν χρησιμοποιείται διάλυμα πυριτικού αλκαλίου ως ενεργοποιητής αντί διαλύματος υδροξειδίου αλκαλίου. Μάλιστα αυτές οι δομές μειώνονται καθώς αυξάνει η αναλογία  $\text{Si}/\text{Αλκαλίου}$  στον ενεργοποιητή. Αντίθετα το ιξώδες του ενεργοποιητή αυξάνεται με αύξηση της αναλογίας.

Η βασικότερη ιδιότητα ενός διαλύματος πυριτικού αλκαλίου είναι η αναλογία  $\text{SiO}_2/\text{M}_2\text{O}$  ( $\text{M} = \text{Na}$  ή  $\text{K}$ ), η οποία συνήθως κυμαίνεται μεταξύ 1,5 και 3,2. Ο λόγος  $\text{SiO}_2/\text{M}_2\text{O}$  του διαλύματος ενεργοποίησης αποτελεί μία από τις βασικές παραμέτρους της διαδικασίας γεωπολυμερισμού, διότι επηρεάζει τον βαθμό πολυμερισμού των διαλυτοποιημένων ενώσεων. Έτσι αύξηση του λόγου μπορεί να οδηγήσει σε μείωση της ταχύτητας εξέλιξης της διαδικασίας.

### 3.2.4. Συνθήκες πραγματοποίησης της γεωπολυμερισμού

**Πίεση:** Η όλη διαδικασία πραγματοποιείται σε ατμοσφαιρική πίεση.

**Θερμοκρασία:**

- ✓ Θερμοκρασίες περιβάλλοντος οδηγούν σε προϊόν με άμορφες ή υαλώδεις δομές με αποτέλεσμα να διαθέτει μη ικανοποιητικές γενικά μηχανικές ιδιότητες. Η πρόκληση για την παραγωγή γεωπολυμερών προϊόντων σε έργα μεγάλης κλίμακας, είναι η επίτευξη των επιθυμητών μηχανικών ιδιοτήτων με ωρίμανση σε θερμοκρασία περιβάλλοντος.

- ✓ Η διάρκεια και η θερμοκρασία ωρίμανσης επηρεάζουν πολύ τις μηχανικές ιδιότητες των γεωπολυμερών. Μέσες θερμοκρασίες (35 °C έως 85 °C) οδηγούν σε προϊόν με άμορφες δομές, αλλά με παρουσία και ημικρυσταλλικών δομών. Τα συγκεκριμένα γεωπολυμερή διαθέτουν ικανοποιητικές έως πολύ καλές φυσικές, θερμικές και μηχανικές ιδιότητες. Γενικά φαίνεται ότι θερμοκρασίες μεταξύ 50-80 °C είναι οι κατάλληλες για την παραγωγή γεωπολυμερών με τις βέλτιστες μηχανικές ιδιότητες.
- ✓ Υψηλές θερμοκρασίες (> 200 °C) σχηματίζουν υλικά με έντονη την παρουσία κρυσταλλικών φάσεων.

**Διάρκεια ωρίμανσης:** Τα γεωπολυμερή, γενικά, ωριμάζουν ταχύτατα και αποκτούν ένα μεγάλο ποσοστό των μηχανικών τους ιδιοτήτων κατά τις πρώτες ώρες της αντίδρασης. Ο ρυθμός αύξησης των μηχανικών αντοχών είναι μεγάλος κατά τις πρώτες 24 ώρες ωρίμανσης, ενώ πέραν των 24 ωρών ο ρυθμός αύξησης μετριαάζεται από αρκετά έως πολύ (Εικόνες 3-22 & 3-24). Μελέτες έχουν δείξει, ότι είναι δυνατόν να παραχθούν γεωπολυμερή υλικά με αντοχή θλίψης 60 MPa μετά από ωρίμανσή τους στους 85 °C για 5 ώρες.

### 3.2.5. Ιδιότητες γεωπολυμερών

Οι φυσικές, χημικές και κατ' επέκταση θερμικές και μηχανικές ιδιότητες των προϊόντων του γεωπολυμερισμού, εξαρτώνται από τις χρησιμοποιούμενες πρώτες ύλες, την αναλογία τους στο μίγμα παρασκευής, τις διαδικασίες που ακολουθούνται κατά την παρασκευή τους, αλλά και τις συνθήκες στις οποίες λαμβάνει χώρα η γεωσύνθεση. Βέλτιστος συνδυασμός όλων των παραγόντων, οδηγεί σε προϊόν, το οποίο διαθέτει τις απαιτούμενες ιδιότητες, οι οποίες καλύπτουν τις απαιτήσεις που έχουν προδιαγραφεί με βάση το πεδίο εφαρμογής. Πιο συγκεκριμένα, ερευνητικές μελέτες έχουν δείξει ότι οι ιδιότητες των γεωπολυμερών εξαρτώνται κυρίως από το είδος της πρωτογενούς πρώτης ύλης, τα πληρωτικά υλικά τα οποία θα χρησιμοποιηθούν, την ποσότητα του προστιθέμενου νερού, την τιμή του pH του διαλύματος, τους λόγους Al/Si, Al/Αλκαλίου και SiO<sub>2</sub>/M<sub>2</sub>O (M=Na, K) στο μίγμα παρασκευής, την θερμοκρασία/διάρκεια ωρίμανσης της τελικής γεωπολυμερούς πάστας.

Στις προηγούμενες παραγράφους έχουν ήδη αναφερθεί στοιχεία για την επίδραση αυτών των παραγόντων στις ιδιότητες των γεωπολυμερών. Ακολουθεί μια σύνοψή τους:

**Ποσοστό άμορφων φάσεων στις πρωτογενείς πρώτες ύλες:** Οι άμορφες φάσεις των πρωτογενών πρώτων υλών που περιέχουν τα αργιλοπυριτικά είδη, αποτελούν το πλέον δραστικό υλικό κατά την διαδικασία του γεωπολυμερισμού. Αντίθετα οι κρυσταλλικές φάσεις δρουν ως πληρωτικά υλικά συντελώντας στην ενίσχυση του τελικού προϊόντος. Έτσι ανάλογα με το επιθυμητό αποτέλεσμα θα πρέπει να βελτιστοποιείται το ποσοστό άμορφων φάσεων έναντι του ποσοστού κρυσταλλικών στα πρωτογενή υλικά.

**Μέγεθος σωματιδίων της λειοτριβημένης πρώτης ύλης:** Μικρότερα σωματίδια αυξάνουν την δραστικότητα της και οδηγούν σε βελτίωση των μηχανικών ιδιοτήτων

του προϊόντος, αλλά οδηγεί και σε μείωση του ιξώδους άρα και της εργασιμότητας\* της γεωπολυμερούς πάστας.

**Λόγος Si/Al:** Για μικρούς λόγους προκύπτει ισχυρότερο υλικό. Η δομή του εμφανίζεται άκαμπτη και είναι κατάλληλο για παρασκευή τσιμέντων και μέσω των εγκλωβισμών/αδρανοποίησης αποβλήτων. Ταυτόχρονα όμως το ιξώδες της πολυμερικής γέλης εμφανίζεται αρκετά υψηλό, με αποτέλεσμα να σχηματίζεται πιο δύσκολα. Μικρός λόγος οδηγεί σε προϊόν λιγότερο άκαμπτο. Γενικά η βιβλιογραφία αναφέρει ότι κατάλληλος λόγος για την διαδικασία του γεωπολυμερισμού φαίνεται να είναι  $SiO_2/Al_2O_3 = 3,0 - 4,5$

**Λόγος Al/Αλκαλίου:** Γενικά διατηρείται περίπου ίσος με 1. Μεγαλύτερος λόγος μπορεί να οδηγήσει στην δημιουργία αλάτων στην επιφάνεια του τελικού προϊόντος, που οφείλονται στο φαινόμενο της εξάχνωσης.

**Λόγος Πυριτικού άλατος/Υδροξείδιο Αλκαλίου:** Η παρουσία πυριτικού άλατος στο διάλυμα ενεργοποίησης αυξάνει τις μηχανικές ιδιότητες του τελικού προϊόντος. Θα πρέπει όμως να ρυθμίζεται προσεκτικά η αναλογία μεταξύ των συστατικών του διαλύματος. Εργαστηριακές έρευνες προτείνουν ο συγκεκριμένος λόγος να ρυθμίζεται κατά προσέγγιση στο 2,5.

**Λόγος  $SiO_2/M_2O$  (M=Na, K):** Αποτελεί βασική παράμετρο κατά το σχεδιασμό των παραμέτρων για την επίτευξη των βέλτιστων αποτελεσμάτων. Μεταβολές στο λόγο επιδρούν σημαντικά στην κινητική των αντιδράσεων, στον βαθμό πολυμερισμού των διαλυομένων ειδών στο διάλυμα ενεργοποίησης, στον βαθμό κρυσταλλοποίησης και άρα καθορίζουν τις μηχανικές αλλά και τις υπόλοιπες ιδιότητες του παραγόμενου γεωπολυμερούς υλικού. Υψηλότερα ποσοστά πυριτίου στο σύστημα επιβραδύνουν την διαλυτοποίηση των υλικών της πρωτογενούς πρώτης ύλης και ευνοούν την συμπύκνωση προς μεγαλύτερα μοριακά είδη, οδηγώντας σε ισχυρότερη, αυξημένης πυκνότητας πολυμερική πάστα. Γενικά συνιστάται ο λόγος να λαμβάνει τιμές περίπου 2,0.

**Λόγος νερό/στερεά:** Αποτελεί επίσης βασική παράμετρο για την επίτευξη υψηλών μηχανικών ιδιοτήτων. Χαμηλός λόγος μειώνει το πορώδες και βελτιώνει τις μηχανικές ιδιότητες. Ταυτόχρονα όμως αυξάνει το ιξώδες και άρα μειώνει την εργασιμότητα της πάστας.

**Θερμοκρασία/χρόνος ωρίμανσης:** Τα τελικά προϊόντα αποκτούν πολύ μεγαλύτερες αντοχές για μικρότερους χρόνους ωρίμανσης της αρχικής πάστας. Γενικά, όπως έχει προκύψει από έρευνες, η ιδανική θερμοκρασία ωρίμανσης, ανάλογα με τις υπόλοιπες παραμέτρους και τις επιθυμητές ιδιότητες, φαίνεται να βρίσκεται στο διάστημα 50 – 80 °C.

Γενικά τα γεωπολυμερή χαρακτηρίζονται από:

- ✓ Ταχεία στερεοποίηση και σκλήρυνση, που συνοδεύονται από μικρή συρρίκνωση.
- ✓ Υψηλή σκληρότητα κατά Mosh.
- ✓ Χαμηλή θερμική αγωγιμότητα.
- ✓ Χαμηλό φαινόμενο πορώδες.
- ✓ Χαμηλή υδροπερατότητα

---

\* Είναι μέτρο της ευκολίας με την οποία η γεωπολυμερής πάστα μπορεί να διαστρωθεί και συμπυκνωθεί. Εξαρτάται από ένα περίπλοκο συνδυασμό της ρευστότητας, της συνεκτικότητας, της μεταφεριμότητας, της συμπυκνωσιμότητας και του κολλώδους του υλικού.

- ✓ Ευκολία διάπλασης, μορφοποίησης.
- ✓ Υψηλή μηχανική αντοχή σε θλίψη και κάμψη λόγω της παρουσίας της αργιλοπυριτικής άμορφης δομής.
- ✓ Σταθερότητα σε διαδοχικούς κύκλους θέρμανσης – ψύξης.
- ✓ Ανθεκτικότητα σε καταπονήσεις λόγω υψηλών θερμοκρασιών και επιθέσεων πυρκαγιάς, μάλιστα χωρίς διάσπαση τους και με μικρή επίδραση στην αντοχή τους, αλλά και χωρίς εκπομπή τοξικών αναθυμιάσεων.
- ✓ Καλή συνάφεια με άλλα υλικά.
- ✓ Υψηλή ανθεκτικότητα σε διαβρωτικά περιβάλλοντα.
- ✓ Ικανότητα σταθεροποίησης τοξικών και ραδιενεργών αποβλήτων, λόγω της δέσμευσής τους στο άμορφο πλέγμα της δομής τους

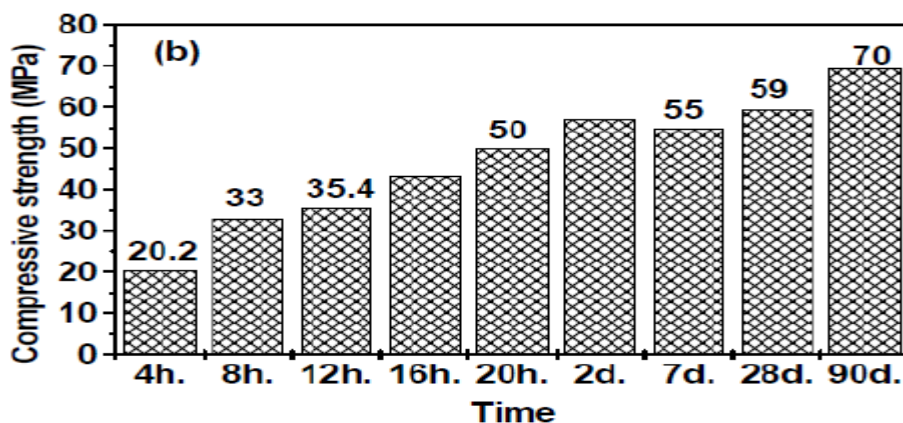
Μελέτες έχουν δείξει ότι η χρήση μετακαολίνη, ως αργιλοπυριτική πρώτη ύλη του γεωπολυμερισμού, οδηγεί σε προϊόντα καλύτερης συμπεριφοράς σε ότι αφορά τις ιδιότητες που δεν σχετίζονται με δομικές εφαρμογές, όπως τις πυράντοχες ιδιότητες.

Στη συνέχεια γίνεται σύντομη αναφορά σε ορισμένες από τις βασικές ιδιότητες των γεωπολυμερών.

### 3.2.5.1. Θλιπτική αντοχή

Η πρόωρη γήρανση, η τελική αντοχή και η διαπερατότητα του γεωπολυμερούς εξαρτώνται άμεσα από το αρχικό μίγμα παραγωγής του (λόγος Si/Al, συγκέντρωση αλκαλίου, λόγος νερού/στερεά, είδος ενεργοποιητή) αλλά και την δραστηριότητα των συστατικών της αργιλοπυριτικής πρώτης ύλης, δηλαδή αν θα χρησιμοποιηθεί μετακαολίνης, ιπτάμενη τέφρα, σκωρία κλπ.

Έρευνες έδειξαν ότι η θλιπτική αντοχή αυξάνεται γρήγορα κατά την διάρκεια των πρώτων ωρών της αντίδρασης γεωπολυμερισμού, ενώ ο ρυθμός αύξησής της ελαττώνεται συνεχώς καθώς αυξάνει ο χρόνος, ενώ μετά τις 28 μέρες η οποιαδήποτε αύξηση είναι αμελητέα (εικόνα 3-22).



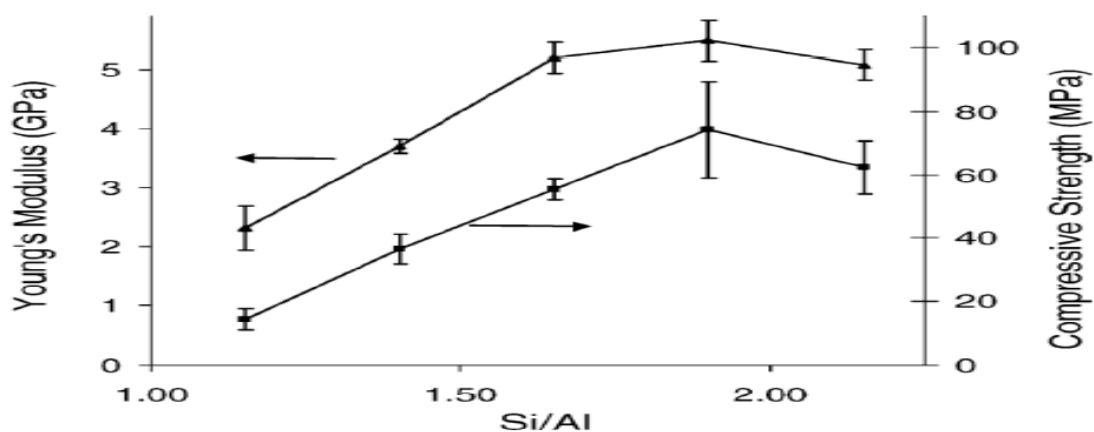
Εικόνα 3-22 Αύξηση θλιπτικής αντοχής γεωπολυμερούς σε σχέση με τον χρόνο [11]

Οι υψηλότερες τιμές θλιπτικής αντοχής (100 – 160 MPa) έχουν επιτευχθεί από γεωπολυμερή που παρασκευάστηκαν από μίγμα ιπτάμενης τέφρας και σκωρίας υψικαμίνου μετά από ωρίμανση 28 ημερών. Το συγκριμένο μίγμα συνέβαλλε στη δημιουργία ουσιαστικά μικρότερου πορώδους στο τελικό υλικό της τάξης 2-10% και οδήγησε στην ενίσχυση των θλιπτικών αντοχών του. Επίσης γεωπολυμερή που

παρασκευάζονται με καολίνη ή/και μετακαολίνη ως πληρωτικά υλικά έδειξαν εξαιρετικές αντοχές σε θλιπτικά φορτία

Θερμοκρασίες ωρίμανσης της τάξης 70-90 °C κατά την παρασκευή των γεωπολυμερών τσιμέντων, έχουν θετική επίδραση στην αντοχή τους σε θλίψη, ενώ αντίθετα αυξημένοι λόγοι νερού/στερεών προκαλούν μείωση της αντοχής τους.

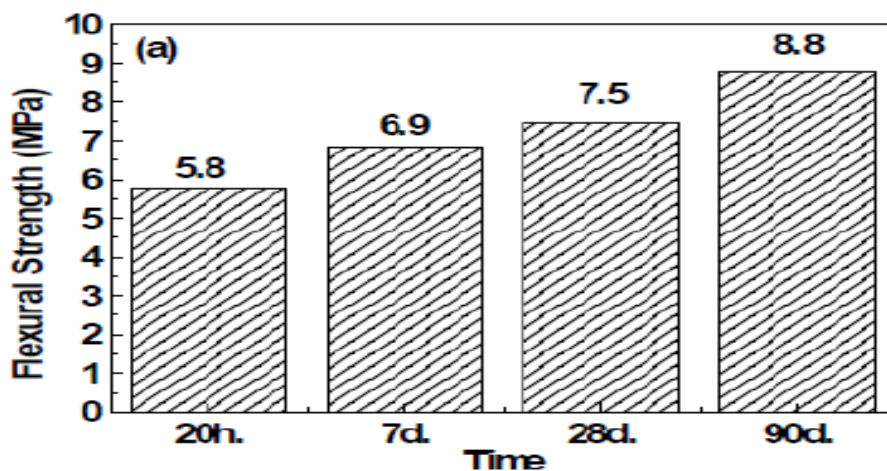
Ο Duxson et al. μετέβαλλαν τον λόγο Si/Al στο γεωπολυμερές σύστημα χρησιμοποιώντας διαφορετικές ποσότητες πυριτικού διαλύματος κάθε φορά αλλά διατηρώντας σταθερό τον λόγο  $Al_2O_3/Na_2O = 1$ . Τα αποτελέσματα των ερευνών φαίνονται στην εικόνα 3-23. Η αντοχή σε θλίψη αυξάνει καθώς αυξάνει ο λόγος Si/Al (μέχρι κάποιο όριο). Αυτό αποδίδεται στο γεγονός ότι αύξηση του συγκεκριμένου λόγου αποτρέπει τον σχηματισμό κρυσταλλικών ζεολιθικών φάσεων στο τελικό προϊόν καθώς αυτό γίνεται περισσότερο συμπαγές.



Εικόνα 3-23 Συντελεστής Young και τελική αντοχή σε θλίψη γεωπολυμερών, ανάλογα με τον λόγο Si/Al. [11]

### 3.2.5.2. Αντοχή σε κάμψη

Η αντοχή σε κάμψη των γεωπολυμερών τσιμέντων είναι πολύ κατώτερη σε σχέση με την αντίστοιχη της θλιπτικής αντοχής τους. Όπως και στην περίπτωση της απόκτησης της θλιπτικής αντοχής, τα γεωπολυμερή αποκτούν τις τελικές αντοχές σε κάμψη νωρίς, με βαθμιαία αύξηση με την πάροδο του χρόνου (εικόνα 3-24).



Εικόνα 3-24 Απόκτηση αντοχή σε κάμψη γεωπολυμερούς με την πάροδο του χρόνου [11]

Ερευνητικά δεδομένα έδειξαν ότι ο λόγος θλιπτικής / εφελκυστικής αντοχής παρουσία φορτίων κάμψης είναι της τάξης 10,0/5,5 για γεωπολυμερές μπετό, όταν ο αντίστοιχος λόγος για μπετό που προκύπτει από OPC είναι 10,0/1,5.

### **3.2.5.3. Αντίσταση στην αύξηση της θερμοκρασίας**

Τα γεωπολυμερή, όπως έχουν δείξει μελέτες, διαθέτουν αυξημένη αντίσταση και ανθεκτικότητα σε καταπονήσεις λόγω υψηλών θερμοκρασιών και επιθέσεων πυρκαγιάς και μάλιστα χωρίς διάσπαση τους και μεγάλη υποβάθμιση στην αντοχής τους, συγκρινόμενα με συνδετικά υλικά από τσιμέντο τύπου Portland Πράγματι, δοκιμές από αρκετούς ερευνητές, έδειξαν καλή συμπεριφορά ως προς την διατήρηση των μηχανικών ιδιοτήτων των γεωπολυμερών δοκιμίων μετά από έκθεση τους σε πολύ υψηλές θερμοκρασίες, όταν τα αντίστοιχα που περιείχαν τσιμέντο Portland απώλεσαν σχεδόν πλήρως τις μηχανικές αντοχές τους σε θερμοκρασίες πάνω από 800 °C. Αυτό οφείλεται σε δύο κυρίως λόγους:

α) Το νερό στο γεωπολυμερές, σε μεγάλο ποσοστό, δεν είναι χημικά συνδεδεμένο στην δομή του, σε αντίθεση με το νερό που είναι παρόν στο ένυδρο πυριτικό ασβέστιο και το οποίο σχηματίζεται κατά την ενυδάτωση του τσιμέντου Portland. Αυτό σε συνδυασμό με τη νανοπορώδη φύση της δομής του, επιτρέπει στο φυσικά (και χημικά λόγω παρουσίας υδροξυλίων στους δεσμούς του πλέγματος) συνδεδεμένο νερό να 'μεταναστεύει' και τελικά να εξατμίζεται χωρίς να καταστρέφει το υλικό λόγω πιέσεων.

β) Υπό την επίδραση ακραίων θερμικών φορτίων τα γεωπολυμερή σχηματίζουν μια νέα μικροδομή, που βασίζεται στο ορυκτό ακερμανίτης ( $\text{Ca}_2\text{MgSi}_2\text{O}_7$ ) και η οποία διαθέτει πολύ καλή συμπεριφορά σε ότι αφορά μηχανικές και θερμικές αντοχές

Τα γεωπολυμερή, όταν δέχονται θερμικές επιθέσεις, δεν δημιουργούν τοξικές αναθυμιάσεις, υφίστανται σχετικά μικρή συρρίκνωση όγκου αλλά και μικρές απώλειες βάρους της τάξης του 5-12% (έναντι 50-80% για πυράντοχα υλικά από πολυμερή νανοσυνθετικά), ενώ δεν αναφλέγονται έως θερμοκρασίες 1000 °C. Εξάλλου σε ερευνητικές εργασίες, πάνελ από γεωπολυμερές μπετόν πάχους 10mm μετά από 35 min συνεχούς έκθεσης της μίας πλευρά του σε φλόγα θερμοκρασίας 1100 °C, η άλλη πλευρά εμφάνισε θερμοκρασίες 240-283 °C.

Έχει παρατηρηθεί ότι η χρήση υψηλής περιεκτικότητας διαλύματος πυριτικού αλκαλίου κατά την παρασκευή του γεωπολυμερούς και η παρουσία μη δεσμευμένου στη δομή αλκαλίου μπορεί να οδηγήσει σε διόγκωση τους σε υψηλές θερμοκρασίες. Επίσης πειραματικά ευρήματα υποδεικνύουν ότι αύξηση της συγκέντρωσης KOH και η προσθήκη μετακαολίνη στο αρχικό μείγμα, μειώνουν ακόμη περισσότερο την θερμική αγωγιμότητα του τελικού προϊόντος.

### **3.2.5.4. Θερμική σταθερότητα**

Τα γεωπολυμερή εμφανίζουν αξιοσημείωτη αντίσταση σε επαναλαμβανόμενους κύκλους θέρμανσης ψύξης. Έτσι η θλιπτική αντοχή δειγμάτων που υπεβλήθησαν σε 150 κύκλους ψύξης/απόψυξης, μειώθηκε μόνο κατά 30% της αρχικής της τιμής.

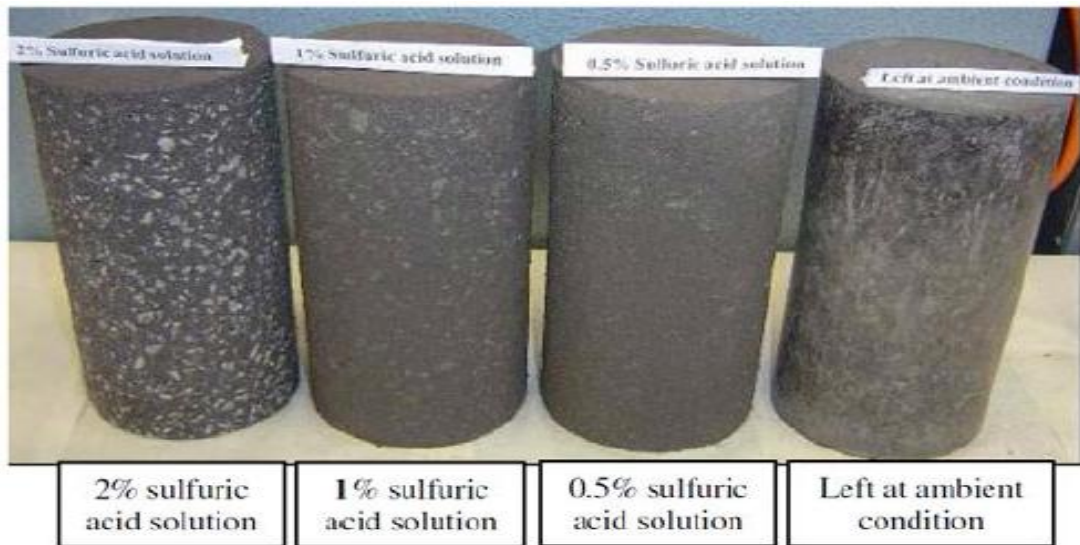
### **3.2.5.5. Αντίσταση στα οξέα**

Τα γεωπολυμερή επιδεικνύουν καλύτερα χαρακτηριστικά σε ότι αφορά την αντίσταση στα οξέα από το OPC (εικόνες 3-25 & 3-26).

Η μέγιστη απώλεια που παρατηρήθηκε σε δοκίμια ελέγχου μετά από ένα χρόνο έκθεση σε διάλυμα θεικού οξέος 2% ήταν 3%, που είναι αμελητέα συγκρινόμενη με την πλήρη αποσάθρωση δοκιμίων βασισμένων σε OPC. Η έκταση της επίδρασης

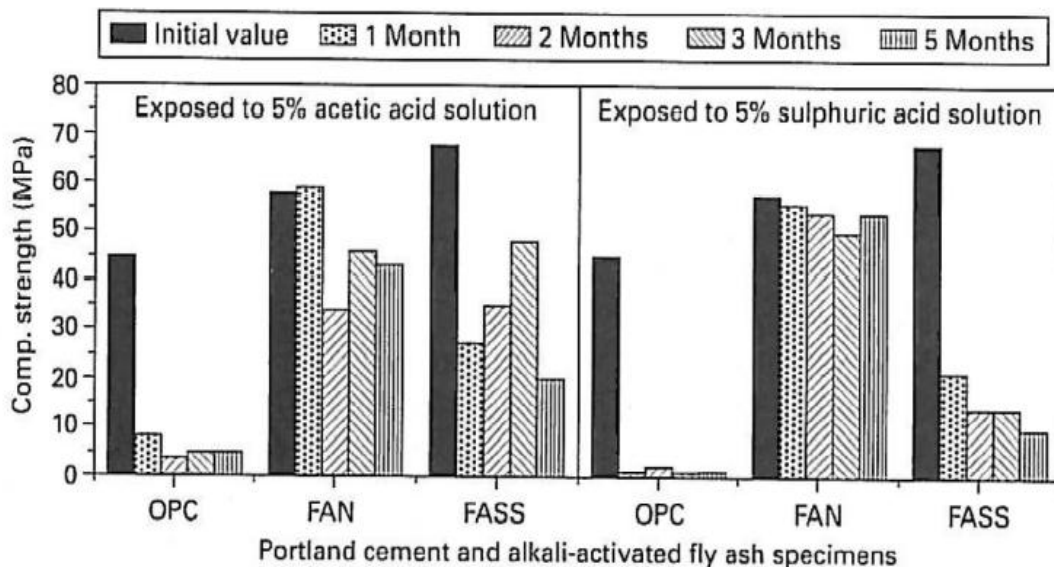


εξαρτάται ευθέως από την συγκέντρωση του διαλύματος του οξέος, στο οποίο γίνεται η έκθεση.



Εικόνα 3-25 Δοκίμια γεωπολυμερούς σκυροδέματος μετά από ένα χρόνο έκθεσης σε διαλύματα θειικού οξέος.[3]

Έρευνες του Davidovits έδειξαν ότι δοκίμια από OPC αποσαθρώθηκαν πλήρως από την παρουσία διαλυμάτων 5% HCl και H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, σε αντίθεση με την ασήμαντη αλλαγή σε μάζα, διαστάσεις και θλιπτική αντοχή, που παρατηρήθηκε όταν δοκίμια από γεωπολυμερές σκυρόδεμα, εκτέθηκαν σε ίδια περιβάλλοντα (εικόνα 3-26)

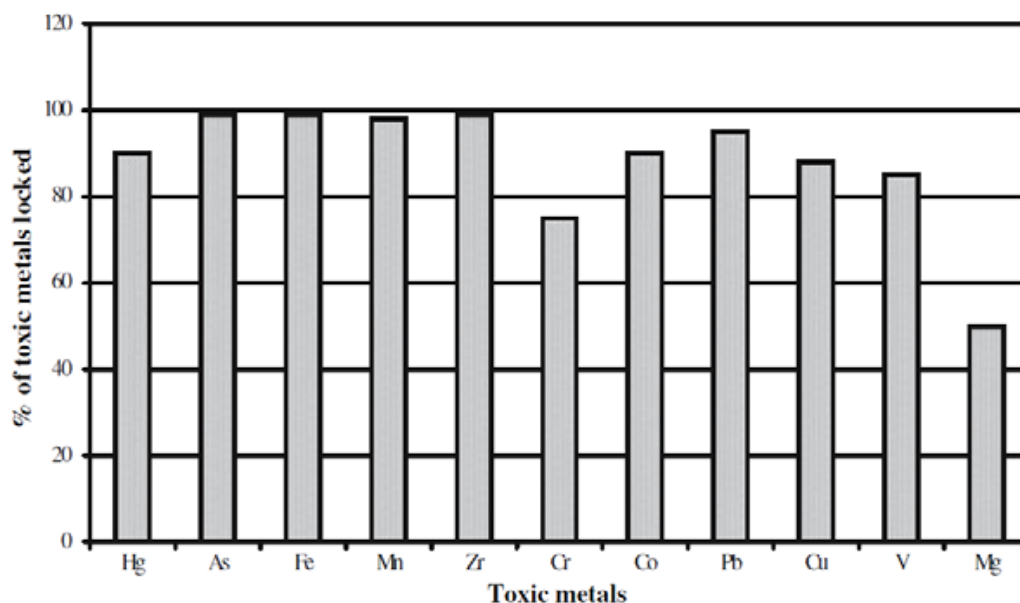


Εικόνα 3-26 Αντοχή σε θλίψη δοκιμίων OPC και γεωπολυμερούς ιπτάμενης τέφρας με ενεργοποιητή NaOH (FAN) και πυριτικό νάτριο (FASS), μετά από έκθεσή τους σε διάλυμα 5% οξικού οξέος και σε διάλυμα 5% θειικού οξέος. [9],[10]

Η έντονη αλλοίωση των δοκιμίων OPC συνδέεται με την υψηλή περιεκτικότητα τους σε ασβέστιο. Ο μηχανισμός αλλοίωσης των γεωπολυμερών, λόγω επαφής με οξέα, συνδέεται με την αντικατάσταση ανταλλάξιμων κατιόντων Na, K με πρωτόνιο ή οξόνιο (H<sup>+</sup> και H<sub>3</sub>O<sup>+</sup>) και μια διαδικασία αποαλουμινοποίησης του γεωπολυμερούς.

### 3.2.5.6. Αντίσταση σε τοξικά ή ραδιενεργά απόβλητα

Τα γεωπολυμερή, λόγω της πυκνού άμορφου πλέγματος της μικροδομής τους, αποτελούν, δυνητικά, ένα πολλά υποσχόμενο υλικό για την σταθεροποίηση τοξικών μετάλλων. Η χαμηλή διαπερατότητα τέτοιων υλικών σε συνδυασμό με την δυνατότητα της γεωπολυμερούς δομής τους να παγιδεύει μεταλλικά στοιχεία, είτε φυσικά στο κενό χώρο των πόρων της, είτε χημικά μέσω ενσωμάτωσής τους για λόγους ισορροπίας φορτίου με διαθέσιμα ανιόντα στο ατομικό επίπεδο. Έτσι γεωπολυμερή τσιμέντα μπορούν να σταθεροποιήσουν επικίνδυνα και τοξικά υλικά όπως ο Pb, Cd, Cr, Zn (εικόνα 3-27).



Εικόνα 3-27 Δυνατότητα σταθεροποίησης τοξικών μετάλλων από γεωπολυμερή υλικά [14]

Κατάλληλα προετοιμασμένα υλικά με μίγμα πυριτικού νατρίου και υδροξειδίου του καλίου ως χημικού ενεργοποιητή, είχαν την καλύτερη συμπεριφορά έναντι αυτών των μετάλλων. Αντίθετα το χρώμιο δεν μπορεί να σταθεροποιηθεί από γεωπολυμερή που παρήχθησαν με αλκαλική ενεργοποίηση ιπτάμενης τέφρας καθώς σχηματίζονται διαλυτά άλατα.

Γεωπολυμερή επίσης μπορούν να χρησιμοποιηθούν για σταθεροποίηση ραδιενεργών αποβλήτων όπως το Cs, Mo και Sr.

### 3.2.5.7. Αντίσταση σε θειικά άλατα

Τα γεωπολυμερή υλικά εμφανίζουν καλύτερη συμπεριφορά έναντι αντίστοιχων OPC υλικών στην επίδραση θεικών αλάτων

Γεωπολυμερές σκυρόδεμα, παρασκευασμένο με πρώτη ύλη ιπτάμενη τέφρα χαμηλής περιεκτικότητας σε ασβέστιο και ωρίμανση σε θερμοκρασία υψηλότερη του περιβάλλοντος, εμφανίζει υψηλή αντίσταση σε εμβάπτιση ή σε επίθεση διαλυμάτων θεικών αλάτων. Δείγματα που εκτέθηκαν σε περιβάλλον θεικού νατρίου για περίοδο ενός έτους, δεν έδειξαν ορατά σημεία αλλοίωσης, ρωγμάτωσης ή θρυμματισμού, ενώ η θλιπτική τους αντοχή παρέμεινε αναλλοίωτη. Επιπλέον η συρρίκνωση τους ήταν ασήμαντη μετρούμενη σε 0,015% των αρχικών διαστάσεων. Να σημειωθεί ότι υλικά βασισμένα σε OPC σχηματίζουν παρουσία θεικών αλάτων *ετρινγκίτη* και γύψο που προκαλούν την διόγκωσή τους σε αντίθεση με υλικά από γεωπολυμερές, αρκεί η βασική ύλη παραγωγής του τελευταίου ή το (πιθανά) χρησιμοποιούμενο αδρανές προσθετικό, να μην περιέχουν υψηλές ποσότητες ασβεστίου.



### 3.2.6. Εφαρμογές γεωπολυμερών

Τα γεωπολυμερή συνδυάζουν τρία βασικά χαρακτηριστικά που σε γενικές γραμμές, τα καθιστούν υπέρτερα αντίστοιχων συμβατικών ή μη υλικών (δομικά υλικά, κεραμικά, πλαστικά, οργανικά συνθετικά υλικά κλπ.).

- I. Παράγονται πολύ εύκολα.
- II. Εμφανίζουν εξαιρετικές φυσικοχημικές θερμικές και μηχανικές ιδιότητες.
- III. Έχουν χαμηλό κόστος και μικρές απαιτήσεις σε ενέργεια για την παραγωγή τους δηλαδή συγκριτικά μικρό περιβαλλοντικό αποτύπωμα (ecological footprint).

Πριν την ανακάλυψη του γεωπολυμερισμού, κανένα υλικό δεν ενσωμάτωνε και τα τρία αυτά χαρακτηριστικά.

Έτσι τα βασικά πλεονεκτήματα της χρήσης γεωπολυμερών προϊόντων, κυρίως στον τομέα της παραγωγής σκυροδέματος αντί OPC αλλά και PCC (Portland rozzolana cement), εν συντομία, είναι τα παρακάτω:

1. Εκδήλωση υπέρτερων μηχανικών αλλά και φυσικοχημικών ιδιοτήτων ακόμη και σε 'εχθρικά' περιβάλλοντα.

2. Οικονομικό όφελος.

Προκύπτει από την δυνατότητα χρήσης πολύ φθηνών πρώτων υλών, που αποτελούν παραπροϊόντα άλλων βιομηχανιών, αλλά και των μικρών απαιτήσεων σε ενέργεια για την παραγωγή τους.

Η χρήση παραπροϊόντων άλλων βιομηχανιών σημαίνει οικονομικό όφελος, λόγω μείωσης του κόστους απομάκρυνσης/απόθεσης/ανακύκλωσης τους. Εξάλλου η παραγωγή γεωπολυμερών γίνεται σε θερμοκρασίες μικρότερες των 100 °C και σε ατμοσφαιρική πίεση, ενώ στερεοποιούνται ταχύτατα ακόμη και σε θερμοκρασία περιβάλλοντος, αποκτώντας το 70% της τελικής αντοχής τους τις πρώτες ώρες της στερεοποίησής τους, ενώ σε περίπου 1 μήνα αποκτούν τις τελικές τους ιδιότητες. Αντίθετα οι υψηλές θερμοκρασίες (1400 – 1500 °C) που απαιτούνται κατά τη διαδικασία παραγωγής τσιμέντου τύπου Portland, την καθιστά πολύ δαπανηρή και ενεργοβόρα.

3. Περιβαλλοντικό όφελος.

Προκύπτει για δύο λόγους:

- Η αντικατάσταση του τσιμέντου τύπου Portland από αντίστοιχα γεωπολυμερή προϊόντα, θα μειώσει δραστικά τις εκπομπές CO<sub>2</sub>, αλλά και των άλλων αερίων και σωματιδίων, που προκαλούνται κατά τη διαδικασία παραγωγής του (πίνακας 3-1). Το σκυροδέμα είναι το πλέον εμπορεύσιμο προϊόν και το δεύτερο πιο καταναλώσιμο υλικό μετά το νερό και για την παραγωγή του είναι απαραίτητο το τσιμέντο. Έχει υπολογισθεί ότι για 1 tn τσιμέντου τύπου Portland προκαλούνται συνολικά εκπομπές περίπου 1 tn CO<sub>2</sub> (περιλαμβάνονται όλα τα στάδια από την παραγωγή ως την παράδοση), ενώ υπάρχει εκτίμηση ότι λόγω δημογραφικής αύξησης και οικονομικής ανάπτυξης σε μερικά χρόνια η παραγωγή τσιμέντου Portland θα αντιπροσωπεύει το 17% των παγκόσμιων εκπομπών CO<sub>2</sub>, από 7% σήμερα. Εκτιμάται ότι το 2012 η παραγωγή τσιμέντου Portland προκάλεσε εκπομπές 3 δισεκατομμυρίων tn CO<sub>2</sub>. Στον αντίποδα η παραγωγή γεωπολυμερούς τσιμέντου, παράγει, κατά μέσο όρο, 5 φορές λιγότερες εκπομπές CO<sub>2</sub> σε σχέση με την

παραγωγή τσιμέντου Portland, δηλαδή 80% μείωση, αν και κάποιες μελέτες δείχνουν πολύ μικρότερο ποσοστό μείωσης [18].

**Πίνακας 3-1 Εκπομπές αερίων και σωματιδίων ανά τον παραγόμενου OPC [42]**

Είδος εκπομπών	Kg / ton OPC
CO <sub>2</sub>	930
NO <sub>x</sub>	3,5
SO <sub>2</sub>	2,0
CO	2,0
PM <sub>10</sub>	0,4

- Η αξιοποίηση αδιάθετων παραπροϊόντων, όπως η ιπτάμενη τέφρα και η σκουριά των υψικαμίνων, ως πρώτη ύλη παραγωγής γεωπολυμερών, αποτρέπει την απόρριψη/απόθεσή τους στο περιβάλλον, προλαμβάνοντας έτσι τις συνέπειες που αυτό συνεπάγεται.

Τα γεωπολυμερή υλικά βρίσκουν μια ευρεία γκάμα εφαρμογών με πιο χαρακτηριστική την παραγωγή δομικών υλικών, δεδομένου ότι οι ιδιότητές τους υπερτερούν συνήθως αντίστοιχων συμβατικών υλικών. Για παράδειγμα γεωπολυμερή υλικά μπορούν να χρησιμοποιηθούν σαν πυρίμαχα φράγματα, σε αντίθεση με το τσιμέντο τύπου Portland.

Σήμερα τα γεωπολυμερή χρησιμοποιούνται σε πεδία βιομηχανιών όπως η παραγωγή δομικών υλικών, η αυτοκινητοβιομηχανία, και αεροναυπηγική, τα χυτήρια μη σιδηρούχων μετάλλων, η μεταλλουργία αλλά και η βιομηχανία κεραμικών και πλαστικών (εικόνα 3-28).



**Εικόνα 3-28: Εφαρμογές γεωπολυμερών (<http://www.geopolymer.org>)**

Οι ιδιότητες και συνεπώς το πεδίο εφαρμογής των γεωπολυμερών υλικών, εξαρτάται από την χημική δομή τους και ειδικότερα τον λόγο ατόμων Si:Al στη poly(sialate) δομή. Λόγος Si:Al μικρότερος του 3:1 οδηγεί στην σύνθεση μιας τρισδιάστατης δομής πολύ άκαμπτης, κατάλληλης για παραγωγή δομικών υλικών ή μέσων ενθυλάκωσης αποβλήτων. Καθώς ο λόγος γίνεται μεγαλύτερος του 3 το υλικό γίνεται λιγότερο άκαμπτο και πιο ελαστικό, δηλαδή αρχίζει να εμφανίζει εντονότερα τον πολυμερικό του χαρακτήρα, ενώ αν είναι μεγαλύτερος του 15 οδηγεί σε δομές κατάλληλες για συγκολλητικά ή στεγανωτικά υλικά (πίνακας 3-2 και εικόνα 3-31).

Πίνακας 3-2 Πεδία εφαρμογών των γεωπολυμερών ανάλογα με τον λόγο Si/Al

Λόγος Si:Al	Εφαρμογές
1	Τούβλα Κεραμικά Υλικά πυροπροστασίας
2	Τσιμέντο και οπλισμένο σκυρόδεμα Ενθυλάκωση-σταθεροποίηση ραδιενεργών και τοξικών αποβλήτων
3	Fiber glass πυροπροστασίας Υλικά χυτηρίων  Πυράντοχα υλικά για θερμοκρασίες 200 – 1000 °C
> 3	Στεγανωτικά υλικά για την βιομηχανία και για θερμοκρασίες 200 – 600 °C
20-35	Συνθετικές ίνες πυροπροστασίας

Πάντως πρέπει να τονισθεί ότι, προς το παρόν, λίγα παραδείγματα ευρείας κλίμακας εφαρμογής προϊόντων γεωπολυμερισμού ως δομικών υλικών, μπορούν να αναφερθούν. Σαν λόγοι μπορούν να θεωρηθούν:

- ✓ Η έλλειψη διεξοδικών μελετών για την μακροχρόνια συμπεριφορά τους σε ότι αφορά την ανθεκτικότητά τους (Durability).
- ✓ Η ασάφεια που επικρατεί σχετικά με την χημική/ορυκτολογική τους φύση
- ✓ Η αρκετά έντονη διαφοροποίηση των μηχανικών και θερμικών ιδιοτήτων τους ανάλογα με τις παραμέτρους στο όλο σύστημα παρασκευής τους.
- ✓ Η συντηρητικότητα της βιομηχανίας στην αποδοχή και χρήση νέων προϊόντων που θα αντικαταστήσουν υπάρχοντα αντίστοιχα.

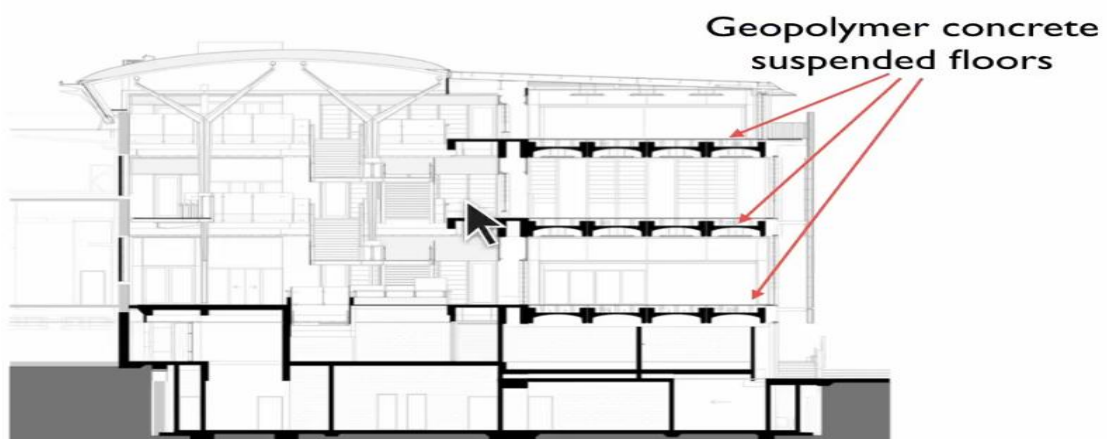
Ένα παράδειγμα χρήσης των γεωπολυμερών σε μεγάλης κλίμακας κατασκευές αποτελεί η ανέγερση του κτιρίου Global Change Institute (GCI) του πανεπιστημίου στο Queensland της Αυστραλίας (εικόνα 3-29). Στην κατασκευή του συγκεκριμένου κτιρίου για πρώτη φορά χρησιμοποιήθηκε σκυρόδεμα, το οποίο παρασκευάστηκε χωρίς την χρήση τσιμέντου.

Το τρία δάπεδα του τετραώροφου κτηρίου αποτελούνται από 33 προκατασκευασμένα πάνελ γεωπολυμερούς σκυροδέματος (εικόνα 3-30). Το συγκεκριμένο γεωπολυμερές σκυρόδεμα, παρασκευάζεται από την εταιρεία Wagners και διατίθεται με την εμπορική ονομασία Earth Friendly Concrete (EFC).

Παρασκευάζεται με πρώτη ύλη σκωρία υψικαμίνου και ιπτάμενη τέφρα και με πρόσθετα άμμο και αδρανή



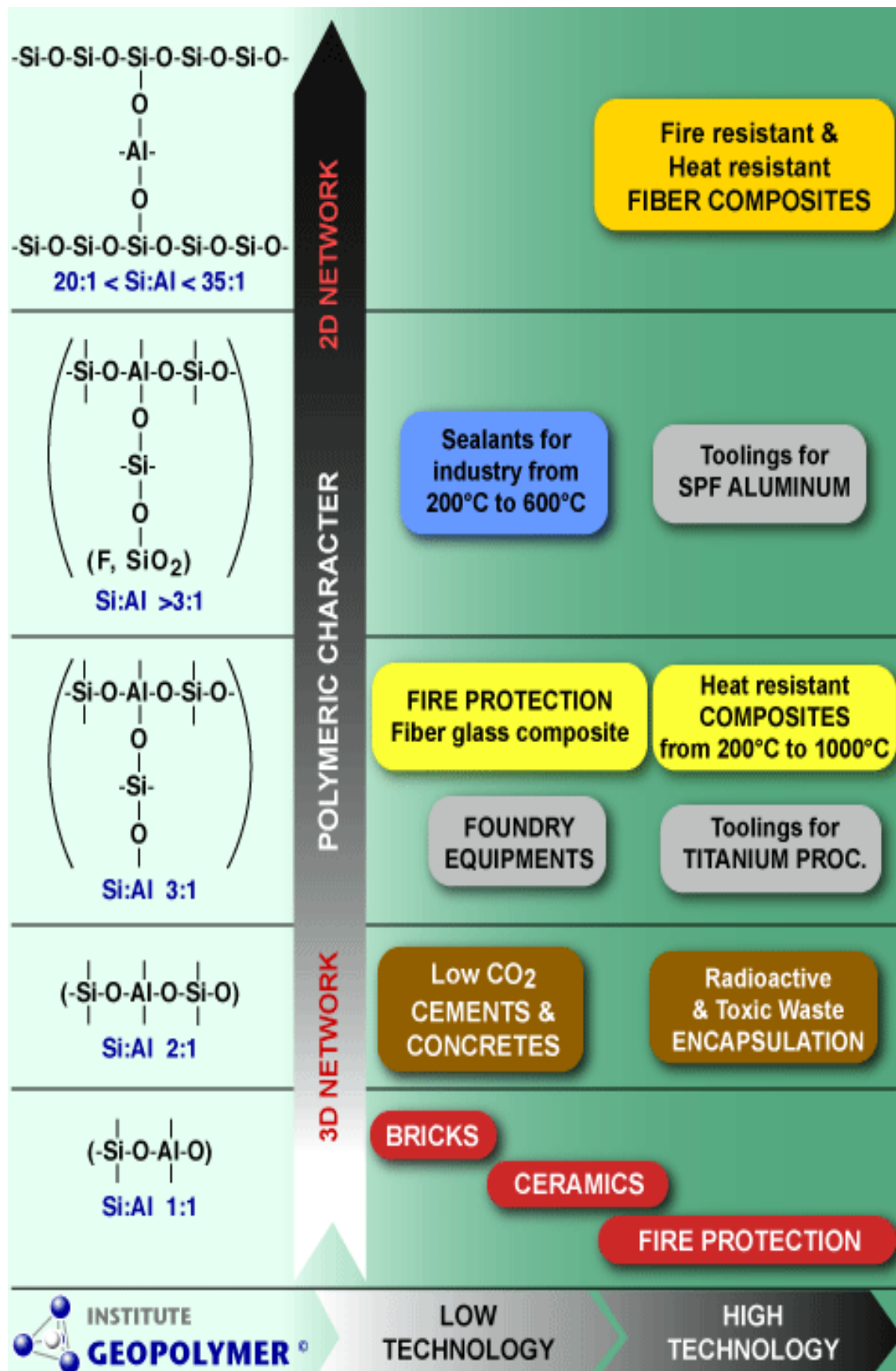
### UNIVERSITY OF QUEENSLAND GLOBAL CHANGE INSTITUTE



Εικόνα 3-29 Το κτίριο GCI στο Queensland της Αυστραλίας του οποίου τα 3 δάπεδα είναι κατασκευασμένα με γεωπολυμερές σκυρόδεμα (Hassel Architect)



Εικόνα 3-30 Ένα από τα 33 προκατασκευασμένα πάνελ από γεωπολυμερές σκυρόδεμα με τα οποία κατασκευάστηκαν τα δάπεδα του κτιρίου CGI (Wagners).



Εικόνα 3-31 Πεδία εφαρμογών των γεωπολυμερών, ανάλογα με τον λόγο Si:Al (<http://www.geopolymer.org>)



## 4. Πειραματική μεθοδολογία

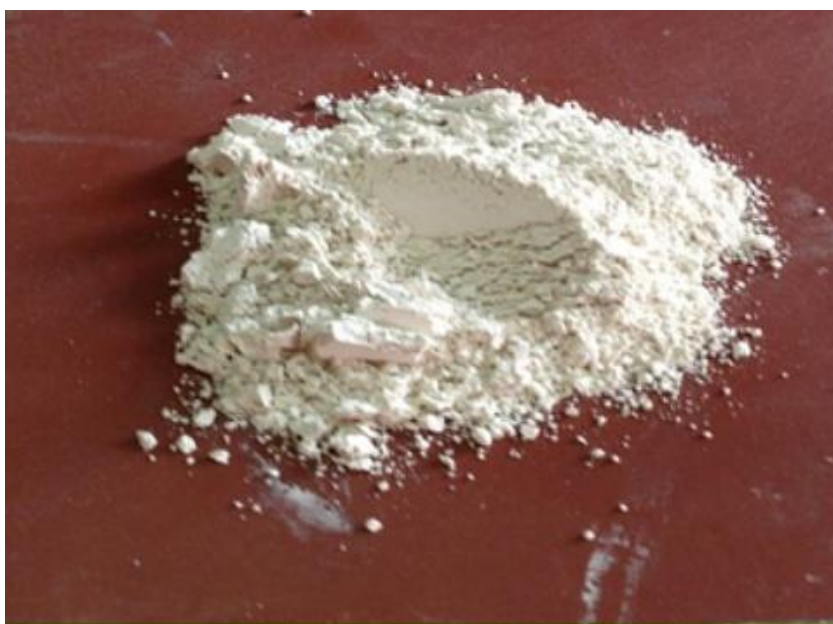
Γίνεται περιγραφή της πειραματικής μεθοδολογίας που ακολουθήθηκε για την σύνθεση των γεωπολυμερών δοκιμίων, αλλά και τις δοκιμές που ακολούθησαν για την διερεύνηση των ιδιοτήτων των δειγμάτων που παρασκευάστηκαν. Χρησιμοποιήθηκαν μετακαολίνης ως πρώτη ύλη, χαλαζίας ως προσθετικό υλικό και βέβαια αλκαλικά διαλύματα ενεργοποίησης. Η γεωπολυμερής πάστα που προέκυψε, χυτεύθηκε σε μήτρες και ακολούθησε η ωρίμανσή της σε συγκεκριμένες θερμοκρασίες και για συγκεκριμένες χρονικές διάρκειες. Μετά την ωρίμανσή τους, τα παρασκευασθέντα γεωπολυμερή δοκίμια υπεβλήθησαν στις κατάλληλες δοκιμές, για την διερεύνηση συγκεκριμένων φυσικών, θερμικών και μηχανικών ιδιοτήτων τους, αλλά και της συμπεριφοράς τους σε θερμικές επιθέσεις.

### 4.1. Υλικά

Η βασική πρώτη ύλη, που χρησιμοποιήθηκε για την παραγωγή των πυρίμαχων γεωπολυμερών δοκιμίων ήταν ο μετακαολίνης, ενώ σαν πρόσθετο υλικό χρησιμοποιήθηκε χαλαζιακή άμμος. Σαν διάλυμα ενεργοποίησης χρησιμοποιήθηκε διάλυμα KOH, αλλά και συνδυασμός διαλύματος KOH και water glass KOH.

#### 4.1.1. Μετακαολίνης

Στην παρούσα εργασία χρησιμοποιήθηκε μετακαολίνης της εταιρείας AGS-Mineraux, παραγωγό οικοδομικών και πυρίμαχων υλικών (εικόνα 4-1).



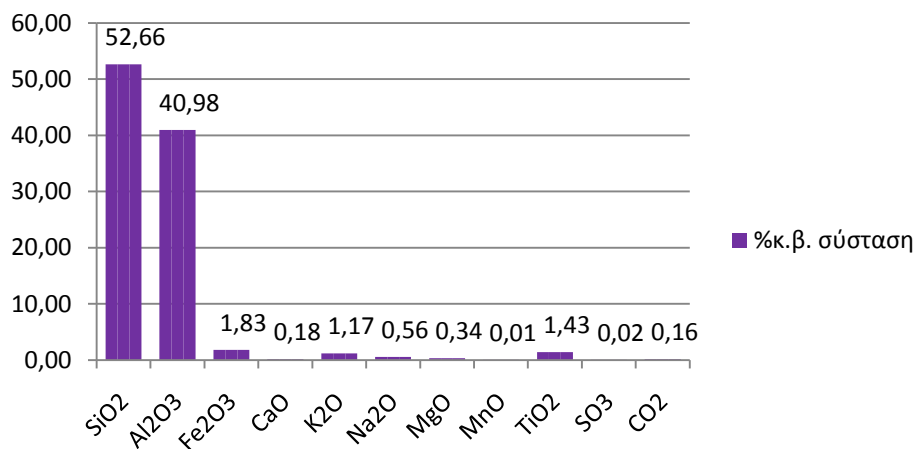
Εικόνα 4-1 Δείγμα χρησιμοποιηθέντος καολίνη

.Κοκκομετρική ανάλυση του, έδειξε μέση διάμετρο κόκκου 13,70  $\mu\text{m}$  περίπου. Η ειδική επιφάνεια του μετακαολίνης υπολογίστηκε στα 16,3  $\text{m}^2 / \text{g}$  και η πυκνότητά του ίση με 2,45  $\text{g}/\text{cm}^3$ . Στον πίνακα 4-1 και στην εικόνα 4-2 φαίνεται η χημική σύσταση του χρησιμοποιηθέντος μετακαολίνης, η οποία προέκυψε μετά από χημική ανάλυση του με την μέθοδο φθορισμού ακτίνων X (XRF) και η οποία δείχνει ότι, όπως αναμενόταν, είναι πλούσιος σε οξείδια πυριτίου και αργιλίου.

Πίνακας 4-1 Χημική σύσταση των δειγμάτων του μετακαολίνη

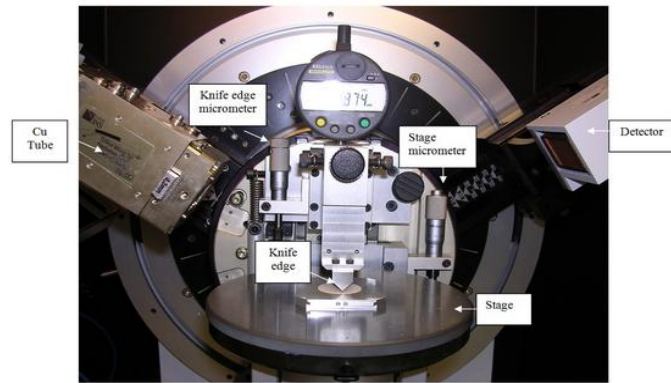
Δείγμα	ΜΚ1(Α)	ΜΚ1(Β)	ΜΚ2(Α)	ΜΚ2(Β)	Μέσος Όρος
<b>Συστατικό (% κ.β)</b>					
SiO <sub>2</sub>	52,83	52,99	52,47	52,33	52,66
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	41,18	41,06	40,82	40,84	40,98
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1,83	1,83	1,84	1,83	1,83
CaO	0,18	0,18	0,18	0,18	0,18
K <sub>2</sub> O	1,17	1,17	1,17	1,18	1,17
Na <sub>2</sub> O	0,51	0,60	0,56	0,57	0,56
MgO	0,36	0,33	0,33	0,33	0,34
MnO	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01
TiO <sub>2</sub>	1,44	1,44	1,42	1,43	1,43
SO <sub>3</sub>	0,02	0,02	0,02	0,02	0,02
CO <sub>2</sub>	0,16	0,16	0,16	0,16	0,16
<b>ΣΥΝΟΛΑ</b>	<b>99,69</b>	<b>99,79</b>	<b>98,98</b>	<b>98,88</b>	<b>99,34</b>

### %κ.β. σύσταση μετακαολίνη

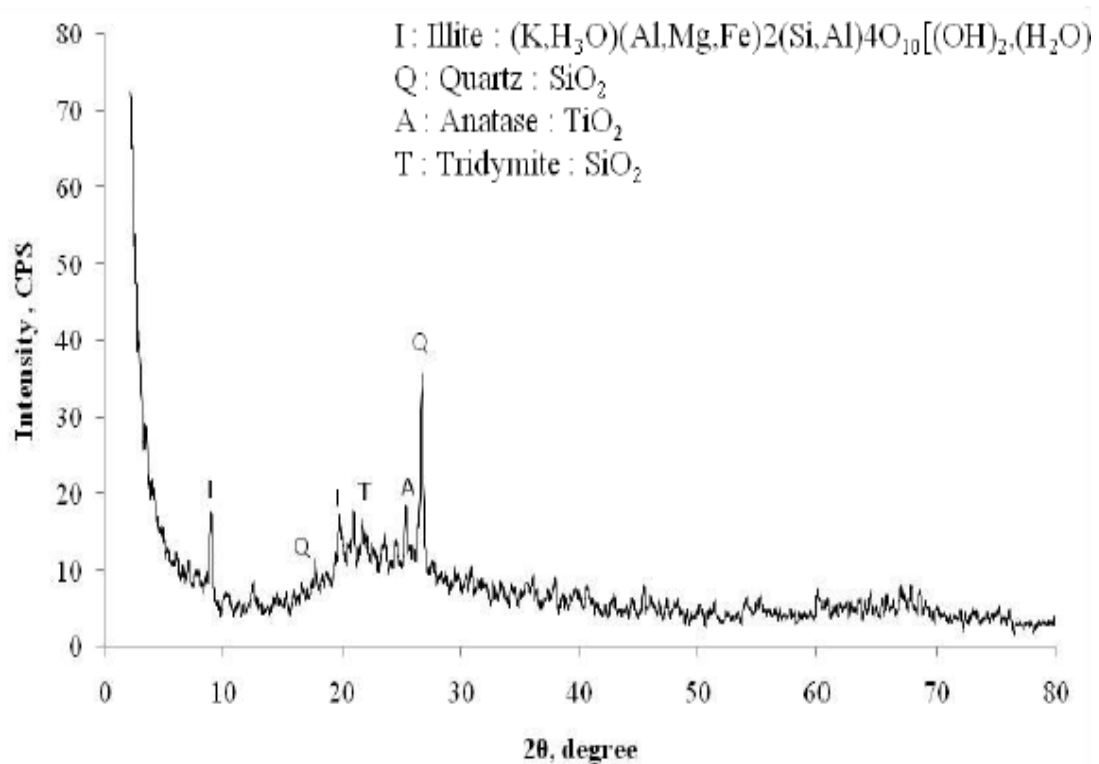


Εικόνα 4-2 Διαγραμματικά η χημική σύσταση του χρησιμοποιηθέντος μετακαολίνη

Η ορυκτολογική σύσταση του χρησιμοποιηθέντος μετακαολίνη προέκυψε με χρήση της περιθλασιομετρίας ακτινών X (X-Ray Diffraction aka XRD), σε περιθλασιόμετρο BRUKER D8 (εικόνα 4-3). Τα δείγματα σκόνης του μετακαολίνη σαρώθηκαν με ταχύτητα 2°/min και σε περιοχή  $2^\circ \leq 2\theta \leq 80^\circ$ . Η XRD ανάλυση έδειξε ότι ο μετακαολίνης, που χρησιμοποιήθηκε για την παρασκευή των δειγμάτων, αποτελείται κατά βάση από μια άμορφη φάση, ενώ σε ότι αφορά τις παρούσες κρυσταλλικές φάσεις πρόκειται για ιλλίτη, χαλαζία, τριδυμίτη, και ανατάση (εικόνα 4-4).



Εικόνα 4-3: Περιθλασιόμετρο BRUKER D8



Εικόνα 4-4: XRD διάγραμμα του χρησιμοποιηθέντος μετακαολίνης

#### 4.1.2. Δευτερεύουσες πρώτες ύλες και αντιδραστήρια

Για την σύνθεση των δοκιμών των γεωπολυμερών εκτός της βασικής πρώτης ύλης, δηλαδή του μετακαολίνης, χρησιμοποιήθηκε χαλαζίας, δηλαδή διοξείδιο του πυριτίου  $SiO_2$ . Ο χαλαζίας χρησιμοποιήθηκε σε μορφή σκόνης (της εταιρείας Sigma – Aldrich), με μέγεθος κόκκων  $< 64 \mu m$  και πυκνότητα  $2,6 g/cm^3$  αλλά και σε υγρή μορφή (της εταιρείας Alfa Aesar) με πυκνότητα  $1,4 gr/cm^3$  και αναλογία  $H_2O-SiO_2$  50-50.



Εικόνα 4-5 Σκόνη χαλαζία και χαλαζίας σε υγρή μορφή

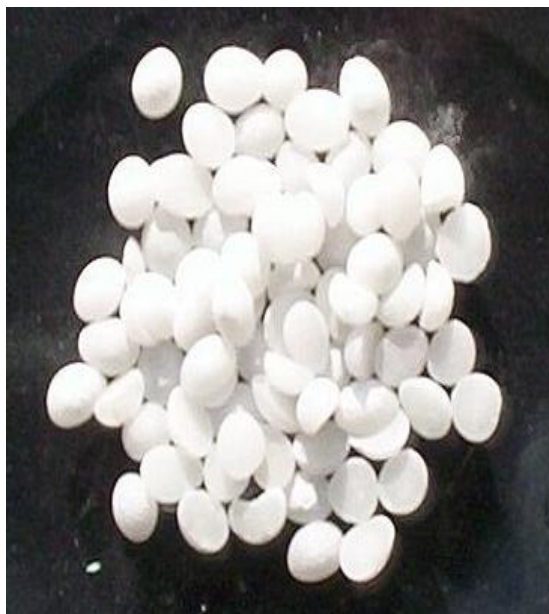


Για την παρασκευή του αλκαλικού ενεργοποιητή χρησιμοποιήθηκαν pellets KOH (Merck, anhydrous pellets) καθαρότητας 99,5% και διάλυμα πυριτικού καλίου (water glass KOH) της εταιρείας Μουλτιπλάς Α.Ε., με χαρακτηριστικά που φαίνονται στον πίνακα 4-2.

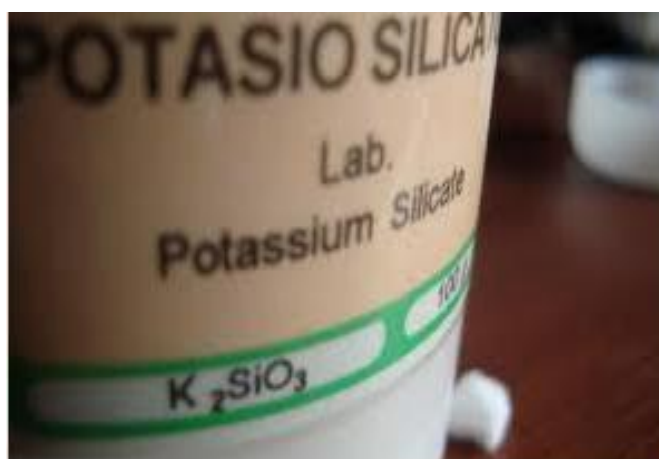
Πίνακας 4-2: Χαρακτηριστικά water glass K

Λόγος $\text{SiO}_2/\text{K}_2\text{O}$		Πυκνότητα (Baume)	Ποσοστό στερεών %	Ειδικό βάρος (gr/ml)
moles	βάρος			
$3,05 \pm 0,05$	$1,95 - 1,98$	$40 \pm 0,5$	$39,97 - 40,39$	$1,374 - 1,388$

Και βέβαια χρησιμοποιήθηκε απιονισμένο νερό



Εικόνα 4-6 Pellets KOH



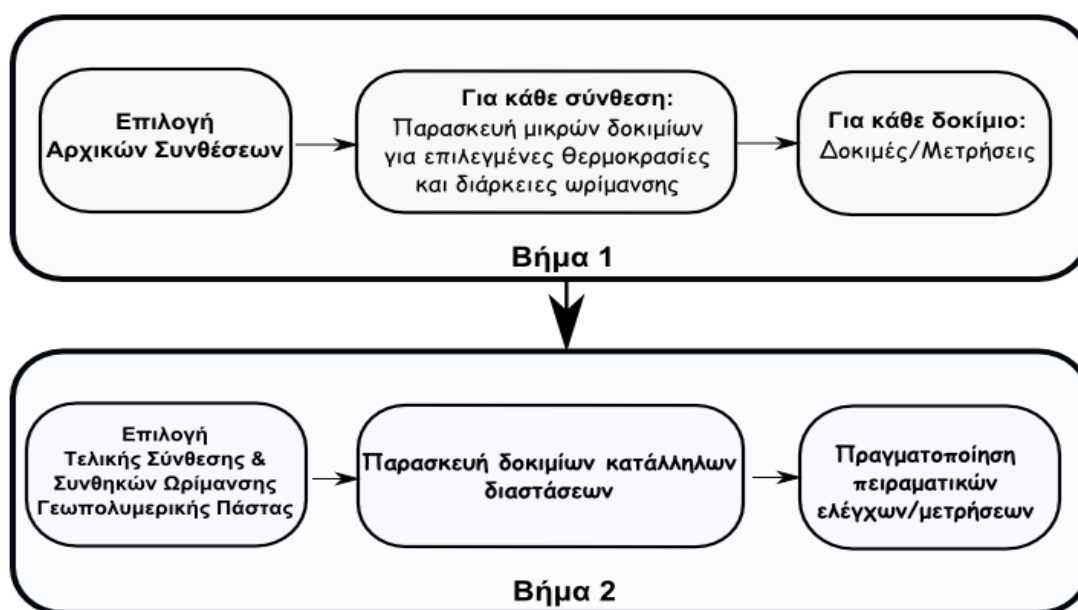
Εικόνα 4-7 Υδράλιος καλίου

## 4.2. Εργαστηριακή μεθοδολογία

### 4.2.1. Γενικά

Κατά την πειραματική διαδικασία, στόχος ήταν η παρασκευή γεωπολυμερούς, το οποίο να αντέχει σε ακραίες συνθήκες θερμικής επίθεσης και να αποτρέπει την μεταφορά θερμότητας, παραμένοντας κατά το δυνατόν αναλλοίωτο και ταυτόχρονα να διαθέτει και να διατηρεί αποδεκτές μηχανικές και φυσικές ιδιότητες, καλύτερες ή τουλάχιστον ανάλογες των χρησιμοποιούμενων σήμερα εμπορικών υλικών πυροπροστασίας.

Τα δύο βασικά βήματα της μεθοδολογίας παρασκευής και ελέγχου των ιδιοτήτων του εν λόγω υλικού, φαίνονται στην εικόνα 4-8 και περιγράφονται στη συνέχεια εν συντομία.



Εικόνα 4-8 Διαγραμματικά τα δύο βασικά βήματα παρασκευής πυράντοχου γεωπολυμερούς υλικού και ελέγχου των ιδιοτήτων του.

#### **Βήμα 1: Διερεύνηση βέλτιστης σύνθεσης πρώτων υλών και βέλτιστων συνθηκών ωρίμανσης για παρασκευή πυράντοχου γεωπολυμερούς.**

Σχεδιασμός συνθέσεων των πρώτων υλών παρασκευής του γεωπολυμερούς.

Με βάση τις επιλεγμένες συνθέσεις και για κάθε σύνθεση:

- ✓ Προετοιμασία των πρώτων υλών.
- ✓ Παρασκευή γεωπολυμερούς πάστας
- ✓ Ωρίμανση γεωπολυμερούς πάστας σε επιλεγμένες θερμοκρασίες και διάρκειες – δημιουργία μικρών δοκιμίων. Αποφασίσθηκε οι θερμοκρασίες ωρίμανσης να είναι: περιβάλλοντος (25°C), 50 °C, 70°C, 90°C, και για χρονικό διάστημα σε κάθε θερμοκρασία 1, 2, 3 και 7 24ώρα.
- ✓ Για κάθε δοκίμιο πραγματοποιήθηκε: οπτική παρατήρηση, αρχικός έλεγχος και εκτίμηση βαθμού στερεοποίησης και ρωγμάτωσης, εκτίμηση αντοχής δοκιμίων.

- ✓ Μέτρηση αντοχής σε θλίψη, υδατοαπορροφητικότητα/ανθεκτικότητας σε υδατικό περιβάλλον και εκτίμηση ανθεκτικότητας σε υψηλές θερμοκρασίες.
- ✓ Καταγραφή αποτελεσμάτων

**Βήμα 2 Επιλογή τελικής σύνθεσης πρώτων υλών και θερμοκρασίας/διάρκειας ωρίμανσης της γεωπολυμερούς πάστας, παρασκευή κατάλληλων δειγμάτων, πραγματοποίηση πειραματικών ελέγχων/μέτρηση ιδιοτήτων.**

Με βάση τα αποτελέσματα των πειραματικών ελέγχων για όλα τα παρασκευασθέντα δοκίμια στο βήμα 1 και μετά από αποτίμησή τους, αποφασίστηκε η τελική σύνθεση των πρώτων υλών για την παρασκευή του τελικού υλικού, καθώς και η βέλτιστη θερμοκρασία και διάρκεια ωρίμανσής του. Ακολούθως παρασκευάστηκαν τα τελικά δοκίμια καταλλήλων διαστάσεων και στη συνέχεια:

- ✓ Έγινε ορυκτολογική ανάλυση του γεωπολυμερούς με χρήση XRD.
- ✓ Μετρήθηκαν οι φυσικές, θερμικές και μηχανικές ιδιότητες του γεωπολυμερούς, δηλαδή:
  - Πυκνότητα, πορώδες, υδατοαπορροφητικότητα, pH, σκληρότητα.
  - Αντοχή σε θλίψη, κάμψη, εφελκυσμό, μέτρο ελαστικότητας E.
  - Θερμική αγωγιμότητα
- ✓ Υποβλήθηκε δοκίμιο του γεωπολυμερούς σε πρότυπη δοκιμή ελέγχου παθητικής πυροπροστασίας, βάσει της καμπύλης RWS, κατά την οποία πραγματοποιήθηκε:
  - Μέτρηση θερμοκρασίας στην επιφάνεια επαφής προστατευόμενου υλικού (σκυρόδεμα) και γεωπολυμερούς (υλικό πυροπροστασίας), κατά την διάρκεια της δοκιμής.
  - Μέτρηση θερμοκρασίας στην πίσω επιφάνεια του προστατευόμενου υλικού
  - Λήψη σημάτων ακουστικής εκπομπής από το προστατευόμενο υλικό κατά την διάρκεια της δοκιμής.
  - Ορυκτολογική ανάλυση του γεωπολυμερούς δοκιμίου μετά την δοκιμή.
  - Έλεγχος για παρουσία ρωγματώσεων στο γεωπολυμερές δοκίμιο μετά την δοκιμή.
  - Μέτρηση βάρους του γεωπολυμερούς δοκιμίου πριν και μετά την δοκιμή.
  - Μέτρηση αντοχής σε θλίψη του σκυροδέματος πριν και μετά την δοκιμή.

#### **4.2.2. Μεθοδολογία σύνθεσης δοκιμίων**

Αρχικά παρασκευάζεται το αλκαλικό διάλυμα του KOH. Στις συνθέσεις, που χρησιμοποιείται και διάλυμα πυριτικού άλατος, στο δημιουργούμενο διάλυμα προστίθεται το πυριτικό διάλυμα του καλίου (water glass KOH). Έτσι δημιουργείται το διάλυμα ενεργοποίησης.

Στη συνέχεια προστίθενται στο διάλυμα ενεργοποίησης, τμηματικά και υπό συνεχή μηχανική ανάδευση, ο μετακαολίνης και το διοξείδιο του πυριτίου, αφού προηγηθεί ανάμιξη και ομογενοποίησή τους.

Με συνεχή μηχανική ανάδευση για 10 min, προκύπτει ομογενές μίγμα, το οποίο χυτεύεται σε μήτρες από πλαστικό υλικό ανθεκτικό σε θερμοκρασίες μέχρι 120 °C και διαστάσεων, που εξαρτώνται από την πειραματική διαδικασία, στην οποία θα υποβληθεί το τελικό δοκίμιο.

Οι μήτρες, αφού σφραγιστούν, υφίστανται δόνηση σε κατάλληλη δονούμενη επιφάνεια και για χρόνο 2 min, ώστε να απομακρυνθεί, κατά το δυνατόν, ο πιθανά εγκλωβισμένος αέρας στο μίγμα, αλλά και για να αποφευχθεί όσο είναι δυνατόν η ύπαρξη πορώδους στα τελικά δοκίμια.

Οι μήτρες με το υλικό τοποθετούνται στη συνέχεια σε αεροστεγείς σακούλες και αφήνονται προς ωρίμανση για συγκεκριμένο χρόνο είτε σε θερμοκρασία περιβάλλοντος, είτε σε εργαστηριακό φούρνο ρυθμιζόμενης θερμοκρασίας.

Με τη συμπλήρωση του χρόνου ωρίμανσης, τα δοκίμια απομακρύνονται από τις μήτρες και αφού προηγηθεί χρονικό διάστημα γήρανσης (συνήθως 7 ή 28 ημέρες ανάλογα με την πειραματική δοκιμασία) είναι έτοιμα για τις πειραματικές δοκιμασίες.

### **4.2.3. Πρότυπες δοκιμές/Μετρήσεις**

#### **4.2.3.1. Μέτρηση βάρους και διαστάσεων δοκιμίων**

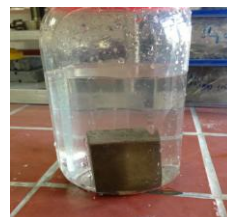
Τα παρασκευασμένα δοκίμια ζυγίζονται και μετρώνται οι διαστάσεις τους, με εργαστηριακό ζυγό και ηλεκτρονικό παχύμετρο αντίστοιχα, διακριτικής ικανότητας 2 δεκαδικών ψηφίων και τα δύο.

#### **4.2.3.2. Μέτρηση φαινόμενης πυκνότητας**

Η φαινόμενη πυκνότητα των παρασκευασθέντων δοκιμίων υπολογίστηκε ως ο μέσος όρος των αντίστοιχων τιμών των παρασκευασθέντων δοκιμίων για την αντίστοιχη σύνθεση, βάσει της εξίσωσης  $d = m / V$  (gr/cm<sup>3</sup>).

#### **4.2.3.3. Μέτρηση υδατοαπορροφητικότητας εν ψυχρώ**

Πραγματοποιήθηκε σύμφωνα με το πρότυπο EN 77-1: 2003. Η υδατοαπορροφητικότητα εκφράζεται ως ο λόγος του βάρους του απορροφημένου από το δοκίμιο νερού, προς το βάρος του δοκιμίου σε ξηρή κατάσταση. Τα δοκίμια της κάθε σύνθεσης, ξηραίνονται σε ξηραντήρα σε θερμοκρασία περιβάλλοντος, μέχρι σταθερής μάζας και στη συνέχεια ζυγίζονται ( $m_d$ ). Στη συνέχεια, το κάθε δοκίμιο τοποθετείται σε δοχείο που περιέχει 1000 ml απιονισμένο νερό, σε θερμοκρασία περιβάλλοντος και για χρονικό διάστημα 24 ωρών, φροντίζοντας το νερό να έρχεται σε επαφή με όλες τις έδρες του δοκιμίου. Ακολούθως, το δοκίμιο αφαιρείται από το νερό, απομακρύνετε το νερό από την επιφάνεια του, προσεκτικά, με ένα καθαρό και στεγνό ύφασμα και ζυγίζεται εκ νέου ( $m_w$ ). Η εξίσωση  $W_m = \left(\frac{m_w - m_d}{m_d}\right) \cdot 100$  δίνει την % υδατοαπορροφητικότητα του δοκιμίου.

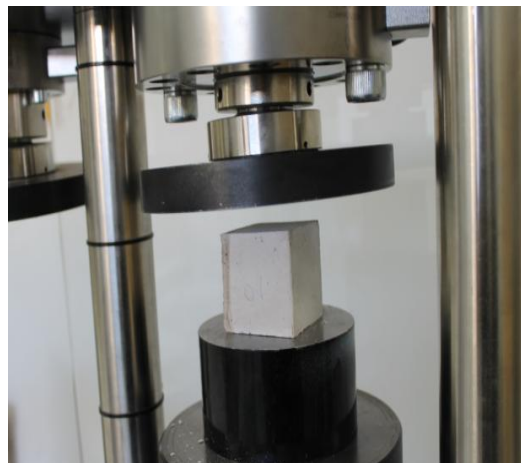


**Εικόνα 4-9 Ξηραντήρας και δοχείο απιονισμένου νερού για την μέτρηση της υδατοαπορροφητικότητας.**

#### 4.2.3.4. Μέτρηση αντοχής σε μονοαξονική θλίψη

Οι δοκιμές πραγματοποιήθηκαν σε σερβουδραυλική μηχανή φόρτισης της εταιρείας CONTROLS, σύμφωνα με το πρότυπο ASTM C-109 και ταχύτητα φόρτισης 900 N/s. Η τιμή προέκυψε από την μέτρηση των αντίστοιχων τιμών για τρία κυβικά δοκίμια ακμής 50 mm και υπολογισμό του μέσου όρου (εικόνα 4-10).

Η τιμή της αντοχής σε θλίψη για κάθε δοκίμιο προκύπτει από τον τύπο  $\sigma = P / A$ , όπου P μέγιστο φορτίο σε N, A η επιφάνεια του δοκιμίου σε mm<sup>2</sup> και  $\sigma$  σε MPa.



Εικόνα 4-10 Μέτρηση αντοχής σε μονοαξονική θλιψη

#### 4.2.3.5. Μέτρηση αντοχής σε κάμψη

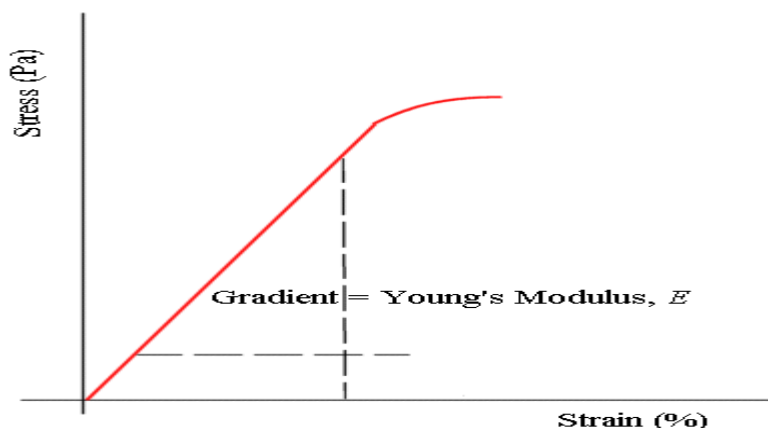
Οι δοκιμές πραγματοποιήθηκαν σε σερβουδραυλική μηχανή φόρτισης της εταιρείας CONTROLS, σύμφωνα με το πρότυπο ASTM C-348 και ταχύτητα φόρτισης 2640 N/min. Η τιμή προέκυψε από την μέτρηση των αντίστοιχων τιμών για τρία δοκίμια διαστάσεων 40mm x 40mm x 160mm και υπολογισμό του μέσου όρου. Η τιμή της αντοχής σε θλίψη για κάθε δοκίμιο προκύπτει από τον τύπο  $S_f = 0,0028 * P$ , όπου P μέγιστο φορτίο σε N και  $S_f$  σε MPa. Η απόσταση μεταξύ των στηρίξεων της συσκευής είναι 12 cm και το δοκίμιο πρέπει να τοποθετείται με τέτοιο τρόπο που η φόρτιση να εφαρμοσθεί ακριβώς στο μέσο του δοκιμίου.

#### 4.2.3.6. Μέτρηση αντοχής σε έμμεσο εφελκυσμό

Η αντοχή σε έμμεσο εφελκυσμό μετρείται σύμφωνα με το πρότυπο της ISRM. Δοκίμιο μορφής δίσκου υποβάλλεται σε θλιπτικό φορτίο, ομοιόμορφα κατανεμημένο κατά μήκος δύο αντιδιαμετρικών γενετειρών της παράπλευρης επιφάνειας, με σταθερό ρυθμό ίσο με 200 N/s μέχρι θραύσης. Επειδή τα φορτία αυτά προκαλούν οριζόντιες εφελκυστικές τάσεις, θεωρείται ότι το δοκίμιο αστοχεί σε εφελκυσμό κατά την διάμετρο φόρτισης, ενώ η εφελκυστική τάση που προκαλεί την αστοχία δίνεται από τον τύπο  $\sigma_{\theta} = -\frac{P}{\pi \cdot R \cdot t} \cdot \left\{ \frac{\sin 2\theta}{\theta} - 1 \right\}$  με P επιβαλλόμενη δύναμη που προκαλεί την αστοχία σε N, R ακτίνα του δοκιμίου σε mm, t ύψος του δοκιμίου σε mm, 2θ τόξο γωνίας στο οποίο δρα ομοιόμορφα η δύναμη P επί του δοκιμίου. Για μικρές τιμές του 2θ η παραπάνω εξίσωση προσεγγίζεται ικανοποιητικά από την σχέση:  $\sigma_{\theta} = -\frac{2 \cdot P}{\pi \cdot D \cdot t}$ , με D την διάμετρο του δοκιμίου.

#### 4.2.3.7. Μέτρηση μέτρου ελαστικότητας E.

Το μέτρο ελαστικότητας E (elasticity modulus) (ή μέτρο Young - Young's modulus) υπολογίζεται με δοκιμή ανεμπόδιστης θλίψης σε δοκίμια διατομής 50 mm x 50 mm x 100 mm και ταυτόχρονη μέτρηση των αντίστοιχων αξονικών παραμορφώσεων. Στη συνέχεια σχεδιάζεται το διάγραμμα ενεργών τάσεων – ανηγμένων παραμορφώσεων και μέσω της κλίσης της γραμμικής περιοχής του ( $\Delta\sigma/\Delta\epsilon$ ) υπολογίζεται το μέτρο ελαστικότητας E του υλικού, αλλά και ο λόγος Poisson  $\nu$  (το σταθερό ποσοστό της ορθής παραμόρφωσης κατά τον επιμήκη άξονα που ισούται με τις ορθές παραμορφώσεις στους εγκάρσιους άξονες) .



Εικόνα 4-11 Τάση συναρτήσει παραμόρφωσης

Η μέτρηση των παραμορφώσεων πραγματοποιείται με την τοποθέτηση κατακόρυφων και οριζόντιων ηλεκτρικών διατάξεων μέτρησης παραμορφώσεων. Η πρώτη μετράει την αξονική ανοιγμένη παραμόρφωση του δοκιμίου και η δεύτερη την αντίστοιχη εγκάρσια.

#### 4.2.3.8. Μέτρηση πορώδους

Ως πορώδες χαρακτηρίζεται ο λόγος του όγκου των κενών προς τον συνολικό όγκο του δοκιμίου  $\phi = \frac{V_v}{V_T}$  και συνήθως εκφράζεται σε ποσοστό %.

Αν  $m_{\xi\eta\rho}$  η μάζα του ξηρού δοκιμίου,  $m_{\kappa\omicron\rho}$  η μάζα του κορεσμένου σε νερό δοκιμίου,  $m_{\alpha\iota\omega\rho}$  η μάζα του δοκιμίου όταν αιωρείται στο νερό και  $V_{\delta\epsilon\iota\gamma\mu}$  ο συνολικός όγκος του δοκιμίου, τότε ισχύουν οι εξισώσεις (m σε gr, V σε  $\text{cm}^3$ ,  $d_{\acute{\upsilon}\delta\alpha\tau\omicron\varsigma} = 1 \text{ gr/ml}$ ):

$$m_{\kappa\omicron\rho} - m_{\xi\eta\rho} = m_{H_2O} = V_{H_2O} \cdot d_{H_2O} = V_{H_2O} = V_{\kappa\epsilon\nu}$$

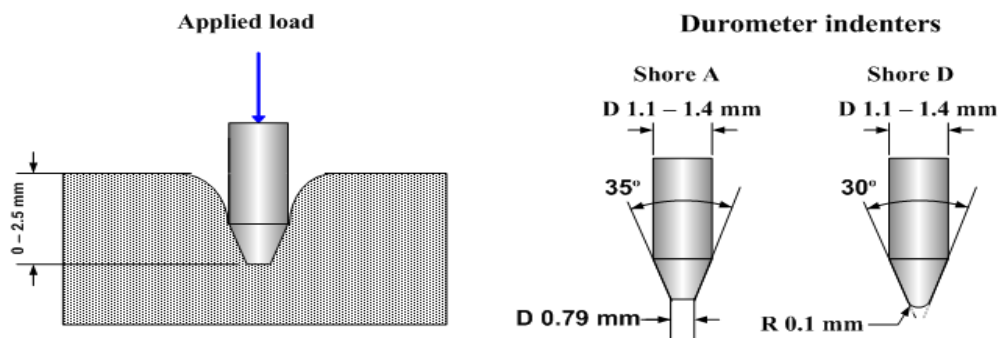
$$m_{\kappa\omicron\rho} - m_{\alpha\iota\omega\rho} = V_{\delta\epsilon\iota\gamma\mu} \cdot d_{H_2O} = V_{\delta\epsilon\iota\gamma\mu}$$

$$\text{Και τελικά: Πορώδες}(\phi \text{ ή } n)\% = \frac{V_{\kappa\epsilon\nu}}{V_{\delta\epsilon\iota\gamma\mu}} \cdot 100 = \frac{m_{\kappa\omicron\rho} - m_{\xi\eta\rho}}{m_{\kappa\omicron\rho} - m_{\alpha\iota\omega\rho}} \times 100$$

#### 4.2.3.9. Μέτρηση σκληρότητας κατά Shore (κλίμακα durometer)

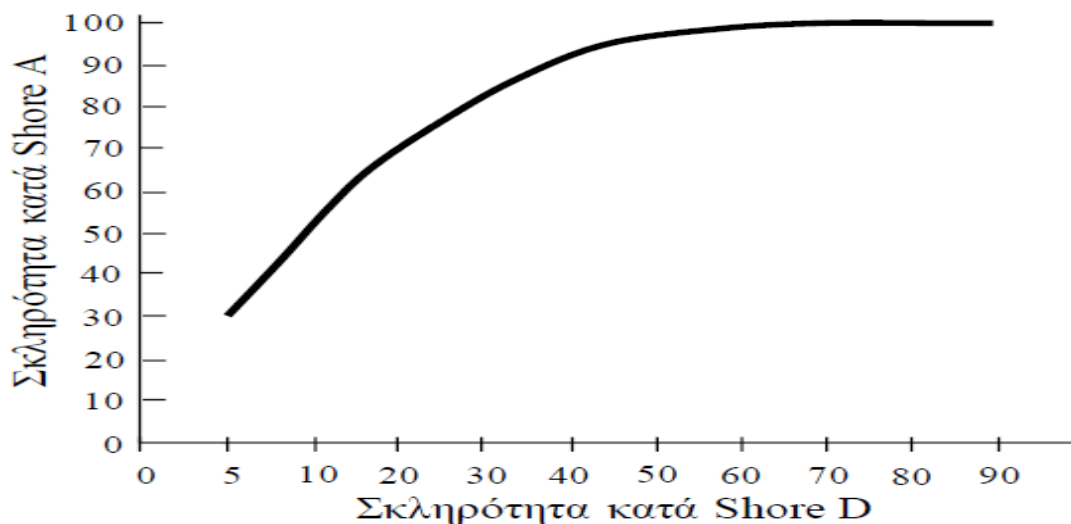
Σκληρότητα θεωρείται (εδώ) μέτρο της αντίστασης του υλικού στη διείσδυση (indentation). Η σκληρότητα κατά Shore αφορά αρκετές κλίμακες (κλίμακες durometer), αλλά στην παρούσα εργασία ενδιέφεραν οι δύο πιο χρησιμοποιούμενες οι ASTM D2240 type A και type D, οι οποίες εφαρμόζονται για μαλακά και πιο σκληρά υλικά αντίστοιχα. Η μέτρηση της σκληρότητας κατά Shore type A πραγματοποιείται με φορητό όργανο μέτρησης σκληρότητας (το οποίο ονομάζεται λόγω της μεθόδου και durometer) και η τιμή της προκύπτει από την αντίσταση του υλικού στην διείσδυση μιας ακίδας (εικόνα 4-12).





Εικόνα 4-12 Έλεγχος σκληρότητας κατά Shore

Η δύναμη διείσδυσης είναι 822 gr για Shore type A και ασκείται για περίπου 15 sec πάνω στο δοκίμιο, ενώ από το βάθος της διείσδυσης προκύπτει η τιμή της σκληρότητας η οποία αναγράφεται στο όργανο (οι τιμές σκληρότητας κατά Shore κυμαίνονται μεταξύ 0 και 100). Πραγματοποιούνται είκοσι μετρήσεις πάνω σε λεία επιφάνεια του υλικού, σε κάναβο 5 cm x 5 cm, με απόσταση μεταξύ των σημείων μέτρησης τουλάχιστον 0,5 cm και λαμβάνεται ο μέσος όρος τους. Στη συνέχεια, με αναφορά στο διάγραμμα της Εικ. 4-13 ή στον πίνακα 4-3, υπολογίζεται η σκληρότητα του υλικού κατά Shore type D.



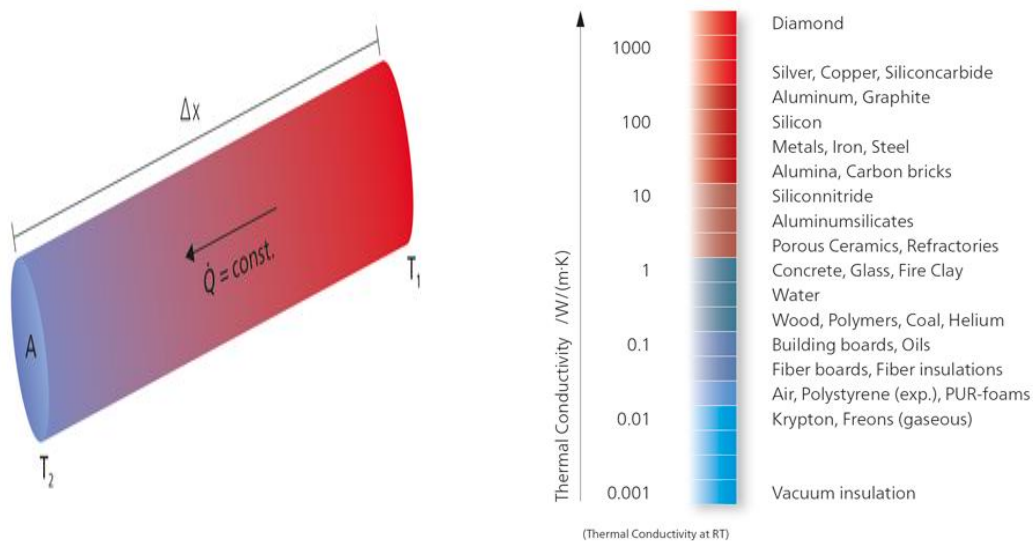
Εικόνα 4-13 Διάγραμμα συσχέτισης σκληρότητας κατά Shore A και κατά Shore D

Πίνακας 4-3 Μετατροπή σκληρότητας durometer

Shore A	30	35	40	45	50	55	60	65	70	75	80	85	90	95	100
Shore D	6	7	8	10	12	14	16	19	22	25	29	33	39	46	58

#### 4.2.3.10. Μέτρηση θερμικής αγωγιμότητας

Ως θερμική αγωγιμότητα (συμβολίζεται συνήθως με k) ορίζεται η χαρακτηριστική ιδιότητα της ύλης, που προσδιορίζει την ευκολία ή δυσκολία διάδοσης της θερμότητας στο εσωτερικό ενός υλικού. Η θερμική αγωγιμότητα υλικού μετριέται με τον "συντελεστή αγωγιμότητας" λ (W/(m•K)).



**Εικόνα 4-14 Η έννοια της θερμικής αγωγιμότητας ( $T_1 > T_2$ ) και συντελεστές  $\lambda$  για κατηγορίες υλικών**

Η ιδιότητα της θερμικής αγωγιμότητας είναι από τις σημαντικότερες για την συμπεριφορά των υλικών πυροπροστασίας, διότι αφορά στην ικανότητα των υλικών να δρουν ως εμπόδια στην ροή της θερμότητας. Η τιμή του συντελεστή θερμικής αγωγιμότητας εξαρτάται από το υλικό, τη δομή του (πορώδες, πυκνότητα), τη θερμοκρασία, την υγρασία και την πίεση.

Η μέτρηση της θερμικής αγωγιμότητας των δοκιμίων, πραγματοποιήθηκε με χρήση συσκευής HFM 436 Lambda<sup>TM</sup> Heat Flow Meter, της εταιρείας NETZSCH, με εφαρμογή της μεθόδου της ροής θερμότητας, κατά τα πρότυπα EN12667 και ASTM C518 και ορισμό της μέσης θερμοκρασίας στους 10 °C. Το δοκίμιο, διαστάσεων 150mm x 150mm x 20 mm, τοποθετείται μεταξύ δύο αισθητήρων ροής θερμότητας με σταθερή θερμοκρασιακή βαθμίδα μεταβολής. Με την επίτευξη ισορροπίας, ο ενσωματωμένος υπολογιστής της συσκευής προσδιορίζει την θερμική αγωγιμότητα και την θερμική αντίσταση του δοκιμίου.



**Εικόνα 4-15 HFM 436 Lambda Heat Flow Meter**



#### 4.2.3.11. Δοκιμή ελέγχου παθητικής πυροπροστασίας

Η συγκεκριμένη δοκιμή αποτελεί την σπουδαιότερη για τον έλεγχο ενός υλικού, ως κατάλληλου για πυροπροστασία. Η δοκιμή βασίστηκε στην μικρής κλίμακας δοκιμή ελέγχου παθητικής πυροπροστασίας, της E.F.N.A.R.C.\*, που αφορά την αξιολόγηση στοιχείων παθητικής πυροπροστασίας της μόνιμης επένδυσης από σκυρόδεμα των σηράγγων, αλλά χρησιμοποιείται για την παροχή ενδεικτικών δεδομένων απόδοσης ενός υλικού πυροπροστασίας.

Η δοκιμή αφορά την έκθεση της επιφάνειας δοκιμίου, που αποτελείται από δοκίμιο σκυροδέματος και δοκίμιο του παρασκευασθέντος γεωπολυμερούς, ή κάποιου υλικού πυροπροστασίας, σε θερμοκρασιακές μεταβολές ανάλογες με την καμπύλη που έχει επιλεγθεί να προσομοιωθεί, στη παρούσα εργασία την καμπύλη RWS.

Κατά την διάρκεια της έκθεσης μετρείται η θερμοκρασία στην διεπιφάνεια τσιμέντου – γεωπολυμερούς, με τη χρήση θερμοστοιχείου τύπου “K”, το οποίο έχει την δυνατότητα μέτρησης μέχρι 1100 °C. Το συγκεκριμένο θερμοστοιχείο τοποθετείται από το πίσω μέρος του δοκιμίου με την διάνοιξη κατάλληλης οπής και συνδέεται με κατάλληλο καταγραφέα δεδομένων, που τα μεταφέρει σε υπολογιστή. Επίσης μετρείται η θερμοκρασία και στην πίσω επιφάνεια του σκυροδέματος, με τη χρήση οπτικού πυρομέτρου Raynger MX4 / -30 °C +900 °C της εταιρείας Raytek.



Ταυτόχρονα γίνεται μέτρηση της ακουστικής εκπομπής στο δοκίμιο, με προσαρμογή κατάλληλου πιεζοηλεκτρικού αισθητήρα, στην πίσω επιφάνεια του δοκιμίου, ώστε να συλλέγονται πληροφορίες για την κατάσταση του σκυροδέματος, κυρίως σε ότι αφορά την ρωγμάτωσή του, κατά την διάρκεια της δοκιμής.

Το δοκίμιο της δοκιμής είναι διατομής 150 mm x 150 mm και ύψους 150 mm. Καθ' ύψος τα 100 mm είναι σκυρόδεμα και τα 50 mm γεωπολυμερές υλικό για πυροπροστασία.

Για τη δοκιμή χρησιμοποιήθηκε κατάλληλος φούρνος (πρότυπη συσκευή ελέγχου πυροπροστασίας) του εργαστηρίου Τεχνολογίας Διάνοιξης Σηράγγων ο οποίος έχει κατασκευασθεί σύμφωνα με τις οδηγίες της E.F.N.A.R.C. Ο εν λόγω φούρνος έχει δυνατότητα να προσομοιώνει τις πρότυπες θερμοκρασιακές καμπύλες μέσω κατάλληλης μονάδας προγραμματισμού και ελέγχου της λειτουργίας του. Η θερμοκρασία του φούρνου (με ανώτατη τους 1700 °C) ρυθμίζεται με κατάλληλο ρυθμιστή, που βρίσκεται στη μία πλευρά του φούρνου μαζί με ψηφιακή οθόνη ένδειξης της θερμοκρασίας λειτουργίας (εικόνα 4-16)

---

\* European Federation of National Associations Representing for Concrete



**Εικόνα 4-16** Πρότυπη συσκευή ελέγχου πυροπροστασίας & διεξαγωγή πειράματος σε αυτή

Το δοκίμιο τοποθετήθηκε κάθετα στο άνοιγμα του φούρνου, του οποίου οι διαστάσεις είναι 400 mm x 400 mm x 200 mm και σχεδόν στο μέσο του φούρνου, ώστε η εκτιθέμενη επιφάνεια του να είναι πολύ κοντά στο θερμοστοιχείο του φούρνου (θερμοστοιχείο τύπου 'S' που μετράει την θερμοκρασία του φούρνου), σχεδόν στα 10 mm (σύμφωνα με τις οδηγίες της E.F.N.A.R.C). Κατ' αυτό το τρόπο μπορεί να θεωρηθεί ότι η θερμοκρασία του φούρνου είναι αυτή στην οποία εκτίθεται η επιφάνεια του δοκίμιου.

Το μέρος που παρέμεινε κενό στον άνοιγμα του φούρνου, καλύφθηκε με πλάκα αλουμίνιας που είναι ανθεκτική σε θερμοκρασίες μέχρι 1700 °C (εικόνα 4-17).

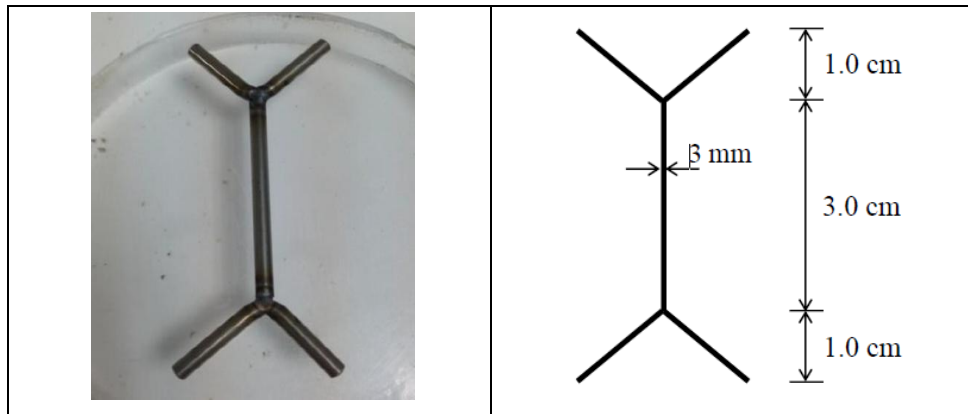
Κατά την διάρκεια της δοκιμής και επειδή προσομοιώνεται η καμπύλη RWS, η θερμοκρασία στην διεπιφάνεια σκυροδέματος – γεωπολυμερούς υλικού δεν πρέπει να ξεπεράσει τους 380 °C , ενώ στον οπλισμό του σκυροδέματος δεν πρέπει να ξεπεράσει τους 250 °C (παράγραφος 2.5).



**Εικόνα 4-17** Φούρνος με τοποθετημένο το δοκίμιο για την πρότυπη δοκιμή ελέγχου παθητικής πυροπροστασίας.

Η κατασκευή του δοκιμίου για την συγκεκριμένη δοκιμή έγινε σύμφωνα με τα παρακάτω βήματα:

- ✓ Παρασκευή γεωπολυμερούς υλικού που θα αποτελέσει το υλικό πυροπροστασίας και χύτευσή του σε καλούπι διαστάσεων 150 mm x 150 mm x 50 mm.
- ✓ Τοποθέτηση στην πλάκα του γεωπολυμερούς, σε κατάλληλη χρονική στιγμή κατά την ωρίμανσή του, δύο αγκυρίων μήκους 50 mm και διαμέτρου 3 mm, κατασκευασμένων από χάλυβα St37, σε βάθος 25 mm και σε απόσταση 30 mm από δύο απέναντι κορυφές της. Με την ολοκλήρωση της ωρίμανσης, τα αγκύρια είναι καλά πακτωμένα στην πλάκα του γεωπολυμερούς (εικόνες 4-18 & 4-19).



Εικόνα 4-18 Αγκύριο για την συνάφεια σκυροδέματος & γεωπολυμερούς



Εικόνα 4-19 Γεωπολυμερές με τα αγκύρια που θα χρησιμοποιηθεί σαν υλικό πυροπροστασίας

- ✓ Τοποθέτηση της πλάκας του γεωπολυμερούς (μετά την ωρίμανσή του) στο κάτω μέρος καλουπιού, διαστάσεων 150 mm x 150 mm x 150 mm και με τα προεξέχοντα άκρα των αγκυρίων προς τα πάνω.

- ✓ Χύτευση στο καλούπι σκυροδέματος, που παρασκευάζεται σύμφωνα με τις οδηγίες της E.F.N.A.R.C. Μετά την σκλήρυνση του σκυροδέματος απομακρύνεται το καλούπι και το προκύπτον δοκίμιο έχει την μορφή που φαίνεται στην εικόνα 4-20 και είναι έτοιμο για την δοκιμή.



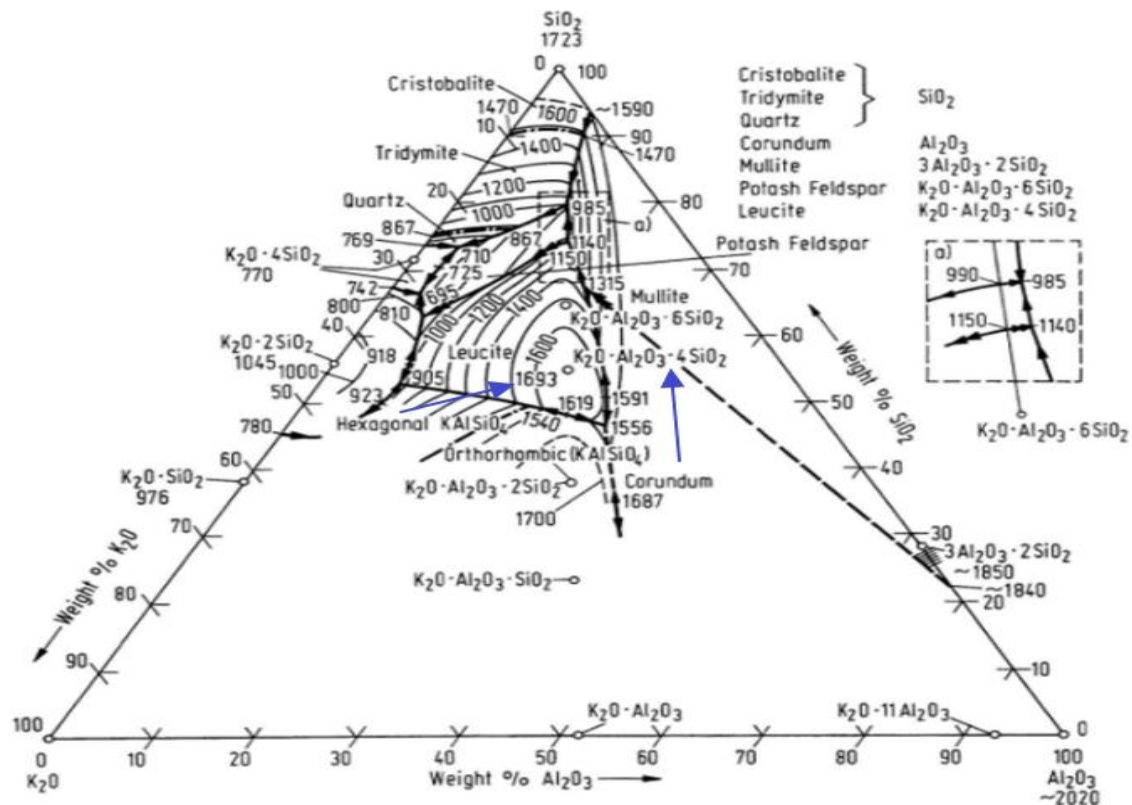
**Εικόνα 4-20 Τελικό δοκίμιο προς δοκιμή από σκυρόδεμα και αγκυρωμένο σε αυτό γεωπολυμερές**



## 4.2.4. Παρασκευή/Ιδιότητες/Δοκιμή παθητικής πυροπροστασίας γεωπολυμερούς υλικού

### 4.2.4.1. Σύνθεση

Όπως έχει ήδη αναφερθεί, για την παρασκευή των γεωπολυμερών δοκιμών των δοκιμών, χρησιμοποιήθηκε σαν βασική πρώτη ύλη μετακαολίνη, ο οποίος αποτελεί πολύ καλό αργιλοπυριτικό υλικό σταθερής στοιχειομετρίας, με περισσότερο από 90% κ.β. της σύστασης του να αποτελείται από  $\text{SiO}_2$  και  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (53% και 43% αντίστοιχα) και μάλιστα σε άμορφη φάση, ενώ περιέχει και 1% περίπου  $\text{K}_2\text{O}$ . Σαν βασικό αλκαλικό αντιδραστήριο χρησιμοποιήθηκε διάλυμα  $\text{KOH}$ . Συνεπώς, η πυρίμαχη συμπεριφορά ενός τέτοιου γεωπολυμερούς υλικού, μπορεί να προβλεφθεί με μελέτη του τριγωνικού διαγράμματος  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-K}_2\text{O-SiO}_2$  (εικόνα 4-21) Με αναφορά στο συγκεκριμένο διάγραμμα παρατηρούμε ότι ο λευκίτης ( $\text{K}_2\text{O}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3\cdot 4\text{SiO}_2$  55,02%  $\text{SiO}_2$ , 23,40%  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , 21,58  $\text{K}_2\text{O}$ ) έχει σημείο τήξης 1693 °C, ενώ ακόμη δύο αργιλοπυριτικά ορυκτά εμπλουτισμένα με  $\text{K}_2\text{O}$  το  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-K}_2\text{O-2SiO}_2$  (καλιοφυλίτης - 37,97%  $\text{SiO}_2$ , 32,28%  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , 29,75  $\text{K}_2\text{O}$ ) και  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-K}_2\text{O-SiO}_2$  (23,44%  $\text{SiO}_2$ , 39,84%  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , 36,72  $\text{K}_2\text{O}$ ), έχουν σημείο τήξης μεγαλύτερο των 1700 °C. Συμπερασματικά, ένα γεωπολυμερές μετακαολίνη το οποίο θα χρησιμοποιηθεί σαν πυράντοχο υλικό, θα πρέπει να προσεγγίζει την ορυκτολογική σύσταση κάποιου από τα τρία αυτά ορυκτά., ώστε να αντιμετωπίσει το δυσμενέστερο σενάριο θερμικής επίθεσης, αυτό της καμπύλης RWS. Μεταξύ των τριών υλικών, για τον υπολογισμό της σύνθεσης των πρώτων υλών για παρασκευή γεωπολυμερούς υλικού βασισμένου στον μετακαολίνη, θα προτιμηθεί ο λευκίτης, γιατί έτσι θα απαιτηθούν οι μικρότερες ποσότητες  $\text{Al}_2\text{O}_3$  και  $\text{KOH}$ , που πρέπει να αναμειχθούν με τον μετακαολίνη, για να επιτευχθεί η κατάλληλη στοιχειομετρία της γεωπολυμερούς πάστας.



Εικόνα 4-21 Τριγωνικό διάγραμμα φάσεων  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-K}_2\text{O-SiO}_2$  [23]

Με βάση τα παραπάνω, για την εύρεση της βέλτιστης σύνθεσης παρασκευής πυρίμαχου γεωπολυμερούς υλικού με βάση μετακαολίνη, επελέγησαν καταρχήν τρεις συνθέσεις πρώτων υλών, οι οποίες φαίνονται στον πίνακα 4-4.

**Πίνακας 4-4 Οι αρχικές συνθέσεις παρασκευής του γεωπολυμερούς υλικού (%κ.β.)**

Αντιδραστήριο/Σύνθεση	Σύνθεση 1	Σύνθεση 2	Σύνθεση 3
Μετακαολίνης (MK)	35,2	37,2	43
Water Glass καλίου (WG-K)	58,4		
Καυστικό Κάλιο (KOH)	6,3	16,7	19,3
Διοξείδιο του Πυριτίου (SiO <sub>2</sub> )		16,3	
Εναιώρημα SiO <sub>2</sub> (Sol)			37,7
Νερό (H <sub>2</sub> O)		29,8	
s/l (gr/ml)	0,99	1,79	2,3

Εκτός των δύο βασικών υλικών, δηλαδή του μετακαολίνης και του KOH, για την πρώτη σύνθεση χρησιμοποιήθηκε και υδρύαλος KOH για την παρασκευή του διαλύματος ενεργοποίησης (λόγος βάρους SiO<sub>2</sub>/K<sub>2</sub>O = 1,95 – 1,98), για την δεύτερη σύνθεση, επειδή στο διάλυμα ενεργοποίησης χρησιμοποιήθηκε αποκλειστικά KOH, προστέθηκε σαν πληρωτικό υλικό, για την βελτίωση των πυράντοχων ιδιοτήτων του υλικού, διοξείδιο του πυριτίου (SiO<sub>2</sub>) σε μορφή σκόνης, ενώ για την τρίτη προστέθηκε εναιώρημα SiO<sub>2</sub> (Sol).

Η σύνθεση 3 απορρίφθηκε διότι, πρώτον προέκυψαν μεγάλες δυσκολίες στη προσπάθεια διάλυσης των pellets KOH στο εναιώρημα του SiO<sub>2</sub> και δεύτερον το συγκεκριμένο εναιώρημα έχει μεγάλο κόστος προμήθειας. Για τις συνθήκες ωρίμανσης της γεωπολυμερούς πάστας που προέκυψε από κάθε μία από τις άλλες δύο συνθέσεις, αποφασίστηκε να διερευνηθούν οι θερμοκρασίες, περιβάλλοντος (25 °C), 50 °C, 70 °C και 90 °C και για χρονικό διάστημα 1, 2, 3 και 7 24ώρων αντίστοιχα για κάθε μία.

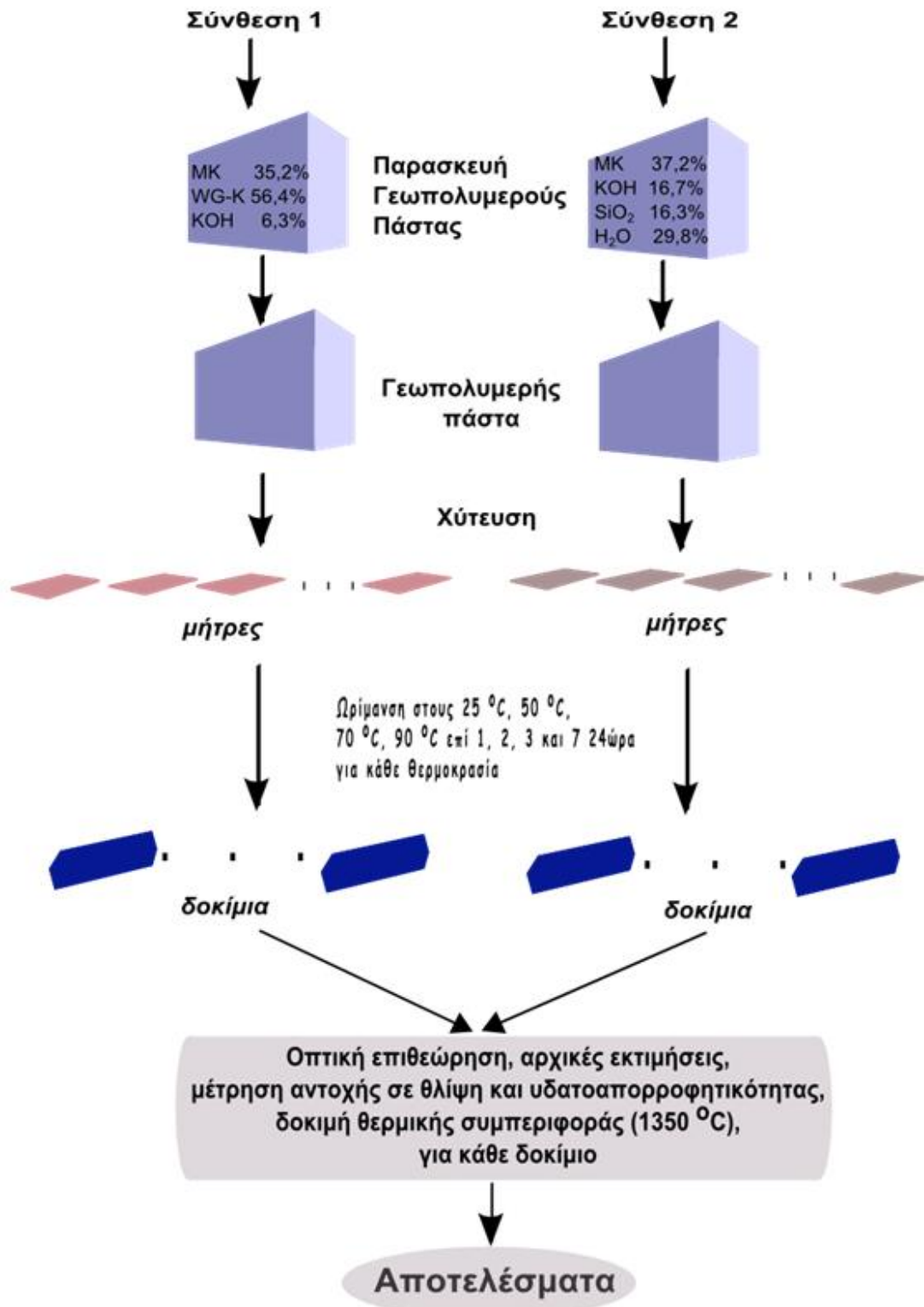
Στην συνέχεια για κάθε μία από τις δύο συνθέσεις παρασκευάστηκε ο αντίστοιχος αριθμός μικρών δοκιμίων ακμής 50 mm, ώστε να διερευνηθούν όλοι οι ανωτέρω συνδυασμοί θερμοκρασίας και διάρκειας ωρίμανσης εικόνα . Για το κάθε δοκίμιο μετρήθηκε/διερευνήθηκε: η αντοχή του σε θλίψη με χρήση κρουσιμέτρου, η υδατοαπορροφητικότητα του με ταυτόχρονη εκτίμηση της συμπεριφοράς του σε έκθεσή του σε νερό, και τέλος η ανθεκτικότητά του σε υψηλές θερμοκρασίες με έκθεσή του σε θερμοκρασία 1350 °C για χρόνο 2 ωρών. Η διαδικασία αυτή περιγράφεται διαγραμματικά στην εικόνα 4-22. Τα αποτελέσματα των δοκιμών/μετρήσεων φαίνονται στους πίνακες 4-7 και 4-8.

Από την μελέτη αυτών των αποτελεσμάτων προέκυψαν τα συμπεράσματα:

- ✓ Η πρώτη σύνθεση έχει σαν αποτέλεσμα υλικό που δεν είναι αρκετά σταθερό παρουσία ύδατος. Για οποιοδήποτε συνδυασμό θερμοκρασίας/χρόνου ωρίμανσης που εξετάστηκε, το αντίστοιχο δοκίμιο εμφάνιζε φαινόμενα αποφλοίωσης και ρωγμάτωσης σε υδατικό περιβάλλον.
- ✓ Η δεύτερη σύνθεση έχει σαν καλύτερο αποτέλεσμα, υλικό που προκύπτει με θερμοκρασία ωρίμανσης 70 οC και για χρόνο 2 24ωρα. Το αντίστοιχο δοκίμιο παρουσίασε την καλύτερη συνδυασμένη συμπεριφορά, όσον αφορά την σταθερότητα σε υδατικό περιβάλλον, την αντοχή σε θλίψη, την ανθεκτικότητα σε υψηλές θερμοκρασίες και η οποία επιτυγχάνεται στο συντομότερο δυνατό χρόνο ωρίμανσης.

Σε συνέχεια αυτών των πειραματικών δοκιμών τροποποιήθηκε η σύνθεση των υλικών, με τρόπο τέτοιο ώστε, αφενός να μειωθεί στο μέγιστο δυνατό η υγρή φάση στο παραγόμενο υλικό, μειώνοντας έτσι την πιθανότητα εμφάνισης ρωγμάτωσης του υλικού κατά την έκθεσή του σε υψηλές θερμοκρασίες, αφετέρου να μην

διαφοροποιηθεί ουσιωδώς η στοιχειομετρία των υλικών, αλλά και η γεωπολυμερής πάστα να διαθέτει ικανοποιητική εργασιμότητα... Η σύνθεση που προέκυψε έτσι φαίνεται στον πίνακα 4-5.



Εικόνα 4-22 Διαγραμματικά η διαδικασία για την επιλογή βέλτιστης σύνθεσης αλλά και βέλτιστων συνθηκών ωρίμανσης για την παρασκευή πυρίμαχου γεωπολυμερούς υλικού

Πίνακας 4-5 Τελική σύνθεση παρασκευής γεωπολυμερούς κατάλληλου για πυροπροστασία

Αντιδραστήριο/Σύνθεση	Τελική Σύνθεση %κ.β.
Μετακαολίνης (MK)	40,2
Καυστικό Κάλιο (ΚΟΗ)	17,95
Διοξείδιο του Πυριτίου (SiO <sub>2</sub> )	17,6
Νερό (H <sub>2</sub> O)	24,1
s/l (gr/ml)	2,4

Για την συγκεκριμένη σύνθεση οι λόγοι συστατικών, αλλά και οι συνθήκες ωρίμανσης της πάστας, που επηρεάζουν σύμφωνα με την βιβλιογραφία τις ιδιότητες του γεωπολυμερούς υλικού είναι οι παρακάτω:

Πίνακας 4-6 Πίνακας παραμέτρων παρασκευής δοκιμών γεωπολυμερούς

Παράμετρος	Τιμή	Τιμή βάσει βιβλιογραφίας
SiO <sub>2</sub> /Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	2,35	3-4
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> /ΚΟΗ	0,92	~1
SiO <sub>2</sub> /ΚΟΗ	2,16	~2
m <sub>s</sub> /m <sub>H<sub>2</sub>O</sub>	3,13	Μέγιστος δυνατός
Θερμοκρασία ωρίμανσης	70 °C	50 – 80 °C
Διάρκεια ωρίμανσης	48 h	Μικρότερη δυνατή



Πίνακας 4-7 Αποτελέσματα δοκιμών/μετρήσεων για δοκίμια της σύνθεσης 1 και για τις διάφορες θερμοκρασίες και χρόνους ωρίμανσης

Θερμοκρασία (t)	Χρόνος ωρίμανσης (24ώρα)	Στερεοποίηση	Ρωγμάτωση	Αντοχή σε θλίψη (MPa*)	Συμπεριφορά σε υδατικό περιβάλλον	Ανθεκτικότητα σε υψηλές θερμοκρασίες (1350 °C)
25 °C	1	OXI	—	—	—	—
	2		—	—	—	—
	3	NAI	ΕΝΤΟΝΗ	—	—	—
	7					
50 °C	1	NAI	ΜΕΤΡΙΑ (μετά από παραμονή λίγων ωρών σε θερμοκρασία περιβάλλοντος)	< 10	Επιφανειακή αποφλοίωση	Έντονη ρηγμάτωση
	2		ΕΝΤΟΝΗ	—	—	—
	3		OXI	~ 10	Επιφανειακή αποφλοίωση	Έντονη ρωγμάτωση
	7					~ 25
70 °C	1	NAI	ΜΕΤΡΙΑ (Μετά από παραμονή λίγων ωρών σε θερμοκρασία περιβάλλοντος)	~ 40 (Πριν την ρωγμάτωση)	Επιφανειακή αποφλοίωση	Περιφερειακή ρωγμάτωση
	2		ΕΝΤΟΝΗ	—		—
	3		ΕΛΑΧΙΣΤΗ	~ 30		Έντονη ρωγμάτωση
	7		ΕΝΤΟΝΗ	—	Χωρίς αποφλοίωση, αλλά με ρηγματώσεις	—
90 °C	1	NAI	ΕΝΤΟΝΗ	—	Ρωγματώθηκε	—
	2					
	3					
	7					

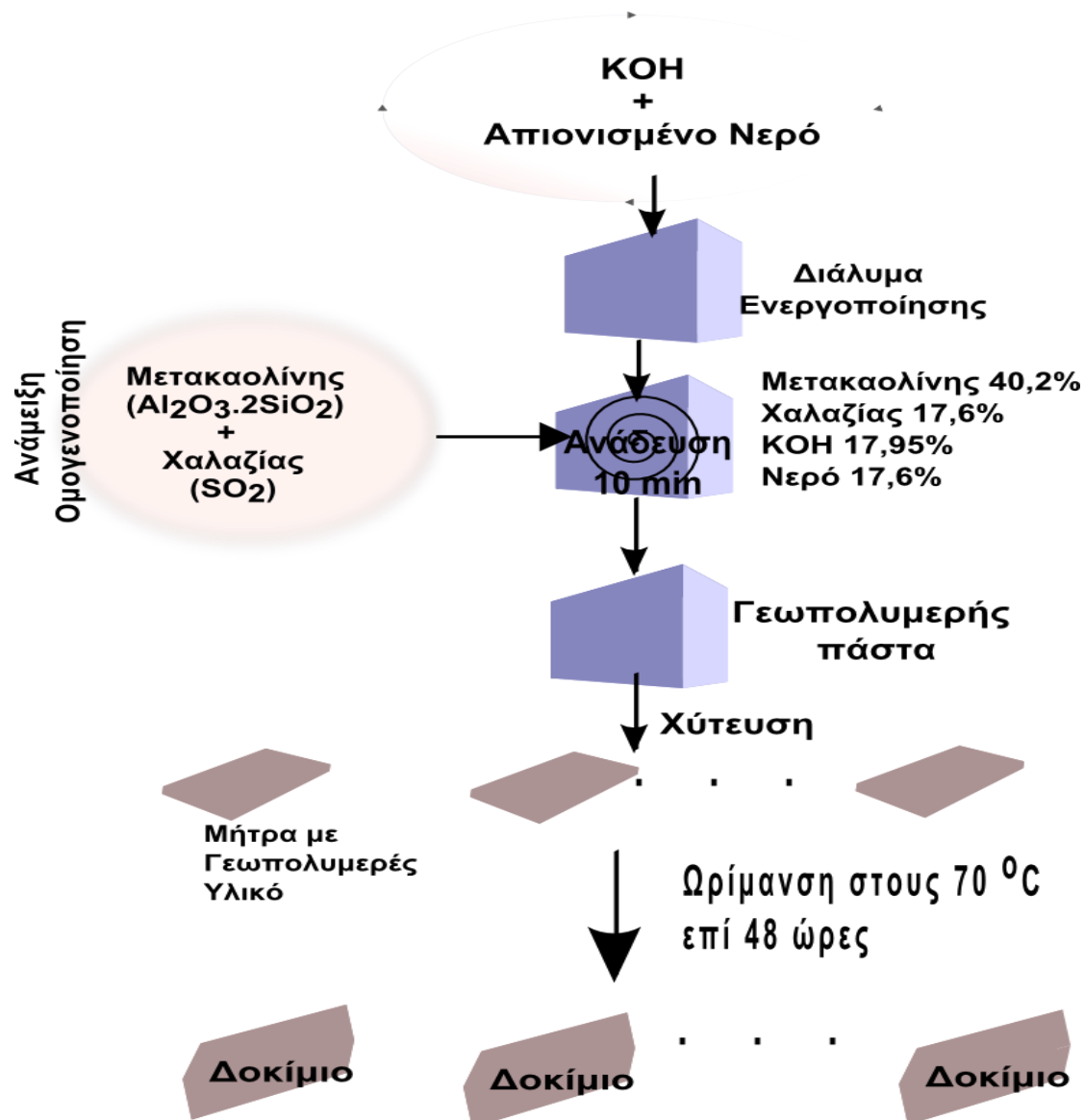
\* 1MPa = 1N/mm<sup>2</sup>= 10,2 Kg/cm<sup>2</sup>

Πίνακας 4-8 Αποτελέσματα δοκιμών/μετρήσεων για δοκίμια της σύνθεσης 2 και για τις διάφορες θερμοκρασίες και χρόνους ωρίμανσης

Θερμοκρασία (t)	Χρόνος ωρίμανσης (24ώρα)	Στερεοποίηση	Ρωγμάτωση	Αντοχή σε θλίψη	Συμπεριφορά σε υδατικό περιβάλλον	Ανθεκτικότητα σε υψηλές θερμοκρασίες (1350 °C)	
25 °C	1	OXI	N/A	—	—	—	
	2						
	3	NAI	ENTONH			Εμφάνιση εξαιρετικά έντονης ρωγμάτωσης	
	7						
50 °C	1	NAI	OXI	— (Το δοκίμιο ήταν αρκετά νωπό μετά την ωρίμανση).	—		—
	2		OXI	< 10 MPa	Ανθεκτικό σε υδατικό περιβάλλον w.a = 14,2%, ρh = 9,9		Μέτρια ρωγμάτωση
	3				Ανθεκτικό σε υδατικό περιβάλλον w.a = 14,2%, ρh = 9,9		
	7				Ανθεκτικό σε υδατικό περιβάλλον w.a = 14,2%, ρh = 9,9	Πολύ μικρές ρωγμές	
70 °C	1	NAI	OXI	< 10 MPa	Ανθεκτικό σε υδατικό περιβάλλον w.a = 20,07%, ρh = 10,1	Πολύ μικρές ρωγμές	
	2			~ 10 MPa	<b>Ανθεκτικό σε υδατικό περιβάλλον w.a = 22,7%, ρh = 10,58</b>		
	3			~ 14 MPa	Ανθεκτικό σε υδατικό περιβάλλον w.a = 24,8%, ρh = 10,60		
	7		ENTONH	—	—		
90 °C	1	NAI	ENTONH	—	—	—	
	2						
	3						
	7						

#### 4.2.4.2. Ιδιότητες του παρασκευασθέντος γεωπολυμερούς

Παρασκευάσθηκαν δοκίμια γεωπολυμερούς υλικού με βάση την σύνθεση του πίνακα 4-5 και συνθήκες: Θερμοκρασία ωρίμανσης 70 °C. Χρόνος ωρίμανσης 48 ώρες (εικόνα 4-23).



Εικόνα 4-23 Διαγραμματικά η σύνθεση των υλικών και η διαδικασία και οι συνθήκες παρασκευής των δοκιμίων του γεωπολυμερούς υλικού

Στη συνέχεια και μετά τον ορυκτολογικό έλεγχο του υλικού, έγιναν οι προγραμματισμένες μετρήσεις των φυσικών, θερμικών και μηχανικών ιδιοτήτων του. Πιο συγκεκριμένα μετρήθηκαν:

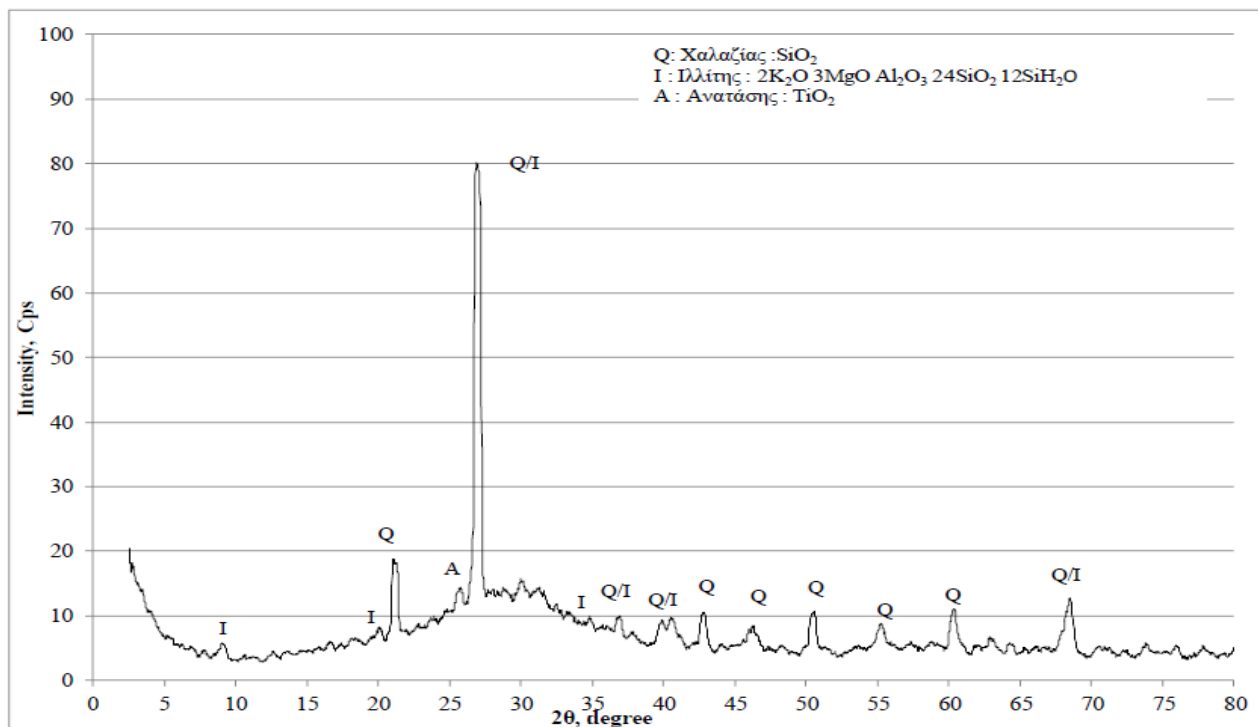
- ✓ Φαινόμενη πυκνότητα με ακριβή μέτρηση διαστάσεων και βάρους των δοκιμίων.
- ✓ Ανοικτό πορώδες.
- ✓ Υδατοαπορροφητικότητα σύμφωνα με το πρότυπο EN 771-1: 2003.
- ✓ Σκληρότητα κατά Shore στην κλίμακα ASTM D2240.

- ✓ Συντελεστής θερμικής αγωγιμότητας χρησιμοποιώντας δοκίμιο διαστάσεων 150mm x 150mm x 20 mm, σύμφωνα με το πρότυπο ASTM C518
- ✓ Αντοχή σε θλίψη, χρησιμοποιώντας κυβικά δοκίμια ακμής 50 mm σύμφωνα με το πρότυπο ASTM C-109.
- ✓ Αντοχή σε εφελκυσμό με εφαρμογή του Brazilian test σε κυλινδρικά δοκίμια διαμέτρου διατομής 55 mm και ύψους 27,5 mm σύμφωνα με το πρότυπο ISRM.
- ✓ Αντοχή σε κάμψη χρησιμοποιώντας δοκίμια διαστάσεων 40mm x 40mm x 160mm σύμφωνα με το πρότυπο ASTM C-348.
- ✓ Μέτρο ελαστικότητας με δοκιμή μονοαξονική ανεμπόδιστης θλίψης σε δοκίμια διατομής 50 mm x 50 mm x 100 mm και ταυτόχρονη μέτρηση των αντίστοιχων αξονικών παραμορφώσεων.

Ακολούθησε η δοκιμή ελέγχου του υλικού, ως κατάλληλου για παθητική πυροπροστασία σύμφωνα με οδηγίες της E.F.N.A.R.C. και με προσομοίωση της καμπύλης RWS.

#### 4.2.4.2.1. Ορυκτολογικός χαρακτηρισμός παρασκευασθέντος γεωπολυμερούς

Στην εικόνα. 4-24 εμφανίζεται το XRD διάγραμμα του γεωπολυμερούς υλικού που παρασκευάστηκε και αφορά τον ορυκτολογικό χαρακτηρισμό του.



Εικόνα 4-24 XRD διάγραμμα του γεωπολυμερούς υλικού

Όπως προκύπτει από την παρατήρηση του διαγράμματος, το γεωπολυμερές αποτελείται κυρίως από άμορφες φάσεις αργιλοπυριτικής σύστασης. Η κρυσταλλική φάση είναι κυρίως χαλαζίας, κάτι που οφείλεται στην προσθήκη  $\text{SiO}_2$  κατά την παρασκευή του μίγματος του υλικού και δευτερευόντως στον αδιάλυτο μετακαολίνη. Οι κορυφές του διαγράμματος που αφορούν τον ιλλίτη και τον ανατάση προφανώς οφείλονται επίσης στον αδιάλυτο μετακαολίνη.

#### 4.2.4.2.2. Φυσικές ιδιότητες

Οι μετρηθείσες ιδιότητες που αφορούν τα φυσικά χαρακτηριστικά εμφανίζονται στον πίνακα 4-9 με τις αντίστοιχες τιμές που προέκυψαν.

Πίνακας 4-9 Πίνακας με τις φυσικές ιδιότητες του παρασκευασθέντος γεωπολυμερούς

<b>Φυσική Ιδιότητα</b>	<b>Τιμή</b>
<b>Πυκνότητα</b>	<b>1700 gr/cm<sup>3</sup></b>
<b>Πορώδες</b>	<b>29%</b>
<b>Υδατοαπορροφητικότητα</b>	<b>8,7%</b>
<b>Αλκαλικότητα</b>	<b>pH = 12</b>
<b>Σκληρότητα</b>	<b>40 Shore type D / 90 Shore type A</b>

Η τιμή της αλκαλικότητας είναι παραπλήσια με αυτήν άλλων υλικών πυροπροστασίας. Εξάλλου, λόγω των χαμηλών τιμών πορώδους και υδατοαπορροφητικότητας, το υλικό πλεονεκτεί έναντι των εμπορικών προϊόντων πυροπροστασίας, καθώς η θερμική του αγωγιμότητα θα παραμείνει σχεδόν σταθερή με την πάροδο του χρόνου, ενώ αντίστοιχων εμπορικών θα αυξηθεί, λόγω του μεγαλύτερου πορώδους και υδατοαπορροφητικότητας τους. Η τιμή της σκληρότητας του γεωπολυμερούς το κατατάσσει στα σκληρά υλικά.

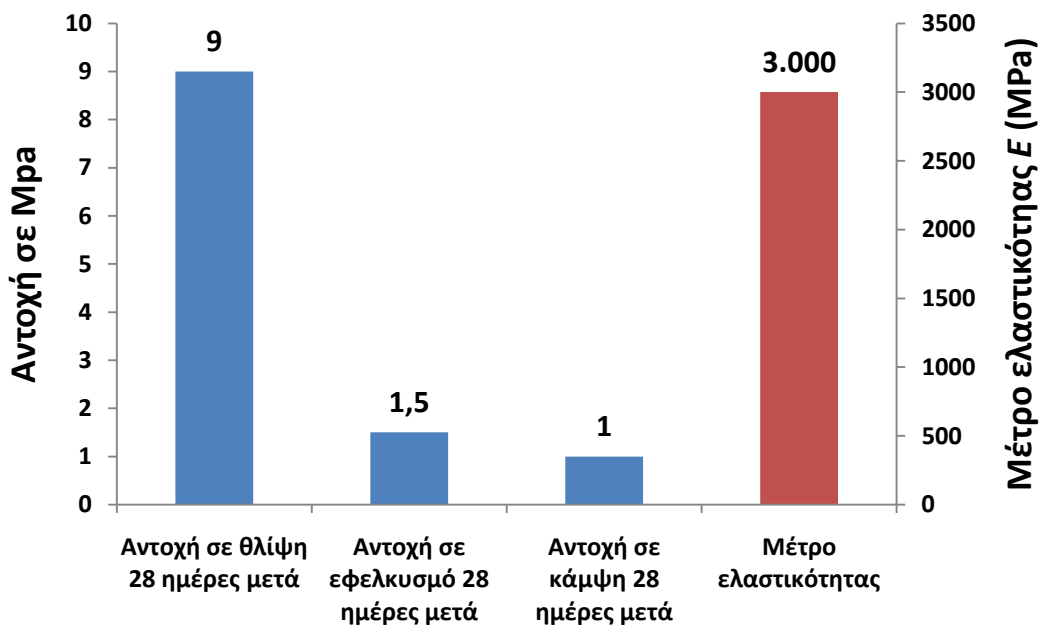
#### 4.2.4.2.3. Μηχανικές ιδιότητες

Στον πίνακα 4-10 και στην εικόνα 4-25 εμφανίζονται τα αποτελέσματα μετρήσεων για τις μηχανικές ιδιότητες του παρασκευασθέντος γεωπολυμερούς υλικού.

Πίνακας 4-10 Μηχανικές ιδιότητες παρασκευασθέντος γεωπολυμερούς υλικού

<b>Μηχανική ιδιότητα</b>	<b>Μετρηθείσα Τιμή</b>
<b>Αντοχή σε θλίψη 28 ημέρες μετά</b>	<b>9 MPa</b>
<b>Αντοχή σε εφελκυσμό 28 ημέρες μετά</b>	<b>1,5 MPa</b>
<b>Αντοχή σε κάμψη 28 ημέρες μετά</b>	<b>1 MPa</b>
<b>Μέτρο ελαστικότητας</b>	<b>3000 MPa</b>

### Τιμές μηχανικών ιδιοτήτων παρασκευασθέντος υλικού



Εικόνα 4-25 Διαγραμματικά οι μηχανικές ιδιότητες του γεωπολυμερούς υλικού

Αξιολογώντας τα αποτελέσματα των μετρήσεων, πρέπει να αναφερθεί ότι οι μηχανικές ιδιότητες του παρασκευασθέντος γεωπολυμερούς υλικού, είναι υποδεέστερες αντίστοιχων τιμών γεωπολυμερών, που παρασκευάστηκαν με βάση τον μετακαολίνη, καθώς στην βιβλιογραφία έχουν αναφερθεί γεωπολυμερή από μετακαολίνη με μηχανικές αντοχές μεγαλύτερες των 80 MPa, ενώ πρέπει να τονισθεί ότι έχουν παρασκευασθεί γεωπολυμερή, με βάση όμως την σκωρία υψικαμίνων, με αντοχές που προσεγγίζουν τα 120 MPa. Οι χαμηλές τιμές των μηχανικών ιδιοτήτων, είναι αποτέλεσμα της επιλεγμένης σύνθεσης των υλικών για την παρασκευή του, η οποία είχε στόχευση στην παρασκευή υλικού κατάλληλου για πυροπροστασία και όχι την αριστοποίηση των μηχανικών ιδιοτήτων του, που θα ήταν απαραίτητη αν πρόκειτο να φέρει φορτία.

#### 4.2.4.2.4. Θερμικές ιδιότητες

Ο συντελεστής θερμικής αγωγιμότητας  $\lambda$  του παρασκευασθέντος υλικού μετρήθηκε ίσος με 0,21 W/m·K, τιμή σημαντικά χαμηλότερη από τα κοινά δομικά υλικά του εμπορίου.

#### 4.2.4.2.5. Σύνοψη αποτελεσμάτων πειραματικών μετρήσεων για το γεωπολυμερές υλικό.

Στον πίνακα 4-11 (αλλά και διαγραμματικά στις εικόνες 4-26 & 4-27) παρουσιάζονται συνολικά τα αποτελέσματα των μετρήσεων για τις τιμές των ιδιοτήτων του γεωπολυμερούς υλικού, ενώ στον ίδιο πίνακα (όπως και στις εικόνες) εμφανίζονται, για λόγους σύγκρισης και οι αντίστοιχες τιμές τριών εμπορικών προϊόντων πυροπροστασίας. Επίσης στον πίνακα 4-12 εμφανίζονται τα ίδια αποτελέσματα σε αντιστοιχία με τιμές άοπλου σκυροδέματος και ελαφρού σκυροδέματος.

Πίνακας 4-11 Πίνακας με τις ιδιότητες του γεωπολυμερούς και σύγκριση με τις αντίστοιχες προϊόντων πυροπροστασίας του εμπορίου

<b>Υλικό</b>	<b>Παρασκευασθέν Γεωπολυμερές</b>	<b>FireBarrier 135</b>	<b>Meycο fireshield 1350</b>	<b>PST-System</b>
<b>Ιδιότητα</b>	<b>Τιμή</b>			
<b>Φυσικές Ιδιότητες</b>				
Πυκνότητα (Kg/m <sup>3</sup> )	1700	1150	1200-1800	800
Πορώδες (%)	29	66	52	2
Υδατοαπορροφητικότητα (%)	8,7	49	18	N/A
Αλκαλικότητα (pH)	12	8	<12	13
<b>Θερμικές ιδιότητες</b>				
Συντελεστής θερμικής αγωγιμότητας λ (W/m·K)	0,21	0,185	0,41	0,13
<b>Μηχανικές ιδιότητες</b>				
Αντοχή σε θλίψη (MPa)	9	9	15-18	0,5
Αντοχή σε εφελκυσμό (MPa)	1,5	0,8	1,5	0,5
Αντοχή σε κάμψη (MPa)	1	N/A	N/A	N/A
Μέτρο ελαστικότητας E (MPa)	3000	4050	7900	1840
Σκληρότητα (Shore Type A)	90	90	N/A	90

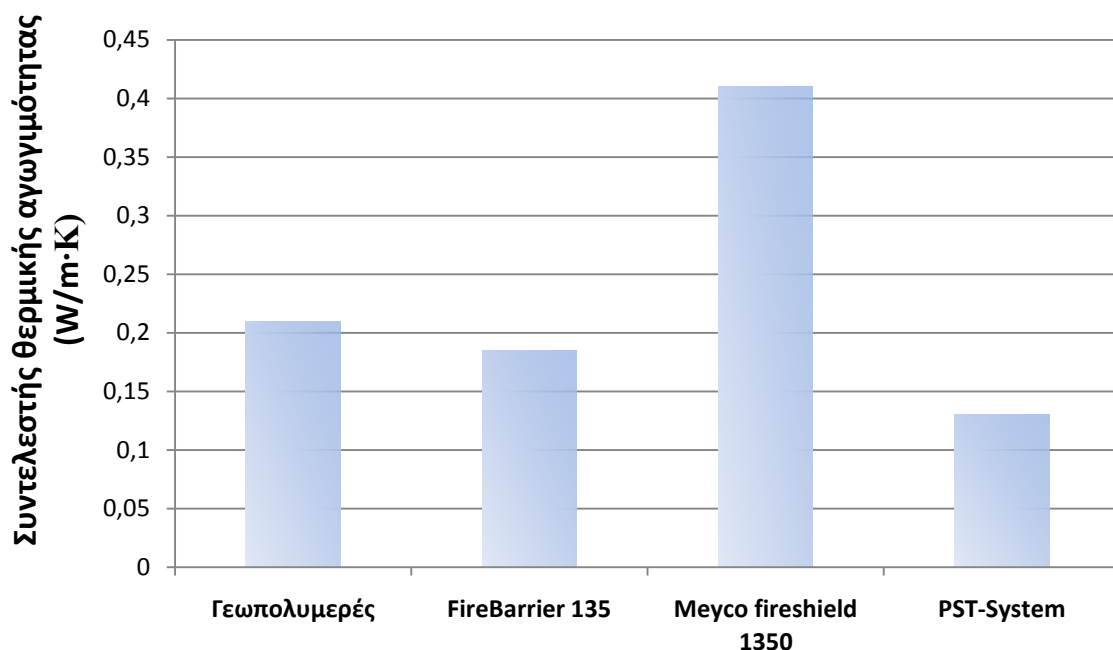
Πίνακας 4-12 Πίνακας για σύγκριση τιμών ιδιοτήτων άοπλου σκυροδέματος & γεωπολυμερούς

Υλικό	Άοπλο Σκυρόδεμα	Ελαφρύ Σκυρόδεμα	Παρασκευασθέν Γεωπολυμερές
Ιδιότητα	Τιμή		
<b>Φυσικές Ιδιότητες</b>			
Πυκνότητα (kg/m <sup>3</sup> )	2200 – 2400	1440– 1840	1700
Πορώδες (%)	20 - 40		29
Υδατοαπορροφητικότητα (%)			8,7
Αλκαλικότητα			12
<b>Μηχανικές ιδιότητες</b>			
Θλιπτική αντοχή (MPa)	17 – 60	17 - 28	9
Εφελκυστική αντοχή (MPa)	2,5 – 5	2,0- - 2,2	1,5
Καμπτική αντοχή (MPa)	3 – 5		1
Συντελεστής ελαστικότητας (MPa)	20000 – 41000	5000 - 20000	3000
<b>Θερμικές ιδιότητες</b>			
Συντελεστής θερμικής αγωγιμότητας (W/m·K)	1,15 – 1,65 (2,5 για οπλισμένο)	< 0,43	0,21

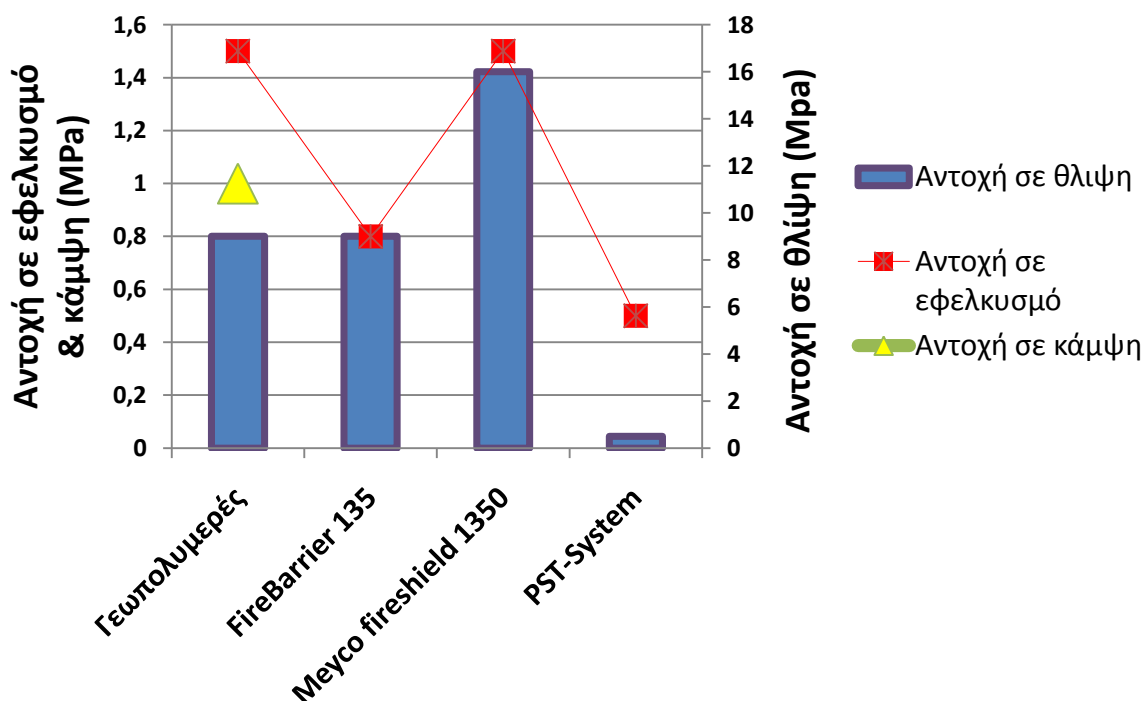
Με σύγκριση των τιμών στον πίνακα 4-11, προκύπτει, ότι το γεωπολυμερές υλικό έχει παρόμοιες ή καλύτερες ιδιότητες από τα εμπορικά υλικά πυροπροστασίας του πίνακα, με εξαίρεση την αντοχή σε θλίψη του Meyco Fireshield 1350 και τον συντελεστή θερμικής αγωγιμότητας των PST System και FireBarrier 135. Τα δύο τελευταία όμως, είναι υλικά με μεγάλο πορώδες και υδατοαπορροφητικότητα και πολύ χαμηλές τιμές μηχανικών ιδιοτήτων. Επίσης, από τον πίνακα 4-12, είναι σαφές ότι υπολείπεται σε μηχανικές ιδιότητες, τόσο του άοπλου όσο και του ελαφρού σκυροδέματος, κάτι που αναμενόταν, γιατί σκοπός ήταν η παρασκευή υλικού κατάλληλου για πυροπροστασία και όχι για να φέρει φορτία.



### Συντελεστής θερμικής αγωγιμότητας γεωπολυμερούς & πυράντοχων υλικών

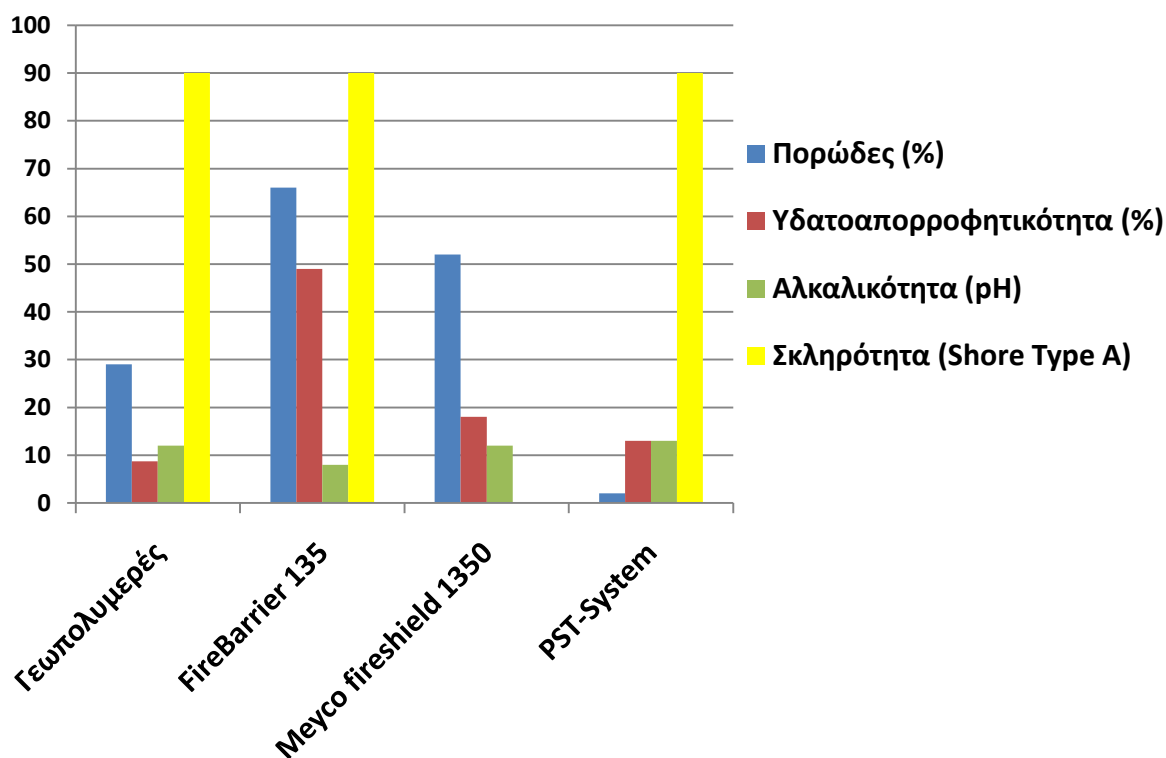


### Μηχανικές ιδιότητες γεωπολυμερούς & πυράντοχων υλικών

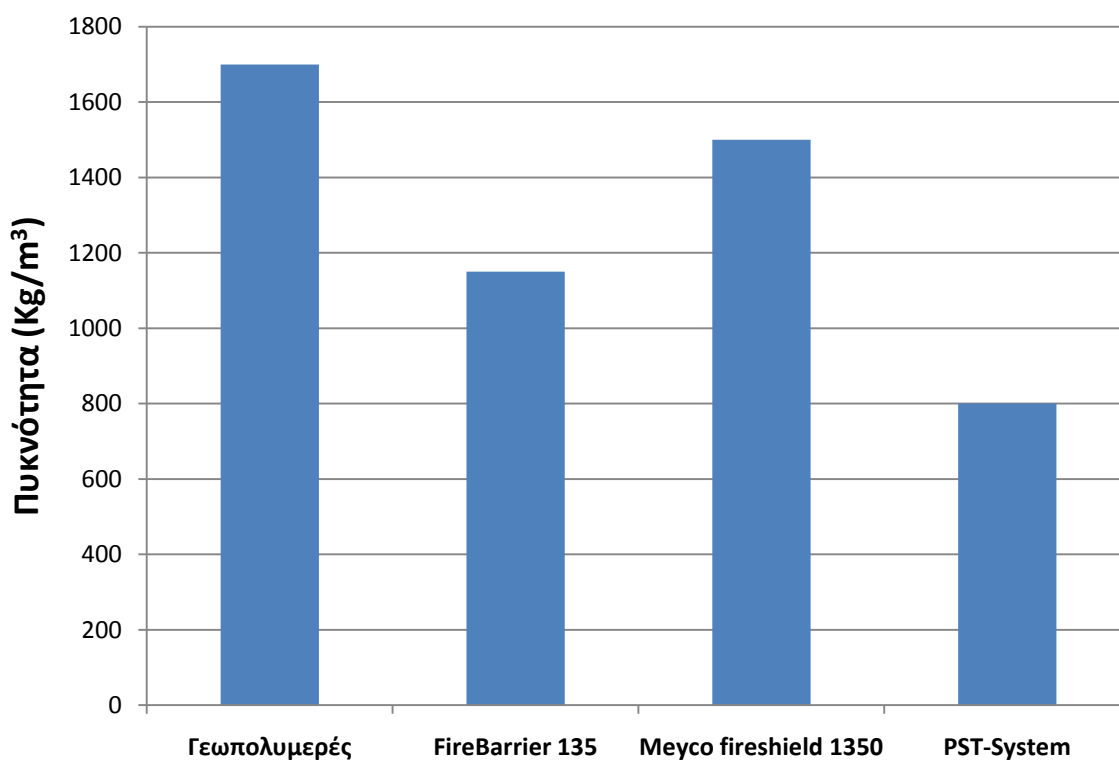


Εικόνα 4-26 Διαγραμματικά οι θερμικές και μηχανικές ιδιότητες του γεωπολυμερούς και πυράντοχων υλικών

### Φυσικές ιδιότητες γεωπολυμερούς & πυράντοχων υλικών



### Πυκνότητα γεωπολυμερούς & πυράντοχων υλικών



Εικόνα 4-27 Φυσικές ιδιότητες γεωπολυμερούς & πυράντοχων υλικών

#### 4.2.4.3. Δοκιμή παθητικής πυροπροστασίας

Η δοκιμή παθητικής πυροπροστασίας, αποτελεί την βασική δοκιμή για την αξιολόγηση του παρασκευασθέντος γεωπολυμερούς, ως κατάλληλου υλικού πυροπροστασίας. Παρασκευάστηκε δοκίμιο γεωπολυμερούς διαστάσεων 150 mm x 150 mm x 50 mm, το οποίο αποτέλεσε το προστατευτικό υλικό έναντι επίθεσης πυρκαγιάς, για δοκίμιο σκυροδέματος αντίστοιχων διαστάσεων.

##### 4.2.4.3.1. Στοιχεία δοκιμής

Για την πραγματοποίηση της δοκιμής προσομοιώθηκε η καμπύλη RWS, που αποτελεί το δυσμενέστερο θερμοκρασιακά σενάριο πυρκαγιάς, που είναι δυνατόν να συμβεί σε σήραγγα, σύμφωνα με τις οδηγίες της E.F.N.A.R.C. που αφορούν στην μικρής κλίμακας δοκιμή ελέγχου παθητικής πυροπροστασίας. Τα στοιχεία που αφορούν την δοκιμή είναι τα παρακάτω (στη συνέχεια σαν δοκίμιο δοκιμής, θα αναφέρεται το συνδυασμένο δοκίμιο):

- ✓ Χρησιμοποιήθηκε δοκίμιο σκυροδέματος, στο οποίο προστέθηκε σαν υλικό πυροπροστασίας, δοκίμιο από το παρασκευασθέν γεωπολυμερές υλικό.
- ✓ Το σκυρόδεμα παρασκευάστηκε σύμφωνα με τις οδηγίες της E.F.N.A.R.C. με την χρήση των παρακάτω υλικών και ποσοτήτων (σε kg ανά m<sup>3</sup> σκυροδέματος):

Υλικό	Τύπος	Ποσότητα
Τσιμέντο	CEM II 42,5 N (τσιμέντο τύπου Portland με πρόσθετο ποζολανικό υλικό)	400 kg
Αδρανή	Ασβεστολιθικά ( με μέσο μέγεθος κόκκου 17 mm)	1003 kg
Άμμος	Θαλάσσης	821 Kg
Πρόσθετο	Glenium Ace 14 (Αυξάνει την αντοχή του σκυροδέματος, μειώνει την ποσότητα του απαιτούμενου νερού)	6,44 Kg
Νερό		

Λόγος w/c = 0,458.

Μέγεθος δοκιμίου σκυροδέματος: 150 mm x 150 mm x 100 mm

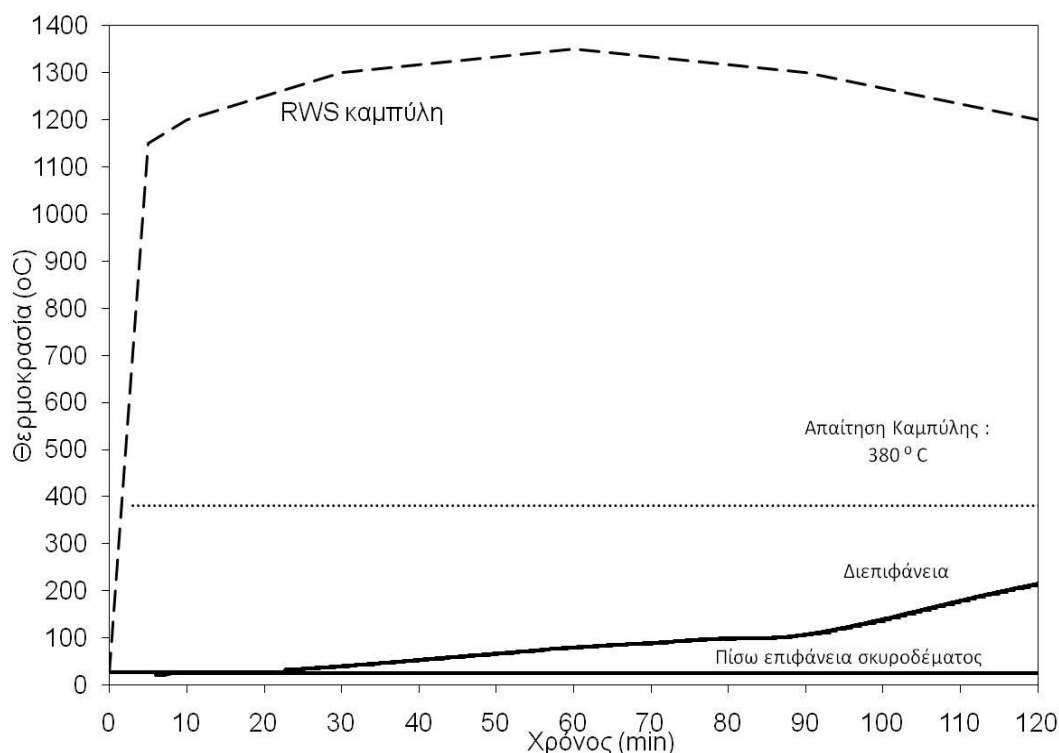
Αντοχή σε θλίψη δοκιμίου σκυροδέματος (28 μέρες μετά): 59 MPa (ASTM C-39)

- ✓ Μέγεθος δοκιμίου γεωπολυμερούς: 150 mm x 150 mm x 50 mm
- ✓ Ενσωματωμένα θερμοστοιχεία στο δοκίμιο της δοκιμής: 1 τύπου “K” στην διεπιφάνεια σκυροδέματος – γεωπολυμερούς.
- ✓ Επιφάνεια έκθεσης του δοκιμίου στην φλόγα του φούρνου: 150 mm x 150 mm.
- ✓ Τύπος και θέση θερμοστοιχείου φούρνου: Τύπος “S” στη μέση της επιφάνειας του δοκιμίου και σε απόσταση 1 cm από την πρόσοψη του.
- ✓ Μέτρηση θερμοκρασίας της πίσω επιφάνειας του δοκιμίου με οπτικό πυρόμετρο Raynger MX4 / -30 °C +900 °C της εταιρείας Raytek
- ✓ Διάρκεια δοκιμής 120 min.

#### 4.2.4.3.2. Εξέλιξη της θερμοκρασίας

Στην εικόνα 4-28 εμφανίζονται:

- ✓ Η θερμοκρασία του φούρνου κατά την διάρκεια της δοκιμής (άρα και θερμοκρασία στην εκτιθέμενη επιφάνεια του δοκιμίου, δηλαδή του γεωπολυμερούς).
- ✓ Η απαίτηση της καμπύλης RWS.
- ✓ Η θερμοκρασία στην διεπιφάνεια σκυροδέματος – γεωπολυμερούς.
- ✓ Η θερμοκρασία στην πίσω επιφάνεια (μη εκτιθέμενη) του δοκιμίου δηλαδή του σκυροδέματος.



Εικόνα 4-28 Η εξέλιξη της θερμοκρασίας στο δοκίμιο κατά την διάρκεια της δοκιμής παθητικής πυροπροστασίας

Όπως προκύπτει από την μελέτη του διαγράμματος:

- i. Στα πρώτα 25 min της δοκιμής, η θερμοκρασία της διεπιφάνειας των υλικών παρέμεινε σταθερή στους 30 °C, δηλαδή πολύ χαμηλή, όταν η θερμοκρασία στην επιφάνεια έκθεσης ήταν ήδη κοντά στους 1280 °C, δηλαδή το υλικό είχε δημιουργήσει βάρθρωση της θερμοκρασίας της τάξης των 25 °C/mm.
- ii. Μετά τα 25 min και για 55 min περίπου, η θερμοκρασία στην διεπαφή αυξάνεται με αργό ρυθμό και φθάνει τελικά στους 100 °C, ενώ στο ίδιο χρονικό διάστημα, η θερμοκρασία στην εκτιθέμενη επιφάνεια φθάνει τους 1350 °C και αρχίζει να μειώνεται. Αξιοσημείωτο είναι ότι, την χρονική στιγμή που η θερμοκρασία του φούρνου έφθασε τους 1350 °C, η θερμοκρασία στην διεπιφάνεια ήταν 80 °C και η βάρθρωση της θερμοκρασίας αυξήθηκε ελαφρά σε 25,4 °C/mm. Η εξαιρετικά μεγάλη τιμή της θερμοκρασιακής βάρθρωσης που προκαλεί το γεωπολυμερές υλικό, οφείλεται στην χαμηλή τιμή της θερμικής του αγωγιμότητας (0,21 W/m·K, παράγραφος 4.2.4.2.4).

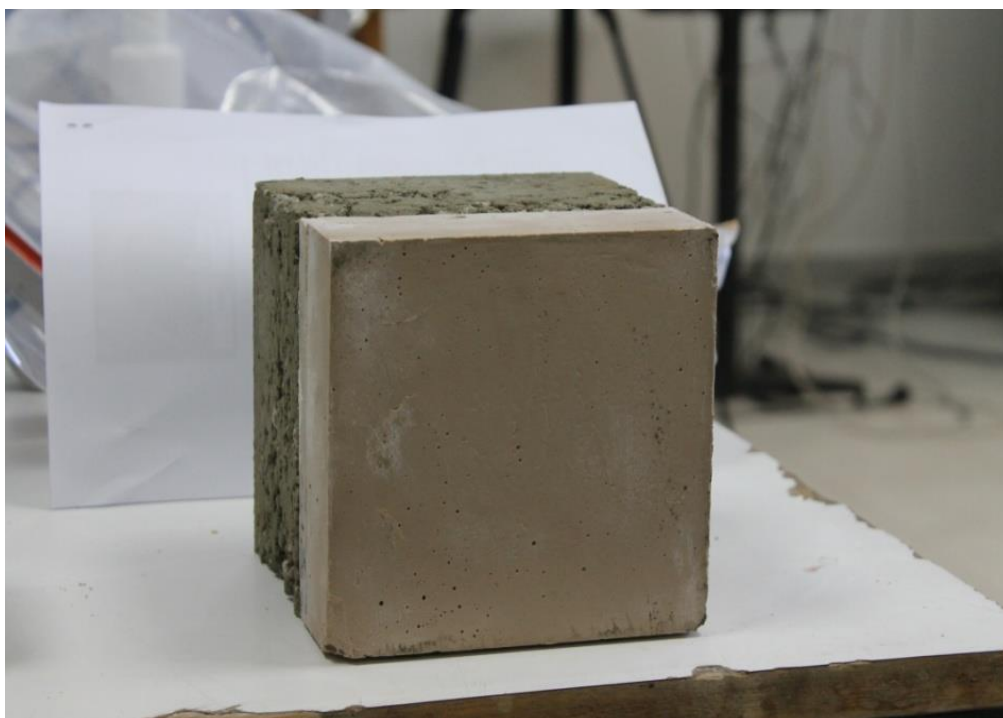
- iii. Για τα επόμενα 6 min περίπου (συνολική διάρκεια έκθεσης περίπου 87 min), η θερμοκρασία στην διεπιφάνεια παραμένει σχεδόν σταθερή, περίπου στους 100 °C. Αυτό οφείλεται στην απομάκρυνση του νερού που περιέχεται στο υλικό και η οποία είναι ενδόθερμη διαδικασία.
- iv. Μετά το 87 min από την έναρξη της διαδικασίας, η θερμοκρασία στην διεπιφάνεια αρχίζει να αυξάνεται και στο τέλος της (120 min από την έναρξη έχει φθάσει τους 215 °C, δηλαδή το γεωπολυμερές προκαλεί μια θερμοκρασιακή βάρθρωση της τάξης των 19,7 °C/mm σ' αυτό το χρονικό διάστημα.
- v. Η θερμοκρασία της μη εκτιθέμενης πίσω πλευράς του συνολικού δοκιμίου (δηλαδή η πίσω επιφάνεια του σκυροδέματος) παρέμεινε ουσιαστικά σταθερή στους 30 °C, σε όλη την διάρκεια της δοκιμής.
- vi. Σε όλη τη διάρκεια της δοκιμής η θερμοκρασία του δοκιμίου του σκυροδέματος κυμαινόταν μεταξύ 30 °C (πίσω πλευρά του) και 215 °C (διεπιφάνεια σκυροδέματος – γεωπολυμερούς), με αποτέλεσμα αποτροπή της καταστροφής του σκυροδέματος αλλά και του οπλισμού του.

#### **4.2.4.3.3. Παρατηρήσεις/μετρήσεις/συμπεράσματα**

Η εξέταση του δοκιμίου έγινε 24 ώρες μετά την διενέργεια της δοκιμής, έτσι ώστε αφενός να ψυχθεί και αφετέρου να εκδηλωθούν τυχόν ρωγματώσεις/αποφλοιώσεις κατά την διάρκεια αυτής της ψύξης.

##### **i. Γεωπολυμερές υλικό.**

Στην εικόνα 4-29 φαίνεται το δοκίμιο της δοκιμής πριν και στις εικόνες 4-30, 4-31 και 4-32 μετά την δοκιμή.



**Εικόνα 4-29** Δοκίμιο δοκιμής παθητικής πυροπροστασίας (σκυρόδεμα + γεωπολυμερές υλικό), πριν την δοκιμή.



**Εικόνα 4-30** Δοκίμιο δοκιμής παθητικής πυροπροστασίας (σκυρόδεμα + γεωπολυμερές υλικό), μετά την δοκιμή



**Εικόνα 4-31** Δοκίμιο δοκιμής παθητικής πυροπροστασίας (σκυρόδεμα + γεωπολυμερές υλικό), μετά την δοκιμή



**Εικόνα 4-32 Δοκίμιο δοκιμής παθητικής πυροπροστασίας (σκυρόδεμα + γεωπολυμερές υλικό), μετά την δοκιμή**

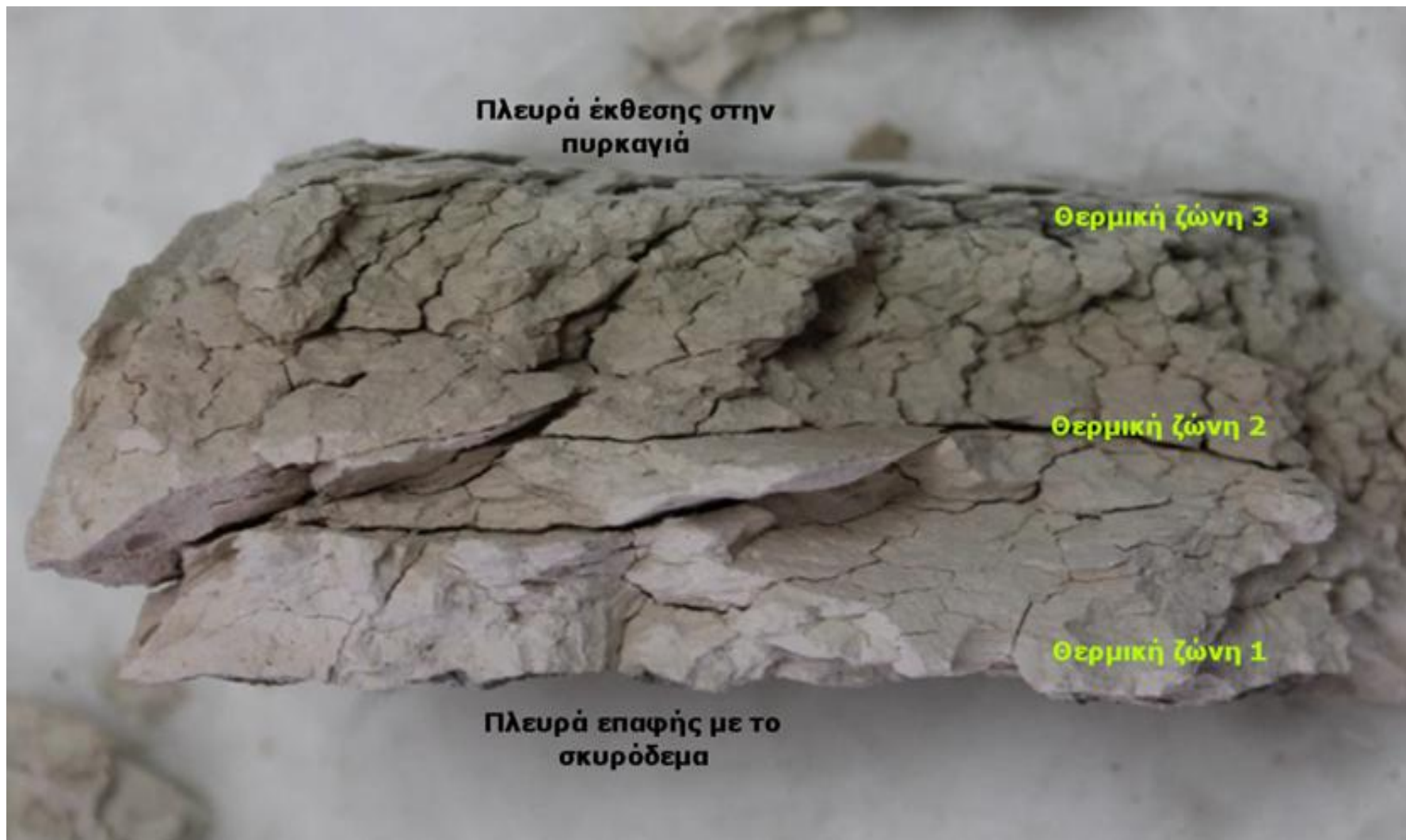
Η επιφάνεια έκθεσης του γεωπολυμερούς που χρησιμοποιήθηκε σαν υλικό πυροπροστασίας, εμφανίζει έντονη ρωγμάτωση και αποφλοιώση που είναι όμως επιφανειακή. Οι πλαϊνές πλευρές του εμφανίζουν επίσης έντονη ρωγμάτωση (μέγιστο πλάτος ρωγμής 2 mm) αλλά και πάλι αυτή είναι επιφανειακή. Η ρωγμάτωση πιθανότατα οφείλεται στην απομάκρυνση του νερού στις υψηλές θερμοκρασίες, που λόγω και των χαμηλών τιμών πορώδους και μηχανικών ιδιοτήτων προκαλεί διάρρηξη του υλικού.

Βάσει αυτών των παρατηρήσεων, συμπεραίνεται ότι, σε συνδυασμό με την συμπεριφορά του υλικού στις θερμοκρασιακές απαιτήσεις της καμπύλης RWS, αυτό αποτελεί κατάλληλο υλικό πυροπροστασίας.

Μετά την απομάκρυνση του γεωπολυμερούς υλικού από το σκυρόδεμα, έγινε περαιτέρω εξέτασή του, αλλά και ορυκτολογική ανάλυσή του. Στην εικόνα 4-33 φαίνεται ότι το γεωπολυμερές δοκίμιο, μετά την δοκιμή χωρίζεται σε τρεις ζώνες από την λευκού χρώματος (θερμική ζώνη 1) μέχρι την γκρι (θερμική ζώνη 3). Αυτή η χρωματική διαφορά, οφείλεται στις διαφορετικές ορυκτολογικές συστάσεις του υλικού, που εμφανίζονται λόγω των διαφορετικών θερμοκρασιών στις οποίες βρέθηκαν οι ζώνες. Πιο συγκεκριμένα και βάσει των XRD ορυκτολογικών αναλύσεων, που τα αποτελέσματά τους εμφανίζονται στην εικόνα 4-34 παρατηρούμε ότι:

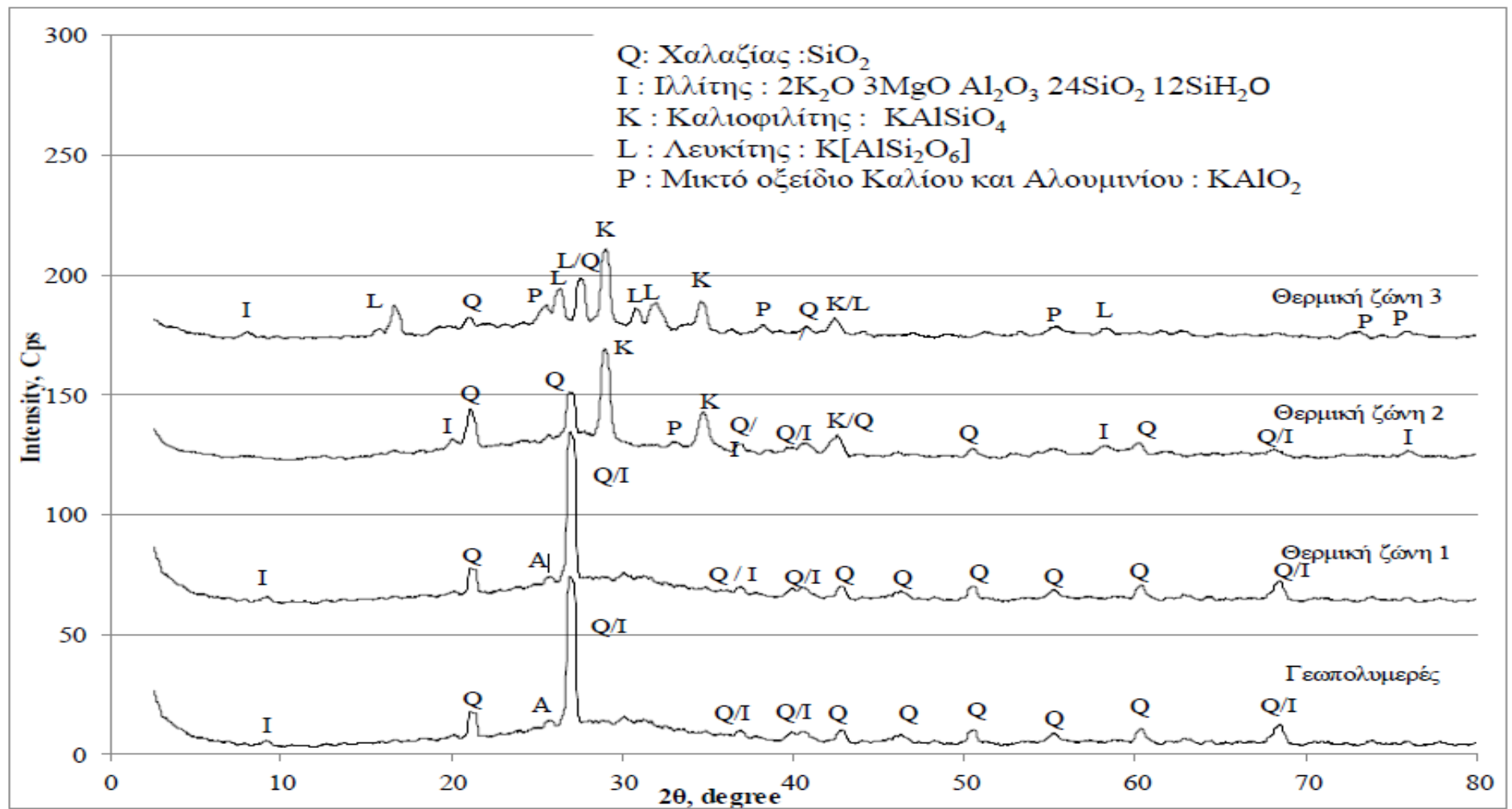
Η μη εκτιθέμενη στην πυρκαγιά, πίσω πλευρά του γεωπολυμερούς (θερμική ζώνη 1), που αποτελούσε και την επιφάνεια επαφής με το σκυρόδεμα, έχει την ίδια ορυκτολογική σύσταση με το υλικό πριν την πραγματοποίηση της δοκιμής, δηλαδή αποτελείται κυρίως από άμορφες αργιλοπηριτικές φάσεις, ενώ οι κρυσταλλικές μορφές είναι κυρίως χαλαζίας. Στη μέση του γεωπολυμερούς (θερμική ζώνη 2), το χρώμα που επικρατεί είναι το καφέ, η άμορφη φάση έχει μετατραπεί σχεδόν ολοκληρωτικά σε κρυσταλλική, που είναι κυρίως καλιοφυλίτης και κάποια ποσότητα χαλαζία. Στην εκτιθέμενη στην πυρκαγιά πλευρά (θερμική ζώνη 3), η άμορφη φάση δεν ανιχνεύεται πλέον και ο χαλαζίας έχει σχεδόν εξαφανιστεί, έχοντας ανακρυσταλλωθεί πλήρως, ενώ οι κρυσταλλικές μορφές αποτελούνται κυρίως από καλιοφυλίτη και λευκίτη που είναι αργιλοπηριτικές ενώσεις του καλίου με πολύ υψηλά σημεία τήξης (εικόνα 4-21).





Εικόνα 4-33 Εσωτερικό γεωπολυμερούς δοκιμίου μετά την δοκιμή παθητικής πυροπροστασίας





Εικόνα 4-34 XRD ανάλυση του γεωπολυμερούς υλικού μετά την δοκιμή παθητικής πυροπροστασίας

## ii. Δοκίμιο σκυροδέματος.

Στην εικόνα 4-35 παρουσιάζεται το δοκίμιο σκυροδέματος, μετά την δοκιμή παθητικής πυροπροστασίας. Δεν υπάρχουν ενδείξεις αστοχίας, αλλά ούτε ρωγμάτων ή αποφλοιώσης. Αυτό ήταν αναμενόμενο, διότι υπήρξε πλήρης απουσία σημάτων ακουστικής εκπομπής από το δοκίμιο, κατά την διάρκεια της δοκιμής. Τα αγκύρια, που είχαν τοποθετηθεί κατά την προετοιμασία του δοκιμίου, επίσης δεν εμφάνισαν οποιοδήποτε σημάδι μαλάκυνσης. Τα ανωτέρω ήταν αναμενόμενα, λόγω του γεγονότος ότι η θερμοκρασία του κυμάνθηκε μεταξύ 30 °C στην ελεύθερη πλευρά του και 216 °C στην επιφάνεια επαφής με το γεωπολυμερές.



Εικόνα 4-35 Δοκίμιο σκυροδέματος μετά την δοκιμή παθητικής πυροπροστασίας

Η αντοχή του σκυροδέματος σε θλίψη μετρήθηκε μετά την δοκιμή και βρέθηκε ίση με 59 MPa. Δεδομένου ότι η αντίστοιχη αντοχή πριν την δοκιμή ήταν 60 MPa θεωρείται ότι το σκυρόδεμα προστατεύθηκε πλήρως από το δοκίμιο του γεωπολυμερούς.

## 5. Συμπεράσματα/Τελική σύνοψη

Ο μετακαολίνης αποτελεί, λόγω ορυκτολογικής σύστασης, αλλά και της σταθερότητας αυτής της σύστασης, την πλέον κατάλληλη βασική πρώτη ύλη για την σχετικά εύκολη σύνθεση γεωπολυμερών υλικών και μάλιστα με τις απαραίτητες ιδιότητες, που προσδιορίζονται από το πεδίο εφαρμογής του παρασκευασθέντος υλικού. Στην παρούσα εργασία, η προσπάθεια ήταν το υλικό να διαθέτει τις καλύτερες δυνατές πυράντοχες ιδιότητες, σε ακραίες συνθήκες επίθεσης πυρκαγιάς. Για τον λόγο αυτό χρησιμοποιήθηκε σαν πληρωτικό υλικό στερεό  $\text{SiO}_2$ . Επίσης σαν αλκαλικός ενεργοποιητής χρησιμοποιήθηκε διάλυμα  $\text{KOH}$ .

Η σύνθεση των υλικών για την παρασκευή της γεωπολυμερούς πάστας, αλλά και οι συνθήκες ωρίμανσής της (θερμοκρασία και διάρκεια της) αποφασίστηκε βάσει τριγωνικών διαγραμμάτων (για την σύνθεση) και μετά από δοκιμές.

Το γεωπολυμερές που παρασκευάστηκε τελικά, διέθετε φυσικές, θερμικές αλλά και μηχανικές ιδιότητες καλύτερες ή εφάμιλλες των εμπορικών υλικών πυροπροστασίας.

Πιο συγκεκριμένα:

1ο) 28 μέρες μετά την ωρίμανση του δοκιμίου οι μηχανικές του ιδιότητες μετρήθηκαν και τα αποτελέσματα ήταν τα παρακάτω:

- ✓ Αντοχή σε θλίψη: 9 MPa
- ✓ Μέτρο ελαστικότητας: 3000 MPa
- ✓ Αντοχή σε κάμψη: 1 MPa
- ✓ Σκληρότητα: 90 Shore type A (40 Shore type D)

Οι ανωτέρω τιμές είναι καλύτερες ή εφάμιλλες, στις περισσότερες περιπτώσεις, από τις αντίστοιχες εμπορικών πυράντοχων υλικών.

2ο) Το γεωπολυμερές διέθετε τις παρακάτω φυσικές ιδιότητες:

- ✓ Πυκνότητα: 1700 Kg/m<sup>3</sup>
- ✓ Πορώδες: 29%
- ✓ Υδατοαπορροφητικότητα: 8,7%

Δηλαδή η τιμή της πυκνότητας είναι μεγαλύτερη, ενώ τιμές για το πορώδες και την υδατοαπορροφητικότητα μικρότερες από τις αντίστοιχες τιμές εμπορικών πυράντοχων υλικών.

3ο) Η θερμική αγωγιμότητα του γεωπολυμερούς μετρήθηκε ίση με 0,21 W/m·k στους 300 °K. Η τιμή αυτή είναι ουσιωδώς μικρότερη από τις αντίστοιχες τιμές των κοινών δομικών υλικών, αλλά και μικρότερη ή ίση χρησιμοποιούμενων πυράντοχων υλικών.

4ο) Το υλικό υπεβλήθη σε πρότυπη δοκιμή παθητικής πυροπροστασίας, βάσει οδηγιών της E.F.N.A.R.C. και με προσομοίωση της πρότυπης καμπύλης RWS. Ανταποκρίθηκε με μεγάλη επιτυχία στην δοκιμή διότι:

- a) Η θερμοκρασία στην διεπιφάνεια γεωπολυμερούς υλικού πυροπροστασίας και σκυροδέματος δεν ξεπέρασε το όριο που θέτει η

καμπύλη RWS. Αντιθέτως η μέγιστη τιμή της ήταν 216 °C, αρκετά μικρότερη του απαιτούμενου από την καμπύλη ορίου των 380 °C.

- b) Το γεωπολυμερές δοκίμιο, μετά την δοκιμή εμφάνισε αποφλοιώσεις και ρωγμές επιφανειακά, οι οποίες είναι εντός των ορίων που θέτει το πρότυπο ISO-834 σχετικά με το άνοιγμα και το βάθος τους, χωρίς όμως να υποστεί σημαντική καταστροφή της δομής του. Επίσης, το εν λόγω δοκίμιο παρέμεινε πλήρως συνδεδεμένο στο δοκίμιο σκυροδέματος, για το οποίο δρούσε ως υλικό πυροπροστασίας. Ακόμη τα χαλύβδινα αγκύρια, τα οποία συνέδεαν το δοκίμιο του σκυροδέματος με αυτό του γεωπολυμερούς πυράντοχου υλικού, δεν υπέστησαν παραμόρφωση ή διάσπαση.
- c) Δεν παρατηρήθηκαν αποκολλήσεις ή ρωγματώσεις στο δοκίμιο του σκυροδέματος, κατά την διάρκεια ή μετά την ολοκλήρωση της δοκιμής. Αυτό ήταν αναμενόμενο και λόγω της απουσίας εκπομπής ακουστικών σημάτων, από το ίδιο δοκίμιο, κατά την διάρκεια της δοκιμής.
- d) Η αντοχή σε θλίψη του σκυροδέματος μετά την δοκιμή παρέμεινε σχεδόν η ίδια.

## Βιβλιογραφία

1. J. Davidovits, Geopolymers - chemistry and applications, Institut Géopolymère, Saint-Quentin, 2008.
2. A. Buchwald, What are geopolymers? Current state of research and technology, the opportunities they offer, and their significance for precast industry, *Betonwerk und Fertigteile-Technik/Concrete Precasting Plant and Technology*, 72 (2006).
3. P. Duxson, A. Fernández-Jiménez, J.L. Provis, G.C. Lukey, A. Palomo, J.S.J. van Deventer, Geopolymer technology: the current state of the art, *Journal of material science*, 42 (2007).
4. A. Palomo, M.W. Grutzeck and M.T. Blanco, "Alkali-activated fly ashes – a cement for the future", *Cement and Concrete Research*, 29, 8, pp. 1323-1329, 1999.
5. Klaartje De Weerd, Geopolymers – State of the art, SINTEF Building and Infrastructure, COIN Project report 37, 2011.
6. Provis, Activating solution chemistry for geopolymers, in: J.L. Provis, J.S.J. van Deventer (Eds.) *Geopolymers - Structure, processing, properties and industrial applications* Woodhead Publishing Limited, Oxford, Cambridge, New Delhi, 2009, pp. 50-71.
7. C.T.G. Knight, R.J. Bales, S.D. Kinrade, The structure of silicate anions in aqueous alkaline solutions, *Angewandte Chemie*, 119 (2007) 8296-8300.
8. OLAWALE Margaret Damilola. Syntheses, Characterization and Binding Strength of Geopolymers: A Review. *International Journal of Materials Science and Applications*. Vol. 2, No. 6, 2013, pp. 185-193. doi: 10.11648/j.ijmsa.20130206.14
9. A. Fernández-Jiménez, A. Palomo, Chemical durability of geopolymers, in: J.L. Provis, J.S.J. van Deventer (Eds.) *Geopolymers - Structure, processing, properties and industrial applications* Woodhead Publishing Limited, Oxford, Cambridge, New Delhi, 2009, pp. 167-193
10. T. Bakharev, Resistance of geopolymer materials to acid attack, *Cement and Concrete Research*, 35 (2005) 658-670.
11. P. Duxson, J.L. Provis, G.C. Lukey, S.W. Mallicoat, W.M. Kriven, J.S.J. van Deventer, Understanding the relationship between geopolymer composition, microstructure and mechanical properties, *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 269 (2005) 47-58.
12. J. T. Gourley, Geopolymers in Australia, *Journal of the Australian Ceramics Society* Volume 50[1], 2014, 102-110
13. Alkali Activated Materials, State-of-the-Art Report, RILEM 2014, TC 224-AAM, Springer
14. Petermann, Jeffrey C.; \*\*Saeed, Athar; \*Hammond, Michael I., Alkali-Activated Geopolymers: A Literature Review, Applied Research Associates 421 Oak Avenue Panama City, FL 32401, 2010

15. Khale, Divya, Chaudhary, Rubina, “Mechanism of Geopolymerization and Factors Influencing Its Development: A Review”, *J Mater Sci* 42, pp.729-746, 2007.
16. Lee, W.K.W., and Van Deventer, J.S.J., “The Interface Between Natural Siliceous Aggregates and Geopolymers”, *Cement and Concrete Research* 34, pp. 195-206, 2004.
17. Fernandez-Jimenez, A., Monzo, M., Vicent, M., Barba, A., Palomo, A., “Alkaline Activation of Metakaolin-Fly Ash Mixtures: Obtain of Zeoceramics and Zeocements”, *Microporous and Mesoporous Materials* 108, pp. 41-49, 2008.
18. Louise K. Turner, Frank G. Collins, “Carbon dioxide equivalent (CO<sub>2</sub>-e) emissions: A comparison between geopolymer and OPC cement concrete”, *Construction and Building Materials* 43 (2013) 125-130
19. Davidovits, J. (1999) Chemistry of Geopolymeric Systems, Terminology. Proceedings of the 2nd International Conference on Geopolymer'99, Saint Quentin, 9-39.
20. Murri, A.N., Rickard, W.D.A., Bignozzi, M.C. and Van Riessen, A. (2013) High Temperature Behaviour of Ambient Cured Alkali-Activated Materials Based on Ladle Slag. *Cement and Concrete Research*, 43, 51-61.
21. Rickard, W.D.A., Vickers, L. and Van Riessen, A. (2013) Performance of Fibre Reinforced, Low Density Metakaolin Geopolymers under Simulated Fire Conditions. *Applied Clay Science*, 73, 71-77.
22. Cheng, T.W. and Chiu, J.P. (2003) Fire-Resistant Geopolymer Produced by Granulated Blast Furnace Slag. *Minerals Engineering*, 16, 205-210.
23. Slag Atlas. 2nd Edition, Verlag Stahleisen GmbH, Düsseldorf (1995).
24. EFNARC, European Federation of National Associations Representing Producers and Applicators of Specialist Building Products for Concrete, 2009. Specification and Guidelines for Testing of Passive Fire Protection for Concrete Tunnels Lining
25. Principles of Physical Biochemistry - Kensal van Holde, W. Curtis Johnson, P. Shing Ho – PEARSON Prentice Hall
26. Davidson, M.T., Harik I.E. and Davis D.B. (2013) Fire Impact and Passive Fire Protection of Infrastructure: State of the Art. *Journal of Performance of Constructed Facilities*, 27, 135-143.
27. Centre d'études des tunnels CETU, 2010. Sprayable mortars for fire protection. (<http://www.cetu.developpement-durable.gouv.fr/sprayable-mortars-for-firea518.html>)
28. ISRM (1978) Suggested Methods for Determining Tensile Strength of Rock Materials Part 2: Suggested Method for determining indirect tensile strength by the Brazil Test. *International Journal of Rock Mechanics and Mining Sciences*, 15, 99-103.
29. Κωνσταντίνος-Μιλτιάδης Γ. Σακκάς, ΠΡΟΣΤΑΣΙΑ ΤΩΝ ΜΕΤΡΩΝ ΣΤΗΡΙΞΗΣ ΣΗΡΑΓΓΩΝ ΑΠΟ ΠΥΡΚΑΓΙΑ, Διδακτορική Διατριβή, Σχολή Μηχανικών Μεταλλείων-Μεταλλουργών, ΕΜΠ, 2014
30. Προστασία Σηράγγων από Πυρκαγιά, Σακκάς Κ.Μ.Γ, Νομικός Π.Π., Πάνιας Δ., Σοφιανός Α.Ι., 6ο Πανελλήνιο Συνέδριο Γεωτεχνικής & Γεωπεριβαλλοντικής Μηχανικής, ΤΕΕ 29/9-1/10 2010, Βόλος
31. Τεχνικά Υλικά τόμος 1, Α. Κορωνάιος, Γ. Πουλάκος, ΕΜΠ 2006
32. Φυσική Στερεάς Κατάστασης – Χ. Α. Παπαγεωργόπουλος – ΙΩΑΝΝΙΝΑ 2003.
33. Πανεπιστημιακή Φυσική Τόμος Β' – Hugh D. Young – Εκδόσεις ΠΑΠΑΖΗΣΗ.
34. <http://www.geopolymer.org>

35. <http://www.geopolymers.com>
36. <http://www.geopolymers.com.au>
37. <http://www.austceram.com>
38. <http://pd.chem.ucl.ac.uk/pd/welcome.htm>
39. [http://en.wikipedia.org/wiki/Portland\\_cement](http://en.wikipedia.org/wiki/Portland_cement)
40. [http://en.wikipedia.org/wiki/Geopolymer\\_cement](http://en.wikipedia.org/wiki/Geopolymer_cement)
41. [http://portal.tee.gr/portal/page/portal/SCIENTIFIC\\_WORK/anasigr/files/kelllepidrasiThermokrSeldiotites.pdf](http://portal.tee.gr/portal/page/portal/SCIENTIFIC_WORK/anasigr/files/kelllepidrasiThermokrSeldiotites.pdf)
42. <http://www.ecocem.ie/environmental,co2.htm>
43. <http://www.promat-tunnel.com>
44. <http://www.fire-protection.gr>
45. <http://www.efnarc.org/>
46. <http://www.efnarc.org/pdf/Testing%20fire%20protection%20systems%20for%20tunnels.pdf>
47. <http://www.anelixi.org/oikologiki-arxitektoniki/kathara-ulika-kai-technologies/oikodomika-proionta/proionta-ylikon-tis-gis/skurodema/>
48. <http://theconstructor.org/concrete/all-about-light-weight-concrete/1670/>
49. [http://www.engineeringtoolbox.com/concrete-properties-d\\_1223.html](http://www.engineeringtoolbox.com/concrete-properties-d_1223.html)
50. <http://cipremier.com/100030015>

# Παράρτημα

## Αργιλοπυριτικά ορυκτά

Το οξυγόνο ( $O_2$ ), το πυρίτιο (Si) και το αργίλιο (Al) είναι τα τρία πιο άφθονα χημικά στοιχεία στο φλοιό της γης με ποσοστά 47%, 28%, 8% με πιο συνηθισμένες μορφές  $H_2O$ ,  $SiO_2$ ,  $Al_2O_3$  αντίστοιχα.

Το 99% του όγκου των ορυκτών του φλοιού της γης είναι πυριτικά, δηλαδή χημικές ενώσεις πυριτίου-οξυγόνου, στις οποίες συμμετέχουν και διάφορα άλλα στοιχεία. Τα ορυκτά αυτά, πλην χαλαζία, υφίστανται την διαδικασία της αποσάθρωσης/διάβρωσης, δηλαδή μιας φυσικοχημικής μεταβολής, που οδηγεί στον σχηματισμό και αργιλικών ορυκτών, έτσι ώστε τα ιζήματα που προκύπτουν, να περιέχουν σαν βασικά συστατικά, αργιλικά ορυκτά και χαλαζία.

Στη Γεωλογία γενικότερα, ως “*άργιλος*” χαρακτηρίζεται κάθε ιζηματογενές πέτρωμα που περιέχει ένυδρα πυριτικά ορυκτά, διάφορες ποσότητες μετάλλων, μεταλλικών οξειδίων και οργανικών ενώσεων και με μεγάλα ποσοστά υλικού που έχουν διάμετρο κόκκων  $\delta < 2 \mu m$

Τα ορυκτά των αργίλων διακρίνονται σε δύο κατηγορίες:

1. Τα αργιλικά ορυκτά (clay minerals).
2. Τα μη αργιλικά ορυκτά (non clay minerals), όπως π.χ. ο χαλαζίας, οι άστριοι, τα ανθρακικά ορυκτά (ασβεστίτης, δολομίτης) κλπ.

Τα αργιλικά ορυκτά περαιτέρω διαιρούνται σε:

1. Ορυκτά της ομάδας του *καολινίτη*, με αντιπροσωπευτικό ορυκτό τον καολινίτη ( $Al_2Si_2O_5(OH)_4$  ή  $Al_2O_3 \cdot 2SiO_2 \cdot 2H_2O$ ).
2. Ορυκτά της ομάδας του *ιλλίτη*, με κύριο ορυκτό τον ιλλίτη ( $K_2O \cdot 3Al_2O_3 \cdot 6SiO_2 \cdot 2H_2O$ ).
3. Ορυκτά της ομάδας του *μοντμοριλλονίτη* με κύριο ορυκτό τον μοντμοριλλονίτη ( $Al_2O_3 \cdot 4SiO_2 \cdot nH_2O$ ).

Τα αργιλικά ορυκτά είναι υδρο-αργιλο-πυριτικά ορυκτά και ανήκουν στην κατηγορία των φυλλοπυριτικών ορυκτών (phyllosilicates). Η δομή τους είναι αρκετά πολύπλοκη και οικοδομείται έτσι ώστε:

- ✓ Τα άτομα των Si, Al και O να διατάσσονται σε συγκεκριμένη τρισδιάστατη δομή σύμφωνα με συγκεκριμένους κανόνες
- ✓ Η τελική δομή να είναι ηλεκτρικά ουδέτερη. Υποκατάσταση και παραμόρφωση εμφανίζονται για να επιτευχθεί αυτό.

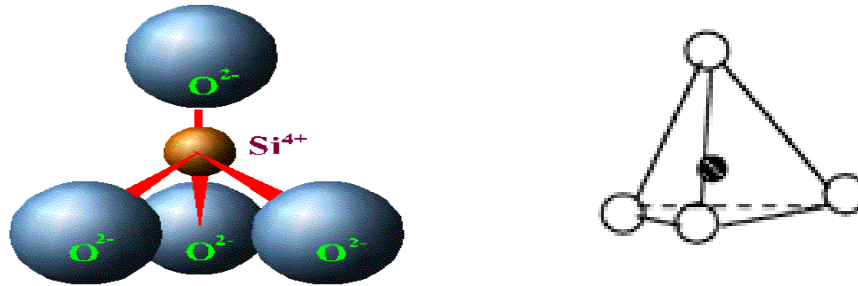
Τα αργιλικά ορυκτά δημιουργούνται με συνδυασμό δύο στρωμάτων, του τετραεδρικού πυριτικού και του αργιλικού οκταεδρικού.

Το τετραεδρικό πυριτικό στρώμα έχει σαν βασική δομική μονάδα το πυριτικό τετράεδρο.



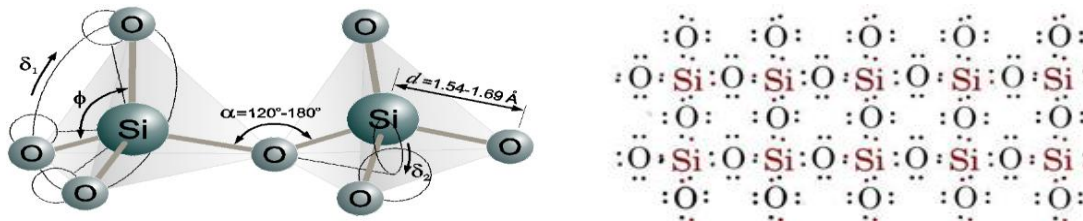
Το πυρίτιο, σε αντίθεση με τον άνθρακα, δε έχει την τάση να σχηματίζει πολλαπλούς δεσμούς

Κάθε άτομο πυριτίου (Si) περιβάλλεται από τέσσερα άτομα οξυγόνου, που σχηματίζουν ένα πυριτικό τετράεδρο, με ισχυρούς ομοιοπολικούς δεσμούς μεταξύ Si και καθενός ατόμου O (εικόνα. Π-1).



Εικόνα Π-1 Πυριτικό τετράεδρο (ορθοπυριτικό ανιόν)

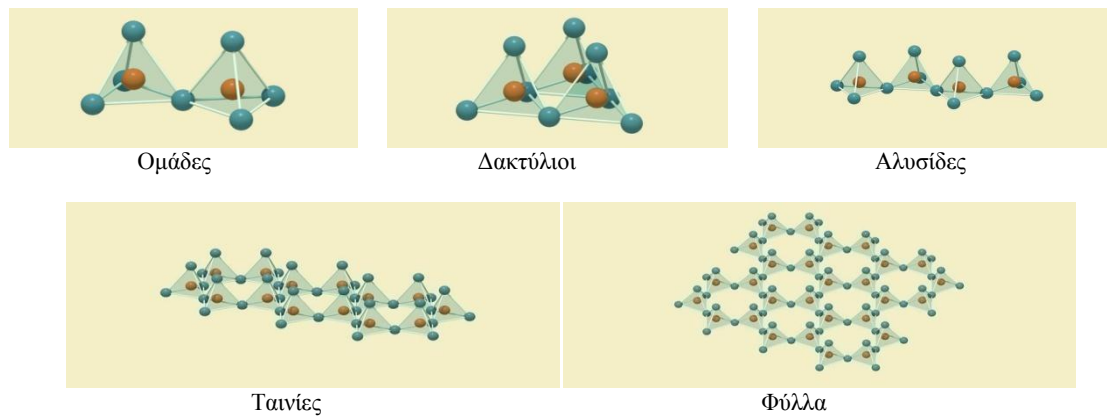
Ένα ηλεκτρόνιο περισσεύει για κάθε άτομο οξυγόνου και έτσι προκύπτει το ορθοπυριτικό ανιόν  $[\text{SiO}_4]^{4-}$ , το οποίο μπορεί, θεωρητικά τουλάχιστον, να ουδετεροποιηθεί από ανιόντα υδρογόνου, ενώ έχει την τάση να αντιδρά με κατιόντα αλκαλίων και αλκαλικών γαιών. Όμως, είναι επίσης δυνατόν, το ιόν του οξυγόνου να 'ψάξει' για άλλο άτομο πυριτίου, για να σχηματίσει δεσμό και να ικανοποιήσει το πλεονάζον αρνητικό φορτίο, οδηγώντας έτσι στο δεσμό του τετραέδρου με άλλο τετράεδρο (εικόνα Π-2).



Εικόνα Π-2 Δεσμοί μεταξύ πυριτικών τετραέδρων

Εάν κάθε ένα από τα τέσσερα οξυγόνα συνδεθεί με δύο ιόντα πυριτίου, προκύπτει το κρυσταλλικό κουάρτς.

Αν όμως μόνο τα τρία οξυγόνα 'βάσης' (ουσιαστικά τα οξυγόνα ενός επιπέδου) συνδεθούν (το καθένα) με δύο ιόντα πυριτίου, προκύπτουν διατάξεις με τις ακόλουθες μορφές:

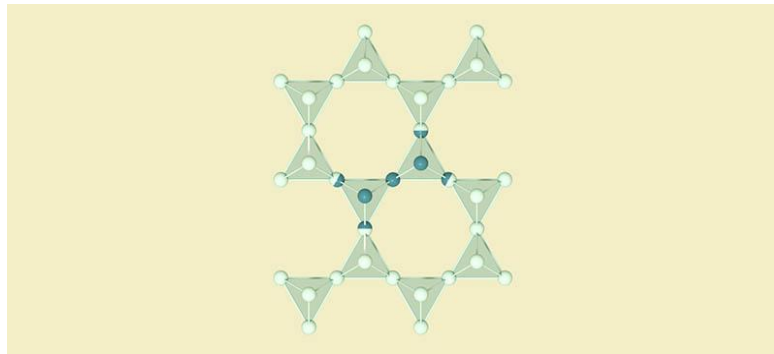


ΕικόναΠ-3 Μορφές διάταξης ορθοπυριτικών ιόντων

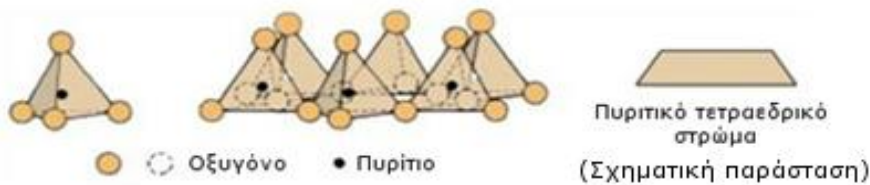
Οι δυνατότητες σχηματισμού διαφόρων πυριτικών ορυκτών με αυτούς τους τρόπους είναι ανεξάντλητες.

Φυλλοπυριτικά, είναι τα πυριτικά ορυκτά στα οποία τα συνδεδεμένα ορθοπυριτικά ιόντα, είναι διατεταγμένα σε φύλλα. Σε αυτά ανήκουν και τα αργιλικά ορυκτά, που αποτελούν και την σημαντικότερη ομάδα τους.

Τα πυριτικά τετράεδρα των φυλλοπυριτικών ορυκτών ενώνονται έτσι, ώστε να σχηματίζουν μεταξύ τους εξαμελείς δακτυλίους και καταλήγοντας στη δημιουργία επίπεδων σχηματισμών, τα τετραεδρικά πυριτικά στρώματα, με βασική δομική μονάδα το  $\text{Si}_2\text{O}_5^{-2*}$  (εικόνες Π-4 & Π-5). Οι βάσεις των τετραέδρων βρίσκονται στο ίδιο επίπεδο, ως εκ τούτου οι κορυφές τους (το τέταρτο οξυγόνο με το πλεονάζον αρνητικό φορτίο) δείχνουν προς την ίδια κατεύθυνση.



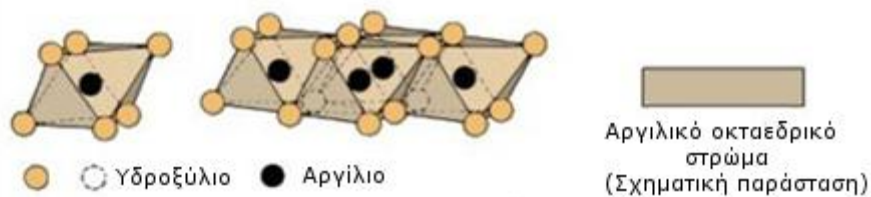
Εικόνα Π-4 Βασική δομική μονάδα των τετραεδρικών στρωμάτων ( $\text{Si}_2\text{O}_5^{-2}$ )



Εικόνα Π-5 Εξαμελής δακτύλιος πυριτικών τετραέδρων – Πυριτικό τετραεδρικό στρώμα

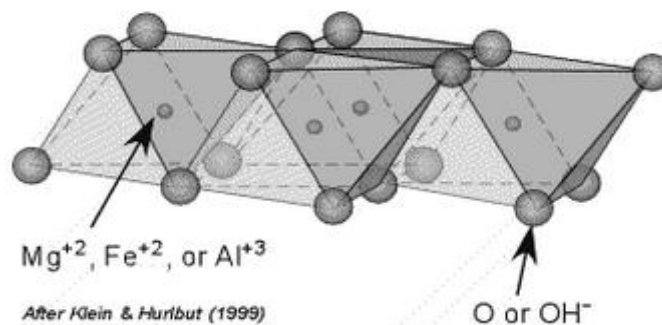
Το αργιλικό οκταεδρικό στρώμα έχει σαν βασική δομική μονάδα το αργιλικό οκτάεδρο (aluminum octahedral unit). Ένα κατιόν αργιλίου ( $\text{Al}^{+3}$ ) κατέχει το κέντρο οκταέδρου, τις κορυφές του οποίου κατέχουν έξι ανιόντα υδροξυλίου ( $\text{OH}^{-1}$ ). Τα οκτάεδρα ενώνονται μέσω κοινών πλευρών και διατάσσονται, όπως και στα τετραεδρικά στρώματα, σε εξαγωνικούς δακτυλίους, δημιουργώντας το οκταεδρικό αργιλικό στρώμα (εικόνα Π-6). Το ορυκτό γιββσίτης ( $\text{Al}(\text{OH})_3$ ) αποτελείται από οκταεδρικά στρώματα με  $\text{Al}^{+3}$  στο κέντρο των οκταέδρων.

\* 1 άτομο Si και τρία μοιραζόμενα άτομα O, συν το άτομο της κορυφής του τετραέδρου, οδηγεί στον τύπο  $\text{SiO}_{2,5}$  και (για λόγους στοιχειομετρίας) διπλασιάζοντας τον τύπο, για να προκύψουν ακέραιες τιμές, έχουμε την δομική μονάδα  $\text{Si}_2\text{O}_5^{-2}$ . Έτσι, ο χημικός τύπος όλων των φυλλοπυριτικών ορυκτών, θα έχει ένα τμήμα ( $\text{Si}_2\text{O}_5^{-2}$ ).



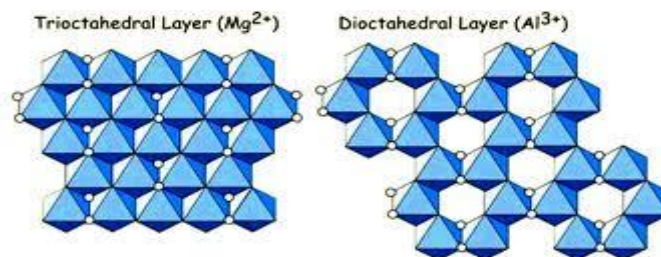
**Εικόνα Π-6 Αργιλικό οκταεδρικό στρώμα**

Τη θέση του κατιόντος του αργιλίου μπορεί να κατέχουν και τα δισθενή  $Mg^{+2}$  και  $Fe^{+2}$  (εικόνα Π-7). Το ορυκτό μπρουσίτης ( $Mg(OH)_2$ ) αποτελείται από οκταεδρικά στρώματα με το  $Mg^{+2}$  στο κέντρο των οκταέδρων.



**Εικόνα Π-7 Οκταεδρικό στρώμα**

Αν δισθενή κατιόντα ( $M^{+2}$ ) βρίσκονται στο οκταεδρικό στρώμα (δομή μπρουσίτη), η βασική δομική μονάδα του είναι η  $M^{+2}_3(OH)_6$  και όλες οι θέσεις των οκταέδρων είναι συμπληρωμένες στο στρώμα\*, το οποίο (αλλά και το αντίστοιχο ορυκτό) θα καλείτε τριοκταεδρικό (εικόνα Π-8), ενώ αν βρίσκονται τρισθενή ( $M^{+3}$ ) η βασική δομική μονάδα του είναι η  $M^{+3}_2(OH)_6$  και η θέση κάθε τρίτου οκταέδρου είναι κενή στο στρώμα†, το οποίο (αλλά και το αντίστοιχο ορυκτό) θα καλείτε διοκταεδρικό.

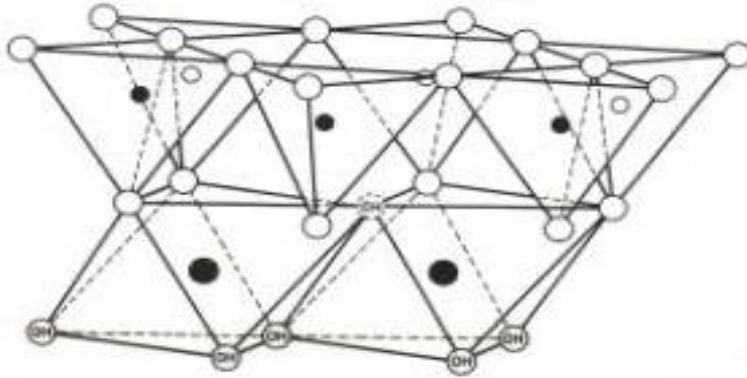


**Εικόνα Π-8 Τριοκταεδρικό και διοκταεδρικό στρώμα**

\* Το κάθε  $OH^{-}$  στο οκταεδρικό στρώμα διαμοιράζεται από 3 οκτάεδρα και το συνολικό αρνητικό φορτίο ανά οκτάεδρο είναι  $-6/3 = -2$ , το απαιτούμενο για να εξισορροπήσει το φορτίο  $+2$  του  $M^{+2}$  που βρίσκεται στο κέντρο του κάθε οκταέδρου

† Το κάθε  $OH^{-}$  στο οκταεδρικό στρώμα διαμοιράζεται από 2 οκτάεδρα και το συνολικό αρνητικό φορτίο ανά οκτάεδρο είναι  $-6/2 = -3$ , το απαιτούμενο για να εξισορροπήσει το φορτίο  $+3$  του  $M^{+3}$  που βρίσκεται στο κέντρο του κάθε οκταέδρου

Τα πυριτικά τετραεδρικά στρώματα και τα αργιλικά οκταεδρικά στρώματα συντάσσονται μαζί, με τρόπο που τα οξυγόνα κορυφής των τετραέδρων του πυριτικού στρώματος συμμετέχουν και στα οκτάεδρα του αργιλικού στρώματος (αντικαθιστώντας υδροξύλια), ώστε το φορτίο αυτών των οξυγόνων εξισορροπείται με την δημιουργία δεσμών τους με ένα κατιόν Si και δύο κατιόντα Al, ενώ μη διαμοιραζόμενα υδροξύλια των οκταέδρων, καταλαμβάνουν το κέντρο των εξαγωνικών πυριτικών δακτυλίων και στο ίδιο επίπεδο με τα οξυγόνα κορυφής τους (εικόνα Π-9).



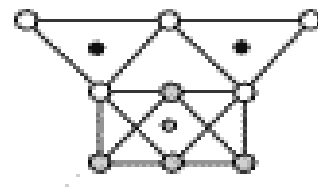
**Εικόνα Π-9 Συστρωμάτωση τετραεδρικών και οκταεδρικών στρωμάτων**

Με αυτόν τον τρόπο δημιουργούνται απλές ή πιο σύνθετες συστρωματώσεις εναλλασσόμενων πολυεδρικών στρωμάτων πυριτίου και δισθενούς ( $Mg^{+2}$  ή  $Fe^{+2}$ ) ή τρισθενούς κατιόντος ( $Al^{+3}$ ), και συνθέτουν διαφορετικούς τύπους κρυσταλλικών πετάλων, που σε συνδυασμό και με κατιόντα διαφορετικών κάθε φορά μετάλλων (π.χ K, Na, Ca), δίνουν τα διάφορα είδη των αργιλοπυριτικών ορυκτών.

Υπάρχουν 2 βασικοί τύποι κατασκευαστικής δομής αυτών των ορυκτών:

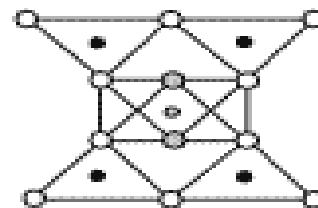
1. Η δομή 1:1 ή T-O (ονομάζεται και διστρωματική).

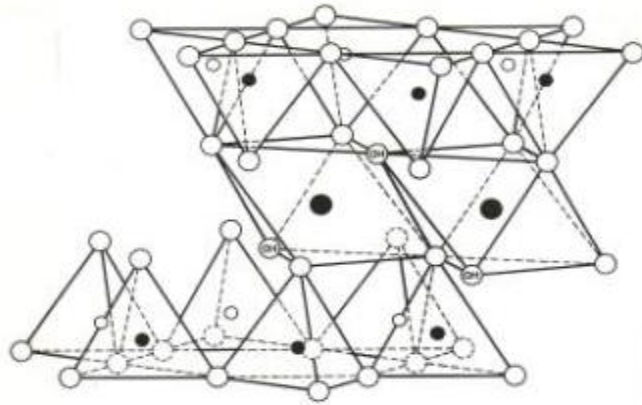
Προκύπτει με ευθυγράμμιση ενός οκταεδρικού στρώματος με ένα τετραεδρικό στρώμα (με διαμοίραση του O κορυφής κάθε δύο τετραέδρων του τετραεδρικού στρώματος με ένα οκτάεδρο του οκταεδρικού - τα οποία αντικαθιστούν δύο ιόντα OH του οκταέδρου αυτού). Η εκτεθειμένη πλευρά του οκταεδρικού στρώματος αποτελείται από υδροξύλια.



2. Η δομή 2:1 ή T-O-T (ονομάζεται και τριστρωματική)

Ένα οκταεδρικό στρώμα 'στριμώνχεται' μεταξύ δύο τετραεδρικών, που έχουν αντίθετες κατευθύνσεις. (εικόνα Π-10). Αντικαθιστώντας δύο και δύο ιόντα OH του κάθε οκταέδρου του οκταεδρικού στρώματος με O, τα οποία είναι O κορυφής τετραέδρων, από 2 τετραεδρικά στρώματα. Η ύπαρξη ενδιάμεσου στρώματος ή κενού μεταξύ των δομών 2:1 είναι μια βασική διαφορά μεταξύ 2:1 και 1:1

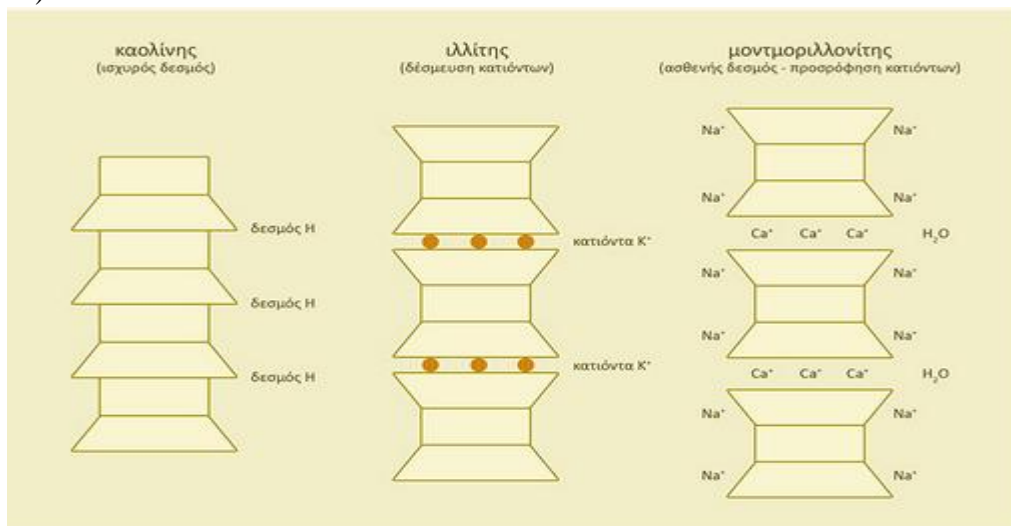




**Εικόνα Π-10 Δομή 2:1 ή T-O-T αργιλοπυριτικού ορυκτού**

Έτσι τα φυλλοπυριτικά ορυκτά διακρίνονται σε 1-1 (T-O) και 2:1 (T-O-T) με την κάθε ομάδα να περιέχει διοκταεδρικά και τριοκταεδρικά μέλη.

Είναι βασικό να τονισθεί ότι συνήθως περίσσεια αρνητικών (ή σε κάποιες περιπτώσεις και θετικών) ηλεκτρικών φορτίων εμφανίζεται σε αυτές τις δομές. Άλλα κατιόντα, αλλά και δίπολα νερού, διατίθενται για να ισορροπήσουν τα πλεονάζοντα ηλεκτρικά φορτία, ώστε δημιουργούνται δεσμοί που συνδέουν τις δομές (εικόνα Π-11).



α)

β)

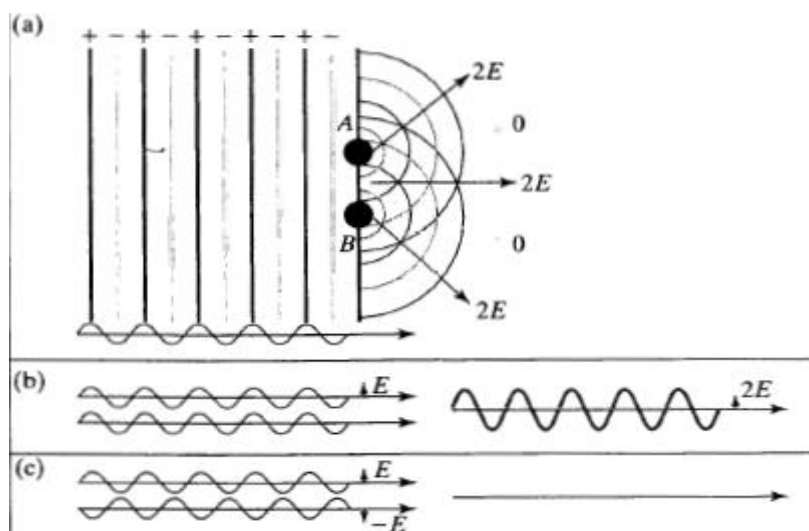
γ)

**Εικόνα Π-11 Δομή των κυριότερων αργιλικών ορυκτών. α) Καοлинίτης, β) Ιλλίτης, γ) Μοντμοριλλονίτης**



## Περιθλασιμετρία (ή φασματοσκοπία περίθλασης Ακτινών Χ) (X-ray diffraction - XRD)

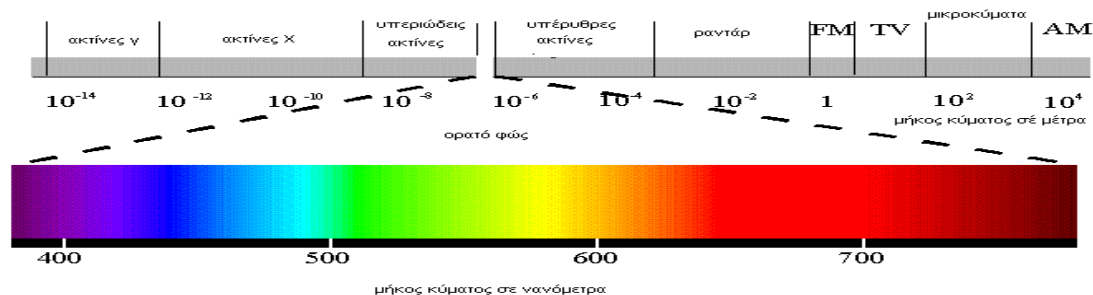
Τα ηλεκτρομαγνητικά κύματα περιθλώνται, όταν διέρχονται μέσα από ένα άνοιγμα ή γύρω από μια ακίδα. Τα κύματα που φεύγουν από δύο ή περισσότερα σημεία περίθλασης, κάποτε συναντώνται. Μερικές φορές αυτό συμβαίνει συγχρονισμένα και άλλες λίγο ή τελείως ασυντόνιστα. Τα συγχρονισμένα κύματα θα προστεθούν, ενώ τα εντελώς ασυντόνιστα θα αλληλοεξουδετερωθούν (εικόνα Π-12). Πέφτοντας σε κατάλληλη οθόνη, θα δημιουργηθούν εναλλάξ σκοτεινοί και φωτεινοί "κροσσοί", που αντιστοιχούν σε καταστρεπτική και ενισχυτική συμβολή.



Εικόνα Π-12 Περίθλαση κυμάτων

Ένα φράγμα περίθλασης αποτελείται από ένα μεγάλο αριθμό πολύ λεπτών παράλληλων σχισμών, διατεταγμένων ανά διάστημα  $d$  ( $d$  η απόσταση δύο γειτονικών σχισμών), με  $d$  της ίδιας τάξης μεγέθους με το μήκος κύματος  $\lambda$  της ακτινοβολίας.

Οι ακτίνες-Χ ανακαλύφθηκαν το 1895 από τον Wilhelm Roentgen. Από την αρχή έγινε κατανοητό ότι επρόκειτο για ηλεκτρομαγνητική ακτινοβολία, με μήκη κύματος που κυμαίνονται συνήθως μεταξύ  $0,1 - 10\text{\AA}^*$  (εικόνα Π-13)

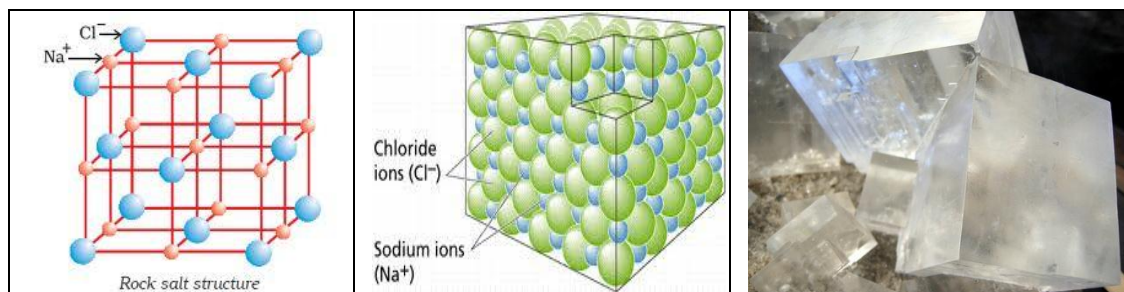


Εικόνα Π-13 Μήκη κύματος διαφόρων ακτινοβολιών

\* 1 Angstrom = 0.1 nm

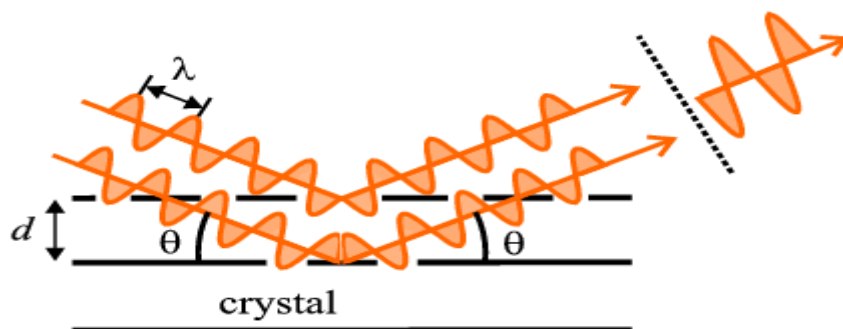
Την ίδια περίοδο άρχισε να γίνεται αντιληπτό, ότι οι δομικές μονάδες σε ένα κρυσταλλικό στερεό είναι διαταγμένες σαν μια σειρά από παράλληλα δικτυωτά επίπεδα (αλλιώς επίπεδα πλέγματος), τα οποία απέχουν μεταξύ τους αποστάσεις της τάξης του 1 Å και είναι ίσες μεταξύ τους (εικόνα Π-14).

Συνδυάζοντας τις παραπάνω ανακαλύψεις/ιδέες ο von Laue το 1912, προτείνει τη χρήση φυσικών κρυστάλλων σαν φράγματα περίθλασης.



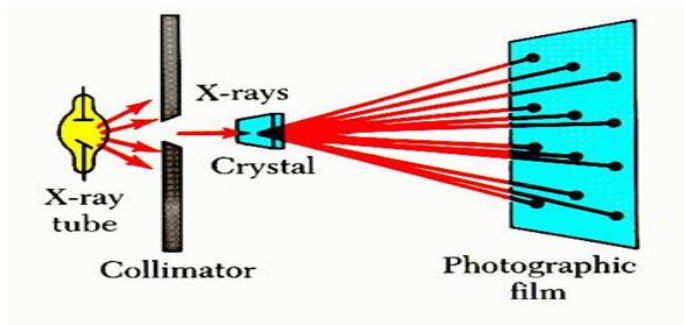
**Εικόνα Π-14 Τα άτομα σε ένα κρύσταλλο διατεταγμένα σε ένα κανονικό τρισδιάστατο πλέγμα.. Η απόσταση μεταξύ των επιπέδων πλεγμάτων των ατόμων είναι συγκρίσιμο με το μήκος κύματος των ακτίνων Χ.**

Οι ακτίνες Χ, θεωρούμενες κύματα ηλεκτρομαγνητικής ακτινοβολίας, προσκρούουν σε άτομα του πλέγματος του κρυστάλλου (και κυρίως στα ηλεκτρόνια τους). Αυτό έχει σαν αποτέλεσμα, να δημιουργούνται δευτερογενή σφαιρικά κύματα προερχόμενα από τα άτομα, ίδιου μήκους κύματος και φάσεως με την προσπίπτουσα δέσμη (ελαστική σκέδαση). Έτσι, από ένα διατεταγμένο κανονικό πλέγμα ατόμων, παράγεται μια συστοιχία σφαιρικών κυμάτων ακτίνων Χ. Αν και τα κύματα αυτά αλληλοαναιρούνται στις περισσότερες κατευθύνσεις, συμβάλλουν εποικοδομητικά σε συγκεκριμένες κατευθύνσεις, που καθορίζονται από τα μήκη κύματος της ακτινοβολίας και τις διευθύνσεις πρόσπτωσης, σύμφωνα με το νόμο του Bragg, και δίνουν μέγιστες εντάσεις σκεδαζόμενης ακτινοβολίας (κορυφές Bragg, εικόνα Π-15)

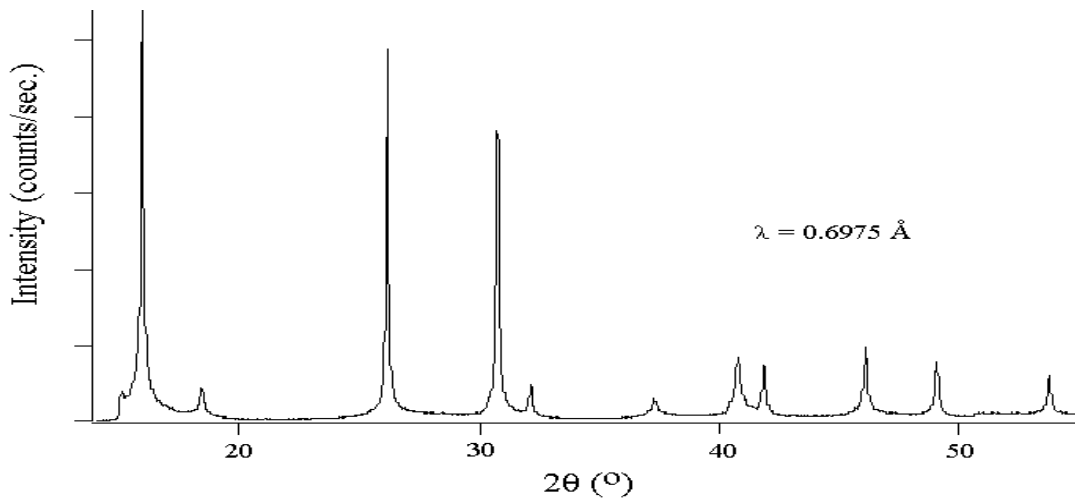


**Εικόνα Π-15 Συμβολή ακτίνων Χ λόγω περίθλασης**

Τα φάσματα περίθλασης μπορούν να αποτυπωθούν είτε σαν ομόκεντροι κύκλοι σε κατάλληλο φωτογραφικό φιλμ (φωτογραφική καταγραφή), είτε σαν τρισδιάστατα πλέγματα από φωτεινά σημεία (εικόνα Π-16). Στα σύγχρονα περιθλασιόμετρα (X-Ray diffractometers) τα σήματα μετατρέπονται σε διαγράμματα XRD (εικόνα Π-17).

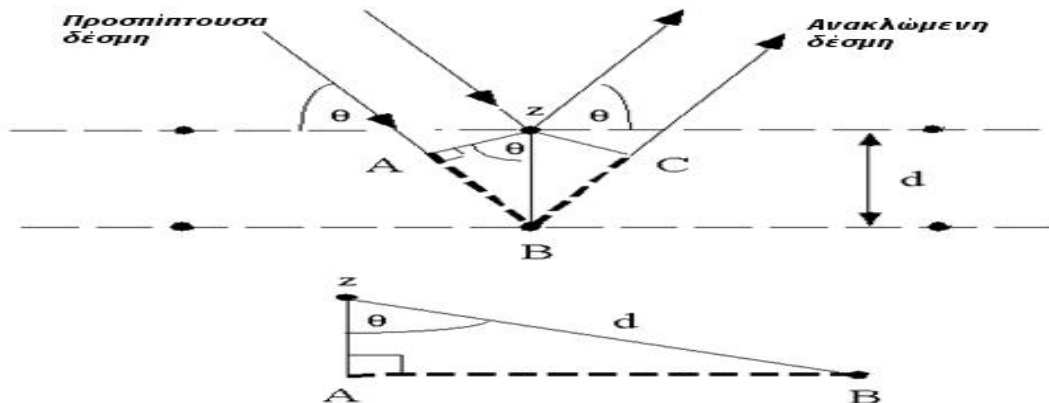


Εικόνα Π-16 Δημιουργία φάσματος περίθλασης



Εικόνα Π-17 Διάγραμμα XRD

Η αναγκαία συνθήκη για να υπάρχει η πιο πάνω αναφερόμενη συμβολή μέγιστης έντασης, (αλλιώς συνθήκη εποικοδομητικής συμβολής), βρέθηκε από τους W.H και W. L. Bragg (πατέρα και γιο) και είναι:  $n \cdot \lambda = 2 \cdot d \cdot \eta \mu \theta$ , όπου  $d$  είναι η απόσταση μεταξύ των επιπέδων περίθλασης,  $\lambda$  το μήκος κύματος των ακτινών X,  $\theta$  η γωνία πρόσπτωσης τους στον κρύσταλλο και  $n$  ακέραιος αριθμός, που παίρνει τιμές 0,1,2,3,4 και αναφέρεται στα διαδοχικά νοητά κρυσταλλικά επίπεδα. Ο συγκεκριμένος τύπος προκύπτει ως εξής (εικόνα Π-18):



Εικόνα Π-18 Σχηματικά ο νόμος του Bragg



Είναι γνωστό ότι δύο κύματα συμβάλουν ενισχυτικά, όταν η διαφορά διαδρομής τους είναι ακέραιο πολλαπλάσιο του μήκους κύματος

Άρα, για να υπάρχει συμβολή μέγιστης έντασης μετά την περίθλαση και επειδή η δεύτερη ακτίνα θα διανύσει επιπλέον απόσταση ίση με  $AB + BC$ , θα πρέπει  $n \cdot \lambda = AB + BC$

Αλλά  $AB = d \cdot \sin\theta$  και  $AB = BC$  οπότε τελικά:  $n \cdot \lambda = 2 \cdot d \cdot \sin\theta$

Στην πράξη, με τη βοήθεια της σχέσης Bragg, μεταβάλλεται, είτε το μήκος κύματος  $\lambda$  με σταθερή γωνία (μέθοδος Laue, κατάλληλη μόνο για μονοκρυστάλλους), είτε η γωνία  $\theta$  με σταθερό μήκος κύματος (μέθοδος περιστροφής και μέθοδος κόνεως), μέχρι να προκύψει συμβολή.

Έχοντας μετρήσει την γωνία  $\theta$  (ή το μήκος  $\lambda$  για την μέθοδο Laue) για την οποία το αποτέλεσμα της περίθλασης εμφανίζεται ως μέγιστο και για γνωστό (σταθερό) μήκος κύματος  $\lambda$  (ή γωνία  $\theta$ ), γίνεται υπολογισμός της απόστασης  $d$ , άρα και από ποιο επίπεδο προήλθε η συγκεκριμένη περίθλαση. Με τον τρόπο αυτό πραγματοποιείται η ταυτοποίηση φάσεων, διαδικασία η οποία είναι από τις σπουδαιότερες στην χρήση της τεχνικής της περίθλασης των ακτίνων X

Στην μέθοδο περιστροφής, χρησιμοποιείται μονοχρωματική ακτινοβολία (σταθερό  $\lambda$ ) και περιστρέφεται το δείγμα του υλικού.

Στην μέθοδο κόνεως (ή μέθοδο Deby-Scherrer) το υλικό λειοτριβείται σε πολύ λεπτή σκόνη, ώστε να αποτελείται από κόκκους της τάξης μερικών μμ και προφανώς με τυχαίους προσανατολισμούς. Έτσι προκύπτει δείγμα με πολλούς μονοκρυστάλλους διαφόρων προσανατολισμών. Ο αριθμός αυτός είναι τόσο μεγάλος, ώστε μπορεί να θεωρηθεί ότι όλοι οι δυνατοί προσανατολισμοί της κρυσταλλικής δομής αντιπροσωπεύονται, και για ορισμένη διεύθυνση της προσπίπτουσας μονοχρωματικής δέσμης, θα υπάρχουν διάφορες ομάδες κρυσταλλικών επιπέδων, οι οποίες θα ικανοποιούν τον νόμο του Bragg. Καθώς το δείγμα θα περιστρέφεται, άλλες ομάδες επιπέδων θα έλθουν σε κατάλληλη θέση ώστε να δώσουν μέγιστη συμβολή μετά την περίθλαση δηλαδή να ικανοποιούν τον νόμο Bragg.

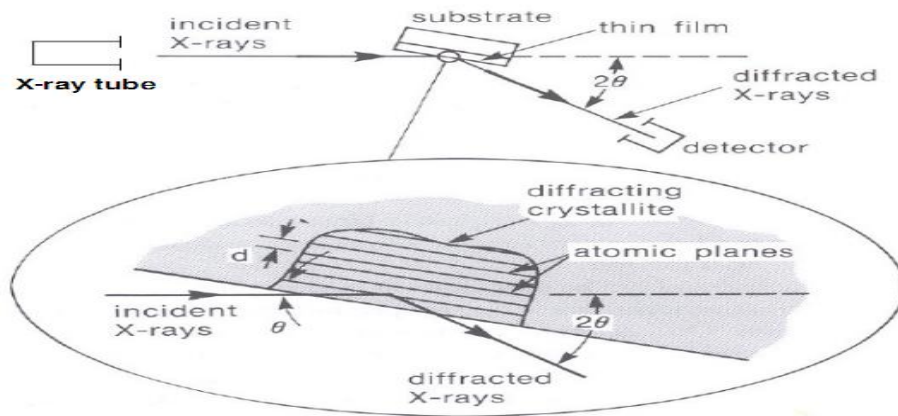
Εν συντομία, η ταυτοποίηση των φάσεων με χρήση των μεθόδων περιστροφής και κόνεως επιτυγχάνεται ως εξής:

**Στάδιο πρώτο.** Παίρνουμε το διάγραμμα ακτίνων X για το δείγμα, ύστερα από μέτρηση με ακτίνες X στο περιθλασιόμετρο (εικόνα. Π-19).



Εικόνα Π-19 Περιθλασιόμετρο

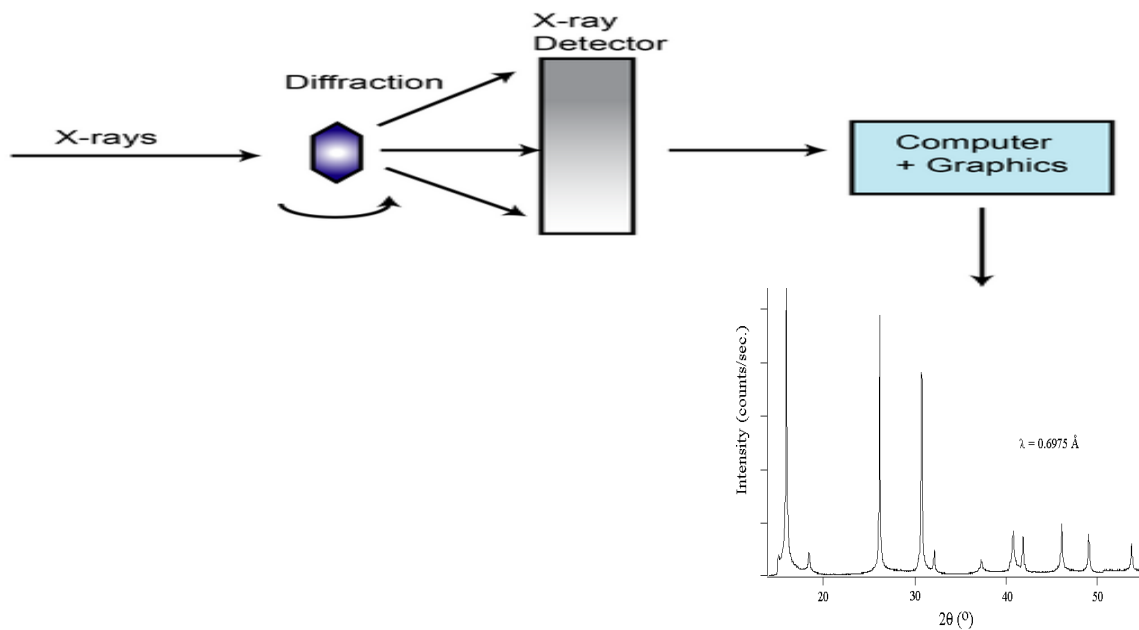
**Στάδιο δεύτερο.** Για τις γωνίες, για τις οποίες εμφανίσθηκαν μέγιστα, και με την βοήθεια της εξίσωσης Bragg, υπολογίζονται οι αποστάσεις  $d$  των επιπέδων από τα οποία προήλθαν τα αντίστοιχα μέγιστα. Συνήθως οι γωνίες δίνονται σε  $2\theta$ , ενώ η σχέση Bragg ( $\lambda=2d\sin\theta$ ) απαιτεί γωνία  $\theta$  (δηλαδή το μισό από αυτό το οποίο μετράται από το διάγραμμα (εικόνα. Π-20)). Έτσι επιτυγχάνεται ο προσδιορισμός της κρυσταλλικής δομής του υλικού.



Εικόνα Π-20 Διαγραμματικά, XRD έλεγχος δείγματος

**Στάδιο τρίτο.** Συγκρίνονται οι κρυσταλλικές δομές, που βρέθηκαν από τους υπολογισμούς του προηγούμενου σταδίου, με γνωστά κρυσταλλογραφικά δεδομένα, τα οποία είναι αποθηκευμένα σε τράπεζες δεδομένων (JCPDS file) και γίνεται ταυτοποίηση του ορυκτού ή ορυκτών που περιέχονται στο υλικό που εξετάστηκε.

Τα τελευταία χρόνια με την εξέλιξη των δυνατοτήτων των υπολογιστών, η διαδικασία έχει αυτοματοποιηθεί σχεδόν πλήρως και γίνεται εύκολα με χρήση των περιθλασιόμετρων, που 'οδηγούνται' από ειδικά λογισμικά και τα αποτελέσματα των μετρήσεων τους τροφοδοτούν υπολογιστές που δημιουργούν τα κατάλληλα διαγράμματα XRD (εικόνες Π-19 και Π-21).



Εικόνα Π-21 XRD ταυτοποίηση φάσεων δείγματος

# Παράρτημα με τη δημοσίευση