



**ΕΘΝΙΚΟ ΜΕΤΣΟΒΙΟ
ΠΟΛΥΤΕΧΝΕΙΟ**
ΔΙΑΤΜΗΜΑΤΙΚΟ ΠΡΟΓΡΑΜΜΑ
ΜΕΤΑΠΤΥΧΙΑΚΩΝ ΣΠΟΥΔΩΝ (Δ.Π.Μ.Σ.)
"ΕΠΙΣΤΗΜΗ ΚΑΙ ΤΕΧΝΟΛΟΓΙΑ ΥΛΙΚΩΝ"

**ΜΕΛΕΤΗ ΤΩΝ ΜΗΧΑΝΙΚΩΝ ΙΔΙΟΤΗΤΩΝ
ΣΚΥΡΟΔΕΜΑΤΟΣ ΜΕ ΔΙΑΦΟΡΕΤΙΚΗΣ
ΠΟΙΟΤΗΤΑΣ ΥΑΛΟΘΡΑΥΣΜΑ**

ΜΕΤΑΠΤΥΧΙΑΚΗ ΕΡΓΑΣΙΑ

ΑΙΚΑΤΕΡΙΝΗΣ ΣΙΔΗΡΟΠΟΥΛΟΥ

Διπλωματούχου Πολιτικού Μηχανικού Α.Π.Θ.

ΕΠΙΒΛΕΨΗ:

Σ. ΤΣΙΜΑΣ

Καθηγητής Ε.Μ.Π.

ΑΘΗΝΑ, Οκτώβριος 2015



**ΕΘΝΙΚΟ ΜΕΤΣΟΒΙΟ
ΠΟΛΥΤΕΧΝΕΙΟ**
ΔΙΑΤΜΗΜΑΤΙΚΟ ΠΡΟΓΡΑΜΜΑ
ΜΕΤΑΠΤΥΧΙΑΚΩΝ ΣΠΟΥΔΩΝ (Δ.Π.Μ.Σ.)
"ΕΠΙΣΤΗΜΗ ΚΑΙ ΤΕΧΝΟΛΟΓΙΑ ΥΛΙΚΩΝ"

**ΜΕΛΕΤΗ ΤΩΝ ΜΗΧΑΝΙΚΩΝ ΙΔΙΟΤΗΤΩΝ
ΣΚΥΡΟΔΕΜΑΤΟΣ ΜΕ ΔΙΑΦΟΡΕΤΙΚΗΣ
ΠΟΙΟΤΗΤΑΣ ΥΑΛΟΘΡΑΥΣΜΑ**

ΜΕΤΑΠΤΥΧΙΑΚΗ ΕΡΓΑΣΙΑ

ΑΙΚΑΤΕΡΙΝΗΣ ΣΙΔΗΡΟΠΟΥΛΟΥ

Διπλωματούχου Πολιτικού Μηχανικού Α.Π.Θ.

ΤΡΙΜΕΛΗΣ ΕΞΕΤΑΣΤΙΚΗ ΕΠΙΤΡΟΠΗ:

Σ. ΤΣΙΜΑΣ, Καθηγητής Ε.Μ.Π.

Κ. ΤΣΑΚΑΛΑΚΗΣ, Καθηγητής Ε.Μ.Π.

Α. ΜΟΥΤΣΑΤΣΟΥ, Καθηγήτρια Ε.Μ.Π.

ΑΘΗΝΑ, Οκτώβριος 2015

Περιεχόμενα

ΠΡΟΛΟΓΟΣ	1
ΠΕΡΙΛΗΨΗ	2
ABSTRACT	4
ΘΕΩΡΗΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ	5
1. ΕΙΣΑΓΩΓΗ	6
2. ΑΕΙΦΟΡΟΣ ΑΝΑΠΤΥΞΗ	6
3. ΤΟ ΤΣΙΜΕΝΤΟ ΚΑΙ ΤΟ ΣΚΥΡΟΔΕΜΑ	8
3.1. Η βιομηχανία τσιμέντου	9
3.2. Ορολογία.....	10
3.3. Το τσιμέντο.....	11
3.4. Τα αδρανή.....	12
3.5. Μηχανικές αντοχές τσιμέντου.....	14
3.6. Ενυδάτωση τσιμέντου.....	15
4. ΤΟ ΓΥΑΛΙ	18
4.1. Ιστορικά το γυαλί	18
4.2. Παραγωγή γυαλιού	19
4.3. Ανακύκλωση γυαλιού	21
4.4. Φθορά και γήρανση γυαλιού.....	24
4.4.1. Μηχανισμοί διάβρωσης.....	25
5. ΤΟ ΥΑΛΟΘΡΑΥΣΜΑ ΩΣ ΣΤΕΡΕΟ ΑΠΟΒΛΗΤΟ ΓΙΑ ΤΗΝ ΠΑΡΑΓΩΓΗ ΔΟΜΙΚΩΝ ΥΛΙΚΩΝ	28
5.1. Χρήση του υαλοθραύσματος ως πρώτης ύλης για την παραγωγή τσιμέντου.....	29
5.2. Χρήση του υαλοθραύσματος ως πρώτη ύλη στην παραγωγή σκυροδέματος	30
5.2.1. Χρήση του υαλοθραύσματος ως αδρανούς στο σκυρόδεμα.....	30

5.2.1.	Χρήση του υαλοθραύσματος ως υποκατάστατο του τσιμέντου στο σκυρόδεμα.	31
5.3.	Χρήση του υαλοθραύσματος ως υποκατάστατο του τσιμέντου και των αδρανών στο ίδιο μείγμα	32
6.	ΕΠΙΔΡΑΣΗ ΤΗΣ ΘΕΡΜΟΚΡΑΣΙΑΣ ΣΤΟ ΣΚΥΡΟΔΕΜΑ ΚΑΙ ΤΟ ΓΥΑΛΙ	33
6.1.	Επίδραση της θερμοκρασίας στο σκυρόδεμα.....	34
6.2.	Επίδραση της θερμοκρασίας στο γυαλί.....	35
	ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ.....	36
7.	ΤΟΠΟΘΕΤΗΣΗ ΠΡΟΒΛΗΜΑΤΟΣ.....	37
8.	ΔΟΜΗ ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΟΥ ΜΕΡΟΥΣ.....	38
9.	ΠΡΩΤΗ ΦΑΣΗ ΕΡΕΥΝΑΣ	40
9.1.	Πρώτες ύλες	40
9.2.	Σύνθεση κονιαμάτων.....	42
	Αποτελέσματα μετρήσεων – συζήτηση αποτελεσμάτων.....	45
9.3.	Μετρήσεις αντοχών 2, 28, 90 ημερών	45
	Σειρά SF: Συνθέσεις κονιαμάτων με αντικατάσταση της άμμου με λεπτόκοκκο υαλόθραυσμα	45
	Σειρά CF: Συνθέσεις κονιαμάτων με αντικατάσταση του τσιμέντου με λεπτόκοκκο υαλόθραυσμα.	49
	Σειρά SS: Συνθέσεις κονιαμάτων με αντικατάσταση της άμμου με χονδρόκοκκο υαλόθραυσμα. ...	50
9.4.	Περίθλαση με ακτίνες X (XRD)	50
	Σειρά SF: Συνθέσεις κονιαμάτων με αντικατάσταση της άμμου με λεπτόκοκκο υαλόθραυσμα	50
	Σειρά CF: Συνθέσεις κονιαμάτων με αντικατάσταση του τσιμέντου με λεπτόκοκκο υαλόθραυσμα.	53
	Σειρά SS: Συνθέσεις κονιαμάτων με αντικατάσταση της άμμου με χονδρόκοκκο υαλόθραυσμα. ...	56
9.5.	Συμπεράσματα πρώτης φάσης	61
10.	ΔΕΥΤΕΡΗ ΦΑΣΗ ΕΡΕΥΝΑΣ.....	63
10.1.	Μετρήσεις αντοχών.....	64
	Σειρά SF: Συνθέσεις κονιαμάτων με αντικατάσταση της άμμου με λεπτόκοκκο υαλόθραυσμα	64
	Σειρά CF: Συνθέσεις κονιαμάτων με αντικατάσταση του τσιμέντου με λεπτόκοκκο υαλόθραυσμα.	65
10.2.	Περίθλαση με ακτίνες X (XRD)	66
	Σειρά SF: Συνθέσεις κονιαμάτων με αντικατάσταση της άμμου με λεπτόκοκκο υαλόθραυσμα ...	68

Μελέτη των μηχανικών ιδιοτήτων σκυροδέματος με διαφορετικής ποιότητας
υαλόθραυσμα

Σειρά CF: Συνθέσεις κονιαμάτων με αντικατάσταση του τσιμέντου με λεπτόκοκκο υαλόθραυσμα.	70
10.3. Ηλεκτρονική μικροσκοπία σάρωσης (SEM)	71
10.4. Θερμοσταθμική ανάλυση με θερμοζυγό.....	75
11. ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ	82
ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΚΕΣ ΑΝΑΦΟΡΕΣ.....	85
ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ Α.....	91
Ορυκτολογική ανάλυση με περίθλαση ακτίνων Χ (XRD).....	91
Εξέταση μικροδομής με ηλεκτρονικό μικροσκόπιο σάρωσης (SEM)	92
Καταγραφή αντιδράσεων κατά την έψηση	92

ΕΥΡΕΤΗΡΙΟ ΠΙΝΑΚΩΝ

Πίνακας 3-1 Χημική σύσταση κλίνκερ [38].....	15
Πίνακας 4-1 Σύσταση γυαλιού $\text{Na}_2\text{O}-\text{CaO}-\text{SiO}_2$ [44]	20
Πίνακας 4-2 Συνιστώμενο μέγεθος κόκκων ανά πρώτη ύλη.....	20
Πίνακας 4-3 Η ποσότητα των απορριμμάτων γυαλιού και το ποσοστό ανακύκλωσης σε διάφορες χώρες.....	21
Πίνακας 5-1 Η χημική σύνθεση του τσιμέντου και διαφορετικού χρώματος γυαλιά [41,50,51].	28
Πίνακας 5-2 Φυσικές ιδιότητες των απορριμμάτων γυαλιού και άμμο. [42]	30
Πίνακας 9-1 Πρώτες ύλες που χρησιμοποιήθηκαν.....	40
Πίνακας 9-2 % κ.β. χημική σύσταση υαλοθραύσματος και άμμου.	42
Πίνακας 9-3 Κωδικοποίηση και συνθέσεις κονιαμάτων με αντικατάσταση της άμμου από λεπτόκοκκο υαλόθραυσμα.	44
Πίνακας 9-4 Κωδικοποίηση και συνθέσεις κονιαμάτων με αντικατάσταση του τσιμέντου από λεπτόκοκκο υαλόθραυσμα.	44
Πίνακας 9-5 Κωδικοποίηση και συνθέσεις κονιαμάτων με αντικατάσταση της άμμου από χονδρόκοκκο υαλόθραυσμα.	45
Πίνακας 10-1 Απώλειες μάζας δοκιμίων με αντικατάσταση άμμου στη θερμοκρασιακή περιοχή $560-650^\circ\text{C}$	80
Πίνακας 10-2 Απώλειες μάζας δοκιμίων με αντικατάσταση άμμου στη θερμοκρασιακή περιοχή $560-650^\circ\text{C}$	81

ΕΥΡΕΤΗΡΙΟ ΕΙΚΟΝΩΝ

Εικόνα 3-1 Στατιστικά εξαγωγών τσιμέντου από το 1998-2007.	9
Εικόνα 3-2 Πρώτες ύλες, ενδιάμεσα προϊόντα και τελικό προϊόν στη διεργασία παραγωγής.....	12
Εικόνα 3-3 Αλληλουχία φάσεων εξόρυξης και παραγωγής αδρανών υλικών[55].....	13
Εικόνα 3-4 Μοντέλο ενυδάτωσης τσιμέντου[38]	16
Εικόνα 3-5 Κρύσταλλοι Συνγκενίτη.[38].....	16
Εικόνα 3-6 Κρύσταλλοι εττριγκίτη και συνγκενίτη[38].	17
Εικόνα 3-7 Εττριγκίτης μετά 24 ώρες (αριστερά) και 21 ημέρες (δεξιά)[38].....	17
Εικόνα 3-8 Αλληλοεμπλεκόμενες φάσεις C-S-H [38].	18
Εικόνα 3-9 Πλάκες ένυδρου ασβεσταργιλικού άλατος στο τσιμέντο[38].....	18
Εικόνα 4-1 Το ισοζύγιο μάζας της παραγωγής και κατανάλωσης γυαλιού , της συλλογής απορριμμάτων γυαλιού, της ανακύκλωσης γυαλιού, της ποσότητας γυαλιού που διατέθηκε .22	
Εικόνα 4-2 Ο κύκλος του γυαλιού στη σύγχρονη αγορά.....	23
Εικόνα 4-3 Χώροι υγειονομικής ταφής απορριμμάτων γυαλιού.	24
Εικόνα 4-4 Δομική διάλυση με ενιαία υποχώρηση της διαλυμένης επιφάνειας [45].....	26
Εικόνα 4-5 Διάβρωση επιφάνειας από χημική αντίδραση μεταξύ διαλύτη και στερεού [45].....	27
Εικόνα 4-6 Έκπλυση νατρίου από αργιλοπυριτικό γυαλί [45]	27
Εικόνα 8-1 Προκύπτοντες τύποι υαλοθραύσματος με βάση την ποιότητα και την κοκκομετρία.	39
Εικόνα 8-2 Διαγραμματικά η πειραματική διαδικασία	40
Εικόνα 9-1 Κωδικοποίηση δοκιμών.	43
Εικόνα 10-1 Δοκίμιο αναφοράς μετά την πύρωση (μεγέθυνση X20μm) και EDX ανάλυση.	72
Εικόνα 10-2 Δοκίμιο SF 3/10 μετά την πύρωση σε μεγέθυνση X40μm και EDX ανάλυση. Στο σημείο 1 διακρίνουμε ένα υαλοθραύσματος.....	73
Εικόνα 10-3 Δοκίμιο SF 4/10 μετά την πύρωση σε μεγέθυνση X30μm και EDX στο spectrum 1 . Στο σημείο 1 διακρίνουμε ένα υαλοθραύσματος.	73
Εικόνα 10-4 Δοκίμιο SF 4/7,5 μετά την πύρωση σε μεγέθυνση X40μm και EDX στα σημεία 1 και 2. Από την χημική ανάλυση EDX το σημείο 1 αντιστοιχεί σε ένα υαλοθραύσματος, ενώ το σημείο 2 σε τσιμέντο. Στο σημείο 1 παρατηρούμε την απουσία Ca	74
Εικόνα 10-5 Δοκίμιο CF 4/10 μετά την πύρωση σε μεγέθυνση X100μm. Παρατηρείται συνεκτική και πυκνή δομή χωρίς τη δημιουργία ρωγμών.....	74
Εικόνα 10-6 Δοκίμιο CF 3/10 μετά την πύρωση σε μεγέθυνση X30μm. Παρατηρείται η ανάπτυξη ρωγμών στις επιφάνειες του υαλοθραύσματος-σιμεντοπαστας.	74
Εικόνα 0-1 Συσκευή περίθλασης ακτίνων X	91
Εικόνα 0-2 Θερμοζυγός Διαφορικής Θερμικής Ανάλυσης	93

ΕΥΡΕΤΗΡΙΟ ΔΙΑΓΡΑΜΜΑΤΩΝ

Διάγραμμα 9-1 Καμπτικές αντοχές δοκιμών SF.	46
Διάγραμμα 9-2 Καμπτικές αντοχές δοκιμών με αντικατάσταση άμμου SF	47
Διάγραμμα 9-3 Θλιπτικές αντοχές δοκιμών SF.....	48
Διάγραμμα 9-4 Θλιπτικές αντοχές δοκιμών με αντικατάσταση άμμου SF.	48
Διάγραμμα 9-5 Θλιπτικές αντοχές δοκιμών CF.	49
Διάγραμμα 9-6 Θλιπτικές αντοχές δοκιμών με αντικατάσταση τσιμέντου CF.....	50
Διάγραμμα 9-7 XRD μείγματος που περιέχει διαβρωμένο υαλοθραυσμα με 10% αντικατάσταση άμμου σε ηλικία 2, 28 και 90 ημερών. P: Πορτλαντίτης Q;Quartz, A: Αλίτης, E: Εττριγκίτης, C: CaCO ₃ , B:Βελίτης.....	51
Διάγραμμα 9-8 XRD μείγματος που περιέχει μη διαβρωμένο υαλόθραυσμα με 10% αντικατάσταση άμμου σε ηλικία 2, 28 και 90 ημερών. P: Πορτλαντίτης Q;Quartz, A: Αλίτης, E: Εττριγκίτης, C: CaCO ₃ , B:Βελίτης.....	52
Διάγραμμα 9-9 XRD μείγματος που περιέχει μη διαβρωμένο υαλόθραυσμα με 7,5% αντικατάσταση άμμου σε ηλικία 2 και 90 ημερών. P: Πορτλαντίτης Q;Quartz, A: Αλίτης, E: Εττριγκίτης, C: CaCO ₃ , B:Βελίτης.....	52
Διάγραμμα 9-10 XRD μείγματος που περιέχει διαβρωμένο υαλόθραυσμα με 7,5% αντικατάσταση άμμου σε ηλικία 90 ημερών XRD μείγματος που περιέχει μη διαβρωμένο υαλόθραυσμα με 5% αντικατάσταση άμμου σε ηλικία 90 ημερών. P: Πορτλαντίτης Q;Quartz, A: Αλίτης, E: Εττριγκίτης, C: CaCO ₃ , B:Βελίτη	53
Διάγραμμα 9-11 XRD μείγματος που περιέχει διαβρωμένο υαλόθραυσμα με 10% αντικατάσταση άμμου σε ηλικία 2, 28 και 90 ημερών. P: Πορτλαντίτης Q;Quartz, A: Αλίτης, E: Εττριγκίτης, C: CaCO ₃ , B:Βελίτης.....	54
Διάγραμμα 9-12 XRD μείγματος που περιέχει διαβρωμένο υαλόθραυσμα με 5% αντικατάσταση άμμου σε ηλικία 2 και 90 ημερών. P: Πορτλαντίτης Q;Quartz, A: Αλίτης, E: Εττριγκίτης, C: CaCO ₃ , B:Βελίτης.	55
Διάγραμμα 9-13 XRD μείγματος που περιέχει μη διαβρωμένο υαλόθραυσμα με 10% αντικατάσταση άμμου σε ηλικία 2, 28 και 90 ημερών.	55
Διάγραμμα 9-14 XRD μείγματος με μη διαβρωμένο υαλόθραυσμα με 7,5% και 5% αντικατάσταση τσιμέντου σε ηλικία 90 ημερών και μείγματος με διαβρωμένο υαλόθραυσμα με 7,5% αντικατάσταση τσιμέντου σε ηλικία 90 ημερών . P: Πορτλαντίτης Q;Quartz, A: Αλίτης, E: Εττριγκίτης, C: CaCO ₃ , B:Βελίτης.	56
Διάγραμμα 9-15 XRD μείγματος που περιέχει διαβρωμένο χονδρόκοκκο υαλόθραυσμα με 5% αντικατάσταση άμμου σε ηλικία 2 και 90ημερών9ερών. P: Πορτλαντίτης Q;Quartz, A: Αλίτης, E: Εττριγκίτης, C: CaCO ₃ , B:Βελίτης.	57
Διάγραμμα 9-16 XRD μείγματος που περιέχει διαβρωμένο χονδρόκοκκο υαλόθραυσμα με 7,5% αντικατάσταση άμμου σε ηλικία 2 και 90 ημερών. P: Πορτλαντίτης Q;Quartz, A: Αλίτης, E: Εττριγκίτης, C: CaCO ₃ , B:Βελίτης.	57
Διάγραμμα 9-17 XRD μείγματος που περιέχει διαβρωμένο χονδρόκοκκο υαλόθραυσμα με 10% αντικατάσταση άμμου σε ηλικία 2, 28 και 90 ημερών. P: Πορτλαντίτης Q;Quartz, A: Αλίτης, E: Εττριγκίτης, C: CaCO ₃ , B:Βελίτης.	58
Διάγραμμα 9-18 XRD μείγματος που περιέχει μη διαβρωμένο χονδρόκοκκο υαλόθραυσμα με 5% αντικατάσταση άμμου σε ηλικία 2 και 90 μερών. P: Πορτλαντίτης Q;Quartz, A: Αλίτης, E: Εττριγκίτης, C: CaCO ₃ , B:Βελίτης.	58
Διάγραμμα 9-19 XRD μείγματος που περιέχει μη διαβρωμένο χονδρόκοκκο υαλόθραυσμα με 7,5% αντικατάσταση άμμου σε ηλικία 2 και 90 ημερών. P: Πορτλαντίτης Q;Quartz, A: Αλίτης, E: Εττριγκίτης, C: CaCO ₃ , B:Βελίτης.	59

Διάγραμμα 9-20 XRD μείγματος που περιέχει μη διαβρωμένο χονδρόκοκκο υαλόθραυσμα με 10% αντικατάσταση άμμου σε ηλικία 2, 28 και 90 ημερών. P: Πορτλαντίτης Q;Quartz, A: Αλίτης, E: Εττριγκίτης, C: CaCO ₃ , B:Βελίτης.....	59
Διάγραμμα 9-21 XRD μείγματος που περιέχει διαβρωμένο υαλόθραυσμα παραγωγής με 5% αντικατάσταση άμμου σε ηλικία 2 και 90 ημερών. P: Πορτλαντίτης Q;Quartz, A: Αλίτης, E: Εττριγκίτης, C: CaCO ₃ , B:Βελίτης.....	60
Διάγραμμα 9-22 XRD μείγματος που περιέχει διαβρωμένο υαλόθραυσμα παραγωγής με 10% αντικατάσταση άμμου σε ηλικία 2, 28 και 90 ημερών. P: Πορτλαντίτης Q;Quartz, A: Αλίτης, E: Εττριγκίτης, C: CaCO ₃ , B:Βελίτης.....	61
Διάγραμμα 10-1 Ποσοστό εναπομείνουσας αντοχής μειγμάτων με αντικατάσταση άμμου μετά την πύρωση.....	64
Διάγραμμα 10-2 Συγκριτικά οι θλιπτικές αντοχές των δοκιμών με υαλόθραυσμα σε αντικατάσταση άμμου στους 20°C και στους 750°C.....	65
Διάγραμμα 10-3 Ποσοστό εναπομείνουσας αντοχής μειγμάτων με αντικατάσταση τσιμέντου μετά την πύρωση.....	66
Διάγραμμα 10-4 Συγκριτικά οι θλιπτικές αντοχές των δοκιμών με υαλόθραυσμα σε αντικατάσταση άμμου στους 20oC και στους 750oC.....	66
Διάγραμμα 10-5 XRD κονιάματος αναφοράς και κονιαμάτων με αντικατάσταση άμμου σε ηλικία 270 ημερών. P: Πορτλαντίτης Q;Quartz, A: Αλίτης, E: Εττριγκίτης, C: CaCO ₃ , B:Βελίτης.....	68
Διάγραμμα 10-6 XRD κονιάματος αναφοράς και κονιαμάτων με αντικατάσταση άμμου μετά την πύρωση στους 750° C. P: Πορτλαντίτης Q;Quartz, A: Αλίτης, E: Εττριγκίτης, C: CaCO ₃ , B:Βελίτης.....	69
Διάγραμμα 10-7 XRD κονιάματος αναφοράς και κονιαμάτων με αντικατάσταση τσιμέντου σε ηλικία 270 ημερών. P: Πορτλαντίτης Q;Quartz, A: Αλίτης, E: Εττριγκίτης, C: CaCO ₃ , B:Βελίτης.....	70
Διάγραμμα 10-8 XRD κονιάματος αναφοράς και κονιαμάτων με αντικατάσταση τσιμέντου μετά την πύρωση. P: Πορτλαντίτης Q;Quartz, A: Αλίτης, E: Εττριγκίτης, C: CaCO ₃ , B:Βελίτης.....	71
Εικόνα 10-9 Δοκίμιο CF 4/7,5 μετά την πύρωση σε μεγέθυνση X40μm και EDX ανάλυση. Από την χημική ανάλυση EDX τα σημεία 1 και 2 αντιστοιχούν σε ίνα υαλοθραύσματος, ενώ το σημείο 3 σε τσιμέντο. Στο σημείο 3 παρατηρείται αυξημένη ποσότητα Ca που προέρχεται από τα προϊόντα ενυδάτωσης του τσιμέντου. Αυτό σημαίνει πως το υαλόθραυσμα έχει αντιδράσει επιφανειακά με το τσιμέντο.....	75
Διάγραμμα 10-10 Καμπύλες Θερμικής Ανάλυσης Tg του δοκιμίου αναφοράς και των δοκιμών με αντικατάσταση άμμου από τους 25-800°C.....	77
Διάγραμμα 10-11 Καμπύλες Θερμικής Ανάλυσης DTA του δοκιμίου αναφοράς και των δοκιμών με αντικατάσταση άμμου από τους 25-800oC.....	77
Διάγραμμα 10-12 Καμπύλες Θερμικής Ανάλυσης Tg του δοκιμίου αναφοράς και των δοκιμών με αντικατάσταση τσιμέντου από τους 25-800°C.....	78
Διάγραμμα 10-13 Καμπύλες Θερμικής Ανάλυσης DTA του δοκιμίου αναφοράς και των δοκιμών με αντικατάσταση τσιμέντου από τους 25-800°C.....	78
Διάγραμμα 10-14. % Απώλεια μάζας δοκιμών με αντικατάσταση άμμου σε κάθε θερμοκρασία (% κ.β.).....	79
Διάγραμμα 10-15 % Απώλεια μάζας δοκιμών με αντικατάσταση τσιμέντου σε κάθε θερμοκρασιακή περιοχή (% κ.β.).....	79
Διάγραμμα 10-16 % Απώλεια μάζας δοκιμών με αντικατάσταση άμμου στη θερμοκρασιακή περιοχή 560-650° C (% κ.β.).....	80
Διάγραμμα 10-17 % Απώλεια μάζας δοκιμών με αντικατάσταση τσιμέντου στη θερμοκρασιακή περιοχή 560-650° C (% κ.β.).....	81

Πρόλογος

Η παρούσα Μεταπτυχιακή εργασία εκπονήθηκε στο Εργαστήριο Ανόργανης και Αναλυτικής Χημείας του τομέα Ι «Χημικών Επιστημών», στα πλαίσια των μεταπτυχιακών μου σπουδών «Επιστήμη και Τεχνολογία Υλικών» στο Εθνικό Μετσόβιο Πολυτεχνείο (NTUA). Τμήμα των πειραμάτων διεξήχθησαν στο Εργαστήριο Δομικών Υλικών, Τμήμα Πολιτικών Μηχανικών, Δημοκρίτειο Πανεπιστήμιο Θράκης, Ξάνθη και μέρος των αποτελεσμάτων ανακοινώθηκε στο 4^ο Πανελλήνιο Συνέδριο της ΕΒΙΠΑΡ.

Στο σημείο αυτό θα ήθελα να ευχαριστήσω θερμά τον κ. Σταμάτιο Τσίμα, Καθηγητή ΕΜΠ, για την ανάθεση της εργασίας, καθώς και την καθηγήτρια ΕΜΠ, κ. Αγγελική Μουτσάτσου για τις χρήσιμες συμβουλές τους, τη βοήθεια και την καθοδήγησή τους που κατέστησαν δυνατή τη ολοκλήρωση της συγκεκριμένης εργασίας.

Θερμές ευχαριστίες οφείλω και στον αναπληρωτή καθηγητή Κ. Σίδερη και την Δρ Π. Μανίτα για την βοήθεια και τη συμβολή στην εκτέλεση του πειραματικού μέρους της εργασίας.

Επιπλέον Θα ήθελα να αναφερθώ στην εξαιρετική βοήθεια και συνεργασία που είχα με την Υποψήφια Διδάκτορα Χριστίνα-Αμαλία Δρόσου και να την ευχαριστήσω για την καταλυτική της συμβολή στην πραγματοποίηση αυτής της εργασίας.

Τέλος θα ήθελα να ευχαριστήσω την οικογένειά μου για την ηθική συμπαράσταση και υποστήριξή τους.

Περίληψη

Το σκυρόδεμα είναι το πιο ευρέως χρησιμοποιούμενο υλικό στον κατασκευαστικό τομέα και ως επί το πλείστον, παράγεται χρησιμοποιώντας μη ανανεώσιμους φυσικούς πόρους ενώ οι διαδικασίες παραγωγής του απαιτούν τη χρήση υψηλών ποσοτήτων ενέργειας και αυξάνουν τις εκπομπές αερίων του θερμοκηπίου. Υπάρχει πιθανότητα για βελτίωση της βιωσιμότητας του εν λόγω κλάδου από περαιτέρω διερεύνηση της χρήσης εναλλακτικών υλικών. Η διάθεση των απορριμμάτων γυαλιού που προέρχονται από δοχεία ή γυάλινες συσκευασίες, γυάλινα σκεύη κτλ είναι μία από τις σημαντικότερες περιβαλλοντικές προκλήσεις. Αυτή η πρόκληση ολοένα και μεγαλώνει με την αύξηση της ποσότητας των απορριμμάτων γυαλιού και την έλλειψη χώρων υγειονομικής ταφής τους. Ως εκ τούτου, λόγω της σύστασης, της δομής και των ιδιοτήτων του γυαλιού, έχουν πραγματοποιηθεί μελέτες για την εξεύρεση πρακτικών τρόπων για την χρήση των απορριμμάτων γυαλιού που δεν πληρούν τις προδιαγραφές για ανακύκλωση, σε δομικά υλικά όπως το τσιμέντο, τα κονιάματα, το σκυρόδεμα.

Η θετική επίδραση από τη μερική υποκατάσταση της άμμου ή του τσιμέντου από υαλόθραυσμα για την παρασκευή σκυροδέματος έχει επιβεβαιωθεί από προηγούμενες σχετικές μελέτες. Ωστόσο, υπό εξέταση είναι η επίδραση της ενδεχόμενης διάβρωσης (γήρανσης) του υαλοθραύσματος στις μηχανικές ιδιότητες και στην ανθεκτικότητα των τελικών προϊόντων τσιμέντου. Η γήρανση προκαλείται από διάφορους εξωτερικούς ή εσωτερικούς παράγοντες, που οδηγούν σε μια περισσότερο ή λιγότερο πλήρη απώλεια της αισθητικής του, της λειτουργικότητας, της δομής ή του σχήματός του. Αυτή η Μεταπτυχιακή εργασία παρουσιάζει τη μελέτη της συμπεριφοράς κονιαμάτων με υαλόθραυσμα διαφορετικών ποιοτήτων. Για το λόγο αυτό παρασκευάστηκαν 3 κατηγορίες μειγμάτων σκυροδέματος με ποσοστό 5%, 7,5% και 10% υαλοθραύσματος που συλλέχθηκε από την ανακύκλωση και από την γραμμή παραγωγής. Μέρος αυτού του υαλοθραύσματος υποβλήθηκε σε περαιτέρω διάβρωση σε αλκαλικό περιβάλλον με αποτέλεσμα να προκύψουν οκτώ επιμέρους κονιάματα για περαιτέρω διερεύνηση.

Σε αυτά ελέχθησαν οι μηχανικές αντοχές και η μικροδομή των δοκιμίων που παρασκευάστηκαν κατά τη διάρκεια της ενυδάτωσης τους. Η κατηγορία των μειγμάτων με το χονδρόκοκκο υαλόθραυσμα (1-4mm) διαφόρων ποιοτήτων έδειξε πολύ χαμηλή θλιπτική αντοχή και επομένως δεν προχώρησε σε περαιτέρω έρευνα. Τα δοκίμια που προέκυψαν από τις υπόλοιπες δύο κατηγορίες με το λεπτόκοκκο υαλόθραυσμα (<90μm) διαφόρων ποιοτήτων, μετά από συντήρηση 270 ημερών, εκτέθηκαν σε θερμοκρασία 750°C για μία ώρα, με σκοπό την μελέτη της επίδρασης υψηλών θερμοκρασιών στα μηχανικά χαρακτηριστικά καθώς και στην μικροδομή των δοκιμίων. Τα δοκίμια μελετήθηκαν με XRD και με SEM. Τέλος, προκειμένου να

διερευνηθούν συναρτήσει της θερμοκρασίας ενδεχόμενες μεταβολές, έγινε μελέτη της συμπεριφοράς των δοκιμίων με την τεχνική της διαφορικής θερμικής ανάλυσης.

Τα πειραματικά αποτελέσματα έδειξαν πως τα μείγματα όπου αντικαθίσταται άμμος από διαβρωμένο υαλόθραυσμα κοκκομετρίας <90μm αναπτύσσουν καλύτερες αντοχές και ανθεκτικότητα σε υψηλές θερμοκρασίες σε σχέση με τα δοκίμια με μη διαβρωμένο υαλόθραυσμα. Το αντίθετο παρατηρείται για τα δοκίμια στα οποία αντικαθίσταται μερικώς το τσιμέντο από υαλόθραυσμα. Καλύτερη συμπεριφορά έδειξαν αυτά με το μη διαβρωμένο υαλόθραυσμα.

Abstract

Concrete is the most widely used construction material and, for the most part, is produced using nonrenewable natural resources and energy intensive processes which emit greenhouse gases. There exists an opportunity to improve the sustainability of this industry by further exploring the use of alternative materials. Disposal of waste glass derived from container or packaging glass, flat glass, domestic or tableware glass and continuous filament glass fibers is one of the major environmental challenges. This challenge continues to increase with increasing the amount of waste glass and decreasing the capacity of landfill space. Therefore, due to its chemical composition, its structure and its properties, studies have been carried out to find practical ways to recycle waste glass in building materials such as cement, mortars, concretes and blocks.

Previous studies have shown the positive effect of the partial replacement of natural sand or of cement with cullet in concrete. However, under consideration is the impact of the possible corrosion (weathering) of the cullet in the mechanical properties and durability of the final cement products. Glass weathering is caused by various external or internal factors, leading to a more or less complete loss of functionality, structure or shape. This MSc thesis presents the study of mortar behavior with cullet of different qualities. Therefore were produced three types of concrete mixtures with 5%, 7.5% and 10% cullet collected from the recycling and the production line. Part of this cullet subjected to further corrosion in an alkaline environment, resulting 8 categories of concrete mixtures.

The mechanical properties and the microstructure of the specimens were tested during the cement hydration. The category of concrete mixtures with coarse cullet (1-4mm) of different qualities showed very low compressive strength and therefore did not proceed to further research. After the specimens obtained from the other two categories with fine cullet (<90 μ m) of various qualities, were preserved for 270 days, they were exposed to 750°C for one hour in order to examine the effect of high temperature on their mechanical characteristics and microstructure. Then, the specimens were studied with the XRD and SEM analytical techniques. Finally, in order to examine the potential changes in the structure in relation to temperature, the specimens were analyzed with the thermo gravimetric analytical technique.

The experimental results showed that the mortar specimens with partial replacement of sand by weathered cullet (<90 μ m) developed increased strength and durability in high temperatures compared to the concrete specimens with the non weathered cullet. The opposite happened in the case of the concrete specimens with partial replacement of cement by cullet. Those with the non-weathered cullet presented a better mechanical and chemical behavior.

ΘΕΩΡΗΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ

1. Εισαγωγή

Οι μεγάλες ποσότητες απορριμμάτων γυαλιού αποτελούν επείγον περιβαλλοντικό πρόβλημα σε όλο τον κόσμο [1]. Καταλαμβάνουν τεράστια τμήματα των χώρων υγειονομικής ταφής, λόγω της μη βιοαποικοδομήσιμης φύσης του γυαλιού, προκαλώντας σοβαρή περιβαλλοντική ρύπανση (του αέρα, των υδάτων και του εδάφους). Επίσης, η έλλειψη χώρου για τη δημιουργία νέων τόπων υγειονομικής ταφής είναι πρόβλημα που αντιμετωπίζουν, κυρίως, οι πυκνοκατοικημένες πόλεις σε όλες τις ανεπτυγμένες χώρες στον κόσμο. Η καλύτερη λύση για την αντιμετώπιση αυτών των δυσμενών περιβαλλοντικών επιπτώσεων είναι η επαναχρησιμοποίηση του γυαλιού. Η ανακύκλωση γυαλιού συμβάλει στη διατήρηση των φυσικών πόρων της γης, ελαχιστοποιεί τους χώρους υγειονομικής ταφής και εξοικονομεί ενέργεια και χρήματα [2].

Ο συνδυασμός των μεγάλων ποσοτήτων υαλοθραύσματος που δεν πληροί τις προδιαγραφές τις υαλουργίας για ανακύκλωση με την έλλειψη αποθεμάτων της φυσικής άμμου, καθώς και με την ανάγκη για εξοικονόμηση ενέργειας λόγω μείωσης της ποσότητας του τσιμέντου Πόρτλαντ στην παραγωγή σκυροδέματος, έχει οδηγήσει εδώ και αρκετά χρόνια στην έρευνα για την αντικατάσταση μέρους ή του συνόλου της φυσικής άμμου ή του τσιμέντου στο σκυρόδεμα με παραπροϊόντα και απόβλητα της βιομηχανίας (Shao et al 2000, Meyer 2001, Papadopoulos et al 2003). Ανάμεσα στην πληθώρα απορριπτόμενων υλικών που χρησιμοποιούνται ως υποκατάστατο της φυσικής άμμου αλλά και του τσιμέντου, το γυαλί ξεχωρίζει λόγω των ομοιοτήτων που παρουσιάζει με την άμμο τόσο στις φυσικές του ιδιότητες όσο και στη χημική του σύσταση (Du et al 2014), καθιστώντας τη χρήση του υαλοθραύσματος στον κατασκευαστικό κλάδο έναν από τους πιο ελκυστικούς τρόπους για την επίλυση αυτών των περιβαλλοντικών επιπτώσεων.

2. Αειφόρος Ανάπτυξη

Αειφόρος (βιώσιμη) ανάπτυξη είναι η «ανάπτυξη που καλύπτει τις ανάγκες του παρόντος χωρίς να θέτει σε κίνδυνο τη δυνατότητα των μελλοντικών γενεών να καλύψουν τις δικές τους ανάγκες. Έχει τρεις συνιστώσες -οικονομική, κοινωνική και περιβαλλοντική- οι οποίες απαιτούν ισόρροπη πολιτική συνεκτίμηση. Η μέγιστη αξιοποίηση των παραπροϊόντων μιας βιομηχανικής δραστηριότητας ως πρώτων υλών σε μία άλλη είναι καίριο εργαλείο της αειφόρου ανάπτυξης[22].

Η συμβολή των δομικών υλικών στην αειφόρο ανάπτυξη επιτυγχάνεται με την εξοικονόμηση φυσικών πρώτων υλών, την ενσωμάτωση προϊόντων από ανακύκλωση και τη δυνατότητα να χρησιμοποιηθούν ως ανακυκλώσιμο υλικό (recycled and recyclable), την εξοικονόμηση ενέργειας, την ελαχιστοποίηση προβλημάτων από απόθεση αποβλήτων και την μείωση εκπομπών (0,83tCO₂/t τσιμέντου)[22].

Τις τελευταίες δεκαετίες παρατηρείται μια συνεχώς αυξανόμενη τάση για τη χρησιμοποίηση και άλλων υλικών στην παραγωγή τσιμέντου, εκτός από τα βασικά στοιχεία του, το κλίνκερ και το γύψο. Τα σύνθετα αυτά τσιμέντα σε διάφορους τύπους παράγονται ανάλογα με τις απαιτήσεις που υπάρχουν σε κάθε χώρα. Τα πρόσθετα που χρησιμοποιούνται, τα οποία εμφανίζουν υδραυλικές ή ποζολανικές ιδιότητες ή είναι αδρανή, μπορεί να είναι είτε φυσικά υλικά, όπως ο ασβεστόλιθος και οι φυσικές ποζολάνες, είτε βιομηχανικά παραπροϊόντα, όπως η σκωρία υψικαμίνου, η πυριτική παιπάλη και οι ιπτάμενες τέφρες είτε τεχνητά υλικά, όπως ο μετακαολίνης.

Από την άλλη μεριά, οι περιβαλλοντικές επιπτώσεις από τον συνεχώς αυξανόμενο αριθμό στερεών αποβλήτων, καθιστούν την άμεση και ολοκληρωμένη διαχείρισή τους αναγκαία. Στα στερεά απόβλητα συμπεριλαμβάνεται ένα ευρύ φάσμα επιμέρους ρευμάτων αποβλήτων, κάθε ένα από τα οποία έχει διαφορετική προέλευση και χαρακτηριστικά.

Μία κατηγορία αποβλήτων που απαιτεί σωστή διαχείριση, είναι τα απορρίμματα γυαλιού, τα οποία λόγω της μη βιοαποικοδομήσιμης φύσης τους, του μεγάλου κόστους διάθεσης και των περιβαλλοντικών επιπτώσεων τους, έχει τραβήξει το παγκόσμιο ενδιαφέρον.

Η παρούσα μεταπτυχιακή εργασία διαπραγματεύεται την επαναχρησιμοποίηση των απορριμμάτων γυαλιού (υαλοθραύσματος) στην παραγωγή σκυροδέματος, καθώς αποτελεί μια ορθή πρακτική διαχείρισής αυτών των απορριμμάτων. Πιο συγκεκριμένα η επαναχρησιμοποίηση του υαλοθραύσματος στην τσιμεντοβιομηχανία έχει τα εξής οφέλη:

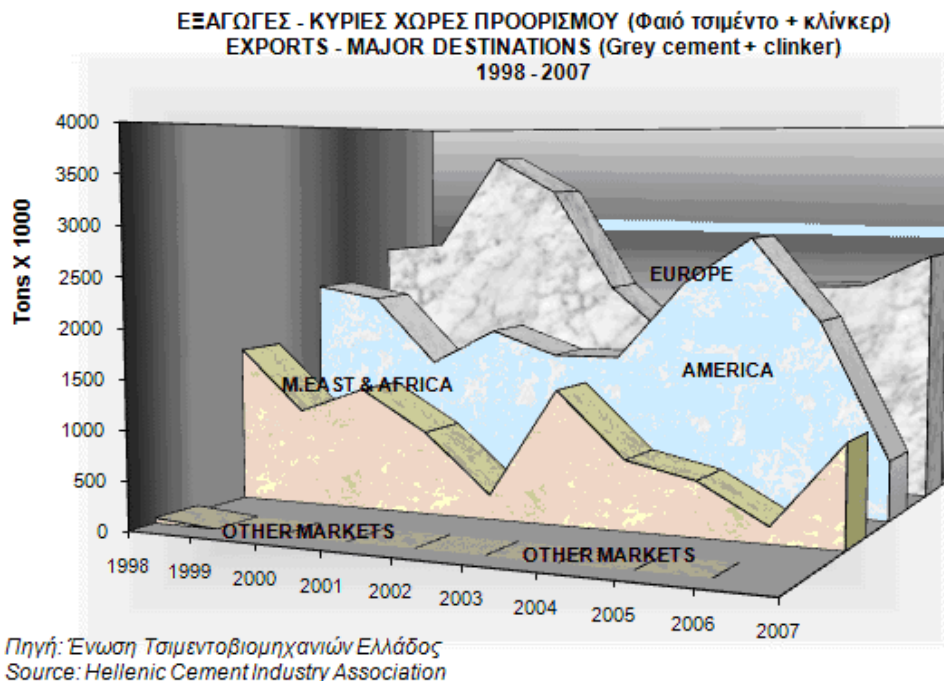
- Μειώνει το κόστος διάθεσης των απορριμμάτων γυαλιού με απαλλαγή από τους φόρους των χώρων υγειονομικής ταφής.
- Εξοικονομεί μεγάλες ποσότητες πρωτογενών πρώτων υλών κάθε χρόνο.
- Επεκτείνει τη διάρκεια ζωής των χώρων υγειονομικής ταφής που βοηθούν στη διατήρηση πλούσιου και γόνιμου εδάφους.
- Εξοικονομεί μεγάλες ποσότητες ενέργειας και μειώνει τις εκπομπές CO₂, NO_x, και άλλων ατμοσφαιρικών ρύπων που εκπέμπονται από την παραγωγή του κλίνκερ του τσιμέντου καθώς το υαλόθραυσμα αντικαθιστά μέρος αυτού στο τελικό προϊόν.
- Αυξάνει τη δημόσια αφύπνιση σε θέματα περιβαλλοντικά, διαχείρισης και ανακύκλωσης αποβλήτων.

- Προσφέρει πολλές εναλλακτικές χρήσεις για τα προϊόντα που περιέχουν υαλόθραυσμα, χωρίς να αμφισβητηθεί το κόστος ή η ποιότητα τους.

Επιπλέον τα οικονομικά οφέλη από την χρήση του υαλοθραύσματος στην παραγωγή τσιμέντου και σκυροδέματος είναι πολύ σημαντικά. Στις ΗΠΑ, ο φόρος για τη χρήση χώρων υγειονομικής ταφής συνήθως κυμαίνεται από \$ 40 έως 100/τόνο αποβλήτων, ενώ τα αδρανή σκυροδέματος κοστίζουν περίπου \$ 5-15/τόνο και τα συμπληρωματικά υλικά που χρησιμοποιούνται στην παραγωγή τσιμέντου κοστίζουν περίπου \$ 30-80/τόνο. Το κόστος άλεσης κυμαίνεται από \$ 15-30/τόνο ανάλογα με την κλίμακα παραγωγής [3].

3. Το τσιμέντο και το σκυρόδεμα

Το τσιμέντο είναι το πιο σημαντικό υλικό που χρησιμοποιείται για όλα τα είδη των κατασκευών και παράγεται σε όλο τον κόσμο. Η παγκόσμια παραγωγή τσιμέντου ανήλθε το 2001 σε 1700000 εκατομ. τόνους, ενώ πλέον έχει φτάσει στα 2,8 δισεκατομμύρια τόνους και αναμένεται να αυξηθούν περισσότερο από 4 δισεκατομμύρια τόνοι/έτος, λόγω της μεγάλης ανάπτυξης σε διάφορες χώρες, όπως η Κίνα, η Ινδία, η Μέση Ανατολή και η Βόρεια Αφρική [20,21]. Η Ελλάδα κατέχει το 0,90% της παγκόσμιας παραγωγής. Η ετήσια παραγωγή της ελληνικής τσιμεντοβιομηχανίας ανήλθε το 2006 σε 16.1 εκατ. τόνους τσιμέντου. Το 35.8 % της παραγωγής (5.77 εκατ. τόνοι) εξάγεται σε χώρες της Ευρωπαϊκής Ένωσης, στις Η.Π.Α. και τις χώρες της Μ. Ανατολής και της Αφρικής, ενώ το 64.2 % (10.35 εκατ. τόνοι) διατίθεται στην ελληνική αγορά. Από το διατιθέμενο τσιμέντο στην ελληνική αγορά (Ι.Ο.Β.Ε, Ινστιτούτο Οικονομικών και Βιομηχανικών Ερευνών), ποσοστό 70% (7.25 εκατ. τόνοι περίπου) διατίθεται χύμα και 30% (3.1 εκατ. τόνοι περίπου) ενσάκκισμένο. Το 80% (5.8 εκατ. τόνοι περίπου) του διατιθέμενου «χύμα» τσιμέντου στην ελληνική αγορά απορροφάται από τις εταιρείες παραγωγής έτοιμου σκυροδέματος και κονιαμάτων, το 12-15% από τις κατασκευαστικές εταιρείες και το 5-8% από τις μονάδες παραγωγής προϊόντων τσιμέντου. Λόγω της οικονομικής κρίσης τα τελευταία χρόνια τα στοιχεία αυτά έχουν μία έντονη πτωτική τάση.



Εικόνα 3-1 Στατιστικά εξαγωγών τσιμέντου από το 1998-2007.

Ιστορικά, στην αρχαία εποχή στην Αίγυπτο, τη Μεσοποταμία και την Ελλάδα χρησιμοποιήθηκε ως τσιμέντο για τις κατασκευές πυροσυσσωματωμένος ασβέστης εδάφους ή γύψος. Ο πιο κοινός τύπος του τσιμέντου, το τσιμέντο Πόρτλαντ, παρασκευάστηκε για πρώτη φορά στην Αγγλία το 1824 από το Βρετανό χτίστη Joseph Aspdin. Το παραγόμενο τσιμέντο Πόρτλαντ ήταν μια τεχνητή άσβεστος με υδραυλικές ιδιότητες.

3.1. Η βιομηχανία τσιμέντου

Πολλές από τις προκλήσεις που αντιμετωπίζει η βιομηχανία τσιμέντου και σκυροδέματος αυτές τις μέρες, είναι η αύξηση του κόστους των καυσίμων και της ενέργειας, η ανάγκη να μειωθεί η τεράστια ποσότητα των εκπομπών αερίων του θερμοκηπίου, κυρίως CO₂, και το υψηλό κόστος των πρώτων υλών, καθώς και η εξασφάλιση ποιοτικών πρώτων υλών σε επαρκείς ποσότητες. Αυτές οι προκλήσεις αναμένεται να αυξηθούν με την αύξηση της ετήσιας παραγωγής τσιμέντου. Η τσιμεντοβιομηχανία θα κληθεί να αντιμετωπίσει αυτές τις προκλήσεις και να βρει λύσεις ελαχιστοποιώντας τουλάχιστον τις επιπτώσεις από τα προβλήματα που έχουν προκύψει παγκοσμίως.

Η τσιμεντοβιομηχανία θεωρείται μία από τις πιο ενεργειοβόρες βιομηχανίες λόγω του τεράστιου ποσού της ενέργειας που απαιτείται κατά τα στάδια της παραγωγής και της υψηλής θερμοκρασίας που χρησιμοποιείται για την καύση του κλίνκερ (μέχρι 1500°C). Το ενεργειακό κόστος της παραγωγής τσιμέντου αντιπροσώπευε περίπου το 40% του συνολικού μεταβλητού κόστους του [23], το 50-60% σε ορισμένες χώρες [24]. Έχει υπολογιστεί ότι η βιομηχανία τσιμέντου καταναλώνει το

5% της συνολικής βιομηχανικής κατανάλωσης ενέργειας σε όλο τον κόσμο το 2006 [25]. Πρόσφατα, η κατανάλωση ενέργειας αυξήθηκε σε 12-15% της συνολικής βιομηχανικής κατανάλωσης ενέργειας σε ολόκληρο τον κόσμο και επομένως, αναμένεται ότι η συνολική ενεργειακή κατανάλωση θα αυξηθεί με την αύξηση του συνολικού ποσοστού παραγωγής τσιμέντου [19,24,26].

Η συγκέντρωση CO₂ στην ατμόσφαιρα αυξήθηκε από 280 ppm κατά την έναρξη της βιομηχανικής επανάστασης μέχρι και 368 ppm στην αρχή αυτού του αιώνα [27]. Η μεγάλη αύξηση της συγκέντρωσης του CO₂ πιστεύεται ότι είναι υπεύθυνη για τις κλιματικές αλλαγές και την υπερθέρμανση του πλανήτη [28]. Η τσιμεντοβιομηχανία θεωρείται μία από τις μεγάλες βιομηχανικές πηγές εκπομπών αερίων του θερμοκηπίου, ιδιαίτερα του CO₂. Εκτιμάται ότι η παραγωγή κάθε τόνου κλίνκερ απελευθερώνει έναν τόνο CO₂ στην ατμόσφαιρα [26,27]. Επίσης, η βιομηχανία τσιμέντου αντιπροσωπεύει περίπου το 7% των εκπομπών CO₂ παγκοσμίως [26]. Η ευρωπαϊκή βιομηχανία τσιμέντου είναι υπεύθυνη περίπου για το 4,1% των συνολικών εκπομπών CO₂ στην ΕΕ το 2007 [23]. Ο Szabo et al. [25] κατέληξε στο συμπέρασμα ότι η παγκόσμια εκπομπή CO₂ από τη βιομηχανία τσιμέντου θα αυξηθεί κατά περισσότερο από 50% μέχρι το 2030 λόγω της αύξησης του ρυθμού παραγωγής τσιμέντου ετησίως.

Μία αποτελεσματική μέθοδος για την μείωση των εκπομπών CO₂, κατά τον Bosoaga et al. [29], θα μπορούσε να θεωρηθεί η μείωση της ποσότητας του κλίνκερ στο αναμειγμένο τσιμέντο. Διάφορα υλικά απόβλητα αναμειγμένα με το κλίνκερ για την παραγωγή τσιμέντου θα μπορούσε να μειώσει την εκπομπή CO₂ κατά 5% [26] ή ακόμα και ως 20% [29], ανάλογα με το ποσοστό της αντικατάστασης.

Επίσης, διαπιστώθηκε ότι η παραγωγή κάθε τόνου κλίνκερ τσιμέντου καταναλώνει 1,5-1,7 τόνους φυσικών πόρων της γης ως πρώτες ύλες. Για παράδειγμα, η βιομηχανία τσιμέντου της Κίνας καταναλώνει περίπου 1,5 δισεκατομμύρια τόνους ασβεστόλιθου και αργίλου ετησίως [19]. Η χρήση απορριμμάτων στην παραγωγή τσιμέντου και σκυροδέματος μπορεί να σώσει τους φυσικούς πόρους της γης, να συμβάλει στην εξοικονόμηση ενέργειας και στη μείωση του κόστους της παραγωγής του τσιμέντου αλλά και της τιμής του, καθώς και να μειώσει τις εκπομπές αερίων του θερμοκηπίου και τις περιβαλλοντικές επιπτώσεις των στερεών αποβλήτων, ειδικά των μη βιοαποικοδομήσιμων υλικών όπως είναι τα απορρίμματα γυαλιού

3.2. Ορολογία

Το **σκυρόδεμα** είναι το σύνθετο υλικό που αποτελείται βασικά από μία συνδετική κονία που συγκρατεί τα ενσωματωμένα σωματίδια ή θραύσματα των αδρανών. Στο σκυρόδεμα το συνδετικό αυτό μέσο είναι η τσιμεντόπαστα που αποτελεί ένα μίγμα τσιμέντου και νερού. Τα αδρανή είναι τα ανενεργά υλικά σε διάφορες κοκκομετρίες τα οποία μπορεί να προκύπτουν από φυσικά πετρώματα ή από παραπροϊόντα

όπως σκωρίες ή οικοδομικά απόβλητα. Χρησιμοποιούνται μαζί με το μίγμα του τσιμέντου για να παράγουν σκυρόδεμα ή κονίαμα.

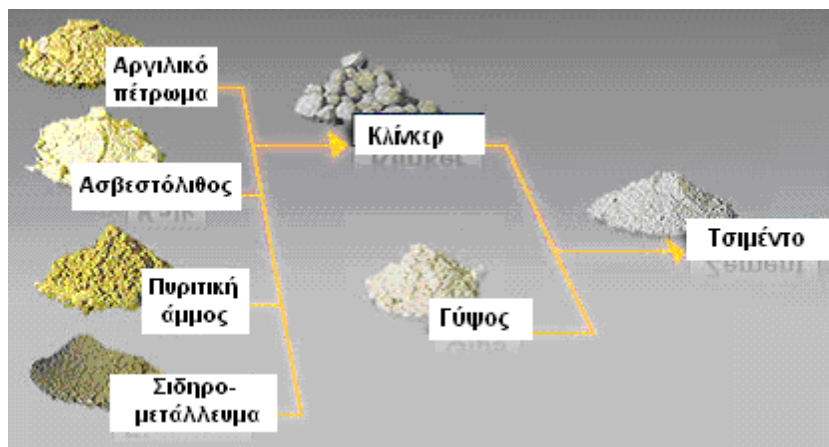
Η έννοια χονδρόκοκκο αδρανές χρησιμοποιείται για τα αδρανή με μέγεθος κόκκου πάνω από 4 mm κατά EN (ή 4.75 mm κατά ASTM) και η έννοια λεπτόκοκκο αδρανές αναφέρεται σε αδρανή με μέγεθος κόκκου μικρότερο από 4 mm αλλά μεγαλύτερο από 63 μm (ή 75 μm κατά ASTM). **Χαλίκι** είναι το χονδρόκοκκο αδρανές που προκύπτει από φυσική αποσάθρωση της πέτρας ενώ ο όρος **άμμος** χρησιμοποιείται για τα λεπτόκοκκα αδρανή που προκύπτουν είτε φυσικά είτε από θραύση πετρωμάτων.

Κονίαμα είναι το μίγμα άμμου, τσιμέντου ή/και άλλης κονιάς και νερού, πρόκειται δηλαδή για σκυρόδεμα χωρίς την παρουσία χονδρόκοκκων αδρανών. **Τσιμέντο** είναι ένα υπέρλεπτο στεγνό υλικό το οποίο αυτούσιο δεν αποτελεί συνδετικό υλικό αλλά αναπτύσσει συνδετικές ιδιότητες όταν ενυδατώνεται, λόγω χημικών αντιδράσεων μεταξύ των συστατικών του τσιμέντου και του νερού. Για τον λόγο αυτό και το τσιμέντο ονομάζεται υδραυλική κονία. Το πιο κοινό τσιμέντο που χρησιμοποιείται για την Παρασκευή σκυροδέματος είναι το τσιμέντο Πόρτλαντ, το οποίο κατά βάση αποτελείται από ενεργές ενώσεις ασβεστίου και πυριτίου. Οι ενυδατωμένες φάσεις των ενώσεων αυτών είναι πρωταρχικά υπεύθυνες για τις συνδετικές ιδιότητες του τσιμέντου και είναι σταθερές σε υδατικό περιβάλλον. Με δεδομένο ότι για την επεξήγηση των πειραματικών αποτελεσμάτων της παρούσας διατριβής, από τις ιδιότητες του σκυροδέματος και του κονιάματος, απαιτήθηκε εμβάθυνση σε θέματα που σχετίζονται με την εργασιμότητα, τις αντοχές, τη θερμότητα ενυδάτωσης και την επίδραση των χλωριόντων, κρίθηκε σκόπιμο να αντιμετωπισθεί με λεπτομέρειες το θεωρητικό υπόβαθρο των ιδιοτήτων αυτών. [43]

3.3. Το τσιμέντο

Το σκυρόδεμα είναι σήμερα το συνηθέστερο δομικό υλικό για τις κατασκευές κτιρίων και έργων κοινής ωφέλειας. Το τσιμέντο σε ανάμειξη με το νερό (τσιμεντόπαστα) είναι το συνδετικό υλικό, που χρησιμοποιείται στην παραγωγή του σκυροδέματος. Υπάρχουν πολλών ειδών (τύποι) τσιμέντα, με συνηθέστερο αυτό που καλείται κοινό τσιμέντο Portland (OPC, Ordinary Portland Cement). Το κοινό τσιμέντο είναι ένα γκρίζο λεπτομερές υλικό, που προκύπτει από τη λειοτρίβηση του κλίνκερ τσιμέντου. Ο λόγος τιμή (αξία) προς βάρος είναι πολύ μικρός για το τσιμέντο γεγονός που το κάνει να είναι πολύ ακριβό για μεταφορά σε μεγάλες αποστάσεις. Επίσης, επειδή οι πρώτες ύλες (θραυσμένος ασβεστόλιθος, αργιλικά πετρώματα, χαλαζιακά πετρώματα, σιδηρομετάλλευμα, βωξίτης) για την παραγωγή του τσιμέντου είναι ακόμη χαμηλότερης αξίας, για την ελαχιστοποίηση του κόστους μεταφοράς των πρώτων υλών οι μονάδες παραγωγής τσιμέντου χωροθετούνται πολύ κοντά στις πηγές πρώτων υλών (ιδιαίτερα κοντά στο λατομείο ασβεστολιθικού πετρώματος). Η μεγαλύτερη ποσότητα του παραγόμενου τσιμέντου, για τους

παραπάνω λόγους, πρέπει να διατίθεται σε περιοχές και μονάδες παραγωγής σκυροδέματος σχετικώς κοντά στα εργοστάσια παραγωγής του.



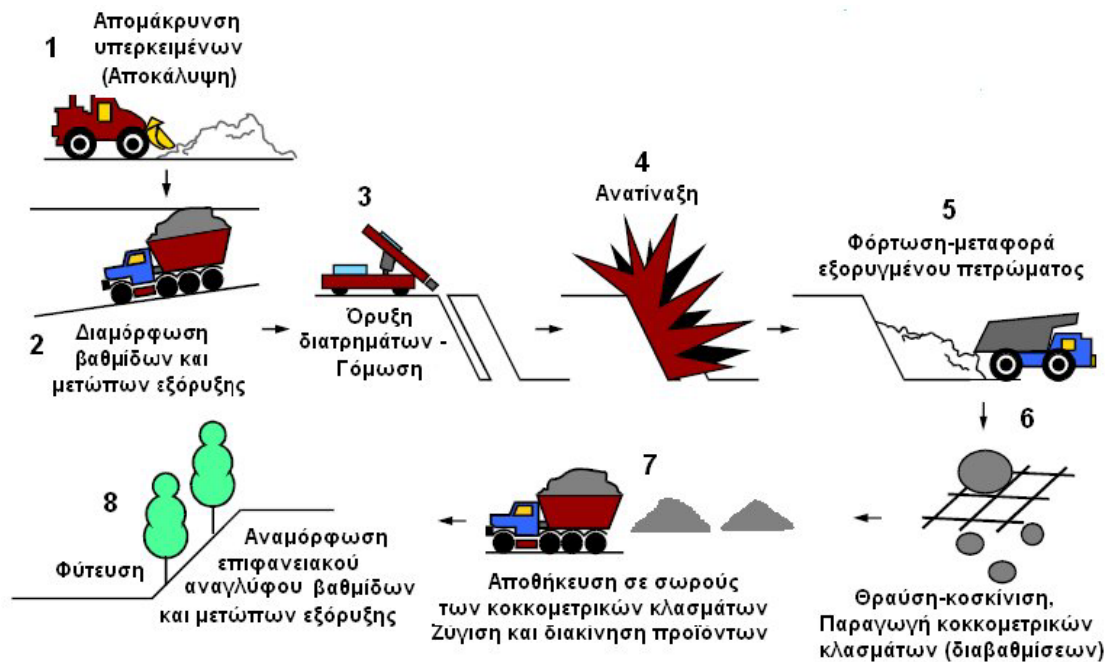
Εικόνα 3-2 Πρώτες ύλες, ενδιάμεσα προϊόντα και τελικό προϊόν στη διεργασία παραγωγής

Η σημαντικότερη πρώτη ύλη για την παραγωγή του κλίνκερ τσιμέντου είναι τα ασβεστολιθικά πετρώματα, που εξορύσσονται επιφανειακά κοντά στη μονάδα παραγωγής του τσιμέντου. Επειδή, ποσοστό περίπου 80% από τους 1.50-1.65 τόνους πρώτων υλών, που απαιτούνται για την παραγωγή 1 τόνου κλίνκερ, είναι ασβεστολιθικό υλικό, είναι προφανής η αναγκαιότητα γειτνίασης της θέσης εξόρυξης ασβεστολιθικών πετρωμάτων και της μονάδας παραγωγής κλίνκερ τσιμέντου. Κύριες άλλες πρώτες ύλες είναι η πυριτία (SiO_2), το οξείδιο του μαγνησίου (MgO), η αλουμίνα (Al_2O_3) και το οξείδιο του σιδήρου (Fe_2O_3). Θεωρητικά, οποιοδήποτε υλικό το οποίο μπορεί να έχει όλα αυτά τα οξείδια μπορεί να χρησιμοποιηθεί ως πρώτη ύλη για την παραγωγή του τσιμέντου Portland.

3.4. Τα αδρανή

Τα αδρανή στην Ελλάδα είναι χημικώς αδρανή τεμάχια ασβεστολιθικών κυρίως πετρωμάτων τα οποία χρησιμοποιούνται στην παραγωγή σκυροδέματος και ως υλικά οδοστρωσίας, ενώ τα μεγάλοι μεγέθους τεμαχίων ως σκύρα σιδηροδρομικών γραμμών.

Η ολοκληρωμένη διαδοχή φάσεων παραγωγής αδρανών υλικών δίνεται στην Εικόνα 3-1.



Εικόνα 3-3 Αλληλουχία φάσεων εξόρυξης και παραγωγής αδρανών υλικών[55].

Η κύρια χρήση των αδρανών είναι στην παραγωγή σκυροδέματος. Αυτά, λόγω γωνιώδους και ακανόνιστου σχήματος συνδέονται μεταξύ τους και συγκρατούνται στο σκυρόδεμα με τη βοήθεια της τσιμεντόπαστας (μείγμα τσιμέντου + νερού). Όμως, επειδή το τσιμέντο είναι πολύ ακριβό ως υλικό (μεγάλο κόστος παραγωγής), η περιεχόμενη ποσότητά του στο σκυρόδεμα πρέπει να ελαχιστοποιείται υπό την προϋπόθεση βέβαια διατήρησης ικανοποιητικής της αντοχής του.

Το 70-80% κατά βάρος του σκυροδέματος αποτελείται από αδρανή, γεγονός που συμβάλλει στο να διατηρείται χαμηλό το κόστος του σκυροδέματος, επειδή τα αδρανή είναι σχετικά φθηνά υλικά, τόσο ως πρώτη ύλη όσο και ως διαδικασία παραγωγής. Δρουν δηλαδή ως «πληρωτικά» στο σκυρόδεμα. Αυτό δεν είναι το μοναδικό πλεονέκτημα από τη χρήση αδρανών. Τα αδρανή, εκτός των άλλων, προσφέρουν αξιόλογα πλεονεκτήματα και από τεχνικής άποψης στο σκυρόδεμα. Επηρεάζουν θετικά τη στατική συμπεριφορά των κατασκευών από σκυρόδεμα, εξασφαλίζουν μεγάλη “σταθερότητα όγκου” και μεγαλύτερη διάρκεια ζωής των κατασκευών σε σχέση με την περίπτωση χρήσης μόνο τσιμεντοκονιάματος.

Τα απαιτούμενα χαρακτηριστικά (προδιαγραφές αντοχής και χρήσης) του σκυροδέματος καθορίζουν τα φυσικομηχανικά χαρακτηριστικά των αδρανών που πρέπει να χρησιμοποιηθούν. Είναι γνωστό ότι, χαμηλής πυκνότητας αδρανή με μεγάλο πορώδες παράγουν ασθενές (χαμηλής αντοχής) σκυρόδεμα με μικρή αντίσταση σε φθορά, ενώ μεγάλης πυκνότητας και σκληρά αδρανή συμβάλλουν στην παραγωγή σκυροδέματος μεγάλης αντοχής (σε θλίψη και εκτριβή).

Τα αδρανή του σκυροδέματος πρέπει να είναι καθαρά, χωρίς επιφανειακή σκόνη, άργιλο και οργανικές ύλες (συνήθως πλυμένα), σκληρά και μεγάλης αντοχής. Τα αδρανή που χρησιμοποιούνται για την παρασκευή σκυροδέματος έχουν διάφορα μεγέθη και ακανόνιστο σχήμα [55]. Κατατάσσονται σε διάφορες κατηγορίες ανάλογα με το μέγεθός τους ως εξής:

- **Άμμος** –8 mm ή $-3/8 \square$ -9.5 mm (100%) και -4 mm (95%),
- **Γαρμπίλι** (λεπτό ή χονδρό) 5-12.5 mm
- **Σκύρα** 12.5-38 mm ή ακόμη μεγαλύτερα.

3.5. Μηχανικές αντοχές τσιμέντου

Οι μηχανικές αντοχές του τσιμέντου αποτελούν την πιο χαρακτηριστική του ιδιότητα. Κυρίως μετρώνται η αντοχή σε θλίψη (compressive strength) και εφελκυσμό (flexural strength). Η μέτρηση των αντοχών σύμφωνα με το Ευρωπαϊκό πρότυπο EN 196-1, γίνεται σε κατάλληλα δοκίμια ηλικιών 1, 2, 7 και 28 ημερών[38].

Δύο είναι οι βασικοί παράγοντες που επιδρούν στην ανάπτυξη των μηχανικών αντοχών: η χημική-ορυκτολογική σύσταση και η λεπτότητα.

Όσον αφορά στην ορυκτολογική σύσταση του τσιμέντου, τέσσερα βασικά ορυκτολογικά συστατικά του κλίνκερ καθορίζουν την ανάπτυξη των αντοχών του τσιμέντου, τα C_3S , C_3A , C_2S και C_4AF (Πίνακας 4-1 Χημική σύσταση κλίνκερ). Τα δύο πρώτα και κυρίως το C_3S συντελούν στην ανάπτυξη των αντοχών μέχρι και τις 28 ημέρες, ενώ το C_2S προσδίδει τις αντοχές στις μεγαλύτερες ηλικίες. Σχετικά με τη χημική σύσταση του τσιμέντου, η ανάπτυξη των αντοχών επηρεάζεται από την περιεκτικότητα του τσιμέντου σε ελεύθερα-διαλυτά αλκάλια, σε θειικά ιόντα SO_3 και σε ελεύθερη άσβεστο $fCaO$.

Τα διαλυτά αλκάλια υπάρχουν στο κλίνκερ υπό μορφή θειικών ενώσεων και η περιεκτικότητά τους εκφράζεται με το ισοδύναμο K_2O και κυμαίνεται από 0-1,5% κ.β.. Τα διαλυτά αλκάλια έχουν θετική επίδραση στις πρώιμες αντοχές και αρνητική στις αντοχές μετά τις 7 ημέρες. Τα θειικά ιόντα SO_3 προέρχονται κυρίως από την περιεχόμενη γύψο. Σύμφωνα με το EN 196-1, η μέγιστη επιτρεπόμενη περιεκτικότητα είναι 3,5-4%, ανάλογα με τον τύπο του τσιμέντου. Αυξημένη περιεκτικότητα σε θειικά οδηγεί σε μείωση των αντοχών.

Σχετικά με την ελεύθερη άσβεστο $fCaO$, η αυξημένη περιεκτικότητά της στο τσιμέντο προοδευτικά συντελεί αρνητικά στην ανάπτυξη μηχανικών αντοχών της τσιμεντόπαστας, λόγω της ρηγμάτωσης που προκαλεί η καθυστερημένη ενυδάτωσή του και ο σχηματισμός υδροξειδίου του ασβεστίου $Ca(OH)_2$.

Τέλος, η λεπτότητα του τσιμέντου είναι ιδιαίτερα σημαντική για την ανάπτυξη των αντοχών του. Τα περισσότερα τσιμέντα έχουν λεπτότητα 2500-4500 cm^2/g .

Σύμφωνα με τη βιβλιογραφία, αύξηση της λεπτότητας κατά $100 \text{ cm}^2/\text{g}$, οδηγεί σε αύξηση της F28 από 0,5-1 MPa. Η επίδραση της λεπτότητας είναι ιδιαίτερα σημαντική στις πρώιμες αντοχές και λιγότερο στις μεγαλύτερες ηλικίες[38].

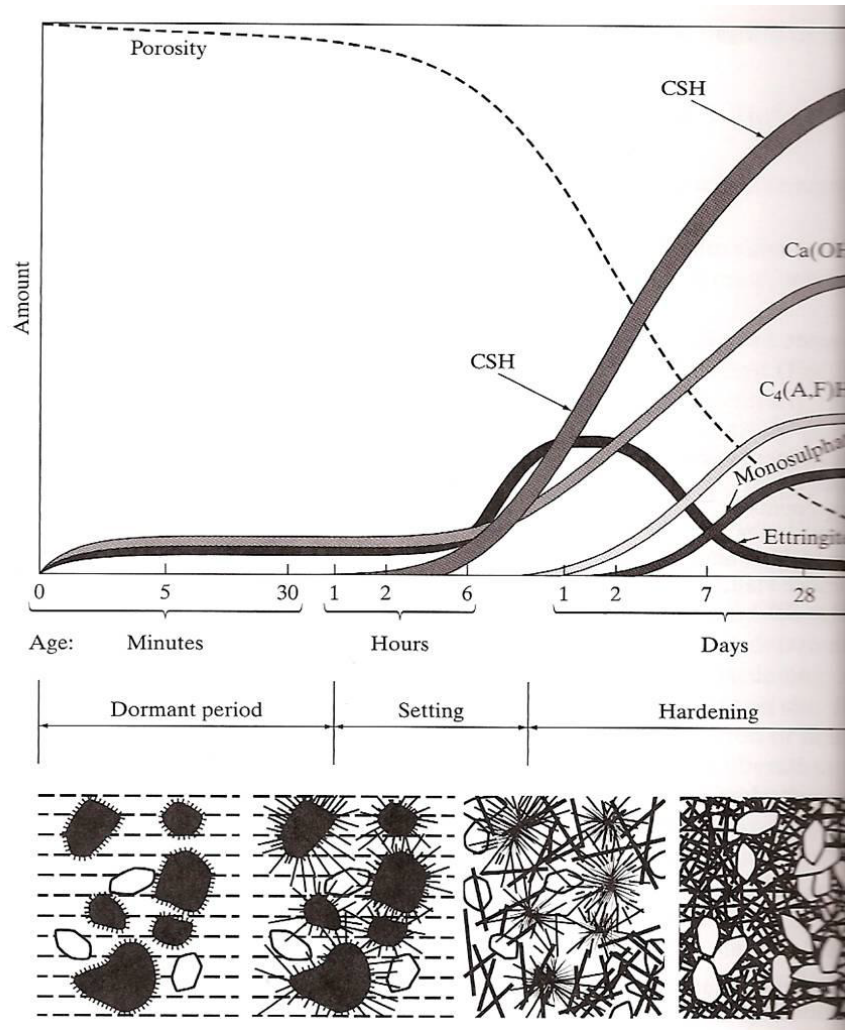
3.6. Ενυδάτωση τσιμέντου

Το κλίνκερ αποτελείται από ασβεστοपुरιτικές, ασβεσταργλικές και ασβεστοσιδηραργλικές ενώσεις

Πίνακας 3-1 Χημική σύσταση κλίνκερ [38]

+Χημικός τύπος	Σύντμηση	Ονομασία ορυκτού	Ποσοστό
$3\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$	C_3S	Αλίτης	40-80 %
$2\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$	C_2S	Βελίτης	2-30%
$3\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3$	C_3A	Αργιλική φάση	3-15%
$4\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3\cdot\text{Fe}_2\text{O}_3$	C_4AF	Φάση του φερρίτη	4-15%
CaO	C	Ελευθέρα άσβεστος	~1%
MgO	---	Περίκλαστο	2-3%

Ενυδάτωση ονομάζεται η χημική αντίδραση του τσιμέντου με το νερό. Στην Εικόνα 3-4 συνοψίζονται τα στάδια της ενυδάτωσης του τσιμέντου.



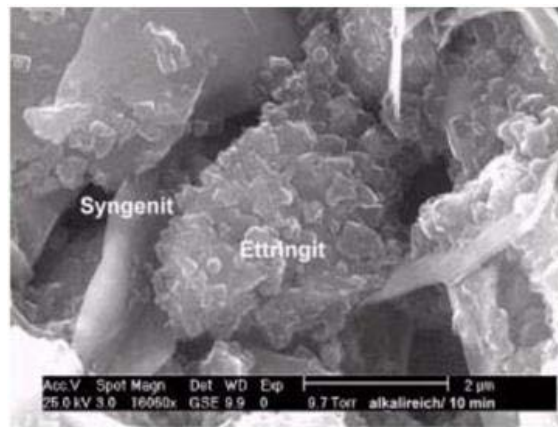
Εικόνα 3-4 Μοντέλο ενυδάτωσης τσιμέντου[38]

Κατά τη διάρκεια των πρώτων ωρών παρατηρείται προσωρινός σχηματισμός συγγκενίτη $K_2SO_4 \cdot CaSO_4 \cdot H_2O$ (Syngenite). Μετά από περίπου 5 ώρες οι κρύσταλλοι του συγγκενίτη αντικαθίστανται από κρυστάλλους γύψου ($CaSO_4 \cdot 2H_2O$) και θειικού καλίου (K_2SO_4)(Εικόνα 3-5).



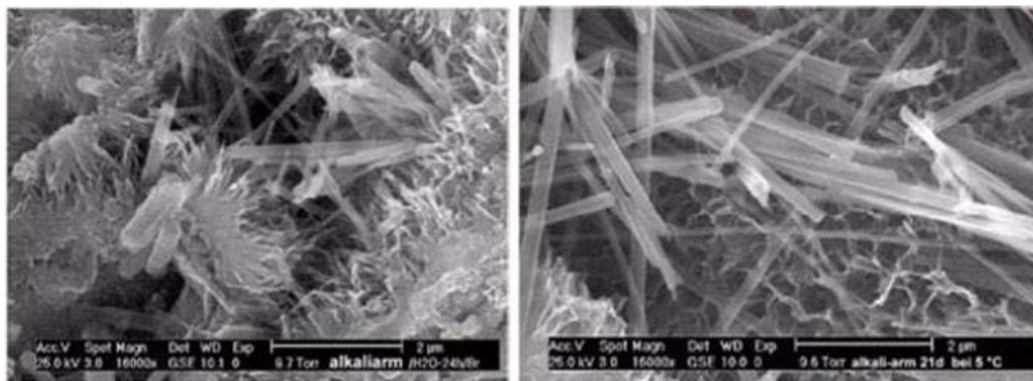
Εικόνα 3-5 Κρύσταλλοι Συγγκενίτη.[38]

Δέκα λεπτά μετά την αρχή της ενυδάτωσης, μαζί με τον συγγενίτη δημιουργούνται κρύσταλλοι εττριγκίτη $3\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3\cdot 3\text{CaSO}_4\cdot 32\text{H}_2\text{O}$ (Ettringite), που αρχικά έχουν μήκος 300-500 nm και πάχος από 50 έως 250 nm (Εικόνα 3-6).



Εικόνα 3-6 Κρύσταλλοι εττριγκίτη και συγγενίτη[38].

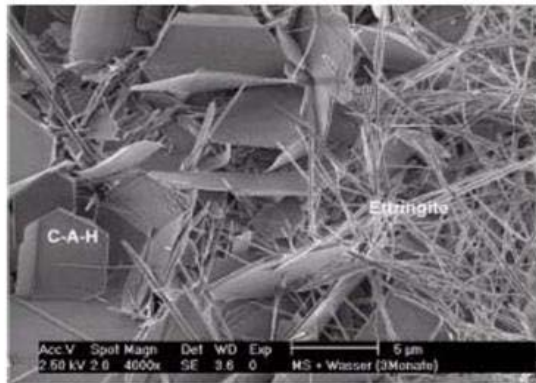
Μεταξύ 12 και 24 ωρών αυξάνεται το μέγεθος των κρυστάλλων του εττριγκίτη στον διαμήκη άξονα έως και 2,5 μm



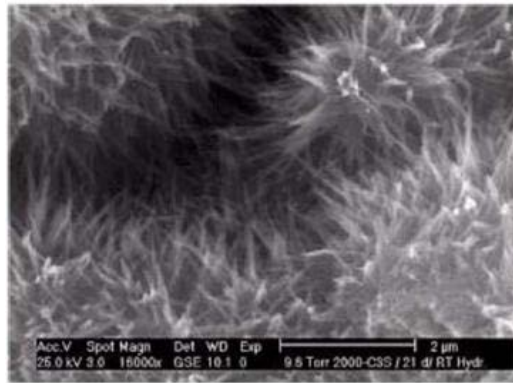
Εικόνα 3-7 Εττριγκίτης μετά 24 ώρες (αριστερά) και 21 ημέρες (δεξιά)[38].

Μετά την πάροδο 24 ωρών σχηματίζονται κρύσταλλοι ενός ένυδρου ασβεσταργιλικού άλατος $3\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3\cdot\text{CaSO}_4\cdot 12\text{H}_2\text{O}$ σε μορφή λεπτών εξάγωνων πλακών, που συνυπάρχουν με τους κρυστάλλους του εττριγκίτη στα τελικά προϊόντα της ενυδάτωσης του τσιμέντου (Εικόνα 3-7).

Κατά το στάδιο της επιτάχυνσης της ενυδάτωσης σχηματίζονται ένυδρες φάσεις πυριτικού ασβεστίου C-S-H (Calcium Silicate Hydrate phases) στην επιφάνεια των κόκκων της φάσης C₃S του κλίνκερ. Εντός 24 ωρών οι φάσεις C-S-H αναπτύσσονται σταθερά με μήκος έως 600 nm, οι δε αιχμές των ινών έχουν διάμετρο μόλις 5 nm. Το αποτέλεσμα είναι μία ισχυρή αλληλοεμπλοκή της μικροδομής ένεκα των εξαιρετικά αιχμηρών, σε μορφή βελόνας, φάσεων C-S-H (Εικόνα 3-8).



Εικόνα 3-9 Πλάκες ένυδρου ασβεσταργιλικού άλατος στο τσιμέντο[38]



Εικόνα 3-8 Αλληλοεμπλεκόμενες φάσεις C-S-H [38].

4. Το γυαλί

4.1. Ιστορικά το γυαλί

Το φυσικό γυαλί υπήρχε σχεδόν από καταβολής κόσμου. Οι ιστορικοί αναφέρουν ότι η πρώτη μορφή γυαλιού σχηματίστηκε όταν διαφορετικά είδη πετρωμάτων, ύστερα από ηφαιστειακές εκρήξεις, αναμίχθηκαν, στη συνέχεια έλιωσαν λόγω της υψηλής θερμοκρασίας, κι αφού κρύωσαν στερεοποιήθηκαν έχοντας μεταμορφωθεί σε γυαλί.

Το 1500 π.Χ. η παραγωγή γυάλινων αντικειμένων είναι πλέον γεγονός και οι πόλεις κράτη που δραστηριοποιούνται στον τομέα αυτό είναι κυρίως, οι Μυκήνες (Ελλάδα), Κίνα και Συρία.

Ο 9ος αιώνας βρίσκει τους Αιγυπτίους να έχουν αναπτύξει σε πολύ μεγάλο βαθμό τη μέθοδο παραγωγής γυάλινων αντικειμένων χρησιμοποιώντας καλούπια, και ήταν τέτοιο το ενδιαφέρον και η επιμονή τους που, για τα επόμενα 500 χρόνια, ήταν η μητρόπολη του γυαλιού, ενώ λέγεται, ότι από εκεί διαδόθηκε αυτή η σπάνια τέχνη στην Ιταλία.

Σε εκείνη την εποχή, η βιομηχανία γυαλιού ήταν χρονοβόρα και δαπανηρή, λόγω των μικρού μεγέθους φούρνων, η ποιότητα των πήλινων αγγείων ήταν κακή, και η ενέργεια για θέρμανση και τήξη των πρώτων υλών μετά βίας αρκούσε. Η του φυσικού γυαλιού, το 30π.Χ. περίπου, έκανε την παραγωγή γυαλιού ευκολότερη, ταχύτερη, φθηνότερη, καθιστώντας το γυαλί κοινό διαθέσιμο υλικό για όλους για πρώτη φορά στην ιστορία [4,5]. Ουσιαστικά, αυτό ήταν που έδωσε τη μεγάλη ώθηση στην εξάπλωσή της παραγωγής γυαλιού, Το άχρωμο γυαλί εμφανίστηκε για πρώτη φορά κατά τη διάρκεια του πρώτου αιώνα μ.Χ., με εισαγωγή οξειδίου του μαγγανίου [4,5].

Στο Μεσαίωνα η Βενετία και το νησάκι Murano έχουν μετατραπεί σε βιομηχανίες γυαλιού απασχολώντας πάνω από 15.000 τεχνίτες, των οποίων οι δεξιότητες και η τεχνογνωσία 'εξάγονται' σε διάφορες Ευρωπαϊκές χώρες, όπως η Γαλλία και η Γερμανία. Η μεγάλη αλλαγή, βέβαια, συντελείται με τη Βιομηχανική Επανάσταση (17ος) και με την εφαρμογή της μηχανικής στα διάφορα στάδια της παραγωγής.

Πολύ αργότερα, γύρω στο 1905, ο Αμερικανός Owens κατασκευάζει την πρώτη αυτόματη μηχανή. Ο Owens υποστηρίχθηκε οικονομικά από τον E.D.L. Libbey, ιδιοκτήτη της Libbey Glass Co. of Toledo, Ohio για την παραγωγή τέτοιων μηχανών, και έτσι, μέχρι το 1920 λειτουργούσαν περίπου 200 τέτοιες μηχανές στις ΗΠΑ.

Από τότε μέχρι σήμερα όλα όσα επιτεύχθηκαν ήταν απλώς, θέμα Έρευνας και Ανάπτυξης.

4.2. Παραγωγή γυαλιού

Το γυαλί μπορεί να παρασκευαστεί με τήξη μίγματος διοξειδίου του πυριτίου (οξειδίου του πυριτίου), ανθρακικού νάτριου, δολομίτη ($\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$) και ασβεστόλιθου (CaCO_3) σε υψηλή θερμοκρασία (έως 1600°C). Το μίγμα στη συνέχεια ψύχεται για να στερεοποιηθεί χωρίς κρυστάλλωση. Κατά την ψύξη, τα ανιόντα παράγουν ένα τρισδιάστατο στερεό δίκτυο, το οποίο, σε αντίθεση με το κρυσταλλικό πλέγμα, δεν παρουσιάζει κανονικές σταθερές θέσεις ιόντων. Παρόλα αυτά, τα τετράεδρα SiO_4^{4-} παραμένουν, οι βασικές δομικές μονάδες. Το γυαλί αποτελείται από οξείδια και γι' αυτό οι αναγκαίες πρώτες ύλες είναι οι ίδιες: οξείδια ή ενώσεις, που αποσυντίθενται κατά την έψηση δίνοντας οξείδια. Κατά συνέπεια το ίδιο οξείδιο μπορεί να εισαχθεί με διάφορες μορφές και να βρίσκεται στο γυαλί ξεκινώντας από διαφορετικές πρώτες ύλες. Ειδικά πρόσθετα χρησιμοποιούνται για να δώσουν στο γυαλί χρώματα και συγκεκριμένες ιδιότητες [[6], [7] και [8]].

Οι συστάσεις των γυαλιών νατρίου – ασβεστίου – πυριτίου εκφρασμένες σε οξείδια εμπεριέχονται στον ακόλουθο πίνακα, χρησιμοποιώντας τους συντελεστές υαλοποίησης του παραπάνω πίνακα.

Πίνακας 4-1 Σύσταση γυαλιού Na₂O-CaO- SiO₂[44]

Οξειδίο πυριτίου (SiO ₂)	70 -73 %
Οξειδίο νατρίου (Na ₂ O)	12 – 14 %
Οξειδίο ασβεστίου (CaO)	9 – 12 %
Οξειδίο μαγνησίου (MgO)	0,2 – 3,5 %
Οξειδίο αργιλίου (Al ₂ O ₃)	1 – 4 %
Οξειδίο καλίου (K ₂ O)	0,3 - 1,5 %
Χρωστικά κ.ά.	0,1 -0,5 %

Η κοκκομετρία των βασικών πρώτων υλών παίζει σημαντικό ρόλο στην παραγωγική διαδικασία και ειδικότερα στην αποτελεσματικότητα της έψησης. Τα χονδρόκοκκα υλικά δεν τήκονται πλήρως και διατηρούνται υπό τη μορφή μικρών εγκλεισμάτων στο τελικό προϊόν, ενώ τα πολύ λεπτόκοκκα υλικά διαφεύγουν με τη μορφή σκόνης ή αντιδρούν ταχύτατα στο τήγμα δημιουργώντας ένα επιφανειακό άφρισμα, που παρεμποδίζει την ομαλή ροή θερμότητας στη δεξαμενή έψησης [32].

Η άμμος, που χρησιμοποιείται, για την κατασκευή του γυαλιού αποτελείται κυρίως από κόκκους χαλαζία (quartz grains). Η άμμος είναι επιθυμητό να είναι κατά το δυνατό λεπτότερη, για να διαλύεται ταχέως στο τήγμα, όμως σε ακραίες περιπτώσεις μπορεί να συσσωματωθεί και να διαχωριστεί από τα άλλα συστατικά, ενώ επιπροσθέτως δημιουργεί δυσκολίες στη διαύγαση του τήγματος. Για τον ίδιο ακριβώς λόγο, ο ασβεστόλιθος και ο δολομίτης χρησιμοποιούνται σε χονδρότερη κοκκομετρία από ότι η άμμος και η σόδα [44].

Τα όρια μεγέθους κόκκων, για κάθε πρώτη ύλη, που λαμβάνουν υπ' όψιν τους ανωτέρω παράγοντες συνοψίζονται στον Πίνακα 4-2

Πίνακας 4-2 Συνιστώμενο μέγεθος κόκκων ανά πρώτη ύλη

ΠΡΩΤΗ ΥΛΗ	ΔΙΑΤΟΜΗ (mm)
Άμμος	0,1 – 0,5
Ανθρακική σόδα	0,1 – 2
Μάρμαρο	0,15 – 3
Δολομίτης	0,15 – 3
Νεφελίνης	0,1 – 0,6
Καλουμίτης	0,1 – 1
Θεικό νάτριο	0,06 – 0,3
Χρωμίτης	< 0,045
Σίδηρος	< 0,038
Άνθρακας	< 0,1

Η συνολική παραγωγή γυαλιού παγκοσμίως το 2007 ήταν περίπου 89,4 εκατομμύρια τόνοι, ενώ οι χώρες της ΕΕ παρήγαγαν περίπου 38,3 εκατομμύρια

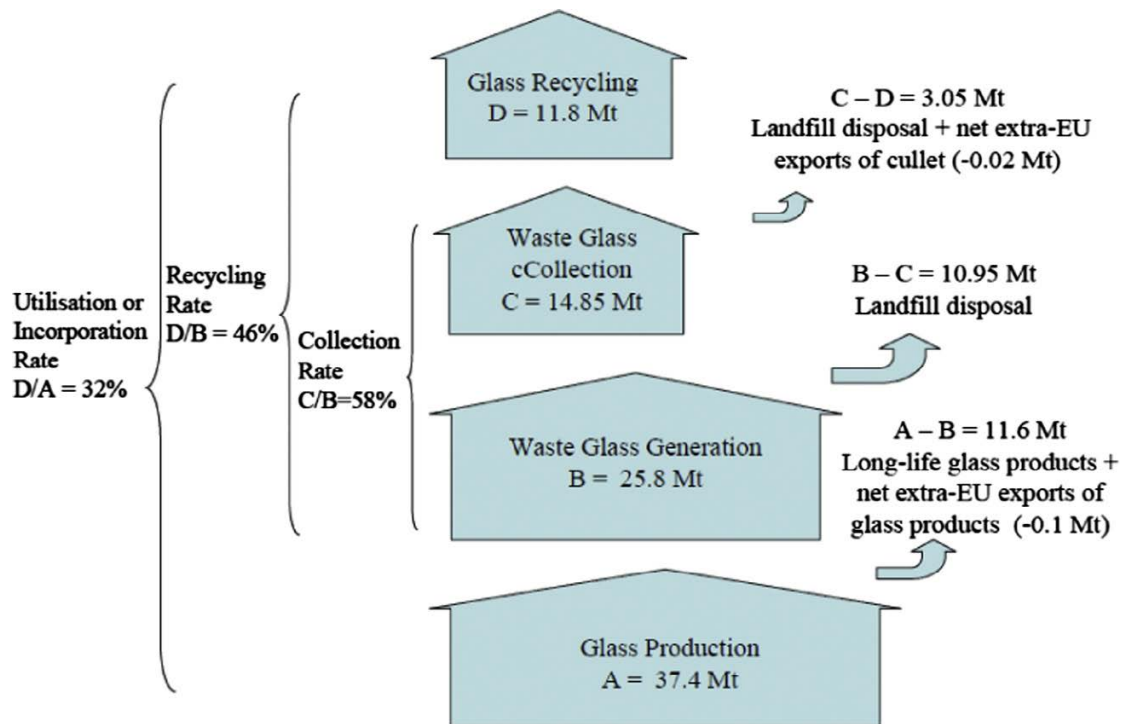
τόνους κατά το ίδιο έτος, αντιπροσωπεύοντας έτσι περίπου το 30% της συνολικής παγκόσμιας παραγωγής. Περίπου 83% της παραγωγής γυαλιού στην ΕΕ ήταν γυάλινα δοχεία και πλάκες γυαλιού [9]. Αναμένεται ότι η συνολική παραγωγή του γυαλιού θα αυξηθεί λόγω της αύξησης της εκβιομηχάνισης και της βελτίωσης του βιοτικού επιπέδου, και επομένως θα αυξηθεί και η ποσότητα των απορριμμάτων γυαλιού. Τα απορρίμματα γυαλιού για το σύνολο της ΕΕ το 2002 ήταν 3.000.000 τόνοι, ενώ το 2008 ήταν 4,1 εκατομμύρια τόνοι [10].

4.3. Ανακύκλωση γυαλιού

Στατιστικά υπάρχουν ασαφείς πληροφορίες σχετικά με τη συνολική ποσότητα των απορριμμάτων γυαλιού σε ολόκληρο τον κόσμο, λόγω της έλλειψης πληροφοριών από διάφορες χώρες, όπως η Μέση Ανατολή. Σύμφωνα με εκτίμηση των Ηνωμένων Εθνών για τα στερεά απόβλητα, το 2004, υπήρχαν 200 εκατομμύρια τόνοι στερεών αποβλήτων και το 7% των εν λόγω αποβλήτων αντιστοιχούν στο γυαλί, δηλαδή 14 εκατομμύρια τόνοι απορριμμάτων γυαλιού [11]. Στον Πίνακα 4-3 φαίνεται η ποσότητα των απορριμμάτων γυαλιού σε διάφορες χώρες. Επιπλέον, εκτιμάται ότι η συνολική ποσότητα των απορριμμάτων γυαλιού που παράγεται στην ΕΕ-27 το 2007 ήταν 25,8 Mt. Αυτό προκύπτει από συνολική παραγωγή γυαλιού στην ΕΕ-27 37,4 Mt το 2007. Το εκτός ΕΕ εμπόριο γυαλιού αντιπροσωπεύει μόνο το 5-10% της παραγωγής (Εικόνα 4-1).

Πίνακας 4-3 Η ποσότητα των απορριμμάτων γυαλιού και το ποσοστό ανακύκλωσης σε διάφορες χώρες.

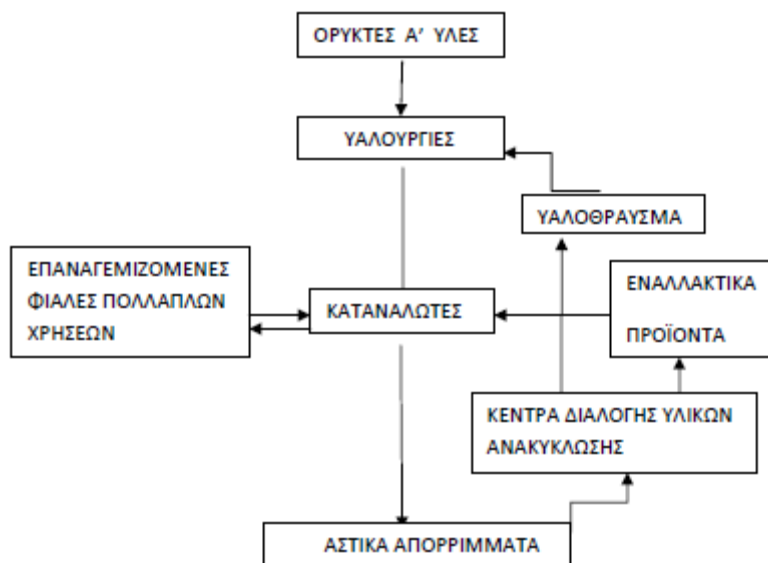
Χώρα	Απορρίμματα Γυαλιού (τόνοι)	Ποσοστό Ανακύκλωσης (%)	Έτος	Αναφορά
ΗΠΑ	11,500,000	27	2010	[16]
Καναδάς	116,000	68	2009	[15]
Σιγκαπούρη	72,800	29	2010	[37]
Σουηδία	195,000 isolated 44,000 mixed	93 0	2010	[17]
Πορτογαλία	493,000	25	2001	[18]
Τουρκία	120,000	66	2004	[11]
Γερμανία	3,200,000	94	2003	[11]
Ιορδανία	35 building glass	0	2004	[51]



Εικόνα 4-1 Το ισοζύγιο μάζας της παραγωγής και κατανάλωσης γυαλιού , της συλλογής απορριμμάτων γυαλιού, της ανακύκλωσης γυαλιού, της ποσότητας γυαλιού που διατέθηκε

Η βιομηχανία γυαλιού χρησιμοποιεί ως πρώτες ύλες μεγάλες ποσότητες φυσικών πόρων της γης. Εκτιμάται ότι για την παραγωγή κάθε 1 kg φύλλων γυαλιού καταναλώνονται 1,73kg πρώτων υλών και 0,15 m³ νερού [12]. Επιπλέον, η βιομηχανία υάλου καταναλώνει μεγάλα ποσά ενέργειας, λόγω της ανάγκης για υψηλή θερμοκρασία (έως 1600 ° C) για την τήξη των πρώτων υλών. Η συνολική κατανάλωση ενέργειας της ευρωπαϊκής βιομηχανίας γυαλιού ήταν 352PJ το 2007, δηλαδή περίπου το 13-17% της συνολικής βιομηχανικής κατανάλωσης ενέργειας στην Ευρώπη [9]. Από την άλλη πλευρά, η εντατική χρήση ενέργειας έχει ως συνέπεια την υψηλή εκπομπή CO₂ και άλλων αερίων του θερμοκηπίου. Όπως διαπιστώθηκε, το 2007, ότι η παραγωγή κάθε τόνου από τη βιομηχανία γυαλιού στην Ευρώπη, παράγει 0,57 τόνους CO₂ [9].

Επιτακτική είναι λοιπόν η ανάγκη ανακύκλωσης του γυαλιού. Στην Εικόνα 4-3 φαίνεται ο κύκλος ανακύκλωσης του γυαλιού στην αγορά.



Εικόνα 4-2 Ο κύκλος του γυαλιού στη σύγχρονη αγορά

Θεωρητικά, το γυαλί μπορεί να ανακυκλωθεί πλήρως και επαναληπτικά χωρίς να χάσει οποιαδήποτε από τις χημικές και φυσικές ιδιότητες. Η ανακύκλωση του γυαλιού φαίνεται να είναι οικονομικά και περιβαλλοντικά βιώσιμη λύση, ακόμα και όταν συνυπολογιστούν τα κόστη μεταφοράς και θραύσης. Ωστόσο, σπασμένα και χρωματιστά απορρίμματα γυαλιού δεν ενδείκνυνται για ανακύκλωση, καθώς τα πρόσμικτα, οι ακαθαρσίες και διάφοροι μολυσματικοί παράγοντες που πιθανόν να εμπεριέχονται σε αυτά μπορεί να επηρεάσουν τις ιδιότητες του παραγόμενου νέου γυαλιού και να προκαλέσουν μεταβολή στη χημική του σύνθεση, καθιστώντας έτσι τη διαδικασία ανακύκλωσης μη πρακτική και πολύ δαπανηρή [14,15].

Η ποσότητα των απορριμμάτων γυαλιού είναι αυξάνεται βαθμιαία τα τελευταία χρόνια, λόγω της ολοένα αυξανόμενης χρήσης των προϊόντων γυαλιού. Το σύστημα διαχείρισης των μη ανακυκλώσιμων απορριμμάτων είναι η μεταφορά τους σε χώρους υγειονομικής ταφής (Εικόνα 4-3 Χώροι υγειονομικής ταφής απορριμμάτων γυαλιού.). Ωστόσο, αυτό δεν αποτελεί βιώσιμη λύση για το περιβάλλον, καθώς το γυαλί είναι από τη φύση του μη βιοαποικοδομήσιμο. Λόγω του χαμηλού ποσοστού ανακύκλωσης του γυαλιού παγκοσμίως και της έλλειψης νέων χώρων υγειονομικής ταφής η εύρεση μιας βιώσιμης λύσης για τη διαχείριση των απορριμμάτων γυαλιού αποτελεί παγκόσμια πρόκληση[18,19].



Εικόνα 4-3 Χώροι υγειονομικής ταφής απορριμμάτων γυαλιού.

4.4. Φθορά και γήρανση γυαλιού

Σε αντίθεση με τα περισσότερα υλικά, το γυαλί είναι πολύ ανθεκτικό στη διάβρωση και κατά μία έννοια μπορεί να θεωρηθεί ως αντιδιαβρωτικό. Παρ' όλα αυτά, υπό ορισμένες προϋποθέσεις, το γυαλί "προσβάλλεται χημικά" (chemically attacked). Η χημική σύνθεση του γυαλιού είναι ο βασικός παράγοντας για την αλληλεπίδραση του γυαλιού με το περιβάλλον του. Υπό ορισμένες συνθήκες έκθεσης, οι οπτικές ιδιότητες του γυαλιού, η χημεία και η δομή του τροποποιούνται από τις καιρικές συνθήκες. Το ενδιαφέρον, για τη διάβρωση ή γήρανση (weathering) του γυαλιού προέρχεται από την ανάγκη των επιστημόνων να κατανοήσουν τη σταθερότητα των γυάλινων δοχείων, που χρησιμοποιούνται για τρόφιμα ή φάρμακα, υαλοπίνακες καθώς και άλλα γυαλιά. Η γνώση της σταθερότητας του γυαλιού απέναντι σε ένα υγρό ή ατμοσφαιρικό (αέριο) περιβάλλον έχει μεγάλη σημασία, για τη διατήρηση πολλών αντικειμένων της πολιτιστικής μας κληρονομιάς. Γυαλιά που παράγονταν στις αρχαίες περιόδους (αιγυπτιακή, ελληνική, ρωμαϊκή), καθώς και το σύγχρονο γυαλί, μπορούν να χαρακτηριστούν, ως γυαλιά νατρίου-ασβεστίου-πυριτίου.

Ο γενικός ορισμός του όρου διάβρωση είναι η επιδείνωση του (γυαλιού), που προκλήθηκε από εξωτερικούς ή εσωτερικούς παράγοντες, που οδηγούν σε μια περισσότερο ή λιγότερο πλήρη απώλεια της αισθητικής του, της λειτουργικότητας, της δομής ή του σχήματός του. Η γήρανση (weathering) του γυαλιού περιλαμβάνει την υποβάθμιση του γυαλιού από τους ατμοσφαιρικούς ρύπους, όπως όξινων αερίων ή αερομεταφερόμενων σωματιδίων. Αυτό μπορεί να θεωρηθεί ως ένας ειδικός τύπος διάβρωσης και, συνεπώς, συχνά αναφέρεται ως ατμοσφαιρική διάβρωση.

Οι παράγοντες, που προκαλούν φθορά στο γυαλί διαχωρίζονται σε ενδογενείς και εξωγενείς. Ενδογενείς είναι οι παράγοντες, που αφορούν τη σύσταση του γυαλιού, ενώ εξωγενείς παράγοντες είναι όσοι αφορούν το περιβάλλον, στο οποίο βρίσκεται το γυαλί.

Τα αποτελέσματα της φθοράς μπορεί να επηρεάσουν, μόνο τη σύσταση του γυαλιού, χωρίς την ύπαρξη φανερών σημείων και να μην γίνονται αντιληπτά από έναν απλό παρατηρητή, αλλά μπορεί και να έχουν επηρεάσει έντονα τη μορφή του γυαλιού και να είναι ορατά επάνω σ' ένα γυάλινο αντικείμενο. Για παράδειγμα, μπορεί η γυάλινη φθαρμένη επιφάνεια, να εμφανίζει έντονο θόλωμα ή ρηγματώση σε τέτοιο βαθμό που να μη μπορεί να τεθεί σε χρήση.

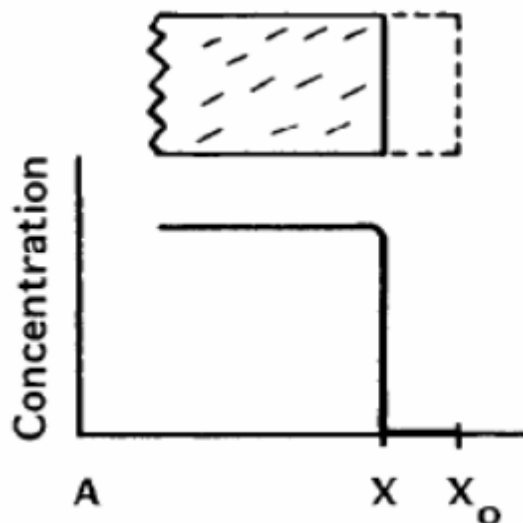
4.4.1. Μηχανισμοί διάβρωσης

Αν θεωρήσουμε το γυαλί ως μονοφασικό κεραμικό υλικό δεν μπορούμε να υποθέσουμε ότι συμπεριφέρεται σαν μια ενιαία χημική ένωση. Ωστόσο, μπορούμε, να παρατηρήσουμε τη διάλυση των μεμονωμένων φάσεων, ξεχωριστά. Αυτό σημαίνει ότι μπορούμε να μελετήσουμε την κινητική και τον μηχανισμό διάλυσης της κάθε φάση ξεχωριστά.

Οι κύριοι μηχανισμοί, για τη διάβρωση τόσο των κρυσταλλικών όσο και των υαλωδών υλικών είναι τέσσερις και αναλύονται παρακάτω [45]:

1) Δομική διάλυση με απλή αποσύνδεση. Οι αναλογίες των διαφόρων στοιχείων της διάλυσης ταιριάζουν με εκείνες της διάλυσης στερεών. Αυτή η αντίδραση είναι μη εξαρτώμενη από το pH και ισορροπεί, όταν φτάσει σε ένα όριο κορεσμού. Οι κρύσταλλοι διαλύονται από την επιφάνεια των κρυστάλλων, όχι κατ' ανάγκη ομοιόμορφα. Οι κρύσταλλοι όταν διαλύονται δεν σχηματίζουν προστατευτικό στρώμα στην επιφάνεια τους.

2) Δομική διάλυση, που προκαλείται από χημική αντίδραση. Η διάλυση σε αυτή την περίπτωση προκαλείται από ένα οξύ-βάση ή μια αντίδραση υδρόλυσης. Δεν υπάρχουν στερεά προϊόντα αντίδρασης και ως εκ τούτου δεν σχηματίζεται προστατευτικό στρώμα. Σε χαμηλές τιμές pH, τα ιόντα υδρογόνου επιτίθενται στο γυαλί, ενώ σε ουδέτερο pH η υδρόλυση είναι το επικρατές φαινόμενο. Η επιφάνεια των στερεών υποχωρεί ομοιόμορφα. Από την Εικόνα 4-5, το οποίο ισχύει και για τους δύο μηχανισμούς, μπορούμε να δούμε ότι το προφίλ συγκέντρωσης σε όλη την επιφάνεια του κρυστάλλου είναι ένα σκαλί-βήμα.

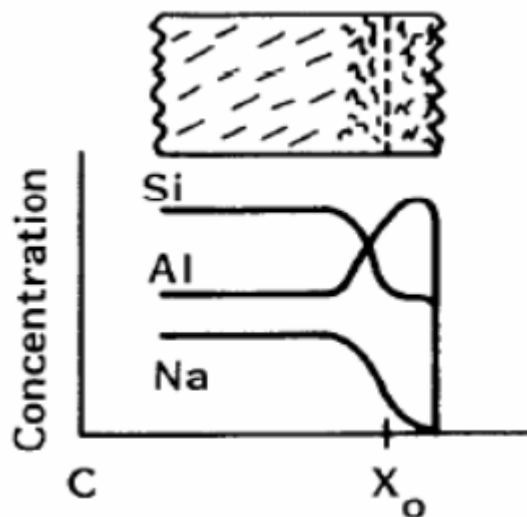


Εικόνα 4-4 Δομική διάλυση με ενιαία υποχώρηση της διαλυμένης επιφάνειας [45]

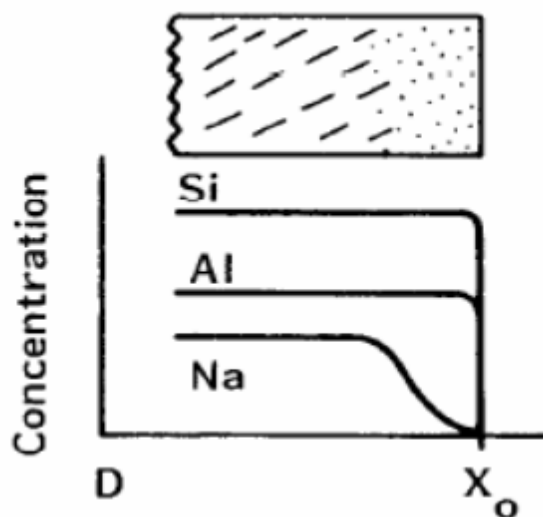
3) Μη δομική διάλυση, κατά την οποία σχηματίζονται κρυσταλλικά προϊόντα. Όταν οι κρύσταλλοι αντιδρούν με το μέσο διάλυσης, μια νέα στερεά φάση δημιουργείται. Η σύνθεση αυτής της στερεάς φάσης διαφέρει σημαντικά από αυτή του αρχικού του. Αυτό σημαίνει ότι, ο λόγος του διαλυμένου κομματιού είναι διαφορετική από εκείνη του 49 μητρικού (αρχικού) στερεά. Ο ρυθμός της αντίδρασης είναι γρήγορος και η υποχώρηση των επιφανειών είναι πολύ απότομη.

4) Μη δομική διάλυση, που προκαλεί το σχηματισμό μη κρυσταλλικών στρωμάτων. Το προϊόν της αντίδρασης έχει διαφορετική χημική σύνθεση από τα αρχικά στερεά, αλλά ορισμένες διαρθρωτικές οντότητες, όπως υδρολυμένα ή πολυμερισμένα πυριτία, παραμένουν. Αυτό οδηγεί στο σχηματισμό ενός μη-κρυσταλλικού προϊόντος, που συχνά αναφέρεται ως "στρώμα gel". Τα "στρώματα gel" λειτουργούν, ως προστατευτικό μέσο για την χημική επίθεση, που δέχεται η επιφάνεια και σε ορισμένες περιπτώσεις συμβάλλει στη "θεραπεία" της επιφάνειας.

Στην Εικόνα 4-5 μπορούμε να δούμε ότι υπάρχει μια έντονη αλλαγή στη χημική σύνθεση, λόγω του στρώματος "gel", πέρα από τις αλλαγές στην πυκνότητα και στην υφή.



Εικόνα 4-5 Διάβρωση επιφάνειας από χημική αντίδραση μεταξύ διαλύτη και στερεού [45]
5) Ανταλλαγή ιόντων (επιλεκτική διάλυση). Σε αυτό το είδος της αντίδρασης, τα κινητά ιόντα έχουν εκπλυθεί, αλλά το αρχικό υλικό εξακολουθεί να είναι σχετικά αμετάβλητο. Το αρχικό υλικό συγκρατεί τα δευτερεύοντα ιόντα, αλλά τα περισσότερα κινητά ιόντα συνεχίζουν να διαφεύγουν από το αρχικό υλικό. Η ανταλλαγή των ιόντων και η δημιουργία του «στρώματος gel» δεν μπορούν εύκολα, να διαφοροποιηθούν μεταξύ τους, όταν συμβαίνουν. Επίσης, πραγματοποιείται ταυτόχρονα δομική διάλυση.



Εικόνα 4-6 Έκπλυση νατρίου από αργιλοπυριτικό γυαλί [45]

5. Το υαλόθραυσμα ως στερεό απόβλητο για την παραγωγή δομικών υλικών

Όπως προαναφέρθηκε, τις τελευταίες δεκαετίες παρατηρείται μια συνεχώς αυξανόμενη τάση για τη χρησιμοποίηση και άλλων υλικών στην παραγωγή τσιμέντου, εκτός από τα βασικά στοιχεία του, το κλίνκερ και το γύψο. Τα σύνθετα αυτά τσιμέντα σε διάφορους τύπους παράγονται ανάλογα με τις απαιτήσεις που υπάρχουν σε κάθε χώρα. Τα πρόσθετα που χρησιμοποιούνται, τα οποία εμφανίζουν υδραυλικές ή ποζολανικές ιδιότητες ή είναι αδρανή, μπορεί να είναι είτε φυσικά υλικά, όπως ο ασβεστόλιθος και οι φυσικές ποζολάνες, είτε βιομηχανικά παραπροϊόντα, όπως η σκωρία υψικαμίνου, η πυριτική παιπάλη και οι ιπτάμενες τέφρες είτε τεχνητά υλικά, όπως ο μετακαολίνης.

Η χρήση των απορριμμάτων γυαλιού στην κατασκευαστική βιομηχανία και ειδικά στη βιομηχανία τσιμέντου και σκυροδέματος θα μπορούσε να αποτελέσει λύση για την αντιμετώπιση αυτής της κατάστασης, λόγω της χημικής σύνθεσης και των φυσικών ιδιοτήτων του γυαλιού που είναι παρόμοιες με εκείνων της άμμου και του τσιμέντου, όπως φαίνεται στο Πίνακας 4-4. Προκύπτει ότι το γυαλί περιέχει μεγάλη ποσότητα πυριτίου (Si) κα ασβεστίου (Ca) και μάλιστα με άμορφη δομή. Το γυαλί θα μπορούσε να χρησιμοποιηθεί ως ποζολανικό ή ακόμα και ως τσιμεντοειδές υλικό. Η χρήση απορριμμάτων του γυαλιού στην παραγωγή τσιμέντου και σκυροδέματος συντελεί στη διατήρηση των φυσικών πόρων της γης, εξοικονομεί ενέργεια και χρήματα και μειώνει την εκπομπή CO₂ και άλλων αερίων του θερμοκηπίου.

Πίνακας 5-1 Η χημική σύνθεση του τσιμέντου και διαφορετικού χρώματος γυαλιά [41,50,51].

Χημική ένωση	Τσιμέντο (%)	Λευκό Γυαλί (%)	Καφέ Γυαλί (%)	Πράσινο Γυαλί (%)	Υαλόθραυσμα (%)	Άμμος (%)
SiO ₂	20.2	72.42	72.21	72.38	72.61	78.6
Al ₂ O ₃	4.7	1.44	1.37	1.49	1.38	2.55
CaO	61.9	11.50	11.57	11.26	11.70	7.11
Fe ₂ O ₃	3.0	0.07	0.26	0.29	0.48	2.47
MgO	2.6	0.32	0.46	0.54	0.56	0.46
Na ₂ O	0.19	13.64	13.75	13.52	13.12	0.42
K ₂ O	0.82	0.35	0.20	0.27	0.38	0.64
SO ₃	3.9	0.21	0.10	0.07	0.09	–
TiO ₂	–	0.035	0.041	0.04	–	0.15

5.1. Χρήση του υαλοθραύσματος ως πρώτης ύλης για την παραγωγή τσιμέντου

Σύμφωνα με τη χημική του σύσταση (όπως φαίνεται και στον πίνακα 5-1) το υαλόθραυσμα αποτελείται κυρίως από SiO_2 γεγονός που το καθιστά υποψήφια πρώτη ύλη για την παραγωγή τσιμέντου. Η κύρια ανησυχία σε αυτή την εναλλακτική εφαρμογή είναι ο τρόπος με τον οποίο τα αλκάλια του γυαλιού θα επηρεάσουν τα άλλα ορυκτά υλικά στο κλίνκερ. Πρόσφατα, δύο μελέτες έχουν διεξαχθεί για τη χρήση του υαλοθραύσματος ως πυριτικής πρώτης ύλης για την παραγωγή τσιμέντου, τόσο σε εργαστηριακή κλίμακα όσο και με δοκιμαστική παραγωγή [14, 15].

Οι Xie και Xi [52] και Chen et al. [53] μελέτησαν την χρήση του υαλοθραύσματος ως πρώτη ύλη στην παραγωγή τσιμέντου Portland.

Οι Xie και Xi [52] χρησιμοποίησαν το υαλόθραυσμα ως μερική αντικατάσταση του ψαμμίτη. Τα πειραματικά αποτελέσματα έδειξαν ότι η αντοχή σε θλίψη του παραγόμενου τσιμέντου μειώθηκε με την αύξηση της περιεκτικότητας υαλοθραύσματος στο μείγμα πρώτων υλών του τσιμέντου. Η ανάλυση με περίθλαση ακτίνων X έδειξε ότι το υαλόθραυσμα δεν παράγει νέα μέταλλα στο κλίνκερ και οι ερευνητές κατέληξαν στο συμπέρασμα ότι το υαλόθραυσμα μπορεί να χρησιμοποιηθεί ως πρώτη ύλη για την παραγωγή τσιμέντου αλλά με μικρά ποσοστά λόγω της υψηλής περιεκτικότητας σε αλκάλια.

Οι Chen et al.[53] χαρακτήρισαν 32 τύπους γυαλιού και παρατήρησαν ότι η χημική τους σύσταση δεν διαφέρει σημαντικά ανάλογα με το χρώμα ή την προέλευση του γυαλιού, αλλά εξαρτάται από την εφαρμογή του. Η τυπική σύσταση του υαλοθραύσματος ικανοποιεί την απαίτηση των πρώτων υλών για την παραγωγή τσιμέντου, όσον αφορά το περιεχόμενο σε αλκάλια, το οποίο πρέπει να κυμαίνεται από 0-22%. Το περιεχόμενο σε αλκάλια (Na_2O) των υάλινων μπουκαλιών (που αποτελούν απόρριμμα στο Χονγκ Κονγκ) κυμαίνεται από 10-19% με το μέσο όρο περίπου στο 15%. Δύο δοκιμές σε βιομηχανική κλίμακα διεξήχθησαν με τροφοδοσία σε γυαλί 1 τόνο/ώρα για 24 ώρες και 1,77 τόνους/ώρα για 56 ώρες. Οι ρυθμοί τροφοδοσίας των άλλων πρώτων υλών παρέμειναν σταθεροί στους 280-290 τόνους/ώρα. Τα καυσαέρια από την καπνοδόχο δεν έδειξαν σημαντικές μεταβολές στη συγκέντρωση των ρύπων. Επίσης, διαπιστώθηκε ότι το περιεχόμενο σε αλκάλια όλων των πρώτων υλών έδειξε μικρή αύξηση σε σχέση με τις μέσες τιμές της προηγούμενης χρονιάς. Μία λεπτομερής ανάλυση της ποιότητας του τσιμέντου έδειξε ότι δεν υπάρχει σημαντική επίδραση στην ποιότητα του τσιμέντου με το συγκεκριμένο ρυθμό τροφοδοσίας γυαλιού. Επίσης, δεν διαπιστώθηκε να υπάρχει κάποια δυσμενής επίδραση στη λειτουργία της περιστροφικής κλιβάνου λόγω της τροφοδοσίας του γυαλιού.

5.2. Χρήση του υαλοθραύσματος ως πρώτη ύλη στην παραγωγή σκυροδέματος

5.2.1. Χρήση του υαλοθραύσματος ως αδρανούς στο σκυρόδεμα

Το υαλόθραυσμα και η φυσική άμμος έχουν περίπου τις ίδιες φυσικές ιδιότητες, όπως φαίνεται στον Πίνακα 5-2. Συγκριτικά, φαίνεται ότι η απορροφητικότητα του υαλοθραύσματος είναι χαμηλότερη από εκείνη της άμμου κατά 14%, δηλαδή αυτό σημαίνει ότι το σκυρόδεμα με γυαλί απορροφά το νερό σε χαμηλότερο ποσοστό [42]. Αυτή η ιδιότητα κάνει το υαλόθραυσμα ενδιαφέρον υλικό ως αδρανές στην παραγωγή σκυροδέματος. Κατά τη διάρκεια του 20ου αιώνα, οι Pike και Hubbard [35] μελέτησαν τη χρήση των διαφόρων μορφών γυαλιού (χαλαζία, οπάλιο, γυάλινες ίνες και γυαλί) ως αδρανή στο σκυρόδεμα, και κατέληξαν στο συμπέρασμα πως το σκυρόδεμα που περιέχει τσιμέντο και τέτοιου είδους αδρανή ρηγματώνει λόγω της καταστροφικής αντίδρασης αλκαλίων-πυριτίου (ASR). Ο Johnston [46] μελέτησε τη χρήση υαλοθραύσματος ως αδρανές με μέγιστο μέγεθος κόκκων 19 mm και με υψηλή και χαμηλή περιεκτικότητα σε αλκάλια τσιμέντο (0,58 και 1,13 αντίστοιχα). Τα αποτελέσματά του ήταν σε συμφωνία με εκείνα των Pike και Hubbard [35].

Πίνακας 5-2 Φυσικές ιδιότητες των απορριμμάτων γυαλιού και άμμο. [42]

Φυσική Ιδιότητα	Υαλόθραυσμα	Άμμος (%)
Ειδικό βάρος	2.19	2.57
Πυκνότητα	1672	1688
Απορρόφηση (%)	0.39	2.71
Δείκτης Ποζολανικότητας (%)	80	-

Επόμενες μελέτες διερεύνησαν τις ιδιότητες του υαλοθραύσματος ως αδρανές στο σκυρόδεμα και επιχειρήθηκε να βρεθεί το βέλτιστο ποσοστό που μπορεί να χρησιμοποιηθεί, χωρίς καμία δυσμενή επίδραση στις ιδιοτήτων του παραγόμενου σκυροδέματος. Διαπιστώθηκε ότι το μέγεθος των κόκκων του γυαλιού παίζει ζωτικό ρόλο για την αλκαλοπυριτική αντίδραση που συμβαίνει στο σκυρόδεμα [34, [47], [48] και [49]] και μάλιστα η διαστολή που προκαλείται εξαιτίας της αυξάνεται με την αύξηση του μεγέθους των κόκκων του υαλοθραύσματος και με την αύξηση του ποσοστού αντικατάστασης του αδρανούς από υαλόθραυσμα.

Το βέλτιστο ποσοστό υαλοθραύσματος, το οποίο δεν προκάλεσε επιβλαβή επίδραση λόγω αλκαλοπυριτικής αντίδρασης στο σκυρόδεμα είναι 20%, ενώ το μέγεθος κόκκων υαλοθραύσματος πρέπει να μην ξεπερνά τα 1,18mm. Συμπερασματικά η μείωση του μεγέθους των κόκκων του υαλοθραύσματος αυξάνει τις ποζολανικές ιδιότητες του υλικού και ως αποτέλεσμα της ποζολανικής

αντίδρασης μεταξύ υαλοθραύσματος και τσιμέντου είναι η παραγωγή τελικού προϊόντος με βελτιωμένες αντοχές και ανθεκτικότητα [40,49].

Σημαντικός παράγοντας που διερευνήθηκε είναι επίσης οι μηχανικές αντοχές του σκυροδέματος που περιέχει υαλόθραυσμα με μερική αντικατάσταση των αδρανών. [11, 42, 50]. Παλαιότερες μελέτες έδειξαν πως η θλιπτική και καμπτική αντοχή του τελικού προϊόντος μειώνεται καθώς αυξάνεται το ποσοστό αντικατάστασης των αδρανών με υαλόθραυσμα, λόγω της ανάπτυξης μικρών αντοχών συνάφειας του υαλοθραύσματος με την τσιμεντόπαστα. Οι αντοχές επηρεάζονται και από το μέγεθος των κόκκων του υαλοθραύσματος, καθώς ένα λεπτόκοκκο υλικό αποκτά ποζολανικές ιδιότητες και κατά συνέπεια η αντοχή αυξάνεται ιδιαίτερα σε προχωρημένες ηλικίες.

5.2.1.1. Θερμικές ιδιότητες του υαλοθραύσματος ως αδρανές στο σκυρόδεμα

Η επίδραση της θερμοκρασίας, από -20°C έως 60°C , επί των ιδιοτήτων του σκυροδέματος με μερική αντικατάσταση των αδρανών από μελετήθηκε από τον Routos et al. [54]. Τα πειραματικά αποτελέσματα απέδειξαν ότι το σκυρόδεμα με υαλόθραυσμα έχει μεγαλύτερη σταθερότητα θερμοκρασίας τόσο σε υψηλές, όσο και σε χαμηλές θερμοκρασίες, διότι το γυαλί έχει χαμηλότερη ειδική θερμότητα σε σύγκριση με εκείνη της φυσικής άμμου, αλλά και λόγω της ποζολανικής δράσης του γυαλιού [54].

Ο Terro [19] μελέτησε την επίδραση της αντικατάστασης λεπτόκοκκων και χονδρόκοκκων αδρανών από ανακυκλωμένο γυαλί στις ιδιότητες των νωπών και σκληρυνόμενων σκυροδεμάτων σε θερμοκρασία περιβάλλοντος και σε υψηλότερες θερμοκρασίες. Από τα αποτελέσματα ήταν φανερό ότι, η θλιπτική αντοχή του σκυροδέματος από ανακυκλωμένο γυαλί μειώνεται ως και 20%, σε σχέση με το δείγμα αναφοράς, με αύξηση της θερμοκρασίας μέχρι τους 700°C . Παρόλα αυτά, όταν η αντικατάσταση των αδρανών περιορίζεται στο 10% και η θερμοκρασία σκλήρυνσης αυξηθεί στους 150°C τότε το δοκίμιο με υαλόθραυσμα επιτυγχάνει υψηλότερη θλιπτική αντοχή σε σχέση με το δοκίμιο αναφοράς. Γενικότερα, σε μικρές αντικαταστάσεις αδρανών (μέχρι 10%) οι ιδιότητες των νωπών και σκληρυνόμενων δοκιμίων ήταν καλύτερες από ότι σε υψηλότερες αντικαταστάσεις.

5.2.1. Χρήση του υαλοθραύσματος ως υποκατάστατο του τσιμέντου στο σκυρόδεμα.

Λόγω των ποζολανικών ιδιοτήτων του γυαλιού, το υαλόθραυσμα χρησιμοποιήθηκε ως υποκατάστατο του τσιμέντου στην παραγωγή σκυροδέματος. Οι ποζολανικές ιδιότητες του γυαλιού επηρεάζονται σημαντικά από το μέγεθος των κόκκων του υαλοθραύσματος που προστίθεται στο σκυρόδεμα. [38]. Ωστόσο, σε όλες τις μελέτες που αφορούν τις ποζολανικές ιδιότητες των απορριμμάτων γυαλιού, κανείς

δεν έχει καταφέρει να εντοπίσει τα προϊόντα της ποζολανικής αντίδρασης ή να προτείνει κάποιο μηχανισμό.

Ο Shao et al. [38] μελέτησε την επίδραση του μεγέθους των κόκκων υαλοθραύσματος (150-75 μm, 75-38 μm, <38μm) όταν αυτό χρησιμοποιείται για την παραγωγή σκυροδέματος με αντικατάσταση του τσιμέντου σε ποσοστό 30%. Τα αποτελέσματα έδειξαν ότι η θλιπτική αντοχή αυξάνεται καθώς το μέγεθος των κόκκων του υαλοθραύσματος μειώνεται. Μετά από 90 ημέρες σκλήρυνσης, η αντοχή σε θλίψη του σκυροδέματος με υαλόθραυσμα των 38 μm ήταν υψηλότερη από εκείνη του τσιμέντου Πόρτλαντ κατά 8%. Τα αποτελέσματα της δοκιμής διαστολής ASR έδειξε ότι η διαστολή του σκυροδέματος με υαλόθραυσμα με κόκκους <150μm ήταν μικρότερη από εκείνη του σκυροδέματος χωρίς υαλόθραυσμα και ο Shao et al. [38] κατέληξε στο συμπέρασμα ότι η αντικατάσταση του τσιμέντου σε ποσοστό 30% με υαλόθραυσμα κοκκομετρίας <38μm μπορεί να βελτιώσει τις ιδιότητες του τσιμέντου Portland.

Ο Khmiri et al. [39,54] διερεύνησε την επίδραση του μεγέθους των κόκκων υαλοθραύσματος (<100 μm, < 80 μm, < 40 μm και < 20 μm) στις ποζολανικές ιδιότητες του γυαλιού και τις ιδιότητες του σκυροδέματος όταν αυτό χρησιμοποιείται για την παραγωγή σκυροδέματος με αντικατάσταση του τσιμέντου σε ποσοστό 20%. Τα πειραματικά αποτελέσματα έδειξαν ότι η αντοχή σε θλίψη αυξήθηκε καθώς το μέγεθος των κόκκων του υαλοθραύσματος μειώνεται. Η θλιπτική αντοχή του σκυροδέματος με υαλόθραυσμα με κοκκομετρία <20 μm ήταν υψηλότερη από εκείνη του σκυροδέματος χωρίς υαλόθραυσμα κατά 2% μετά από 90 ημέρες πήξης.

Οι Chen et al. [18] διαπίστωσαν ότι και το «ηλεκτρονικό» γυαλί μπορεί να χρησιμοποιηθεί ως υποκατάστατο του τσιμέντου όταν έχει κοκκομετρία μικρότερη από 75 μm καθώς και ως filler για την παραγωγή σκυροδέματος όταν έχει κοκκομετρία μεγαλύτερη από 75 μm. Σε αυτές τις εφαρμογές λόγω της χαμηλής κοκκομετρίας του γυαλιού δεν παρατηρήθηκε σημαντική διαστολή λόγω της αλκαλοπυριτικής δράσης [2, 7, 8, 12].

5.3. Χρήση του υαλοθραύσματος ως υποκατάστατο του τσιμέντου και των αδρανών στο ίδιο μείγμα

Ένα από τα πιο επιβλαβή φαινόμενα στο σκυρόδεμα είναι η αντίδραση αλκαλίων-πυριτίου (ASR). Είναι μια χημική αντίδραση που λαμβάνει χώρα μεταξύ του οξειδίου του πυριτίου των αδρανών και των αλκαλίων εντός της πάστας τσιμέντου. Η γέλη αλκαλίων-πυριτίου είναι αποτέλεσμα της αντίδρασης αυτής. Αυτό το πήκτωμα έχει την ικανότητα να απορροφά νερό και να αυξάνει σε όγκο. Αυτή η αύξηση του όγκου προκαλεί υψηλή πίεση στο εσωτερικό της τσιμεντόπαστας και αναπτύσσοντας τάσεις που μπορεί να οδηγήσουν σε σοβαρή βλάβη για το

σκυρόδεμα. Η ASR εξαρτάται από την παρουσία υψηλών βασικών μέσων ($\text{PH} > 12$) και την υψηλή σχετική υγρασία, αυξάνει με την αύξηση της θερμοκρασίας και χρειάζεται πολύ χρόνο για να εμφανιστεί μέχρι πολλούς μήνες.

Διάφορα υλικά έχουν χρησιμοποιηθεί για τον περιορισμό της αλκαλο-πυριτικής αντίδρασης, όπως μετακαολίνης [59], ιπτάμενη τέφρα [58,61] και πυριτική παιπάλη [1]. Επίσης έχει αποδειχθεί ότι αλεσμένο υαλόθραυσμα, με μεγέθη σωματιδίων κάτω από 75 μm , έχει την ικανότητα να καταστείλει την ASR λόγω των ποζολανικών ιδιοτήτων του αλεσμένου υαλοθραύσματος. Η ικανότητα ενθαρρύνει τους ερευνητές να προσπαθήσουν να χρησιμοποιήσουν λεπτόκοκκο υαλόθραυσμα για να εμποδίζουν την επίδραση της αλκαλοπυριτικής αντίδρασης του υαλοθραύσματος όταν χρησιμοποιείται στο σκυρόδεμα συνολικά.

Οι Shayan [41] και Shayan και Χυ [61] μελέτησαν την χρήση του υαλοθραύσματος ως μερική αντικατάσταση τσιμέντου και αδρανών στο ίδιο μίγμα για την παραγωγή σκυροδέματος. Χονδρόκοκκο και λεπτόκοκκο υαλόθραυσμα χρησιμοποιήθηκε ως υποκατάστατο των αδρανών με μέγεθος σωματιδίων 0,15-12mm, ενώ σκόνη υαλοθραύσματος χρησιμοποιήθηκε για μερική αντικατάσταση του τσιμέντου με μεγέθη σωματιδίων μικρότερο από 10 μm . Τα πειραματικά αποτελέσματα έδειξαν ότι η αντοχή σε θλίψη του σκυροδέματος με υαλόθραυσμα βελτιώθηκε σε σύγκριση με εκείνη του σκυροδέματος αναφοράς. Οι δοκιμές έδειξαν ότι αυξάνοντας την σκόνη γυαλιού μειώνεται η επίδραση της αλκαλοπυριτικής αντίδρασης λόγω της ποζολανικής αντίδρασης. Τα αποτελέσματα απέδειξαν ότι η αντικατάσταση 30% του τσιμέντου με σκόνη γυαλιού και με 50% αντικατάσταση των φυσικών αδρανών με χοντρόκοκκο και λεπτόκοκκο υαλόθραυσμα θα μπορούσε να χρησιμοποιηθεί με ασφάλεια, χωρίς καμία επίδραση επί των ιδιοτήτων του παραγόμενου σκυροδέματος.

Οι Taha και Nounu [13] μελέτησαν τις ιδιότητες του σκυροδέματος με μερική αντικατάσταση των αδρανών και του τσιμέντου από υαλόθραυσμα. Υαλόθραυσμα με μέσο μέγεθος σωματιδίων (45 μm) χρησιμοποιήθηκε αντικαθιστώντας το τσιμέντο σε ποσοστό 20%. Επίσης, στο ίδιο μείγμα χρησιμοποιήθηκε υαλόθραυσμα με μέσο μέγεθος σωματιδίων μικρότερο από 5 mm με δύο ποσοστά αντικατάστασης αδρανών, 50% και 100%. Τα αποτελέσματα έδειξαν ότι η αντοχή σε θλίψη μειώθηκε με την αύξηση των αδρανών από υαλόθραυσμα. Τα ίδια αποτελέσματα παρατηρήθηκαν επίσης για την αντοχή εφελκυσμού και κάμψης.

6. Επίδραση της Θερμοκρασίας στο σκυρόδεμα και το γυαλί

Όταν η φωτιά έρχεται σε επαφή με το σκυρόδεμα, προκαλεί μείωση της αντοχής του. Το σκυρόδεμα είναι πολύ γνωστό για την ικανότητά του να αντέχει στις υψηλές θερμοκρασίες και στις πυρκαγιές λόγω χαμηλής θερμικής αγωγιμότητας και υψηλής ειδικής θερμότητας [9]. Ως εκ τούτου, έχει χρησιμοποιηθεί ευρέως ως ένα

εξαιρετικά πυρίμαχο υλικό, όμως δεν έχει εξεταστεί ο θρυμματισμός του κατά τη πραγματοποιείται μεταξύ 15 και 30 λεπτών μετά την έναρξη της πυρκαγιάς, μια κρίσιμη περίοδος για τον έλεγχο της φωτιάς και τη διαφυγή από αυτή [10]. Οι υψηλές θερμοκρασίες προκαλούν μείωση του δεσμού μεταξύ της πάστας τσιμέντου και των αδρανών και προοδευτική κατάρρευση της δομής της γέλης στο τσιμέντο και την επακόλουθη απώλεια αντοχών και αυξημένη τάση συρρίκνωσης λόγω ξήρανσης και διαρθρωτικών ρωγμών.

6.1. Επίδραση της θερμοκρασίας στο σκυρόδεμα

Κατά τη θέρμανση του ενυδατωμένου τσιμέντου πραγματοποιούνται φυσικές και χημικές αλλαγές. Μεταξύ 20°C και 110°C υπάρχει απώλεια του νερού που εξατμίζεται. Σε θερμοκρασίες από 250°C ως 300°C διασπώνται οι ενυδατωμένες ενώσεις του τσιμέντου, ενώ σε υψηλότερες θερμοκρασίες διασπάται το υδροξείδιο ασβεστίου (Ca(OH)_2) και το ανθρακικό ασβέστιο (CaCO_3).

Στην παραγωγή του οξειδίου του ασβεστίου από τη διάσπαση του Ca(OH)_2 ή CaCO_3 , παρουσιάζεται ένα σοβαρό πρόβλημα που γίνεται έκδηλο μετά την ψύξη του τσιμέντου. Αν το ψυχρό σκυρόδεμα έρθει σε επαφή με νερό, το CaO ξαναενυδατώνεται και διαστέλλεται. Αυτό μπορεί να προκαλέσει ακόμα και την αποσύνθεση του τσιμέντου, που έχει ανταπεξέλθει σχετικά ικανοποιητικά στη θερμική καταπόνηση. Το πρόβλημα αυτό είναι μικρότερο σε τσιμέντο με προσθήκες από σκωρία υψικαμίνου. Το γεγονός αυτό οφείλεται στην απομάκρυνση Ca(OH)_2 από τη σκωρία κατά τις αντιδράσεις εκκίνησης.

Κατά τη θέρμανση, μια πάστα αμιγούς τσιμέντου Portland αρχικά διαστέλλεται. Το γεγονός όμως αυτό έρχεται σε αντίθεση με τη συστολή του υλικού καθώς απομακρύνεται το νερό. Η συστολή λόγω ξήρανσης γίνεται πολύ μεγαλύτερη από τη συνήθη θερμική εκτόνωση και το υλικό αρχίζει να συρρικνώνεται. Η θερμοκρασία κατά την οποία σημειώνεται η μέγιστη συρρίκνωση ποικίλει με το μέγεθος του δείγματος και τις συνθήκες θέρμανσης.[30]

Τα αδρανή σε υψηλή θερμοκρασία κατά το σχηματισμό τους ή την κατασκευή τους παρουσιάζουν την μεγαλύτερη αντοχή κατά τη θερμική καταπόνηση. Λιγότερο ανθεκτικά αδρανή μπορούν να θεωρηθούν αυτά που αποσυντίθενται καθώς η θερμοκρασία αυξάνει (όπως ο ασβεστόλιθος). Επίσης έλεγχοι έδειξαν ότι η φθορά πραγματοποιείται στην επιφάνεια του αδρανούς, εκτός από παρατεταμένες συνθήκες έκθεσης σε θερμική καταπόνηση. Υπάρχει διάσταση απόψεων για το αν το quartz δημιουργεί πρόβλημα, αφού σε υψηλές θερμοκρασίες υφίσταται απότομη διαστολή, εξαιτίας της αλλαγής φάσης από α σε β.

Η εκτίμηση της συμπεριφοράς των αδρανών σε θερμική καταπόνηση μπορεί να γίνει με μέτρηση (με ντιλατόμετρο) της θερμικής τους διαστολής ή συρρίκνωσης

εξαιτίας της θερμοκρασίας, ενώ οι θερμοκρασίες στις οποίες πραγματοποιούνται φυσικές ή χημικές αλλαγές μπορούν να προσδιοριστούν με διαφορική θερμική ανάλυση και διαφορική βαρυμετρική ανάλυση. Το σκυρόδεμα είναι γενικά πολύ ανθεκτικό στη θερμική καταπόνηση. Αυτό οφείλεται κυρίως στις θερμικές ιδιότητες των αδρανών που αποτελούν περίπου το 70% του σκυροδέματος [30].

6.2. Επίδραση της θερμοκρασίας στο γυαλί

Το γυαλί διαστέλλεται, όταν θερμαίνεται και συστέλλεται όταν ψύχεται. Για ένα μεγάλο εύρος θερμοκρασιών, η μεταβολή του όγκου, που ορίζεται, ως συντελεστής κυβικής διαστολής (CVE), είναι κανονική. Όμως, για πρακτικούς λόγους χρησιμοποιείται ο συντελεστής γραμμικής διαστολής, δηλαδή η αύξηση του μήκους του υλικού ανά μονάδα μήκους, όταν αυξάνει η θερμοκρασία κατά 1 °C. Οι τιμές των 33 συντελεστών γραμμικής διαστολής των γυαλιών είναι της τάξης από 5,0 μέχρι $10 \cdot 10^{-6} \text{grad}^{-1}$.

Η τιμή του συντελεστή θερμικής διαστολής, ενός συγκεκριμένου γυαλιού μπορεί να μετρηθεί με διάφορες τεχνικές ή να υπολογιστεί από τη χημική του σύνθεση. Το γεγονός, ότι μάλλον τα γυαλιά έχουν μικρότερο συντελεστή γραμμικής διαστολής από τα άλλα υλικά, θεωρείται πολύ βασικό στη βιομηχανία, για την παραγωγή διακοσμητικών γυάλινων ειδών. Η πλειοψηφία των συστατικών του γυαλιού έχουν συντελεστή μικρότερο από $0,17 \cdot 10^{-6}$, εκτός εκείνων των αλκαλίων νατρίου, καλίου, τα οποία έχουν $0,432 \cdot 10^{-6}$ και $0,39 \cdot 10^{-6}$, αντίστοιχα. Έτσι, τα αλκάλια έχουν τριπλάσια, περίπου επίδραση απ' ότι το αμέσως επόμενο ενεργό συστατικό.

Το διοξείδιο του πυριτίου (SiO_2) με ένα συντελεστή $0,005 \cdot 10^{-6}$, έχει κατά πολύ μικρότερη επίδραση στη γραμμική διαστολή.

Μια κατηγορία γυαλιών καλίου μπορεί να έχει μια σύνθεση 40 % SiO_2 , 30 % CaO και 30 % K_2O . στην περίπτωση αυτή ο συντελεστής διαστολής, είναι γύρω στα $17 \cdot 10^{-6}$, σε σύγκριση με τον $8,5 \cdot 10^{-6}$ του σύγχρονου γυαλιού, του οποίου η σύνθεση είναι 75 % SiO_2 , 10 % CaO και 15 % Na_2O . Τα μικρής σκληρότητας γυαλιά, που περιέχουν μικρό ποσοστό SiO_2 , υψηλό CaO και υψηλό αλκαλίων, έχουν ιδιαίτερα υψηλούς συντελεστές διαστολής [44].

Η διαστολή των γυαλιών θα πρέπει να μελετάται μέσα από την καμπύλη θερμικής διαστολής, μέχρι μια θερμοκρασία της τάξης των 700 °C, που εξαρτάται από τη σύσταση του γυαλιού [44]. Για υψηλότερες θερμοκρασίες το γυαλί τήκεται.

ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ

7. Τοποθέτηση προβλήματος

Η μείωση των εκπομπών αερίων του θερμοκηπίου, της ενέργειας που απαιτείται κατά την παραγωγή και της χρήσης των φυσικών πόρων της γης αποτελούν μεγάλη πρόκληση για τις βιομηχανίες τσιμέντου και γυαλιού. Επιπλέον, η απόρριψη των αποβλήτων γυαλιού σε χώρους υγειονομικής ταφής, όπως συμβαίνει σήμερα, δεν προσφέρει φιλική προς το περιβάλλον λύση για τη διαχείριση των απορριμμάτων γυαλιού, λόγω της μη βιο-αποικοδομήσιμης μορφής τους. Ωστόσο, λόγω της χημικής σύνθεσης (άμορφο και πλούσιο σε SiO_2) και των ποζολανικών ιδιοτήτων του, το υαλόθραυσμα (απορρίμματα γυαλιού) ενδείκνυται για τη χρήση στη βιομηχανία τσιμέντου και σκυροδέματος παρέχοντας με αυτόν τον τρόπο μια πιο βιώσιμη πολιτική για τις βιομηχανίες γυαλιού και τσιμέντου.

Ήδη έχουν γίνει πολλές μελέτες για τη συμπεριφορά του γυαλιού σε προϊόντα τσιμέντου. Το υαλόθραυσμα μπορεί να χρησιμοποιηθεί στην παρασκευή σκυροδέματος ως αντικατάσταση μέρους των αδρανών ή μέρους του τσιμέντου ή και των δύο. Προηγούμενες μελέτες έχουν δείξει πως σημαντικό ρόλο στις ιδιότητες του τελικού προϊόντος (μηχανικές αντοχές και ανθεκτικότητα) παίζει το ποσοστό του περιεχόμενου υαλοθραύσματος καθώς και η κοκκομετρία του. Το ποσοστό αντικατάστασης δεν πρέπει να ξεπερνά το 20%, ενώ ποσοστό 10% υαλοθραύσματος στο σκυρόδεμα παρουσιάζει βέλτιστη συμπεριφορά. Επιπλέον, η υψηλή λεπτότητα του υαλοθραύσματος αυξάνει τη ποζολανική δραστηριότητα του υλικού δίνοντας αυξημένες αντοχές στο τελικό προϊόν, ειδικά σε μεταγενέστερες ηλικίες.

Ωστόσο, το διαθέσιμο υαλόθραυσμα που μπορεί να χρησιμοποιηθεί στην βιομηχανία τσιμέντου ανάλογα με τη χρήση του (πχ φιάλες μπουκαλιών κτλ), τις συνθήκες έκθεσης του και την ηλικία του παρουσιάζει διαφορές ως προς την χημική σύσταση. Αν και το γυαλί είναι πολύ ανθεκτικό υλικό, επιδρούν σε αυτό διάφοροι παράγοντες και το προσβάλλουν χημικά προκαλώντας διάβρωση (γήρανση) του γυαλιού. Υπό εξέταση είναι, λοιπόν, η επίδραση αυτής της ενδεχόμενης διάβρωσης του υαλοθραύσματος όταν αυτό χρησιμοποιείται στο σκυρόδεμα με σκοπό την ανακύκλωση, την εξοικονόμηση ενέργειας και φυσικών πόρων.

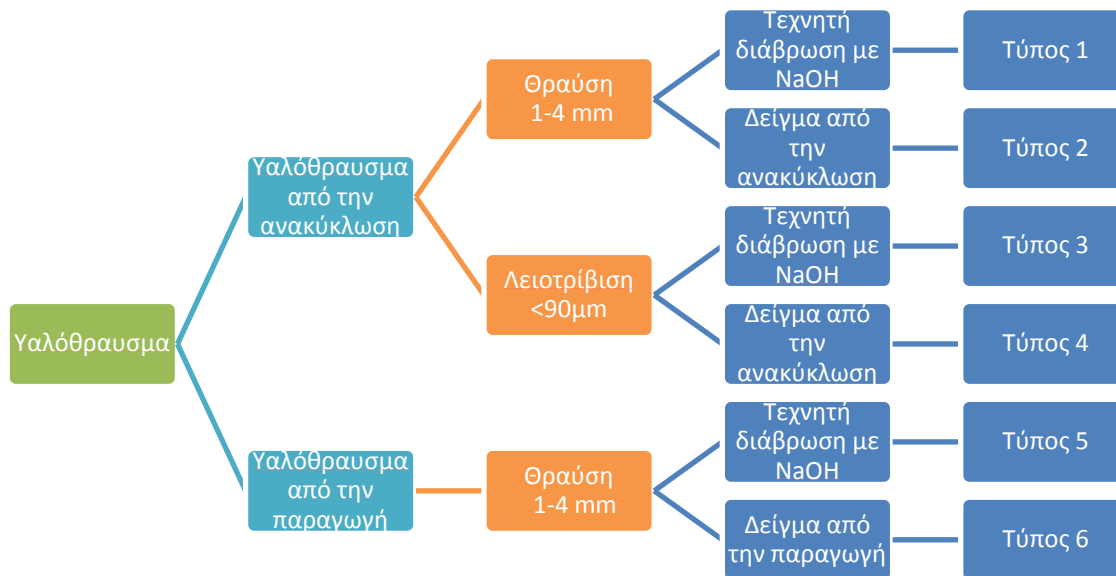
Στην μεταπτυχιακή εργασία μελετάται η συμπεριφορά κονιαμάτων με διαφορετικές ποιότητες υαλοθραύσματος και κοκκομετρίας. Για λόγους απλοποίησης των συγκρίσεων των αποτελεσμάτων από τις μετρήσεις παρασκευάστηκαν μείγματα κονιαμάτων και όχι σκυροδέματος. Για το σκοπό αυτό συλλέχθηκαν ποσότητες

υαλοθραύσματος από την παραγωγή και την ανακύκλωση βιομηχανίας υαλουργίας, μέρος των οποίων υποβλήθηκε σε διάβρωση (τεχνητή γήρανση). Επιπρόσθετα χρησιμοποιήθηκε υαλόθραυσμα με δύο διαφορετικές κοκκομετρίες (1-4mm και <90μm) και επομένως προέκυψαν 6 διαφορετικοί τύποι υαλοθραύσματος οι οποίοι χρησιμοποιήθηκαν για την παρασκευή κονιαμάτων με μερική υποκατάσταση -έως 10%- της φυσικής άμμου και του τσιμέντου.

8. Δομή πειραματικού μέρους

Στην παρούσα μεταπτυχιακή εργασία μελετάται η συμπεριφορά κονιαμάτων με μερική υποκατάσταση -έως 10%- της φυσικής άμμου και του τσιμέντου με ανακυκλώσιμο, διαβρωμένο ή μη υαλόθραυσμα και διαβρωμένο ή μη υαλόθραυσμα παραγωγής (Εικόνα 7-1 Προκύπτοντες τύποι υαλοθραύσματος με βάση την ποιότητα και την κοκκομετρία) κατά την έκθεση τους σε υψηλές θερμοκρασίες. Για το σκοπό αυτό παρασκευάστηκαν 3 σειρές κονιαμάτων και μία σύνθεση από την οποία προήλθαν δοκίμια αναφοράς (χωρίς αντικατάσταση με υαλόθραυσμα). Κατά τη διάρκεια της ενυδάτωσής τους μια σειρά από μετρήσεις έλαβαν χώρα και τα δοκίμια κάποιων συνθέσεων προχώρησαν και σε περαιτέρω έρευνα ώστε να διερευνηθεί η επίδραση υψηλών θερμοκρασιών στα μηχανικά χαρακτηριστικά καθώς και στη μικροδομή των δοκιμίων. Για το σκοπό αυτό, εκτέθηκαν σε θερμοκρασία 750°C για μία ώρα. Επιπρόσθετα, οι μετρήσεις κατέγραψαν τη συμπεριφορά των δοκιμίων σε θερμοκρασίες 25 – 800°C με σκοπό τη μελέτη των φυσικό – μηχανικών και χημικών μεταβολών που συντελούνται κατά τη θερμική κατεργασία, με τη βοήθεια του θερμοζυγού (TG – SDTA). Επιπλέον, χρήση του XRD πριν και μετά την πύρωση κρίθηκε επιβεβλημένη για την ταυτοποίηση των χημικών ενώσεων που δημιουργούνται ή αποδομούνται κατά τη διάρκεια της θερμικής καταπόνησης. Τέλος, με τη χρήση ηλεκτρονικού μικροσκοπίου SEM αντλήθηκαν πληροφορίες για τη δομή των δοκιμίων, όπως και

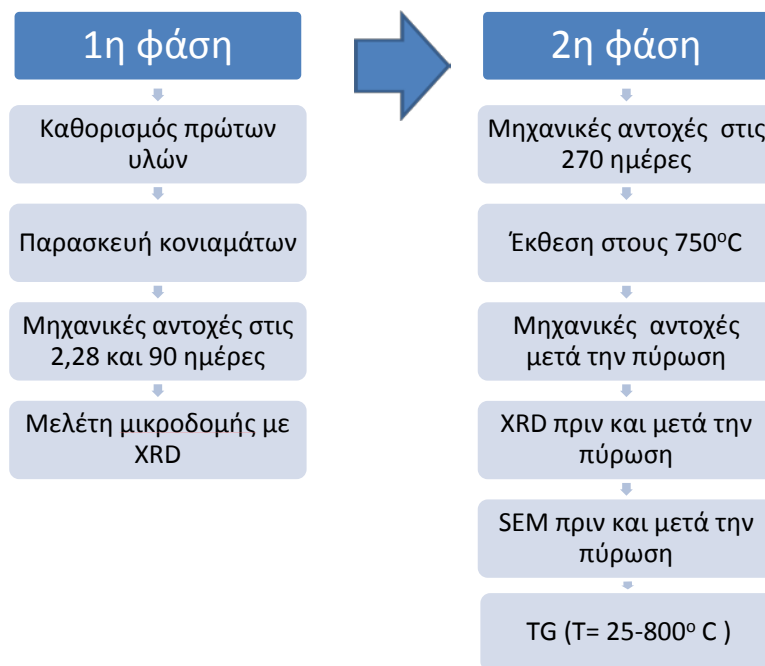
για τις φυσικοχημικές μεταβολές που έλαβαν χώρα κατά τη διάρκεια των εψήσεων.



Εικόνα 8-1 Προκύπτοντες τύποι υαλοθραύσματος με βάση την ποιότητα και την κοκκομετρία.

Πιο συγκεκριμένα, η έρευνα χωρίζεται σε δύο φάσεις. Η πρώτη φάση περιλαμβάνει την παρασκευή των συνθέσεων των κονιαμάτων με διάφορες ποιότητες υαλοθραύσματος, την μελέτη ανάπτυξης των θλιπτικών και καμπτικών αντοχών των δοκιμίων που παρασκευάστηκαν σε ηλικίες 2, 28 και 90 ημερών και την σταδιακή μελέτη της μικροδομής με XRD. Με βάση τα αποτελέσματα που προέκυψαν από την πρώτη φάση της έρευνας, κάποιες από τις συνθέσεις προχώρησαν σε περαιτέρω έρευνα. Η δεύτερη φάση της έρευνας περιλαμβάνει τη μελέτη ανάπτυξης των θλιπτικών και καμπτικών αντοχών των δοκιμίων σε ηλικία 270 ημερών, την έκθεση τους σε θερμοκρασία 700°C σε εργαστηριακό φούρνο, τη διερεύνηση μεταβολών σε συνάρτηση με τη θερμοκρασία με την τεχνική της θερμοβαρυτομετρικής ανάλυσης (TG-DTA, MettlerTGA/SDTA851^e) και τέλος τη σταδιακή μελέτη της μικροδομής με XRD και SEM πριν και μετά την πύρωση.

Στην Εικόνα 8-1, παρουσιάζεται διαγραμματικά η πειραματική διαδικασία που ακολουθήθηκε.



Εικόνα 8-2 Διαγραμματικά η πειραματική διαδικασία

9. Πρώτη φάση έρευνας

9.1. Πρώτες ύλες

Οι πρώτες ύλες που χρησιμοποιήθηκαν για αυτήν την μεταπτυχιακή εργασία φαίνονται στον Πίνακας 9-1.

Πίνακας 9-1 Πρώτες ύλες που χρησιμοποιήθηκαν.

Πρώτη ύλη	Προκατεργασία
Τσιμέντο CEM I 42,5	-
Άμμος ποταμού (προελεύσης γranoδιορίτης Ξάνθης)	-

Καθαρό νερό βρύσης

-

Τύπου 1: Πολυχρωματικό υαλόθραυσμα με επιφανειακή κάλυψη SiO_2 μετά από διάβρωση κοκκομετρίας 1-4 mm.

Τύπου 2: Πολυχρωματικό υαλόθραυσμα νατρίου ασβεστίου, που συλλέχθηκε από εγκαταστάσεις συλλογής για ανακύκλωση γυαλιού, κοκκομετρίας 1-4 mm.

Υαλόθραυσμα από ανακύκλωση

Τύπου 3: Πολυχρωματικό υαλόθραυσμα με επιφανειακή κάλυψη SiO_2 μετά από διάβρωση κοκκομετρίας <90μm.

Τύπου 4: Πολυχρωματικό υαλόθραυσμα νατρίου ασβεστίου, που συλλέχθηκε από εγκαταστάσεις συλλογής για ανακύκλωση γυαλιού, κοκκομετρίας <90μm.

Υαλόθραυσμα από παραγωγή

Τύπου 5: Πολυχρωματικό υαλόθραυσμα νατρίου ασβεστίου με επιφανειακή κάλυψη SiO_2 μετά από διάβρωση που συλλέχθηκε από εγκαταστάσεις παραγωγής γυαλιού κοκκομετρίας 1-4 mm

Τύπου 6: Πολυχρωματικό υαλόθραυσμα νατρίου ασβεστίου που συλλέχθηκε από εγκαταστάσεις παραγωγής γυαλιού κοκκομετρίας 1-4 mm.

Το υαλόθραυσμα που χρησιμοποιήθηκε στην παρούσα μεταπτυχιακή εργασία προήρθε από την γραμμή παραγωγής της υαλουργίας ΓΙΟΥΛΑ Α.Ε. καθώς και από εγκαταστάσεις συλλογής και ανακύκλωσης γυαλιού. Το γυαλί που χρησιμοποιείται στην ελληνική αγορά και αντίστοιχα παράγεται από την ελληνική υαλουργία, είναι κυρίως τεσσάρων χρωματισμών: λευκό (flint), πράσινο (green), καφέ (amber) και μπλέ (blue) αντίστοιχων χρωματισμών είναι και το προκύπτον υαλόθραυσμα. Δεν υπάρχουν μεγάλες διαφορές στη χημική σύσταση μεταξύ των τεσσάρων χρωματισμών υαλοθραύσματος, παρότι το χρώμα του γυαλιού είναι πολύ σημαντική παράμετρος στη διαδικασία παρασκευής του [31,32]. Μικρές ποσότητες μετάλλων, όπως σίδηρος, νικέλιο, κοβάλτιο, χαλκός κ.α. αρκούν για να δώσουν διαφορετικό χρωματισμό[33]. Στον Πίνακα 9-2 φαίνεται η κατά βάρος χημική σύσταση του υαλοθραύσματος καθώς και της άμμου ποταμού (προέλευσης γρανοδιορίτης Ξάνθης) που χρησιμοποιήθηκαν.

Μέρος του ανακυκλωμένου υαλοθραύσματος, όπως αυτό περιγράφεται στην κατηγορία 2 και 4, καθώς και υαλόθραυσμα από την γραμμή παράγωγης (κατηγορία 6), υπέστη επιταχυνόμενη διάβρωση σε έντονα αλκαλικό περιβάλλον με NaOH 2M στους 120°C διάρκειας 3 ωρών και προέκυψαν οι κατηγορίες 1, 3 και 5. Στόχος ήταν να εξετασθεί η συνεργασία του αναπτυσσομένου SiO₂ επιφανειακά με την επιφάνεια επαφής με το κονίαμα και η πιθανή αντίδραση αυτού σε υψηλές θερμοκρασίες. Σε κάθε περίπτωση πριν από τη χρησιμοποίησή του απαιτήθηκε καθαρισμός και ξήρανση αυτού.

Πίνακας 9-2 % κ.β. χημική σύσταση υαλοθραύσματος και άμμου.

Υλικό	Συστατικά											
	SiO ₂	Al ₂ O ₃	K ₂ O	MgO	CaO	P ₂ O ₅	Na ₂ O	SO ₃	MnO	FeO	Fe ₂ O ₃	TiO ₂
Τύπος Γυαλιού Si-Na-Ca	72,2	1,0	0,2	3,6	7,1	-	14,8	0,5	-	-	0,1	-
Άμμος (Γρανοδιορίτης)	65- 67	15- 17	~2,0	1,6- 1,8	~4,0	-	~4,5	-	0,04	~1,0	1,8- 2,0	0,55

9.2. Σύνθεση κονιαμάτων

Για τις ανάγκες της μεταπτυχιακής εργασίας πραγματοποιήθηκαν 3 σειρές συνθέσεων και μία σύνθεση αναφοράς. Επιλέχθηκε η παρακάτω κωδικοποίηση για τα διάφορα μίγματα.

- Αντικατάσταση τσιμέντου → C
- Αντικατάσταση άμμου → S
- Χονδρόκοκκο υλικό (1-4 mm) → S
- Λεπτόκοκκο υλικό (<90μm) → F
- Διαβρωμένο υαλόθραυσμα ανακύκλωσης (<90μm) → 3
- Μη διαβρωμένο υαλόθραυσμα ανακύκλωσης (<90μm) → 4
- Διαβρωμένο υαλόθραυσμα ανακύκλωσης (1-4 mm) → 1
- η διαβρωμένο υαλόθραυσμα ανακύκλωσης (1-4 mm) → 2
- Διαβρωμένο υαλόθραυσμα παραγωγής (1-4 mm) → 5
- Μη διαβρωμένο υαλόθραυσμα παραγωγής (1-4 mm) → 6
- Ποσοστό αντικατάστασης 5% → 5
- Ποσοστό αντικατάστασης 7,5 % → 7,5
- Ποσοστό αντικατάστασης 10% → 10

Για παράδειγμα η Εικόνα 9-1. αφορά στο μίγμα στο οποίο έχει αντικατασταθεί άμμος κατά 10% με διαβρωμένο λεπτόκοκκο (<90μm) υαλόθραυσμα.



Εικόνα 9-1 Κωδικοποίηση δοκιμίων.

Επομένως προέκυψαν οι παρακάτω κατηγορίες συνθέσεων:

1. Στην πρώτη σειρά συνθέσεων, σε τρία μείγματα αντικαταστάθηκε μέρος της άμμου με λεπτόκοκκο (<math><90\mu\text{m}</math>), ανακυκλωμένο, διαβρωμένο υαλόθραυσμα (τύπου 3) και προέκυψαν τα μείγματα **SF 3/5**, **SF 3/7,5** και **SF 3/10**, όπου το πρώτο ψηφίο δηλώνει τον τύπο του υαλοθραύσματος και το δεύτερο το ποσοστό αντικατάστασης. Στα επόμενα τρία μείγματα αντικαταστάθηκε μέρος της άμμου με λεπτόκοκκο (<math><90\mu\text{m}</math>), ανακυκλωμένο, μη διαβρωμένο υαλόθραυσμα (τύπου 4) και προέκυψαν τα μείγματα **SF 4/5**, **SF 4/7,5** και **SF 4/10**, όπου τα ψηφία λειτουργούν ανάλογα.
2. Στην δεύτερη σειρά συνθέσεων, σε τρία μείγματα αντικαταστάθηκε μέρος του τσιμέντου με λεπτόκοκκο (<math><90\mu\text{m}</math>), ανακυκλωμένο, διαβρωμένο υαλόθραυσμα (τύπου 3) και προέκυψαν τα μείγματα **CF 3/5**, **CF 3/7,5** και **CF 3/10**, όπου το πρώτο ψηφίο δηλώνει τον τύπο του υαλοθραύσματος και το δεύτερο το ποσοστό αντικατάστασης. Στα επόμενα τρία μείγματα αντικαταστάθηκε μέρος της άμμου με λεπτόκοκκο (<math><90\mu\text{m}</math>), ανακυκλωμένο, μη διαβρωμένο υαλόθραυσμα (τύπου 4) και προέκυψαν τα μείγματα **CF 4/5**, **CF 4/7,5** και **CF 4/10**, όπου τα ψηφία λειτουργούν ανάλογα.
3. Τέλος, στην τρίτη σειρά συνθέσεων, σε τρία μείγματα αντικαταστάθηκε μέρος της άμμου με χονδρόκοκκο (1-4 mm) ανακυκλωμένο, διαβρωμένο υαλόθραυσμα (τύπου 1) και προέκυψαν τα μείγματα **SS 1/5**, **SS 1/7,5** και **SS 1/10**, όπου το πρώτο ψηφίο δηλώνει τον τύπο του υαλοθραύσματος και το δεύτερο το ποσοστό αντικατάστασης. Στα επόμενα τρία μείγματα αντικαταστάθηκε μέρος της άμμου με χονδρόκοκκο (1-4 mm) ανακυκλωμένο, μη διαβρωμένο υαλόθραυσμα (τύπου 2) και προέκυψαν τα μείγματα **SS 2/5**, **SS 2/7,5** και **SS 2/10**, όπου τα ψηφία λειτουργούν ανάλογα. Και στα επόμενα 3 τρία μείγματα αντικαταστάθηκε μέρος της άμμου με χονδρόκοκκο (1-4 mm) διαβρωμένο υαλόθραυσμα παραγωγής (τύπου 6) και προέκυψαν τα μείγματα **SS 6/5**, **SS 6/7,5** και **SS 6/10**, και τα επόμενα 3 τρία μείγματα αντικαταστάθηκε μέρος της άμμου με χονδρόκοκκο (1-4 mm) μη διαβρωμένο υαλόθραυσμα παραγωγής (τύπου 5) και προέκυψαν τα

μείγματα **SS 5/5**, **SS 5/7,5** και **SS 5/10**, όπου τα ψηφία λειτουργούν, επίσης, ανάλογα.

Προκειμένου να υλοποιηθούν οι δοκιμές παρασκευάστηκαν πρισματικά δοκίμια διαστάσεων 40x40x160 mm. Η ανάμειξη, η συμπύκνωση και η συντήρηση των δοκιμίων έως την ηλικία των 28 ημερών πραγματοποιήθηκε κατά EN 196-1 και στην συνέχεια τα δοκίμια παρέμειναν σε περιβάλλον εργαστηρίου ($T=21\pm 2^{\circ}\text{C}$, $\text{RH}=60\pm 10$) έως την ηλικία της δοκιμής [36],[37].

Ο σχεδιασμός των συνθέσεων των σκυροδεμάτων με αντικατάσταση άμμου από λεπτόκοκκο υαλόθραυσμα, καθώς και η κωδικοποίηση τους φαίνεται στον Πίνακας 9-3. Για όλες τις συνθέσεις διατηρήθηκε σταθερός ο λόγος νερού προς τσιμέντο ($w/c=0,55$). Ο σχεδιασμός των συνθέσεων των σκυροδεμάτων με αντικατάσταση τσιμέντου από λεπτόκοκκο υαλόθραυσμα, καθώς και η κωδικοποίηση τους φαίνεται στον Πίνακας 9-4. Τέλος, στον Πίνακας 9-5 φαίνεται ο σχεδιασμός των συνθέσεων των κονιαμάτων με αντικατάσταση άμμου από χονδρόκοκκο υαλόθραυσμα, καθώς και η κωδικοποίηση. Επίσης, για όλες τις συνθέσεις διατηρήθηκε σταθερός ο λόγος νερού προς τσιμέντο ($w/c=0,55$).

Πίνακας 9-3 Κωδικοποίηση και συνθέσεις κονιαμάτων με αντικατάσταση της άμμου από λεπτόκοκκο υαλόθραυσμα.

Δείγμα	Τσιμέντο (g)	Άμμος (g)	Νερό (g)	Υαλόθραυσμα (g)
REF	450	1350.00	247.50	0
SF 3/5	450	1228.50	247.50	67.50
SF 3/7.5	450	1248.75	247.50	101.25
SF 3/10	450	1215.00	247.50	135.00
SF 4/5	450	1228.50	247.50	67.50
SF 4/7.5	450	1248.75	247.50	101.25
SF 4/10	450	1215.00	247.50	135.00

Πίνακας 9-4 Κωδικοποίηση και συνθέσεις κονιαμάτων με αντικατάσταση του τσιμέντου από λεπτόκοκκο υαλόθραυσμα.

Μείγμα	Τσιμέντο (g)	Άμμος (g)	Νερό (g)	Υαλόθραυσμα (g)
REF	450	1350.00	247.50	0
CF 3/5	427.5	1350.00	247.50	22.50
CF 3/7.5	416.25	1350.00	247.50	33.75
CF 3/10	405	1350.00	247.50	45.00
CF 4/5	427.5	1350.00	247.50	22.50
CF 4/7.5	416.25	1350.00	247.50	33.75
CF 4/10	405	1350.00	247.50	45.00

Πίνακας 9-5 Κωδικοποίηση και συνθέσεις κονιαμάτων με αντικατάσταση της άμμου από χονδρόκοκκο υαλόθραυσμα.

Μείγμα	Τσιμέντο (g)	Άμμος (g)	Νερό (g)	Υαλόθραυσμα (g)
REF	450	1350.00	247.50	0
SS 1/5	450	1228.50	247.50	67.50
SS 1/7,5	450	1248.75	247.50	101.25
SS 1/10	450	1215.00	247.50	135.00
SS 2/5	450	1228.50	247.50	67.50
SS 2/7,5	450	1248.75	247.50	101.25
SS 2/10	450	1215.00	247.50	135.00
SS 5/5	450	1228.50	247.50	67.50
SS 5/7,5	450	1248.75	247.50	101.25
SS 5/10	450	1215.00	247.50	135.00
SS 6/5	450	1228.50	247.50	67.50
SS 6/7,5	450	1248.75	247.50	101.25
SS 6/10	450	1215.00	247.50	135.00

Αποτελέσματα μετρήσεων – συζήτηση αποτελεσμάτων

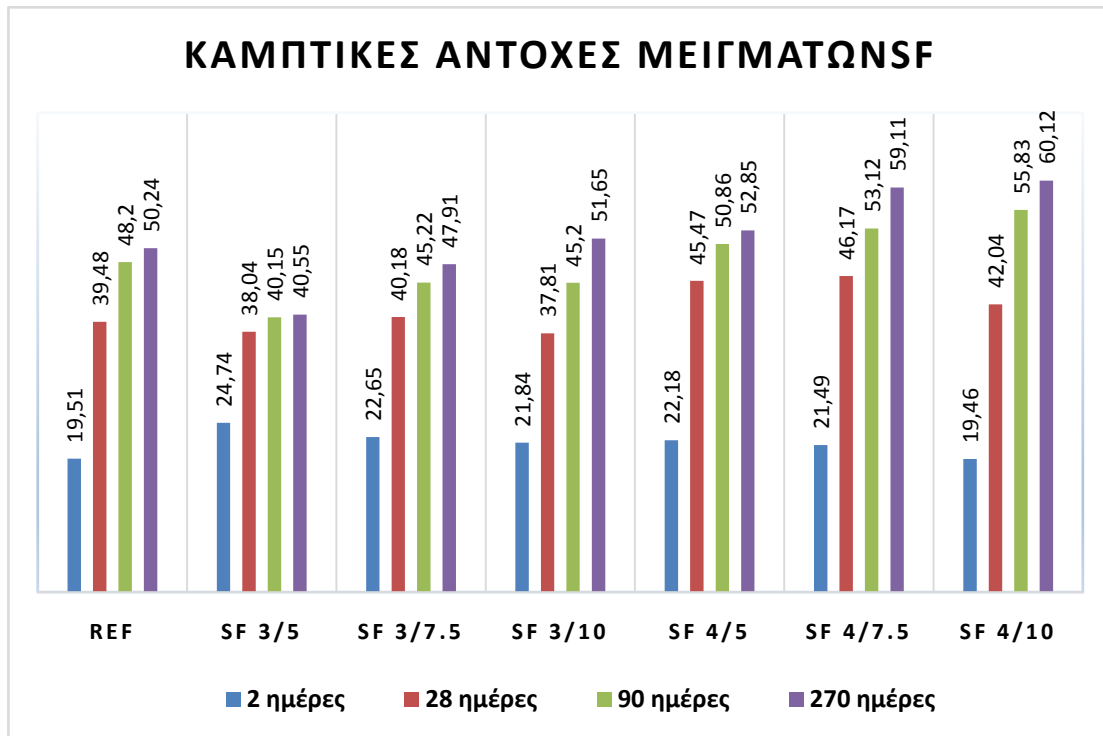
Η έρευνα ξεκίνησε στο Εργαστήριο Δομικών Υλικών του Τμήματος Πολιτικών Μηχανικών, Δημοκρίτειο Πανεπιστήμιο Θράκης, Ξάνθη. Η μελέτη της μικροδομής και της συμπεριφοράς των κονιαμάτων σε υψηλές θερμοκρασίες πραγματοποιήθηκαν στο Εργαστήριο Ανόργανης και Αναλυτικής Χημείας στη Σχολή Χημικών Μηχανικών ΕΜΠ. Παρακάτω περιγράφονται γενικά οι μετρήσεις που έλαβαν χώρα και τα αποτελέσματα που προκύπτουν από αυτές, ενώ στο ΠΑΡΑΡΤΗΜΑΑ φαίνονται τα μηχανήματα που χρησιμοποιήθηκαν για την εκπόνηση της εργασίας.

9.3. Μετρήσεις αντοχών 2, 28, 90 ημερών

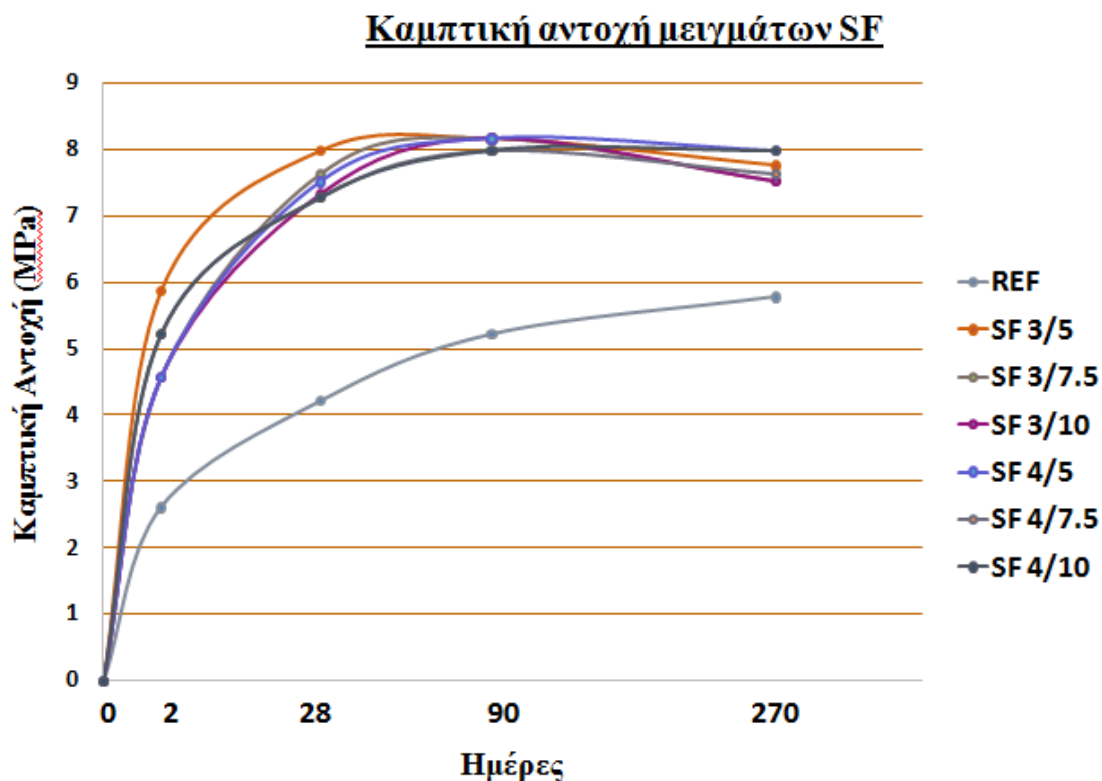
Σειρά SF: Συνθέσεις κονιαμάτων με αντικατάσταση της άμμου με λεπτόκοκκο υαλόθραυσμα

Σχετικά με τις καμπτικές αντοχές (Διάγραμμα 9-1) των δοκιμίων μπορεί να παρατηρηθεί στο Διάγραμμα 9-2 ότι σε όλα τα δοκίμια από τις πρώιμες ηλικίες και για όλα τα ποσοστά αντικατάστασης αυτές αυξάνονται σε ποσοστό μέχρι και 80% σε σχέση με το δοκίμιο αναφοράς (γαλάζια καμπύλη) και μάλιστα συγκρίνοντας το μίγμα με διαβρωμένο υαλόθραυσμα (τύπου 3) και το μίγμα με μη διαβρωμένο υαλόθραυσμα (τύπου 4) παρουσιάζουν παρόμοιες αντοχές. Συγκρίνοντας τις καμπτικές αντοχές για τις δύο ποιότητες υαλοθραύσματος προκύπτει το συμπέρασμα πως το μίγμα με διαβρωμένο υαλόθραυσμα (τύπου 3) και το μίγμα με

μη διαβρωμένο υαλόθραυσμα (τύπου 4) παρουσιάζουν σχεδόν παρόμοια μείωση της αύξησης της αντοχής τους με το χρόνο.

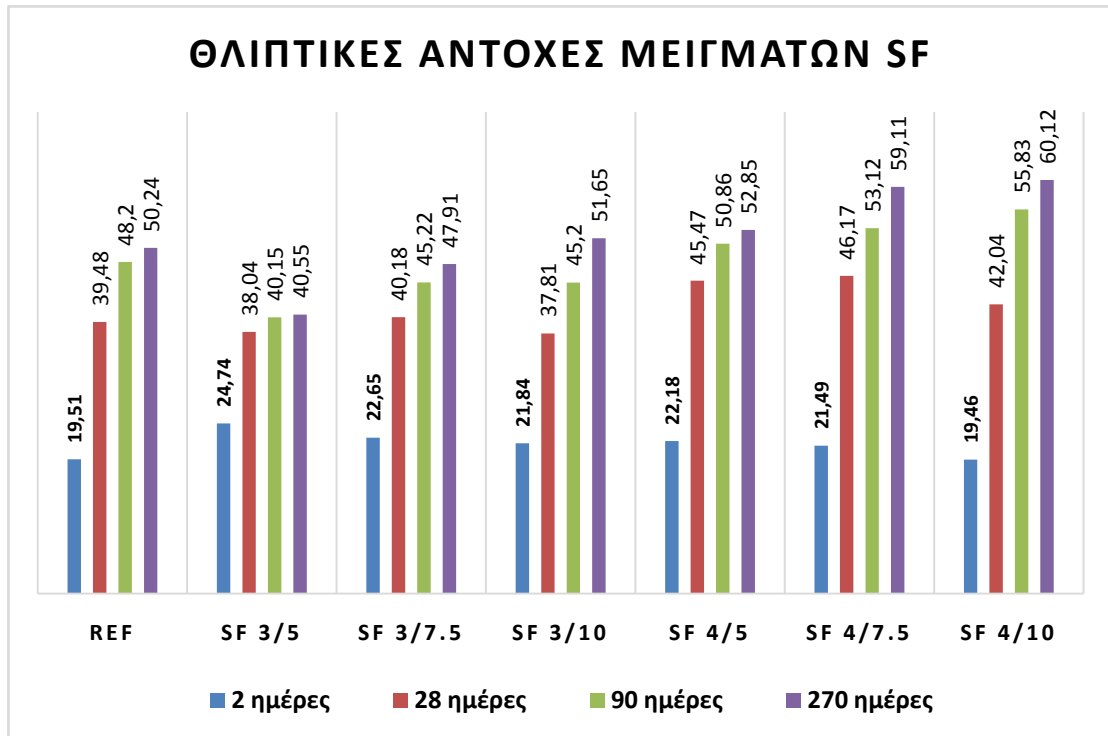


Διάγραμμα 9-1 Καμπτικές αντοχές δοκιμών SF.

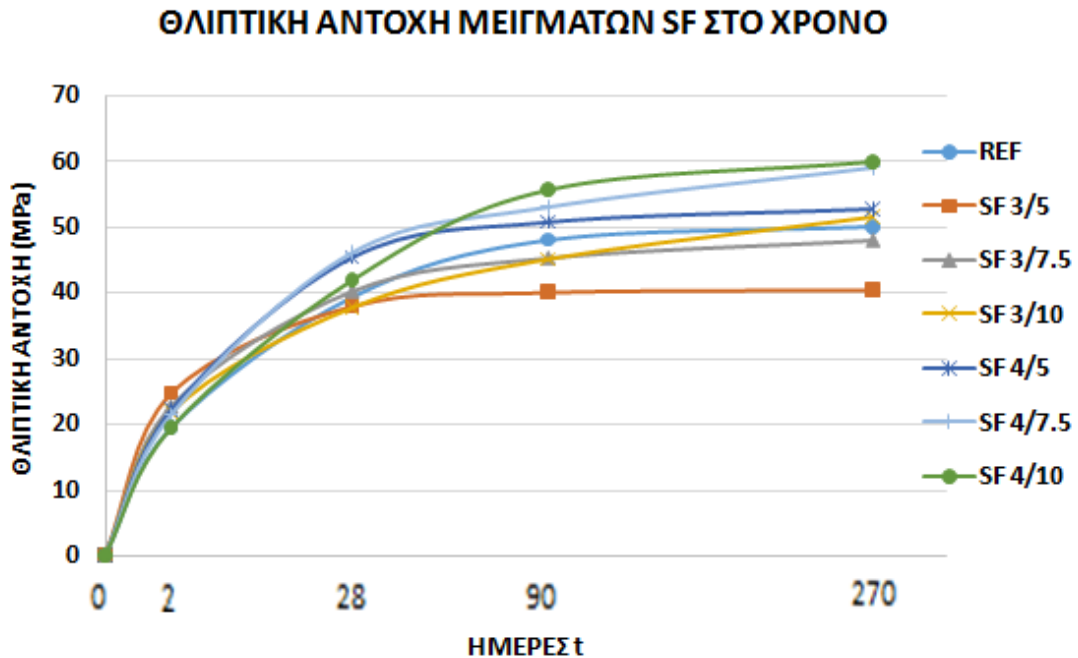


Διάγραμμα 9-2 Καμπτικές αντοχές δοκιμίων με αντικατάσταση άμμου SF

Οι θλιπτικές αντοχές των δοκιμίων (Διάγραμμα 9-3), ενώ μέχρι την ηλικία των 28 ημερών δεν δείχνουν να διαφέρουν σημαντικά από αυτές του δοκιμίου αναφοράς, από τις 90 ημέρες και μετά αυτές των δοκιμίων με μη διαβρωμένο υαλόθραυσμα αυξάνονται αυξανόμενου του ποσοστού αντικατάστασης, όπως φαίνεται στο Διάγραμμα 9-4. Αντίθετη συμπεριφορά παρουσιάζουν τα δείγματα με διαβρωμένο με NaOH υαλόθραυσμα, των οποίων οι αντοχές αυξάνονται βραδύτερα, εκτός από το δείγμα SF3/10 του οποίου η αντοχή στην ηλικία των 270 ημερών είναι παραπλήσια του δοκιμίου αναφοράς. Επίσης, συγκρίνοντας τις θλιπτικές αντοχές για τις δύο ποιότητες υαλοθραύσματος συμπεραίνουμε ότι τα δοκίμια με διαβρωμένο υαλόθραυσμα (τύπου 3) παρουσιάζουν μία αύξηση των πρώιμων αντοχών κατά 18% σε σχέση με το δοκίμιο αναφοράς, ίδιες περίπου αντοχές στις 28 ημέρες και σε μεγαλύτερες ηλικίες σημειώνεται μία επιβράδυνση της αύξησης αντοχών. Τα δοκίμια με μη διαβρωμένο υαλόθραυσμα (τύπου 4) παρουσιάζουν κατά μέσο όρο αύξηση της αντοχής τους σε όλες τις ηλικίες σε σχέση με το δοκίμιο αναφοράς. Τέλος, συγκρίνοντας τα δοκίμια με τους δύο διαφορετικούς τύπους υαλοθραύσματος παρατηρούμε ότι τα δοκίμια με διαβρωμένο υαλόθραυσμα (τύπου 3) έχουν καλύτερη συμπεριφορά σε πρώιμες ηλικίες ενώ τα δοκίμια με μη διαβρωμένο υαλόθραυσμα (τύπου 4) αποκτούν καλύτερες αντοχές σε μεγαλύτερες ηλικίες.



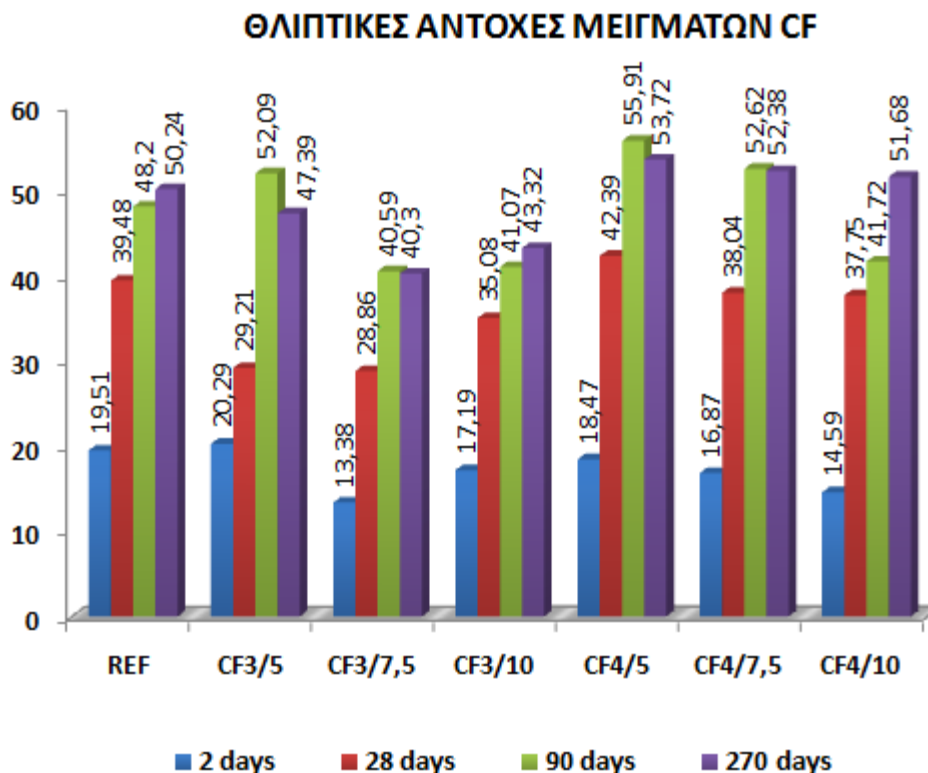
Διάγραμμα 9-3 Θλιπτικές αντοχές δοκιμών SF.



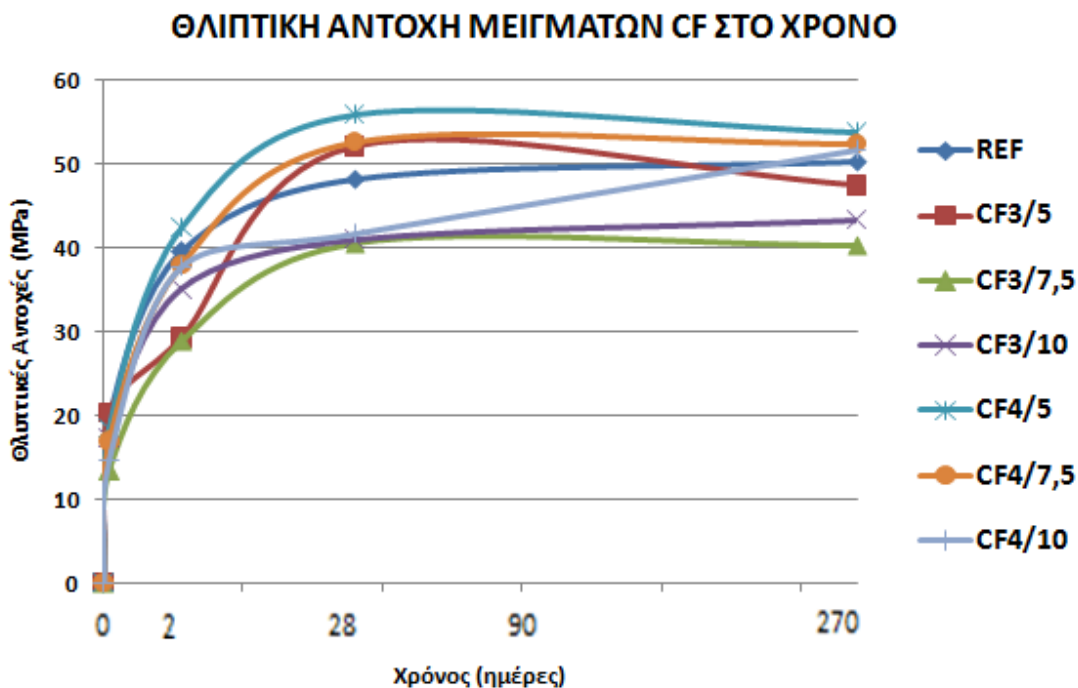
Διάγραμμα 9-4 Θλιπτικές αντοχές δοκιμών με αντικατάσταση άμμου SF.

Σειρά CF: Συνθέσεις κονιαμάτων με αντικατάσταση του τσιμέντου με λεπτόκοκκο υαλόθραυσμα.

Όσον αφορά τις θλιπτικές αντοχές, από το Διάγραμμα 9-5 & Διάγραμμα 9-6 παρατηρείται ανάπτυξη πρώιμων αντοχών παρόμοιων με του δοκιμίου αναφοράς στα δοκίμια με μικρές αντικαταστάσεις του τσιμέντου και για τις δύο ποιότητες υαλοθραύσματος. Σε όλα τα δοκίμια εμφανίζεται αύξηση των αντοχών στις 28 ημέρες η οποία μειώνεται στις 90 ημέρες και παρουσιάζει αύξηση πάλι στις 270 ημέρες. Αυτό οφείλεται μάλλον στην ποζολανική δράση του λεπτόκοκκου υαλοθραύσματος κατά την ενυδάτωση του σκυροδέματος. Η αύξηση αυτή είναι μικρότερη για τα δοκίμια που περιέχουν διαβρωμένο υαλόθραυσμα (τύπου 3), ενώ σε αυτά με το μη διαβρωμένο υαλόθραυσμα (τύπου 4) η θλιπτική αντοχή αυξάνεται μέχρι και 7 % σε σχέση με το δοκίμιο αναφοράς. Τελικά, τα δοκίμια με ποσοστό αντικατάστασης 5% του τσιμέντου με μη διαβρωμένο υαλόθραυσμα (CF4/5) παρουσιάζουν βελτίωση των θλιπτικών αντοχών.



Διάγραμμα 9-5 Θλιπτικές αντοχές δοκιμίων CF.



Διάγραμμα 9-6 Θλιπτικές αντοχές δοκιμίων με αντικατάσταση τσιμέντου CF.

Σειρά SS: Συνθέσεις κονιαμάτων με αντικατάσταση της άμμου με χονδρόκοκκο υαλόθραυσμα.

Η ιδιαίτερα χαμηλή θλιπτική αντοχή τους, σε σύγκριση με το κονίαμα αναφοράς, στην ηλικία των 2 και 28 ημερών, οδήγησε στην απόφαση της μη περαιτέρω έρευνας των συγκεκριμένων μειγμάτων. Ως εκ τούτου, δεν πραγματοποιήθηκαν πειράματα μηχανικών αντοχών ή ανθεκτικότητας. Παρόλα αυτά εξετάστηκε η μικροδομή με Περίθλαση Ακτίνων Χ (XRD) μερικών από των δοκιμίων ώστε να ερμηνευτεί αυτή η συμπεριφορά.

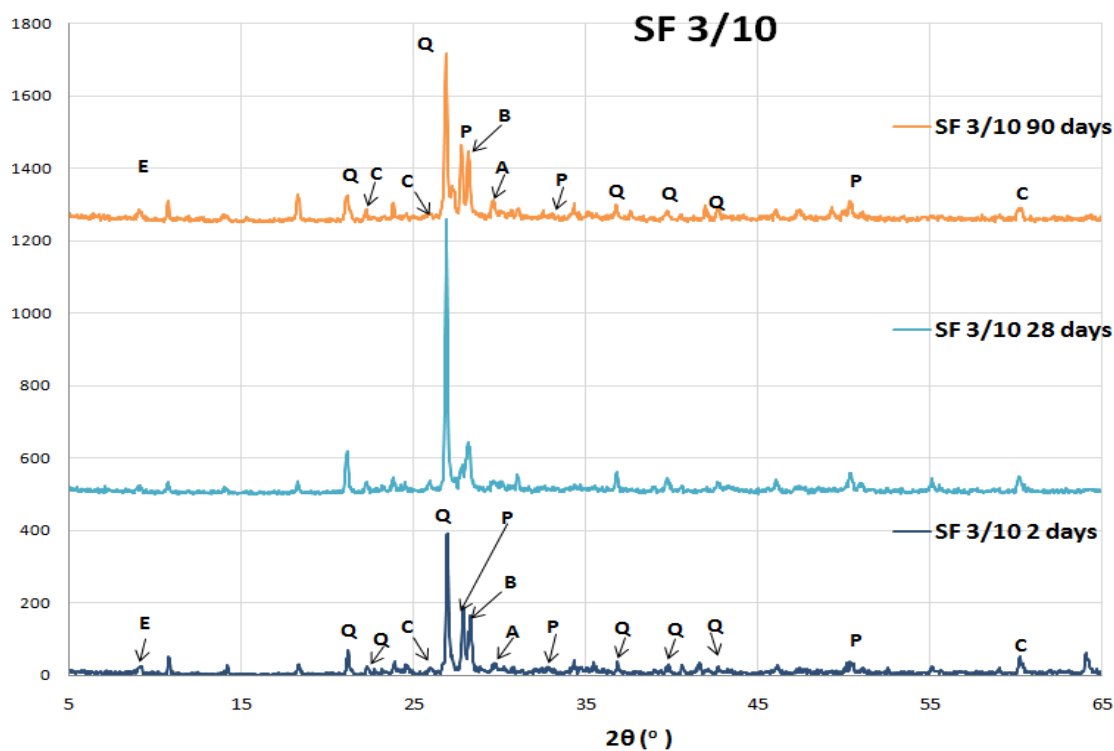
9.4. Περίθλαση με ακτίνες X (XRD)

Μετρήσεις με ακτίνες Χ έγιναν για όλες τις ομάδες συνθέσεων. Τα διαγράμματα γενικά δε μας παρέχουν αρκετές πληροφορίες λόγω της άμορφης δομής των προϊόντων τσιμέντου αλλά και λόγω της παρουσίας των αδρανών. Έντονη είναι η παρουσία χαλάζια λόγω της χημικής σύστασης της άμμου που χρησιμοποιήθηκε. Οι εντάσεις των κορυφών μειώνονται καθώς αυξάνεται η ηλικία των δοκιμίων και προχωράει η διαδικασία της ενυδάτωσης.

Σειρά SF: Συνθέσεις κονιαμάτων με αντικατάσταση της άμμου με λεπτόκοκκο υαλόθραυσμα

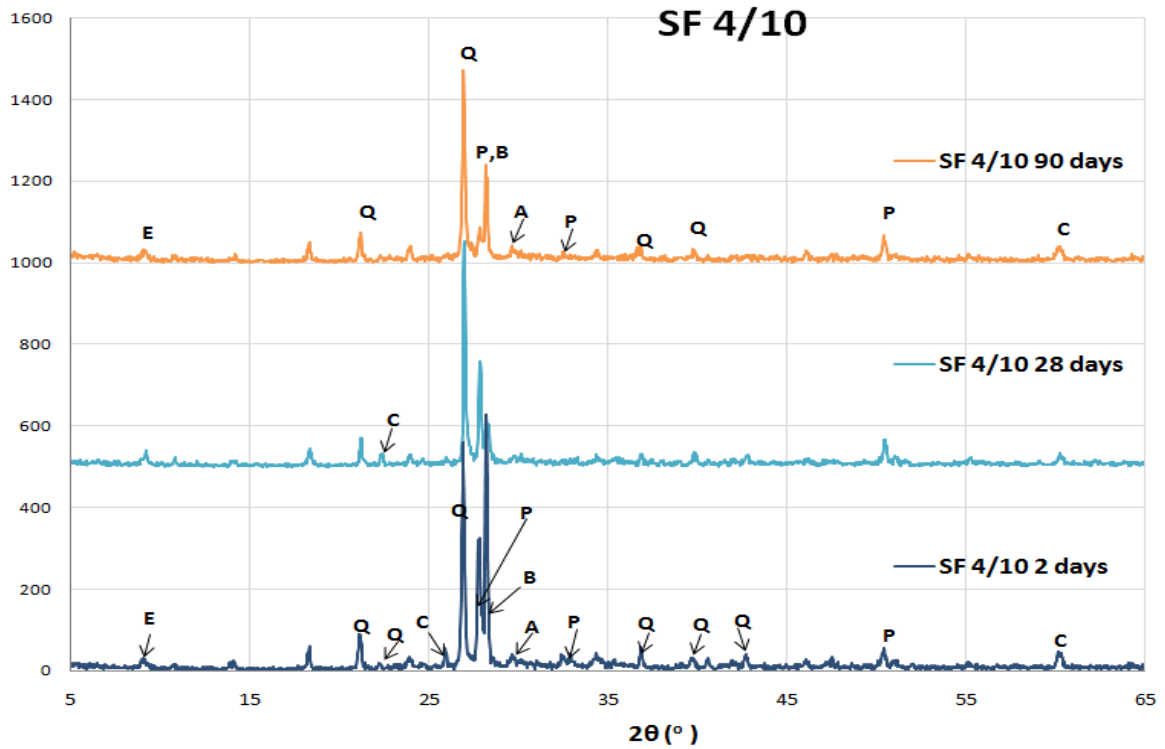
Τα διαγράμματα XRD για τα δοκίμια με αντικατάσταση άμμου με λεπτόκοκκο υαλόθραυσμα φαίνονται παρακάτω. Πιο συγκεκριμένα με βάση τα Διάγραμματα 9-

7, 9-8, 9-9, 9-10,) σημαντική παρουσία πορτλαντίτη αλλά και επτριγκίτη διαπιστώθηκε σε όλα τα δείγματα κατά τη διάρκεια της ενυδάτωσης. Η παρουσία του καλσίτη (CaCO_3) σε όλα τα δείγματα που εξετάστηκαν θα πρέπει να αποδοθεί στην ενανθράκωση των δειγμάτων κατά τη διάρκεια παραμονής στον ατμοσφαιρικό αέρα μέχρι τη στιγμή της ανάλυσής τους. Η μείωση που παρατηρείται στην ένταση των κορυφών του βελίτη και του αλίτη κατά την αύξηση των ημερών οφείλεται στην ενυδάτωση προς την παραγωγή ένυδρων ασβεστοπυριτικών ενώσεων ($\text{xCaO SiO}_2 \cdot \text{zH}_2\text{O}$ ή CSH). Επίσης, έντονη είναι η παρουσία του χαλαζία (κρυσταλλική μορφή SiO_2) λόγω της φύσης της άμμου στα κονιάματα. Στο διάγραμμα 9-7 και 9-8 (δοκίμια με αντικατάσταση άμμου 10% από διαβρωμένο και μη υαλόθραυσμα αντίστοιχα) παρατηρούμε σημαντική μείωση των κορυφών χαλαζία σε πιο μεγάλες ηλικίες.

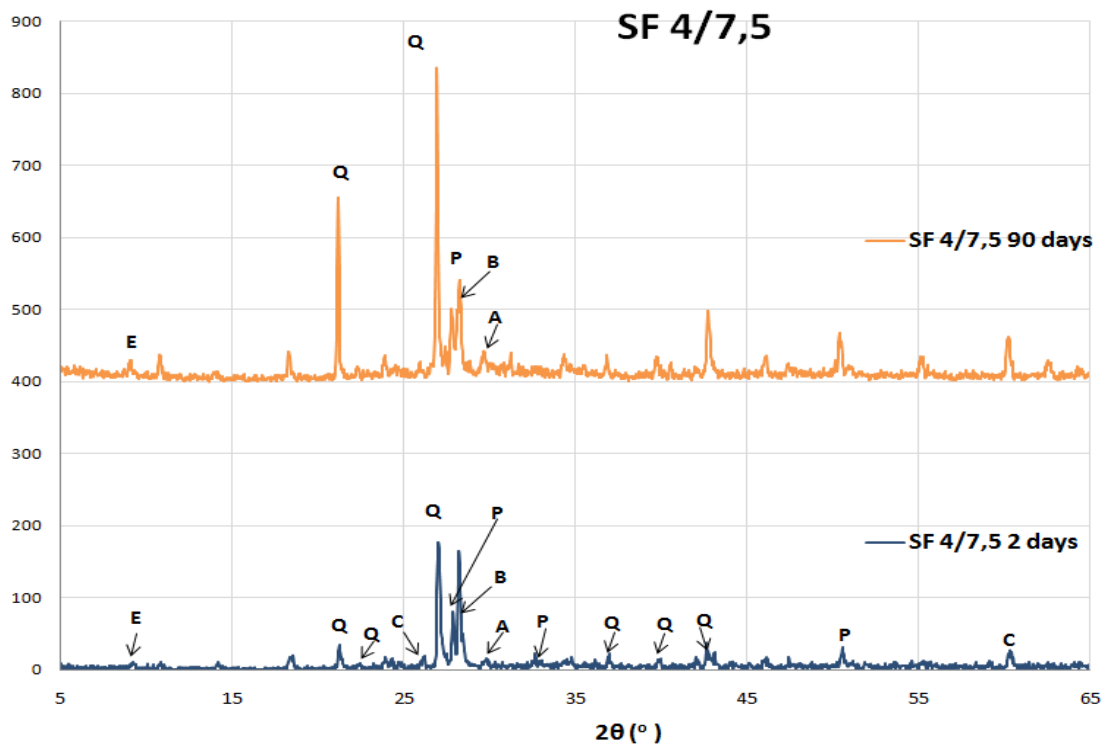


Διάγραμμα 9-7 XRD μείγματος που περιέχει διαβρωμένο υαλοθραυσμα με 10% αντικατάσταση άμμου σε ηλικία 2, 28 και 90 ημερών. P: Πορτλαντίτης Q;Quartz, A: Αλίτης, E: Επτριγκίτης, C: CaCO_3 , B:Βελίτης.

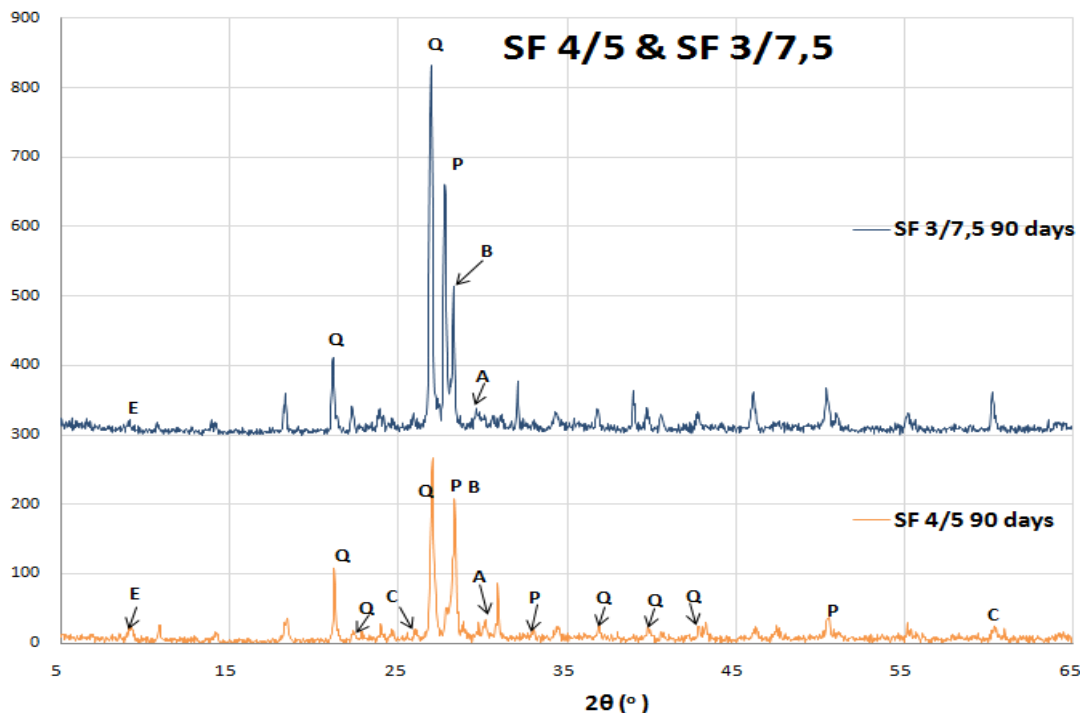
Μελέτη των μηχανικών ιδιοτήτων σκυροδέματος με διαφορετικής ποιότητας υαλόθραυσμα



Διάγραμμα 9-8 XRD μείγματος που περιέχει μη διαβρωμένο υαλόθραυσμα με 10% αντικατάσταση άμμου σε ηλικία 2, 28 και 90 ημερών. P: Πορτλαντίτης Q;Quartz, A: Αλίτης, E: Εττριγκίτης, C: CaCO_3 , B:Βελίτης.



Διάγραμμα 9-9 XRD μείγματος που περιέχει μη διαβρωμένο υαλόθραυσμα με 7,5% αντικατάσταση άμμου σε ηλικία 2 και 90 ημερών. P: Πορτλαντίτης Q;Quartz, A: Αλίτης, E: Εττριγκίτης, C: CaCO_3 , B:Βελίτης.



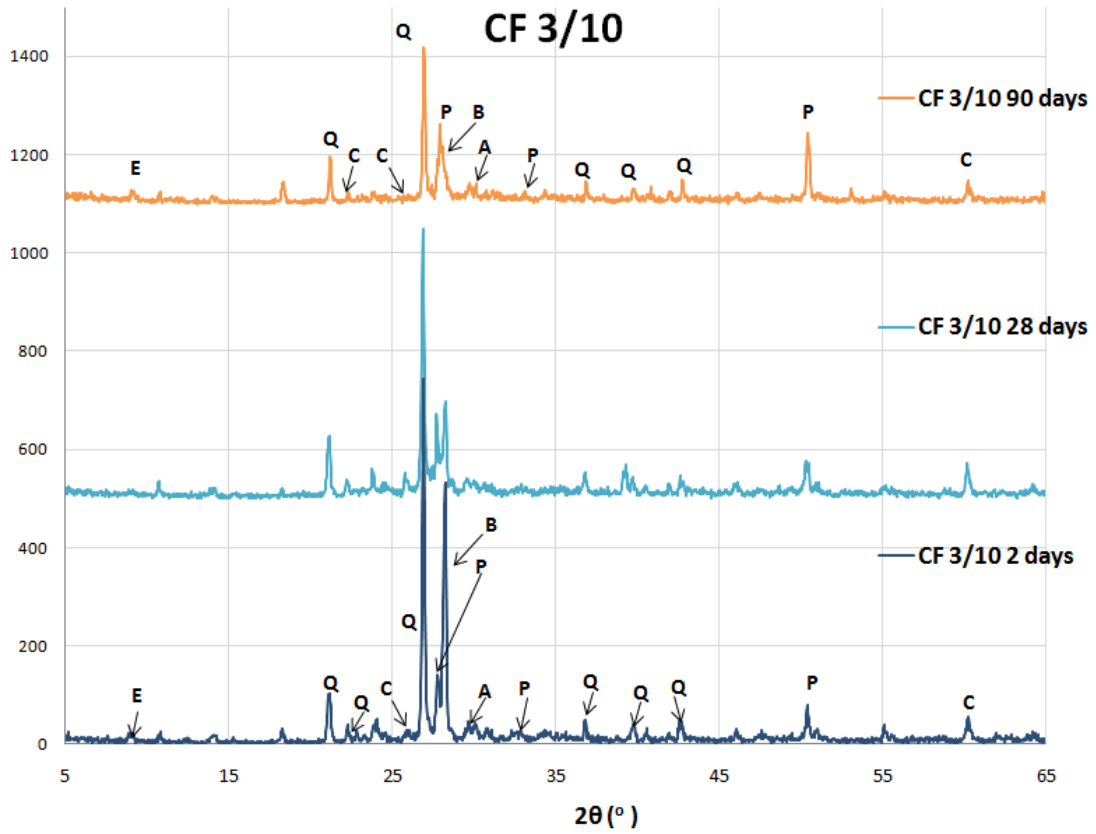
Διάγραμμα 9-10 XRD μείγματος που περιέχει διαβρωμένο υαλόθραυσμα με 7,5% αντικατάσταση άμμου σε ηλικία 90 ημερών XRD μείγματος που περιέχει μη διαβρωμένο υαλόθραυσμα με 5% αντικατάσταση άμμου σε ηλικία 90 ημερών. P: Πορτλαντίτης Q;Quartz, A: Αλίτης, E: Επτριγκίτης, C: CaCO₃, B:Βελίτη

Σειρά CF: Συνθέσεις κονιαμάτων με αντικατάσταση του τσιμέντου με λεπτόκοκκο υαλόθραυσμα.

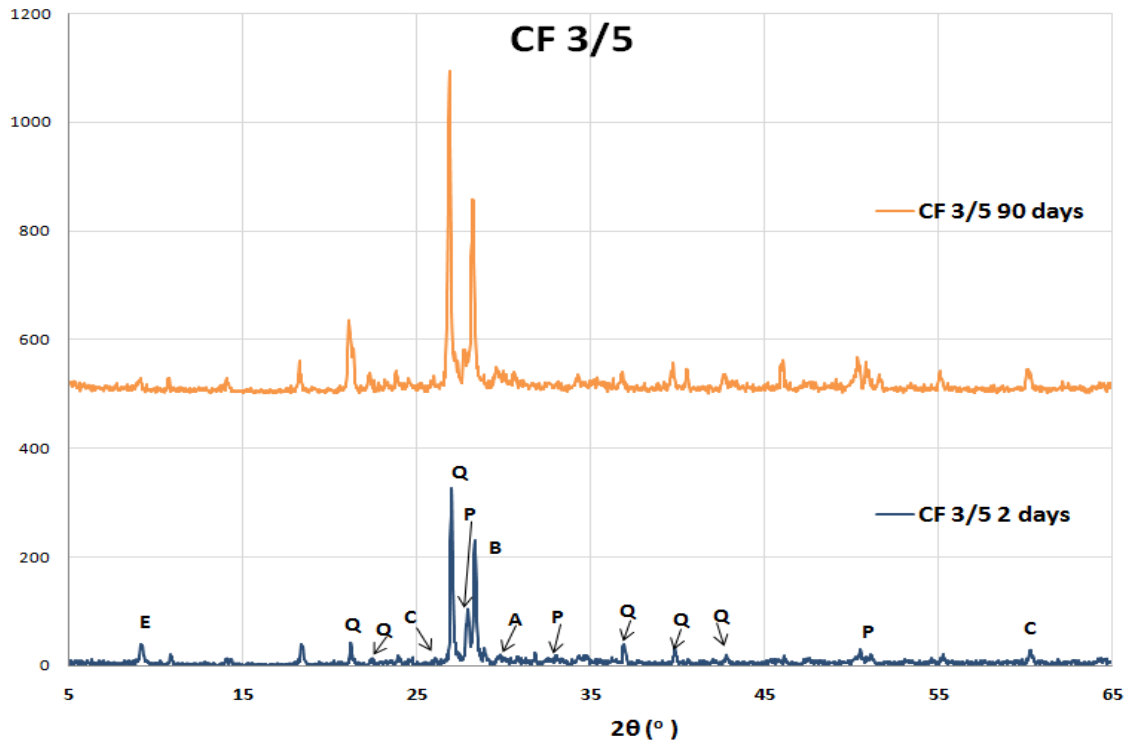
Τα διαγράμματα XRD για τα δοκίμια με αντικατάσταση τσιμέντου με λεπτόκοκκο υαλόθραυσμα φαίνονται παρακάτω.

Στα δείγματα που αντιστοιχούν σε ηλικίες 2 ημερών διακρίνονται οι χαρακτηριστικές κορυφές της υδρασβέστου Ca(OH)₂ και του ανθρακικού ασβεστίου, CaCO₃ που σχηματίζεται από την επαφή της ασβέστου με το ατμοσφαιρικό CO₂. Επίσης διακρίνονται οι κορυφές του β-C₂S, το οποίο και ενυδατώνεται με τον πιο αργό ρυθμό. Οι εντάσεις των κορυφών μειώνονται καθώς αυξάνεται η ηλικία των δοκιμίων και προχωράει η διαδικασία της ενυδάτωσης.

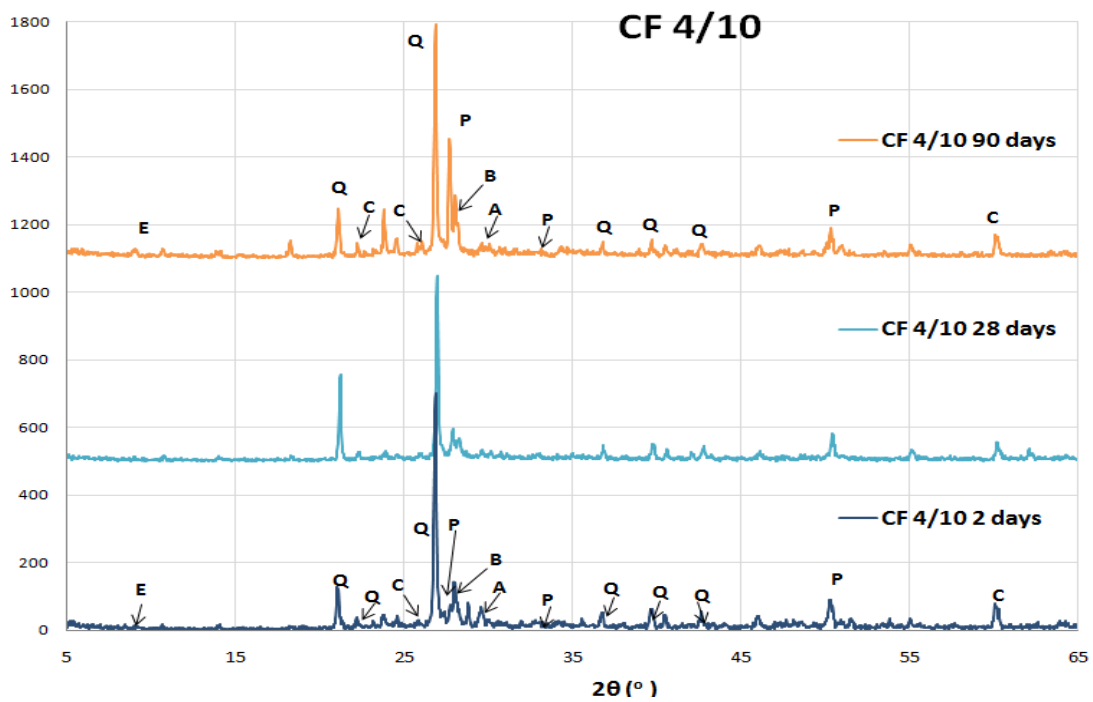
Μεταξύ 28 και 35 μοιρών, ανιχνεύτηκαν ένυδρες ασβεστοπυριτικές (xCaO SiO₂ zH₂O ή CSH) και ένυδρες αργιλοπυριτικές (x'CaO γ'Al₂O₃ SiO₂ z'H₂O) ενώσεις. Αυτές οι φάσεις αποτελούν τα κύρια προϊόντα ενυδάτωσης του κλίνκερ μέχρι και τις 90 ημέρες. Τα ακτινοδιαγράμματα XRD των κονιαμάτων σε ηλικίες 2, 28 και 90 ημερών φαίνονται παρακάτω στα Διαγράμματα 9-11 με 9-14.



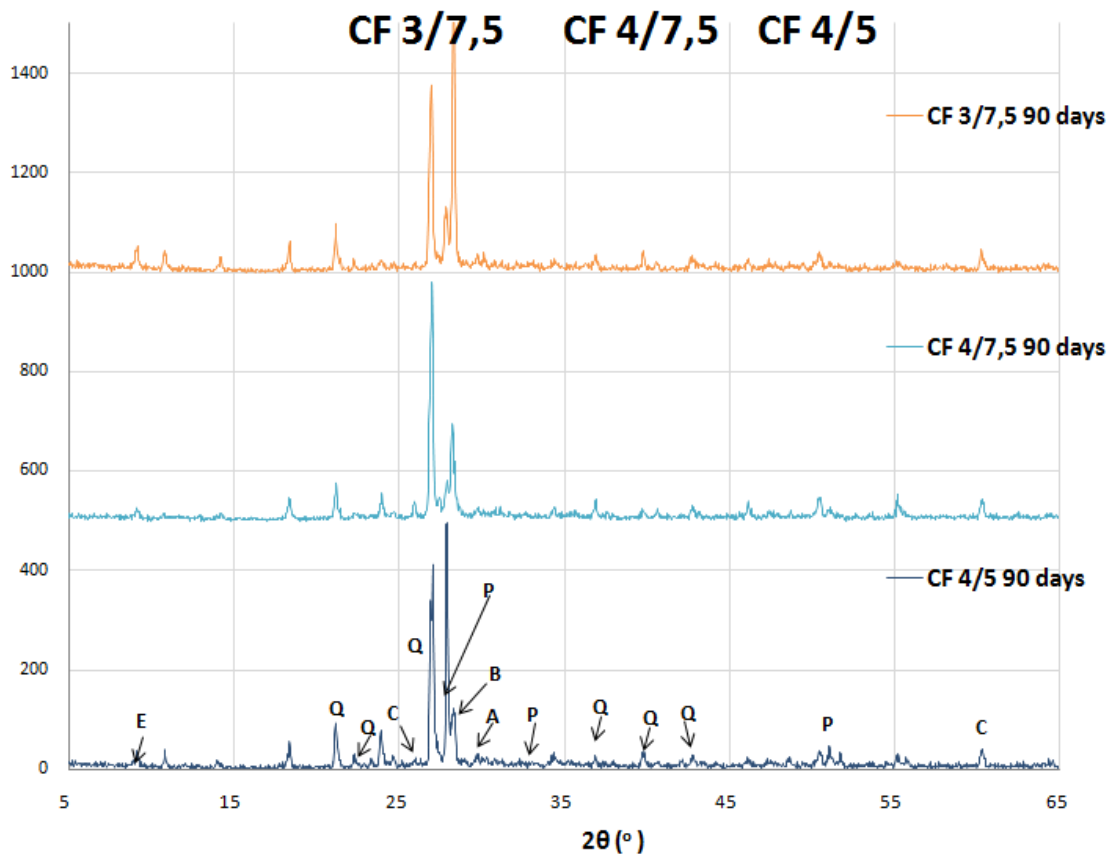
Διάγραμμα 9-11 XRD μείγματος που περιέχει διαβρωμένο υαλόθραυσμα με 10% αντικατάσταση άμμου σε ηλικία 2, 28 και 90 ημερών. P: Πορτλαντίτης Q;Quartz, A: Αλίτης, E: Εττριγκίτης, C: CaCO₃, B:Βελίτης



Διάγραμμα 9-12 XRD μείγματος που περιέχει διαβρωμένο υαλόθραυσμα με 5% αντικατάσταση άμμου σε ηλικία 2 και 90 ημερών. P: Πορτλαντίτης Q; Quartz, A: Αλίτης, E: Εττριγκίτης, C: CaCO₃, B: Βελίτης.



Διάγραμμα 9-13 XRD μείγματος που περιέχει μη διαβρωμένο υαλόθραυσμα με 10% αντικατάσταση άμμου σε ηλικία 2, 28 και 90 ημερών.



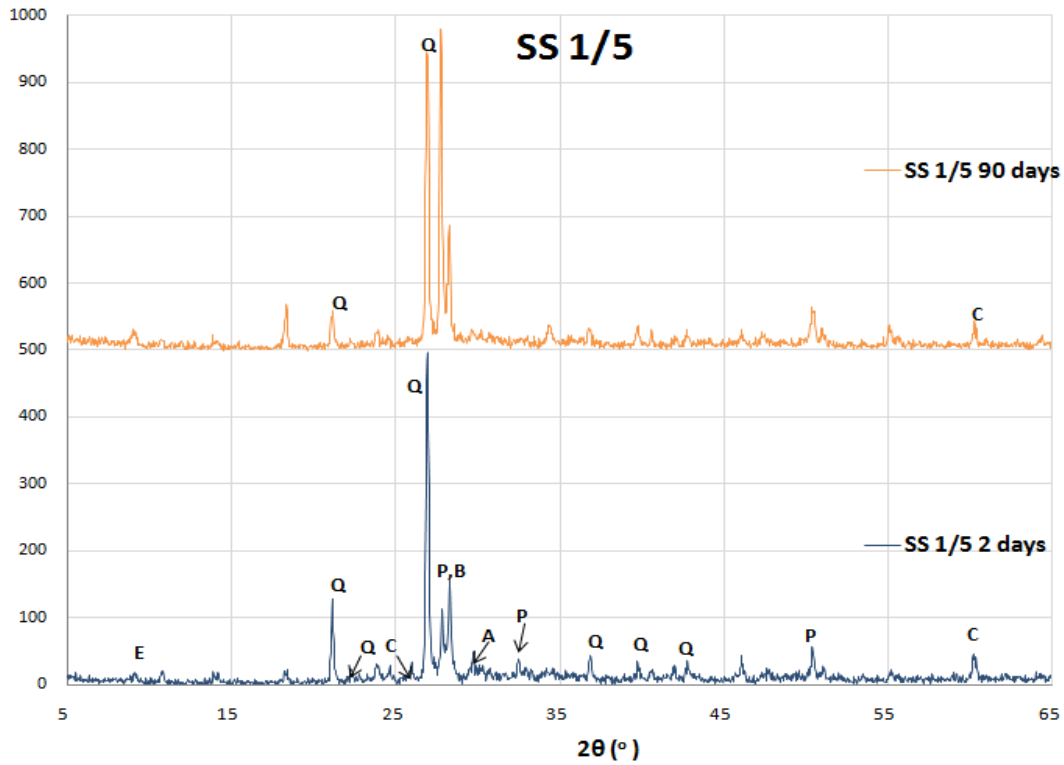
Διάγραμμα 9-14 XRD μείγματος με μη διαβρωμένο υαλόθραυσμα με 7,5% και 5% αντικατάσταση τσιμέντου σε ηλικία 90 ημερών και μείγματος με διαβρωμένο υαλόθραυσμα με 7,5% αντικατάσταση τσιμέντου σε ηλικία 90 ημερών . P: Πορτλαντίτης Q;Quartz, A: Αλίτης, E: Εττριγκίτης, C: CaCO₃, B:Βελίτης.

Σειρά SS: Συνθέσεις κονιαμάτων με αντικατάσταση της άμμου με χονδρόκοκκο υαλόθραυσμα.

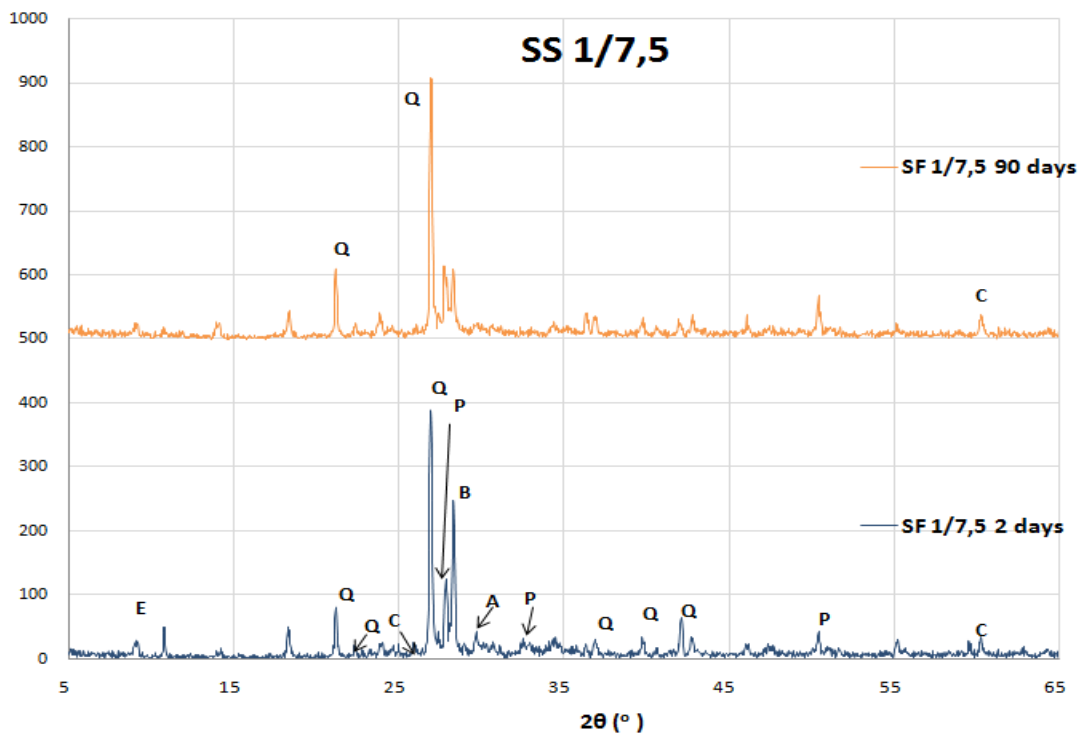
Τα διαγράμματα XRD για τα δοκίμια με αντικατάσταση άμμου με χονδρόκοκκο υαλόθραυσμα φαίνονται παρακάτω.

Τα διαγράμματα περίθλασης ακτίνων-Χ (Διαγράμματα 9-15 – 9-20 με υαλόθραυσμα ανακύκλωσης) δεν μας παρέχουν αρκετές πληροφορίες για την ανάπτυξη των ενυδατωμένων φάσεων διότι οι κορυφές αυτές είναι δύσκολο να διακριθούν λόγω της άμορφης φύσης τους αλλά και λόγω της παρουσίας των αδρανών. Παρόλα αυτά, παρατηρείται παρόμοια συμπεριφορά σε όλα τα δείγματα με κύριες κορυφές αυτές των πυριτικών αδρανών (SiO₂), επίσης μπορεί ανεπαίσθητα να διακριθεί η παρουσία εττριγκίτη, πορτλαντίτη και ασβεστοπυριτικών ενώσεων ((xCaO SiO₂ zH₂O ή CSH)).

Μελέτη των μηχανικών ιδιοτήτων σκυροδέματος με διαφορετικής ποιότητας
υαλόθραυσμα

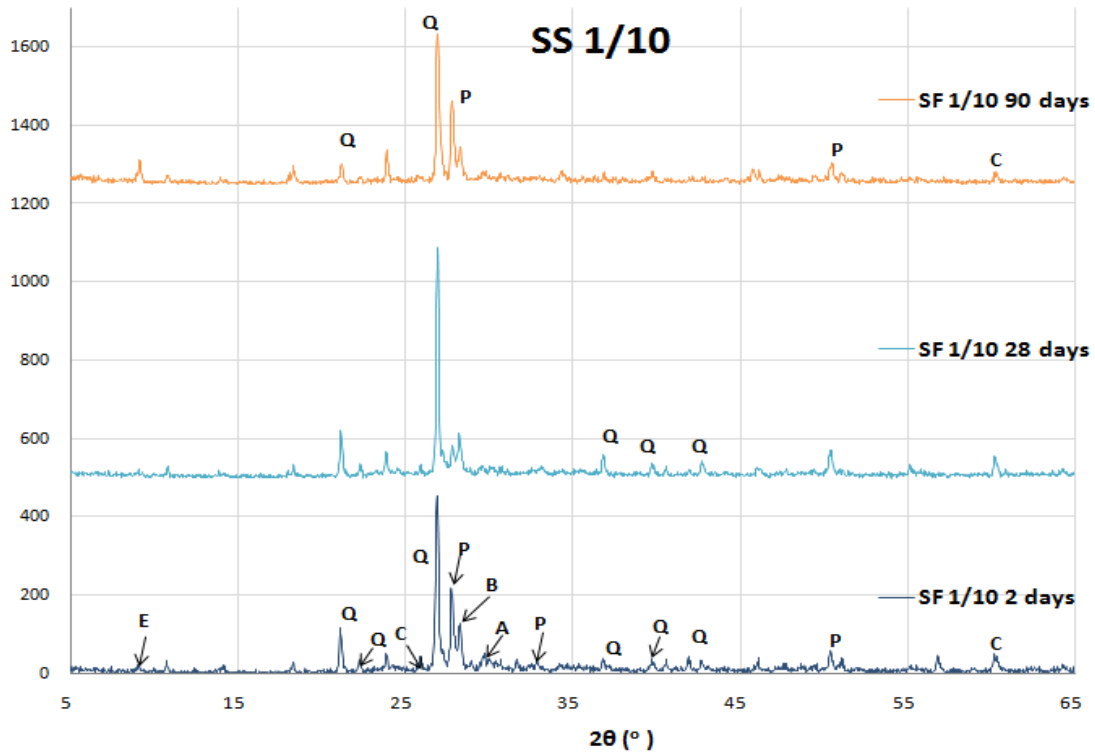


Διάγραμμα 9-15 XRD μείγματος που περιέχει διαβρωμένο χονδρόκοκκο υαλόθραυσμα με 5% αντικατάσταση άμμου σε ηλικία 2 και 90ημερών. P: Πορτλαντίτης Q;Quartz, A: Αλίτης, E: Επτριγκίτης, C: CaCO_3 , B:Βελίτης.

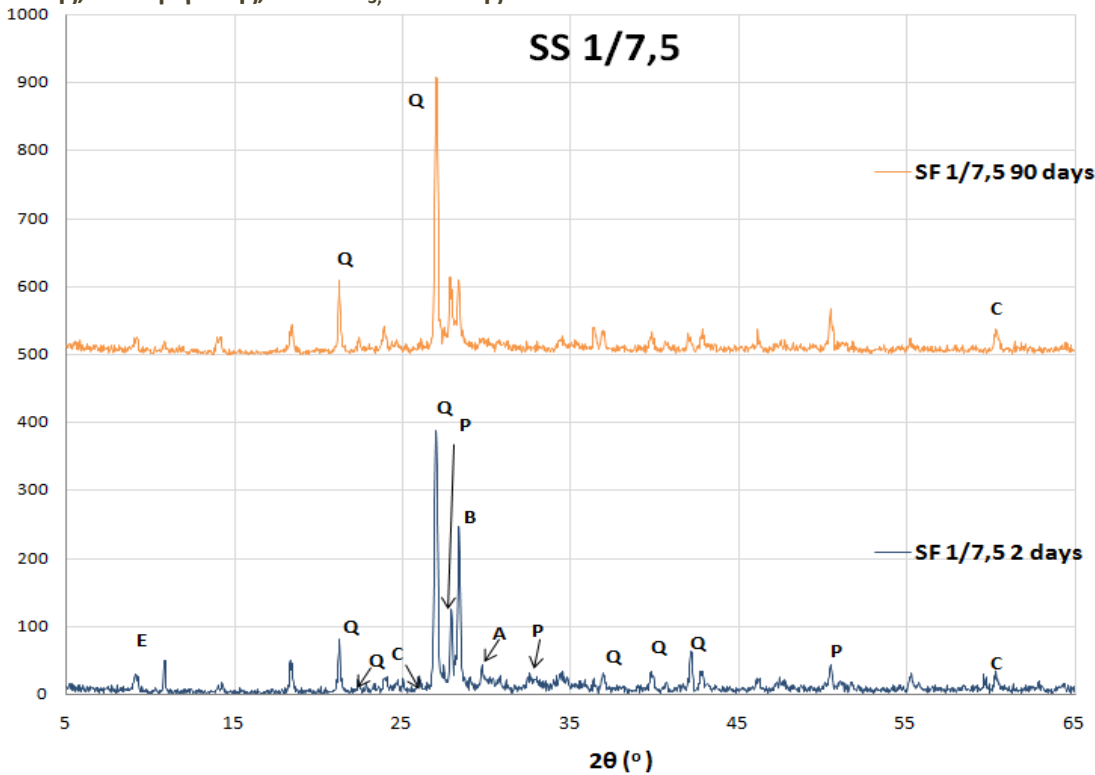


Διάγραμμα 9-16 XRD μείγματος που περιέχει διαβρωμένο χονδρόκοκκο υαλόθραυσμα με 7,5% αντικατάσταση άμμου σε ηλικία 2 και 90 ημερών. P: Πορτλαντίτης Q;Quartz, A: Αλίτης, E: Επτριγκίτης, C: CaCO_3 , B:Βελίτης.

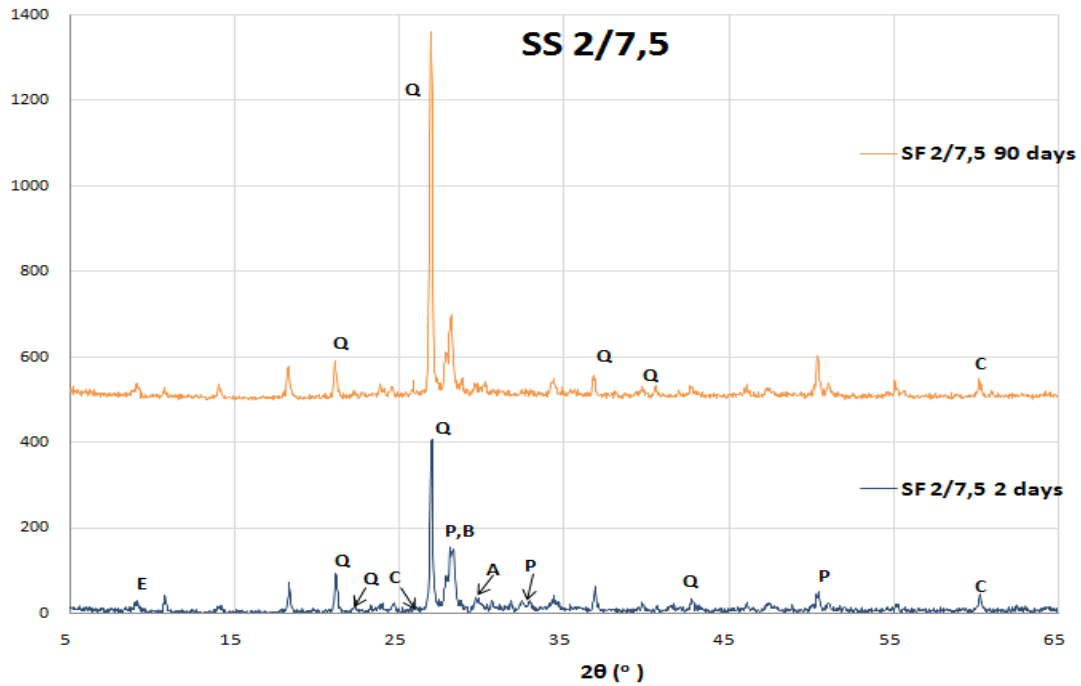
Μελέτη των μηχανικών ιδιοτήτων σκυροδέματος με διαφορετικής ποιότητας
υαλόθραυσμα



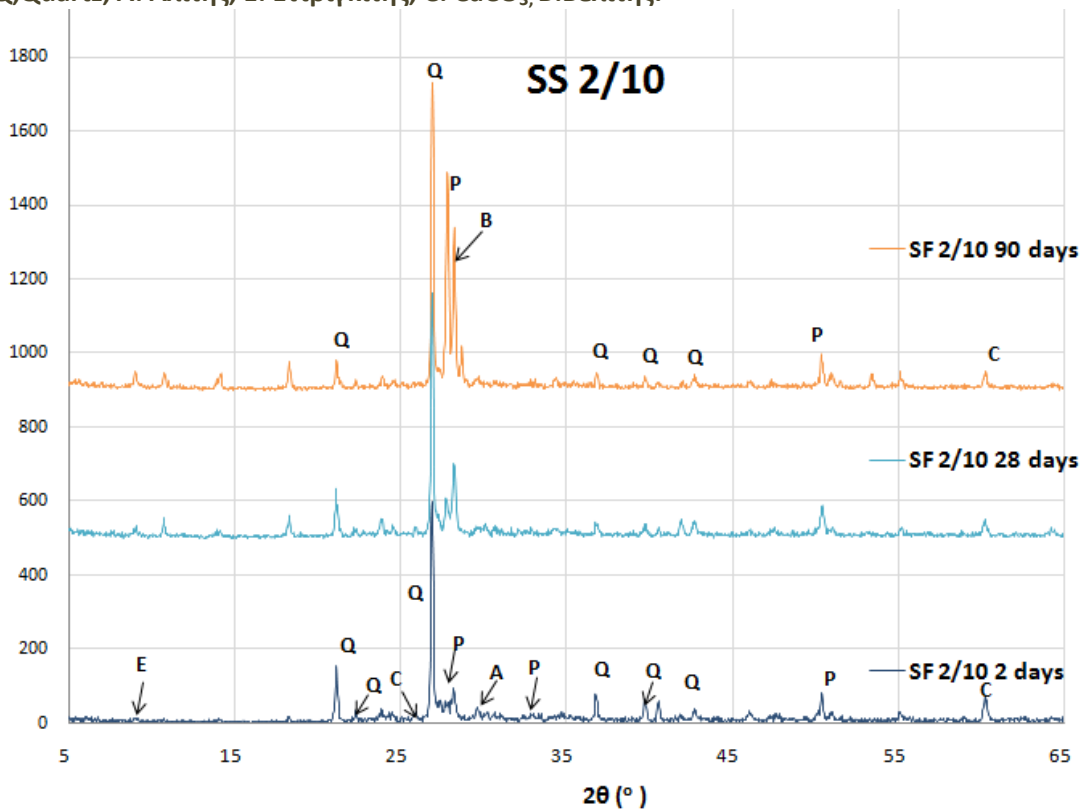
Διάγραμμα 9-17 XRD μείγματος που περιέχει διαβρωμένο χονδρόκοκκο υαλόθραυσμα με 10% αντικατάσταση άμμου σε ηλικία 2, 28 και 90 ημερών. P: Πορτλαντίτης Q;Quartz, A: Αλίτης, E: Επτριγκίτης, C: CaCO_3 , B:Βελίτης.



Διάγραμμα 9-18 XRD μείγματος που περιέχει μη διαβρωμένο χονδρόκοκκο υαλόθραυσμα με 5% αντικατάσταση άμμου σε ηλικία 2 και 90 μερών. P: Πορτλαντίτης Q;Quartz, A: Αλίτης, E: Επτριγκίτης, C: CaCO_3 , B:Βελίτης.

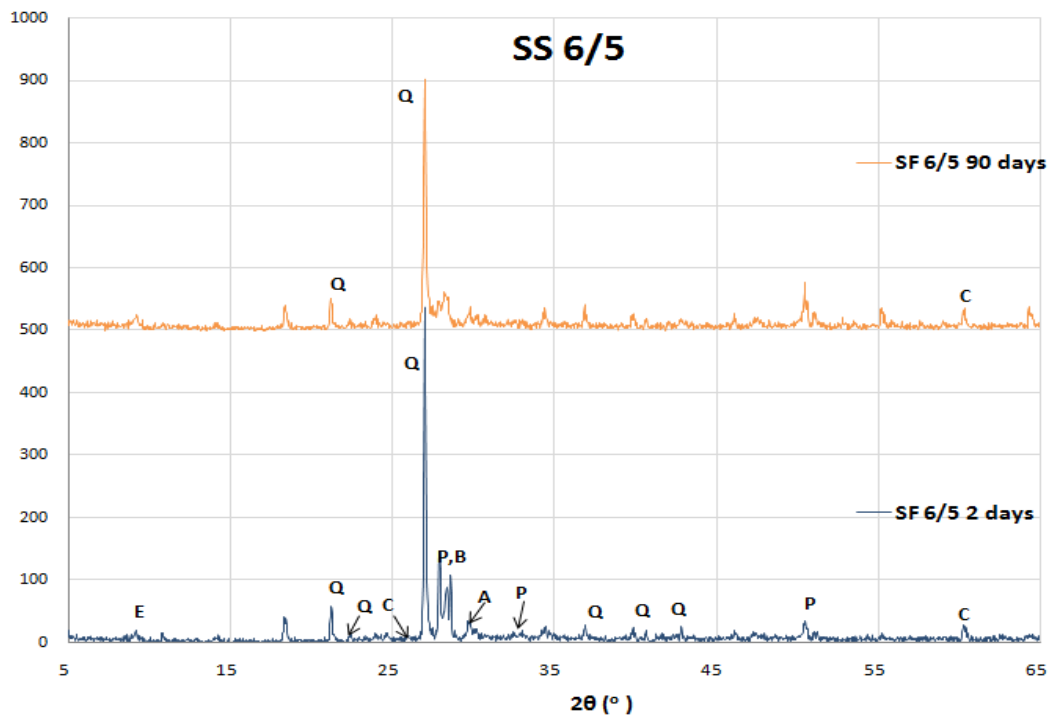


Διάγραμμα 9-19 XRD μείγματος που περιέχει μη διαβρωμένο χονδρόκοκκο υαλόθραυσμα με 7,5% αντικατάσταση άμμου σε ηλικία 2 και 90 ημερών. P: Πορτλαντίτης Q;Quartz, A: Αλίτης, E: Εττριγκίτης, C: CaCO₃, B:Βελίτης.

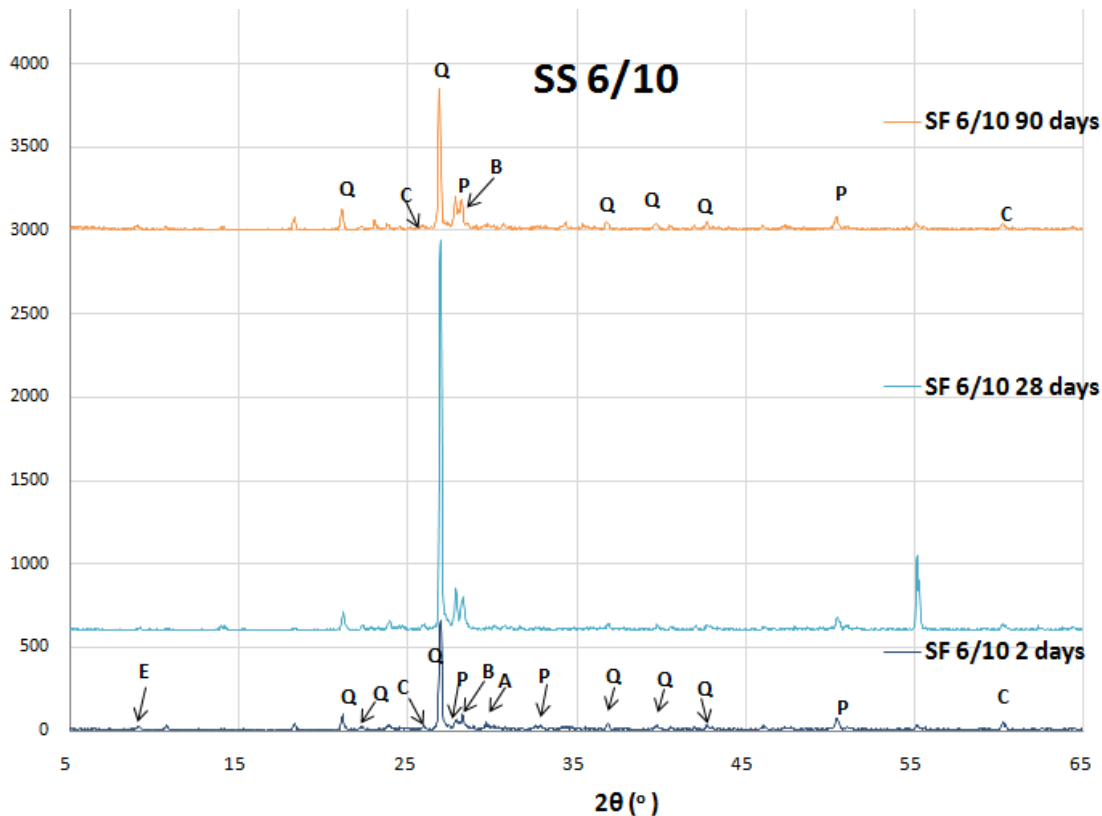


Διάγραμμα 9-20 XRD μείγματος που περιέχει μη διαβρωμένο χονδρόκοκκο υαλόθραυσμα με 10% αντικατάσταση άμμου σε ηλικία 2, 28 και 90 ημερών. P: Πορτλαντίτης Q;Quartz, A: Αλίτης, E: Εττριγκίτης, C: CaCO₃, B:Βελίτης.

Τα διαγράμματα 9-21 & 9-22 αφορούν τα δοκίμια με αντικατάσταση υαλοθραυσματος παραγωγής. Η εξέταση με περίθλαση ακτίνων –X έδειξε ότι τα προκύπτοντα υλικά είναι κρυσταλλικά με κορυφές που μπορεί να αποδοθούν σε δομές εντριγκίτη $[Ca_6Al_2(SO_4)_3(OH)_{12} \cdot 26H_2O]$, πορτλαντίτη $[Ca(OH)_2]$, χαλαζία (SiO_2) ο οποίος δεν έχει αντιδράσει και από κορυφές ένυδρων ασβεστοπυριτικών ενώσεων $[(CaO)_x \cdot SiO_2 \cdot (H_2O)_y]$.



Διάγραμμα 9-21 XRD μείγματος που περιέχει διαβρωμένο υαλόθραυσμα παραγωγής με 5% αντικατάσταση άμμου σε ηλικία 2 και 90 ημερών. P: Πορτλαντίτης Q;Quartz, A: Αλίτης, E: Εττριγκίτης, C: $CaCO_3$, B:Βελίτης.



Διάγραμμα 9-22 XRD μείγματος που περιέχει διαβρωμένο υαλόθραυσμα παραγωγής με 10% αντικατάσταση άμμου σε ηλικία 2, 28 και 90 ημερών. P: Πορτλαντίτης Q; Quartz, A: Αλίτης, E: Εττριγκίτης, C: CaCO₃, B: Βελίτης.

9.5. Συμπεράσματα πρώτης φάσης

Η πρώτη φάση της έρευνας έδειξε ικανοποιητικά αποτελέσματα για τα μείγματα τα οποία περιέχουν λεπτόκοκκο (<90μm) υαλόθραυσμα είτε αυτό αντικαθιστά άμμο είτε τσιμέντο, καθώς αυτά παρουσίασαν αντοχές ίσες ή υψηλότερες από αυτές του δοκιμίου αναφοράς.

Τα μείγματα με το χονδρόκοκκο(1-4mm) υαλόθραυσμα είτε ανακύκλωσης είτε παραγωγής έδειξαν πολύ χαμηλές αντοχές ήδη από τις 28 ημέρες. Αυτό μπορεί να οφείλεται στην αδυναμία ανάπτυξης αντοχών συνάφειας μεταξύ των κόκκων υαλοθραύσματος μεγέθους 1-4 mm με την πάστα τσιμέντου. Επίσης είναι πιθανόν ότι λόγω του μεγέθους των κόκκων του υαλοθραύσματος και λόγω της χρήσης CEM I κι όχι τσιμέντου χαμηλής περιεκτικότητας σε αλκάλια, συνέβη αλκαλο-πυριτική αντίδραση με αποτέλεσμα τη διόγκωση και ρηγμάτωση του σκυροδέματος και κατά συνέπεια την ανάπτυξη χαμηλών αντοχών. Η χρήση του υαλοθραύσματος ως αδρανές στο σκυρόδεμα ή στα κονιάματα τσιμέντου μπορεί να ακολουθείται από συγκεκριμένες προφυλάξεις, όπως η χρήση τεφρών χαμηλού ασβεστίου ή κατάλληλα χημικά όπως είναι ενώσεις του λιθίου [56] ώστε να ελαχιστοποιείται η πιθανότητα για εκδήλωση αλκαλοπυριτικής δράσης.

Αναφορικά με τις συνθέσεις που περιέχουν λεπτόκοκκο υαλόθραυσμα, παρά το γεγονός ότι η παρουσία του σε προϊόντα τσιμέντου θα αυξήσει το περιεχόμενο του σε αλκάλια αυτό δεν συνεπάγεται άμεσα και την αύξηση της πιθανότητας για ανάπτυξη αλκαλοπυριτικής δράσης. Αυτό το γεγονός οφείλεται στην κατανάλωση των αλκαλίων στη δομή του C-S-H κατά τη διάρκεια της ποζολανικής δράσης, η οποία και προηγείται της αλκαλοπυριτικής, και επομένως δεν θα υπάρχουν αρκετά αλκάλια ώστε να προκαλέσουν αλκαλοπυριτική δράση[56].

Η παρουσία της σκόνης γυαλιού σε προϊόντα τσιμέντου ως υλικό υποκατάστασης του τσιμέντου οδηγεί σε μεταβολές της συγκέντρωσης των ιόντων OH⁻ στο διάλυμα των πόρων του υλικού γεγονός το οποίο θεωρείται ως άμεσος λόγος για τη μείωση του κινδύνου διαστολής λόγω της αλκαλοπυριτικής δράσης [56] και την ανάπτυξη αντοχών και σε μεγαλύτερες ηλικίες.

10. Δεύτερη φάση έρευνας

Με βάση τα αποτελέσματα των μετρήσεων που πραγματοποιήθηκαν στη φάση 1 της έρευνας συνεχίστηκε η έρευνα στο επόμενο στάδιο. Στη φάση 2 προχώρησαν οι συνθέσεις κονιαμάτων που περιέχουν λεπτόκοκκο (<90μm) υαλόθραυσμα (σειρές SF και CF), όπου και μελετήθηκε η θερμική συμπεριφορά τους καθώς και μηχανική αντοχή τους μετά από έκθεσή τους σε υψηλές θερμοκρασίες (750°C), καθώς το υαλόθραυσμα είναι υλικό που μαλακώνει σε υψηλές θερμοκρασίες.

Σε αυτό το σημείο της έρευνας, ο σκοπός είναι η μελέτη της συμπεριφοράς κονιαμάτων (προερχόμενων από μερική υποκατάσταση – έως 10% - της φυσικής άμμου ή του τσιμέντου με υαλόθραυσμα) μετά από πύρωση σε υψηλές θερμοκρασίες. Επιπρόσθετα, σε ότι αφορά στην ποιότητα του υαλοθραύσματος προκειμένου να ελεγχθεί η επίδραση της επιφάνειας του γυαλιού με την επιφάνεια του κονιάματος, χρησιμοποιήθηκε αφενός μεν υαλόθραυσμα από τους χώρους ανακύκλωσης, αφετέρου τεχνητά διαβρωμένο υαλόθραυσμα το οποίο έχει αναπτύξει στρώμα SiO₂ στην επιφάνεια του. Μελετήθηκαν: ι) οι καμπτικές και θλιπτικές αντοχές των δοκιμών κονιάματος πριν και μετά την πύρωση, ιι) η μικροδομή μελετήθηκε με Περίθλαση Ακτίνων Χ (XRD) και με Ηλεκτρονική Μικροσκοπία Σάρωσης (SEM) ενώ ιιι) προκειμένου να καταγραφούν οι μεταβολές που λαμβάνουν χώρα κατά την πύρωση τα δοκίμια υπεβλήθησαν σε Θερμοβαρυτομετρική εξέταση.

Τα κονιάματα που παρασκευάστηκαν μελετήθηκαν ως προς τις θλιπτικές και καμπτικές αντοχές τους (EN196-1) στις ηλικίες των 2, 28, 90 και 270 ημερών στο πρώτο μέρος της έρευνας. Έπειτα στην ηλικία των 270 ημερών, 3 δοκίμια από κάθε μείγμα τοποθετήθηκαν σε εργαστηριακό φούρνο και αναπτύχθηκε θερμοκρασία έως τους 750°C. Μετά την επίτευξη της θερμοκρασίας τα δοκίμια παρέμειναν στο φούρνο για 1 ώρα, οπότε και σταμάτησε η λειτουργία του φούρνου. Τα δοκίμια αφέθηκαν εντός του φούρνου έως ότου επανέλθουν ομαλά στη θερμοκρασία περιβάλλοντος.

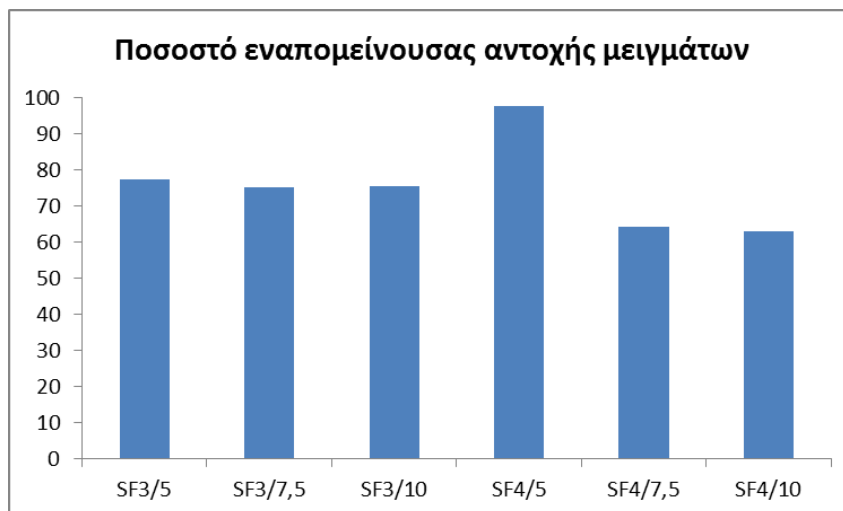
Ακολούθησαν μετρήσεις αντοχών των δοκιμών πριν και μετά την πύρωση, εξετάστηκε με Περίθλαση Ακτίνων Χ (Siemens D500, CuKα, λ = 1,5406 Å) η ανάπτυξη των ενυδατωμένων φάσεων ενώ με Ηλεκτρονικό Μικροσκόπιο Σάρωσης (JEOL) παρατηρήθηκε η μικροδομή τους και η κατανομή του υαλοθραύσματος στο υλικό. Τέλος, προκειμένου να διερευνηθούν σε συνάρτηση με τη θερμοκρασία και την επιφάνεια του διαβρωμένου γυαλιού ενδεχόμενες αλλαγές επανελήφθησαν οι παραπάνω μετρήσεις με την τεχνική της θερμοβαρυτομετρικής ανάλυσης (TG-DTA, MettlerTGA/SDTA851e).

10.1. Μετρήσεις αντοχών

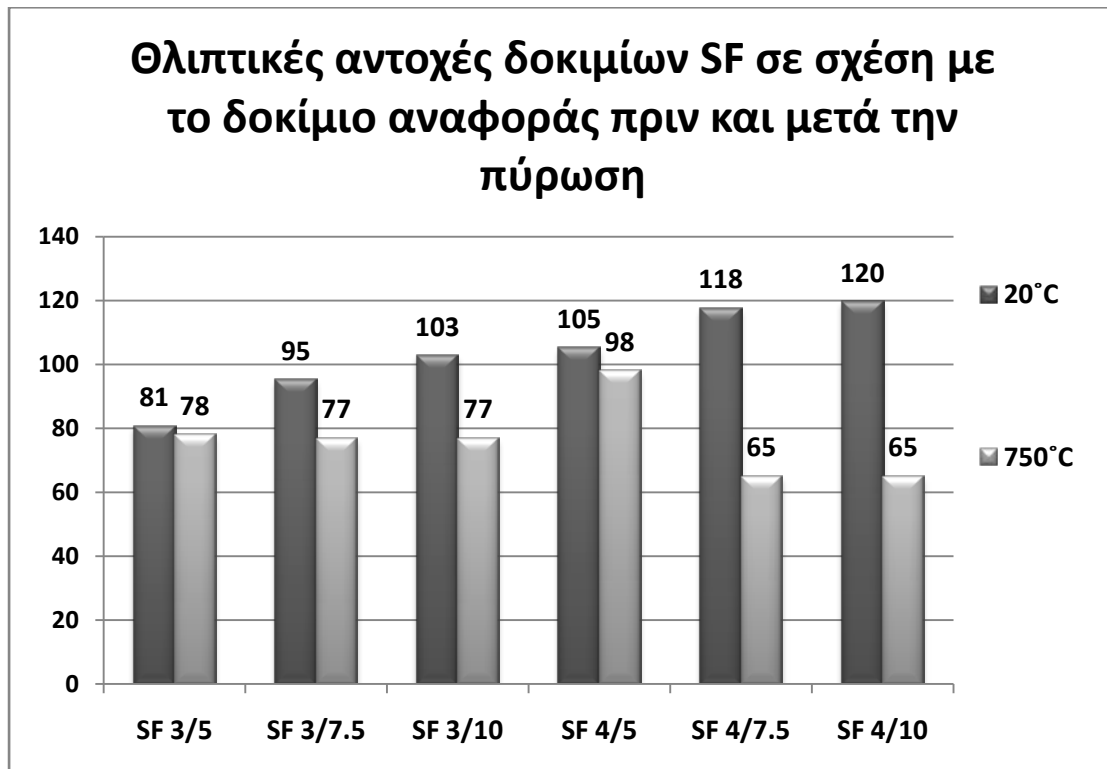
Σειρά SF: Συνθέσεις κονιαμάτων με αντικατάσταση της άμμου με λεπτόκοκκο υαλόθραυσμα

Στο Διάγραμμα 10-1 παρουσιάζονται τα ποσοστά εναπομένουσας αντοχής των δοκιμών συναρτήσει της εναπομένουσας αντοχής του δοκιμίου αναφοράς των δειγμάτων μετά τη θέρμανση τους στους 750°C. Ως ποσοστό εναπομείνουσας αντοχής ορίζεται ο λόγος της αντοχής ενός μείγματος με υαλόθραυσμα μετά την πύρωση προς την αντοχή του μείγματος αναφοράς μετά την πύρωση. Παρατηρείται ότι τα δοκίμια με διαβρωμένο υαλόθραυσμα(τύπου 3) παρουσιάζουν παραπλήσια εναπομένουσα θλιπτική αντοχή, ανεξαρτήτως του ποσοστού αντικατάστασης της άμμου. Αντιθέτως, στην περίπτωση του υαλοθραύσματος ανακύκλωσης (τύπου 4), η απώλεια αντοχής είναι σχεδόν μηδενική όταν το ποσοστό αντικατάστασης της άμμου είναι 5%. Η περαιτέρω αύξηση του ποσοστού οδηγεί σε παραπλήσιες εναπομένουσες αντοχές, οι οποίες είναι χαμηλότερες συγκριτικά με τις αντίστοιχες των μειγμάτων με διαβρωμένο υαλόθραυσμα.

Στο Διάγραμμα 10-2 φαίνονται οι θλιπτικές αντοχές των δοκιμών στους 20° C και μετά την πύρωση στους 750° C.



Διάγραμμα 10-1 Ποσοστό εναπομείνουσας αντοχής μειγμάτων με αντικατάσταση άμμου μετά την πύρωση.

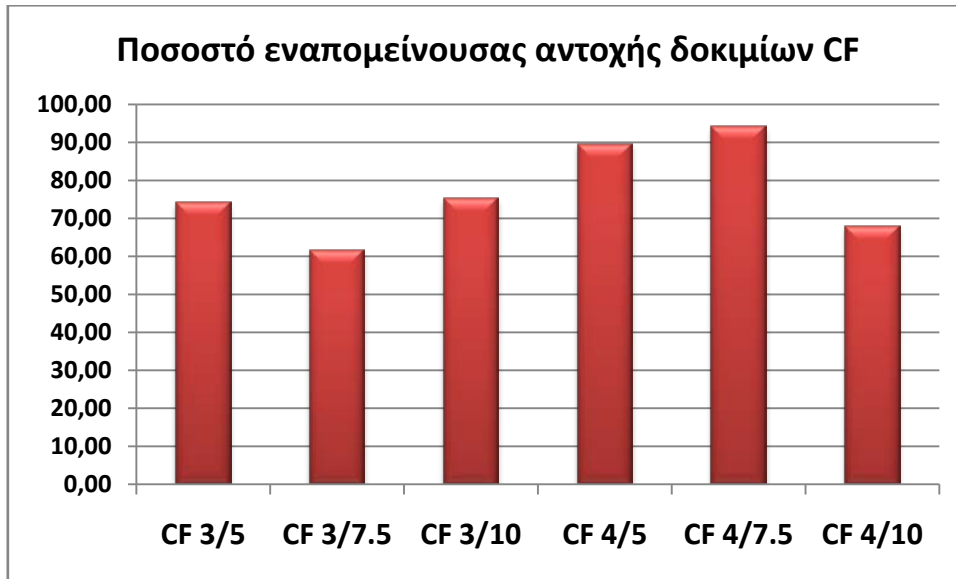


Διάγραμμα 10-2 Συγκριτικά οι θλιπτικές αντοχές των δοκιμών με υαλόθραυσμα σε αντικατάσταση άμμου στους 20°C και στους 750°C

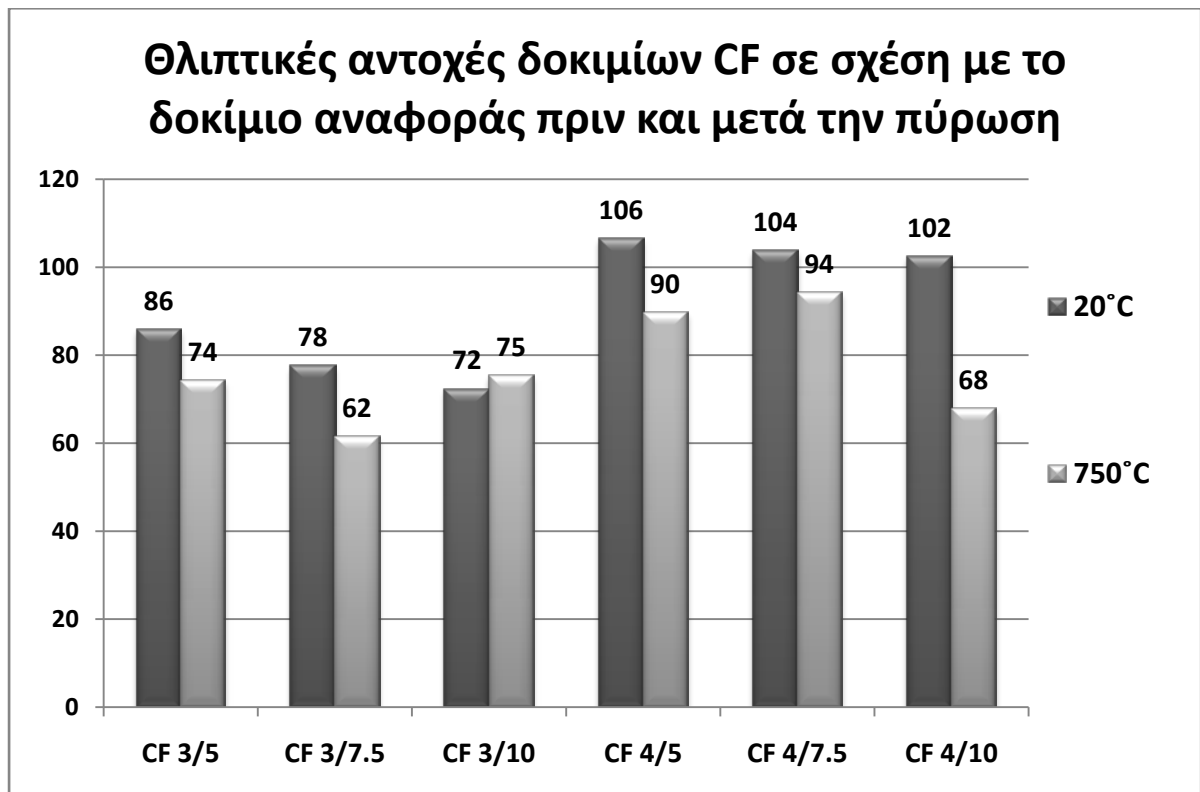
Σειρά CF: Συνθέσεις κονιαμάτων με αντικατάσταση του τσιμέντου με λεπτόκοκκο υαλόθραυσμα.

Στο Διάγραμμα 10-2 παρουσιάζονται τα ποσοστά εναπομένουσας αντοχής των δοκιμών συναρτήσει της εναπομένουσας αντοχής του δοκιμίου αναφοράς των δειγμάτων με αντικατάσταση τσιμέντου μετά τη θέρμανση τους στους 750°C. Παρατηρείται ότι τα δοκίμια με διαβρωμένο υαλόθραυσμα (τύπου 3) παρουσιάζουν παραπλήσια εναπομένουσα θλιπτική αντοχή, ανεξαρτήτως του ποσοστού αντικατάστασης της άμμου. Αντιθέτως, στην περίπτωση του υαλοθραύσματος ανακύκλωσης (τύπου 4), η απώλεια αντοχής είναι 5-15% όταν το ποσοστό αντικατάστασης της άμμου είναι 5 και 7,5%. Η περαιτέρω αύξηση του ποσοστού οδηγεί σε παραπλήσιες εναπομένουσες αντοχές με απώλειες 30-35% σε σχέση με αυτή του δοκιμίου αναφοράς, οι οποίες είναι παραπλήσιες συγκριτικά με τις αντίστοιχες των μειγμάτων με διαβρωμένο υαλόθραυσμα.

Στο Διάγραμμα 10-4 φαίνονται οι θλιπτικές αντοχές των δοκιμών στους 20° C και μετά την πύρωση στους 750° C.



Διάγραμμα 10-3 Ποσοστό εναπομείνουσας αντοχής μειγμάτων με αντικατάσταση τσιμέντου μετά την πύρωση.



Διάγραμμα 10-4 Συγκριτικά οι θλιπτικές αντοχές των δοκιμίων με υαλόθραυσμα σε αντικατάσταση άμμου στους 20oC και στους 750oC

10.2. Περίθλαση με ακτίνες X (XRD)

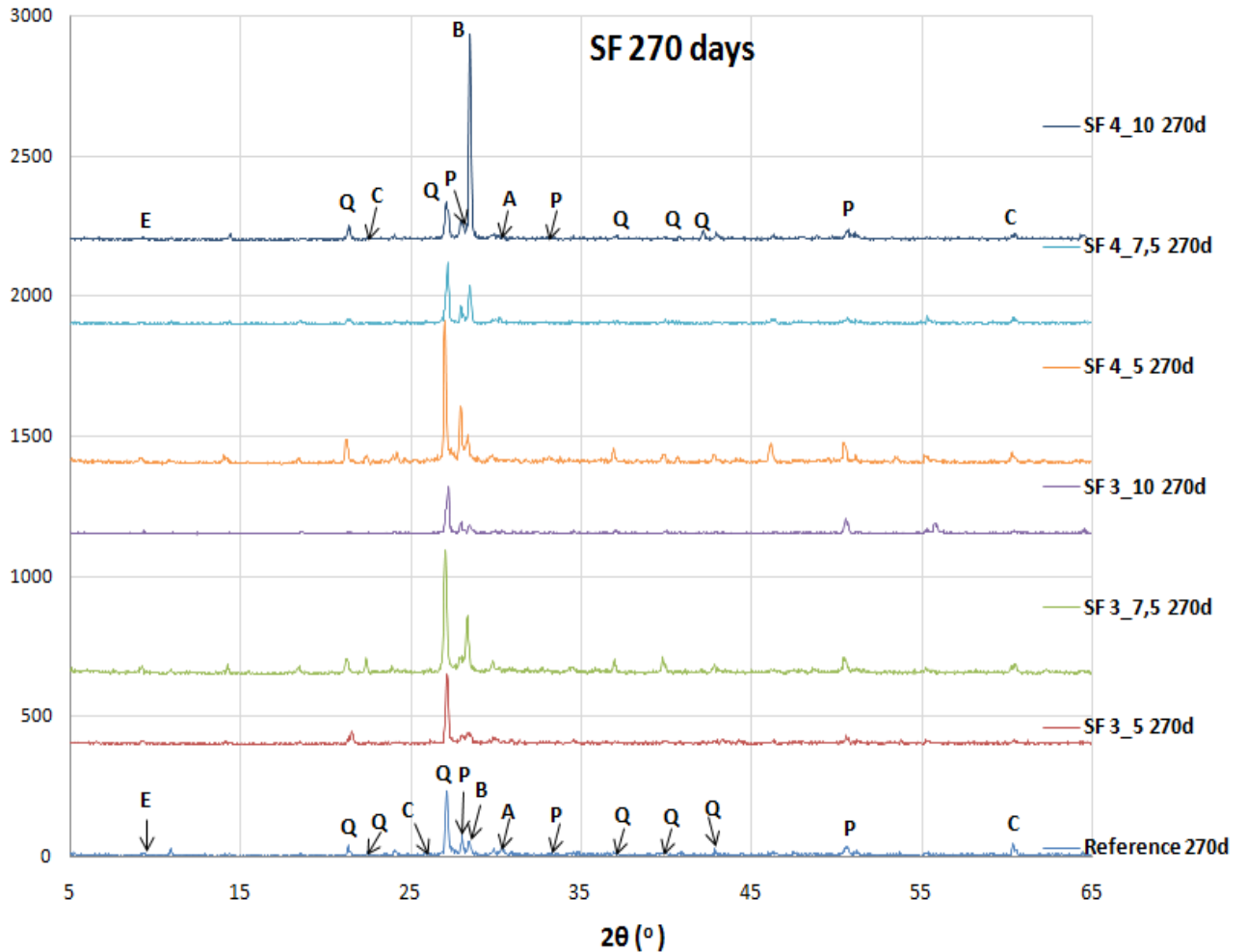
Ο προσδιορισμός των προϊόντων – ενώσεων που σχηματίστηκαν κατά τη θερμική κατεργασία, βασίστηκε σε μετρήσεις με την βοήθεια της ακτινανάλυσης XRD. Όπως

ήδη είπαμε τα ακτινοδιαγράμματα που αντιστοιχούν στα δοκίμια ηλικίας 270 ημερών (Διάγραμμα 10-3 & Διάγραμμα 10-5) ανιχνεύονται οι κορυφές της υδρασβέστου και του β -C2S, το οποίο και ενυδατώνεται με τον πιο αργό ρυθμό. Μεταξύ 28 και 35 μοιρών, παρατηρείται μια αύξηση του background, η οποία αποδίδεται στη φάση C-S-H, που προκύπτει από την ενυδάτωση των ασβεστοπυριτικών φάσεων του κλίνκερ και η οποία έχει κρυσταλλικότητα.

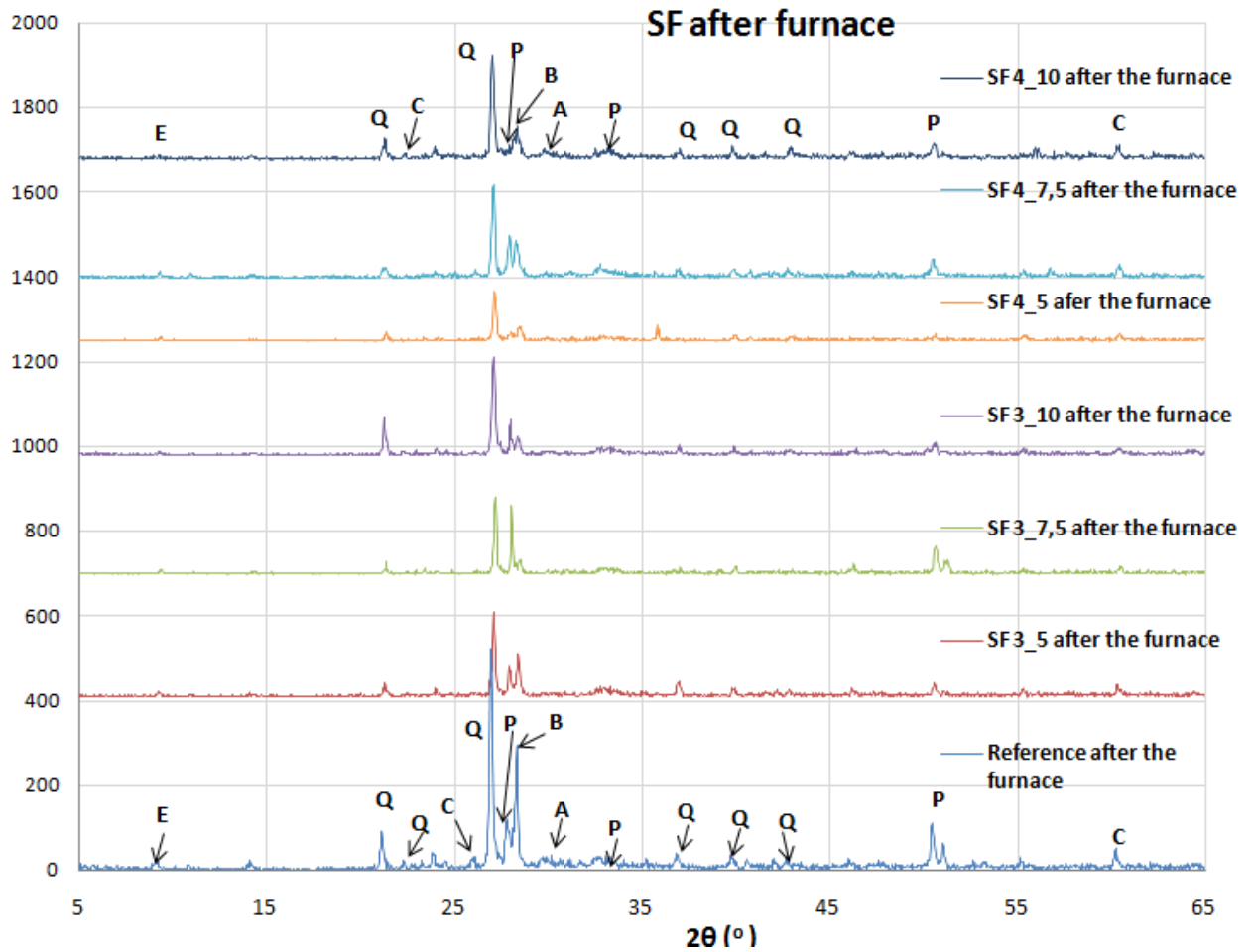
Στα διαγράμματα μετά την πύρωση στους 750° C (Διάγραμμα 10-4 & Διάγραμμα 10-6), παρατηρείται ότι μετά τη διάσπαση των ενυδατωμένων ενώσεων και της υδρασβέστου, αρχίζει ο σχηματισμός άνυδρων φάσεων, που έχουν σύσταση όμοια ή παραπλήσια με του αρχικού κλίνκερ. Είναι εμφανείς οι κορυφές των C₂S και C₃A τα οποία σχηματίζονται από τις αντιδράσεις μεταξύ των ελεύθερων οξειδίων, που έχουν προκύψει από τη θερμική κατεργασία. Η υδράσβεστος που εμφανίζεται, οφείλεται στην προσβολή του CaO από την υγρασία κατά την ψύξη των δειγμάτων.

Τα ακτινοδιαγράμματα για τα δοκίμια με αντικατάσταση άμμου και με αντικατάσταση τσιμέντου σε ηλικία 270 ημερών και μετά την πύρωσή τους στους 750° C, φαίνονται στα παρακάτω.

Σειρά SF: Συνθέσεις κονιαμάτων με αντικατάσταση της άμμου με
λεπτόκοκκο υαλόθραυσμα

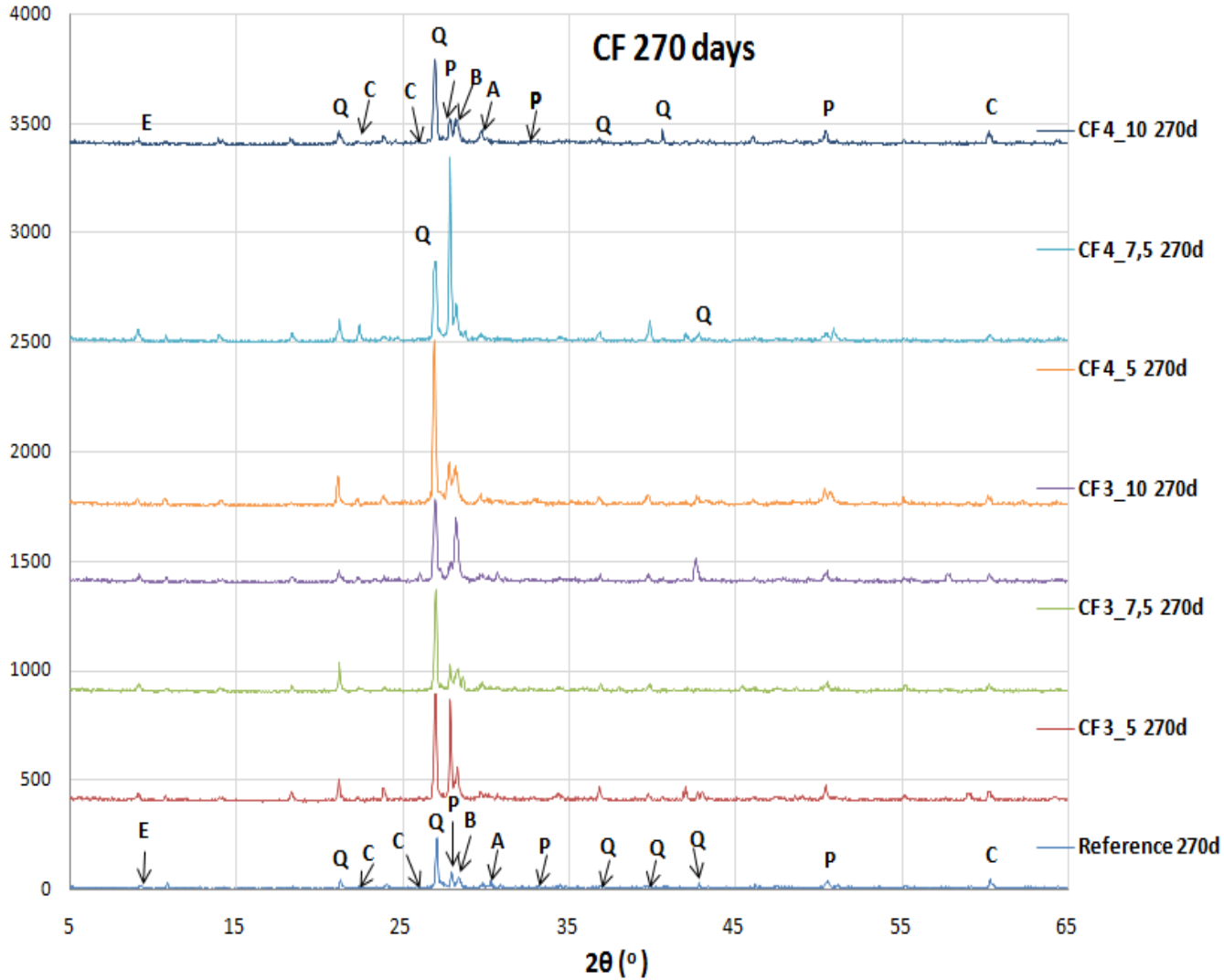


Διάγραμμα 10-5 XRD κονιάματος αναφοράς και κονιαμάτων με αντικατάσταση άμμου σε ηλικία 270 ημερών. P: Πορτλαντίτης Q;Quartz, A: Αλίτης, E: Εττριγκίτης, C: CaCO_3 , B:Βελίτης

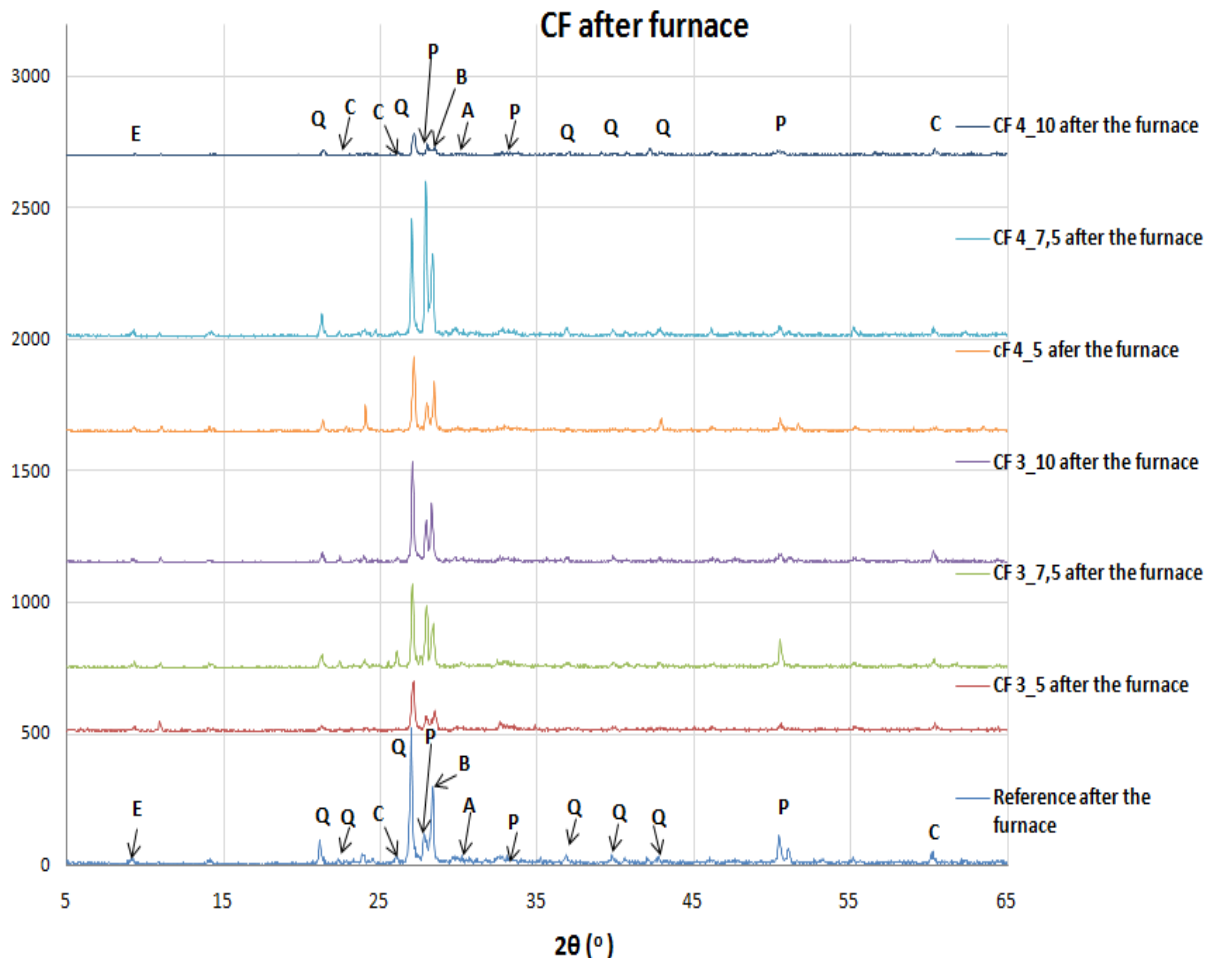


Διάγραμμα 10-6 XRD κονιάματος αναφοράς και κονιαμάτων με αντικατάσταση άμμου μετά την πύρωση στους 750° C. P: Πορτλαντίτης Q;Quartz, A: Αλίτης, E: Εττριγκίτης, C: CaCO₃, B:Βελίτης

**Σειρά CF: Συνθέσεις κονιαμάτων με αντικατάσταση του τσιμέντου με
λεπτόκοκκο υαλόθραυσμα.**



Διάγραμμα 10-7 XRD κονιάματος αναφοράς και κονιαμάτων με αντικατάσταση τσιμέντου σε ηλικία 270 ημερών. P: Πορτλαντίτης Q;Quartz, A: Αλίτης, E: Εττριγκίτης, C: CaCO_3 , B:Βελίτης

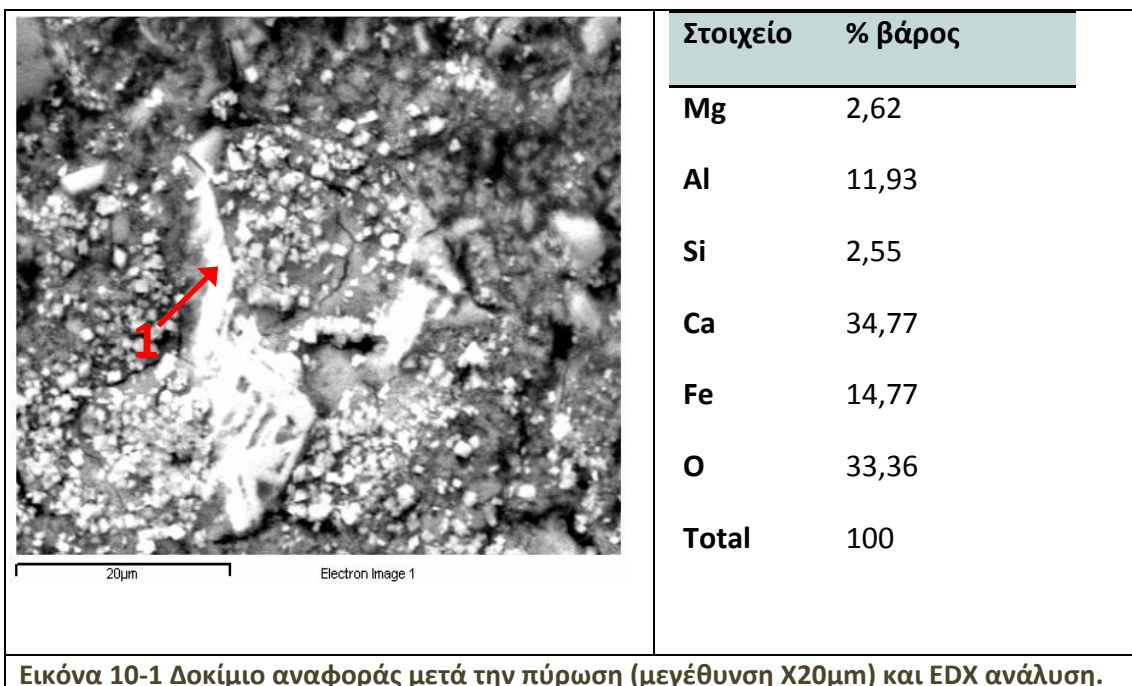


Διάγραμμα 10-8 XRD κονιάματος αναφοράς και κονιαμάτων με αντικατάσταση τσιμέντου μετά την πύρωση. P: Πορτλαντίτης Q;Quartz, A: Αλίτης, E: Εττριγκίτης, C: CaCO₃, B:Βελίτης

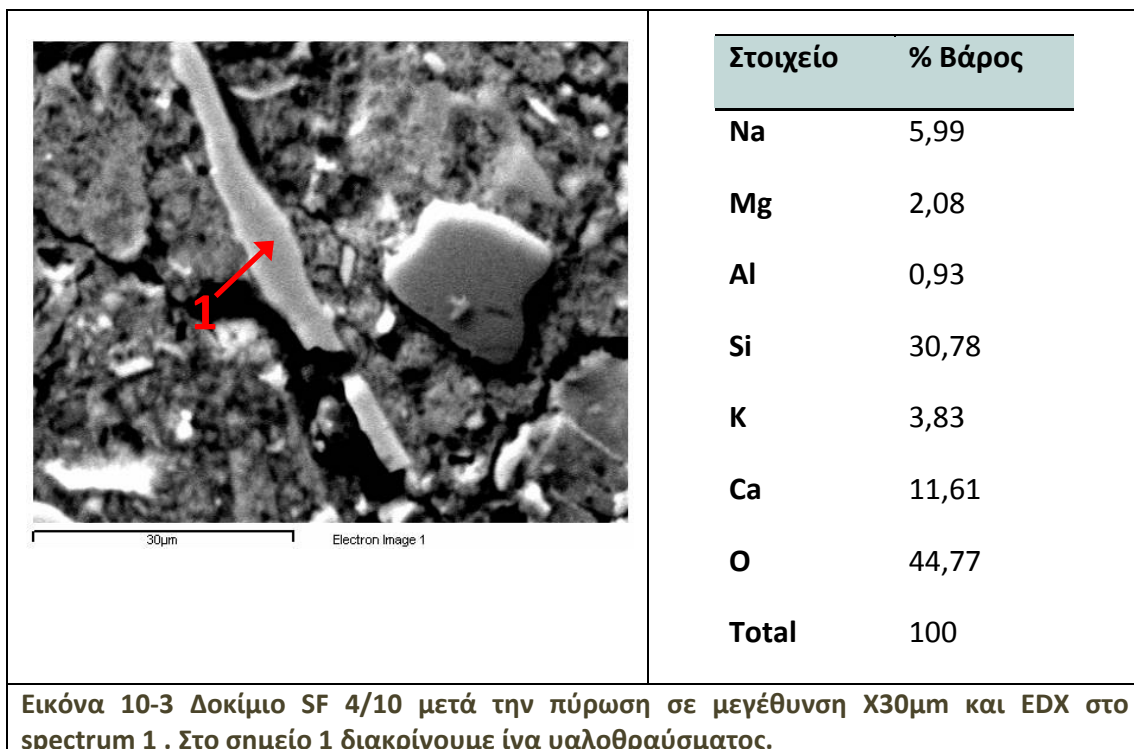
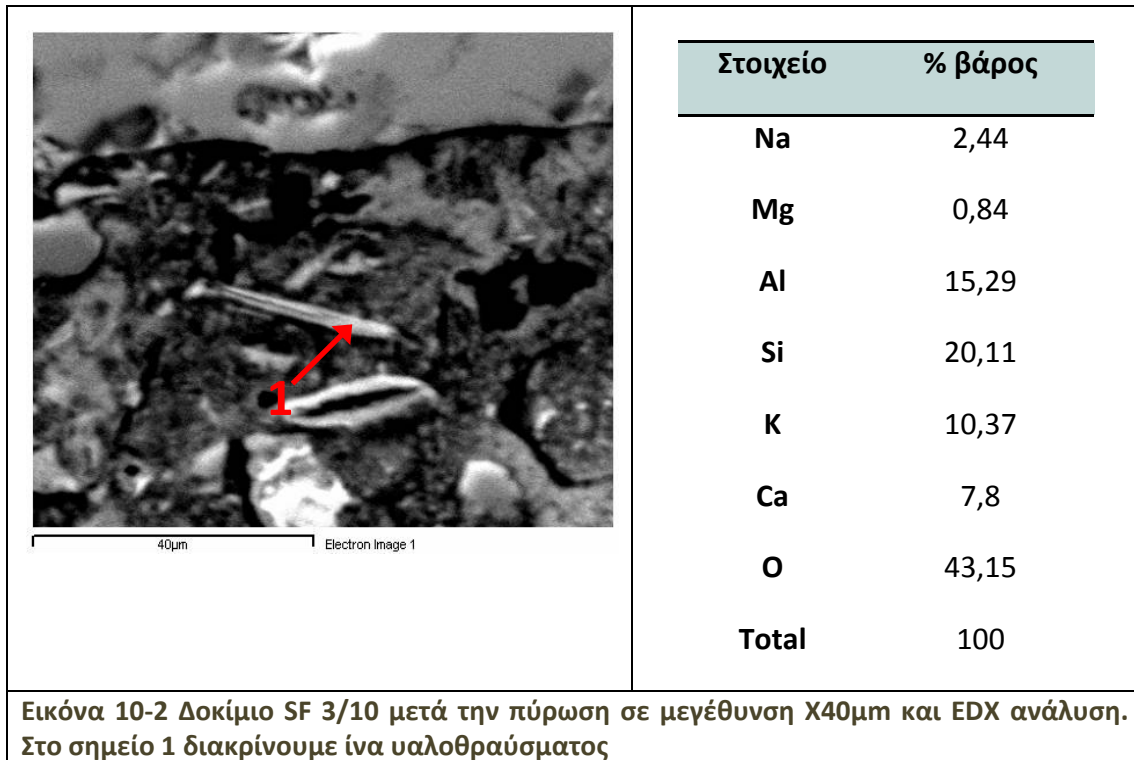
10.3. Ηλεκτρονική μικροσκοπία σάρωσης (SEM)

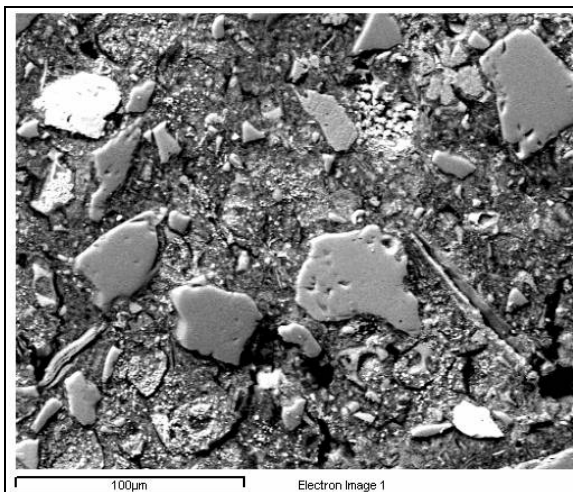
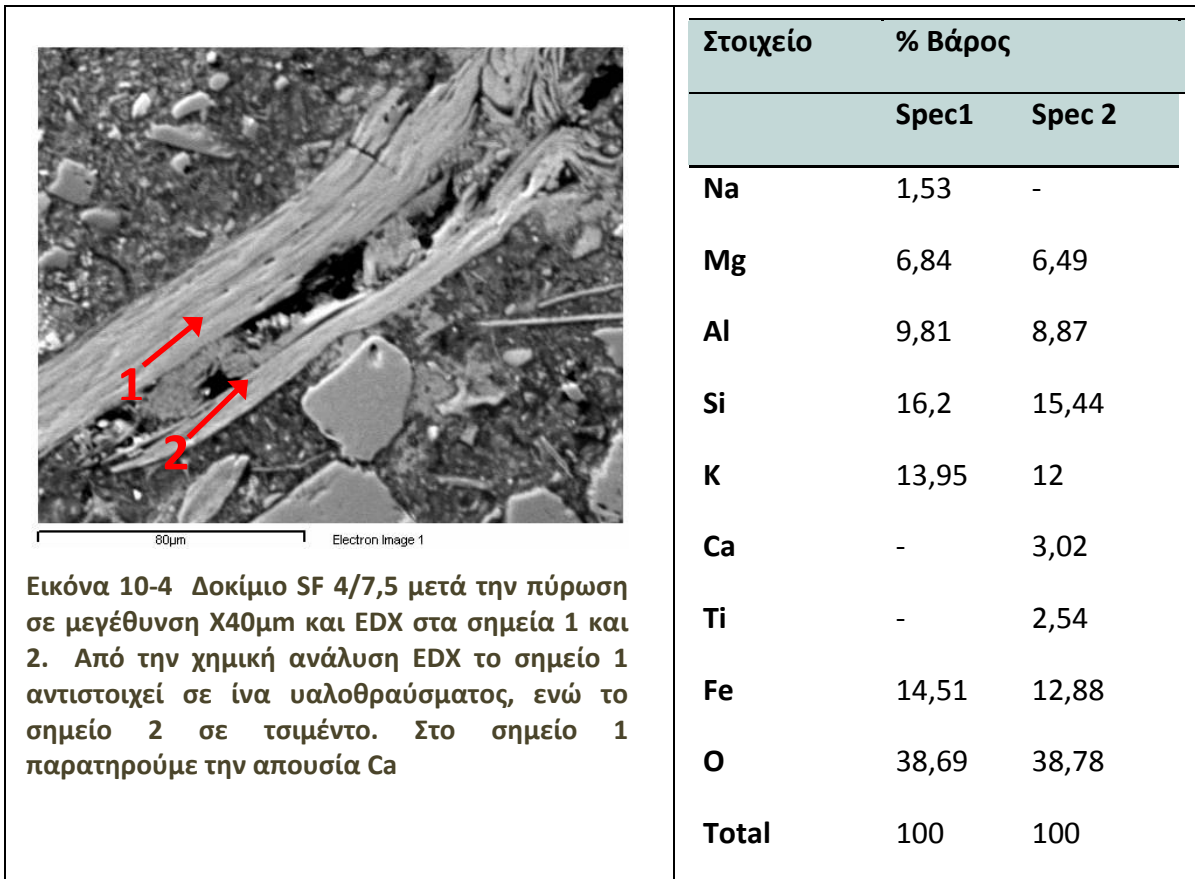
Οι εικόνες 1.4-1.9 αντιστοιχούν στις εικόνες μικροανάλυσης των δοκιμών SF3/10, SF4/10, CF 4/10, SF 4/7,5 και CF 7,5 καθώς και του δοκιμίου αναφοράς. Από τις εικόνες μικροσκοπίου (Εικόνα 10-2 & Εικόνα 10-3) συνεπάγεται ότι το γυαλί έχει αντιδράσει με την επιφάνεια του κονιάματος με αποτέλεσμα την παραγωγή CSH όπως επιβεβαιώνεται και από την ανάλυση EDX. Χαρακτηριστικό και των δύο φωτογραφιών είναι οι ίνες υαλοθραύσματος ενδεικτικό της ακανόνιστης μορφολογίας του γυαλιού κατά την άλεση του. Στην Εικόνα 10-3 και Εικόνα 10-4 είναι εμφανής η ανάπτυξη ρωγμών στο δοκίμιο με αντικατάσταση της άμμου με 10% και 7,5% μη διαβρωμένο γυαλί, γεγονός που οδηγεί στην καταστροφή της συνεκτικότητας των δοκιμών. Στις Εικόνα 10-6 και 10-7 που αντιστοιχούν στα δοκίμια με αντικατάσταση του τσιμέντου με μη διαβρωμένο υαλόθραυσμα και με διαβρωμένο υαλόθραυσμα αντίστοιχα, παρατηρείται πιο συνεκτική δομή στο μείγμα CF 4/7,5 (εικόνα 10-7) με πυκνή δομή CSH όπως επιβεβαιώνεται και από την ανάλυση EDX στα spectrum 1, 2 και 3. Στο μείγμα CF 3/10(Εικόνα 10-5) εντοπίζονται περιοχές με μικρορωγμές.

Η παρουσία υαλοθραύσματος φαίνεται να ευνοεί την αντοχή σε κάμψη και θλίψη των κονιαμάτων τόσο στις μικρές όσο και στις μεγάλες ηλικίες γεγονός που μπορεί να αποδοθεί στη μορφολογία του υαλοθραύσματος το οποίο κατά την λειοτρίβηση του σχηματίζει ίνες. Αυτό επιβεβαιώνεται και από τις εικόνες του SEM. Οι ρωγμές στα δοκίμια με αντικατάσταση της άμμου με μη διαβρωμένο γυαλί, συμφωνούν με τις μειωμένες αντοχές των δοκιμίων μετά την δοκιμή τους σε υψηλή θερμοκρασία σε σχέση με τα δοκίμια με αντικατάσταση της άμμου με διαβρωμένο γυαλί όπου εμφανίζονται λιγότερες ρωγμές. Στα δοκίμια στα οποία αντικαταστάθηκε το τσιμέντο, οι μικρορωγμές παρατηρούνται στα μείγματα με το διαβρωμένο υαλόθραυσμα τα οποία έδειξαν μειωμένες αντοχές σε σχέση με αυτά με 7,5% μη διαβρωμένο υαλόθραυσμα



Μελέτη των μηχανικών ιδιοτήτων σκυροδέματος με διαφορετικής ποιότητας
υαλοθραύσματα

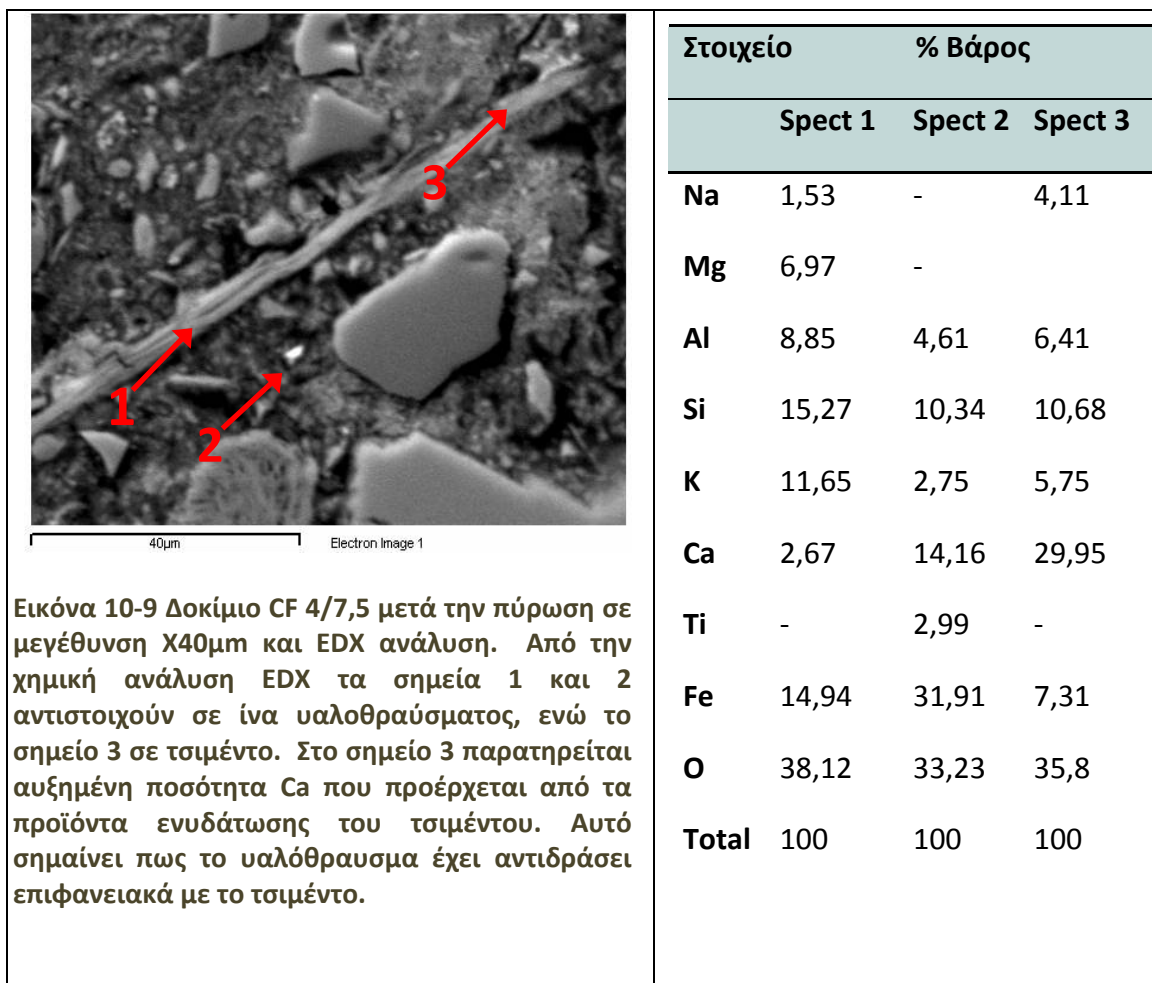




Εικόνα 10-5 Δοκίμιο CF 4/10 μετά την πύρωση σε μεγέθυνση Χ100µm. Παρατηρείται συνεκτική και πυκνή δομή χωρίς τη δημιουργία ρωγμών.



Εικόνα 10-6 Δοκίμιο CF 3/10 μετά την πύρωση σε μεγέθυνση Χ30µm. Παρατηρείται η ανάπτυξη ρωγμών στις επιφάνειες του υαλοθραύσματος-τσιμεντόπαστας.

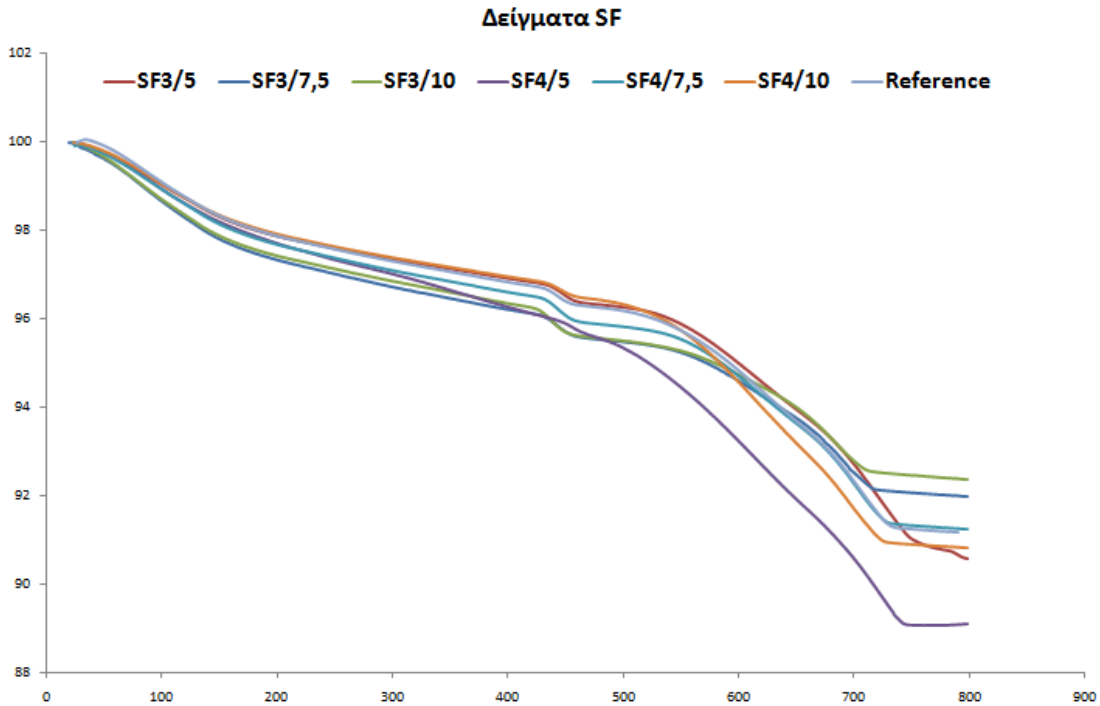


10.4. Θερμοσταθμική ανάλυση με θερμοζυγό

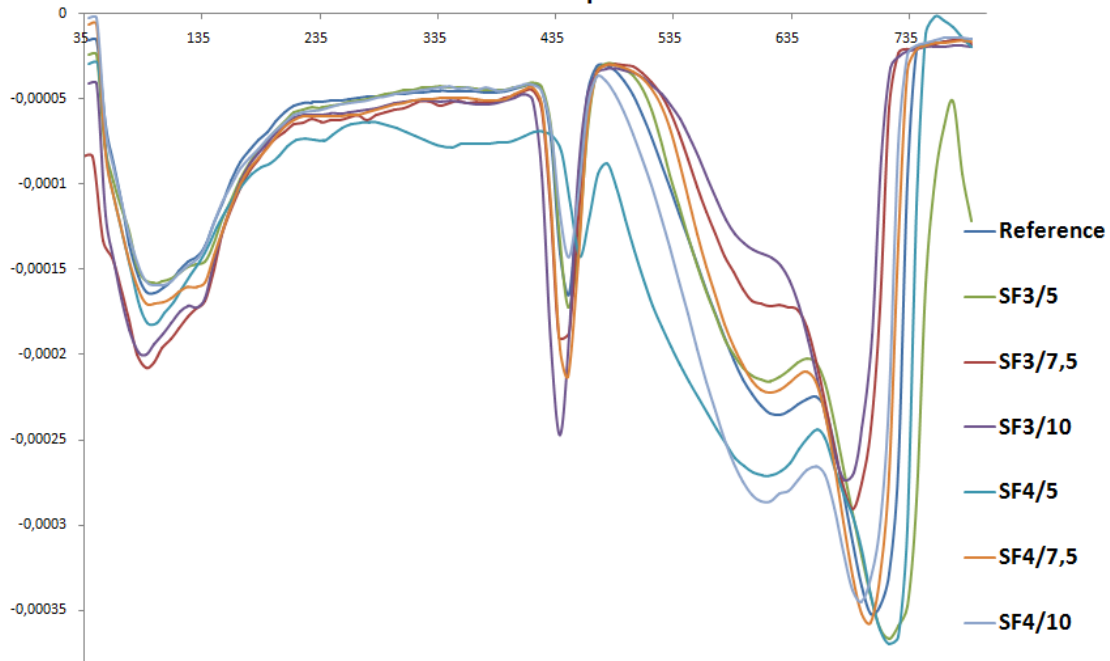
Στα Διάγραμμα 10-9 & Διάγραμμα 10-10 παρουσιάζονται οι καμπύλες θερμικής ανάλυσης TG και DTA των δοκιμίων με αντικατάσταση της άμμου με υαλόθραυσμα και του δοκιμίου αναφοράς, ενώ στα Διάγραμμα 10-11 & Διάγραμμα 10-12 οι καμπύλες θερμικής ανάλυσης Tg και DTA των δοκιμίων με αντικατάσταση του τσιμέντου με υαλόθραυσμα και του δοκιμίου αναφοράς. Και στα δύο διαγράμματα παρατηρούνται παρόμοια εξώθερμα φαινόμενα. Η απώλεια μάζας στην θερμοκρασιακή περιοχή από 25-420°C οφείλεται στην απώλεια της φυσικής υγρασίας και κυρίως, των κρυσταλλικών νερών από τις επιμέρους ενυδατωμένες φάσεις CSH (calciumsilicate hydrates, calciumaluminate hydrates, sulphoaluminate hydrates), στη θερμοκρασιακή περιοχή από 400-500°C οφείλεται στη διάσπαση του $\text{Ca}(\text{OH})_2$ ενώ η απώλεια από 650-850°C οφείλεται στη διάσπαση του CaCO_3 .

Σημαντική είναι η αιχμή που παρατηρείται από τους 550-650°C η οποία οφείλεται στην διάσπαση του CSH. Αυτό επιβεβαιώνεται και από τα Διάγραμμα 10-13 & Διάγραμμα 10-14 όπου βλέπουμε τις απώλειες μάζας που προκύπτουν από τις καμπύλες TG σε κάθε θερμοκρασιακή περιοχή για τα δοκίμια κάθε μείγματος. Πιο

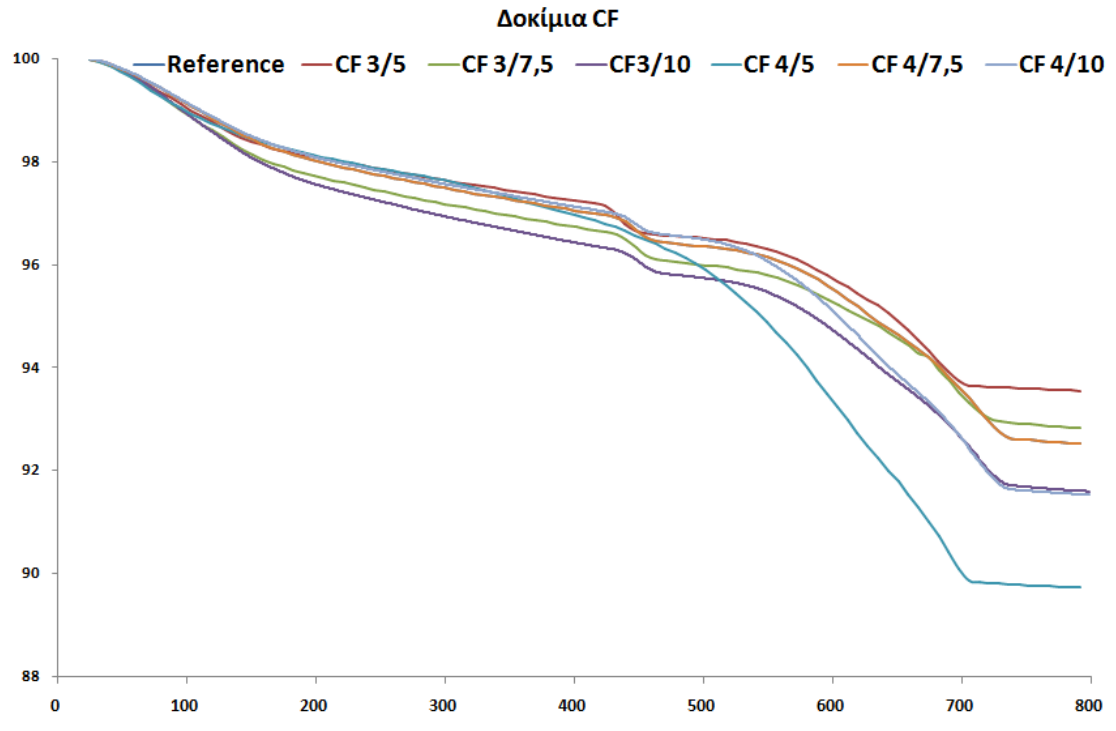
συγκεκριμένα από την διάσπαση των ένυδρων ασβεστοπυριτικών ενώσεων της τσιμεντόπαστας στους 550-650°C παράγεται Ca(OH)_2 το οποίο ενισχύει τις κορυφές που εμφανίζονται στη θερμοκρασιακή περιοχή 400-500°C. Επομένως μέρος της απώλειας μάζας στους 470° C οφείλεται στη διάσπαση Ca(OH)_2 που προέρχεται από τη διάσπαση προϊόντων της ενυδάτωσης του τσιμέντου στα οποία οφείλεται η ανάπτυξη των αντοχών.



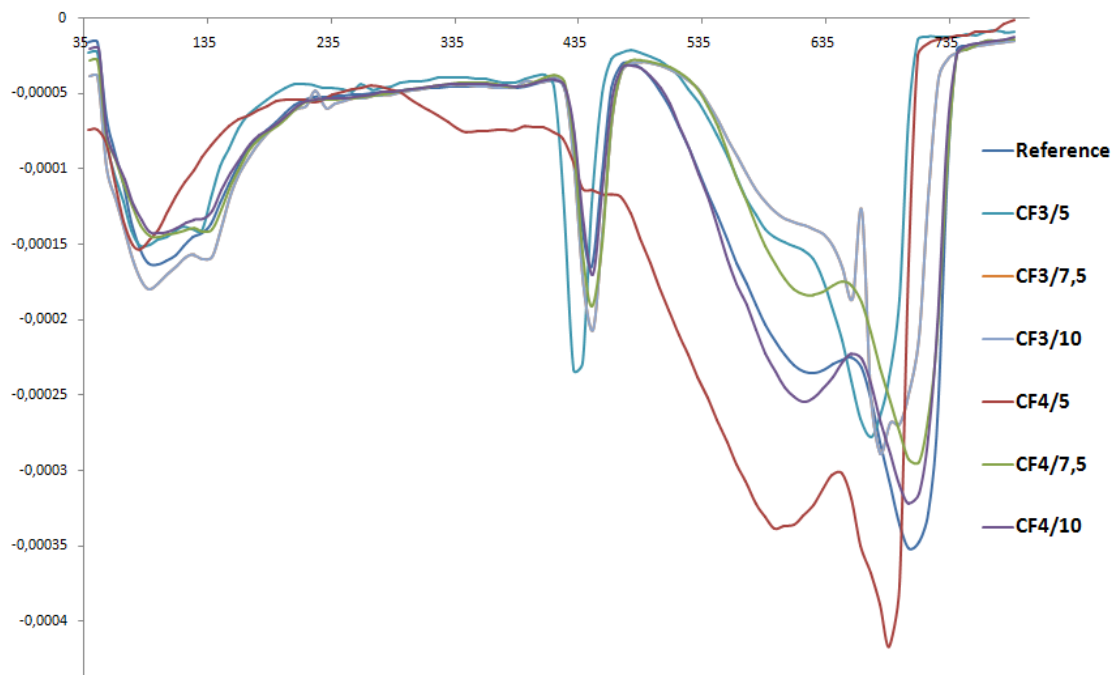
Διάγραμμα 10-10 Καμπύλες Θερμικής Ανάλυσης Tg του δοκιμίου αναφοράς και των δοκιμίων με αντικατάσταση άμμου από τους 25-800°C
DTA Δοκίμια SF



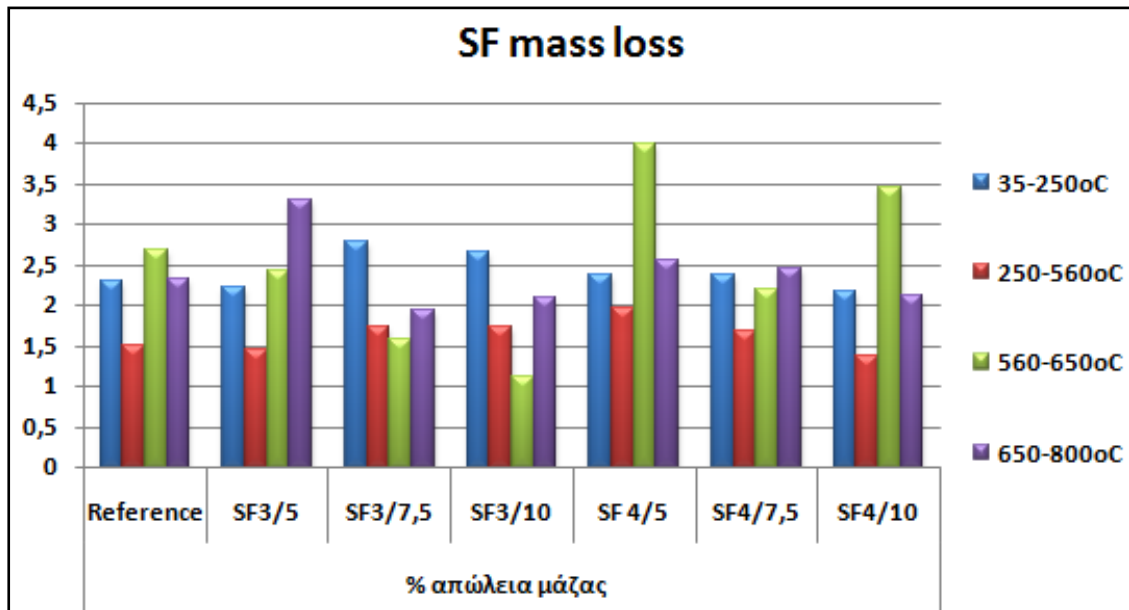
Διάγραμμα 10-11 Καμπύλες Θερμικής Ανάλυσης DTA του δοκιμίου αναφοράς και των δοκιμίων με αντικατάσταση άμμου από τους 25-800°C



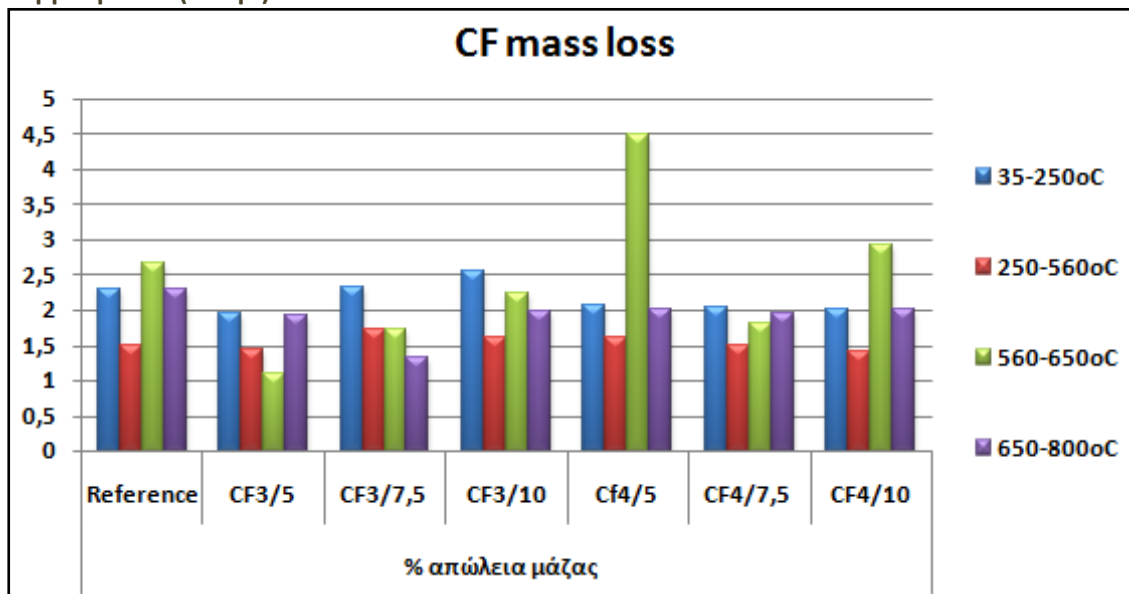
Διάγραμμα 10-12 Καμπύλες Θερμικής Ανάλυσης Tg του δοκιμίου αναφοράς και των δοκιμίων με αντικατάσταση τσιμέντου από τους 25-800°C
DTA Δοκίμια CF



Διάγραμμα 10-13 Καμπύλες Θερμικής Ανάλυσης DTA του δοκιμίου αναφοράς και των δοκιμίων με αντικατάσταση τσιμέντου από τους 25-800°C



Διάγραμμα 10-14. % Απώλεια μάζας δοκιμών με αντικατάσταση άμμου σε κάθε θερμοκρασία (% κ.β.)



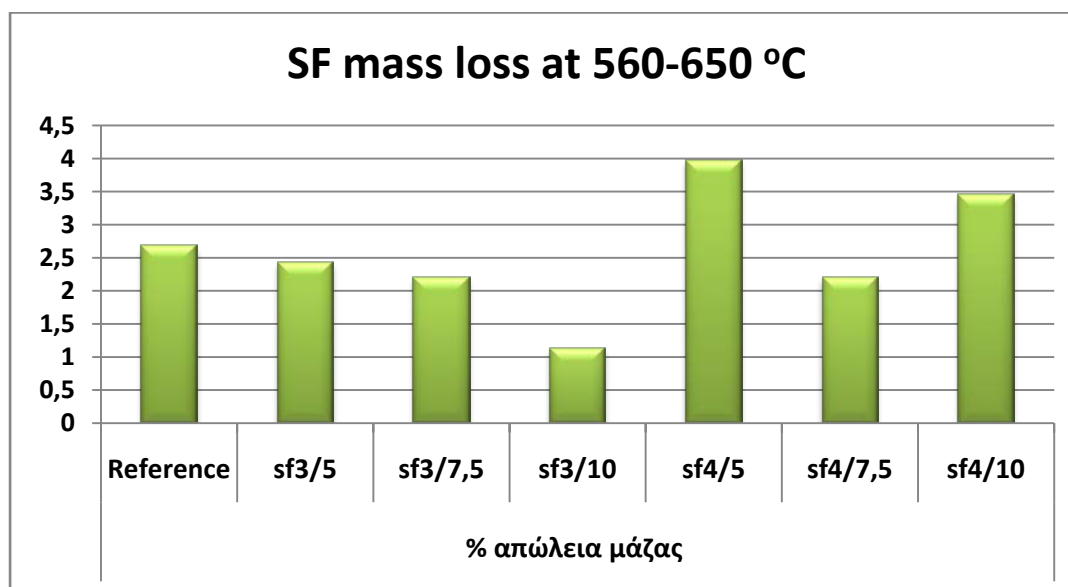
Διάγραμμα 10-15 % Απώλεια μάζας δοκιμών με αντικατάσταση τσιμέντου σε κάθε θερμοκρασιακή περιοχή (% κ.β.)

Οι μειωμένες εναπομένουσες αντοχές των δοκιμών με μη διαβρωμένο υαλόθραυσμα επιβεβαιώνονται και από τα δεδομένα της θερμικής ανάλυσης για την θερμοκρασιακή περιοχή 560-650°C, όπου και γίνεται η διάσπαση του CSH. Τα δοκίμια SF4 τα οποία παρουσίασαν γενικά και υψηλότερες αντοχές πριν την πύρωση, και για όλες τις υποκαταστάσεις εμφανίζουν υψηλό ποσοστό απώλειας μάζας (Πίνακας 10-1) γεγονός που σχετίζεται με μεγαλύτερο ποσοστό διάσπασης CSH και ως εκ τούτου μειωμένες τελικές αντοχές (μετά την πύρωση). Τα δοκίμια SF3 παρουσίασαν παρόμοια αντοχή (μειωμένη κατά 20% από το δοκίμιο αναφοράς) μετά την πύρωση αλλά διαφορετική απώλεια μάζας CSH. Επιπρόσθετα το γεγονός

πως η διάσπαση του CSH του σκυροδέματος σε υψηλές θερμοκρασίες οδηγεί σε μείωση των αντοχών και ενδεχομένως κατάρρευση σε περίπτωση πυρκαγιάς οδηγεί στο συμπέρασμα πως δεν υπάρχει ακριβής αναλογία απώλειας μάζας CSH με τις αντοχές. Στο Διάγραμμα 10-15 φαίνονται και διαγραμματικά οι απώλειες στη θερμοκρασιακή περιοχή 560-650°C.

Πίνακας 10-1 Απώλειες μάζας δοκιμών με αντικατάσταση άμμου στη θερμοκρασιακή περιοχή 560-650°C.

Θερμοκρασιακή περιοχή	% απώλεια μάζας						
	Ref	SF3/5	SF3/7,5	SF3/10	SF4/5	SF4/7,5	SF4/10
560-650°C	2,68	2,43	2,2	1,13	3,98	2,2	3,46



Διάγραμμα 10-16 % Απώλεια μάζας δοκιμών με αντικατάσταση άμμου στη θερμοκρασιακή περιοχή 560-650° C (% κ.β.)

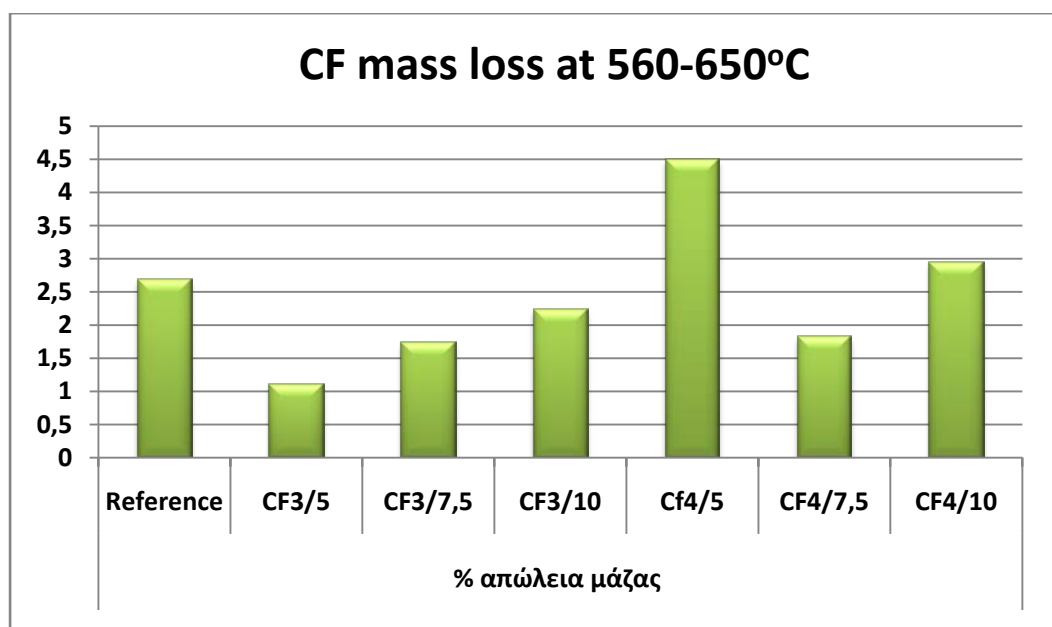
Το ίδιο παρατηρείται και από τις απώλειες μάζας (Πίνακας 10-2) των δοκιμών CF4 στα οποία έχει αντικατασταθεί τσιμέντο με μη διαβρωμένο υαλόθραυσμα και των δοκιμών CF3 με το διαβρωμένο υαλόθραυσμα. Τα δοκίμια CF4 παρουσίασαν μεγαλύτερες αντοχές, δηλαδή ανέπτυξαν σε μεγαλύτερο ποσοστό CSH και επομένως παρουσίασαν και μεγαλύτερες απώλειες στην θερμοκρασιακή περιοχή 560-650°C.

Αξιοσημείωτο είναι ότι το δοκίμιο CF4/5 παρουσιάζει υψηλότερες αντοχές σε σχέση με σχέση με το δοκίμιο αναφοράς πριν την πύρωση και παρόμοιες αντοχές με αυτό μετά την πύρωση καθώς επίσης και ιδιαίτερα υψηλή απώλεια μάζας CSH σε σχέση με το δοκίμιο αναφοράς. Αυτό πολύ πιθανόν να συμβαίνει διότι το υαλόθραυσμα που περιέχει το CF4/5 λειτουργεί σαν ποζολάνη, δίνει δηλαδή

αντοχές σε μεγαλύτερες ηλικίες και επομένως οι ένυδρες ασβεστοπυριτικές ενώσεις που προέρχονται από την ποζολανική αντίδραση επηρεάζονται πρωτίστως από την επίδραση των υψηλών θερμοκρασιών. Οι απώλειες μάζας των δοκιμών με αντικατάσταση τσιμέντου φαίνονται και στο Διάγραμμα 10-16.

Πίνακας 10-2 Απώλειες μάζας δοκιμών με αντικατάσταση άμμου στη θερμοκρασιακή περιοχή 560-650°C.

Θερμοκρασιακή περιοχή	% απώλεια μάζας						
	Ref	CF3/5	CF3/7,5	CF3/10	CF4/5	CF4/7,5	CF4/10
560-650°C	2,68	1,11	1,73	2,24	4,5	1,82	2,94



Διάγραμμα 10-17 % Απώλεια μάζας δοκιμών με αντικατάσταση τσιμέντου στη θερμοκρασιακή περιοχή 560-650° C (% κ.β.)

11. Συμπεράσματα

Στην μεταπτυχιακή εργασία μελετάται η συμπεριφορά κονιαμάτων με διαφορετικές ποιότητες υαλοθραύσματος και κοκκομετρίας. Για το σκοπό αυτό συλλέχθηκαν ποσότητες υαλοθραύσματος από την παραγωγή και την ανακύκλωση βιομηχανίας υαλουργίας, μέρος των οποίων υποβλήθηκε σε διάβρωση (τεχνητή γήρανση). Επιπρόσθετα χρησιμοποιήθηκε υαλόθραυσμα με δύο διαφορετικές κοκκομετρίες (1-4mm και <90μm) και επομένως προέκυψαν 6 διαφορετικοί τύποι υαλοθραύσματος οι οποίοι χρησιμοποιήθηκαν για την παρασκευή κονιαμάτων με μερική υποκατάσταση -έως 10%- της φυσικής άμμου και του τσιμέντου. Τα συμπεράσματα που προέκυψαν από τα πειραματικά αποτελέσματα της παρούσας εργασίας μπορούν να συνοψιστούν στα εξής:

- * Τα δοκίμια που παρασκευάστηκαν με τις συνθέσεις στις οποίες αντικαταστάθηκε μέρος της άμμου (αδρανές) με χονδρόκοκκο υαλόθραυσμα (1-4mm) διαφορετικής ποιότητας (σειρά **SS**) παρουσίασαν ιδιαίτερα μικρές αντοχές ανεξαρτήτως ποιότητας και ποσοστού αντικατάστασης υαλοθραύσματος. Αυτό μπορεί να οφείλεται στην αδυναμία ανάπτυξης αντοχών συνάφειας μεταξύ των κόκκων υαλοθραύσματος μεγέθους 1-4 mm με την πάστα τσιμέντου. Επίσης είναι πιθανόν ότι λόγω του μεγέθους των κόκκων του υαλοθραύσματος και λόγω της χρήσης CEM I κι όχι τσιμέντου χαμηλής περιεκτικότητας σε αλκάλια συνέβη αλκαλο-πυριτική αντίδραση με αποτέλεσμα τη διόγκωση και ρηγμάτωση του σκυροδέματος και κατά συνέπεια την ανάπτυξη χαμηλών αντοχών.
- * Τα δοκίμια SF3 (αντικατάσταση άμμου με διαβρωμένο υαλόθραυσμα) παρουσίασαν αυξημένη καμπτική αντοχή σε σχέση με το αναφοράς με μείωση του ρυθμού αύξησης της σε σχέση με το χρόνο. Όσον αφορά στη θλιπτική αντοχή παρουσιάζεται αυξημένη πρώιμη αντοχή, σταθεροποίηση στις 28 ημέρες και παρουσιαζόμενη μείωση σε βάθος χρόνου σε σχέση με το αναφοράς. Μόνο τα δοκίμια με 10% διαβρωμένο υαλόθραυσμα (SF3/10) παρουσίασαν λίγο υψηλότερη αντοχή από το δοκίμιο αναφοράς σε μεγαλύτερες ηλικίες.
- * Τα δοκίμια SF4 (αντικατάσταση άμμου με μη διαβρωμένο υαλόθραυσμα) παρουσίασαν αυξημένη καμπτική αντοχή σε σχέση με το αναφοράς και παρατηρείται μείωση του ρυθμού αύξησης σε σχέση με το χρόνο. Αυξημένη θλιπτική αντοχή σε σχέση με το αναφοράς σε όλες τις ηλικίες.
- * Τα δοκίμια CF (αντικατάσταση τσιμέντου με διαβρωμένο και μη διαβρωμένο υαλόθραυσμα) παρουσιάζουν αύξηση των αντοχών στις 28 ημέρες η οποία μειώνεται στις 90 ημέρες και αυξάνεται πάλι στις 270 ημέρες. Αυτό

οφείλεται μάλλον στην ποζολανική δράση του λεπτόκοκκου υαλοθραύσματος κατά την ενυδάτωση του σκυροδέματος. Η αύξηση αυτή είναι μικρότερη για τα δοκίμια που περιέχουν διαβρωμένο υαλόθραυσμα (CF3), ενώ σε αυτά με το μη διαβρωμένο υαλόθραυσμα (CF4) η θλιπτική αντοχή αυξάνεται μέχρι και 7 % σε σχέση με το δοκίμιο αναφοράς.

- * Παρατηρείται διαφορετική συμπεριφορά του άμορφου SiO_2 που προέρχεται από την επιφανειακή γέλη του υαλοθραύσματος λόγω γήρανσης και του SiO_2 που περιέχεται στο υαλόθραυσμα ως στοιχείο της χημικής του σύστασης όταν αυτό μπαίνει στο κονίαμα. Όταν αντικαθίσταται άμμος, καλύτερη συμπεριφορά αποκτούν τα δοκίμια που περιέχουν το διαβρωμένο υαλόθραυσμα. Αυτό οφείλεται στο γεγονός ότι η ανάπτυξη του SiO_2 με τη μορφή γέλης στο υαλόθραυσμα ενισχύει το ρόλο του ως αδρανές στο σκυρόδεμα αναπτύσσοντας υψηλότερες δυνάμεις συνάφειας και παράλληλα λειτουργεί ως ποζολανικό υλικό, αυξάνεται δηλαδή η ποσότητα των υλικών που συμβάλουν στις αντοχές του τελικού προϊόντος. Από την άλλη μεριά, όταν αντικαθίσταται το τσιμέντο, καλύτερη συμπεριφορά σε βάθος χρόνου αποκτούν τα δοκίμια που περιέχουν το μη διαβρωμένο υαλόθραυσμα. Αυτό οφείλεται στο γεγονός ότι αντικαθιστά το τσιμέντο λεπτόκοκκο υλικό με μεγάλη ποζολανική δραστηριότητα που θα ενισχύσει τις αντοχές του. Η ανάπτυξη του άμορφου SiO_2 με τη μορφή γέλης στο υαλόθραυσμα δε βοηθάει στην καλή συνάφεια του με το τσιμέντο και κατά συνέπεια στη συνεργασιμότητα του με αυτό. Με την αντικατάσταση δηλαδή τσιμέντου με **μη** διαβρωμένο υαλόθραυσμα αυξάνονται περισσότερο (σε σχέση με την αντικατάσταση με διαβρωμένο) τα τσιμεντοειδή στοιχεία που συμβάλουν στις αντοχές.
- * Η εναπομείνουσα θλιπτική αντοχή μετά την πύρωση για το SF3 είναι 75% αυτής του αναφοράς. Τα δοκίμια SF4, εκτός από αυτό με 5% υαλόθραυσμα, παρουσίασαν πολύ χαμηλή εναπομείνουσα αντοχή, 64% του δοκιμίου αναφοράς, ενώ το SF4/5 έδειξε αντοχή σχεδόν ίδια με αυτή του δοκιμίου αναφοράς μετά την πύρωση.
- * Η εναπομείνουσα θλιπτική αντοχή μετά την πύρωση για το CF3 είναι 65% αυτής του αναφοράς με μικρές διαφορές ανάλογα με το ποσοστό αντικατάστασης υαλοθραύσματος, ενώ η αντίστοιχη του CF4 με αντικατάσταση 5% και 7,5% υαλόθραυσμα είναι σχεδόν ίδια με αυτή του δοκιμίου αναφοράς (95%). Το CF 4/10 παρουσιάζει 70% περίπου της εναπομείνουσας αντοχής του δοκιμίου αναφοράς.
- * Οι παρατηρήσεις αυτές ενισχύονται από τις εικόνες στο ηλεκτρονικό μικροσκόπιο όπου παρατηρούνται ρωγμές που είναι πιο εμφανείς στα

δοκίμια με μη διαβρωμένο γυαλί όταν αντικαθίσταται άμμος και στο διαβρωμένο υαλόθραυσμα όταν αντικαθίσταται το τσιμέντο. Στο SEM επίσης παρατηρήθηκαν ίνες του λεπτόκοκκου υαλοθραύσματος που σχηματίστηκαν κατά την λειοτρίβηση του, γεγονός που εξηγεί την ανάπτυξη αυξημένων αντοχών σε σχέση με το αναφοράς.

- * Σημαντική είναι η αιχμή που παρατηρείται από τους 550-650°C η οποία οφείλεται στην διάσπαση του CSH. Οι μετρήσεις στο θερμοζυγό επιβεβαιώνουν τις αναμενόμενες απώλειες μάζας από τη διάσπαση σε υψηλές θερμοκρασίες του CSH γεγονός που συνεπάγεται μείωση των αντοχών. Επιπλέον φαίνεται πως οι ένυδρες ασβεστοπυριτικές ενώσεις ($x\text{CaO SiO}_2 z\text{H}_2\text{O}$ ή CSH) που προκύπτουν από την ποζολανική αντίδραση να επηρεάζονται πρωτίστως από την επίδραση υψηλών θερμοκρασιών.
- * Με βάση τις παραπάνω μετρήσεις προκύπτει ότι χρήση διαβρωμένου λεπτόκοκκου (<90μm) υαλοθραύσματος (**τύπου 3**) από την ανακύκλωση μπορεί να χρησιμοποιηθεί σε σκυρόδεμα με αντικατάσταση 10% της άμμου καθώς αυξάνει περίπου κατά 3% την θλιπτική αντοχή σε προχωρημένες ηλικίες και παρουσιάζει ελάχιστη απώλεια (~ 20%) μετά την πύρωση σε σχέση με το δοκίμιο αναφοράς.
- * Χρήση μη διαβρωμένου λεπτόκοκκου (<90μm) υαλοθραύσματος (**τύπου 4**) από την ανακύκλωση μπορεί να χρησιμοποιηθεί σε σκυρόδεμα με αντικατάσταση 5% της άμμου καθώς αυξάνει περίπου κατά 5% την θλιπτική αντοχή σε προχωρημένες ηλικίες και παρουσιάζει σχεδόν μηδαμινή απώλεια (~ 2%) μετά την πύρωση σε σχέση με το δοκίμιο αναφοράς. Επίσης υαλόθραυσμα τύπου 4 μπορεί να αντικαταστήσει το τσιμέντο σε ποσοστό 5 έως 7,5% (ιδανικά) καθώς αυξάνει τις θλιπτικές αντοχές σε βάθος χρόνου από 4 έως 6% και δεν επηρεάζεται ιδιαίτερα από τις υψηλές θερμοκρασίες (6 έως 10% απώλειες αντοχών) σε σχέση με το δοκίμιο αναφοράς.
- * Η χρήση του σκυροδέματος με υαλόθραυσμα έχει οικονομικά και περιβαλλοντικά οφέλη. Η εφαρμογή τους μπορεί να είναι κατάλληλη σε μεγάλες κατασκευές, καθώς η χρήση τους θα μειώσει την εκλυόμενη θερμότητα κατά τη διάρκεια της ενυδάτωσης του τσιμέντου στο σκυρόδεμα λόγω των ποζολανικών ιδιοτήτων του λεπτόκοκκου γυαλιού. Επίσης, αυτό το είδος του σκυροδέματος μπορεί να χρησιμοποιηθεί σε κατασκευές σε περιβάλλον με υψηλή υγρασία, καθώς το γυαλί μειώνει την υδαταπορροφητικότητα του σκυροδέματος.

Βιβλιογραφικές αναφορές

- [1] H. Du, K.H. Tan, Use of waste glass as sand in mortar. Part II. Alkali–silica reaction and mitigation methods, *Cement and Concrete Composites* 35 (2013) 118–126, <http://dx.doi.org/10.1016/j.cemconcomp.2012.08.029>.
- [2] W. Hogland, Remediation of an old landfill site, *ESPR-Environmental Science and Pollution Research* 1 (2002) 49–54.
- [3] A review on the use of waste glasses in the production of cement and concrete, Caijun Shi, Keren Zheng, *Resources, Conservation and Recycling* 52 (2007) 234–247.
- [4] K. Dan, L. Ward, *The History of Glass*, Orbis, London, 1984.
- [5] R.M. Knittle, *Early American Glass*, The Century Co., USA, 1927.
- [6] J.D. Heldman, *Techniques of Glass Manipulation in Scientific Research*, Prentice Hall, New York, 1946.
- [7] J.E. Stanworth, *Physical Properties of Glass*, Clarendon Press, Oxford, 1950.
- [8] D.E. Koranyi, *Surface Properties of Silicate Glass*, Akadémiai Kiadó, Budapest, 1963.
- [9] A. Schmitz, J. Kaminski, Scalet B. Maria, A. Soria, Energy consumption and CO₂ emissions of the European glass industry, *Energy Policy* 39 (2011) 142–155, <http://dx.doi.org/10.1016/j.enpol.2010.09.022>.
- [10] European Commission, *Environmental Statistics and Accounts in Europe*, Eurostat Statistical Books, 2010.
- [11] _IB. Topçu, M. Canbaz, Properties of concrete containing waste glass, *Cement and Concrete Research* 34 (2004) 267–274, <http://dx.doi.org/10.1016/j.cemconres.2003.07.003>.
- [12] M. Saito, M. Shukuya, Energy and material use in the production of insulating glass windows, *Solar Energy* 58 (1996) 247–252, [http://dx.doi.org/10.1016/S0038-092X\(96\)00056-4](http://dx.doi.org/10.1016/S0038-092X(96)00056-4).
- [13] B. Taha, G. Nounu, Properties of concrete contains mixed colour waste recycled glass as sand and cement replacement, *Construction and Building Materials* 22 (2008) 713–720, <http://dx.doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2007.01.019>.

- [14] H. Isa, The need for waste management in the glass industries: a review, *Scientific Research and Essay* 3 (2008) 276–279.
- [15] L.M. Federico, S.E. Chidiac, Waste glass as a supplementary cementitious material in concrete – critical review of treatment methods, *Cement and Concrete Composites* 31 (2009) 606–610, <http://dx.doi.org/10.1016/j.cemconcomp.2009.02.001>.
- [16] State U., Environmental Protection Agency report, 2012, <http://www.epa.gov/epawaste/conserves/materials/glass.htm>
- [17] C. Ambell, A. Bjorklund, M. Soderman, Potential för öÖkad Materialåtervinning av Hushållsavfall och Industrialavfall (Swedish), KTH report, Stockholm, ISSN 1652-5442, 2010.
- [18] L.A. Pereira-de-Oliveira, J.P. Castro-Gomes, P.M.S. Santos, The potential pozzolanic activity of glass and red-clay ceramic waste as cement mortars components, *Construction and Building Materials* 31 (2012) 197–203, <http://dx.doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2011.12.110>.
- [19] T. Zhang, P. Gao, P. Gao, J. Wei, Q. Yu, Effectiveness of novel and traditional methods to incorporate industrial wastes in cementitious materials – an overview, *Resources, Conservation and Recycling* 74 (2013) 134–143, <http://dx.doi.org/10.1016/j.resconrec.2013.03.003>.
- [20] A.M. Matos, J. Sousa-Coutinho, Durability of mortar using waste glass powder as cement replacement, *Construction and Building Materials* 36 (2012) 205–215, <http://dx.doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2012.04.027>.
- [21] M. Schneider, M. Romer, M. Tschudin, H. Bolio, Sustainable cement production—present and future, *Cement and Concrete Research* 41 (2011) 642–650, <http://dx.doi.org/10.1016/j.cemconres.2011.03.019>.
- [22] Σ. Τσίμας, Καθηγητής ΕΜΠ (NTUA), Αειφορία και δομικά υλικά αξιοποίηση βιομηχανικών παραπροϊόντων στον χώρο των δομικών υλικών, παρουσίαση, Αθήνα 2015.
- [23] N. Pardo, J.A. Moya, A. Mercier, Prospective on the energy efficiency and CO2 emissions in the EU cement industry, *Energy* 36 (2011) 3244–3254, <http://dx.doi.org/10.1016/j.energy.2011.03.016>.
- [24] N.A. Madloul, R. Saidur, M.S. Hossain, N.A. Rahim, A critical review on energy use and savings in the cement industries, *Renewable and Sustainable Energy Reviews* 15 (2011) 2042–2060, <http://dx.doi.org/10.1016/j.rser.2011.01.005>.
- [25] L. Szabó, I. Hidalgo, J.C. Ciscar, A. Soria, CO2 emission trading within the European Union and Annex B countries: the cement industry case, *Energy Policy* 34 (2006) 72–87, <http://dx.doi.org/10.1016/j.enpol.2004.06.003>.

- [26] M.B. Ali, R. Saidur, M.S. Hossain, A review on emission analysis in cement industries, *Renewable and Sustainable Energy Reviews* 15 (2011) 2252–2256, <http://dx.doi.org/10.1016/j.rser.2011.02.014>.
- [27] R. Rehan, M. Nehdi, Carbon dioxide emissions and climate change: policy implications for the cement industry, *Environmental Science & Policy* 8 (2005) 105–114, <http://dx.doi.org/10.1016/j.envsci.2004.12.006>.
- [28] N. Oreskes, E. Conway, *Merchants of Doubt*, Bloomsbury Publishing, New York, 2010.
- [29] A. Bosoaga, O. Masek, J.E. Oakey, CO₂ capture technologies for cement industry, *Energy Procedia* 1 (2009) 133–140, <http://dx.doi.org/10.1016/j.egypro.2009.01.020>.
- [30] Μπενέκης Βασίλειος, Επίδραση των κύριων συστατικών σύνθετων τσιμέντων στη συμπεριφορά τους σε υψηλές θερμοκρασίες, Διδακτορική Διατριβή, Αθήνα 2013.
- [31] N.S. Papadopoulos, A.K. Moutsatsou, Influence of coloured cullet during production of amber glass. Part 1. Obtaining the appropriate colour and physicochemical characteristics, *GlassTechnology - European Journal of Glass Science and Technology Part A*, 44(3,1) p. 123-127 (2003)
- [32] N. Papadopoulos, A. Moutsatsou, The influence of coloured cullet during the production of amber glass Part II: Investigation of chromophores content and blisters. *Glass Technology*, 44(3), p. 128–31 (2003)
- [33] W.A. Weyl, *Coloured Glasses*, Society of Glass Technology (1986)
- [34] S. de Castro, J. de Brito, Evaluation of the durability of concrete made with crushed glass aggregates, *Journal of Cleaner Production* 41 (2013) 7–14, <http://dx.doi.org/10.1016/j.jclepro.2012.09.021>.
- [35] R.G. Pike, D. Hubbard, Physicochemical studies of the destructive alkali-aggregate reaction in concrete, *Journal of Research of the National Bureau of Standards* 59 (2) (1957) 127–132, <http://dx.doi.org/10.6028/jres.059.013>
- [36] Γεωργουσάκης Κων/νος, Κωστίκας Μιχαήλ, 2014, «Ιδιότητες τσιμεντοκονιαμάτων με χρήση υαλοθραύσματος ως αντικατάσταση του τσιμέντου», Διπλωματική Εργασία, Δ.Π.Θ., Τμήμα Πολιτικών Μηχανικών, Ξάνθη.
- [37] Κεχαγιάς Παναγιώτης, Σιαλή Μαρία, «Κονιάματα με ανακυκλωμένο υαλόθραυσμα ως ποσοστό αντικατάστασης της άμμου» Διπλωματική Εργασία, Δ.Π.Θ., Τμήμα Πολιτικών Μηχανικών, Ξάνθη.
- [38] Σ. Τσίμας, Σ. Τσιβιλής, *Επιστήμη και Τεχνολογία Τσιμέντου*, Αθήνα 2004, Σχολή Χημικών Μηχανικών, Εθνικό Μετσόβιο Πολυτεχνείο.

- [39] A. Khmiri, M. Chaabouni, B. Samet, Chemical behaviour of ground waste glass when used as partial cement replacement in mortars, *Laboratoire de Chimie Industrielle, Ecole Nationale d'Ingénieurs de Sfax, BP W, 3038 Sfax, Tunisie, Construction and Building Materials 44 (2013) 74–80*
- [40] R. Idir, M. Cyr, A. Tagnit-Hamou, Pozzolanic properties of fine and coarse color-mixed glass cullet, *Cement and Concrete Composites 33 (2011) 19–29*, <http://dx.doi.org/10.1016/j.cemconcomp.2010.09.013>.
- [41] A. Shayan, Value-added utilization of waste glass in concrete, *IABSE Symposium, Melbourne, 2002*, pp. 1–11.
- [42] Z.Z. Ismail, E.A. Al-Hashmi, Recycling of waste glass as a partial replacement for fine aggregate in concrete, *Waste Management (New York, N.Y.) 29 (2009) 655–659*, <http://dx.doi.org/10.1016/j.wasman.2008.08.012>. 18848773.
- [43] Σ. Τσίμας, Καθηγητής ΕΜΠ, Χημεία και τεχνολογία κονίων, κονιαμάτων και σκυροδέματος, Παρουσίαση διαλέξεων, Αθήνα Ιανουάριος 2015.
- [44] Ανοικτομάτη Ελένη, Διερεύνηση των παραγόντων που επηρεάζουν τη φθορά των γυάλινων επιφανειών, Μάρτιος του 2012.
- [45] N. Papadopoulos, C.A. Drosou, Influence of weather conditions on glass properties, *Journal of Chemical technology and metallurgy, 47(4) 2012 429-439*
- [46] C.D. Johnston, Waste glass as coarse aggregate for concrete, *Journal of Testing and Evaluation 2 (5) (1974) 344–350*, <http://dx.doi.org/10.1520/JTE10117J>.
- [47] R. Takata, S. Sato, T. Nonaka, H. Ogata, K. Hattori, Investigation on alkali-silica reaction utilizing waste glass in concrete and suppression effect by natural zeolite, 29th Conference on Our World in Concrete and Structures: 25–26 August, Singapore, 2004).
- [48] V. Corinaldesi, G. Gnappi, G. Moriconi, A. Montenero, Reuse of ground waste glass as aggregate for mortars, *Waste Management (New York, N.Y.) 25 (2005) 197–201*, <http://dx.doi.org/10.1016/j.wasman.2004.12.009>. 15737718.
- [49] R. Idir, M. Cyr, A. Tagnit-Hamou, Use of fine glass as ASR inhibitor in glass aggregate mortars, *Construction and Building Materials 24 (2010) 1309–1312*, <http://dx.doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2009.12.030>.
- [50] R. Nassar, P. Soroushian, Strength and durability of recycled aggregate concrete containing milled glass as partial replacement for cement, *Construction and Building Materials 29 (2012) 368–377*, <http://dx.doi.org/10.1016/j.conbuild-mat.2011.10.061>.
- [51] B. Taha, G. Nounu, Properties of concrete contains mixed colour waste recycled glass as sand and cement replacement, *Construction and Building*

- Materials 22 (2008) 713–720,
<http://dx.doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2007.01.019>.
- [52] Z. Xie, Y. Xi, Use of recycled glass as a raw material in the manufacture of Portland cement, *Materials and Structures* 35 (2002) 510–515, <http://dx.doi.org/10.1007/BF02483139>.
- [53] G. Chen, H. Lee, K.L. Young, P.L. Yue, A. Wong, T. Tao, K.K. Choi, Glass recycling in cement production—an innovative approach, *Waste Management (New York, N.Y.)* 22 (2002) 747–753.
- [54] Yahya Jani *, William Hogland, Waste glass in the production of cement and concrete – A review, *Journal of Environmental Chemical Engineering* 2 (2014) 1767–1775.
- [55] Τσακαλάκης Κωνσταντίνος, Τεχνολογία Παραγωγής Τσιμέντου και Σκυροδέματος, Αθήνα, Μάιος 2010.
- [56] Α. Καραμπέρη, Χημικός Μηχανικός Ε.Μ.Π. MSc Προστασία Μνημείων, Ανάπτυξη σύνθετων δομικών υλικών με χρήση υαλοθραύσματος και υαλοποιημένων απορριμμάτων, Διδακτορική Διατριβή, Αθήνα 2013.
- [57] N. Papadopoulos, C.A. Drosou, Influence of weather conditions on glass properties, *Journal of Chemical technology and metallurgy*, 47(4) 2012 429-439
- [58] N. Schwarz, H. Cam, N. Neithalath, Influence of a fine glass powder on the durability characteristics of concrete and its comparison to fly ash, *Cement and Concrete Composites* 30 (2008) 486–496, <http://dx.doi.org/10.1016/j.cemcon-comp.2008.02.001>.
- [59] T.H. Panzera, P.H.R. Borges, A.L.R. Sabariz, F.P. Cota, Recycled glass as potential aggregate for concrete tiles: a statistical analysis of the physical and engineering properties, *International Journal of Environment and Waste Management* 12 (2013) 280–299, <http://dx.doi.org/10.1504/IJEW.2013.056196>.
- [60] M. Carsana, M. Frassoni, L. Bertolini, Comparison of ground waste glass with other supplementary cementitious materials, *Cement and Concrete Composites* 33 (2014) 39–45.
- [61] A. Shayan, A. Xu, Value-added utilisation of waste glass in concrete, *Cement and Concrete Research* 34 (2004) 81–89, [http://dx.doi.org/10.1016/S0008-8846\(03\)00251-5](http://dx.doi.org/10.1016/S0008-8846(03)00251-5).
- [62] B. Taha, G. Nounu, Properties of concrete contains mixed colour waste recycled glass as sand and cement replacement, *Construction and Building Materials* 22 (2008) 713–720, <http://dx.doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2007.01.019>.

ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ Α

Ορυκτολογική ανάλυση με περίθλαση ακτίνων Χ (XRD)

Σκοπός της μεθόδου είναι η ταυτοποίηση των κρυσταλλικών φάσεων στα δείγματα. Βασίζεται στην περίθλαση μονοχρωματικής ακτινοβολίας ακτίνων Χ, γνωστού μήκους κύματος λ , πάνω στα επίπεδα του κρυσταλλικού πλέγματος των εξεταζόμενων ενώσεων και στη συνέχεια στον προσδιορισμό, μέσω της αντίστοιχης γωνίας θ , των εσωτερικών διαστημάτων d των επιπέδων με εφαρμογή του γνωστού τύπου του Bragg:

$$n \cdot \lambda = 2d \cdot \sin\theta \quad \text{όπου } n = 1, 2, 3, \dots, \text{ η τάξη περίθλασης.}$$

Μετρήσεις με τη βοήθεια συσκευής περίθλασης ακτίνων Χ (XRD) έλαβαν χώρα, πριν και μετά το τέλος της θερμικής καταπόνησης των δοκιμίων, για την ταυτοποίηση των νέων φάσεων που δημιουργήθηκαν κατά τη διάρκεια της θέρμανσης. Η συσκευή που χρησιμοποιήθηκε είναι η *Siemens D-5000 X-ray diffractometer*, με λυχνία *Cu* και χαρακτηριστική ακτινοβολία *Kα1* μήκους κύματος $\lambda=1.5405 \text{ \AA}$, όπως φαίνεται στην Εικόνα 9-2. Πριν τις μετρήσεις απαιτείται πολύ καλή προετοιμασία του δείγματος (σωστή κοκκομετρία και πάχος) με σκοπό την καλύτερη διαχωριστικότητα της έντασης στα ακτινοδιαγράμματα. Επίσης, ρυθμίζεται και η ταχύτητα του γωνιομέτρου για περισσότερο λεπτομερή τελικά διαγράμματα. Στην παρούσα μεταπτυχιακή εργασία ο χρόνος παραμονής του δείγματος είναι 25 min με βήμα 0.04 μοίρες ανά δευτερόλεπτο για ακτινοδιαγράμματα με 2θ (άξονας x) 5-65 μοίρες. [30]



Εικόνα 0-1 Συσκευή περίθλασης ακτίνων Χ

Εξέταση μικροδομής με ηλεκτρονικό μικροσκόπιο σάρωσης (SEM)

Με τη χρήση του Ηλεκτρονικού Μικροσκοπίου Σάρωσης έγινε εξέταση της μορφολογίας του δείγματος. Η επεξεργασία των δειγμάτων περιλαμβάνει λεπτές τομές ώστε να διαπιστωθεί η συνάφεια-συνεκτικότητα πάστας και αδρανών όπως και την παραλαβή αντιπροσωπευτικών εικόνων.

Από τα προς μελέτη με οπισθοσκεδαζόμενα ηλεκτρόνια (backscattered electron) δείγματα κονιαμάτων παρασκευάστηκαν στιλπνές τομές οι οποίες στη συνέχεια επιπλατινώθηκαν για την αύξηση της αγωγιμότητάς τους. Οι μετρήσεις έγιναν σε συνθήκες υψηλού κενού με στόχο να γίνει ταυτόχρονη μικροανάλυση για την καλύτερη μελέτη της συνάφειας πάστας-αδρανών και της κατανομής του υαλοθραύσματος στο υλικό. Οι συνθήκες μέτρησης ρυθμίστηκαν ώστε η τάση επιτάχυνσης να είναι 20 kV, το ρεύμα νήματος στα 80-82 μ A και η απόσταση του ανιχνευτή από το δείγμα να είναι 15 mm. [30]

Καταγραφή αντιδράσεων κατά την έψηση

Η ανάλυση με θερμοζυγό (θερμοσταθμική) εφαρμόζεται σε αναλύσεις στερεών δειγμάτων, που θερμαινόμενα εμφανίζουν φυσικά ή χημικά φαινόμενα που συνοδεύονται με μείωση ή αύξηση βάρους. Κατά τη θερμοσταθμική ανάλυση το δείγμα θερμαίνεται σε ελεγχόμενες συνθήκες (περιβάλλον αερίου, ρυθμός αύξησης θερμοκρασίας, τελική θερμοκρασία) και καταγράφεται συνεχώς το βάρος του, η θερμοκρασία του και ο χρόνος ανάλυσής του. Από τα αποτελέσματα της θερμοσταθμικής ανάλυσης είναι δυνατόν να εξαχθούν συμπεράσματα σχετικά με τη θερμοκρασία που πραγματοποιήθηκε μια αντίδραση, το χρόνο που πραγματοποιήθηκε μια αντίδραση και τις ποσότητες των ουσιών που αντέδρασαν. Από τις δύο πρώτες παρατηρήσεις είναι δυνατόν να εξαχθούν ποιοτικά συμπεράσματα, ενώ από την τελευταία ποσοτικοί υπολογισμοί.

Οι μετρήσεις έλαβαν χώρα σε σύστημα θερμοζυγού (Εικόνα 2) με δυνατότητα διαφορικής θερμικής ανάλυσης (TG-STDA) (851 Mettler Toledo Stare System). Το αέριο που χρησιμοποιήθηκε είναι αέρας και η ποσότητα του δείγματος που εισάγεται κάθε φορά είναι 5 mg σε δειγματοφορέα από πλατίνα. Ο ρυθμός αύξησης της θερμοκρασίας είναι 15°C/min και ως τελική θερμοκρασία ρυθμίζεται αυτή της έψησης δηλαδή 800°C.



Εικόνα 0-2 Θερμοζυγός Διαφορικής Θερμικής Ανάλυσης