



ΕΘΝΙΚΟ ΜΕΤΣΟΒΙΟ ΠΟΛΥΤΕΧΝΕΙΟ

ΣΧΟΛΗ ΜΗΧΑΝΙΚΩΝ ΜΕΤΑΛΛΕΙΩΝ-ΜΕΤΑΛΛΟΥΡΓΩΝ

**ΑΝΑΠΤΥΞΗ ΑΦΡΩΔΩΝ ΘΕΡΜΟΜΟΝΩΤΙΚΩΝ ΑΝΟΡΓΑΝΩΝ
ΠΟΛΥΜΕΡΩΝ ΥΛΙΚΩΝ ΑΠΟ ΒΙΟΜΗΧΑΝΙΚΑ ΟΡΥΚΤΑ**

ΔΙΔΑΚΤΟΡΙΚΗ ΔΙΑΤΡΙΒΗ

Γεωργία-Μαρία Σ. Τσαούση

Διπλωματούχος Μηχανικός Μεταλλείων Μεταλλουργός

ΕΠΙΒΛΕΠΩΝ:

Δ. Πάνιας

Καθηγητής Ε.Μ.Π

ΑΘΗΝΑ, Φεβρουάριος 2018



ΕΘΝΙΚΟ ΜΕΤΣΟΒΙΟ ΠΟΛΥΤΕΧΝΕΙΟ

ΣΧΟΛΗ ΜΗΧΑΝΙΚΩΝ ΜΕΤΑΛΛΕΙΩΝ-ΜΕΤΑΛΛΟΥΡΓΩΝ

ΑΝΑΠΤΥΞΗ ΑΦΡΩΔΩΝ ΘΕΡΜΟΜΟΝΩΤΙΚΩΝ ΑΝΟΡΓΑΝΩΝ ΠΟΛΥΜΕΡΩΝ ΥΛΙΚΩΝ ΑΠΟ ΒΙΟΜΗΧΑΝΙΚΑ ΟΡΥΚΤΑ

ΔΙΔΑΚΤΟΡΙΚΗ ΔΙΑΤΡΙΒΗ

Γεωργία-Μαρία. Σ. Τσαούση

Διπλωματούχος Μηχανικός Μεταλλείων Μεταλλουργός

ΤΡΙΜΕΛΗΣ ΣΥΜΒΟΥΛΕΥΤΙΚΗ

ΕΠΙΤΡΟΠΗ:

- 1 .Δ. Πάνιας, Καθ. Ε.Μ.Π (Επιβλέπων)
2. Ι. Πασπαλιάρης, Καθ. Ε.Μ.Π
3. Η. Χατζηθεοδωρίδης, Αν. Καθ. Ε.Μ.Π

ΕΠΤΑΜΕΛΗΣ ΕΞΕΤΑΣΤΙΚΗ

ΕΠΙΤΡΟΠΗ:

- 1 .Δ. Πάνιας, Καθ. Ε.Μ.Π (Επιβλέπων)
2. Ι. Πασπαλιάρης, Καθ. Ε.Μ.Π
3. Η. Χατζηθεοδωρίδης, Αν. Καθ. Ε.Μ.Π
4. Γ. Κακκάλη, Καθ. Ε.Μ.Π
5. Κ. Κομνίτσας, Καθ. Π.Κ
6. Μ. Ταξιάρχου, Επ. Καθ. Ε.Μ.Π
7. Μ. Περράκη, Επ. Καθ. Ε.Μ.Π

ΑΘΗΝΑ, Φεβρουάριος 2018

Στους γονείς μου...

ΠΡΟΛΟΓΟΣ

Η παρούσα διδακτορική διατριβή πραγματεύεται το θέμα της ανάπτυξης αφρωδών θερμομονωτικών ανόργανων πολυμερών υλικών από βιομηχανικά ορυκτά και πετρώματα και συγκεκριμένα από απορρίμματα περλίτη. Το θέμα της διατριβής, ανατέθηκε με την από 08/02/2011 απόφαση της Γ.Σ.Ε.Σ της Σχολής Μηχανικών Μεταλλείων Μεταλλουργών, ύστερα από πρόταση του Επιβλέποντος Καθηγητή κ. Δ. Πάνια και των μελών της Τριμελούς Συμβουλευτικής Επιτροπής κ. Ι. Πασπαλιάρη, Καθηγητή Ε.Μ.Π και κ. Θ. Περράκη, Καθηγήτριας Ε.Μ.Π. Λόγω συνταξιοδότησης της κ. Θ. Περράκη, τη θέση της στην τριμελή επιτροπή ανέλαβε ο κ. Ηλίας Χατζηθεοδωρίδης, Αναπληρωτής Καθηγητής Ε.Μ.Π. Η διατριβή ανήκει στην ευρύτερη επιστημονική περιοχή της σύνθεσης γεωπολυμερών υλικών από μεταλλευτικά – μεταλλουργικά απόβλητα.

Η πειραματική διαδικασία της διατριβής πραγματοποιήθηκε στο εργαστήριο «Μεταλλουργίας» της σχολής Μηχανικών Μεταλλείων Μεταλλουργών του Ε.Μ.Π. Στην ολοκλήρωση της διατριβής συνέβαλαν, τα παρακάτω μέλη της Σχολής Μηχανικών Μεταλλείων Μεταλλουργών, στους οποίους θέλω να εκφράσω τις ευχαριστίες μου:

Αρχικά, ο επιβλέπων Καθηγητής κ. Δ. Πάνιας, για την ανάθεση του θέματος, την εποπτεία της έρευνας, την επιστημονική του καθοδήγηση αλλά και τη δημιουργική συνεργασία που ξεκινήσαμε να έχουμε ήδη από την εκπόνηση της διπλωματικής μου εργασίας για την απόκτηση του πτυχίου του Μεταλλειολόγου-Μεταλλουργού Μηχανικού. Η συνεργασία αυτή συνεχίζεται μέχρι και σήμερα στα πλαίσια ερευνητικών προγραμμάτων, στα οποία έχω τη χαρά να συμμετέχω ως ερευνήτρια, λόγω της εμπιστοσύνης που έδειξε ο κ. Πάνιας στο πρόσωπό μου. Τον ευχαριστώ επίσης για τη στήριξή του, όχι μόνο σε επιστημονικό αλλά και σε προσωπικό επίπεδο, καθώς δέκα ολόκληρα χρόνια είναι για μένα όχι μόνο δάσκαλος αλλά και ο άνθρωπος που μου συμπαραστέκεται σε όλες τις δυσκολίες που αντιμετωπίζω, δίνοντάς μου τις πιο άριστες συμβουλές.

Ο Καθηγητής κ. Ι. Πασπαλιάρης για την επιστημονική του καθοδήγηση, τη συνεργασία που είχαμε όλα αυτά τα χρόνια στα πλαίσια ερευνητικών προγραμμάτων, το ενδιαφέρον του και τις πολύτιμες γνώσεις του στα θέματα της έρευνας.

Ο Αν. Καθηγητής κ. Η. Χατζηθεοδωρίδης για τη συνεργασία, την αμέριστη βοήθεια σε όλα τα ζητήματα της έρευνας αλλά και τη σχολαστικότητά του στη διερεύνηση των προβλημάτων που ανέκυπταν.

Η Επ. Καθηγήτρια κ. Μαρία Ταξιάρχου για τη συνεργασία που είχαμε και την επιστημονική της καθοδήγηση.

Η Επ. Καθηγήτρια κ. Μαρία Περράκη για τις σημαντικές παρατηρήσεις της στην ορυκτολογική ανάλυση του απορρίμματος περλίτη (πρώτη ύλη διατριβής).

Η Μηχανικός Μεταλλείων Μεταλλουργός κ. Η. Ντούνη για τη βοήθεια που μου προσέφερε στα αρχικά στάδια της διατριβής αλλά και στην εξέλιξή της. Την ευχαριστώ ιδιαίτερος για τον πολύτιμο χρόνο που αφιέρωσε στην εξοικείωσή μου με το εργαστήριο Μεταλλουργίας, στο σχεδιασμό των πειραματικών διεργασιών της διατριβής και στην ανάλυση των πειραματικών αποτελεσμάτων.

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

Και τέλος, ο Δρ. Κ. Σακκάς, μέλος του εργαστηρίου «Μεταλλουργίας», για τη βοήθεια, τη στήριξη και το ενδιαφέρον που έχω εισπράξει από πλευράς του όλο αυτό το διάστημα, τόσο με την ιδιότητα του συνεργάτη όσο και με την ιδιότητα του καλού μου φίλου, η Χημικός Μηχανικός Μ. Γρέγου και η Χημικός Μηχανικός Α. Αλεξανδρή για την άρτια συνεργασία στα πλαίσια των χημικών αναλύσεων, η Μηχανικός Μεταλλείων Μεταλλουργός Α. Μαλιαχώβα για την πολύτιμη βοήθεια που μου προσέφερε σε όλη τη διάρκεια της διατριβής, η Μηχανικός Μεταλλείων Μεταλλουργός Α. Βαξεβανίδου για τις χρήσιμες συμβουλές της στα θέματα χρήσης του εργαστηριακού εξοπλισμού, ο Δρ. Π. Τσακιρίδης για τη βοήθεια που μου παρείχε στη μέτρηση των μηχανικών ιδιοτήτων των τελικών υλικών, ο Υ.Δ. Ε. Προφήτης για την εποικοδομητική συνεργασία που είχαμε στα πλαίσια της διδακτορικής μου διατριβής όσον αφορά στη χρήση ψηφιακών μεθόδων ανάλυσης για την αξιολόγηση του πορώδους των τελικών υλικών.

Τέλος, θα ήθελα να εκφράσω ένα πολύ μεγάλο ευχαριστώ στην οικογένεια μου και στα αγαπημένα μου πρόσωπα που με στήριξαν και συνεχίζουν να με στηρίζουν. Κυρίως στη μητέρα μου, που δια της παρουσίας της αποτελεί το μεγαλύτερο στήριγμά μου και στον πατέρα μου που, παρά την απουσία του, θα αποτελεί πάντα το μεγαλύτερο κίνητρο σε κάθε μου προσπάθεια.

ΠΕΡΙΛΗΨΗ

Στην παρούσα διδακτορική διατριβή πραγματοποιήθηκε η ανάπτυξη αφροποιημένων γεωπολυμερών θερμομονωτικών υλικών από περλιτικά απόβλητα. Η τεχνολογία του γεωπολυμερισμού σε συνδυασμό με τη διεργασία της αφροποίησης μπορεί να οδηγήσει σε ελαφροβαρή υλικά νέας γενιάς, μέσω αξιοποίησης των βιομηχανικών παραπροϊόντων. Τα γεωπολυμερή είναι υλικά που προκύπτουν από τη χημική αντίδραση μεταξύ αργιλοπυριτικών στερεών με αλκαλικά πυριτικά διαλύματα, υπό έντονα αλκαλικές συνθήκες. Ο βασικός μηχανισμός της αφροποίησης (με χημικό ή φυσικό τρόπο) στηρίζεται στη 'γένεση' αερίου, το οποίο δεσμεύεται από τη γεωπολυμερή μήτρα, σχηματίζοντας μεμονωμένες φυσαλίδες ή δίκτυο συνενωμένων πόρων.

Στο πρώτο στάδιο της διατριβής έγινε ο χαρακτηρισμός των περλιτικών αποβλήτων, τα οποία αποτέλεσαν την πρώτη ύλη για τη μετέπειτα σύνθεση των γεωπολυμερών πολτών. Η σύνθεση των πολτών πραγματοποιήθηκε μέσω ανάμιξης της αργιλοπυριτικής πηγής με διάλυμα καυστικού νατρίου (NaOH) ως αλκαλικό ενεργοποιητή. Αρχικά πραγματοποιήθηκε μελέτη επίδρασης της σύστασης της υγρής αλκαλικής φάσης και της θερμοκρασίας στο χρόνο στερεοποίησης των γεωπολυμερών πολτών. Στη συνέχεια μελετήθηκε το ιξώδες των γεωπολυμερών πολτών, με σκοπό την εξασφάλιση κατάλληλων ρεολογικών συνθηκών στη μετέπειτα αφροποίησή τους. Εφόσον λοιπόν εξασφαλίστηκαν οι κατάλληλες συνθήκες σύνθεσης των γεωπολυμερών πολτών, ακολούθησε η χύτευσή τους σε καλούπια τεφλόν και η επώασή τους σε ήπιες συνθήκες. Τα τελικά γεωπολυμερή υλικά αξιολογήθηκαν ως προς τις ιδιότητές τους μέσω μέτρησης της αντοχής τους σε θλίψη και μέσω αξιολόγησης της σταθερότητάς τους σε αλκαλικό υδατικό περιβάλλον.

Στο δεύτερο στάδιο της διατριβής πραγματοποιήθηκε η ανάπτυξη αφροποιημένων γεωπολυμερών υλικών, προσθέτοντας υπεροξειδίο του υδρογόνου (H₂O₂) ως μέσο αφροποίησης στη γεωπολυμερή πάστα. Οι αφροποιημένοι πλέον πολτοί χυτεύτηκαν σε μεταλλικά καλούπια και τοποθετήθηκαν σε κλίβανο για επώαση (ήπιες συνθήκες). Η αξιολόγηση των τελικών υλικών έγινε μέσω: 1. Μέτρησης της πυκνότητας και της θερμικής τους αγωγιμότητας, 2. Μέτρησης της αντοχής τους σε θλίψη, και 3. Μέτρησης του πορώδους, με αναλυτικές και ψηφιακές μεθόδους ανάλυσης. Τα υλικά που παρήχθησαν παρουσίασαν πολύ καλές φυσικές/θερμικές ιδιότητες και ικανοποιητικές

μηχανικές ιδιότητες ειδικά για την κατηγορία των ελαφροβαρών υλικών, στην οποία υπάγονται.

Στο τρίτο στάδιο πραγματοποιήθηκε ανάπτυξη αφροποιημένων γεωπολυμερών υλικών, με υπεροξείδιο του υδρογόνου (H_2O_2), με τη διαφορά ότι το αρχικό κομμάτι της επώασης των πολτών έγινε σε ειδικά σχεδιασμένο κλίβανο ελεγχόμενης πίεσης και θερμοκρασίας. Ο λόγος για τον οποίο πραγματοποιήθηκε η συγκεκριμένη πειραματική σειρά ήταν το μη ελεγχόμενο, ανομοιογενές πορώδες των υλικών που παρήχθησαν με αφροποίηση και επώαση των πολτών σε ατμοσφαιρικές συνθήκες πίεσης (συμβατικός κλίβανος). Τα τελικά υλικά αξιολογήθηκαν ως προς τις ιδιότητές τους με τους τρόπους που προαναφέρθηκαν στο δεύτερο στάδιο και αποδείχθηκε ότι, τελικά, η επώαση των αφροποιημένων πολτών σε συνθήκες πίεσης οδηγεί σε ελφροβαρή υλικά, με χαμηλές τιμές θερμικής αγωγιμότητας, ικανοποιητικές αντοχές αλλά και ελεγχόμενο, ομοιόμορφο πορώδες.

Τέλος πραγματοποιήθηκε σύγκριση των αφροποιημένων γεωπολυμερών υλικών από περλίτη με παρεμφερή εμπορικά θερμομονωτικά και ελαφροβαρή υλικά. Το υλικό που αναπτύχθηκε στα πλαίσια της παρούσας διατριβής παρουσιάζει χαμηλότερες τιμές φαινόμενης πυκνότητας ($276\text{--}1045\text{ kg/m}^3$) και θερμικής αγωγιμότητας ($0.05\text{--}0.12\text{ W/mK}$) και ίδιες ή ελαφρώς καλύτερες μηχανικές αντοχές ($20\text{--}3660\text{ kPa}$) έναντι των υπολοίπων ελαφροβαρών υλικών. Παράλληλα, το αφρώδες γεωπολυμερές υλικό από περλίτη που παρήχθει στα πλαίσια αυτής της διατριβής εμφανίζει χαμηλότερο κόστος πρώτων υλών ($16.29\text{--}26.09\text{ €/m}^3$), καθώς και χαμηλότερη ενσωματωμένη ενέργεια (embodied energy) (1.7 MJ/kg) από τα αντίστοιχα εμπορικά ελαφροβαρή υλικά.

ABSTRACT

In the present thesis, the development of insulating geopolymer foams from the perlite wastes exploitation was studied. A huge amount of industrial by-products could be utilized as the source for the construction of lightweight, insulating materials, which are based on the geopolymerization technology and the foaming process. Geopolymer materials are produced from a chemical reaction between various alumino-silicate oxides and alkali metal silicate solutions, under highly alkaline conditions. The mechanism of foaming (either by chemical or by physical means) is based on the generation of a gas that is retained in the geopolymer matrix, in the form of individual or interconnected voids.

In the first part of this thesis, the synthesis of the geopolymer pastes was performed using perlite wastes as siliceous raw material and sodium hydroxide solution (NaOH) as the alkaline activator. Initially, the effect of the alkaline aqueous phase and the temperature on the setting time of the pastes, were examined. The viscosity of the slurries was also investigated in order to identify the workability of the pastes for their further foaming. The synthesized pastes were casted in appropriate open teflon molds and cured in mild conditions. The final geopolymers have been evaluated for their properties by compressive strength measurements and hydraulic stability tests, in highly alkaline conditions.

The second part of the thesis includes the development of geopolymer foam boards, adding H_2O_2 as the blowing agent, in the already prepared geopolymer slurry. The resulted foam pastes were casted in metallic molds and cured in mild conditions. The evaluation of the final foam boards was implemented by: 1. Measurements of the apparent density and the thermal conductivity, 2. Compressive strength measurements, 3. Porosity estimation either by analytical methods or by digital image processing methods.

In the third part of the thesis, the aforementioned foaming procedure was slightly modified for the optimization of the final board's properties. Thus, pressure conditions were adjusted at the first stage of the foam paste's curing, preventing the excessive expansion of cells and resulting in smaller voids with narrower distribution. Controlling the morphology of the materials during synthesis is of great importance because the structural characteristics strongly influence their performance and purpose. Final materials, apart from the low apparent densities and the thermal conductivity values,

exhibited improved porosity with small isolated voids, homogeneously distributed in the board's matrix.

Finally, the comparison between perlite geopolymer foams and similar, commercial insulating and lightweight materials has been carried out. The produced porous materials exhibit lower density ($276\text{--}1045\text{ kg/m}^3$) and thermal conductivity values ($0.05\text{--}0.12\text{ W/m.K}$) and similar or even better compressive strength values than the contemporary concrete porous materials. At the same time, the perlite geopolymer foams present lower cost ($16.29\text{--}26.09\text{ €/m}^3$) and lower embodied energy values (1.7 MJ/kg) than the commercial ones.

ΠΙΝΑΚΑΣ ΠΕΡΙΕΧΟΜΕΝΩΝ

ΠΡΟΛΟΓΟΣ.....	5
ΠΕΡΙΛΗΨΗ.....	7
ABSTRACT	9
ΛΙΣΤΑ ΕΙΚΟΝΩΝ	17
ΛΙΣΤΑ ΠΙΝΑΚΩΝ.....	21
ΛΙΣΤΑ ΣΧΗΜΑΤΩΝ.....	23
1. ΕΙΣΑΓΩΓΗ.....	31
2. ΓΕΩΠΟΛΥΜΕΡΙΣΜΟΣ.....	33
2.1 Ιστορική Αναδρομή	33
2.2 Φύση-Δομή-Χημεία.....	34
2.3. Σύνθεση Γεωπολυμερών.....	38
2.4 Πρώτες ύλες για την παραγωγή γεωπολυμερών.....	42
2.5 Αλκαλικότητα γεωπολυμερών	43
2.6 Ιδιότητες των γεωπολυμερών υλικών.....	43
2.7 Εφαρμογές των γεωπολυμερών υλικών.....	44
3. ΠΕΡΛΙΤΗΣ	47
3.1 Ορισμός, χαρακτηριστικά και προέλευση	47
3.2 Η παραγωγή του	48
3.3 Δομή, χημεία και φυσικές ιδιότητες	50
3.4 Εφαρμογές	54
4. ΘΕΡΜΟΜΟΝΩΣΗ ΚΑΙ ΘΕΡΜΟΜΟΝΩΤΙΚΑ ΥΛΙΚΑ	55
4.1 Ορισμός.....	55
4.2 Μετάδοση θερμότητας.....	55
4.3 Θερμικοί συντελεστές θερμομονωτικών υλικών.....	55
4.3.1 Συντελεστής Θερμικής Αγωγιμότητας (Thermal Conductivity)	55
4.3.2 Συντελεστής Θερμικής Διαχυτότητας (Diffusivity)	57

4.3.3	Συντελεστής Θερμικής Αδράνειας (Effusivity).....	57
4.4	Θερμομονωτικά υλικά	58
5.	ΑΦΡΟΠΟΙΗΣΗ ΠΟΛΥΜΕΡΩΝ.....	63
5.1	Μηχανισμός αφροποίησης πολυμερών υλικών	63
5.2	Φυσικές Μέθοδοι Αφροποίησης.....	63
5.3	Χημικές Μέθοδοι Αφροποίησης.....	65
5.3.1	Οργανικά χημικά αφροποιητικά μέσα	65
5.3.2	Ανόργανα χημικά αφροποιητικά μέσα	67
5.4	Σχηματισμός & διόγκωση φυσαλίδων κατά την αφροποίηση ρευστού μέσου	68
5.4.1	Γένεση μεμονωμένης φυσαλίδας μέσα σε ρευστό.....	68
5.4.2	Θεωρία πυρηνοποίησης φυσαλίδων	72
5.4.3	Ρυθμός γένεσης φυσαλίδων	76
5.4.4	Ταχύτητα διόγκωσης φυσαλίδων.....	79
5.4.5	Σύστημα πολλαπλών φυσαλίδων-Συνένωση/Κατάρρευση	85
6.	ΔΟΜΙΚΑ ΥΛΙΚΑ	87
6.1	Κλασικά δομικά υλικά.....	87
6.2	Αφρώδη δομικά υλικά	87
6.2.1	Ελαφροβαρές Σκυρόδεμα	88
6.2.2	Ελαφροβαρές Σκυρόδεμα Παραγόμενο σε Αυτόκλειστο (Autoclaved Aerated Concrete-AAC)	90
6.3	Αφρώδη γεωπολυμερή υλικά.....	92
7.	ΧΑΡΑΚΤΗΡΙΣΜΟΣ ΠΡΩΤΩΝ ΥΛΩΝ.....	97
7.1	Χημική ανάλυση απορρίμματος περλίτη.....	97
7.2	Ορυκτολογική ανάλυση περλίτη	98
7.3	Κοκκομετρική ανάλυση απορρίμματος περλίτη.....	100
7.4	Χαρακτηριστικά ειδικής επιφάνειας απορρίμματος περλίτη.....	100

7.5 Ανάλυση υπέρυθρης φασματοσκοπίας.....	101
7.6 Βαρυτομετρική και η διαφορική θερμική ανάλυση.....	103
7.6.1 Ανάλυση δέσμησης νερού.....	104
7.7 Ηλεκτρονική Μικροσκοπία Σάρωσης	106
7.8 Πρώτες ύλες που χρησιμοποιήθηκαν	107
8. ΜΕΛΕΤΗ ΓΕΩΠΟΛΥΜΕΡΩΝ ΠΟΛΤΩΝ	109
8.1 Πειραματική διαδικασία	109
8.2 Επίδραση σύστασης υγρής αλκαλικής φάσης και θερμοκρασίας στο χρόνο στερεοποίησης των γεωπολυμερών πολτών.....	110
8.2.1 Μελέτη επίδρασης της συγκέντρωσης καυστικού νατρίου και της θερμοκρασίας, στο χρόνο στερεοποίησης της γεωπολυμερούς πάστας.....	112
8.2.1.1 Μελέτη Διαλυτοποίησης Δείγματος Περλίτη σε Αλκαλικό Διάλυμα NaOH.....	114
8.2.2 Μελέτη αρχικής συγκέντρωσης SiO ₂ στο χρόνο στερεοποίησης της γεωπολυμερούς πάστας	121
8.2.2.1 Μελέτη Διαλυτοποίησης Δείγματος Περλίτη σε Αλκαλικό Διάλυμα NaOH με προσθήκη SiO ₂ στην υδατική φάση.....	123
8.3 Μελέτη ιξώδους των γεωπολυμερών πολτών.....	125
8.4 Ιδιότητες στερεοποιημένων γεωπολυμερών υλικών	127
8.4.1 Αξιολόγηση μηχανικών ιδιοτήτων γεωπολυμερών υλικών συναρτήσει της συγκέντρωσης NaOH.....	127
8.4.2 Μελέτη σταθερότητας γεωπολυμερών υλικών σε υδατικό περιβάλλον	131
8.5 Συμπεράσματα Κεφαλαίου 8	134
9. ΑΦΡΟΠΟΙΗΣΗ ΓΕΩΠΟΛΥΜΕΡΩΝ ΠΟΛΤΩΝ ΣΕ ΑΤΜΟΣΦΑΙΡΙΚΕΣ ΣΥΝΘΗΚΕΣ.....	135
9.1 Η ιδέα της αφροποίησης	135
9.2 Περιγραφή διαδικασίας αφροποίησης γεωπολυμερών πολτών.....	136

9.3 Επίδραση προσθήκης H_2O_2 σε πολτούς διαφορετικής συγκέντρωσης διαλύματος NaOH	138
9.3.1 Ιδιότητες αφοροποιημένων γεωπολυμερών υλικών	139
9.3.1.1 Φυσικές και θερμικές ιδιότητες αφοροποιημένων γεωπολυμερών	140
9.3.1.2 Μηχανικές ιδιότητες αφοροποιημένων γεωπολυμερών υλικών	142
9.3.2 Μικροδομή αφοροποιημένων υλικών.....	144
9.3.2.1 Ψηφιακή μέθοδος προσδιορισμού πορώδους σε αφοροποιημένα υλικά με 2 M NaOH.....	149
9.4 Συμπεράσματα Κεφαλαίου 9	158
10. ΑΦΡΟΠΟΙΗΣΗ ΓΕΩΠΟΛΥΜΕΡΩΝ ΠΟΛΤΩΝ ΣΕ ΣΥΝΘΗΚΕΣ ΠΙΕΣΗΣ	159
10.1 Η ιδέα της αφοροποίησης υπό πίεση	159
10.2 Επίδραση μεταβαλλόμενης διάρκειας ωρίμανσης υπό πίεση στις ιδιότητες των υλικών.....	161
10.3 Επίδραση ωρίμανσης υπό διαφορετικές συνθήκες πίεσης στις ιδιότητες των υλικών.....	164
10.3.1 Ψηφιακές μέθοδοι ανάλυσης υλικών με ωρίμανση υπό πίεση (1-6 atm)	170
10.4 Επίδραση διαφορετικής περιεκτικότητας H_2O_2 στις ιδιότητες των υλικών	176
10.5 Επίδραση υψηλών θερμοκρασιών στις ιδιότητες των υλικών.....	181
10.6 Συμπεράσματα επίδρασης υψηλών θερμοκρασιών στις ιδιότητες των υλικών	186
10.7 Επίδραση υψηλών ποσοτήτων προστιθέμενου H_2O_2 στις ιδιότητες των υλικών.....	187
10.7.1 Αξιολόγηση αφοροποίησης των υλικών με οπτική παρατήρηση....	191
10.8 Συμπεράσματα Κεφαλαίου 10	197
11. ΣΥΝΟΛΙΚΑ ΣΥΜΠΡΑΣΜΑΤΑ.....	199
11.1 Σύγκριση με ανταγωνιστικά υλικά	201

11.1.1 Φυσικές, θερμικές & μηχανικές ιδιότητες θερμομονωτικών και ελαφροβαρών δομικών υλικών.....	202
11.1.2 Εξοικονόμηση ενέργειας	204
11.1.3 Οικονομικά στοιχεία.....	206
11.2 Προτάσεις για μελλοντική έρευνα.....	208
ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ	211
ΣΥΜΜΕΤΟΧΗ ΣΕ ΣΥΝΕΔΡΙΑ-ΔΗΜΟΣΙΕΥΣΕΙΣ	235

ΛΙΣΤΑ ΕΙΚΟΝΩΝ

Εικόνα 2.1: Εικόνα από το Κτίριο των Glukhovsky και Krivenko.....	33
Εικόνα 2.2: Εικόνα από SEM γεωπολυμερούς από νάτριο με λόγο Si/Al=1.65.....	44
Εικόνα 3.1: Χαρακτηριστική εικόνα (από αριστερά προς δεξιά) ακατέργαστου, διογκωμένου και υπέρλεπτου περλίτη.....	48
Εικόνα 3.2: α) Πέτρωμα περλίτη, β) Κλάσματα λειοτριβημένου αδιόγκωτου περλίτη, γ) Κόκκοι διογκωμένου περλίτη, δ) η δομή διογκωμένου κόκκου.....	50
Εικόνα 3.3: Χρήσεις του περλίτη στον κατασκευαστικό κλάδο. α) Πλάκες οροφής, β) Γυψοσανίδες, γ) Χύδην για πλήρωση μεσοτοιχιών.	54
Εικόνα 4.1: Βασικότερα οργανικά θερμομονωτικά υλικά	59
Εικόνα 4.2: Βασικότερα ανόργανα θερμομονωτικά υλικά.....	59
Εικόνα 5.1: Εφαρμογές υλικών προερχόμενων από χημική αφροποίηση με οργανικά μέσα.....	64
Εικόνα 6.1: Εφαρμογές Ελαφροβαρούς Σκυροδέματος	90
Εικόνα 6.2: Εφαρμογές Ελαφροβαρούς Σκυροδέματος παραγόμενου σε Αυτόκλειστο-AAC.....	91
Εικόνα 6.3: Σχολείο κατασκευασμένο από AAC	92
Εικόνα 7.1: Μικροφωτογραφίες δευτερογενών ηλεκτρονίων (SEM) κόνεως περλίτη κυκλώνων στο ηλεκτρονικό μικροσκόπιο σάρωσης σε μεγέθυνση α) x200 και β) x1000.....	106
Εικόνα 8.1: Γεωπολυμερής πολτός.....	109
Εικόνα 8.2: Μέτρηση προσδιορισμού του χρόνου στερεοποίησης της πάστας (Vicát).....	111
Εικόνα 8.3: Συσκευή Brookfield Viscometer LV+ για μέτρηση ιξώδους γεωπολυμερούς πολτού.....	125
Εικόνα 9.1: Μικροδομή αφροποιημένων γεωπολυμερών συναρτήσει της περιεκτικότητας H ₂ O ₂ , μέσω ηλεκτρονικού μικροσκοπίου σάρωσης (x10). (Συγκέντρωση NaOH: 2M, Περιεκτικότητα H ₂ O ₂ : 0.05-1 %, S/L: 2 g/mL, Θερμοκρασία ωρίμανσης: 70 και 50 °C για 24 και 96 ώρες αντίστοιχα).	145

- Εικόνα 9.2:** Μικροδομή αφροποιημένων γεωπολυμερών συναρτήσει της περιεκτικότητας H_2O_2 , μέσω ηλεκτρονικού μικροσκοπίου σάρωσης (x25) (Συγκέντρωση NaOH: 3M, Περιεκτικότητα H_2O_2 : 0.05–1 %, S/L: 2 g/mL, Θερμοκρασία ωρίμανσης: 70 και 50 °C για 24 και 96 ώρες αντίστοιχα) 146
- Εικόνα 9.3:** Μικροδομή αφροποιημένων γεωπολυμερών συναρτήσει της περιεκτικότητας H_2O_2 , μέσω ηλεκτρονικού μικροσκοπίου σάρωσης (x25) (Συγκέντρωση NaOH: 4M, Περιεκτικότητα H_2O_2 : 0.05–1 %, S/L: 2 g/mL, Θερμοκρασία ωρίμανσης: 24 h στους 70 και 96 h στους 50 °C) 147
- Εικόνα 9.4:** Επιφάνειες αφροποιημένων γεωπολυμερών υλικών συναρτήσει προστιθέμενου H_2O_2 , που σαρώθηκαν για αξιολόγηση πορώδους με ψηφιακές μεθόδους ανάλυσης 151
- Εικόνα 10.1:** Αφροποιημένα υλικά σε ατμοσφαιρικές συνθήκες με ανομοιογενές και μη ελεγχόμενο πορώδες..... 159
- Εικόνα 10.2:** Ηλεκτρικός θερμαινόμενος κλίβανος ελεγχόμενης πίεσης..... 160
- Εικόνα 10.3:** Εικόνες μικροδομής αφροποιημένων υλικών συναρτήσει της μεταβαλλόμενης πίεσης κατά το αρχικό στάδιο ωρίμανσης (x11) (Περιεκτικότητα H_2O_2 : 1 %, Συγκέντρωση δ. NaOH: 2M , S/L= 2 g/mL, Ωρίμανση υπό πίεση: 120 min στους 70 °C, Ωρίμανση σε συμβατικό κλίβανο: 70 και 50 °C για 24 και 96 ώρες αντίστοιχα)..... **Error! Bookmark not defined.**
- Εικόνα 10.4:** Χρωματισμένες επιφάνειες υλικών για αξιολόγηση πορώδους μέσω ψηφιακών αναλύσεων, συναρτήσει της μεταβαλλόμενης πίεσης κατά το αρχικό στάδιο ωρίμανσης..... 170
- Εικόνα 10.5:** Μελέτη μικροδομής (x11) αφροποιημένων υλικών συναρτήσει της προστιθέμενης ποσότητας % H_2O_2 w/w στη γεωπολυμερή πάστα **Error! Bookmark not defined.**
- Εικόνα 10.6:** Απεικόνιση υλικών συναρτήσει της περιεκτικότητας % H_2O_2 w/w στο γεωπολυμερή πολτό για 30 και 60 λεπτά ωρίμανσης σε τρεις διαφορετικές θερμοκρασίες υπό σταθερή πίεση..... 191
- Εικόνα 10.7:** Μορφολογία υλικών (σε δύο κλίμακες) συναρτήσει της περιεκτικότητας % H_2O_2 w/w στο γεωπολυμερή πολτό έπειτα από ωρίμανση α) 30 και α') 60 λεπτών σε σταθερή θερμοκρασία υπό πίεση 193

Εικόνα 10.8: Μορφολογία υλικών (σε δύο κλίμακες) συναρτήσει της περιεκτικότητας % H₂O₂ w/w στο γεωπολυμερή πολτό έπειτα από ωρίμανση α) 30 και α') 60 λεπτών σε σταθερή θερμοκρασία υπό πίεση 194

Εικόνα 10.9: Μορφολογία υλικών (σε δύο κλίμακες) συναρτήσει της περιεκτικότητας % H₂O₂ w/w στο γεωπολυμερή πολτό έπειτα από ωρίμανση α) 30 και α') 60 λεπτών σε σταθερή θερμοκρασία υπό πίεση 195

Εικόνα 10.10: Βέλτιστο υλικό (2M NaOH, S/L= 2 g/mL, 1% H₂O₂ στους 70 °C, 3 ωρες, 3 atm 197

ΛΙΣΤΑ ΠΙΝΑΚΩΝ

Πίνακας 3.1: Ιδιότητες διογκωμένου περλίτη	51
Πίνακας 4.1: Ιδιότητες θερμομονωτικών Υλικών	60
Πίνακας 5.1: Συνηθέστερα οργανικά χημικά αντιδραστήρια που χρησιμοποιούνται στη διαδικασία αφροποίησης	66
Πίνακας 6.1: Τυπικές Ιδιότητες αφροποιημένου σκυροδέματος.....	89
Πίνακας 6.2: Τυπικές ιδιότητες ελαφροβαρούς σκυροδέματος παραγόμενου σε Αυτόκλειστο-ΑΑC	91
Πίνακας 7.1: Χημική ανάλυση περλίτη.....	98
Πίνακας 7.2: Χαρακτηριστικά ειδικής επιφάνειας περλίτη.....	101
Πίνακας 7.3: Κατηγοριοποίηση του νερού στον περλίτη βάσει της θερμοκρασίας απομάκρυνσης του κατά Lehmann και Rossler	105
Πίνακας 8.1: Μαθηματικές εξισώσεις προσαρμογής των πειραματικών δεδομένων που παρουσιάζονται στο σχήμα 8.8	119
Πίνακας 8.2: Εκτίμηση του λόγου μαζών SiO_2/Na_2O στην αλκαλική φάση, για $S/L=2$ g/mL, συναρτήσει της συγκέντρωσης NaOH και του χρόνου παραμονής στους 70 °C.	120
Πίνακας 8.3: Πείραμα (24h) σταθερότητας σε υδατικό περιβάλλον γεωπολυμερών υλικών με διαφορετικές συγκεντρώσεις NaOH, σταθερό λόγο στερεών προς υγρά $=2$ g/mL και θερμοκρασία ωρίμανσης 70 και 50 °C.	132
Πίνακας 9.1: Αναλογίες συστατικών για τη σύνθεση υλικών διαφορετικής συγκέντρωσης διαλύματος NaOH και διαφορετικής περιεκτικότητας H_2O_2	139
Πίνακας 9.2: Test σταθερότητας αφροποιημένων γεωπολυμερών σε υδατικό περιβάλλον (Αλκαλικό διάλυμα ενεργοποίησης NaOH: 2, 3 και 4 M, S/L: 2 g/mL, θερμοκρασία ωρίμανσης 70 και 50 °C για 24 και 96 ώρες αντίστοιχα).....	142
Πίνακας 10.1: Πειραματικές συνθήκες αφροποίησης υλικών με μεταβαλλόμενο χρόνο ωρίμανσης υπό πίεση	161
Πίνακας 10.2: Πειραματικές συνθήκες αφροποίησης υλικών κατά την ωρίμανσή τους υπό διαφορετικές συνθήκες πίεσης	164
Πίνακας 10.3: Πειραματικές συνθήκες αφροποίησης υλικών με μεταβαλλόμενη περιεκτικότητα αφροποιητικού μέσου	177

Πίνακας 10.4: Σειρά σύνθεσης υλικών με μεταβαλλόμενο χρόνο ωρίμανσης υπό πίεση σε υψηλές θερμοκρασίες	182
Πίνακας 10.5: Πειραματικές συνθήκες αφροποίησης και ωρίμανσης υλικών συναρτήσει υψηλών τιμών περιεκτικότητας προστιθέμενου H ₂ O ₂ στους 70, 100 και 120 °C	187
Πίνακας 11.1: Σύγκριση Αφροποιημένων Γεωπολυμερών με H ₂ O ₂ με θερμομονωτικά και ελαφροβαρή δομικά υλικά	202
Πίνακας 11.2: Υπολογισμός Ενσωματωμένης Ενέργειας πρώτων υλών και εξοπλισμού για την παραγωγή 1 kg αφρώδους γεωπολυμερούς υλικού.....	205
Πίνακας 11.3: Ανάλυση κόστους πρώτων υλών για την παραγωγή του αφρώδους γεωπολυμερούς υλικού.....	206
Πίνακας 11.4: Ανάλυση κόστους πρώτων υλών για την παραγωγή του αφρώδους γεωπολυμερούς υλικού.....	207

ΛΙΣΤΑ ΣΧΗΜΑΤΩΝ

Σχήμα 2.1: Πλέγμα Si-O-Al	35
Σχήμα 2.2: Κατηγορίες polysialates	37
Σχήμα 2.3: Πεδία εφαρμογών των γεωπολυμερών για διάφορες τιμές του λόγου Si/Al (www. geopolymer.org/)	45
Σχήμα 3.1: α) Ορολογία πυκνότητας του περλιτικού σφαιριδίου με βάση το ASTM D 3766-08, β) Απεικόνιση περλιτικού ιστού όπου φαίνεται η διάταξη του υαλώδους υλικού με συγκεντρικά σφαιρίδια (Arifuzzaman and Kim, 2015)	47
Σχήμα 3.2: Η ετήσια παγκόσμια παραγωγή περλίτη για το χρονικό διάστημα 1991-2011 (Bollen, 2011).....	49
Σχήμα 3.3: Οι 15 χώρες όπου παράγεται περλίτης και η ετήσια εγχώρια παραγωγή για το χρονικό διάστημα 1991-2001	49
Σχήμα 3.4: Σχηματική αναπαράσταση της δομής περλίτη.....	50
Σχήμα 3.5: Κάμιнос διόγκωσης περλίτη.....	53
Σχήμα 4.1: Σχηματική παράσταση της ροής θερμότητας μέσω ενός δομικού στοιχείου όταν στις δυο όψεις του επικρατεί διαφορετική θερμοκρασία	56
Σχήμα 4.2: Ευρέως χρησιμοποιούμενα θερμομονωτικά υλικά στην Ευρώπη	58
Σχήμα 5.1: Στάδια αφροποίησης πολυμερούς πολτού	63
Σχήμα 5.2: Μηχανισμός δράσης τασιενεργών ουσιών.....	65
Σχήμα 5.3: Ολική ελεύθερη ενέργεια φυσαλίδων συναρτήσει της ακτίνας τους....	68
Σχήμα 5.4: Ανάλυση δυνάμεων που ασκούνται σε μισή φυσαλίδα ακτίνας R, μέσα σε ρευστό	70
Σχήμα 5.5: Ομογενής και ετερογενής πυρηνοποίηση φυσαλίδων σε σύστημα ρευστού-αερίου.....	72
Σχήμα 5.6: Πυρηνοποίηση φυσαλίδας σε ομαλή, επίπεδη επιφάνεια σωματιδίου..	73
Σχήμα 5.7: Πυρηνοποίηση φυσαλίδας σε σωματίδιο σφαιρικού σχήματος.....	74
Σχήμα 5.8: Πυρηνοποίηση φυσαλίδων σε κωνικές εσοχές με γωνία κορυφής 2θ ..	75

Σχήμα 5.9: α) Διάγραμμα $F(\theta_c, \beta)$ για σταθερή γωνία $\beta=30^\circ$ συναρτήσει της μεταβαλλόμενης γωνίας διαβροχής θ_c , β) Διάγραμμα $F(\theta_c, \beta)$ για σταθερή γωνία $\theta_c=60^\circ$ συναρτήσει της μεταβαλλόμενης γωνίας κορυφής β	77
Σχήμα 5.10: α) Διάγραμμα $Q(\theta_c, \beta)$ για σταθερή γωνία $\beta=30^\circ$ συναρτήσει της μεταβαλλόμενης γωνίας διαβροχής θ_c , β) Διάγραμμα $Q(\theta_c, \beta)$ για σταθερή γωνία $\theta_c=60^\circ$ συναρτήσει της μεταβαλλόμενης γωνίας κορυφής β	78
Σχήμα 5.11: Σχηματική απεικόνιση σφαιρικής φυσαλίδας μέσα σε ρευστό.....	79
Σχήμα 5.12: Δυνάμεις που ασκούνται στη φυσαλίδα κατά την ανοδική της κίνηση εντός του ρευστού	83
Σχήμα 5.13: α) Περιπτώσεις συνένωσης φυσαλίδων (n_{G1} & n_{G2} : γραμμομόρια αερίου) για δυο διαφορετικές συνθήκες ιξώδους, β) Συνένωση φυσαλίδων ως προς σχηματισμό δικτύου πόρων ακονόνιστων σχηματισμών στην περίπτωση 2 (μεγάλο ιξώδες)	86
Σχήμα 6.1.α: Βασικότερες αιτίες εκπομπών CO_2	87
Σχήμα 6.1.β: Διάγραμμα παραγωγής τσιμέντου παγκοσμίως από το 2006 μέχρι το 2050 (Mt).....	87
Σχήμα 6.2: Διαδικασία παραγωγής αφροποιημένου σκυροδέματος	88
Σχήμα 6.3: Διάγραμμα ροής παραγωγής AAC.....	90
Σχήμα 6.4: Σύγκριση μεταβολής της πυκνότητας των γεωπολυμερών αφρών για διαφορετικές συγκεντρώσεις διαφορετικών αφροποιητικών μέσων.....	95
Σχήμα 7.1: Ορυκτολογική ανάλυση περλίτη.....	100
Σχήμα 7.2: Κοκκομετρική ανάλυση περλίτη.....	100
Σχήμα 7.3: Ανάλυση φασματοσκοπίας υπερύθρου (FTIR) του περλίτη.....	102
Σχήμα 7.4: Θερμική βαρυτομετρική ανάλυση (TG, μπλε καμπύλη) και Διαφορική θερμική ανάλυση (DTA, κόκκινη καμπύλη) του περλίτη.	103
Σχήμα 7.5: Η περιεκτικότητα των δειγμάτων σε μοριακό νερό (H-O-H, λευκά σύμβολα) και σε ομάδες υδροξυλίου (X-OH όπου X=Si, Al, μαύρα σύμβολα) συναρτήσει της συνολικής περιεκτικότητας των δειγμάτων σε νερό	104
Σχήμα 8.1: Διάγραμμα ροής σύνθεσης γεωπολυμερούς πολτού.....	105

Σχήμα 8.2: Σχηματική απεικόνιση μελέτης χρόνου στερεοποίησης του γεωπολυμερούς πολτού.....	111
Σχήμα 8.3: Διάγραμμα χρόνου στερεοποίησης των γεωπολυμερών πολτών με S/L: 2 g/mL συναρτήσει αυξανόμενης συγκέντρωσης NaOH σε δυο διαφορετικές θερμοκρασίες ωρίμανσης (70 και 90 °C)	112
Σχήμα 8.4: Σχηματική απεικόνιση της διαδικασίας διαλυτοποίησης περλίτη σε αλκαλικό διάλυμα.....	115
Σχήμα 8.5: Αναλογία μαζών SiO ₂ /Na ₂ O (w/w) γεωπολυμερών πολτών συναρτήσει του χρόνου ανάδευσης για τρεις διαφορετικές συγκεντρώσεις διαλύματος NaOH σε θερμοκρασίες α) 90 °C, β) 70 °C και γ) 50 °C (NaOH: 2, 4 και 6 M, S/L:0.02 g/mL).	116
Σχήμα 8.6: Ημιποσοτικό διάγραμμα κατανομής χημικών ειδών διαλυμένου πυριτίου σε 1m υδατικού πυριτικού διαλύματος.....	117
Σχήμα 8.7: Αναλογία μαζών SiO ₂ /Na ₂ O (w/w) γεωπολυμερών πολτών συναρτήσει του χρόνου ανάδευσής τους για συγκεντρώσεις διαλύματος καυστικού νατρίου α) 2M, β) 4M και γ) 6M (Θερμοκρασία: 70 °C, Λόγος Στερεών/Υγρά S/L: 0.02-1 g/mL)...	118
Σχήμα 8.8: Γραφική απεικόνιση των μαθηματικών εξισώσεων προσαρμογής των πειραματικών δεδομένων του σχήματος 8.8.	119
Σχήμα 8.9: Εκτίμηση ττου λόγου μαζών SiO ₂ /Na ₂ O στην αλκαλική φάση ενεργοποίησης για γεωπολυμερείς πολτούς με S/L=2 στους 70 °C συναρτήσει του χρόνου παραμονής και της συγκέντρωσης NaOH (2–6 M).	120
Σχήμα 8.10: Διάγραμμα χρόνου στερεοποίησης της γεωπολυμερούς πάστας με συγκέντρωση 2M NaOH, S/L: 2 g/mL σε θερμοκρασίες ωρίμανσης 70 και 90 °C, συναρτήσει της αύξουσας συγκέντρωσης SiO ₂ στο διάλυμα	121
Σχήμα 8.11: % Διαλυτοποίηση Si από περλίτη σε διάλυμα καυστικού νατρίου & υδρούαλου νατρίου 2M, συναρτήσει της % αρχικής συγκέντρωσης SiO ₂ στην υδατική φάση σε θερμοκρασία 70 °C για λόγο στερεών προς υγρά 1 g/mL	124
Σχήμα 8.12.α: Ιξώδες γεωπολυμερούς πολτού 2M NaOH με S/L: 2g/mL συναρτήσει αυξανόμενης ταχύτητας περιστροφής σε τρεις διαφορετικές θερμοκρασίες	126

Σχήμα 8.12.β: Ιξώδες γεωπολυμερούς πολτού με συγκέντρωση NaOH 2M και S/L: 2g/mL συναρτήσει αυξανόμενης θερμοκρασίας σε σταθερή ταχύτητα περιστροφής, 0.6 rpm.....	126
Σχήμα 8.13: Σχηματική απεικόνιση σταδίων μέτρησης αντοχής γεωπολυμερών κυβικών δοκιμίων	128
Σχήμα 8.14: Αντοχές γεωπολυμερών υλικών με S/L: 2g/mL συναρτήσει της συγκέντρωσης NaOH με δυο διαφορετικούς τρόπους ωρίμανσης των υλικών (5 και 30 ημέρες) στους 70 και 50 °C (Standard deviation 320 kPa στα 2 M, 300 kPa στα 3M, 250 kPa στα 4M, και 280 kPa στα 6M).....	128
Σχήμα 8.15: Αντοχή σε θλίψη γεωπολυμερών υλικών από σκωρία συναρτήσει της συγκέντρωσης αλκαλίων σε διάφορες θερμοκρασίες	130
Σχήμα 8.16: Τεστ υδρολυτικής σταθερότητας σε 2g δείγματος γεωπολυμερών διαφορετικών C _{NaOH} (S/L: 2 g/mL, ωρίμανση 70 °C και 50 °C), εμβαπτιζόμενο για 24 h σε 100 mL νερού σε θερμοκρασία περιβάλλοντος.....	131
Σχήμα 8.17: % Απώλεια μάζας γεωπολυμερών υλικών με θερμοκρασία ωρίμανσης 70 και 50 °C για 24 ώρες, συναρτήσει διαφορετικών συγκεντρώσεων NaOH για σταθερό λόγο στερεών προς υγρά στην υδατική φάση (S/L: 2g/mL).....	132
Σχήμα 9.1: Διάγραμμα ροής αφροποίησης γεωπολυμερών πολτών	137
Σχήμα 9.2: Διάγραμμα α) φαινόμενης πυκνότητας και β) θερμικής αγωγιμότητας αφροποιημένων υλικών συναρτήσει της περιεκτικότητας H ₂ O ₂ σε τρεις διαφορετικές συγκεντρώσεις διαλύματος NaOH (Συγκέντρωση δ.NaOH: 2, 3 και 4M, S/L: 2 g/mL, Θερμοκρασία ωρίμανσης: 70 και 50 °C για 24 και 96 ώρες αντίστοιχα)	140
Σχήμα 9.3: Διάγραμμα αντοχής σε θλίψη αφροποιημένων υλικών συναρτήσει α) της περιεκτικότητας H ₂ O ₂ και β) της πυκνότητας των υλικών (Συγκέντρωση διαλύματος NaOH: 2, 3 και 4M, S/L: 2 g/mL, Θερμοκρασία ωρίμανσης: 70 και 50 °C για 24 και 96 ώρες αντίστοιχα).....	143
Σχήμα 9.4: Διάγραμμα % όγκου πόρων αφροποιημένων υλικών 2, 3 και 4M δ.NaOH, συναρτήσει της περιεκτικότητας H ₂ O ₂ (S/L= 2 g/mL, θερμοκρασία ωρίμανσης 70 και 50 °C για 24 και 96 ώρες αντίστοιχα).....	148

Σχήμα 9.5: Διάγραμμα ροής σταδίων ψηφιακών μεθόδων ανάλυσης και τεχνικών ανίχνευσης κύκλων σε τομές αφροποιημένων γεωπολυμερών υλικών με σκοπό την ποσοτικοποίηση του πορώδους ανά μονάδα επιφάνειας των δειγμάτων 150

Σχήμα 9.6: Επιφάνεια φυσαλίδων/Συνολική επιφάνεια δείγματος συναρτήσει του αυξανόμενου H_2O_2 στον πολτό (Συγκέντρωση δ. NaOH: 2M, S/L= 2 g/mL & θερμοκρασία ωρίμανσης 70 και 50 °C για 24 και 96 ώρες αντίστοιχα)..... 152

Σχήμα 9.7: Ιστόγραμμα με 3D προβολή της επιφάνειας των φυσαλίδων συναρτήσει της περιεκτικότητας H_2O_2 των υλικών (Συγκέντρωση διαλύματος NaOH: 2M, S/L: 2 g/mL, θερμοκρασία ωρίμανσης 70 και 50 °C για 24 και 96 h ώρες αντίστοιχα) 153

Σχήμα 9.8: Διάγραμμα συχνότητας φυσαλίδων συναρτήσει του μεγέθους τους για διαφορετικές συγκεντρώσεις H_2O_2 (Συγκέντρωση διαλύματος NaOH: 2M, S/L: 2 g/mL, θερμοκρασία ωρίμανσης 70 και 50 °C για 24 και 96 ώρες αντίστοιχα)..... 154

Σχήμα 9.9: Συνολικός αριθμός φυσαλίδων όλων των μεγεθών συναρτήσει περιεκτικότητας H_2O_2 (Συγκέντρωση διαλύματος NaOH: 2M , S/L: 2 g/mL, θερμοκρασία ωρίμανσης 70 και 50 °C για 24 και 96 ώρες αντίστοιχα)..... 156

Σχήμα 9.10: Διάγραμμα τύπου bubble της συχνότητας φυσαλίδων συναρτήσει του μεγέθους τους για προστιθέμενη ποσότητα H_2O_2 (Συγκέντρωση διαλύματος NaOH: 2M, S/L: 2 g/mL, θερμοκρασία ωρίμανσης 70 και 50 °C για 24 και 96 ώρες αντίστοιχα)..... 157

Σχήμα 10.1: α) Φαινόμενη πυκνότητα και β) Θερμική αγωγιμότητα αφροποιημένων υλικών συναρτήσει του μεταβαλλόμενου χρόνου ωρίμανσης υπό σταθερή πίεση (Περιεκτικότητα H_2O_2 : 1 %, Συγκέντρωση δ. NaOH: 2M , S/L= 2 g/mL, Ωρίμανση υπό πίεση: 3 atm, 70 °C, Ωρίμανση σε συμβατικό κλίβανο: 70 και 50 °C για 24 και 96 ώρες αντίστοιχα) **Error! Bookmark not defined.**

Σχήμα 10.2: Αντοχή σε θλίψη αφροποιημένων υλικών συναρτήσει του χρόνου παραμονής υπό σταθερή πίεση (Περιεκτικότητα H_2O_2 : 1 %, Συγκέντρωση δ. NaOH: 2 M , S/L= 2 g/mL, Ωρίμανση υπό πίεση: 3 atm, 70 °C, Ωρίμανση σε συμβατικό κλίβανο: 70 και 50 °C για 24 και 96 ώρες αντίστοιχα) 163

Σχήμα 10.3: α) Φαινόμενη πυκνότητα και β) Θερμική αγωγιμότητα αφροποιημένων υλικών συναρτήσει της μεταβαλλόμενης πίεσης κατά το αρχικό στάδιο ωρίμανσης (Περιεκτικότητα H_2O_2 : 1 %, Συγκέντρωση δ. NaOH: 2M , S/L= 2

g/mL, Ωρίμανση υπό πίεση: 120 min στους 70 °C, Ωρίμανση σε συμβατικό κλίβανο: 70 και 50 °C για 24 και 96 ώρες αντίστοιχα) **Error! Bookmark not defined.**

Σχήμα 10.4: Αντοχή σε θλίψη αφροποιημένων υλικών συναρτήσει της μεταβαλλόμενης πίεσης κατά το αρχικό στάδιο ωρίμανσης (Περιεκτικότητα H₂O₂: 1 %, Συγκέντρωση δ. NaOH: 2M , S/L= 2 g/mL, Ωρίμανση υπό πίεση: 120 min στους 70 °C, Ωρίμανση σε συμβατικό κλίβανο: 70 και 50 °C για 24 και 96 ώρες αντίστοιχα) 166

Σχήμα 10.5: Όγκος πόρων αφροποιημένων υλικών σε ποσοτό %, συναρτήσει της μεταβαλλόμενης πίεσης κατά το αρχικό στάδιο ωρίμανσης (Περιεκτικότητα H₂O₂: 1 %, Συγκέντρωση δ. NaOH: 2M , S/L= 2 g/mL, Ωρίμανση υπό πίεση: 120 min στους 70 °C, Ωρίμανση σε συμβατικό κλίβανο: 70 και 50 °C για 24 και 96 ώρες αντίστοιχα) 168

Σχήμα 10.6: Επιφάνεια πόρων/Συνολική επιφάνεια αφροποιημένων υλικών συναρτήσει της μεταβαλλόμενης πίεσης, κατά το αρχικό στάδιο ωρίμανσης (Περιεκτικότητα H₂O₂: 1 %, Συγκέντρωση δ. NaOH: 2M , S/L= 2 g/mL, Ωρίμανση υπό πίεση: 120 min στους 70 °C, Ωρίμανση σε συμβατικό κλίβανο: 70 και 50 °C για 24 και 72 ώρες αντίστοιχα) 171

Σχήμα 10.7: Ιστόγραμμα με 3D προβολή της συχνότητας φυσαλίδων συναρτήσει του μεγέθους τους, για μεταβαλλόμενη πίεση κατά το αρχικό στάδιο ωρίμανσης (Περιεκτικότητα H₂O₂: 1 %, Συγκέντρωση δ. NaOH: 2M , S/L= 2 g/mL, Ωρίμανση υπό πίεση: 120 min στους 70 °C, Ωρίμανση σε συμβατικό κλίβανο: 70 και 50 °C για 24 και 96 ώρες αντίστοιχα) 172

Σχήμα 10.8: Διαγράμμα συχνότητας φυσαλίδων συναρτήσει του μεγέθους τους, για μεταβαλλόμενη πίεση κατά το αρχικό στάδιο ωρίμανσης (Περιεκτικότητα H₂O₂: 1 %, Συγκέντρωση δ. NaOH: 2M , S/L= 2 g/mL, Ωρίμανση υπό πίεση: 120 min στους 70 °C, Ωρίμανση σε συμβατικό κλίβανο: 70 και 50 °C για 24 και 96 ώρες αντίστοιχα) 173

Σχήμα 10.9: Συνολικός αριθμός φυσαλίδων κάθε μεγέθους συναρτήσει μεταβαλλόμενης πίεσης κατά το αρχικό στάδιο ωρίμανσης (Περιεκτικότητα H₂O₂: 1 %, Συγκέντρωση δ. NaOH: 2M , S/L= 2 g/mL, Ωρίμανση υπό πίεση: 120 min στους 70 °C, Ωρίμανση σε συμβατικό κλίβανο: 70 και 50 °C για 24 και 96 ώρες αντίστοιχα) 175

Σχήμα 10.10: α) Φαινόμενη πυκνότητα και β) θερμική αγωγιμότητα αφοροποιημένων υλικών συναρτήσει της προστιθέμενης ποσότητας % H₂O₂ w/w στη γεωπολυμερή πάστα (Συγκέντρωση δ. NaOH: 2 M , S/L= 2 g/mL, Ωρίμανση υπό πίεση: 120 min, 3 atm, 70 °C, Ωρίμανση σε συμβατικό κλίβανο: 70 και 50 °C για 24 και 96 ώρες αντίστοιχα) **Error! Bookmark not defined.**

Σχήμα 10.11: Αντοχή σε θλίψη αφοροποιημένων υλικών συναρτήσει της προστιθέμενης ποσότητας % H₂O₂ w/w στη γεωπολυμερή πάστα (Συγκέντρωση δ. NaOH: 2M, S/L= 2 g/mL, Ωρίμανση υπό πίεση: 120 min, 3 atm, 70 °C, Ωρίμανση σε συμβατικό κλίβανο: 70 και 50 °C για 24 και 96 ώρες αντίστοιχα) 179

Σχήμα 10.12: α) Φαινόμενη πυκνότητα και β) Θερμική αγωγιμότητα αφοροποιημένων υλικών συναρτήσει της διάρκειας του χρόνου ωρίμανσης υπό σταθερή πίεση σε τρεις θερμοκρασίες (Συγκέντρωση δ. NaOH: M , S/L= 2 g/mL, H₂O₂: 1% w/w, Ωρίμανση υπό πίεση: 3 atm, 70, 100 και 120 °C, Ωρίμανση σε συμβατικό κλίβανο: 70 και 50 °C για 24 και 96 ώρες αντίστοιχα) 183

Σχήμα 10.13: Αντοχή σε θλίψη αφοροποιημένων υλικών συναρτήσει της διάρκειας του χρόνου ωρίμανσης υπό σταθερή πίεση σε τρεις θερμοκρασίες (Συγκέντρωση δ. NaOH: 2M , S/L= 2 g/mL, H₂O₂: 1% w/w, Ωρίμανση υπό πίεση: 3 atm, 70, 100 και 120 °C, Ωρίμανση σε συμβατικό κλίβανο: 70 και 50 °C για 24 και 96 ώρες αντίστοιχα)..... **Error! Bookmark not defined.**

Σχήμα 10.14: Φαινόμενη πυκνότητα των υλικών συναρτήσει της συγκέντρωσης H₂O₂ στο γεωπολυμερή πολτό για α) 30 λεπτά και β) 60λεπτά ωρίμανσης σε τρεις διαφορετικές θερμοκρασίες υπό σταθερή πίεση (Συγκέντρωση δ. NaOH: 2 M , S/L= 2 g/mL, Ωρίμανση υπό πίεση: 3 atm, 70, 100 και 120 °C, Ωρίμανση σε συμβατικό κλίβανο: 70 και 50 °C για 24 και 96 ώρες αντίστοιχα) 188

Σχήμα 10.15: Θερμική αγωγιμότητα υλικών υλικών συναρτήσει της συγκέντρωσης H₂O₂ στο γεωπολυμερή πολτό για α) 30 λεπτά και β) 60 λεπτά ωρίμανσης σε τρεις διαφορετικές θερμοκρασίες υπό σταθερή πίεση (Συγκέντρωση δ. NaOH: 2M , S/L= 2 g/mL, Ωρίμανση υπό πίεση: 3 atm, 70, 100 και 120 °C, Ωρίμανση σε συμβατικό κλίβανο: 70 και 50 °C για 24 και 96 ώρες αντίστοιχα) 188

Σχήμα 10.16: Αντοχή σε θλίψη των υλικών συναρτήσει της συγκέντρωσης H₂O₂ στο γεωπολυμερή πολτό για α) 30 λεπτά και β) 60λεπτά ωρίμανσης σε τρεις διαφορετικές θερμοκρασίες υπό σταθερή πίεση (Συγκέντρωση δ. NaOH: 2 M , S/L= 2 g/mL,

Ωρίμανση υπό πίεση: 3 atm, 70, 100 και 120 °C, Ωρίμανση σε συμβατικό κλίβανο: 70 και 50 °C για 24 και 96 ώρες αντίστοιχα) 189

Σχήμα 11.1: α) Συγκριτικό διάγραμμα φαινόμενης πυκνότητας συναρτήσει θερμικής αγωγιμότητας αφροποιημένων υλικών β) Θερμική αγωγιμότητα αφρώδους γεωπολυμερούς με H₂O₂ σε σύγκριση με το ελαφροβαρές σκυρόδεμα (AC) και το κυψελωτό σκυρόδεμα σε αυτόκλειστο (AAC) για d= 600kg/m³ 203

Σχήμα 11.2: Ενσωματωμένη ενέργεια ελαφροβαρών υλικών ανά μονάδα μάζας 205

1. ΕΙΣΑΓΩΓΗ

Τα είκοσι τελευταία χρόνια, υψηλό ποσοστό κατανάλωσης ενέργειας (250–300 Μtoe) 27 κρατών της Ευρωπαϊκής Ένωσης αποδίδεται στις απαιτήσεις των κτιρίων για θέρμανση, ψύξη και αερισμό (EU energy and transport, 2011). Ιδιαίτερα επιβαρυντικές προς το περιβάλλον είναι και οι εκπομπές CO₂ που προέρχονται από την παγκόσμια παραγωγή τσιμέντου και δομικών υλικών, η οποία από το 2001 έως και σήμερα σημειώνει συνεχώς αυξανόμενη πορεία (Sinoma, 2010), (CEMBUREAU, 2012), (CCM-China Commodity Marketplace 2011). Η αναζήτηση λύσεων για την αποκατάσταση του προβλήματος οδηγεί στην ανάπτυξη νέων αφρωδών θερμομονωτικών υλικών με σκοπό: 1) Τη μείωση της ενεργειακής κατανάλωσης των κτιρίων και 2) Την αντικατάσταση του τσιμέντου και των ήδη χρησιμοποιούμενων δομικών υλικών από αφρώδη υλικά, μέσω των οποίων πραγματοποιείται μετατροπή πλήθος άμορφων πυριτικών και αργιλοπυριτικών πρώτων υλών (Panias et.al, 2007), σε προϊόντα υψηλής προστιθέμενης αξίας.

Η τεχνολογία του γεωπολυμερισμού περιγράφεται εκτενώς στο 2^ο Κεφάλαιο της παρούσας διατριβής, αναφέροντας λεπτομερώς τη χημεία, τη δομή και τις χρήσεις των γεωπολυμερών υλικών.

Στη συνέχεια (3^ο Κεφάλαιο) γίνεται αναλυτική περιγραφή στην πρώτη ύλη της διατριβής, τον περλίτη (απορρίμματα), καθώς και στα χαρακτηριστικά, την παραγωγή, και τις εφαρμογές του.

Το 4^ο Κεφάλαιο αναφέρεται στη θερμομόνωση και στα θερμομονωτικά υλικά που χρησιμοποιούνται αυτή τη στιγμή στον κατασκευαστικό κλάδο, με λεπτομερή περιγραφή στις ιδιότητες και τα χαρακτηριστικά τους.

Η περιγραφή της αφοροποίησης, η οποία σε συνδυασμό με την τεχνολογία του γεωπολυμερισμού αποτελούν τη βάση αυτής της διατριβής, γίνεται στο 5^ο Κεφάλαιο. Το κεφάλαιο αυτό, εκτός από τους διαφορετικούς τρόπους αφοροποίησης, περιλαμβάνει επίσης τη θεωρία πυρηνοποίησης και διόγκωσης των φυσαλίδων μέσα σε ρευστά, μέσω μαθηματικής προσέγγισης του φυσικού φαινομένου της αφοροποίησης.

Στο κεφάλαιο 7 αναφέρεται ο πλήρης χαρακτηρισμός της πρώτης ύλης που χρησιμοποιήθηκε στην παρούσα διατριβή (περλιτικά παραπροϊόντα).

Στη συνέχεια περιγράφεται το πειραματικό κομμάτι της διατριβής, το οποίο διαχωρίζεται σε τρία τμήματα. Το πρώτο τμήμα αναφέρεται στο κεφάλαιο 8 και αφορά στη σύνθεση των γεωπολυμερών πολτών.

Στο 9^ο Κεφάλαιο περιγράφεται αναλυτικά το δεύτερο τμήμα του πειραματικού μέρους, το οποίο περιλαμβάνει την αφροποίηση των γεωπολυμερών πολτών και την επώασή τους σε συμβατικό κλίβανο με ήπιες θερμοκρασιακές συνθήκες (50–70 °C) σε ατμοσφαιρική πίεση.

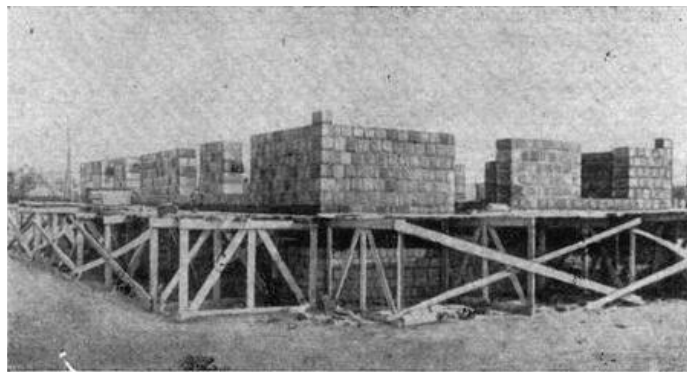
Το τρίτο τμήμα του πειραματικού μέρους παρατίθεται στο Κεφάλαιο 10 και αφορά στην αφροποίηση των γεωπολυμερών πολτών και την επώασή τους σε υψηλότερες συνθήκες θερμοκρασίας (70–120 °C) και πίεσης (1–6 atm) που εξασφαλίζονται μέσω ειδικά σχεδιασμένου κλιβάνου ελεγχόμενης πίεσης και θερμοκρασίας.

Τέλος, στο Κεφάλαιο 11 πραγματοποιείται σύγκριση του αφροποιημένου γεωπολυμερούς υλικού που αναπτύχθηκε στα πλαίσια της παρούσας διατριβής με τα αντίστοιχα εμπορικά θερμομονωτικά και ελαφροβαρή υλικά. Τα συμπεράσματα αφορούν στις ιδιότητες των υλικών καθώς επίσης και στο κόστος και την ενσωματωμένη ενέργεια (embodied energy) των χρησιμοποιούμενων πρώτων υλών της εκάστοτε εφαρμογής.

2. ΓΕΩΠΟΛΥΜΕΡΙΣΜΟΣ

2.1 Ιστορική Αναδρομή

Τη **δεκαετία του 40**, ανακαλύφθηκε η αλκαλική ενεργοποίηση από τον Purdon (ερευνητής βέλγικης εθνικότητας). Η μέθοδος αυτή είχε σαν αποτέλεσμα τη σύνθεση ενός νέου συνδετικού υλικού, ταχείας πήξης, μέσω της χρήσης σκωρίας υψικαμίνων και υδροξειδίου του νατρίου, που στις αρχές του **1950** βρήκε εφαρμογή σε μεγάλες κατασκευές (Davidovits, 2011). Γύρω στο **1957**, μία ομάδα Ουκρανών επιστημόνων, με επικεφαλής τους Victor Glukhovsky και Pavel Krivenko, μελέτησαν περαιτέρω την αλκαλική ενεργοποίηση των αργιλοπυριτικών συστημάτων, για την παραγωγή ενός είδους τσιμέντου υψηλής ανθεκτικότητας, το οποίο χρησιμοποιήθηκε στην κατασκευή ενός μεγάλου κτιρίου στη Ρωσία (Εικόνα 2.1) (Τεκίδης, 2013), (Ζαχαράκη, 2009).



Εικόνα 2.1: Εικόνα από το Κτίριο των Glukhovsky και Krivenko (Σακκάς, 2013), (Τεκίδης, 2013)

Με αφορμή τις καταστροφικές πυρκαγιές που συνέβησαν στη Γαλλία μεταξύ **1970–1973** ο J. Davidovits (Davidovits, 2005) ασχολήθηκε με την έρευνα πυράντοχων υλικών, ανθεκτικών σε υψηλές θερμοκρασίες. Το **1976** αναπτύχθηκε η χημεία των αργιλοπυριτικών αλυσίδων (sialate) ενώ το **1979**, προκειμένου να χαρακτηριστούν αυτά τα καινοτόμα υλικά, ο Γάλλος επιστήμονας Joseph Davidovits εισήγαγε τον όρο «γεωπολυμερή» (geopolymers). Η τεχνολογία σύμφωνα με την οποία παράγονται τα γεωπολυμερή λέγεται γεωπολυμερισμός, λόγω των ομοιοτήτων που παρουσιάζει με τη φυσική διεργασία της γεωσύνθεσης (Γιαννοπούλου κ.α, 2008). Το πρώτο συνθετικό του όρου «γεωπολυμερές» προσδίδει την απουσία των ενώσεων του άνθρακα, και κατ' επέκταση τον καθαρά ανόργανο χαρακτήρα του και το δεύτερο συνθετικό προσδίδει τη μετατροπή και την πολυσυμπύκνωση των ανόργανων πρώτων υλών σε μία τριδιάστατη

μεγάλου μήκους δομή. Το **1981** αναπτύχθηκε η πρώτη πατέντα σε αφρώδη γεωπολυμερή, ενώ το **1988** αναφέρεται για πρώτη φορά από τον Davidovits, έρευνα σχετικά με το αίνιγμα των πυραμίδων, στην οποία υποστηρίζει ότι είναι κατασκευασμένες από γεωπολυμερή υλικά (Davidovits,1999), (Davidovits,2011), (Davidovits, 2005), (Davidovits, 1988), (Davidovits, v.1: 49–67;1988). Τελικά τα αποτελέσματα των ερευνών του, δημοσιεύτηκαν στις ΗΠΑ το **1989** με τίτλο: «Οι πυραμίδες: ένα αίνιγμα που λύθηκε».

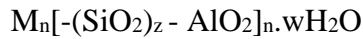
Από το **1989** μέχρι και το **1995** δημοσιεύτηκαν από το Davidovits και την ομάδα του πολλές πατέντες σε θέματα γεωπολυμερισμού. Από το **1996** και μετά, σε συνέχεια των ερευνών σε θέματα γεωπολυμερισμού, η ομάδα του Αυστραλού καθηγητή Van Deventer απέδειξε πειραματικά ότι διάφορα φυσικά αλλά και βιομηχανικά αργιλο-πυριτικά υλικά μπορούν να μετατραπούν σε ανόργανα αργιλο-πυριτικά gel ή γεωπολυμερή. Η διαδικασία αυτή λαμβάνει χώρα μέσω αλκαλικής ενεργοποίησης με αλκαλικά υδατικά διαλύματα, πλούσια σε διαλυτό πυρίτιο, χωρίς να απαιτείται επιπλέον προετοιμασία των χρησιμοποιούμενων στερεών.

Στη συνέχεια, οι έρευνες εντατικοποιήθηκαν σε θέματα χρησιμοποίησης βιομηχανικών αποβλήτων, με στόχο την παραγωγή προϊόντων προστιθέμενης αξίας, τα οποία θα μπορούσαν να βρουν πλήθος εφαρμογών στον κατασκευαστικό κλάδο και σε άλλους τομείς (Lee, 2003). Παρά τα **μέχρι σήμερα** ερευνητικά επιτεύγματα, οι εφαρμογές των γεωπολυμερών στη βιομηχανία είναι περιορισμένες διότι διάφορες παράμετροι όπως η δομή, η χημική σύσταση, οι μηχανισμοί σύνθεσης, και η μακροχρόνια ανθεκτικότητά τους, χρήζουν περαιτέρω διερεύνησης (Perera et al., 2004; Provis et al., 2005). Επιπλέον, οι διαφοροποιήσεις που παρατηρούνται στις μηχανικές και θερμικές ιδιότητες των τελικών προϊόντων, δεν ευνοούν την ευρεία εφαρμογή της μεθόδου σε βιομηχανική κλίμακα (Duxson et al., 2005a).

2.2 Φύση-Δομή-Χημεία

Ο γεωπολυμερισμός περιλαμβάνει την ετερογενή χημική αντίδραση μεταξύ στερεών υλικών πλούσιων σε οξείδια πυριτίου και αργιλίου και αλκαλικών πυριτικών διαλυμάτων σε ισχυρά αλκαλικές συνθήκες. Η αντίδραση του γεωπολυμερισμού είναι εξώθερμη και λαμβάνει χώρα σε ατμοσφαιρική πίεση και θερμοκρασία μικρότερη των 100 °C (ήπιες συνθήκες) (Davidovits, 1999), (Van Jaarsveld et al., 2002). Ο χρόνος της αντίδρασης είναι σύντομος, έχοντας ως αποτέλεσμα τη δημιουργία άμορφων ή

Για τον καλύτερο χημικό σχεδιασμό και περιγραφή των γεωπολυμερών από αργιλοπυριτικά υλικά προτείνεται ο όρος poly(sialate) (Davidovits, 2005). Ο όρος αυτός καλύπτει όλα τα γεωπολυμερή που περιλαμβάνουν τουλάχιστον μία (Na,K,Li,Ca) μονάδα sialate. Η λέξη sialate αναφέρεται ως συντομογραφία για το silicon-oxoaluminate (-Si-O-Al-O-) (Davidovits, 1999), (Davidovits, v.1:25-48;1988). Τα poly(sialate) έχουν τον παρακάτω τύπο:



Όπου:

z: ο λόγος Si/Al στη βασική μονάδα του polysialate (τιμές 1,2,3 ή μεγαλύτερες)

M: μονοσθενές κατιόν όπως K^+ και Na^+ , n: ο βαθμός της πολυσυμπύκνωσης

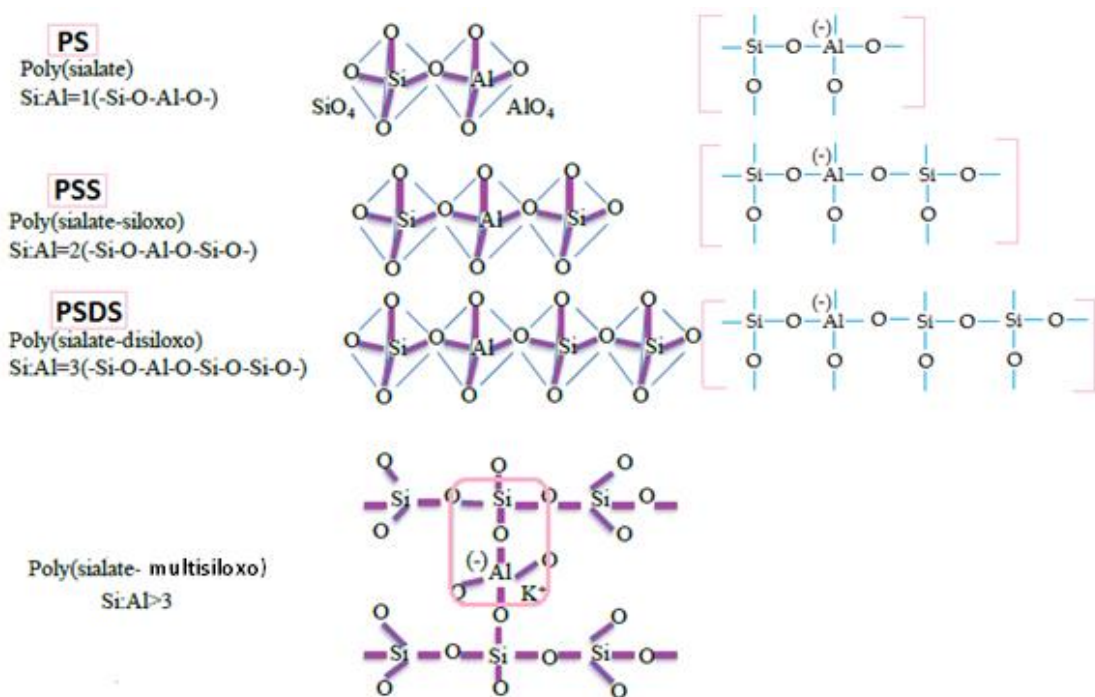
w: ο αριθμός μορίων νερού (Davidovits, 2011).

Ο ρόλος του νερού είναι ουσιαστικός σε όλα τα στάδια της διεργασίας του γεωπολυμερισμού καθώς η παρουσία του στην αρχική σύνθεση του γεωπολυμερούς συστήματος συνδέεται άμεσα με τη δημιουργία του κατάλληλου υδατικού περιβάλλοντος για τη διαδικασία της διάλυσης Si και Al από την επιφάνεια των κόκκων του στερεού (Lee & Van Deventer, 2002), (Panias et al., 2007). Επιπλέον, η περιεκτικότητα του νερού στη σύνθεση των γεωπολυμερών επηρεάζει ουσιαστικά το βαθμό πολυμερισμού του συστήματος, εφ' όσον το νερό μετέχει στη χημική δράση της πολυσυμπύκνωσης προς την ανάπτυξη του τρισδιάστατου γεωπολυμερούς πλέγματος. Τέλος, η περιεκτικότητα του νερού στο γεωπολυμερές σύστημα αποτελεί κρίσιμο παράγοντα της σκλήρυνσης των γεωπολυμερών υλικών, δεδομένου ότι το νερό συμμετέχει ως προϊόν στη χημική δράση που συνεπάγεται τη συνένωση των αδιάλυτων στερεών κόκκων στο γεωπολυμερές πλέγμα. Η γενική τάση σχετικά με το νερό στα γεωπολυμερή είναι η χρήση της μικρότερης δυνατής ποσότητας, ώστε να εξασφαλίζεται καλή ανάμιξη και ομοιογένεια του μίγματος χωρίς όμως να προκαλείται εκχύλιση των περισσότερο διαλυτών συστατικών και κατ' επέκταση μεταφορά τους μακριά από την περιοχή που συμβαίνει η αντίδραση (Barbosa et al., 1999). Συνεπώς, αυξημένη ποσότητα νερού στο γεωπολυμερές σύστημα επιφέρει:

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

B) Αρνητικά αποτελέσματα: Τη παρεμπόδιση της πολυσυμπύκνωσης των ολιγομερών προς την ανάπτυξη του πολυμερούς πλέγματος και της δημιουργίας σταθερών γεωπολυμερών υλικών. Η βέλτιστη ποσότητα νερού είναι αυτή η οποία εξασφαλίζει καλή ανάμιξη και ομοιογένεια του μίγματος (Barbosa et al., 1999).

Οι κατηγορίες των polysialates, ανάλογα με το z , είναι τέσσερις και περιλαμβάνουν στοιχειώδεις δομές οι οποίες απεικονίζονται στο σχήμα 2.2 (Ζαχαράκη, 2009), (Davidovits, v.1: 93-106;1988).



Σχήμα 2.2: Κατηγορίες polysialates (Duxson, 2007)

Πιο αναλυτικά:

1. Poly(sialate), PS: Γεωπολυμερή με λόγο $z=Si/Al=1$. Η βασική δομική μονάδα είναι το sialate $[-Si-O-Al-O-]$. Αποτελούνται από πολυμερείς αλυσίδες ή δακτυλίους που είναι αποτέλεσμα της πολυσυμπύκνωσης του μονομερούς ortho-sialate $(OH)_3-Si-O-Al-(OH)_3$.

2. Poly(sialate - siloxo) ,PSS: Γεωπολυμερή με λόγο Si/Al=2, με βασική μονάδα το sialatesiloxo [-Si-O-Al-O-Si-O-], το οποίο είναι αποτέλεσμα της συμπύκνωσης του ortho-sialate με το ortho-πυριτικό οξύ Si(OH)₄. Τα PSS γεωπολυμερή υλικά αποτελούνται είτε από γραμμικές πολυμερικές αλυσίδες, είτε από πολυμερείς κυκλικούς δακτυλίους με δυνατότητα τριών κυκλικών ισόμορφων δομών.
3. Poly(sialate - disiloxo), PSDS: Γεωπολυμερή με λόγο Si/Al=3, στα οποία βασική μονάδα είναι το sialate-disiloxo [-Si-O-Al-O-Si-O-Si-O-]. Πρόκειται για το αποτέλεσμα της συμπύκνωσης του ortho-sialate και δύο ortho-πυριτικών οξέων Si(OH)₄. Αποτελούνται από έξι ισόμορφες δομές, δύο γραμμικές, δύο διακλαδωμένες και δύο κυκλικές.
4. Poly(sialate - multisiloxo): Πυριτικός σύνδεσμος που περιγράφει τη γέφυρα -Si-O-Al- μεταξύ δύο αλυσίδων polysialate. Πρόκειται για γεωπολυμερή με λόγο Si/Al>>3, των οποίων η δομή προκύπτει από τη σταυροσύνδεση των polysilicoaluminate αλυσίδων ή φύλλων ή δικτύων με μία sialate διασύνδεση [-Si-O-Al-O-] και μπορεί να είναι είτε δισδιάστατη είτε τρισδιάστατη. Ο βαθμός αντικατάστασης του Al στη βασική δομή των polysialates εξαρτάται από τη σύσταση των πρώτων υλών και τη μέθοδο σύνθεσης (Αντωνοπούλου, 2012), (Αντωνέση, 2008), (Σακκάς, 2013) (Ζαχαράκη, 2009), (Τεκίδης, 2013).

2.3. Σύνθεση Γεωπολυμερών

Ως πρώτες ύλες μπορούν να χρησιμοποιηθούν όλα τα φυσικά ορυκτά ή βιομηχανικά απόβλητα τα οποία περιέχουν άμορφο Si και Al (Hardjito et al., 2005), (Xu and Van Deventer, 2002). Το διάλυμα ενεργοποίησης περιλαμβάνει διάλυμα υδροξειδίου ενός αλκαλίου (νατρίου ή καλίου), το οποίο συμβάλει στη διαλυτοποίηση των πρώτων υλών και διάλυμα πυριτικού νατρίου ή καλίου, το οποίο δρα ως συνδετικό υλικό και ως ενεργοποιητής. Αυτά τα δύο στοιχεία είναι ικανά να σχηματίσουν υδατικά διαλύματα υψηλής συγκέντρωσης και να διαλυτοποιήσουν μεγάλες ποσότητες πυριτίου και αργιλίου από την αργιλοπυριτική πρώτη ύλη. Η θερμοκρασία επώασης κατά τον γεωπολυμερισμό καθορίζει τις φυσικές ιδιότητες των υλικών, με τις χαμηλές θερμοκρασίες να δημιουργούν άμορφες δομές με χαμηλές μηχανικές ιδιότητες και τις υψηλές θερμοκρασίες να δημιουργούν ημικρυσταλλικές δομές με εξαιρετικές μηχανικές ιδιότητες (Davidovits, 1991).

Κατά την αλκαλική διαλυτοποίηση των πρώτων υλών ο λόγος Si/Al καθορίζει την τελική αντοχή του γεωπολυμερούς, ενώ σύμφωνα με τους (Duxson et al., 2007) η αντοχή φαίνεται να αυξάνεται με την αύξηση του λόγου Si/Al. Η περίσσεια αλκαλίων δε συνιστάται, καθώς μπορεί να σχηματίσει ανθρακικά αλκάλια από το ατμοσφαιρικό CO₂ με αποτέλεσμα να διασπαστεί η διαδικασία του πολυμερισμού και να δημιουργηθούν υλικά με χαμηλότερη θλιπτική αντοχή από την αναμενόμενη. Ο χρόνος πήξης ενός μίγματος καθορίζεται κυρίως από το διαθέσιμο αργίλιο, καθώς υψηλή περιεκτικότητα σε αργίλιο οδηγεί σε υψηλούς χρόνους πήξης και σε προϊόντα με χαμηλή αντοχή. Αυτό σημαίνει ότι τα διαθέσιμα διαλυτοποιημένα ιόντα Si και Al καθορίζουν τις ιδιότητες των γεωπολυμερών. Τα τελικά υλικά περιέχουν νερό είτε φυσικά (περίπου 70% του συνολικού) είτε χημικά συνδεδεμένο.

Παρά την εκτεταμένη έρευνα και τεχνολογική ανάπτυξη, ο μηχανισμός της διεργασίας του γεωπολυμερισμού δεν είναι μέχρι σήμερα απόλυτα γνωστός (Xu and Van Deventer, 2000), (Panias et al., 2007), (Van Jaarsveld et al., 2002), (Palomo et al., 1999). Ο μηχανισμός αυτός περιλαμβάνει τα παρακάτω τέσσερα βασικά στάδια, τα οποία συμβαίνουν παράλληλα, με αποτέλεσμα τον δύσκολο σαφή διαχωρισμό τους.

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

Κατά την προσθήκη του αργιλοπυριτικού υλικού σε υδατικό περιβάλλον, τα επιφανειακά ιόντα των οξειδίων πυριτίου και αργιλίου αντιδρούν με τα μόρια του νερού και δημιουργούν επιφανειακά υδροξυλιομένες θέσεις, οι οποίες είναι γνωστές ως ομάδες Silanol (>Si-OH) και Aluminol (>Al-OH). Αυτές οι ομάδες, αποτελούν τις επιφανειακά ενεργές θέσεις, πάνω στις οποίες δρουν χημικά τα ιόντα υδροξυλίου του αλκαλικού διαλύματος, σχηματίζοντας επιφανειακά χημικά είδη (species). Στη συνέχεια, μέσω ενός πολύπλοκου μηχανισμού, άτομα Si και Al μεταφέρονται από τα επιφανειακά χημικά είδη στο διάλυμα, όπου σχηματίζονται πυριτικά και αργιλικά μονοπυρηνικά υδροξυ-σύμπλοκα, ολοκληρώνοντας τη χημική διαδικασία της διάλυσης. Η χημική αντίδραση της διάλυσης Si και Al από το στερεό αργιλοπυριτικό υλικό, δίνεται από την εξίσωση (2.1).

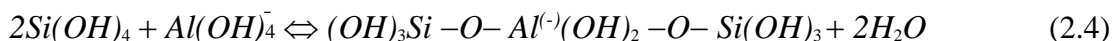
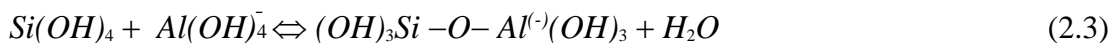


Όπου M , Na ή K.

Η διαλυτοποίηση του Si και του Al των αργιλοπυριτικών ορυκτών και γενικά των αργιλοπυριτικών φάσεων στα υδατικά διαλύματα, ευνοείται στις ισχυρά αλκαλικές περιοχές pH. Επιπλέον, η ταχύτητα διαλυτοποίησης του Si και του Al σε αλκαλικά διαλύματα εξαρτάται σημαντικά από το μέγεθος των κόκκων του στερεού και την ειδική του επιφάνεια, εφόσον πρόκειται περί μιας τυπικής ετερογενούς χημικής αντίδρασης.

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

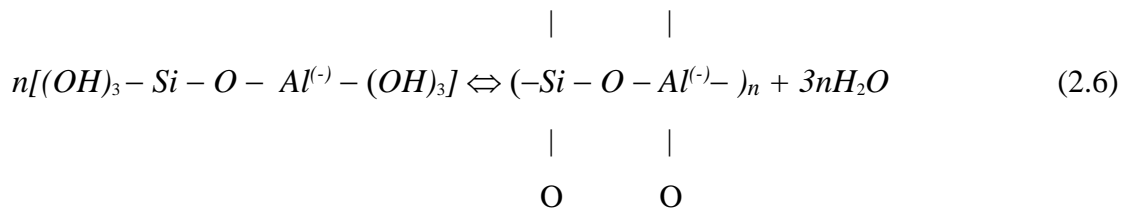
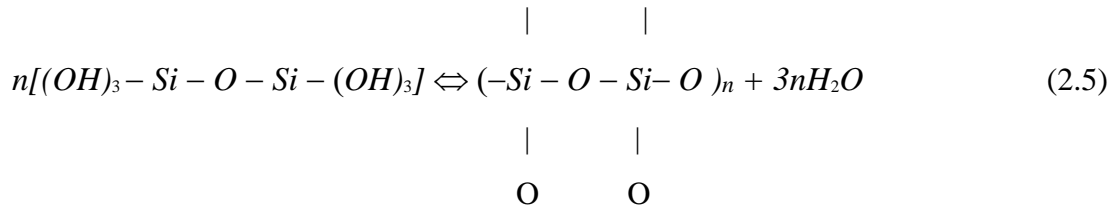
Καθώς η συγκέντρωση πυριτίου και αργιλίου αυξάνεται σταδιακά στην υδατική φάση, τα μονοπυρηνικά υδροξυ-σύμπλοκα πυριτίου και αργιλίου αντιδρούν μεταξύ τους, οδηγώντας στο σχηματισμό πρόδρομων χημικών ειδών (geopolymeric precursors). Τα χημικά αυτά είδη είναι ολιγομερή (πολυπυρηνικά υδροξυ-σύμπλοκα) που αποτελούνται από δεσμούς του τύπου Si-O-Si και Si-O-Al, όπως περιγράφεται από τις χημικές εξισώσεις (2.2 – 2.4).



3. Πολυσυμπύκνωση ολιγομερών προς το σχηματισμό του τρισδιάστατου αργιλοπυριτικού πλέγματος

Η αύξηση της συγκέντρωσης των ολιγομερών χημικών ειδών Si και Al στην υδατική φάση του γεωπολυμερούς συστήματος, συνεπάγεται την πολυσυμπύκνωσή τους, σύμφωνα με τις χημικές αντιδράσεις που περιγράφουν οι εξισώσεις (2.5) – (2.6). Η πολυσυμπύκνωση των πρόδρομων χημικών ειδών, οδηγεί βαθμιαία στη δημιουργία ενός τρισδιάστατου πυριτικού ή/και αργιλοπυριτικού πλέγματος, το οποίο αποτελείται από τετράεδρα κυρίως SiO₄ αλλά και AlO₄ που εναλλάσσονται ενωμένα μεταξύ τους μέσω κοινών ιόντων οξυγόνου. Η πολυσυμπύκνωση των ολιγομερών συμβαίνει με

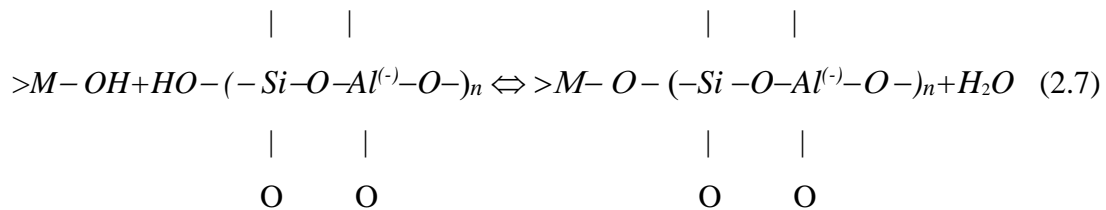
ταυτόχρονη απομάκρυνση μορίων νερού, διεργασία η οποία είναι ευρύτερα γνωστή με τον όρο «πολυμερισμός».



Τα ολιγομερή χημικά είδη, είναι δυνατόν να αντιδράσουν σε κάθε υδροξυλιομένη θέση, σχηματίζοντας αρχικά μακρομοριακές αλυσίδες ή δακτυλίους και εν συνεχεία, τρισδιάστατα πλέγματα.

4. Δέσμευση αδιάλυτων κόκκων του στερεού – Σκλήρυνση του συστήματος

Καθώς αναπτύσσεται το γεωπολυμερές πλέγμα στις τρεις διαστάσεις, συναντά τις ενεργές επιφανειακές θέσεις των αδιάλυτων κόκκων του στερεού αργιλοπυριτικού υλικού. Στις θέσεις αυτές, είναι δυνατόν να συμβεί η απαραίτητη χημική αντίδραση, έτσι ώστε να τερματιστεί τοπικά η ανάπτυξη του γεωπολυμερούς πλέγματος, δεσμεύοντας τους αδιάλυτους κόκκους του στερεού, στην τελική γεωπολυμερή δομή που σχηματίζεται.



Όπου M, Si ή Al.

Οι ενεργές αυτές επιφανειακές θέσεις, δεν είναι άλλες από τις ομάδες Silanol (>Si-OH) και Aluminol (>Al-OH). Στις θέσεις αυτές, είναι δυνατόν να αντιδράσουν χημικά

οι αδιάλυτοι κόκκοι του στερεού με τις πολυμερείς αλυσίδες και δακτυλίους, δημιουργώντας δεσμούς τύπου $>Si-O-Si$ και $>Al-O-Si$. Με τον τρόπο αυτό, οι αδιάλυτοι κόκκοι του στερεού συνδέονται ισχυρά με το πολυμερές πλέγμα, οδηγώντας στην τελική γεωπολυμερή δομή. Στη συνέχεια, η αύξηση του βαθμού πολυμερισμού και η απομάκρυνση του ελεύθερου νερού, που λαμβάνουν χώρα κατά την ωρίμανση των γεωπολυμερών, οδηγούν αναπόφευκτα στη σκλήρυνση και τη δημιουργία συμπαγών και ανθεκτικών τελικών υλικών (Davidovits, 1991), (Xu and Van Deventer, 2000).

2.4 Πρώτες ύλες για την παραγωγή γεωπολυμερών

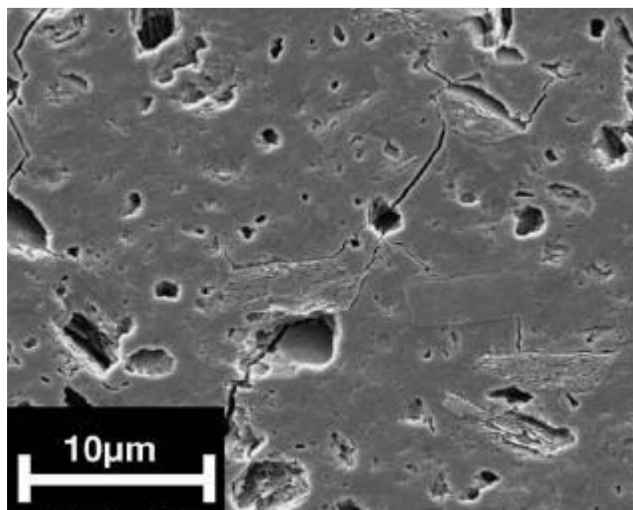
Οι πρώτες ύλες που χρησιμοποιούνται για την παραγωγή των γεωπολυμερών (Barbosa et al., 2000), (Xu & Van Deventer 2000), (Palomo et al., 2014) δεν απαιτούν ιδιαίτερη επεξεργασία παρά μόνο σε κάποιες περιπτώσεις, ξήρανση και λειοτριβήση. Ο καολίνης είναι ένα υλικό πλούσιο σε πυρίτιο και αργίλιο και για αυτό το λόγο αποτελεί το πρώτο υλικό που χρησιμοποιήθηκε για την παραγωγή γεωπολυμερών από τον J. Davidovits (Kamseu et al., 2012), (Arellano et al., 2010), (Prud'homme & Michaud, 2010), (Yunsheng & Zongjin 2010), (Zuhua, et al. 2009). Η ιπτάμενη τέφρα είναι ένα ακόμα υλικό κατάλληλο για την ανάπτυξη των γεωπολυμερών (Palomo et al., 1999), (Panias et al., 2007), αποτελώντας το κύριο στερεό κατάλοιπο από την καύση στερεών γαιανθράκων που χρησιμοποιούνται για την παραγωγή ενέργειας. Η σκωρία υψικαμίνων με υψηλή περιεκτικότητα σε ασβέστιο (~44% κ.β.) αποτελεί ένα ακόμα παραπροϊόν το οποίο έχει προκαλέσει ενδιαφέρον για την ανάπτυξη γεωπολυμερών (Cheng & Chiu, 2003), (Maragos et al., 2008), (Pontikes et al., 2013), (Komnitsas, et al., 2009). Η ερυθρά ιλύς, η οποία έχει χρησιμοποιηθεί για την παραγωγή γεωπολυμερών από διάφορους ερευνητές, αποτελεί το παραπροϊόν της επεξεργασίας του βωξίτη για την παραγωγή αλούμινας με τη διεργασία Bayer (Cundi, et al., 2005), (Giannopoulou et al., 2009). Τα απορρίμματα περλίτη αποτελούν επίσης πλούσια αργιλοπυριτική πηγή, η οποία κατά την ανάμιξή της με το κατάλληλο αλκαλικό διάλυμα συντελεί στη δημιουργία ανόργανων πολυμερών υλικών με θερμομονωτικές ιδιότητες (Vaou & Panias, 2010), (Erdogan, 2014), (Vance et al., 2009), (Kaufhold et al., 2014), (Tsaousi et al., 2016), (Tsaousi, et al., 2015), (Tsaousi, et al., 2016), (Taxiarchou et al., 2013), (Srivastava et al., 2013), (Jamei et al., 2011), (Panagiotopoulou et al., 2014).

2.5 Αλκαλικότητα γεωπολυμερών

Στις αντιδράσεις γεωπολυμερισμού, μπορεί να συμμετέχει οποιοδήποτε αλκάλιο, ωστόσο το νάτριο και το κάλιο έχουν χρησιμοποιηθεί επιτυχώς στις περισσότερες έρευνες (Van Jaarsveld and Van Deventer, 1999a), (Xu and Van Deventer, 2000a). Η επιλογή του αλκαλίου που θα χρησιμοποιηθεί για τη σύνθεση των γεωπολυμερών εξαρτάται από διάφορους παράγοντες, οι σημαντικότεροι από τους οποίους είναι το είδος των πρώτων υλών και οι εφαρμογές των τελικών προϊόντων (Van Jaarsveld, 2000). Η περιεκτικότητα των αντιδρώντων στερεών σε αλκάλια μπορεί να αυξήσει σημαντικά την τελική αντοχή των γεωπολυμερών υλικών (Xu and Van Deventer, 2000a). Σύμφωνα με τους (Barbosa et al., 1999), οι βέλτιστες ιδιότητες των γεωπολυμερών επιτυγχάνονται όταν η συγκέντρωση του Na επαρκεί, ώστε να υπάρχει ισορροπία φορτίου και να δημιουργούνται οι συνθήκες για αντικατάσταση του τετραεδρικού Si από Al. Η περίσσεια Na προκαλεί σχηματισμό του ανεπιθύμητου ανθρακικού νατρίου, λόγω ατμοσφαιρικής ενανθράκωσης.

2.6 Ιδιότητες των γεωπολυμερών υλικών

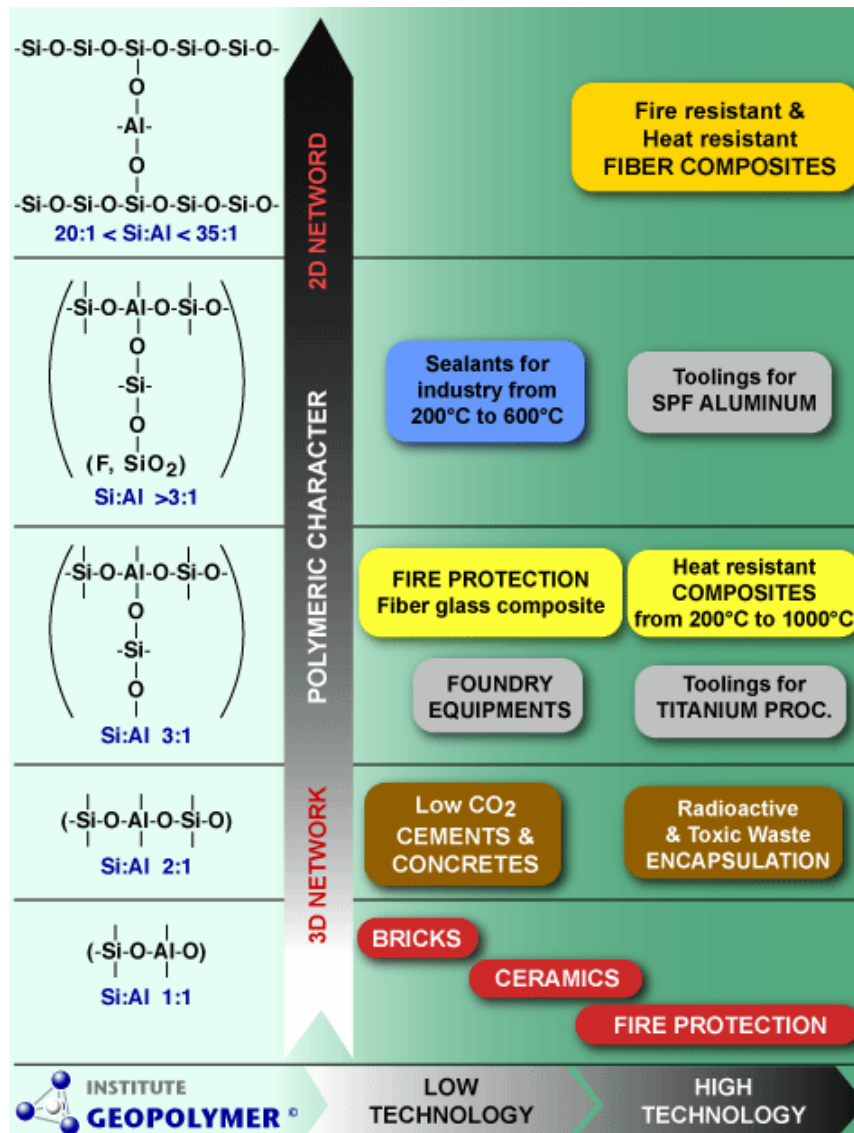
Η σύνθεση των γεωπολυμερών χαρακτηρίζεται ως χαμηλού κόστους τεχνολογία ενώ ο εξοπλισμός που απαιτείται είναι εξαιρετικά απλός (Davidovits, 2008). Οι ιδιότητες των γεωπολυμερών εξαρτώνται σε μεγάλο βαθμό από την πρώτη ύλη που θα χρησιμοποιηθεί και από τις συνθήκες επώασης. Τα γεωπολυμερή μπορεί να έχουν υψηλές αντοχές σε θλίψη, ικανοποιητικές αντοχές σε κάμψη αλλά και σε εφελκυσμό (η οποία μπορεί να είναι δύο ή τρεις φορές μεγαλύτερη από αυτή του τσιμέντου Portland) και σκληρότητα Mosh από τέσσερις έως επτά φορές μεγαλύτερη (Glukhovskiy, 1994), (www.geopolymer.org). Επίσης είναι ανθεκτικά στην προσβολή από οξέα και βάσεις και όσον αφορά στη δομή τους, πρόκειται για μικροπορώδη υλικά με μικρή φαινόμενη πυκνότητα, συγκριτικά με την πραγματική. Στην εικόνα 2.2 παρουσιάζεται η μικροδομή γεωπολυμερούς από νάτριο με λόγο Si/Al = 1.65 μέσω ηλεκτρονικού μικροσκοπίου σάρωσης (Duxson, 2005). Τα γεωπολυμερή παρουσιάζουν επίσης θερμική σταθερότητα, είναι άκαυστα λόγω του ανόργανου χαρακτήρα τους, έχουν υψηλό σημείο τήξης, χαμηλή τιμή θερμικής αγωγιμότητας και υψηλή θερμοχωρητικότητα (Σακκάς, 2013).



Εικόνα 2.2: Εικόνα από SEM γεωπολυμερούς από νάτριο με λόγο Si/Al=1.65 (Duxson, 2005).

2.7 Εφαρμογές των γεωπολυμερών υλικών

Ο λόγος Si/Al στις poly(sialate) δομές καθορίζει τόσο τις ιδιότητες όσο και τα πεδία εφαρμογής των γεωπολυμερών. Το Σχήμα 2.3 απεικονίζει την μορφή των γεωπολυμερικών δομών για διάφορους λόγους Si/Al, όπως επίσης τις ιδιότητες και τα διάφορα πεδία εφαρμογών τους (<http://www.geopolymer.org/>).



Σχήμα 2.3: Πεδία εφαρμογών των γεωπολυμερών για διάφορες τιμές του λόγου Si/Al ([www. geopolymer.org/](http://www.geopolymer.org/))

Τα γεωπολυμερή χρησιμοποιούνται σε πλήθος εφαρμογών (Davidovits, 2011), (Τεκίδης, 2013), (Ζαχαράκη, 2009), (Duxson et al., 2005), (www.geopolymer.org) με τους εξής τρόπους:

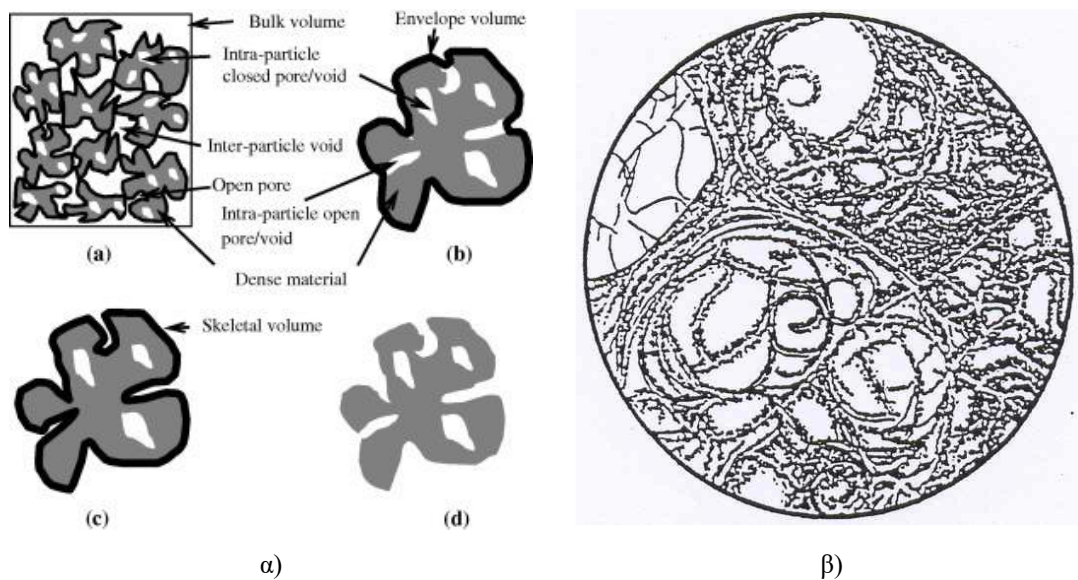
- α) Υλικά για την κατασκευή εργαλείων και μητρών.
- β) Περιβαλλοντική εφαρμογή για τη σταθεροποίηση τοξικών μετάλλων.
- γ) Γεωπολυμερές τσιμέντο.
- δ) Γεωπολυμερές τσιμέντο με αντοχή στη διάβρωση από οξέα.
- ε) Υλικά πυραντίστασης και υλικά ανθεκτικά στη θερμότητα.
- στ) Δομικά υλικά (Van Jaarsveld et al., 1999).

3. ΠΕΡΛΙΤΗΣ

3.1 Ορισμός, χαρακτηριστικά και προέλευση

Ο περλίτης είναι ένα υαλώδες, όξινο, ηφαιστειακό πέτρωμα το οποίο δημιουργείται από την απότομη στερεοποίηση του μάγματος. Στην ουσία προέρχεται από τη δευτερογενή ενυδάτωση του οψιδιανού, διεργασία η οποία ονομάζεται και «περλιτίωση» (perlitization) (Introduction to Industrial Minerals, 1985), (Ore Geology and Industrial Minerals, 1993).

Ο ιστός του περλίτη χαρακτηρίζεται από τη διάταξη του υαλώδους υλικού κατά συγκεντρικά σφαιρίδια, των οποίων οι διαστάσεις μπορούν να είναι από ένα χιλιοστό μέχρι αρκετά εκατοστά. Τα σφαιρίδια μοιάζουν με μαργαριτάρια-πέρλες (pearls). Λόγω του σχήματος και της μαργαριταρώδους λάμψης τους, δίνουν στο πέτρωμα το όνομα περλίτης (Σχήμα 3.1).



Σχήμα.3.1: α) Ορολογία πυκνότητας του περλιτικού σφαιριδίου με βάση το ASTM D 3766-08, β) Απεικόνιση περλιτικού ιστού όπου φαίνεται η διάταξη του υαλώδους υλικού με συγκεντρικά σφαιρίδια (Arifuzzaman and Kim, 2015)

Παρότι ο εμπορικός περλίτης χαρακτηρίζεται ως βιομηχανικό ορυκτό, στην ουσία είναι πέτρωμα το οποίο αποτελείται από διάφορα ορυκτά. Εξάλλου, ο όρος «βιομηχανικό ορυκτό» είναι καθαρά οικονομικός και χαρακτηρίζει όλα εκείνα τα πετρώματα, ορυκτά ή οποιαδήποτε φυσικώς δημιουργούμενα υλικά, τα οποία έχουν εμπορική αξία, εξαιρουμένων των μεταλλικών ορυκτών, των ορυκτών καυσίμων και

των πολύτιμων λίθων (Noetstaller, 1988). Στην παρακάτω εικόνα παρουσιάζεται ο περλίτης όπως συναντάται σε τρεις διαφορετικές μορφές (Εικόνα 3.1).

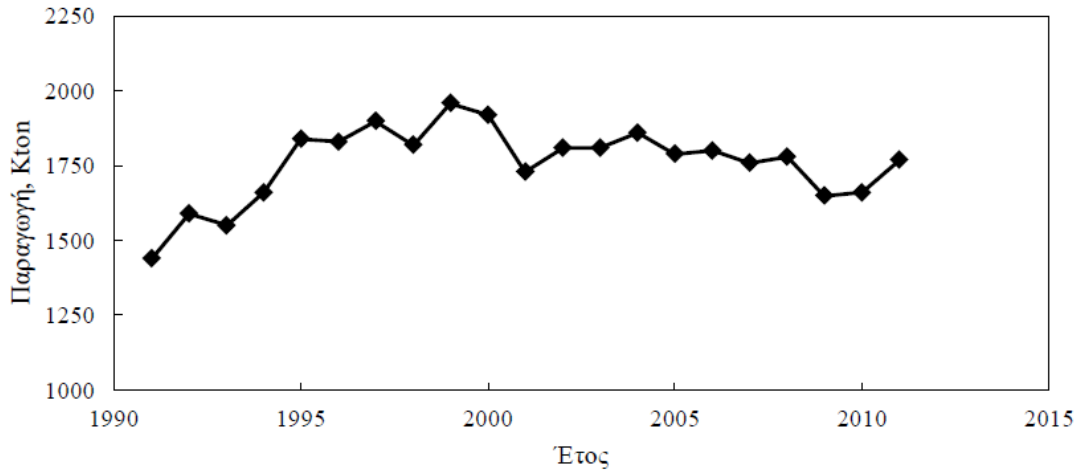


Εικόνα 3.1: Χαρακτηριστική εικόνα (από αριστερά προς δεξιά) ακατέργαστου, διογκωμένου και υπέρλεπτου περλίτη

3.2 Η παραγωγή του περλίτη

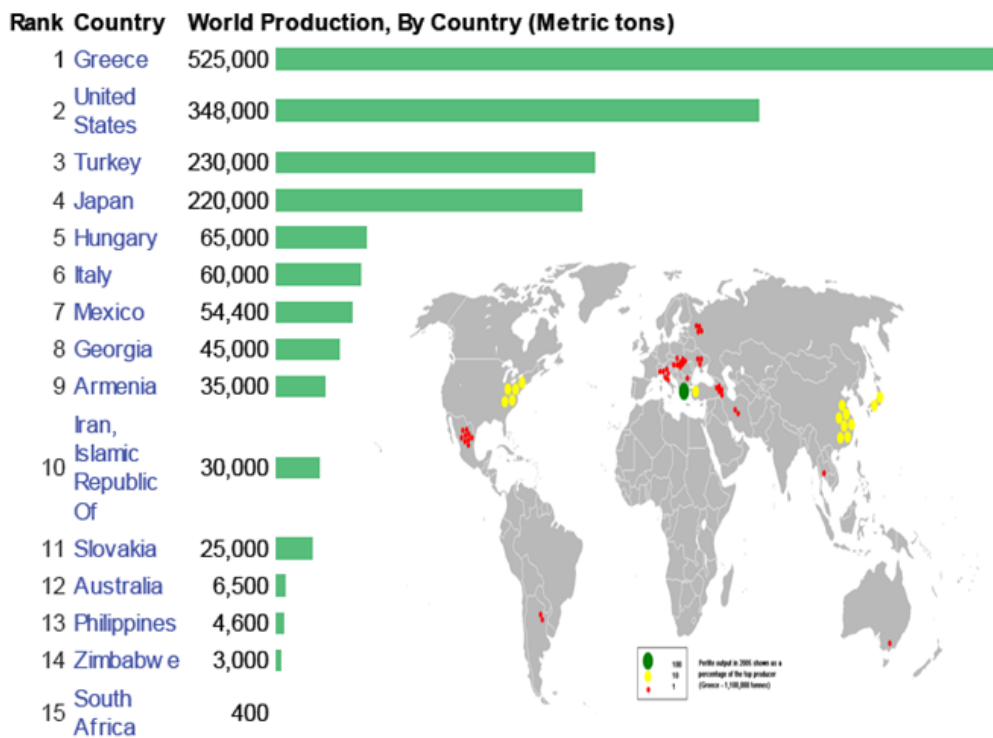
Ο περλίτης, εξάγεται από το έδαφος σε επιφανειακές εκμεταλλεύσεις και στη συνέχεια αποθηκεύεται σε σωρούς, απ' όπου τροφοδοτείται σε σιαγωγωτό θραυστήρα προς πρωτογενή θραύση, μέχρι το μέγεθός του να φτάσει κατά προσέγγιση τα 1.6 εκατοστά του μέτρου. Από το σημείο αυτό ο περλίτης υφίσταται ξήρανση, ταξινόμηση και δευτερογενή θραύση. Το παραμένον κλάσμα της δευτερογενούς θραύσης ανατροφοδοτείται στον πρωτογενή θραυστήρα και το υπόλοιπο αποθηκεύεται πριν την αποστολή του σε εγκαταστάσεις διόγκωσης. Οι μεγάλες ποσότητες λεπτομερών, που παράγονται καθ' όλη την διάρκεια της διαδικασίας απομονώνονται μέσω αερο-ταξινόμησης σε διάφορα στάδια της παραγωγής. Η απόθεση του παραγόμενου απορρίμματος γινόταν στη θάλασσα μέχρι προσφάτως (παράδειγμα περλίτη προερχόμενου από τη Μήλο), λόγω της χημικής του αδράνειας. Έπειτα από θέσπιση νέας, αυστηρότερης νομοθεσίας σχετικά με την προστασία του περιβάλλοντος έχουν ασκηθεί επιπλέον πιέσεις προς τις βιομηχανίες για πιο άρτια διαχείριση των απορριμμάτων τους.

Σύμφωνα με αποτελέσματα στατιστικών μελετών, κοιτάσματα περλίτη υπάρχουν σε αφθονία παγκοσμίως ενώ η ετήσια παραγωγή τους σημειώνει αύξουσα τάση τα τελευταία 25 περίπου χρόνια (Σχήμα 3.2).



Σχήμα 3.2: Ετήσια παγκόσμια παραγωγή περλίτη για το χρονικό διάστημα 1991-2011 (Bollen, 2011).

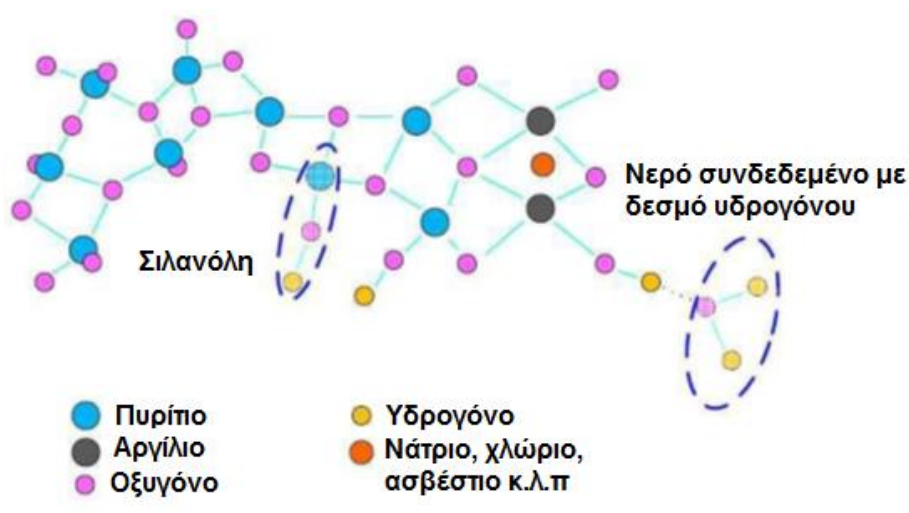
Οι χώρες με τα μεγαλύτερα ποσοστά παραγωγής περλίτη είναι οι: Ελλάδα, Αμερική, Τουρκία, Ιταλία, Ρωσία, Αρμενία, Αζερμπαϊτζάν, Γεωργία, Ουγγαρία, Σλοβακία, Κίνα, Μεξικό, FYROM, Αυστραλία, Ζιμπάμπουε, Ιράν, Νέα Ζηλανδία, Ιαπωνία, Βόρειος Αφρική και Ισλανδία (Σχήμα 3.3) (Harben and Kuzvart, 1996), Bolen, 2011). Η ετήσια παραγωγή περλίτη στην Ευρώπη είναι ίση με 1.8×10^6 tons/year, από την οποία το 15 % αντιστοιχεί σε βιομηχανικά παραπροϊόντα.



Σχήμα 3.3: Οι 15 χώρες όπου παράγεται περλίτης και η ετήσια εγχώρια παραγωγή για το χρονικό διάστημα 1991-2011 (Bolen, 2011).

3.3 Δομή, χημεία και φυσικές ιδιότητες

Λόγω της άμορφης φύσης του, ο περλίτης μακροσκοπικά στερείται αυστηρής διάταξης και διατήρησης αποστάσεων των ατόμων. Η δομή του πλέγματος του περλίτη αποτελείται από τετράεδρα Si, που συνδέονται μεταξύ τους με άτομα οξυγόνου απεικονίζεται στο Σχήμα 3.4. Ένα άτομο οξυγόνου μπορεί να συνδέει δύο άτομα πυριτίου, μπορεί όμως να συνδέεται και με ένα άτομο υδρογόνου, σχηματίζοντας έτσι μία ρίζα υδροξυλίου. Τα άτομα πυριτίου υποκαθίστανται από άτομα αργιλίου, κατά ένα μέρος όμως, λόγω του ότι το πυρίτιο είναι τετρασθενές ενώ το αργίλιο είναι τρισθενές. Έτσι, το αρνητικό φορτίο αντισταθμίζεται από θετικά ιόντα κυρίως Na^+ , K^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+} κ.λπ.



Σχήμα 3.4: Σχηματική αναπαράσταση της δομής περλίτη.

Από ορυκτολογικής άποψης, στον περλίτη επικρατεί η άμορφη υαλώδης πυριτική φάση, σε ποσοστό μέχρι και 95%. Επιπλέον περιέχονται κρύσταλλοι χαλαζία, άστριοι (καλιούχοι και ασβεστονατριούχοι) και μαρμαρυγίες (βιοτίτης). Σπανιότερα συναντώνται απατίτης και μαγνητίτης σε μικρή περιεκτικότητα (Naert, 1974), (Austin and Barker, 1994), (Le Maitre, 2002). Η περιεκτικότητά του σε κρυσταλλικές φάσεις έχει να κάνει τόσο με την ταχύτητα με την οποία ψύχθηκε το μάγμα, όσο και με το πόσο προχωρημένη είναι η διαδικασία αφύαλωσης του πετρώματος.

Όπως όλα τα πετρώματα έτσι και ο περλίτης δεν έχει ακριβή χημική σύσταση και οι αναλογίες διαφέρουν από κοίτασμα σε κοίτασμα, εντός συγκεκριμένων ορίων. Μια αντιπροσωπευτική χημική σύσταση κοκκώδους περλίτη που απαντάται στο κοίτασμα της Μήλου, παρουσιάζει αυξημένο ποσοστό πυριτίου (70–73%), αργιλίου (14–15%) και

μικρότερα ποσοστά καλίου (2–5%), νατρίου (2–4%), καθώς και νερού (2–5%). Το νερό αυτό, είναι συνδεδεμένο ενδοκρυσταλλικά μέσα στον περλίτη (Perlite Institute, Inc., 2011).

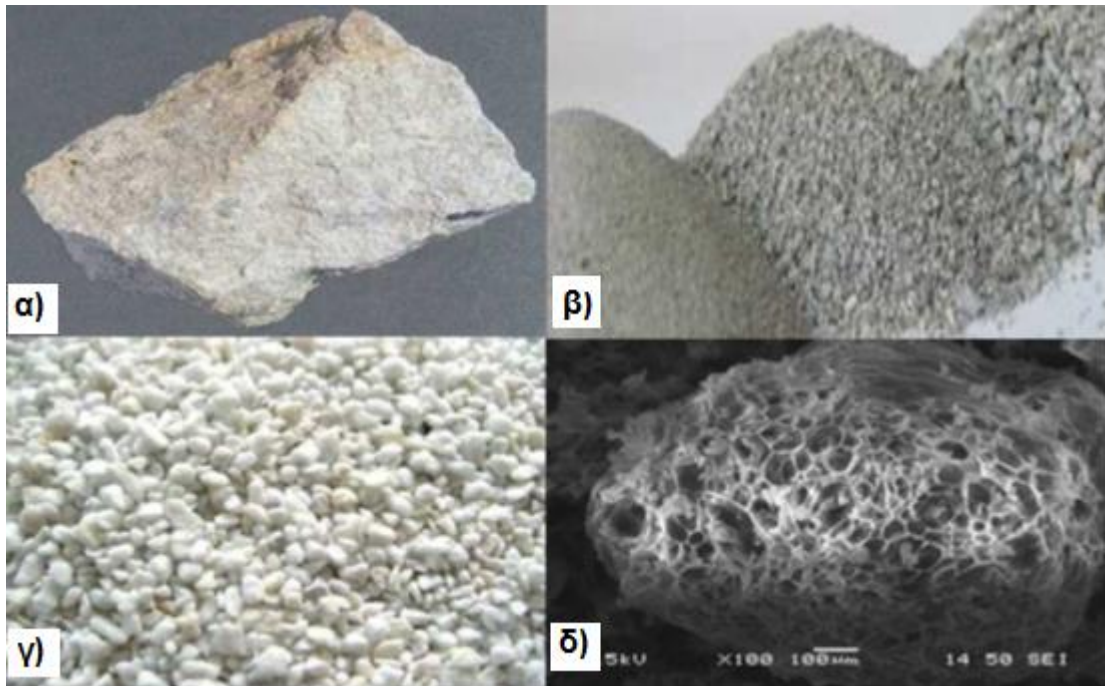
Η σημαντικότερη ιδιότητα του περλίτη είναι η διόγκωση που υφίσταται κατά τη ραγδαία θέρμανσή του μεταξύ 760 °C και 1260 °C, όπου διογκώνεται περίπου 5 με 20 φορές από τον αρχικό του όγκο (Chatterjee, 2008), (Peppas et al., 2006), (Roulia, 2006), (Zahringer et al., 2001), (Barnes, 1962), (Perlite Institute Inc., 2011). Πρόκειται στην ουσία για μια διαδικασία πύρωσης και αφυδάτωσης του πετρώματος, ενώ εκτός από την απώλεια σε νερό που παρατηρείται κατά την εξέλιξή της, η χημική σύσταση του πετρώματος δε μεταβάλλεται καθόλου. Είναι λοιπόν σαφές ότι η χημική σύσταση του διογκωμένου περλίτη συμπίπτει με αυτή του αδιόγκωτου, με μόνη διαφορά τη μικρότερη περιεκτικότητά του σε νερό. Στον παρακάτω πίνακα 3.1 (Perlite Institute Inc. 2011) δίνονται οι ιδιότητες αυτές:

Πίνακας 3.1: Ιδιότητες διογκωμένου περλίτη

ΙΔΙΟΤΗΤΕΣ ΔΙΟΓΚΩΜΕΝΟΥ ΠΕΡΛΙΤΗ	
Ιδιότητα	Διογκωμένος περλίτης
Μορφή	Κοκκώδης
Χρώμα	Λευκό
Οσμή	Άοσμο
Δείκτης διάθλασης	1.5
Φαινόμενη Πυκνότητα, kg/m ³	40–150
Κοκκομετρία, mesh	4–8
Ελεύθερη υγρασία, % κ.β	0.5
pH	6.5–7.5 ουδέτερο
Διαλυτότητα στο νερό, % κ.β	0.08
Διαλυτότητα σε 1:3 HCl (θερμό), % κ.β	1.6
Πραγματική πυκνότητα, kg/m ³	2200–2400
Σημείο τήξης, °C	1260–1343
Ειδική θερμότητα, Cal/g °C	0.2
Θερμική αγωγιμότητα, W/m.K	0.034–0.048

Στην εικόνα που ακολουθεί (Εικόνα 3.2) παρουσιάζεται ο διαχωρισμός μεταξύ πετρώματος περλίτη, κλάσματος λειοτριβημένου αδιόγκωτου περλίτη, κόκκων

διογκωμένου περλίτη, και τέλος η δομή διογκωμένου κόκκου περλίτη όπως φαίνεται από το ηλεκτρονικό μικροσκόπιο σάρωσης (SEM).



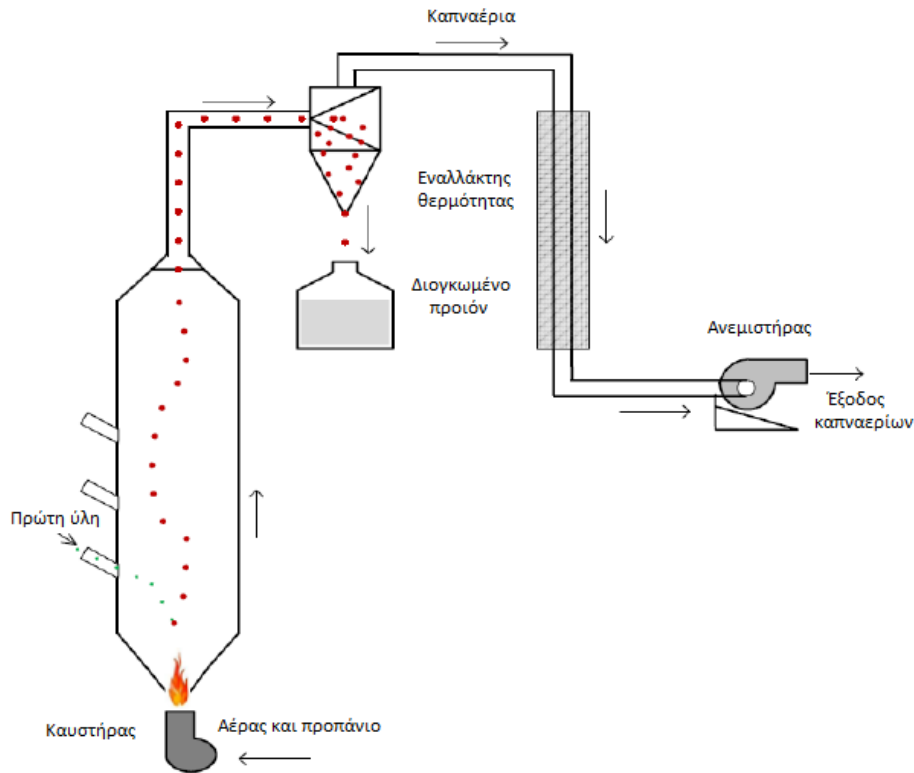
Εικόνα 3.2: α) Πέτρωμα περλίτη, β) Κλάσματα λειοτριβημένου αδιόγκωτου περλίτη, γ) Κόκκοι διογκωμένου περλίτη, δ) η δομή διογκωμένου κόκκου (Αγγελόπουλος, 2013).

Η διόγκωση του περλίτη απαιτεί τη συνέργεια δυο φαινομένων τα οποία εκτυλίσσονται ταυτόχρονα κατά τη θέρμανση του κόκκου:

1. Η θέρμανση του κόκκου προκαλεί αύξηση της ενθαλπίας του νερού, το οποίο με τη σειρά του ασκεί πίεση στα τοιχώματα του κόκκου. Το νερό στην επιφάνεια του κόκκου εξατμίζεται και απελευθερώνεται στο περιβάλλον, ενώ το νερό στο εσωτερικό του, ασκεί πιέσεις στη μάζα του κόκκου.

2. Η αύξηση της θερμοκρασίας του κόκκου επιδρά στη μείωση του ιξώδους και τη μαλάκυνση του τεμαχιδίου.

Αρχικά λοιπόν η θερμοκρασία του κόκκου αυξάνει και όταν ξεπεράσει τη θερμοκρασία μαλάκυνσης της υαλώδους φάσης, το νερό που απελευθερώνεται δημιουργεί φυσαλίδες, οι οποίες δίνουν τη γνωστή αφρώδη δομή που χαρακτηρίζει τους διογκωμένους περλίτες (Σχήμα 3.5).



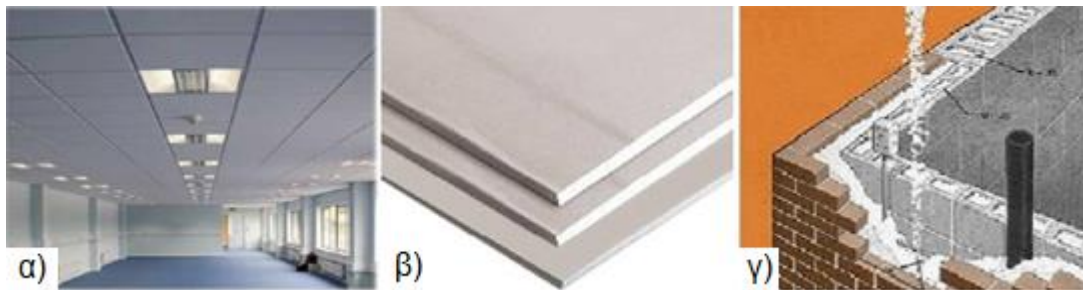
Σχήμα 3.5: Κάθετη κάμινος διόγκωσης περλίτη χωρίς προθερμαντήρα
(Shackley, 1988), (Allen, 1992), (Αγγελόπουλος, 2007)

Η πρώτη ύλη εισέρχεται από πλευρικές σχισμές στο θάλαμο διόγκωσης. Στις υψηλές θερμοκρασίες της καμίνου ο περλίτης αρχίζει να υφίσταται μαλάκυνση και μεταβαίνει σε μια πλαστική κατάσταση, όπου το εγκλωβισμένο στο υλικό κρυσταλλικό νερό, ελευθερώνεται σαν ατμός. Μετά τη διόγκωση, το προϊόν του περλίτη ταξινομείται και αποθηκεύεται μέχρι τη μεταφορά του προς κατανάλωση.

Η επιθυμητή κοκκομετρία ποικίλει ανάλογα με την εφαρμογή για την οποία προορίζεται ο περλίτης. Όσον αφορά στη χρήση του ως συστατικό στο τσιμέντο, στα κονιάματα και τα επιχρίσματα αλλά και στην χύδην εφαρμογή του για πλήρωση των μεσοτοιχιών, η κοκκομετρία κυμαίνεται μεταξύ 0.6–2.5 mm, ενώ στη βιομηχανία κατασκευής γυψοσανίδων και πλακών οροφής, επιλέγεται λεπτότερο κλάσμα (0.3–1.4 mm).

3.4 Εφαρμογές

Σήμερα ο περλίτης χρησιμοποιείται σε πλήθος εφαρμογών κυρίως στον κατασκευαστικό κλάδο. Στο 75% περίπου της παγκόσμιας παραγωγής του, χρησιμοποιείται ως μονωτικό υλικό (θερμομόνωση/ηχομόνωση) σε κατασκευές. Οι άριστες μονωτικές ιδιότητες του διογκωμένου περλίτη σε συνδυασμό με το χαμηλό ειδικό βάρος του, τον καθιστούν ένα από τα πιο δημοφιλή μονωτικά ελευθέρως ροής για πλήρωση κοιλοτήτων. Χρησιμοποιείται επίσης ως υποδαπέδια μόνωση ελευθέρως ροής, ενώ κατά την ανάμιξή του με τσιμέντο πορτλαντ και νερό συντελεί στην παραγωγή περλομπετού (Εικόνα 3.3).



Εικόνα 3.3: Χρήσεις του περλίτη στον κατασκευαστικό κλάδο. α) Πλάκες οροφής, β) Γυψοσανίδες, γ) Χύδη για πλήρωση μεσοτοιχιών.

Το περλομπετό είναι άριστο μονωτικό και ελαφρύ δομικό υλικό, το οποίο εκτός από ελαφροβαρές και ανθεκτικό στη θλίψη είναι και πυράντοχο, ιδιότητα που το καθιστά κατάλληλο για εσωτερική κάλυψη καμινάδων. Η ικανότητα του περλίτη να αντέχει σε υψηλές θερμοκρασίες τον καθιστά επίσης κατάλληλο για ποικίλες εφαρμογές σε χυτήρια μετάλλων καθώς και στη βιομηχανία πυρίμαχων, για μονώσεις κλιβάνων και ψυκτικών θαλάμων.

Στη βιομηχανία, ο περλίτης μπορεί να χρησιμοποιηθεί ως ενδιάμεσο διηθητικό φίλτρο κατά το διαχωρισμό υγρού από στερεό σε βιομηχανίες μύρας, κρασιού, νερού, ζάχαρης, συστήματα καθαρισμού νερού, χημικών και φαρμάκων καθώς και ως λειαντικός παράγοντας σε σαπούνια, καθαριστικά και βερνίκια λόγω της ήπιας αποξεστικής του δράσης. Τέλος, ποικίλες είναι και οι εφαρμογές που βρίσκει ο διογκωμένος περλίτης στη φυτοκομία, λόγω του χαμηλού ειδικού βάρους του, του ουδέτερου pH, του υψηλού πορώδους και της ανθεκτικότητάς του σε οξέα, βάσεις και μύκητες (Kendall, 2000), (Karalis and Taxiarchou, 2006), (King,2006).

4. ΘΕΡΜΟΜΟΝΩΣΗ ΚΑΙ ΘΕΡΜΟΜΟΝΩΤΙΚΑ ΥΛΙΚΑ

4.1 Ορισμός

Γενικά ως θερμομόνωση ορίζεται το σύνολο των κατασκευαστικών μέτρων που λαμβάνονται για τον περιορισμό της μεταδιδόμενης θερμικής ισχύος είτε με τη μορφή θερμικής απώλειας είτε με τη μορφή θερμικού κέρδους. Κάτι τέτοιο συνεπάγεται μικρότερη κατανάλωση θερμότητας, οδηγώντας σε εξοικονόμηση ενέργειας (Κτενιαδάκης, 1999). Μεγάλο ποσοστό απωλειών θερμότητας (62%) ενός κτιρίου, οφείλεται στην ελλιπή μόνωσή του, ενώ οι αντίστοιχες απώλειες λόγω κάλυψης αναγκών αερισμού αποτελούν επίσης ένα αξιόλογο ποσοστό.

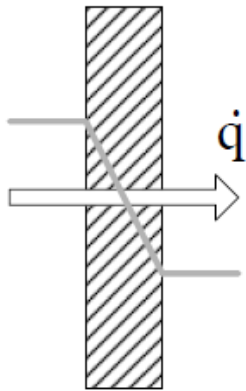
4.2 Μετάδοση θερμότητας

Υπάρχουν τρεις μηχανισμοί μετάδοσης της θερμότητας από περιοχές υψηλότερων θερμοκρασιών σε περιοχές χαμηλότερων θερμοκρασιών. Ο πρώτος γίνεται με αγωγή, όπου η διάδοση της θερμότητας πραγματοποιείται από μόριο σε μόριο εντός ενός στερεού σώματος ή δύο στερεών που βρίσκονται σε απόλυτη επαφή μεταξύ τους. Ο δεύτερος γίνεται με συναγωγή, όπου η διάδοση της ενέργειας γίνεται από την επιφάνεια ενός στερεού σώματος στη μάζα ενός ρευστού και αντίστροφα, ενώ παράλληλα παρατηρείται σχετική κίνηση των μορίων του ρευστού ως προς το στερεό. Ο τρίτος μηχανισμός πραγματοποιείται μέσω ακτινοβολίας, οπότε και η θερμότητα μεταφέρεται μέσω κυμάτων μεγάλου μήκους χωρίς την μεσολάβηση ύλης. Η φύση του μηχανισμού αυτού διάδοσης περιλαμβάνει μετατροπή θερμικής ενέργειας σε ηλεκτρομαγνητική και έπειτα ξανά σε θερμική (Κτενιαδάκης, 1999).

4.3 Θερμικοί συντελεστές θερμομονωτικών υλικών

4.3.1 Συντελεστής Θερμικής Αγωγιμότητας (*Thermal Conductivity*)

Η θερμική ενέργεια που μεταφέρεται ανά μονάδα χρόνου ορίζεται ως η μεταδιδόμενη θερμική ισχύς ή η θερμοροή, και συμβολίζεται με q' σε (kcal/h) ή (W). Το μέγεθος της θερμοροής q' , για μετάδοση της θερμότητας με απλή αγωγή, υπολογίζεται από το **νόμο του Fourier** και την εξίσωση:



$$q' = \lambda^* S^* (\Delta\theta / d) \quad (4.1)$$

Σχήμα 4.1: Σχηματική παράσταση της ροής θερμότητας μέσω ενός δομικού στοιχείου όταν στις δυο όψεις του επικρατεί διαφορετική θερμοκρασία

Όπου:

d: Το πάχος του τοιχώματος,

S: Το εμβαδόν κάθετα στη διεύθυνση ροής θερμότητας,

$\Delta\theta$: Η διαφορά θερμοκρασίας και

λ [$W/(m.K)$]: Ο συντελεστής θερμικής αγωγιμότητας, ο οποίος χαρακτηρίζει το υλικό από άποψη θερμικής συμπεριφοράς.

Ο συντελεστής λ εκφράζει την θερμική ισχύ που ρέει μέσα σε ένα υλικό ανά μονάδα επιφάνειας του υλικού, όταν ανά μονάδα πάχους παρατηρείται θερμοκρασιακή πτώση ίση με ένα βαθμό Κέλβιν, κατά την κατεύθυνση ροής της θερμότητας. Όσο χαμηλότερος είναι ο συντελεστής λ για ένα θερμομονωτικό υλικό, τόσο μικρότερη είναι η θερμορροή και κατ' επέκταση τόσο καλύτερη η θερμομονωτική του ικανότητα.

Γενικά, τα θερμομονωτικά υλικά οφείλουν την ιδιότητα της θερμικής αντίστασης στον αέρα που περιέχεται μέσα τους. Ο αέρας θεωρείται κακός αγωγός της θερμότητας, έχει δηλαδή χαμηλό συντελεστή θερμικής αγωγιμότητας λ . Τα θερμομονωτικά υλικά καλύπτουν το σκοπό τους, ακριβώς επειδή διαθέτουν στην πορώδη μάζα τους πολλούς μικρούς θύλακες ακίνητου αέρα, εγκλωβισμένου σε κυψέλες ή μέσα σε ένα πλέγμα ινών. Παράγοντες που μπορούν να επηρεάσουν το μέτρο του συντελεστή σε ένα θερμομονωτικό υλικό, εκτός από τη δομή του υλικού, είναι η πίεση και η υγρασία (Παπαδόπουλος, 2004), (Κτενιαδάκης, 1999).

4.3.2 Συντελεστής Θερμικής Διαχυτότητας (*Diffusivity*)

Ένας επίσης πολύ σημαντικός συντελεστής, είναι ο συντελεστής θερμικής διαχυτότητας (α , diffusivity). Στην ανάλυση μεταφοράς θερμότητας, ο συντελεστής θερμικής διαχυτότητας α (m^2/s) είναι ο λόγος του συντελεστή θερμικής αγωγιμότητας προς την ογκομετρική θερμοχωρητικότητα (Marin, 2006).

$$\alpha = \frac{\lambda}{(\rho * Cp)} \quad (4.2)$$

Όπου:

λ : Θερμική αγωγιμότητα (W/(m.K))

ρ : Πυκνότητα (kg / m^3)

Cp : Ειδική θερμότητα (J/(kg.K))

Υλικά με υψηλή θερμική διαχυτότητα (diffusivity) προσαρμόζουν γρήγορα τη θερμοκρασία τους με εκείνη του περιβάλλοντός τους, επειδή απάγουν θερμότητα γρήγορα σε σύγκριση με τη θερμοχωρητικότητά τους.

4.3.3 Συντελεστής Θερμικής Αδράνειας (*Effusivity*)

Στη θερμοδυναμική ο συντελεστής e (effusivity) ενός υλικού ορίζεται ως η τετραγωνική ρίζα του γινομένου της θερμικής αγωγιμότητας επί την ογκομετρική θερμοχωρητικότητα του υλικού .

$$e = \frac{1}{2} (\lambda * \rho * Cp) \quad (4.3)$$

Όπου:

λ : Θερμική αγωγιμότητα (W/(m.K))

ρ : Πυκνότητα (kg/m^3)

Cp : Ειδική θερμοτητα (J/(kg.K))

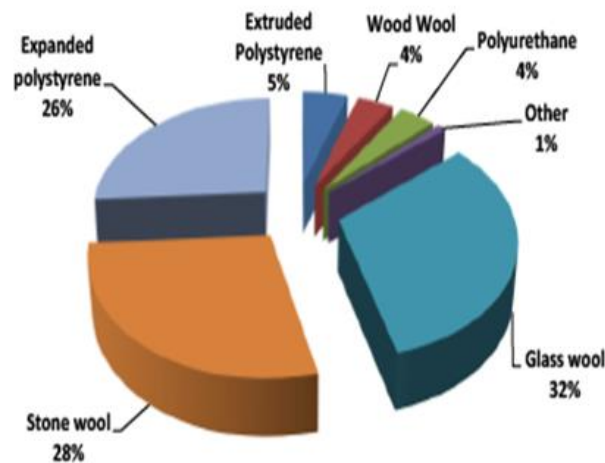
Η συντελεστής θερμικής αδράνειας (effusivity) είναι το μέτρο της ευκολίας με την οποία η θερμότητα μεταφέρεται μεταξύ ενός υλικού και του περιβάλλοντός του, σε μη

μόνιμη κατάσταση. Μικρός συντελεστής θερμικής αδράνειας σε διάχυση συνεπάγεται υλικό με καλή αντοχή σε θερμικούς αιφνιδιασμούς.

4.4 Θερμομονωτικά υλικά

Θερμομονωτικά υλικά ονομάζονται τα υλικά που συντελούν στη μείωση της μεταφοράς θερμότητας μεταξύ αντικειμένων σε θερμική επαφή. Αυτή τη στιγμή διατίθεται στην αγορά πλήθος θερμομονωτικών υλικών με δυνατότητα διαφορετικών εφαρμογών ανάλογα με τις ιδιότητές τους ([Thermal Insulation: Materials and Systems, 1984](#)). Τα θερμομονωτικά υλικά κατηγοριοποιούνται με έναν πρώτο διαχωρισμό στα ορυκτά μονωτικά υλικά, τα οποία είναι πλήρως ανόργανα και στα συνθετικά, τα οποία είναι οργανικά. Στην ευρύτερη οικογένεια ανόργανων πορωδών υλικών, το γνωστότερο είναι ο περλίτης που περιγράφηκε εκτενώς στο Κεφάλαιο 3.

Τα ανόργανα θερμομονωτικά υλικά (υαλοβάμβακας, πετροβάμβακας, και αφρώδες γυαλί), καλύπτουν το 60% της αγοράς σε ευρωπαϊκό επίπεδο ενώ τα οργανικά αφρώδη πολυμερή (διογκωμένη/εξηλασμένη πολυστερίνη και αφρός πολυουρεθάνης) καλύπτουν το 35%. Τρίτος σε σειρά ακολουθεί ο ξυλοβαμβακας (wood-wool) με ποσοστό 5% (Σχήμα 4.2). Κάποια νέου τύπου θερμομονωτικά υλικά υψηλής απόδοσης όπως τα Vacuum Insulation Panels (VIP) που έχουν ως πρώτη ύλη silica fume (πυριτική παιπάλη), έχουν περιορισμένη χρήση στην αγορά λόγω του υψηλού κόστους.



Σχήμα 4.2: Ευρέως χρησιμοποιούμενα θερμομονωτικά υλικά στην Ευρώπη ([European Commission, DG Environment, under Specific Contract 070307/2007/482673/G](#))

Τα υλικά αυτά παράγονται σε διαφορετικές μορφές ανάλογα με την εφαρμογή για την οποία προορίζονται, όπως:

1. Χύδην
2. Θερμομονωτικές κουβέρτες/mineral blankets (πετροβάμβακας, υαλοβάμβακας)
3. Μονωτικές πλάκες (XPS, EPS, πολυουρεθάνη και αφρώδες γυαλί)
4. Αφρώδη υλικά (πολυουρεθάνη)

Το πλεονέκτημα των συνθετικών μονωτικών είναι το χαμηλό κόστος έναντι των υπολοίπων, ενώ μειονεκτούν στην έλλειψη πυραντίστασης και στη διάρκεια ζωής τους. Στην εικόνα 4.1 απεικονίζονται τα τρία συνηθέστερα οργανικά θερμομονωτικά υλικά.



Διογκωμένη πολυστερίνη



Εξηλασμένη πολυστερίνη



Αφρός πολυουρεθάνης

Εικόνα 4.1: Βασικότερα οργανικά θερμομονωτικά υλικά

Τα ανόργανα θερμομονωτικά υλικά (Εικόνα 4.2) προέρχονται από ορυκτές πρώτες ύλες και είναι ινώδους μορφής. Ο υαλοβάμβακας και ο πετροβάμβακας συναντώνται σε μορφή παπλώματος ή σε ρολά. Ένα ακόμα θερμομονωτικό υλικό είναι το αφρώδες γυαλί. Πρόκειται για ένα υψηλών προδιαγραφών υλικό ανόργανης προέλευσης με κυψελώδη δομή, ιδανικό για εξειδικευμένες εφαρμογές.



Υαλοβάμβακας



Πετροβάμβακας



Αφρώδες γυαλί

Εικόνα 4.2: Βασικότερα ανόργανα θερμομονωτικά υλικά

Στον πίνακα που ακολουθεί (Πίνακας 4.1), αναφέρονται οι βασικότερες ιδιότητες των ευρέως χρησιμοποιούμενων θερμομονωτικών υλικών.

Πίνακας 4.1: Ιδιότητες θερμομονωτικών Υλικών (EN 13162, 2001), (EN 13163, 2001), (EN 13164, 2001), (Official Journal of the European Communities, 2000), (DIN V18165-1, 2002)

ΠΙΝΑΚΑΣ ΒΑΣΙΚΩΝ ΙΔΙΟΤΗΤΩΝ ΘΕΡΜΟΜΟΝΩΤΙΚΩΝ ΥΛΙΚΩΝ							
A/A	ΥΛΙΚΟ		ΥΑΛΟΒΑΜΒΑΚΑΣ FIBRUS GLASS	ΠΕΤΡΟΒΑΜΒΑΚΑ Σ ΜΙΝΕΡΑΛ FABER	ΕΞΗΛΑΣΜΕΝΗ ΠΟΛΥΣΤΕΡΙΝΗ – DOW	ΔΙΟΓΚΟΜΕΝΗ ΠΟΛΥΣΤΕΡΙΝΗ	ΑΦΡΟΣ ΠΛΟΥΡΕΘΑΙΝΗΣ
1	Πυκνότητα [kg/m ³]	ελάχιστο	13	30	20	8	30
		μέγιστο	100	180	80	50	80
2	Συντελεστής θερμικής Αγωγιμότητας λ [W/mK]	ελάχιστο	0,030	0,033	0,025	0,029	0,020
		μέγιστο	0,045	0,045	0,035	0,041	0,027
3	Εύρος χρήσης (°C)	ελάχιστο	-100	-100	-60	-80	-50
		μέγιστο	500	750	75	80	120
4	Κατηγορία πυραντοχής (*)		A1, A2 ,B1	A1, A2 ,B2	B1, B2	B1, B2	B1, B2
5	Αντοχή στον εφελκυσμό [N/mm ²]	ελάχιστο	0,005	-	0,30	0,15	-
		μέγιστο	0,005	-	0,35	0,52	-
6	Όριο θραύσης [N/mm ²]	ελάχιστο	0,00500	0,00012	-	0,09000	-
		μέγιστο	0,00500	0,00500	-	0,22000	-
7	Πρόσθετα προστασίας από βιολογικούς παράγοντες	-	ΌΧΙ	ΌΧΙ	ΌΧΙ	ΌΧΙ	ΝΑΙ

(*) Κατηγορίες πυριαντοχής:

A1= άκαυστο, μη αναφλέξιμο

A2= αναφλέγονται για χρόνο μέχρι 20 δευτερόλεπτα

B1= υλικά που αντιστέκονται στην φωτιά

B2= κανονικά υλικά

B3= εύφλεκτα υλικά

Λαμβάνοντας υπόψιν τα παραπάνω, τα σημαντικότερα μειονεκτήματα των συνθετικών οργανικών θερμομονωτικών υλικών είναι ότι:

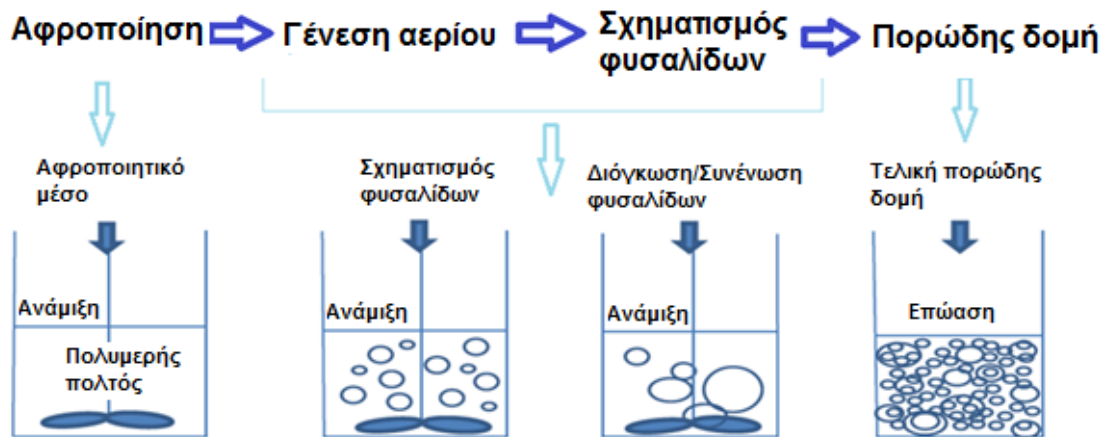
- Είναι εύφλεκτα (κατηγορία B2/F σύμφωνα με το EN-13501)
- Σε περίπτωση πυρκαγιάς μπορεί να απελευθερώσουν διοξίνες, επιβαρύνοντας το περιβάλλον εντός και εκτός της κτιριακής εγκατάστασης
- Αποδομούνται σε παρατεταμένη έκθεση στην ηλιακή ακτινοβολία (κατά τη διάρκεια εφαρμογής τους)
- Συρρικνώνονται (υποβαθμίζονται) σε συνθήκες αυξημένης υγρασίας του περιβάλλοντος χώρου τους, οδηγώντας σε σταδιακή αύξηση του συντελεστή θερμικής αγωγιμότητας (λ -value) συναρτήσει του χρόνου
- Έχουν μειωμένες αντοχές
- Είναι ανεπαρκή στην ηχομόνωση

Με έναν γενικό απολογισμό προκύπτει ότι τα ανόργανα μονωτικά υλικά είναι περισσότερο φιλικά από τα οργανικά καθώς είναι άκαυστα και δεν απελευθερώνουν τοξικές ουσίες κατά την εφαρμογή τους ([ISO14025-00](#), [Environmental labels and declarations](#)), ([Papadopoulos, 2005](#)). Παρ'όλα αυτά περιέχουν μικροίνες των οποίων η συγκέντρωσή πάνω από τα επιτρεπτά όρια μπορεί να προκαλέσει ερεθισμούς και αναπνευστικά προβλήματα.

5. ΑΦΡΟΠΟΙΗΣΗ ΠΟΛΥΜΕΡΩΝ

5.1 Μηχανισμός αφροποίησης πολυμερών υλικών

Ο βασικός μηχανισμός της αφροποίησης είναι η ‘γένεση’ αερίου, το οποίο δεσμεύεται από την πολυμερή μήτρα και αποκτά τη μορφή μικρών ή μεγάλων πόρων (φυσαλίδες ή συνεχόμενοι ανοιχτοί πόροι), (Σχήμα 5.1).



Σχήμα 5.1: Στάδια αφροποίησης πολυμερούς πολτού

Κάτι τέτοιο μπορεί να συμβεί με φυσικό και χημικό τρόπο, συντελώντας έτσι στην παραγωγή αφρωδών δομικών υλικών με ελεγχόμενο πορώδες (Kamseau et al., 2012). Αυτό, γιατί το μέγεθος, το είδος και η διασπορά των πόρων καθορίζουν την πυκνότητα και τις αντοχές των δομικών υλικών. Οι πόροι μπορεί να είναι τριχοειδείς ή κυκλικοί και το μέγεθός τους ποικίλει από νανόμετρα έως χιλιοστά (Salamone, 1998).

5.2 Φυσικές Μέθοδοι Αφροποίησης

Σε αυτή την περίπτωση ο μηχανισμός αφροποίησης περιλαμβάνει χημικές αφροποιητικές ουσίες σε υγρή φάση για να αναμιγνύονται ομοιόμορφα με τους πρώιμους πολτούς και εν συνεχεία μέσω αλλαγής φάσης (αεριοποίησης) να δημιουργούνται οι φυσαλίδες αερίου και ο εγκλωβισμός τους σε αυτούς. Οι αφροποιητικές ουσίες μπορεί να είναι:

α) Υγροποιημένα υπό υψηλή πίεση αέρια (πχ. N_2 , CO_2), όπου η ανάμιξη αφροποιητικού και πολτού λαμβάνει χώρα υπό υψηλή πίεση και εν συνεχεία υπό ελαφρά μείωση της πίεσης έτσι ώστε να επιτευχθεί αεριοποίηση

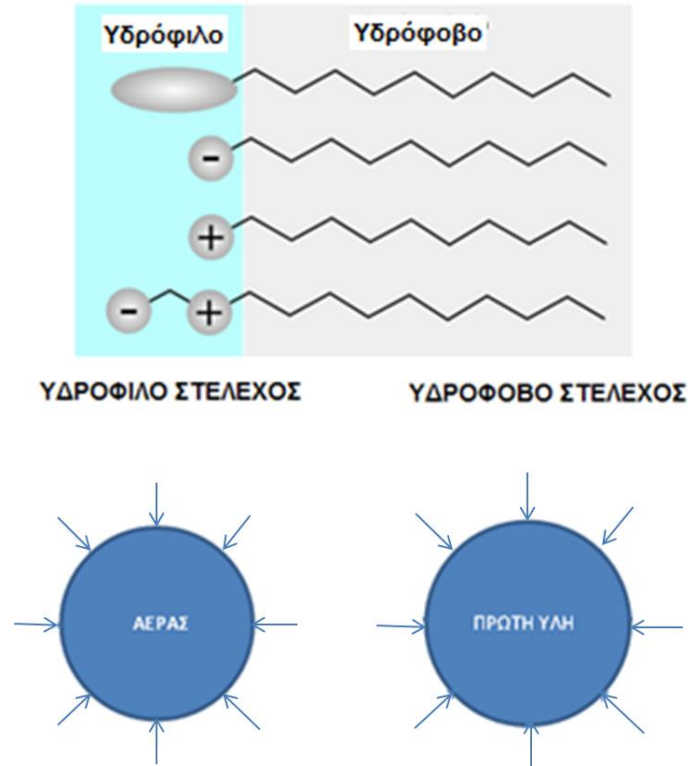
b) Πτητικά υγρά (πχ. Υδρογονάνθρακες και χλωροφθοράνθρακες) με χαμηλό σημείο ζέσεως όπου αρχικά πραγματοποιείται ανάμιξη αφροποιητικού και πολτού και εν συνεχεία αύξηση της θερμοκρασίας έτσι ώστε να επιτευχθεί αεριοποίηση

c) Τασιενεργές ουσίες ή αλλιώς “surfactants” (surface active agent) οι οποίες προστίθενται στη φάση ανάμιξης του πολτού, εγκλωβίζοντας ατμοσφαιρικό αέρα εντός αυτού, λόγω της ικανότητάς τους να προσροφώνται στις κενές επιφανειακές θέσεις του εκάστοτε υδατικού μέσου.

Η χρήση των πεπιεσμένων αερίων προϋποθέτει την εμφύσησή τους σε πολτούς υπό υψηλές συνθήκες πίεσης, προκαλώντας αφροποίηση μέσω γένεσης φυσαλίδων. Το σημαντικότερο πλεονέκτημα της διεργασίας αυτής είναι το χαμηλό της κόστος έναντι της χημικής αφροποίησης, λόγω της αυξημένης τιμής των αφροποιητικών μέσων. Πολλές φορές όμως ο εξειδικευμένος εξοπλισμός που απαιτείται για την εφαρμογή υψηλών πιέσεων, καθιστά τη φυσική μέθοδο οικονομικά παραπλήσια με τη χημική.

Τα πτητικά υγρά αποτελούν φυσική μέθοδο αφροποίησης και έχουν την ικανότητα να παράγουν υλικά όπως πολυστερίνη και πολυολεφίνη με πολύ χαμηλές πυκνότητες. Η παραγωγή των ελαφρών αυτών αφρών πραγματοποιείται σε κατάλληλες μηχανές εξώθησης (extruders) (Salamone, 1998).

Οι τασιενεργές ουσίες μορφολογικά διαθέτουν μια κορυφή που αποτελεί το υδρόφιλο μέρος και μπορεί να είναι κάποιο άλας, κάποια αργιλοπυριτική πρώτη ύλη ή κάποιο βιομηχανικό ορυκτό σε μορφή πούδρας (Σχήμα 5.2). Διαθέτουν επίσης και μια τριχοειδή κατάληξη που αποτελεί το υδρόφοβο μέρος, δημιουργώντας ένα είδος αλυσίδας παρόμοια με αυτή των υδρογονανθράκων. Το υδρόφιλο μέρος προσκολλάται στις φυσαλίδες ενώ το υδρόφοβο στα σωματίδια της πρώτης ύλης που έχει χρησιμοποιηθεί. Εν συνεχεία, κατά την προσρόφησή τους στις κατάλληλες επιφανειακές θέσεις, οι τασιενεργές ουσίες δημιουργούν ισχυρές αλυσίδες που ανθίστανται στις δυνάμεις van der Waals, προκαλώντας σταθεροποίηση του αφρού. Η επιτυχημένη διαδικασία αφροποίησης εξαρτάται σε μεγάλο βαθμό από το μήκος αυτής της αλυσίδας καθώς επηρεάζει τη διαλυτοποίηση της τασιενεργού ουσίας στο υδατικό μέσο/πολφό όπου προστίθεται. Οι ουσίες αυτές σταθεροποιούν τις αφρώδεις δομές, όταν χρησιμοποιούνται στις κατάλληλες αναλογίες. Προσθήκη τασιενεργών ουσιών πάνω από συγκεκριμένο όριο επιφέρει αποδόμηση των αφρωδών υλικών λόγω παρεμπόδισης της διαδικασίας του πολυμερισμού.



Σχήμα 5.2: Μηχανισμός δράσης τασιενεργών ουσιών

5.3 Χημικές Μέθοδοι Αφροποίησης

Οι χημικές μέθοδοι αφροποίησης βασίζονται σε αφροποιητικά μέσα που έχουν την ικανότητα να παράγουν αέριο μέσω χημικών αντιδράσεων κατά την προσθήκη τους στους πρώιμους πολτούς. Έτσι λοιπόν δημιουργούνται φυσαλίδες αερίου και εγκλωβίζονται εντός των πολτών. Τα χημικά αντιδραστήρια που χρησιμοποιούνται μπορεί να είναι οργανικά ή ανόργανα.

5.3.1 Οργανικά χημικά αφροποιητικά μέσα

Τα συνηθέστερα οργανικά χημικά αντιδραστήρια που χρησιμοποιούνται στη διαδικασία αφροποίησης, όπως φαίνεται και στον Πίνακα 5.1, είναι τα εξής (JReyes-Labarta and Marcilla, 2007), (Stevens, 2008), (Geoffrey Pritchard, 1998):

1. Αζωδικαρβοναμίδια $\{C_2H_4N_4O_2\}$
2. Τολουόλο-σουλφονυλο-υδραζίδια $\{CH_3C_6H_4SO_2NHNH_2\}$
3. Βενζολιο-σουλφονυλο-υδραζίδια $\{C_{12}H_{14}O_5N_4S_2\}$
4. Τετραζόλια $\{C_7H_6N_4\}$

Πίνακας 5.1: Συνηθέστερα οργανικά χημικά αντιδραστήρια που χρησιμοποιούνται στη διαδικασία αφοροποίησης (Stevens, 2008)

Οργανικό μέσο χημικής αφοροποίησης	Θερμοκρασία Διάσπασης (°C)	Απόδοση αερίου (ml/g)	Είδος αερίου	Είδος αντίδρασης
ADC (Azodicarbonamide)	200 - 230	~ 220	N ₂ , CO, (NH ₃ , CO ₂)	Εξώθερμη
TSH (p-toluenesulfonylhydrazide)	110 - 140	~ 120	N ₂ , H ₂ O	Εξώθερμη
OBSH (4,4-oxybisbenzenesulfonylhydrazide)	140 - 165	~ 125	N ₂ , CO ₂ , H ₂ O	Εξώθερμη
5-PT (5-phenyltetrazole)	240 – 250	~ 200	N ₂	Εξώθερμη

Τα εν λόγω αντιδραστήρια διασπώνται εξώθερμα παράγοντας κατά κύριο λόγο αέριο άζωτο. Η χρήση τους προϋποθέτει την τήρηση συγκεκριμένων κριτηρίων:

- 1) Παραγωγή αξιόλογης ποσότητας αερίου για συγκεκριμένο θερμοκρασιακό εύρος
- 2) Σταθερότητα αερίου στη πολυμερή μήτρα
- 3) Απουσία τοξικότητας, οσμής, χρώματος και περιβαλλοντικής επιβάρυνσης
- 4) Απουσία δυσμενών αλληλεπιδράσεων με το πολυμερές
- 5) Ισορροπία κόστους-απόδοσης

Τα παραπάνω αντιδραστήρια χρησιμοποιούνται ως μέσα διόγκωσης για την παραγωγή διάφορων εμπορικών υλικών (Εικόνα 5.1).



Δάπεδα

PVC(Πολυβινυλοχλωρίδιο)



Ταπετσαρίες

PVC(Πολυβινυλοχλωρίδιο)



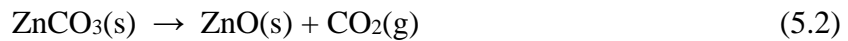
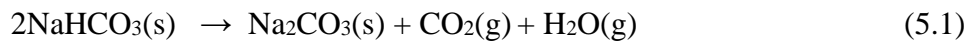
Χύτευση πολυολεφίνης με έκχυση (injection moulding)

Εικόνα 5.1: Εφαρμογές υλικών προερχόμενων από χημική αφοροποίηση με οργανικά μέσα

Τα υλικά που προέρχονται από χημική αφροποίηση με οργανικά μέσα έχουν μεγάλο εύρος εφαρμογών, οι οποίες επικεντρώνονται κυρίως στον κατασκευαστικό κλάδο. Κάποια παραδείγματα αποτελούν τα δάπεδα και οι ταπετσαρίες κτιρίων, η παραγωγή των οποίων βασίζεται στη χρήση των προαναφερόμενων αντιραστηρίων ως μέσα διόγκωσης.

5.3.2 Ανόργανα χημικά αφροποιητικά μέσα

Χημική αφροποίηση μπορεί επίσης να επιτευχθεί μέσω ανόργανων αφροποιητικών μέσων. Η οικολογική και οικονομική τους φύση τα καθιστά ιδιαίτερος προνομιούχα έναντι των οργανικών. Συνήθη ανόργανα αφροποιητικά μέσα είναι το διττανθρακικό νάτριο-SBC $\{NaHCO_3\}$ και ο ανθρακικός ψευδάργυρος $\{ZnCO_3\}$ τα οποία διασπώνται ενδόθερμα παράγοντας CO_2 σύμφωνα με τις αντιδράσεις 5.1 & 5.2 αντίστοιχα (Sims, O'Comner et.al, 1998), (Klemher et.al., 1991):



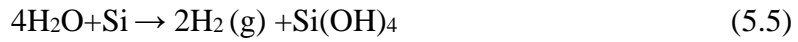
Το υπεροξείδιο του υδρογόνου αποτελεί επίσης ένα ευρέως διαδεδομένο μέσο χημικής αφροποίησης το οποίο είναι θερμοδυναμικά ασταθές. Επομένως η διάσπασή του στο νερό γίνεται εύκολα, παράγοντας αέριο οξυγόνο μέσω του οποίου αφροποιείται η πολυμερής πάστα. Η αντίδραση που λαμβάνει χώρα είναι η εξής (Williams, 1928):



Η σκόνη αλουμινίου είναι ένα επίσης δημοφιλές αφροποιητικό μέσο το οποίο χρησιμοποιείται για την αφροποίηση υλικών μέσω της απελευθέρωσης αερίου υδρογόνου κατά την αντίδρασή του με το νερό (Wefers and Misra, 1987):



Τρίτον η πυριτική παιπάλη χρησιμοποιείται εξίσου με τα προηγούμενα μέσα αφοροποίησης παράγοντας αέριο υδρογόνο κατά την αντίδραση του πυριτίου με το νερό:

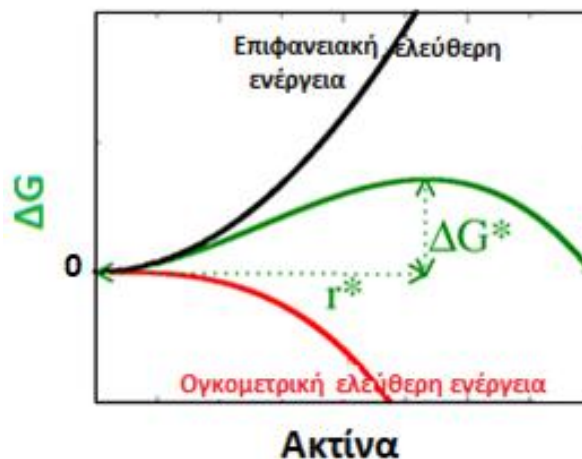


5.4 Σχηματισμός & διόγκωση φυσαλίδων κατά την αφοροποίηση ρευστού μέσου

Η αφοροποίηση ενός ρευστού με προσθήκη αφοροποιητικού μέσου που απελευθερώνει αέριο περιλαμβάνει τρία στάδια: α) τη **γένεση** της φυσαλίδας, β) τη **διόγκωσή** της και γ) τη δημιουργία συστήματος φυσαλίδων μέσω **συνένωσης**.

5.4.1 Γένεση μεμονωμένης φυσαλίδας μέσα σε ρευστό

Η γένεση (nucleation) φυσαλίδων μέσα σε ένα ομογενές ρευστό βασίζεται στη θεωρία πυρηνοποίησης (cell nucleation theory) σύμφωνα με την οποία μια φυσαλίδα η οποία έχει ακτίνα μεγαλύτερη της R_{cr} (κρίσιμη) έχει την τάση να μεγαλώνει ακαριαία τη στιγμή που κάποια άλλη φυσαλίδα με $r < R_{cr}$ καταρρέει. Για να γίνει κατανοητό αυτό θα πρέπει να μελετηθεί η θερμοδυναμική της ομογενούς πυρηνοποίησης φυσαλίδων σε ρευστό μέσο. Η ολική ελεύθερη ενέργεια των φυσαλίδων συναρτήσει της ακτίνας τους (υποθέτοντας ότι οι φυσαλίδες έχουν σφαιρικό σχήμα) φαίνεται στο σχήμα 5.3.



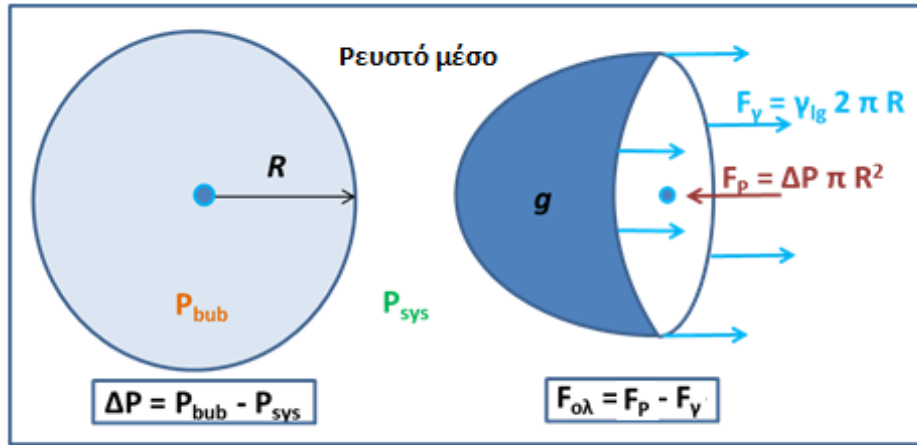
Σχήμα 5.3: Ολική ελεύθερη ενέργεια φυσαλίδων συναρτήσει της ακτίνας τους

Η ελεύθερη ενέργεια ΔG αποτελεί το άθροισμα δύο όρων όπως φαίνεται στην εξίσωση 5.4.1. Ο πρώτος όρος αποτελεί τον ογκομετρικό όρο της ενέργειας και εκφράζει τη μεταβολή ενέργειας του συστήματος κατά το σχηματισμό μιας σφαιρικής φυσαλίδας μέσα σε ένα υπέρκορο ρευστό στο αέριο διόγκωσης. Δg είναι η διαφορά της ελεύθερης ενέργειας Gibbs ανά μονάδα όγκου ανάμεσα στη θερμοδυναμική φάση μέσα στην οποία λαμβάνει χώρα ο σχηματισμός φυσαλίδας (δηλαδή του υπέρκορου στο αέριο διόγκωσης ρευστού) και σε αυτή που δημιουργείται μέσω της πυρηνοποίησης (δηλαδή του αερίου διόγκωσης). Το Δg είναι πάντα αρνητικό επειδή η πυρηνοποίηση λαμβάνει χώρα μόνο μέσα σε υπέρκορες φάσεις και γι' αυτό ο ογκομετρικός ενεργειακός όρος είναι πάντα αρνητικός, όπως φαίνεται στο Σχήμα 5.3 (κόκκινη γραμμή). Ο δεύτερος όρος αποτελεί έναν επιφανειακό ενεργειακό όρο που εκφράζει τη δυσκολία που προβάλλει το ρευστό, μέσω της επιφανειακής του τάσης, στη δημιουργία μιας δεύτερης διακριτής θερμοδυναμικής φάσης (της αέριας φυσαλίδας) σε αυτό. Επειδή ο συντελεστής επιφανειακής τάσης γ_g είναι πάντα θετικός, ο επιφανειακός ενεργειακός όρος είναι επίσης πάντα θετικός όπως φαίνεται στο Σχήμα 5.3 (μαύρη γραμμή). Για πολύ μικρές τιμές ακτίνας φυσαλίδας r , ο όγκος φυσαλίδας είναι πολύ μικρότερος αριθμητικά από την επιφάνειά της, γι' αυτό το λόγο ο ογκομετρικός ενεργειακός όρος για μικρές τιμές του r είναι πάντα μικρότερος κατά απόλυτη τιμή από τον αντίστοιχο επιφανειακό ενεργειακό όρο και το άθροισμα τους ΔG είναι θετικό, περνώντας από μια μέγιστη τιμή όπως φαίνεται στο Σχήμα 5.3.

$$\Delta G = \frac{4}{3}\pi r^3 \Delta g + 4\pi r^2 \gamma_{lg} \quad (\text{εξ. 5.4.1})$$

Η ακτίνα της φυσαλίδας που αντιστοιχεί στη μέγιστη τιμή ολικής ελεύθερης ενέργειας ΔG ονομάζεται κρίσιμη ακτίνα φυσαλίδας R_{cr} . Είναι κρίσιμη γιατί εάν μια φυσαλίδα που πυρηνοποιείται μέσα στο υπέρκορο ρευστό έχει ακτίνα $r < R_{cr}$ τότε αυθόρμητα καταρρέει, τείνοντας να ελαχιστοποιήσει την ελεύθερη ενέργειά της ΔG (θερμοδυναμικά ασταθής φυσαλίδα). Εξ' αντιθέτου, εάν η φυσαλίδα που πυρηνοποιείται μέσα στο υπέρκορο ρευστό έχει ακτίνα $r > R_{cr}$ τότε αυθόρμητα μεγαλώνει μέσα στο ρευστό, τείνοντας να ελαχιστοποιήσει την ελεύθερη ενέργειά της (θερμοδυναμικά σταθερή φυσαλίδα). Όσο μικρότερο είναι το R_{cr} τόσο μεγαλύτερη είναι η πιθανότητα να αυξηθεί ο αριθμός των θερμοδυναμικά σταθερών φυσαλίδων που πυρηνοποιούνται μέσα σε ένα ρευστό μέσο έναντι του αριθμού των θερμοδυναμικά

ασταθών, στις ίδιες συνθήκες θερμοκρασίας και πίεσης. Το μέγεθος της R_{cr} μπορεί να υπολογιστεί από την ισορροπία δυνάμεων σε μισή φυσαλίδα όπως φαίνεται στο Σχήμα 5.4.



Σχήμα 5.4: Ανάλυση δυνάμεων που ασκούνται σε μισή φυσαλίδα ακτίνας R , μέσα σε ρευστό

Η συνθήκη σχηματισμού μιας θερμοδυναμικά σταθερής φυσαλίδας περιγράφεται από την εξίσωση 5.4.2:

$$F_{ολ} \geq 0 \quad (\text{εξ. 5.4.2})$$

Όπου $F_{ολ}$ είναι η συνισταμένη δύναμη στη φυσαλίδα που εκφράζεται από την εξίσωση 5.4.3:

$$F_{ολ} = F_p - F_\gamma \quad (\text{εξ.5.4.3})$$

Όπου,

- F_p είναι η δύναμη πίεσης που ασκείται στη διατομή της φυσαλίδας (Σχήμα 5.5) και υπολογίζεται από την εξίσωση 5.4.4:

$$F_p = \Delta P * \pi * R^2 \quad (\text{εξ.5.4.4})$$

και ΔP είναι ο βαθμός υπερκορεσμού που υπολογίζεται από την εξίσωση 5.4.5:

$$\Delta P = P_{bub} - P_{sys} \quad (\text{εξ. 5.4.5})$$

P_{bub} είναι η πίεση στο εσωτερικό της φυσαλίδας και

P_{sys} είναι η πίεση του συστήματος

- F_γ είναι η δύναμη επιφανειακής τάσης που υπολογίζεται από την εξίσωση 5.4.6:

$$F_\gamma = \gamma_{lg} * 2\pi R \quad (\text{εξ. 5.4.6})$$

και γ_{lg} είναι η επιφανειακή τάση υγρού-αερίου

Η επίλυση της εξίσωσης 5.4.2 προσδιορίζει τη συνθήκη πυρηνοποίησης των θερμοδυναμικά σταθερών φυσαλίδων :

$$r \geq \frac{2\gamma_{lg}}{\Delta P} \quad (\text{εξ. 5.4.7})$$

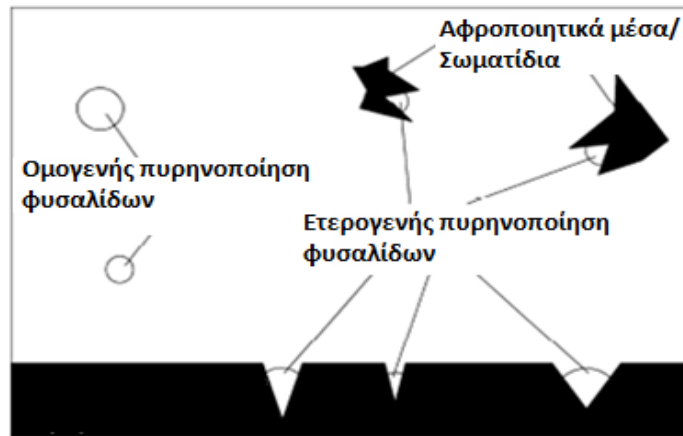
Ενώ το κάτω όριο της προσδιορίζει το μέγεθος της κρίσιμης ακτίνας πυρηνοποίησης:

$$R_{cr} = \frac{2\gamma_{lg}}{\Delta P} \quad (\text{εξ. 5.4.8})$$

Από την εξίσωση 5.4.7 προκύπτει ότι ο βαθμός υπερκορεσμού ΔP , αποτελεί ωθούσα δύναμη για την πυρηνοποίηση θερμοδυναμικά σταθερών φυσαλίδων. Για δεδομένη υγρή φάση (πχ. πολυμερής πολτός συγκεκριμένης σύστασης) όπου το γ_{lg} μπορεί να θεωρηθεί χάριν ευκολίας ότι είναι σταθερό, το R_{cr} σύμφωνα με την εξίσωση 5.4.8 μειώνεται, όταν ο βαθμός υπερκορεσμού ΔP ($P_{bub} - P_{sys}$) αυξάνεται. Αυτό μπορεί να συμβεί για δεδομένη P_{sys} όταν η πίεση της φυσαλίδας P_{bub} αυξάνεται, μέσω αύξησης της συγκέντρωσης του αερίου αφοροποίησης στον πολτό.

5.4.2 Θεωρία πυρηνοποίησης φυσαλίδων

Η πυρηνοποίηση των φυσαλίδων μπορεί να είναι ομογενής ή ετερογενής (Leung et al., 2012), (Leung, et al., 2009), (Gardner, 2007), (Bachchhav,2016), (Yuan et.al., 2016) (Σχήμα 5.5).



Σχήμα 5.5: Ομογενής & ετερογενής πυρηνοποίηση φυσαλίδων σε σύστημα ρευστού-αερίου (Leung, 2009).

Στην ομογενή πυρηνοποίηση, μικρές σφαιρικές φυσαλίδες ακτίνας R σχηματίζονται αυθορμήτως, χωρίς να μεσολαβήσει αλληλεπίδραση με στερεές επιφάνειες (π.χ. τοιχώματα σωματιδίων). Σε αυτή την περίπτωση η ελεύθερη ενέργεια σχηματισμού φυσαλίδων W_{hom} , δίνεται από τη σχέση 5.4.9 (Ward, 1984), (Ward, 1970), (Kagan, 1960), (Katz, 1973) από όπου προκύπτει άλλη μια φορά ότι για ένα ρευστό με σταθερό γ_{lg} ο υπερκορεσμός αποτελεί την ωθούσα δύναμη για την ομογενή πυρηνοποίηση φυσαλίδων, αφού η αύξησή του μειώνει την ελεύθερη ενέργεια σχηματισμού των φυσαλίδων:

$$W_{hom} = \frac{16\gamma_{lg}^3}{3(P_{bub,cr} - P_{sys})^2} \quad (\text{εξ. 5.4.9})$$

Αν εντός του ρευστού υπάρχουν και άλλες επιφάνειες στις οποίες μπορεί να λάβει χώρα σχηματισμός φυσαλίδων (πχ. διασπαρμένα στερεά σωματίδια όπως είναι οι κόκκοι των πρόδρομων αργιλοπυριτικών στερεών υλικών που χρησιμοποιούνται ως πρώτες ύλες στο γεωπολυμερισμό) τότε η πυρηνοποίηση ονομάζεται ετερογενής και η ελεύθερη

ενέργεια εκφράζεται ως εξής (Wilt, 1986), (Cole, 1974), (Blander, 1979), (Fisher, 1948), (Fletcher, 1958), (Moore, 1959), (Apfel, 1971), (Javris, 1975):

$$W_{het} = \frac{16\gamma l g^3 F(\theta_c, \beta)}{3(P_{bub,cr} - P_{sys})^2} = W_{hom} F(\theta_c, \beta) \quad (\text{εξ. 5.4.10})$$

Όπου,

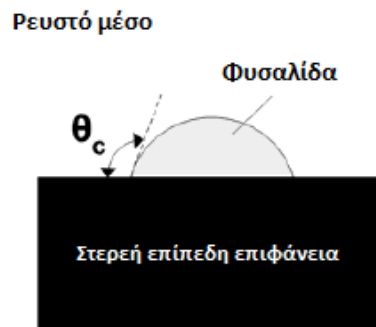
F: Λόγος του όγκου της φυσαλίδας που σχηματίζεται μέσω ετερογενούς πυρηνοποίησης προς τον όγκο σφαιρικής φυσαλίδας με την ίδια ακτίνα ($F < 1$)

θ_c : Γωνία διαβροχής

β : Γωνία κορυφής σωματιδίου

Η ακριβής μαθηματική περιγραφή της ετερογενούς πυρηνοποίησης είναι σύνθετη επειδή επηρεάζεται από πολλούς παράγοντες όπως είναι η γεωμετρία της επιφάνειας και το πλήθος των αλληλεπιδράσεων ανάμεσα στους πυρήνες και τις επιφάνειες των σωματιδίων. Ο παράγοντας F της εξίσωσης 5.4.10, αποτελεί συνάρτηση της γωνίας διαβροχής (θ_c) και εκφράζει το λόγο του όγκου της φυσαλίδας που σχηματίζεται μέσω ετερογενούς πυρηνοποίησης προς τον όγκο σφαιρικής φυσαλίδας με την ίδια ακτίνα. Υπάρχουν διαφορετικές περιπτώσεις σχηματισμού φυσαλίδων ανάλογα με το είδος της επιφάνειας του σωματιδίου στο οποίο πραγματοποιείται η πυρηνοποίηση. Οι περιπτώσεις αυτές είναι:

1. Πυρηνοποίηση φυσαλίδας σε ομαλή και επίπεδη επιφάνεια



Σχήμα 5.6: Πυρηνοποίηση φυσαλίδας σε ομαλή & επίπεδη επιφάνεια σωματιδίου (Fisher, 1948)

Στην περίπτωση αυτή το F εκφράζεται ως εξής (Fisher, 1948):

$$F(\theta_c) = \frac{2+3 \cos \theta_c - \cos^3 \theta_c}{4} \quad (\text{εξ. 5.4.11})$$

Η γωνία διαβροχής θ_c , σχετίζεται με την επιφανειακή τάση (των διάφορων φάσεων υγρού-αερίου-στερεού) μέσω της παρακάτω εξίσωσης του Young (Ward, 1984), (Wilt, 1986), (Cole, 1974), (Blander, 1975), (Blander, 1979), (Fisher, 1948), (Fletcher, 1958), (Moore, 1959), (Apfel, 1971), (Javris, 1975):

$$\gamma_{sg} = \gamma_{sl} + \gamma_{lg} \cos \theta_c \quad (\text{εξ. 5.4.12})$$

Όπου,

γ_{lg} : Επιφανειακή τάση υγρού-αερίου, N/m

γ_{sg} : Επιφανειακή τάση στερεού-αερίου, N/m

γ_{sl} : Επιφανειακή τάση στερεού-υγρού, N/m

2. Πυρηνοποίηση φυσαλίδας σε σωματίδιο σφαιρικού σχήματος



Σχήμα 5.7: Πυρηνοποίηση φυσαλίδας σε σωματίδιο σφαιρικού σχήματος (Wilt, 1986., Cole, 1974., Blander, 1979., Fisher, 1948., Fletcher, 1958)

Στην περίπτωση αυτή το F εκφράζεται ως εξής (Wilt, 1986), (Cole, 1974), (Blander, 1979), (Fisher, 1948), (Fletcher, 1958):

$$F(\theta_c, a) = \frac{1}{2} \left[1 + \left(\frac{1+a\cos\theta_c}{g} \right)^3 + a^3 \left[2 - 3 \left(\frac{a+\cos\theta_c}{g} \right) + \left(\frac{a+\cos\theta_c}{g} \right)^3 \right] - 3a^2 \cos\theta_c \left(\frac{a+\cos\theta_c}{g} - 1 \right) \right] \quad (\text{εξ. 5.4.13})$$

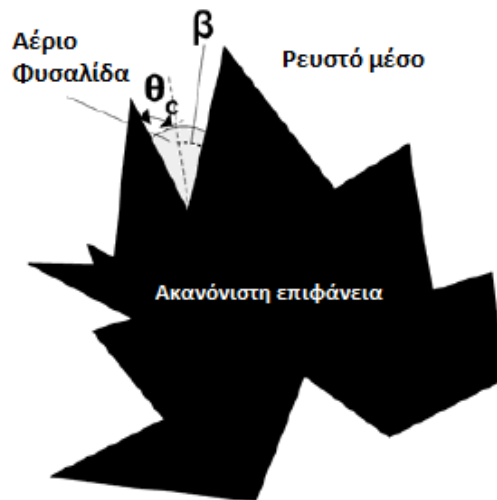
Όπου τα a & g εκφράζονται από τις παρακάτω εξισώσεις:

$$a = \frac{R_{het}}{R_{cr}} \quad (\text{εξ. 5.4.14})$$

R_{het} : Ακτίνα της σφαιρικής φάσης πάνω στην οποία δημιουργείται η φυσαλίδα

$$g = (1 + a^2 - 2a\cos\theta_c)^{\frac{1}{2}} \quad (\text{εξ. 5.4.15})$$

3. Πυρηνοποίηση φυσαλίδας σε ακανόνιστου σχήματος σωματίδιο



Σχήμα 5.8: Πυρηνοποίηση φυσαλίδων σε κωνικές εσοχές με γωνία κορυφής 2θ (Leung, 2009)

Σε αυτή την περίπτωση οι φυσαλίδες σχηματίζονται στις κωνικές εσοχές σωματιδίων ακανόνιστου σχήματος εντός του ρευστού και το F εκφράζεται (Wilt, 1986), (Cole, 1974):

$$F(\theta_c, \beta) = \frac{1}{4} \left[2 - 2\sin(\theta_c - \beta) + \frac{\cos\theta_c \cos^2(\theta_c - \beta)}{\sin\beta} \right] \quad (\text{εξ. 5.4.16})$$

Σε όλες τις περιπτώσεις ετερογενούς πυρηνοποίησης η παρουσία ενός ξένου σώματος μειώνει την ελεύθερη ενέργεια που απαιτείται για την πυρήνωση των φυσαλίδων, μιας και $W_{het} < W_{hom}$ (όπως προκύπτει από την εξίσωση 5.4.10) επειδή πάντα ο παράγοντας F είναι μικρότερος της μονάδας. Αυτό έχει ως συνέπεια η ετερογενής πυρηνοποίηση να είναι πάντα η προτιμητέα διεργασία σχηματισμού φυσαλίδων όταν στα συστήματα υπάρχουν διασπαρμένες στερεές φάσεις, όπως συμβαίνει πάντα στο γεωπολυμερισμό.

5.4.3 Ρυθμός γένεσης φυσαλίδων

Ο ρυθμός γένεσης φυσαλίδων μέσω του μηχανισμού ετερογενούς πυρηνοποίησης (J_{het}) που εκφράζει τον αριθμό γένεσης φυσαλίδων ανά μονάδα χρόνου και επιφάνειας πυρηνοποίησης (συνολική επιφάνεια διασπαρμένων στερεών σωματιδίων όπως είναι οι κόκκοι των πρόδρομων αργιλοπυριτικών στερεών υλικών που χρησιμοποιούνται ως πρώτες ύλες στο γεωπολυμερισμό) (φυσαλίδες/ m^2/s) υπολογίζεται από την εξίσωση 5.4.17 (Blander, 1975):

$$J_{het} = \int_{\beta} \rho_{\beta}(\beta) N^{\frac{2}{3}} Q(\theta_c, \beta) \sqrt{\frac{2\gamma l g}{\pi m F(\theta_c, \beta)}} \exp\left(-\frac{W_{het}}{k_{\beta} T_{sys}}\right) d\beta \quad (\text{εξ. 5.4.17})$$

Όπου,

N : Αριθμός μορίων αερίου διόγκωσης ανά μονάδα όγκου

m : Μάζα μορίων αερίου

k_{β} : Σταθερά Boltzmann

$\rho_{\beta}(\beta)$: Συνάρτηση πυκνότητας-πιθανότητας (που εκφράζει την πιθανότητα εμφάνισης εσοχών στην επιφάνεια πυρηνοποίησης με γωνία β)

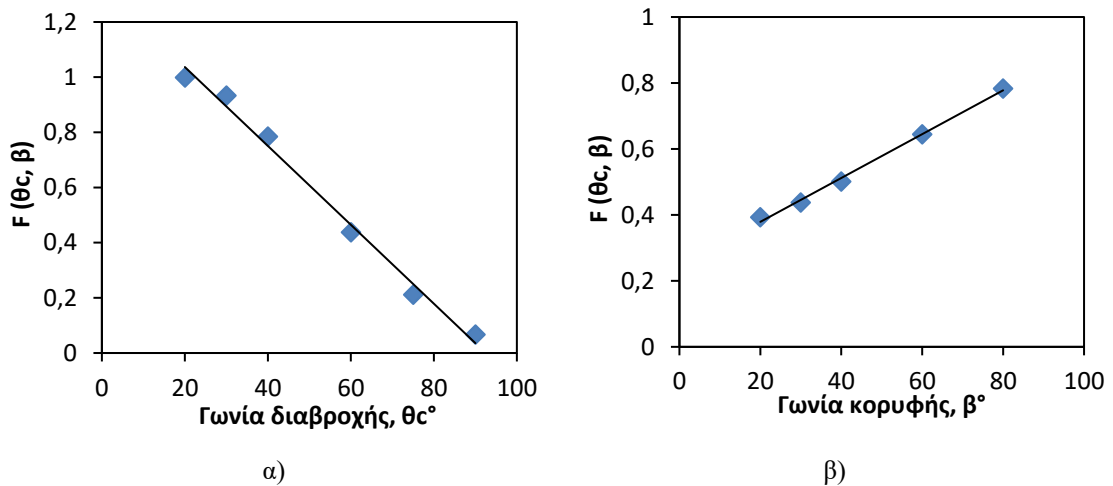
T_{sys} : Θερμοκρασία συστήματος

Q: Λόγος επιφάνειας φυσαλίδας που προέρχεται από ετερογενή πυρηνοποίηση προς την αντίστοιχη επιφάνεια φυσαλίδας ίδιας ακτίνας που προέρχεται από ομογενή πυρηνοποίηση

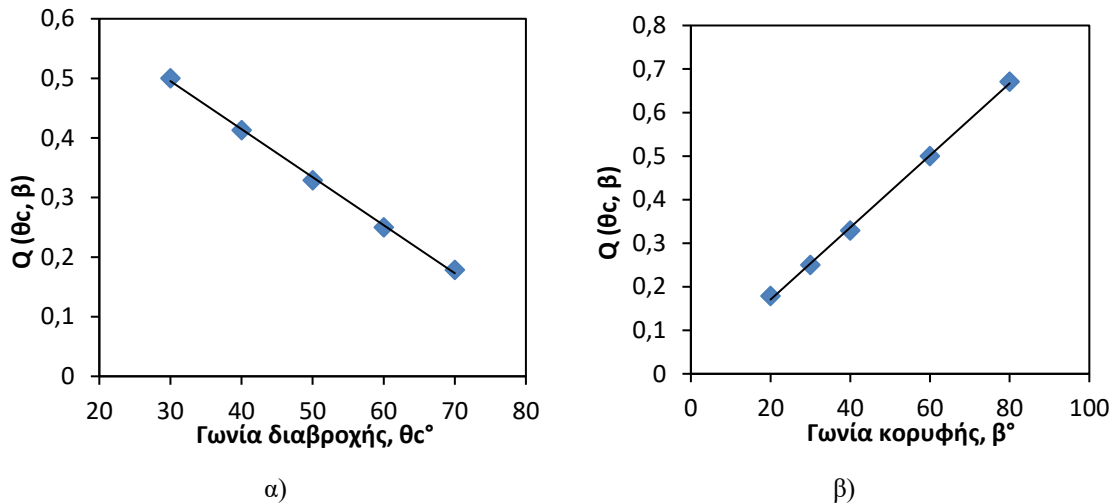
Το Q εκφράζεται ως εξής (Cole, 1974), (Blander, 1975), (Leung, 2006):

$$Q(\theta_c, \beta) = \frac{1 - \sin(\theta_c - \beta)}{2} \quad (\text{εξ. 5.4.18})$$

Από την εξίσωση 5.4.17 προκύπτει ότι ο κυριότερος παράγοντας που επηρεάζει το ρυθμό ετερογενούς πυρηνοποίησης φυσαλίδων είναι η συγκέντρωση του διαλυόμενου αερίου (N). Εκτός από την άμεση και προφανή επίδρασή της που φαίνεται στην εξίσωση 5.4.17 έχει και μια έμμεση επίδραση στην ελεύθερη ενέργεια ετερογενούς πυρηνοποίησης (W_{het}). Η αύξηση του N έχει ως συνέπεια την αύξηση της πίεσης του αερίου διάγκωσης και συνεπώς του υπερκορεσμού ΔP που προκαλεί μείωση του W_{het} (όπως φαίνεται στην εξίσωση 5.4.10). Η μείωση του W_{het} προκαλεί αύξηση του εκθετικού παράγοντα και συνεπώς του J_{het} . Τα γεωμετρικά μεγέθη F και Q είναι παράγοντες που επιδρούν δευτερευόντως στη τιμή του J_{het} (Σχήμα 5.9 και 5.10).



Σχήμα 5.9: α) Διάγραμμα $F(\theta_c, \beta)$ για σταθερή γωνία $\beta=30^\circ$ συναρτήσει της μεταβαλλόμενης γωνίας διαβροχής θ_c , β) Διάγραμμα $F(\theta_c, \beta)$ για σταθερή γωνία $\theta_c=60^\circ$ συναρτήσει της μεταβαλλόμενης γωνίας κορυφής β



Σχήμα 5.10: α) Διάγραμμα $Q(\theta_c, \beta)$ για σταθερή γωνία $\beta=30^\circ$ συναρτήσει της μεταβαλλόμενης γωνίας διαβροχής θ_c , β) Διάγραμμα $Q(\theta_c, \beta)$ για σταθερή γωνία $\theta_c=60^\circ$ συναρτήσει της μεταβαλλόμενης γωνίας κορυφής β

Όπως φαίνεται στα σχήματα 5.9.α και β η αύξηση της γωνίας διαβροχής και η μείωση της γωνίας κορυφής επιφέρουν μείωση του παράγοντα F (και άρα άμεση αύξηση του J_{het} από την εξ.5.4.17) που με τη σειρά του προκαλεί έμμεση αύξηση του J_{het} λόγω μείωσης του W_{het} (από εξισώσεις 5.4.10 και 5.4.17). Η επίδραση του γεωμετρικού παράγοντα Q είναι μόνο άμεση καθώς δεν επηρεάζει καθόλου το W_{het} . Όπως φαίνεται στο σχήμα 5.10 α και β η αύξηση της γωνίας διαβροχής και η μείωση της γωνίας κορυφής επιφέρουν μείωση του παράγοντα Q .

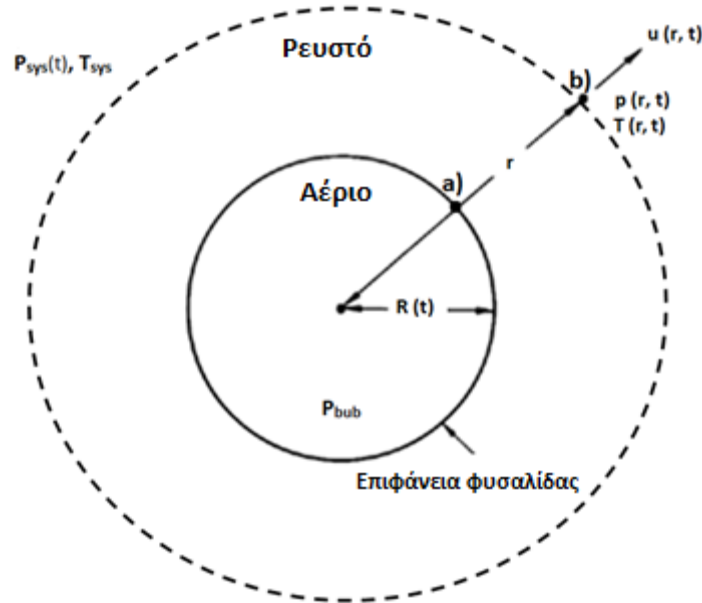
Η επίδραση του γ_{lg} δεν είναι μονοσήμαντη. Αύξηση του γ_{lg} αυξάνει άμεσα το J_{het} όπως φαίνεται στην εξίσωση 5.4.17 αλλά ταυτόχρονα αυξάνει το W_{het} (εξ. 5.4.10) με άμεση συνέπεια τη μείωση του J_{het} (εξ.5.4.17). Τα πολύ μεγάλα γ_{lg} οδηγούν σε πολύ μεγάλη R_{cr} , πράγμα που πρακτικά απαγορεύει την πυρηνοποίηση των φυσαλίδων, οδηγώντας σε πολύ μεγάλο W_{het} . Τα πολύ μικρά γ_{lg} οδηγούν σε πολύ μικρό R_{cr} και συνεπώς σε πυρηνοποίηση πολύ μεγάλου αριθμού φυσαλίδων με πολύ μικρό μέγεθος. Εν γένει θα πρέπει να εξασφαλίζονται ενδιάμεσες τιμές γ_{lg} καθώς τα πολύ μικρά και τα πολύ μεγάλα γ_{lg} δεν βοηθούν την αφοροποίηση των ρευστών. Γι' αυτό το λόγο θα πρέπει να πραγματοποιείται αξιολόγηση του ιξώδους (συνδέεται άμεσα με την επιφανειακή τάση) των προς αφοροποίηση ρευστών με σκοπό τη δημιουργία κατάλληλων ρεολογικών συνθηκών για δυνατότητα ελεγχόμενου ρυθμού γένεσης φυσαλίδων.

Την πυρηνοποίηση των φυσαλίδων που περιγράφηκε στην εξίσωση 5.4.17 διαδέχεται το φαινόμενο της διόγκωσής τους. Η μελέτη λοιπόν των παραμέτρων που επιδρούν στο

ρυθμό διάγκωσης των φυσαλίδων εντός του ρευστού είναι ιδιαίτερα σημαντική καθώς μπορεί να εξασφαλίσει ελεγχόμενες συνθήκες αφροποίησης.

5.4.4 Ταχύτητα διάγκωσης φυσαλίδων

Στο σχήμα 5.11 που ακολουθεί απεικονίζεται φυσαλίδα ακτίνας $R(t)$ μέσα σε ρευστό μέσο όπου η θερμοκρασία και η πίεση μακριά από τη φυσαλίδα συμβολίζονται με T_{sys} και $P_{sys}(t)$ αντίστοιχα. Για λόγους απλοποίησης, το ρευστό θεωρείται ασυμπίεστο, με σταθερή πυκνότητα (ρ_L) και ομοιόμορφο ιξώδες (μ_L). Έστω επίσης ότι το περιεχόμενο εντός των φυσαλίδων είναι ομοιογενές (ομοιόμορφη πίεση P_{bub} και θερμοκρασία T_{bub}). Όπου r είναι η ακτινική θέση στο ρευστό από το κέντρο της φυσαλίδας όπου η ταχύτητα, η πίεση και η θερμοκρασία εκφράζονται ως $u(r,t)$, $p(r,t)$ και $T(r,t)$ αντίστοιχα (Brennen, 1995), (Leung phd).



Σχήμα 5.11: Σχηματική απεικόνιση σφαιρικής φυσαλίδας μέσα σε ρευστό

Στην περίπτωση που το ρευστό είναι ασυμπίεστο ισχύει ότι η πυκνότητα του ρευστού τόσο στην επιφάνεια της φυσαλίδας (ρ_{bub}) όσο και στην ακτινική θέση r (ρ_r) είναι ίδια και συμβολίζεται με ρ_L .

Σύμφωνα με την εξίσωση συνέχειας, καθώς η φυσαλίδα διογκώνεται ισχύει ότι:

$$\rho_{bub} * u_{bub} * A_{bub} = \rho_{(r,t)} * u_{(r,t)} * A_{(r,t)} \quad (\text{εξ.5.4.24})$$

Όπου,

ρ_{bub} και $\rho_{(r,t)}$: Πυκνότητα ρευστού στα σημεία a και b αντίστοιχα, ίση με ρ_L

u_{bub} και $u_{(r,t)}$: Ταχύτητα ρευστού στα σημεία a και b αντίστοιχα

A_{bub} και $A_{(r,t)}$: Σφαιρική επιφάνεια ακτίνας $R(t)$ και r

Επιλύοντας την εξίσωση 5.4.24 ως προς $u_{(r,t)}$ προκύπτει ότι η ταχύτητα του ρευστού στην ακτινική θέση r εκφράζεται ως εξής:

$$u_{(r,t)} = \frac{dR(t)}{dt} * \frac{R^2(t)}{r^2} \quad (\text{εξ. 5.4.25})$$

Θεωρώντας ότι πρόκειται για Νευτώνειο ρευστό, ισχύει η εξίσωση Navier-Stokes για κίνηση προς την κατεύθυνση r :

$$-\frac{1}{\rho_L} \frac{\partial p}{\partial r} = \frac{\partial u}{\partial t} + u \frac{\partial u}{\partial r} - \nu_L \left\{ \frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left(r^2 \frac{\partial u}{\partial r} \right) - \frac{2u}{r^2} \right\} \quad (\text{εξ. 5.4.26})$$

Όπου

ρ_L : Πυκνότητα ρευστού

ν_L : Κινηματικό ιξώδες ($\nu_L = \mu_L / \rho_L$)

Αντικαθιστώντας την εξίσωση (5.4.25) στην εξίσωση Navier Stokes (5.4.26) προκύπτει η γενικευμένη εξίσωση Rayleigh-Plesset η οποία περιγράφει τη διάγκωση της φυσαλίδας συναρτήσει του χρόνου:

$$\frac{P_{bub} - P_{sys}(t)}{\rho_L} = R \frac{d^2 R}{dt^2} + \frac{3}{2} \left(\frac{dR}{dt} \right)^2 + \frac{4\mu_L}{R} \frac{dR}{dt} + \frac{2\gamma_l g}{\rho_L R} \quad (\text{εξ. 5.4.27})$$

Λύνοντας την εξίσωση 5.4.27 ως προς $P_{bub} - P_{sys}(t)$, η γενικευμένη εξίσωση Rayleigh-Plesset μπορεί να γραφτεί και με την εξής μορφή:

$$P_{bub} - P_{sys}(t) = \rho_L \left[R \frac{d^2R}{dt^2} + \frac{3}{2} \left(\frac{dR}{dt} \right)^2 \right] + \frac{4\mu_L}{R} \frac{dR}{dt} + \frac{2\gamma_{lg}}{R}$$

Όπου:

$$\rho_L \left[R \frac{d^2R}{dt^2} + \frac{3}{2} \left(\frac{dR}{dt} \right)^2 \right]: \text{Όρος αδράνειας}$$

Υποθέτοντας ότι οι πιέσεις P_{bub} και η $P_{sys}(t)$ είναι γνωστές και θεωρώντας αμελητέο τον όρο αδράνειας, η επίλυση της εξίσωσης Rayleigh-Plesset (5.4.27) μπορεί να χρησιμοποιηθεί για τον προσδιορισμό του ρυθμού διόγκωσης της φυσαλίδας (Elshereef et.al, 2010):

$$\frac{dR}{dt} = \frac{\Delta P^* R}{4\mu_L} - \frac{\gamma_{lg}}{2\mu_L} \quad (\text{εξ. 5.4.28})$$

Όπου

ΔP : $P_{bub} - P_{sys}(t)$. Διαφορά πίεσης φυσαλίδας και ρευστού αντίστοιχα.

μ_L : Ιξώδες ρευστού

γ_{gl} : Επιφανειακή τάση

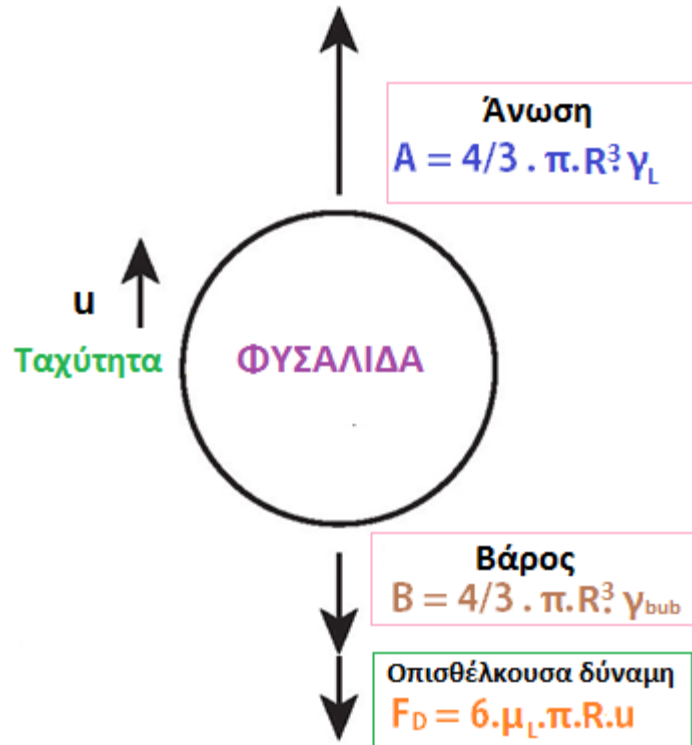
Η εξίσωση (5.4.28) αποτελεί στην ουσία μια απλοποιημένη εκδοχή της γενικευμένης εξίσωσης Rayleigh-Plesset και χρησιμοποιείται σε πλήθος μελετών και μοντέλων περιγραφής του φαινομένου της διόγκωσης φυσαλίδας, αναφερόμενη ως δυναμική ανάπτυξης φυσαλίδων (Dynamics of bubble growth) ή διαφορική εξίσωση της ακτίνας φυσαλίδας συναρτήσει του χρόνου (Ordinary Differential Equation of bubble radius over time) (Arhaliass, et.al., 2013), (Amon & Denson, 1987), (Pearson & Middleman, 1978), (Brenner, 1995), (Jing Sun, 2016), (Shafi et.al, 1996), (Patel, 1980), (Navon et al. 1998), (Gibbs, 1961), (Frenkel, 1946), (Cole, 1974), (Lee, 2000), (Foteinopoulou et al.,2014), (Walters, 2015).

Σύμφωνα λοιπόν με την εξίσωση (5.4.28), ο ρυθμός διόγκωσης της φυσαλίδας μπορεί να ρυθμιστεί από τους εξής παράγοντες:

1. Το βαθμό υπερκορεσμού ΔP .
2. Την επιφανειακή τάση γ_{gl} .
3. Το ιξώδες του ρευστού, μ_L .

Σύμφωνα λοιπόν με τα παραπάνω, μείωση του ρυθμού διόγκωσης των φυσαλίδων μπορεί να συμβεί μειώνοντας τον υπερκορεσμό, ΔP . Αυτό γίνεται είτε μειώνοντας τη συγκέντρωση του αερίου που απελευθερώνεται στο ρευστό, προκαλώντας με αυτό τον τρόπο μείωση της πίεσης στο εσωτερικό των φυσαλίδων (P_{bub}), είτε αυξάνοντας την πίεση του συστήματος (P_{sys}).

Σημαντικό ρόλο στην ταχύτητα διόγκωσης των φυσαλίδων παίζουν επίσης η επιφανειακή τάση γ_{gl} υγρού-αερίου και το ιξώδες μ_L του ρευστού. Η αύξηση της επιφανειακής τάσης (πχ. με προσθήκη τασιενεργών ουσιών) και του ιξώδους του ρευστού έχουν ως συνέπεια τη μείωση της ταχύτητας διόγκωσης φυσαλίδων, πράγμα που ευνοεί, υπό κατάλληλες προϋποθέσεις, την αποφυγή συνένωσης των φυσαλίδων και τη δημιουργία δομών με σχεδόν ομοιόμορφο μέγεθος φυσαλίδων. Ανεξαρτήτως του μεγέθους των φυσαλίδων, του ρυθμού γένεσής τους και του ρυθμού διόγκωσής τους, όλες οι φυσαλίδες δεν είναι στατικές μέσα στο ρευστό μέσο αλλά υπόκεινται σε ανοδική κίνηση που περιγράφεται στο σχήμα 5.12.



Σχήμα 5.12: Δυνάμεις που ασκούνται στη φυσαλίδα κατά την ανοδική της κίνηση εντός του ρευστού

Όπως φαίνεται στο Σχήμα 5.12 οι δυνάμεις που ασκούνται στη φυσαλίδα είναι η άνωση (A), το βάρος της (B) και η οπισθέλκουσα δύναμη (F_D) και αναλύονται αντίστοιχα ως εξής:

$$A = \frac{4}{3} \pi R^3 \gamma_L \quad (\text{εξ. 5.4.19})$$

$$B = \frac{4}{3} \pi R^3 \gamma_{bub} \quad (\text{εξ. 5.4.20})$$

$$F_D = C_D A_b \rho_L \frac{u^2}{2} \quad (\text{εξ. 5.4.21})$$

Όπου:

γ : Ειδικό βάρος του ρευστού γ_L και του αερίου γ_{bub}

R: Ακτίνα φυσαλίδας

u: Ταχύτητα ανόδου φυσαλίδας

ρ_L : Πυκνότητα ρευστού

C_D : Συντελεστής οπισθέλκουσας = f (Re, γεωμετρίας)

A_b : Μετωπική επιφάνεια φυσαλίδας

Υποθέτοντας στρωτή ροή με πολύ μικρό αριθμό Reynolds $Re < 1$ (πράγμα που είναι αληθές στην περίπτωση των γεωπολυμερών πολτών υψηλού ιξώδους) μπορούμε να υπολογίσουμε την οπισθέλκουσα δύναμη από το νόμο του Stokes:

$$F_D = 6\mu_L \pi R u \quad (\text{εξ. 5.4.22})$$

Όπου, μ_L είναι το ιξώδες του ρευστού

Άρα η ανοδική δύναμη που ασκείται στη φυσαλίδα δίνεται από την εξίσωση 5.4.23:

$$F_{o\lambda} = A - B - F_D = \frac{4}{3} \pi R^3 (\gamma_L - \gamma_{bub}) - 6\mu_L \pi R u \quad (\text{εξ. 5.4.23})$$

Επειδή γενικά ισχύει $\gamma_L \gg \gamma_{bub}$, θα υπάρχει πάντα ισχυρή ανοδική τάση στην φυσαλίδα η οποία μπορεί να περιοριστεί μόνο εάν υπάρχει ισχυρή οπισθέλκουσα δύναμη, πράγμα που συμβαίνει όταν το ιξώδες (μ_L) του ρευστού είναι πάρα πολύ μεγάλο.

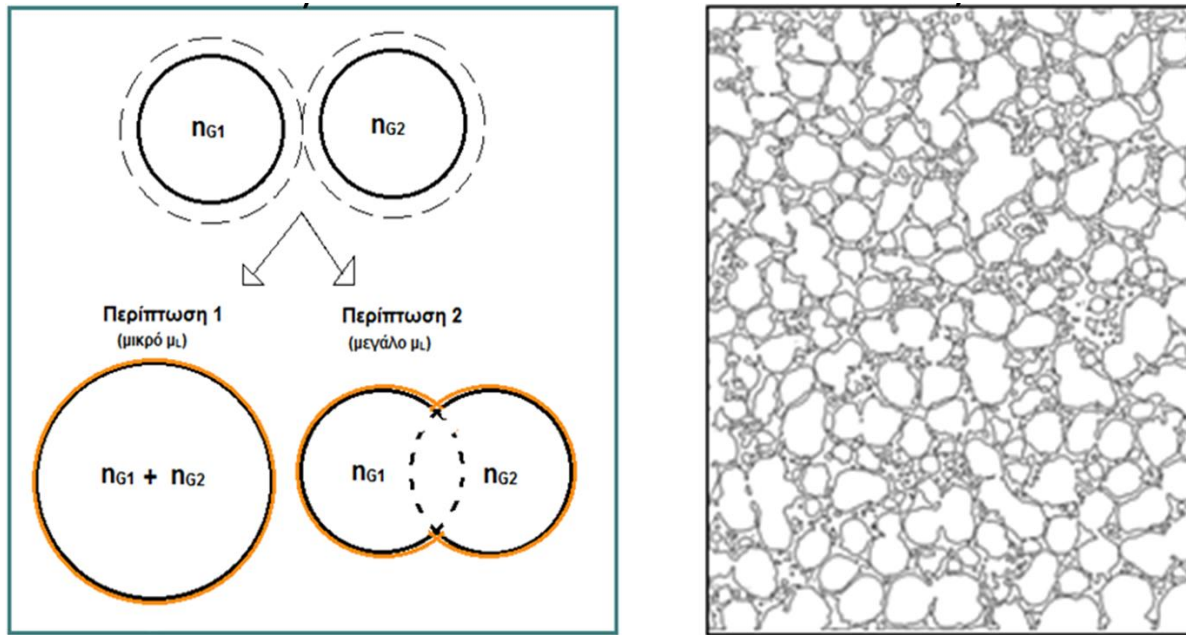
Τελικά κάθε σύστημα αφοροποίησης βελτιστοποιείται σε ενδιάμεσες τιμές γ_{ig} όπου η ταχύτητα πυρηνοποίησης φυσαλίδων και το R_{cr} παίρνουν ενδιάμεσες τιμές, ενώ η ταχύτητα διόγκωσης και η ανοδική κίνηση των φυσαλίδων ελέγχονται ικανοποιητικά λόγω του μεγάλου ιξώδους της ρευστής φάσης. Σε αυτές τις συνθήκες οι φυσαλίδες μπορεί να συγκρατηθούν εντός του ρευστού χωρίς να διαφύγουν στο περιβάλλον και είτε να παραμείνουν μεμονωμένες, είτε να συνενωθούν με γειτονικές φυσαλίδες σχηματίζοντας δίκτυο πολλαπλών πόρων.

5.4.5 Σύστημα πολλαπλών φυσαλίδων-Συνένωση/Κατάρρευση

Η αφροποίηση όμως των ρευστών δεν περιορίζεται στη γένεση και διόγκωση μιας μεμονωμένης φυσαλίδας, αλλά στη δημιουργία ενός συστήματος πολλαπλών πόρων όπως προαναφέρθηκε (Shafi & Lee, 1996), (Shafi & Flumerfelt, 1997), (Shafi et.al, 1997), (Barlow & Langlois, 1962), (K. Taki, 2008), (Ying Sun et.al., 2016). Καθώς προστίθεται μεγαλύτερη ποσότητα αφροποιητικού στο σύστημα, ο αριθμός (πυκνότητα) των φυσαλίδων στο ρευστό και το μέγεθός τους αυξάνονται. Αυτό έχει ως συνέπεια οι φυσαλίδες να πλησιάζουν μεταξύ τους και να αλληλεπιδρούν, με αποτέλεσμα:

1. Να συγχωνευθούν σχηματίζοντας μια μεγαλύτερη φυσαλίδα που ενδέχεται να σπάσει απελευθερώνοντας αέριο στο σύστημα, το οποίο μέσω ετερογενούς πυρηνοποίησης δημιουργεί εκ νέου μικρές φυσαλίδες. Οι φυσαλίδες αυτές υφίστανται με τη σειρά τους τα φαινόμενα διόγκωσης, ανοδικής κίνησης και πιθανά συνένωσης.
2. Να συνενωθούν διατηρώντας το σχηματισμό τους.

Το πρώτο συμβαίνει όταν το ιζώδες του ρευστού μέσα στο οποίο σχηματίζονται οι φυσαλίδες είναι αρκετά μικρό, ενώ το δεύτερο όταν το ιζώδες του είναι μεγάλο (Σχήμα 5.13).



α)

β)

Σχήμα 5.13: α) Περιπτώσεις συνένωσης φυσαλίδων (n_{G1} & n_{G2} : γραμμομόρια αερίου) για δυο διαφορετικές συνθήκες ιξώδους, β) Συνένωση φυσαλίδων ως προς σχηματισμό δικτύου πόρων ακονόνιστων σχηματισμών στην περίπτωση 2 (μεγάλο ιξώδες)

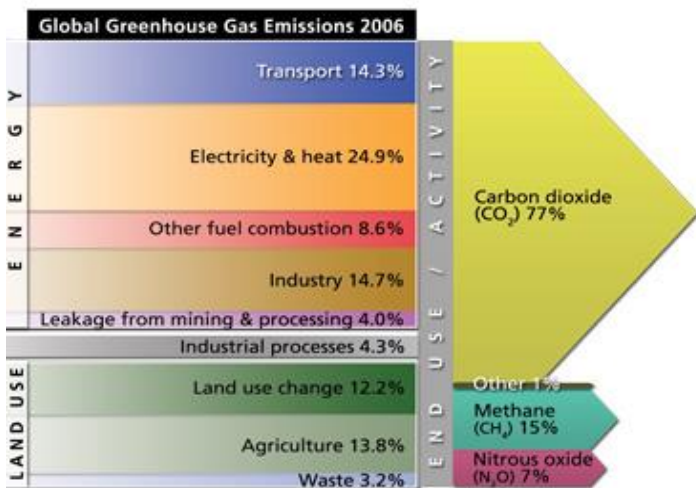
Στην πρώτη περίπτωση δύο φυσαλίδες, συνενώνονται ως προς σχηματισμό μιας ενιαίας μεγαλύτερης φυσαλίδας. Η αύξηση των γραμμομορίων του αερίου εντός της ενιαίας πλέον φυσαλίδας προκαλεί αύξηση της δύναμης που ασκείται στη φυσαλίδα λόγω πίεσης F_p (εξίσωση 5.4.4). Όταν η F_p αυξάνεται σε μεγάλο βαθμό (λόγω υψηλής αύξησης της πίεσης του αερίου εντός της φυσαλίδας), τότε η φυσαλίδα εκρήγνυται, απελευθερώνοντας αέριο μέσω του οποίου σχηματίζονται με ετερογενή πυρηνοποίηση νέες, μικρότερες φυσαλίδες. Οι καινούργιες φυσαλίδες ακολουθούν με τη σειρά τους τα φαινόμενα της διόγκωσης, της ανοδικής κίνησης και της συνένωσης που περιγράφηκαν παραπάνω.

Στη δεύτερη περίπτωση που το ιξώδες του περιβάλλοντος μέσου είναι μεγάλο, οι φυσαλίδες μένουν ως έχουν μετά τη συνένωση, αφού δεν μπορούν ούτε να διογκωθούν περαιτέρω ούτε να καταρρεύσουν. Στην ουσία ο σχηματισμός που προκύπτει από τη συνένωση δύο φυσαλίδων σταθεροποιείται εντός του ρευστού λόγω της διαδικασίας στερεοποίησης που βρίσκεται σε εξέλιξη.

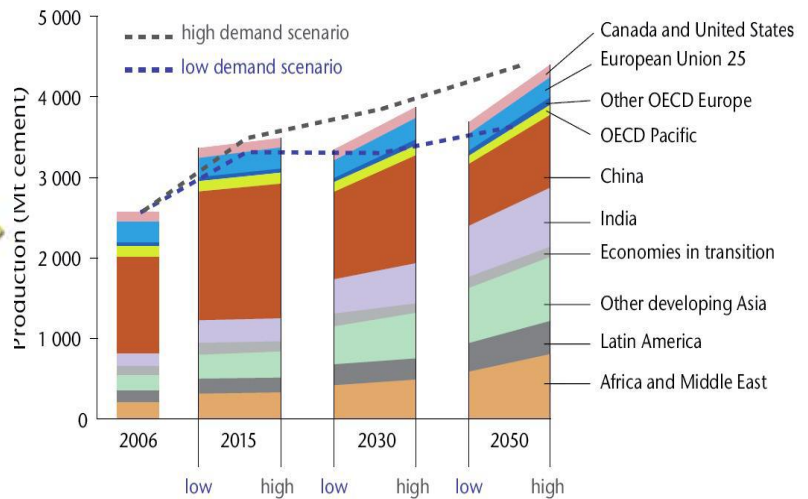
6. ΔΟΜΙΚΑ ΥΛΙΚΑ

6.1 Κλασικά δομικά υλικά

Τα τελευταία χρόνια έχει παρατηρηθεί μια ροπή της βιομηχανίας δομικών υλικών παγκοσμίως, σε οτιδήποτε ‘εναλλακτικό’ με την έννοια της οικονομικής και οικολογικής συνειδητοποίησης. Στο σχήμα που ακολουθεί (Σχήμα 6.1.α) (www.climatecommunication.org) φαίνεται ότι το υψηλότερο ποσοστό εκπομπών CO₂ οφείλεται στις ανάγκες των κτιρίων για θέρμανση, ψύξη και αερισμό. Συγχρόνως, οι εκπομπές CO₂ που προέρχονται από την παγκόσμια παραγωγή τσιμέντου και δομικών υλικών με βάση το κλασικό σκυρόδεμα σημειώνουν αυξανόμενη πορεία από το 1960 έως το 2011 (Sinoma, 2010), (CEMBUREAU, 2012), (CCM-China Commodity Marketplace 2011) ενώ μέχρι το 2050 αναμένεται να έχουν αυξηθεί ακόμα περισσότερο (Σχήμα 6.1.β) (<http://www.iea.org>).



Σχήμα 6.1.α: Βασικότερες αιτίες εκπομπών CO₂



Σχήμα 6.1.β: Διάγραμμα παραγωγής τσιμέντου παγκοσμίως από το 2006 μέχρι το 2050 (Mt)

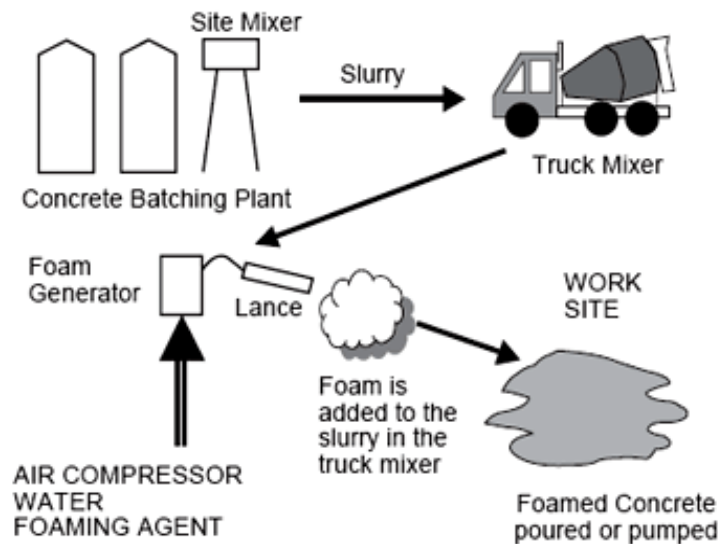
6.2 Αφρώδη δομικά υλικά

Η ανάπτυξη μιας νέας κατηγορίας δομικών υλικών μέσω της διαδικασίας της αεροποίησης, αποτελεί διέξοδο στα προβλήματα που αναφέρθηκαν στο κεφάλαιο 6.1. Τα ελαφροβαρή υλικά οδηγούν σε μείωση ενεργειακής κατανάλωσης και εκπομπών CO₂ για δυο λόγους. Πρώτον, ως πρώτες ύλες για τη σύνθεσή τους χρησιμοποιούνται μικρότερες ποσότητες τσιμέντου (σε σχέση με τις τσιμεντοβιομηχανίες) αλλά και βιομηχανικά παραπροϊόντα και δεύτερον η πορώδης δομή τους συντελεί σε βελτιωμένες φυσικές και θερμικές ιδιότητες, συμβάλλοντας στην ελάττωση των αναγκών των

κτιρίων για θέρμανση και ψύξη. Τα δύο δημοφιλέστερα αφρώδη δομικά υλικά που χρησιμοποιούνται στον κατασκευαστικό κλάδο είναι: 1) Το ελαφροβαρές σκυρόδεμα (Aerated Concrete) και 2) Το ελαφροβαρές σκυρόδεμα παραγόμενο σε αυτόκλειστο (Autoclaved Aerated Concrete-AAC).

6.2.1 Ελαφροβαρές Σκυρόδεμα

Η σύνθεση του ελαφροβαρούς σκυροδέματος ξεκινά με την ανάμιξη των πρώτων υλών (τσιμέντο, αδρανή υλικά και νερό). Αυτή η διεργασία πραγματοποιείται σε όχημα μεταφοράς εντός του οποίου είναι εγκατεστημένη ειδική συσκευή ανάδευσης. Ταυτόχρονα σε μηχανήμα διόγκωσης παράγεται αφρός από ανάμιξη νερού, αφροποιητικού μέσου και εμφύσηση πεπιεσμένου αέρα. Τέλος ο αφρός προστίθεται στην πάστα που βρίσκεται μέσα στο όχημα και με αυτό τον τρόπο παράγεται το αφροποιημένο υλικό που ονομάζεται ελαφροβαρές σκυρόδεμα (Σχήμα 6.2) (Hamad, 2014).



Σχήμα 6.2: Διαδικασία παραγωγής αφροποιημένου σκυροδέματος

Η διαδικασία παραγωγής του ελαφροβαρούς σκυροδέματος είναι αρκετά απλή καθώς οι πρώτες ύλες είναι αρκετά κοινές και ο εξοπλισμός περιορίζεται στο όχημα-μεταφορέα και έναν εξωθητή (extruder). Κάτι τέτοιο αποτελεί σημαντικό πλεονέκτημα καθώς το

ποσοστό κατανάλωσης ενέργειας είναι χαμηλό, επιβαρύνοντας όσο το δυνατό λιγότερο το περιβάλλον.

Στον πίνακα 6.1 παρουσιάζονται οι βασικότερες ιδιότητες του αεροποιημένου σκυροδέματος, παρουσιάζοντας τιμές πυκνότητας από 400 kg/m³ και έως 1600 kg/m³, τιμές θερμικής αγωγιμότητας μεταξύ 0,06 έως 1,4 W/m.K και αντοχή σε θλίψη από 0.5 μέχρι 10 MPa, ανάλογα με την εφαρμογή για την οποία προορίζονται.

Πίνακας 6.1 : Τυπικές Ιδιότητες αεροποιημένου σκυροδέματος (Newman et al., 2003)

Πυκνότητα (kg/m ³)	Αντοχή σε θλίψη (MPa)	Μέτρο ελαστικότητας (GPa)	Θερμική αγωγιμότητα (W/mK)	Συρρίκνωση (%)
400	0.5-1.0	0.8-1.0	0.10	0.30-0.35
600	1.0-1.5	1.0-1.5	0.11	0.22-0.25
800	1.5-2.0	2.0-2.5	0.17-0.23	0.20-0.22
1000	2.5-3.0	2.5-3.0	0.23-0.30	0.15-0.18
1200	4.5-5.5	3.5-4.0	0.38-0.42	0.09-0.11
1400	6.0-8.0	5.0-6.0	0.50-0.55	0.07-0.09
1600	7.5-10	10-12	0.62-0.66	0.06-0.07

Εκτός από τα θετικά χαρακτηριστικά του αεροποιημένου σκυροδέματος, υπάρχουν και κάποια σημεία τα οποία χρήζουν ιδιαίτερης προσοχής σε περίπτωση χρήσης του για αποφυγή πιθανών προβλημάτων. Ένα από αυτά είναι η ευαισθησία του υλικού κατά την ανάμιξή του με νερό, δεύτερον ο χρόνος ανάμιξης που απαιτείται είναι αρκετά μεγαλύτερος απ' ότι στο συμβατικό τσιμέντο και τρίτον, παρατηρείται μια δυσκολία στην τοποθέτηση του υλικού λόγω του πορώδους του (Sabir, 2014).

Το αεροποιημένο σκυρόδεμα βρίσκει ήδη πολλές εφαρμογές, οι βασικότερες εκ των οποίων είναι η χρήση του σε πάνελ τοίχων και οροφής σε μορφή pre-cast υλικού, η χρήση του σαν πληρωτικό υλικό ρωγμών και κενών χώρων για αποκατάσταση παλιών κτιρίων και η εφαρμογή σκυροδέματος in situ για χρήση του ως μονωτικό υπόστρωμα δαπέδων, οροφών κλπ. (Εικόνα 6.1).



Pre cast υλικά

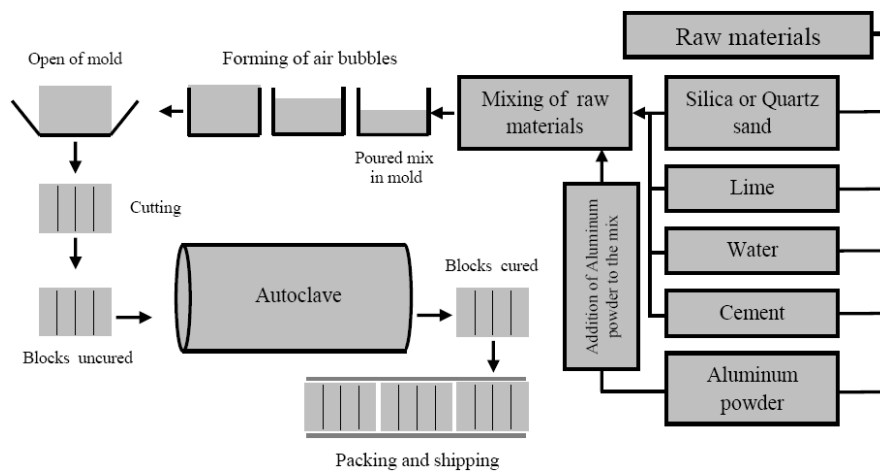
πληρωτικό ρωγμών

Σκυρόδεμα in situ

Εικόνα 6.1: Εφαρμογές Ελαφροβαρούς Σκυροδέματος

6.2.2 Ελαφροβαρές Σκυρόδεμα Παραγόμενο σε Αυτόκλειστο (Autoclaved Aerated Concrete-AAC)

Το ελαφροβαρές σκυρόδεμα παραγόμενο σε αυτόκλειστο αποτελεί μια αρκετά σύνθετη διεργασία. Οι πρώτες ύλες που χρησιμοποιούνται είναι τσιμέντο, πυριτική άμμος, ιπτάμενη τέφρα, νερό, οξείδιο του ασβεστίου και σκόνη αλουμινίου σαν αφροποιητικό μέσο. Η διαδικασία παραγωγής ξεκινά (Σχήμα 6.3) με την ανάμιξη των πρώτων υλών και τη δημιουργία πολτού σε αναμικτήριο. Στη συνέχεια η πάστα που προκύπτει χυτεύεται σε ειδικά καλούπια, διογκώνεται και υφίσταται ωρίμανση σε θερμοκρασία περιβάλλοντος για τρεις ώρες. Ακολουθεί μεταφορά του υλικού σε αυτόκλειστο για δώδεκα ώρες στους 180°C σε συνθήκες πίεσης 12 bar.



Σχήμα 6.3: Διάγραμμα ροής παραγωγής AAC (Hamad, 2014)

Το τελικό υλικό επικαλύπτεται με προστατευτικές επιστρώσεις (ειδικές βαφές) έτσι ώστε η εξωτερική του επιφάνεια να μην εκτίθεται σε ακραίες συνθήκες (<http://www.masoncontractors.org/2008/10/16/using-autoclaved-aerated-concrete>).

Το ελαφροβαρές σκυρόδεμα παραγόμενο σε αυτόκλειστο είναι ένα υλικό που εμφανίζει πολλά πλεονεκτήματα. Ένα από αυτά είναι το ελεγχόμενο, κλειστό πορώδες, που κυμαίνεται μεταξύ 0.1 και 1mm (Bonakdar et al., 2013), το οποίο είναι υπεύθυνο για τις πολύ καλές ιδιότητες του υλικού. Συγκεκριμένα το υλικό αυτό, εμφανίζει χαμηλές τιμές φαινόμενης πυκνότητας από 450-750 kg/m³, πολλή χαμηλή θερμική αγωγιμότητα από 0.12-0.20 W/m.K και πολλή καλή αντοχή σε θλίψη μεταξύ 3.2 και 8.5 MPa (Πίνακας 6.2) (Hamad, 2014), (Sabir, 2014) .

Πίνακας 6.2: Τυπικές ιδιότητες ελαφροβαρούς σκυροδέματος παραγόμενου σε Αυτόκλειστο-AAC (Newman et al., 2003)

Πυκνότητα (kg/m ³)	Αντοχή σε θλίψη (MPa)	Αντοχή σε κάμψη (MPa)	Μέτρο ελαστικότητας (GPa)	Θερμική αγωγιμότητα (W/mK)
450	3.2	0.65	1.6	0.12
525	4.0	0.75	2.0	0.14
600	4.5	0.85	2.4	0.16
675	6.3	1.00	2.5	0.18
750	7.5	1.25	2.7	0.20

Επιπροσθέτως το ελαφροβαρές σκυρόδεμα σε αυτόκλειστο, ενδείκνυται για ηχομονωτικό υλικό σε κατασκευές καθώς και ως πυροπροστατευτικό διότι ανήκει στην κατηγορία πυριαντοχής A1.

Παρ' όλο που η διαδικασία παραγωγής του είναι πολύπλοκη και πιο δαπανηρή από εκείνη του ελαφροβαρούς, το κόστος του υλικού είναι ιδιαίτερα χαμηλό λόγω της δυνατότητας που διαθέτει να ενσωματώνει υδραυλικές και ηλεκτρικές εγκαταστάσεις στο εσωτερικό του. Οι εφαρμογές του κυψελωτού παραγόμενου σε αυτόκλειστο σκυροδέματος (Εικόνα 6.2) είναι η παροχή τους στις κατασκευές με τη μορφή κυβόλιθων, πάνελ, και δομικών υλικών με δυνατότητα ενσωμάτωσης καλωδίων.



Blocks



Panels



Ηλεκτρικές Εγκαταστάσεις

Εικόνα 6.2: Εφαρμογές Ελαφροβαρούς Σκυροδέματος παραγόμενου σε Αυτόκλειστο-AAC

Ακολουθεί παράδειγμα κτιρίου (σχολείο) στην Αννάπολις της πολιτείας Μέριλαντ στις ΗΠΑ, το οποίο είναι κατασκευασμένο εξ ολοκλήρου από AAC (Εικόνα 6.3) (<http://imiweb.org/autoclaved-aerated-concrete-masonry-units>).



Εικόνα 6.3: Σχολείο κατασκευασμένο από AAC

6.3 Αφρώδη γεωπολυμερή υλικά

Κατά την παραγωγή αφροποιημένων γεωπολυμερών αρχικά γίνεται η σύνθεση της γεωπολυμερούς πάστας μέσω ανάμιξης αργιλοπυριτικών ορυκτών (Βιομηχανικά παραπροϊόντα) και αλκαλικού διαλύματος. Σε αυτό το μίγμα προστίθεται το εκάστοτε χημικό αφροποιητικό και ακολουθεί επιπλέον ανάμιξη. Η αφροποιημένη πάστα χυτεύεται σε καλούπια συγκεκριμένων διαστάσεων και τοποθετείται σε κλίβανο για ωρίμανση υπό ήπιες συνθήκες. Η χρήση βιομηχανικών παραπροϊόντων και οι ήπιες συνθήκες ωρίμανσης καθιστούν τα αφρώδη γεωπολυμερή στην κατηγορία υλικών χαμηλής ενεργειακής κατανάλωσης. Τα συνηθέστερα ανόργανα αφροποιητικά μέσα είναι το υπεροξείδιο του υδρογόνου, η σκόνη αλουμινίου και η πυριτική παιπάλη (silica fume), ενώ επίσης συχνή είναι και η χρήση οργανικών τασιενεργών ουσιών.

Αφροποιημένα γεωπολυμερή με σκόνη αλουμινίου

Στη βιβλιογραφία αναφέρονται αρκετά παραδείγματα αφροποίησης με σκόνη αλουμινίου. Για παράδειγμα οι Kamseu et.al (Kamseu et al, 2012) συνέθεσαν αφρώδη γεωπολυμερή από μετακαολίνη με χαμηλή φαινόμενη πυκνότητα 600–1200 kg/m³,

καλή θερμική αγωγιμότητα 0,4–1,6 W/mK αντοχή σε θλίψη μεταξύ 1,3 και 14,5 MPa. Στη μελέτη αυτή παρατηρήθηκε ότι η αύξηση της πυκνότητας προκαλεί αύξηση της θερμικής αγωγιμότητας και της αντοχής του υλικού. Οι Arellano et.al (Arellano et al., 2010) χρησιμοποιώντας μετακαολίνη και ιπτάμενη τέφρα ως πρώτη ύλη παρήγαγαν υλικά με τιμές πυκνότητας 730–1330 kg/m³, θερμική αγωγιμότητα 0,49–1,22 W/mK και αντοχή σε θλίψη μεταξύ 1 και 18 MPa. Οι Masi et.al (Masi et al, 2014) χρησιμοποίησαν ιπτάμενη τέφρα και συνέθεσαν υλικά με φαινόμενη πυκνότητα γύρω στα 1000 kg/m³ και αντοχή σε θλίψη μεταξύ 1.7 και 2.4 MPa. Στη συγκεκριμένη μελέτη αξιολογήθηκε και το μέγεθος των πόρων. Η αυξανόμενη προσθήκη σκόνης αλουμινίου οδήγησε σε αύξηση του μεγέθους των πόρων από 500–3500 μm.

Αφροποιημένα γεωπολυμερή με πυριτική παιπάλη

Οι Prud'homme & Michaud (Prud'homme & Michaud, 2010) συνέθεσαν αφρώδη γεωπολυμερή από μετακαολίνη χρησιμοποιώντας πυριτική παιπάλη ως αφροποιητικό μέσο. Τα παραγόμενα υλικά εμφάνισαν χαμηλές τιμές φαινόμενης πυκνότητας 400-850 kg/m³ και αρκετά χαμηλές τιμές θερμικής αγωγιμότητας 0,12–0,33W/m.K. Παρατηρήθηκε ότι η αύξηση της φαινόμενης πυκνότητας προκάλεσε σταδιακή αύξηση στη θερμική αγωγιμότητα καθώς και ελάττωση στο μέγεθος των πόρων (1,65–0,65 mm). Βάσει μετρήσεων αντοχής του υλικού σε θλίψη, οι τιμές προσέγγισαν κατά μέσο όρο το 1 MPa.

Αφροποιημένα γεωπολυμερή με υπεροξείδιο του υδρογόνου

Οι Βάου και Πάνιας, συνέθεσαν αφρώδη γεωπολυμερή από περλίτη προσθέτοντας υπεροξείδιο του υδρογόνου σαν μέσο διόγκωσης. Τα παραγόμενα υλικά παρουσίασαν τιμές φαινόμενης πυκνότητας 290–670 kg/m³, θερμικής αγωγιμότητας 0.03–0.053 W/m.K και αντοχής σε θλίψη 250–750 kPa. Το μέγεθος των πόρων μετρήθηκε μεταξύ 700 μm–2.08 mm κατά την αυξανόμενη προσθήκη αφροποιητικού (Vaou & Panias, 2010). Επίσης οι Masi et.al, χρησιμοποίησαν υπεροξείδιο του υδρογόνου για να αφροποιήσουν γεωπολυμερή πολύ από ιπτάμενη τέφρα. Γενικά επιβεβαιώθηκε ότι η αύξηση του αφροποιητικού αυτού μέσου προκάλεσε πτώση των τιμών πυκνότητας των υλικών. Οι τιμές πυκνότητας κυμάνθηκαν μεταξύ 910 και 1400 kg/m³. Τα υλικά που παρήχθησαν επέδειξαν πόρους διαμέτρου 200 μm έως 10 mm ανάλογα με την ποσότητα αφροποιητικού. Αυτό είναι επακόλουθο της συνένωσης πολλών μικρών πόρων με αποτέλεσμα τη δημιουργία ακανόνιστου μεγέθους πόρων και κατ' επέκταση την

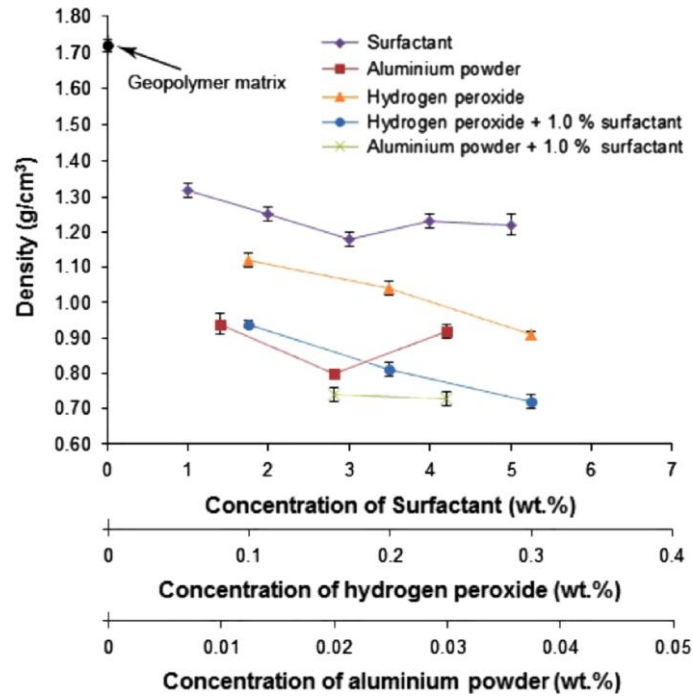
αποδόμηση των γεωπολυμερών τοιχωμάτων και την καταστροφή του υλικού. Άυξηση της συγκέντρωσης υπεροξειδίου του υδρογόνου είχε σαν αποτέλεσμα υλικά με μειωμένες αντοχές. Το εύρος τιμών αντοχών σε θλίψη ήταν από 2.9 έως 4.7 MPa (Masi et al, 2014).

Αφροποιημένα γεωπολυμερή με οργανικές τασιενεργές ουσίες

Οι Masi et.al, συνέθεσαν επίσης αφρώδη γεωπολυμερή από ιπτάμενη τέφρα και τασιενεργές ουσίες (surfactants). Τα παραγόμενα υλικά παρουσίασαν κλειστό ελεγχόμενο πορώδες. Οι αντοχές σε θλίψη των υλικών αυτών κυμάνθηκαν μεταξύ 3.6 και 7.2 MPa. Γενικώς παρατηρήθηκε ότι η αύξηση της περιεκτικότητας της τασιενεργού ουσίας προκάλεσε μείωση στις αντοχές του υλικού (Masi et al., 2014). Επίσης οι Cilla et.al, συνέθεσαν αφρώδη γεωπολυμερή από μίγμα μετακαολίνη και ιπτάμενης τέφρας με προσθήκη φυτικού ελαίου, το οποίο όταν βρίσκεται σε αλκαλικό περιβάλλον έχει την ιδιότητα να παράγει καρβοξυλιωμένες τασιενεργές ουσίες (carboxylate surfactants). Τα τελικά υλικά παρουσίασαν ολικό πορώδες 66% και αντοχές μεταξύ 0.5 και 3 MPa (Cilla et al., 2014).

Αφροποιημένα γεωπολυμερή με συνδυασμό αφροποιητικών μέσων

Οι Masi et.al, συνέθεσαν επίσης αφρώδη γεωπολυμερή από ιπτάμενη τέφρα και συνδυασμό αφροποιητικών μέσων (σκόνη αλουμινίου, υπεροξείδιο του υδρογόνου και τασιενεργές ουσίες) (Masi et al., 2014). Στο παρακάτω σχήμα (Σχήμα 6.4) παρουσιάζεται σύγκριση των πυκνοτήτων υλικών προερχόμενων από διαφορετικούς αφροποιητές.



Σχήμα 6.4: Σύγκριση μεταβολής της πυκνότητας των γεωπολυμερών αφρών για διαφορετικές συγκεντρώσεις διαφορετικών αφροποιητικών μέσων.

Στο Σχήμα 6.4 παρατηρείται ότι ο συνδυασμός τασιενεργού ουσίας και χημικού αφροποιητή οδήγησε σε υλικά με βελτιωμένες τιμές . Η βέλτιστη πυκνότητα σε συνδυασμό με καλές μηχανικές αντοχές ήταν αποτέλεσμα της χρήσης υπεροξειδίου σε συνδυασμό με τασιενεργό ουσία.

7. ΧΑΡΑΚΤΗΡΙΣΜΟΣ ΠΡΩΤΩΝ ΥΛΩΝ

Η Ενότητα αυτή αναφέρεται στο χαρακτηρισμό του περλίτη που έγινε σύμφωνα με τις ακόλουθες μεθόδους:

- Φθορισμός ακτίνων X (XRF)
- Περιθλασιμετρία ακτίνων X (XRD)
- Διασκορπισμός ακτίνας laser μικρής γωνίας (LALLS)
- Ρόφηση υγρού αζώτου (BET)
- Φασματοσκοπία υπερύθρου ακτινοβολίας (FTIR)
- Θερμική βαρυτομετρική Ανάλυση (TG)/Διαφορική θερμική ανάλυση (DTA)
- Μικροσκοπία ηλεκτρονικής σάρωσης (SEM)

Ο περλίτης που χρησιμοποιήθηκε στην παρούσα διατριβή για την παραγωγή αφροποιημένων γεωπολυμερών προέρχεται από την εταιρεία «*IMERYS*» στη Μήλο και αποτελεί λεπτομερές απόρριμμα κυκλώνων. Επαρκής ποσότητα περλίτη, χωρίστηκε σε αντιπροσωπευτικά και αντικειμενικά δείγματα για τη διεξαγωγή των πειραμάτων, αλλά και των αναλύσεων που αφορούν στον πλήρη φυσικοχημικό και ορυκτολογικό χαρακτηρισμό.

7.1 Χημική ανάλυση απορρίμματος περλίτη

Για τον προσδιορισμό της χημικής σύστασης του περλίτη εφαρμόστηκε η μέθοδος Φθορισμού Ακτίνων X (XRF) (Spectro Xepos), με αραιώση w/w 2:1. Ο προσδιορισμός της ειδικής πυκνότητας του περλίτη (Skeletal Density) πραγματοποιήθηκε μέσω του στερεοπυκνομέτρου (Stereopycnometer Quantachrome) αφού πρώτα έγινε δειγματοληψία τρεις φορές με Jones (από 50 g δείγματος, χρησιμοποιήθηκαν περίπου 3 g, για κάθε δειγματοληψία). Η απώλεια πύρωσης (Loss.on.Ignition-L.o.I) προσδιορίστηκε μετά από παραμονή του δείγματος μιας ώρας στους 1050 °C. Ένα αντιπροσωπευτικό δείγμα υλικού περίπου 1 g (ακριβές βάρος (A)) ξηράνθηκε, στη συνέχεια αλέσθηκε, εισήχθη σε κατάλληλη κεραμική κάψα, ζυγίστηκε (B) και τοποθετήθηκε στους 1050±25 °C για 1 ώρα. Έπειτα το δείγμα ψύχθηκε και όταν έφτασε σε θερμοκρασία περιβάλλοντος ζυγίστηκε ξανά (C). Το τελικό αποτέλεσμα υπολογίστηκε ως εξής:

$$L.o.I. = [\% \text{ w.t.}] = 100 \times [(A-(C-B))/A] \text{ with } A, B, C : [\text{g}]$$

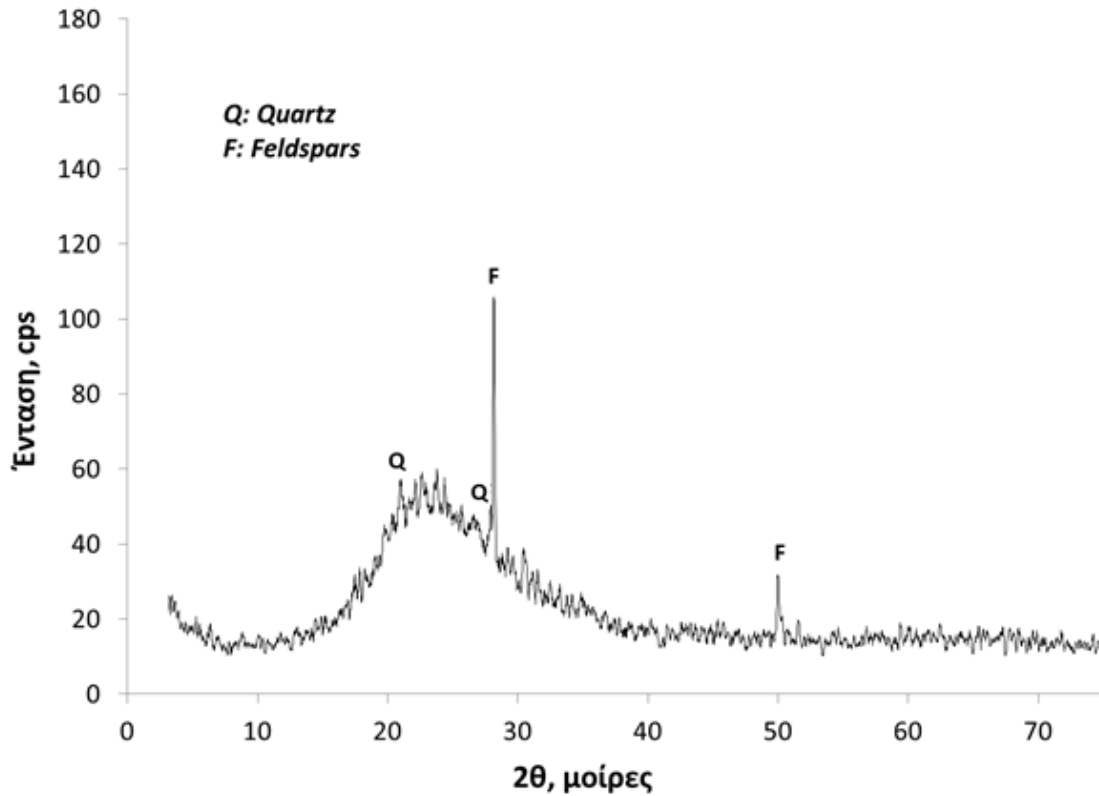
Όπως φαίνεται στον Πίνακα 7.1, ο περλίτης είναι πλούσιος σε πυρίτιο και αργίλιο, ενώ παρουσιάζει σχετικά υψηλή περιεκτικότητα και σε νάτριο, ασβέστιο και κάλιο. Τα μεγάλα ποσοστά πυριτίου και αργιλίου καθώς και η ύπαρξη ασβεστίου, καλίου και νατρίου, αποτελούν παράγοντες ευνοϊκούς για την δημιουργία ανόργανου πολυμερούς δικτύου, χωρίς την προσθήκη εν διαλύσει πυριτίου στην αρχική υδατική φάση.

Πίνακας 7.1: Χημική ανάλυση περλίτη

Οξείδιο Μετάλλου	Μέθοδος XRF (% κ.β.)
SiO ₂	75.33
Al ₂ O ₃	10.51
Fe ₂ O ₃	1.17
K ₂ O	4.31
CaO	1.38
MgO	0.27
Na ₂ O	3.99
TiO ₂	0.14
MnO	0.07
L.o.I	2.83
Total	100
Skeletal Density (g/cm ³)	2.402

7.2 Ορυκτολογική ανάλυση περλίτη

Η μελέτη των ορυκτολογικών φάσεων του απορρίμματος περλίτη πραγματοποιήθηκε σύμφωνα με τη μέθοδο περιθλασιμετρίας ακτίνων X (X-Ray Diffraction) σε περιθλασίμετρο Brucker D8 Focus με ακτινοβολία Cu Kα1 και φίλτρο Ni. Το δείγμα του περλίτη σαρώθηκε με ταχύτητα 0.02 °/sec σε περιοχή 2θ από 2 ° ως 72 °. Η ταυτοποίηση των διαφορών ορυκτολογικών φάσεων που ανιχνεύτηκαν πραγματοποιήθηκε μέσω των χαρακτηριστικών ανακλάσεων τους (Σχήμα 7.1).



Σχήμα 7.1: Διάγραμμα περιθλασιμετρίας ακτίνων-X, χαρακτηριστικού δείγματος περλίτη

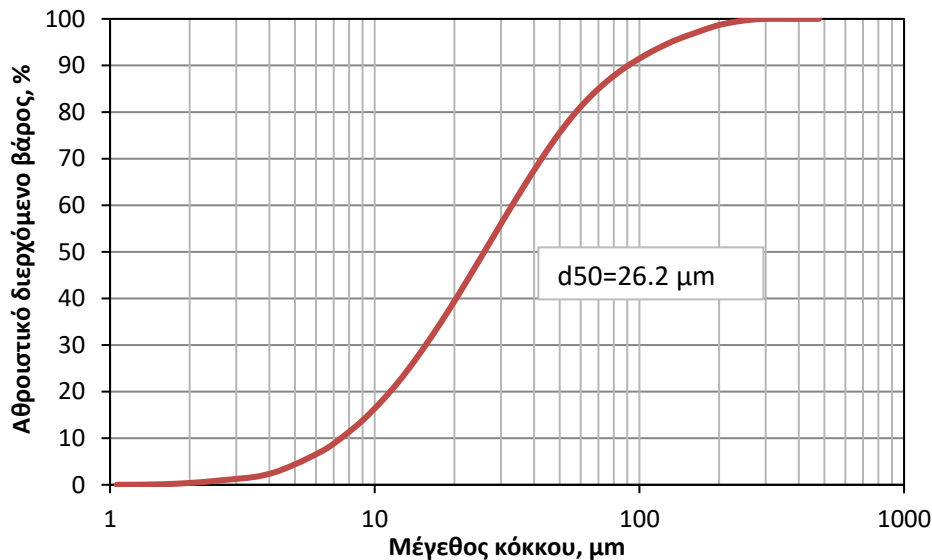
Σύμφωνα με το σχήμα 7.1 ο περλίτης είναι ένα πέτρωμα στο οποίο επικρατεί η υαλώδης φάση, ενώ εμφανίζονται και δύο βασικές κρυσταλλικές φάσεις που ανήκουν στην κατηγορία των τεκτοφυριτικών ορυκτών:

- Χαλαζίας (SiO_2),
- Αλκαλιούχοι άστριοι $(\text{K, Na})\text{AlSi}_3\text{O}_8$

Το ύβωμα που παρατηρείται μεταξύ 20 και 30 μοιρών λόγω της άμορφης υαλώδους φάσης που επικρατεί στον περλίτη ταυτίζεται με τα αποτελέσματα πολυάριθμων αντίστοιχων δημοσιευμένων εργασιών, στις οποίες αναφέρεται η επικράτηση της άμορφης πυριτικής φάσης και η ύπαρξη μικροκρυστάλλων χαλαζία, πλαγιοκλάστων και βιοτίτη (ένυδρο φυλλοπυριτικό ορυκτό) (Hongyan and Tagaya, 2007), (Kaufhold et al. 2014), (Roulia et al. 2006), (Jamei et al. 2011).

7.3 Κοκκομετρική ανάλυση απορρίμματος περλίτη

Ιδιαίτερη σημασία έχει η μελέτη κοκκομετρίας του απορρίμματος περλίτη (Σχήμα 7.2) καθώς η διαλυτοποίηση του πυριτίου και του αλουμινίου εξαρτάται κατά ένα μεγάλο βαθμό από το μέγεθος της επιφάνειας της πρώτης ύλης που βρίσκεται σε επαφή με την ισχυρά αλκαλική υδατική φάση. Η κατανομή μεγέθους κόκκων του περλίτη έγινε με τη μέθοδο διασκορπισμού ακτίνας laser μικρής γωνίας (Low Angle Laser Light Scattering – LALLS) σε αναλυτή MASTERSIZER 500 της εταιρείας MALVERN που βρίσκεται εγκατεστημένος στο Εργαστήριο Μεταλλουργίας Ε.Μ.Π.



Σχήμα 7.2: Κοκκομετρική ανάλυση περλίτη

Σύμφωνα με την κοκκομετρική ανάλυση του περλίτη, το μέσο μέγεθος κόκκων είναι $d_{50} = 26.2 \mu\text{m}$. Συνολικά οι κόκκοι παρουσίασαν τιμές μεγέθους της τάξης του 1 μέχρι 477 μm . Παρατηρήθηκε ότι 10% του υλικού έχει μέγεθος κάτω από 7.72 μm , και το 90% κάτω από 88.91 μm .

7.4 Χαρακτηριστικά ειδικής επιφάνειας απορρίμματος περλίτη

Για τη μέτρηση της ειδικής επιφάνειας χρησιμοποιήθηκε εξοπλισμός της εταιρείας QUANTACHROME (model NOVA 1200) που βρίσκεται εγκατεστημένος στο Εργαστήριο Μεταλλουργίας του Ε.Μ.Π. Η ειδική επιφάνεια του περλίτη μετρήθηκε 0.65 m^2/g , σύμφωνα με τη μέθοδο BET/ρόφησης υγρού αζώτου. Η τιμή αυτή αποτελεί ισχυρή ένδειξη ότι το υλικό δεν είναι πορώδες. Αυτό σημαίνει πως διαθέτει ελάχιστη

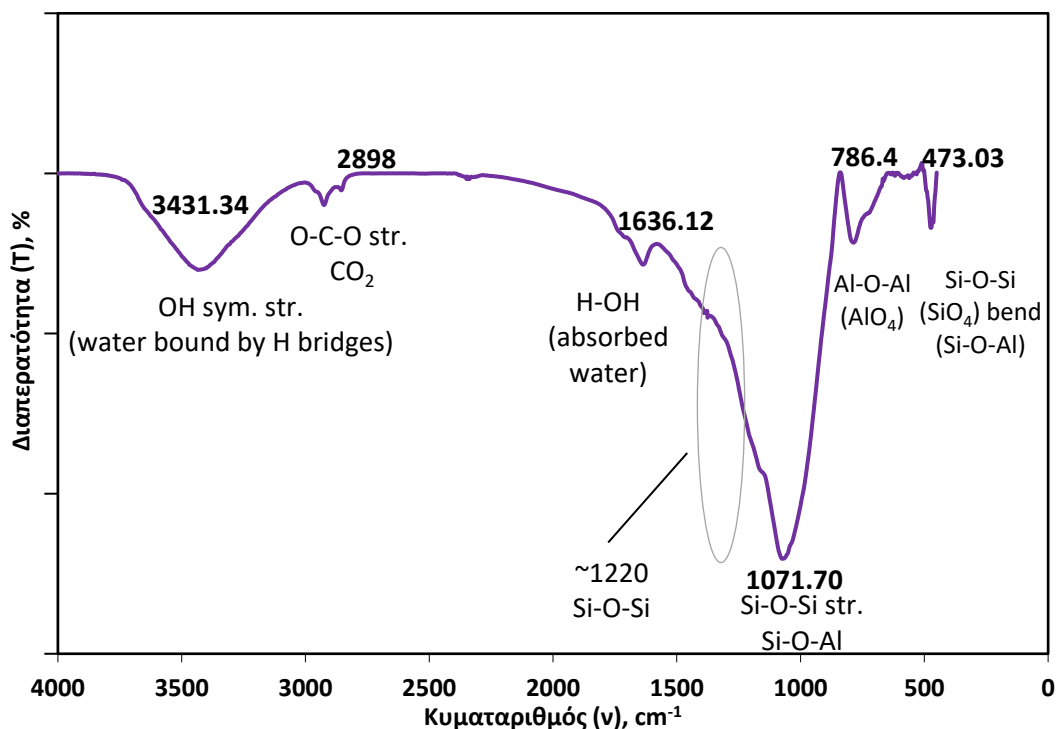
επιφάνεια (ελάχιστες ενεργές θέσεις) για την πραγματοποίηση διφασικών αντιδράσεων. Στον πίνακα που ακολουθεί (Πίνακας 7.2) παρουσιάζονται τα αποτελέσματα των μετρήσεων που πραγματοποιήθηκαν και αφορούν στα συνολικά χαρακτηριστικά της ειδικής επιφάνειας του υλικού, όπως το ολικό πορώδες, η μέση διάμετρος πόρων και η συνολική διάμετρος πόρων.

Πίνακας 7.2: Χαρακτηριστικά ειδικής επιφάνειας περλίτη

ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ	
Ειδική Επιφάνεια (m²/g)	0.6528
Ολικό Πορώδες (cc/g)	0.00113
Μέση διάμετρος πόρων (Α)	69.227
Συνολική διάμετρος πόρων(Α)<	1147.909

7.5 Ανάλυση υπέρυθρης φασματοσκοπίας

Για την ταυτοποίηση των δεσμών που συναντώνται στο δείγμα του περλίτη, πραγματοποιήθηκε ανάλυση υπέρυθρης φασματοσκοπίας με μετασχηματισμό Fourier (FT-IR) σε φασματόμετρο τύπου Perkin Elmer Spectrum 100 FT-IR με την τεχνική ATR (Attenuated Total Reflectance). Οι συνθήκες λήψης φασμάτων ήταν: φασματικό εύρος 650–4000 cm⁻¹, κρύσταλλος ZnSe. Στο φάσμα IR που παρουσιάζεται στο Σχήμα 7.3 παρατηρούνται κάποιες περιοχές κυματαριθμών που παρουσιάζουν ιδιαίτερο ενδιαφέρον, λόγω της απορρόφησης ακτινοβολίας IR που παρατηρείται σε αυτές.



Σχήμα 7.3: Ανάλυση φασματοσκοπίας υπερώθρου (FTIR) του περλίτη

Η πρώτη περιοχή ενδιαφέροντος του φάσματος IR, εντοπίζεται σε μήκος κύματος 3431 cm^{-1} και αποδίδεται σε συμμετρικές δονήσεις τάσης, των δεσμών OH (νερό συνδεδεμένο με γέφυρα υδρογόνου).

Η δεύτερη περιοχή του φάσματος IR που παρουσιάζει ενδιαφέρον εκτείνεται σε κυματαριθμούς μεταξύ $2700\text{--}3000\text{ cm}^{-1}$ και αποδίδεται σε δονήσεις τάσης (stretching) των δεσμών O-C-O πιθανώς λόγω παρουσίας διττανθρακικού νατρίου (που προέρχεται από ενανθράκωση νατρίου (Swanepoel and Strydom, 2002), (Lee and Van Deventer, 2002), (Criado et al., 2005), (Panias et al., 2007), (Kaufhold et al., 2014)).

Η τρίτη σημαντική περιοχή του φάσματος IR εκτείνεται σε κυματαριθμούς μεταξύ $1632\text{--}1636\text{ cm}^{-1}$ και αποδίδεται σε δονήσεις στρέψης των δεσμών H-OH (μοριακό νερό) (Abalos et al., 2003), (Roulia et al., 2006), (Swanepoel et al., 2002), (Fernandez-Jimenez and Palomo, 2005).

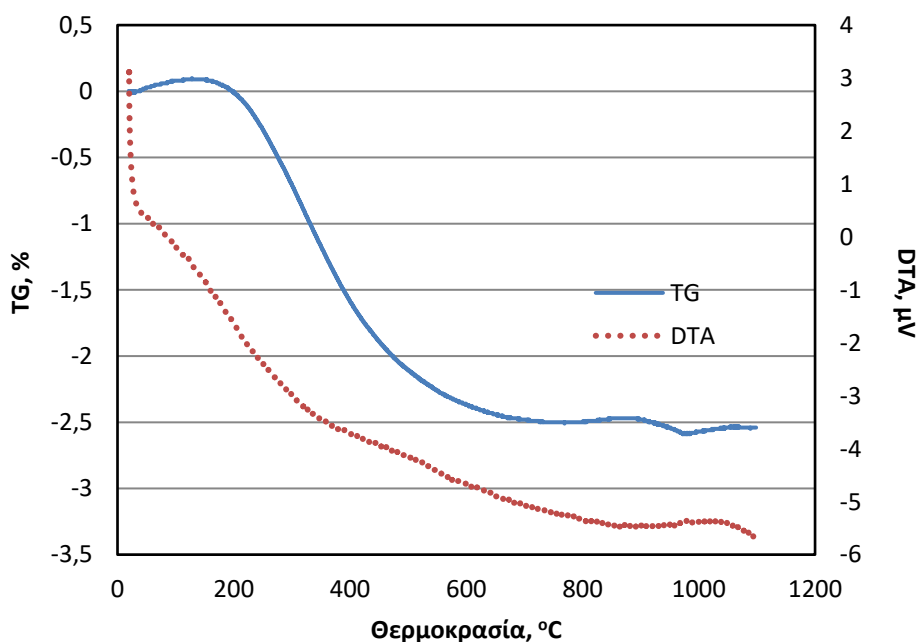
Μια ακόμη περιοχή εξέχουσας σημασίας διακρίνεται μεταξύ των κυματαριθμών $1038\text{--}1072\text{ cm}^{-1}$ και αποδίδεται σε ασύμμετρες δονήσεις τάσης της αλυσίδας Si-O-Si (Sodeyama et al., 1999), (Abalos et al., 2003), (Roulia et al., 2006). Το εύρος της συγκεκριμένης περιοχής απορρόφησης σχετίζεται με την περιεκτικότητα του δείγματος σε άμορφη πυριτική φάση. Το εύρος αυτό επηρεάζεται επίσης από δονήσεις Si-O-Al.

Η περιοχή με μήκος κύματος $786\text{--}793\text{ cm}^{-1}$ αποδίδεται σε δόνηση κάμψης του οξυγόνου προς την αλυσίδα Al-O-Al του τετραέδρου AlO_4 (Roulia et al., 2006), (Bakhare, 2005).

Ο κυματαριθμός 473 cm^{-1} είναι μια περιοχή δονήσεων κάμψης του τετραέδρου SiO_4 (Abalos et al., 2003), (Roulia et al., 2006). Το σημείο αυτό μπορεί επίσης να επηρεαστεί από δονήσεις του δεσμού Si-O-Al.

7.6 Βαρυτομετρική και διαφορική θερμική ανάλυση

Η βαρυτομετρική και η διαφορική θερμική ανάλυση του περλίτη πραγματοποιήθηκε σε θερμοζυγό τύπου Labsys TG Apparatus (SETARAM Instrumentation). Οι συνθήκες διεξαγωγής της μέτρησης ήταν οι εξής: θερμοκρασιακό εύρος $20\text{--}1050^\circ\text{C}$, ρυθμός αύξησης θερμοκρασίας $20^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ και αδρανής ατμόσφαιρα He (Σχήμα 7.4).

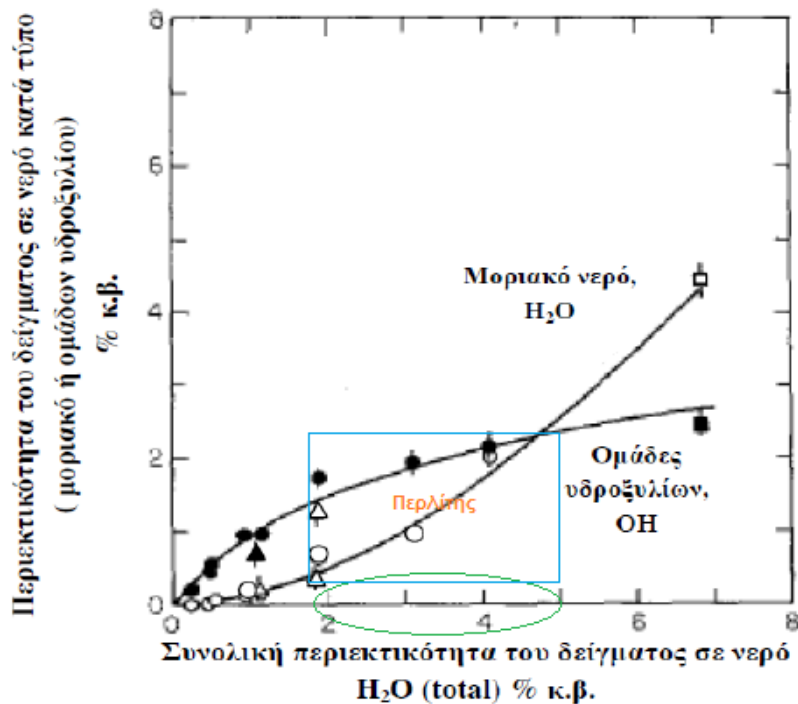


Σχήμα 7.4: Θερμική βαρυτομετρική ανάλυση (TG, μπλε καμπύλη) και Διαφορική θερμική ανάλυση (DTA, κόκκινη καμπύλη) του περλίτη.

Όπως φαίνεται στο Σχήμα 7.4, η απώλεια βάρους που ανέρχεται σε ποσοστό 2.5%, είναι συνεχής και ιδιαίτερα έντονη κυρίως μεταξύ $180\text{--}700^\circ\text{C}$. Η απώλεια βάρους δικαιολογείται από την απομάκρυνση διαφόρων τύπων νερού από τον περλίτη. Σε θερμοκρασίες μεταξύ $700\text{--}900^\circ\text{C}$ η απουσία απώλειας μάζας οφείλεται στην απουσία ανθρακικών.

7.6.1 Ανάλυση δέσμευσης νερού

Σύμφωνα με τη διεθνή βιβλιογραφία, το νερό δεν εμφανίζεται στον περλίτη μόνο στην κλασική του μορφή αλλά και σε ομάδες υδροξυλίων που συνθέτουν διαφόρων τύπων δεσμούς με το πυριτικό πλέγμα (Ihinger et al., 1999), (Dalakiashvili, 2005), (Roulia et al., 2006), (Denton et al., 2009). Στο Σχήμα 7.5 παρουσιάζεται η περιεκτικότητα δειγμάτων ηφαιστειακών και τεχνητών πυριτικών υάλων (Stolper, 1982) σε μοριακό νερό αλλά και σε ομάδες υδροξυλίων συναρτήσει της συνολικής ποσότητας των δειγμάτων σε νερό μέσω υπέρυθρης φασματοσκοπίας. Τα δείγματα που μελετήθηκαν αποτελούνται από φυσικές υάλους βασαλτικού και ρυολιθικού τύπου, από συνθετικές υάλους αλβιτικού τύπου καθώς επίσης και από τεχνητά ενυδατωμένους οψιδιανούς.



Σχήμα 7.5. Η περιεκτικότητα των δειγμάτων σε μοριακό νερό (H-O-H, λευκά σύμβολα) και σε ομάδες υδροξυλίου (X-OH όπου X=Si, Al, μαύρα σύμβολα) συναρτήσει της συνολικής περιεκτικότητας των δειγμάτων σε νερό (Stolper, 1982). Συμβολισμός: κύκλοι = ρυολιθικές υάλους, τρίγωνα = βασαλτικές υάλους, τετράγωνα = αλβιτικές υάλους.

Στο εύρος περιεκτικότητας νερού 2–5% κατά βάρος, όπου κατατάσσεται ο περλίτης, η επικρατούσα μορφή του νερού είναι το υδροξύλιο και σε μικρότερο βαθμό το μοριακό νερό (Nasedkin et al, 1967). Η κατηγοριοποίηση του νερού αυτού μπορεί να

πραγματοποιηθεί με βάση τη θερμοκρασία απομάκρυνσής του (Naert, 1974) (Lehmann and Rossler, 1974), (Rouliat et al, 2006), μέσω θερμοσταθμικής ανάλυσης (Thermogravimetry, TG) και παραγοντικής θερμοσταθμικής ανάλυση (Differential Thermogravimetry, DTG). Συνεπώς, βάσει της απώλειας βάρους του περλίτη συναρτήσει του χρόνου διακρίνονται 5 τύποι νερού (Πίνακας 7.3).

Πίνακας 7.3. Κατηγοριοποίηση του νερού στον περλίτη βάσει της θερμοκρασίας απομάκρυνσης του κατά Lehmann και Rossler (Lehmann and Rossler, 1974).

Τύπος	Θερμοκρασιακό εύρος απομάκρυνσης	Χαρακτηρισμός νερού	Προέλευση
1	80 °C	Νερό επιφανείας	Μετεωρικό
2	180 °C - 210 °C	Νερό πόρων	Μετεωρικό
3	280 °C - 400 °C	Χημικά δεσμευμένο νερό	Μετεωρικό
4	400 °C - 550 °C	Χημικά δεσμευμένο νερό (ισχυρότερος δεσμός από το νερό του τύπου 3)	Μετεωρικό
5	+ 650 °C	Πολύ ισχυρά χημικά δεσμευμένο νερό	Μαγματικό

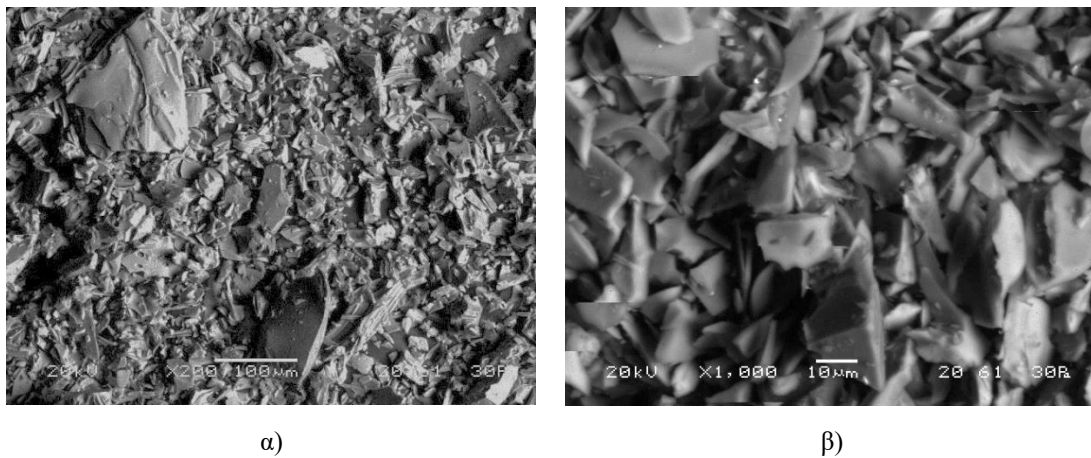
Οι τύποι αυτοί είναι:

1. Νερό επιφανείας: Είναι η επιφανειακή υγρασία και η υγρασία των πόρων η οποία και απομακρύνεται από τον κόκκο σε χαμηλή σχετικά θερμοκρασία .
2. Νερό πόρων: Νερό παγιδευμένο σε πόρους ποικίλων διαστάσεων, οι οποίοι είναι δυνατόν να καταλήγουν στην εξωτερική επιφάνεια του κόκκου μέσω καναλιών και διασυνδέσεων.
3. Χημικά δεσμευμένο νερό: Είναι το νερό των ομάδων υδροξυλίου και το εγκλωβισμένο στο πλέγμα νερό και απομακρύνεται σε υψηλότερη θερμοκρασία, σε σύγκριση με το νερό τύπου 1 και 2.
4. Χημικά δεσμευμένο νερό: Είναι το νερό των ομάδων υδροξυλίου (ισχυροί δεσμοί) και απομακρύνεται σε ακόμα υψηλότερη θερμοκρασία, σε σύγκριση με το νερό τύπου 3.

5. Πολύ ισχυρά χημικά δεσμευμένο νερό: Το νερό αυτό είναι δεσμευμένο στο πλέγμα με πολύ ισχυρούς δεσμούς (π.χ. υδροξύλια συνδεδεμένα με ελεύθερα οξυγόνα). Απαιτείται ιδιαίτερα υψηλή θερμοκρασία για την απομάκρυνση αυτού του τύπου νερού.

7.7 Ηλεκτρονική Μικροσκοπία Σάρωσης

Η μορφολογική εξέταση των δειγμάτων πραγματοποιήθηκε μέσω Ηλεκτρονικού Μικροσκοπίου Σάρωσης τύπου JEOL 6380LV (Εικόνα 7.1).



Εικόνα 7.1: Μικροφωτογραφίες δευτερογενών ηλεκτρονίων (SEM) κόνεως περλίτη κυκλώνων στο ηλεκτρονικό μικροσκόπιο σάρωσης σε μεγέθυνση α) x200 & β) x1000

Τα αποτελέσματα επιβεβαίωσαν την παρουσία άμορφης πυριτικής φάσης και συγκεκριμένα την ύπαρξη πλακοειδών σωματιδίων ακανόνιστου σχήματος και διαφόρων μεγεθών.

7.8 Πρώτες ύλες που χρησιμοποιήθηκαν

Εκτός από τον περλίτη, για τη σύνθεση αρχικά των γεωπολυμερών πολτών και εν συνεχεία των αφροποιημένων γεωπολυμερών υλικών χρησιμοποιήθηκαν τα αντιδραστήρια αναλυτικού βαθμού NaOH (Merck, anhydrous pellets), διάλυμα πυριτικού νατρίου (Merck, $MR_{Na_2O \cdot SiO_2} = 3.4$, $Na_2O = 7.5-8.5 \%$, $SiO_2 = 25.5-28.5 \%$ και $d = 1.346 \text{ g/L}$), υπεροξείδιο του υδρογόνου (Merck H_2O_2 , 30% w/w) και απιονισμένο νερό.

Το καυστικό νάτριο είναι υπεύθυνο για τη δημιουργία του ισχυρά αλκαλικού περιβάλλοντος που είναι απαραίτητο για την προαγωγή της διάλυσης πυριτίου και αργιλίου από την επιφάνεια των κόκκων του περλίτη, καθώς επίσης και της μεταφοράς τους στην υγρή φάση. Το NaOH εξασφαλίζει επίσης τα κατιόντα Na^+ , έτσι ώστε να εξουδετερώνεται η περίσσεια του αρνητικού φορτίου που προκύπτει στο γεωπολυμερές πλέγμα, στην περιοχή που παρουσιάζεται το Al^{3+} .

Το πυριτικό διάλυμα νατρίου (υδρύαλος νατρίου), ενισχύει το γεωπολυμερές σύστημα εξ' αρχής με διαλυτό Si, επιταχύνοντας την ανάπτυξη του αργιλοπυριτικού πλέγματος που αποτελεί το βασικό δομικό θεμέλιο των γεωπολυμερών υλικών.

Το υπεροξείδιο του υδρογόνου H_2O_2 αποτελεί ένα ανόργανο αφροποιητικό μέσο το οποίο είναι υπεύθυνο για τη δημιουργία φυσαλίδων εντός της γεωπολυμερούς μήτρας, λόγω της παραγωγής αερίου οξυγόνου κατά τη διάσπασή του. Το ελεγχόμενο πορώδες αποτελεί κομβικό παράγοντα για τη διαμόρφωση του αφροποιημένου τελικού υλικού, καθώς το μέγεθος και η διασπορά των φυσαλίδων επιδρούν σημαντικά στις δυο βασικότερες ιδιότητες των γεωπολυμερών αφρών, τη φαινόμενη πυκνότητα και τη θερμική αγωγιμότητα.

8. ΜΕΛΕΤΗ ΓΕΩΠΟΛΥΜΕΡΩΝ ΠΟΛΤΩΝ

8.1 Πειραματική διαδικασία

Η σύνθεση των γεωπολυμερών πολτών (Εικόνα 8.1) πραγματοποιείται μέσω ανάμιξης του απορρίμματος περλίτη (κυκλώνες) και του αλκαλικού διαλύματος (NaOH & υδρύαλος νατρίου).



Εικόνα 8.1: Γεωπολυμερής πολτός

Αρχικά, ζυγίζεται συγκεκριμένη ποσότητα καυστικού νατρίου σε μορφή pellets (Merck Chemicals, 99 % purity) το οποίο διαλύεται σε απιονισμένο νερό υπό ανάδευση. Στο διάλυμα αυτό προστίθεται ποσότητα υδρύαλου και μέσω ανάδευσης σχηματίζεται η αλκαλική υδατική φάση που συμμετέχει στη διαδικασία του γεωπολυμερισμού. Στη συνέχεια, ζυγίζεται η απαραίτητη ποσότητα περλίτη και πραγματοποιείται ανάμιξη των στερεών και υγρών πρώτων υλών σε αναμικτήριο χειρός για είκοσι λεπτά. Ακολουθεί η χύτευση του γεωπολυμερούς πολτού σε ανοιχτά καλούπια teflon συγκεκριμένων διαστάσεων (5×5×5 cm) και τέλος πραγματοποιείται ωρίμανση (curing) του υλικού σε συνθήκες θερμοκρασίας 70–90 °C και πίεσης 1 atm. Μετά από αυτά τα στάδια προκύπτει το στερεοποιημένο γεωπολυμερές (Σχήμα 8.1). Στα τελικά υλικά παρατηρείται μέγιστη συρρίκνωση της τάξεως 1%.



Σχήμα 8.1: Διάγραμμα ροής σύνθεσης γεωπολυμερών πολτών

Η μελέτη των γεωπολυμερών πολτών περιλαμβάνει:

- Διερεύνηση των συνθηκών που επιδρούν στο χρόνο στερεοποίησής τους
- Προσδιορισμό του ιξώδους τους
- Αξιολόγηση των στερεοποιημένων γεωπολυμερών

Ο χρόνος στερεοποίησης των γεωπολυμερών πολτών και το ιξώδες τους αποτελούν σημαντικούς παράγοντες για την περαιτέρω αφοροποίησή τους μέσω προσθήκης διογκωτικών μέσων, με απώτερο σκοπό την ανάπτυξη αφοροποιημένων γεωπολυμερών υλικών. Τα στερεοποιημένα γεωπολυμερή υλικά αξιολογούνται ως προς τις εξής ιδιότητες:

- Μηχανικές ιδιότητες μέσω μέτρησης της αντοχής τους σε θλίψη, στο μηχάνημα Advantest 9 με βάση το EN772-1
- Σταθερότητα σε υδατικό περιβάλλον με τεστ υδρολυτικής σταθερότητας (hydrolytic stability test) και προσδιορισμό των ποσοστών πυριτίου και αλουμινίου στο προκύπτον διάλυμα μέσω φασματοσκοπίας ατομικής απορρόφησης, AAS.

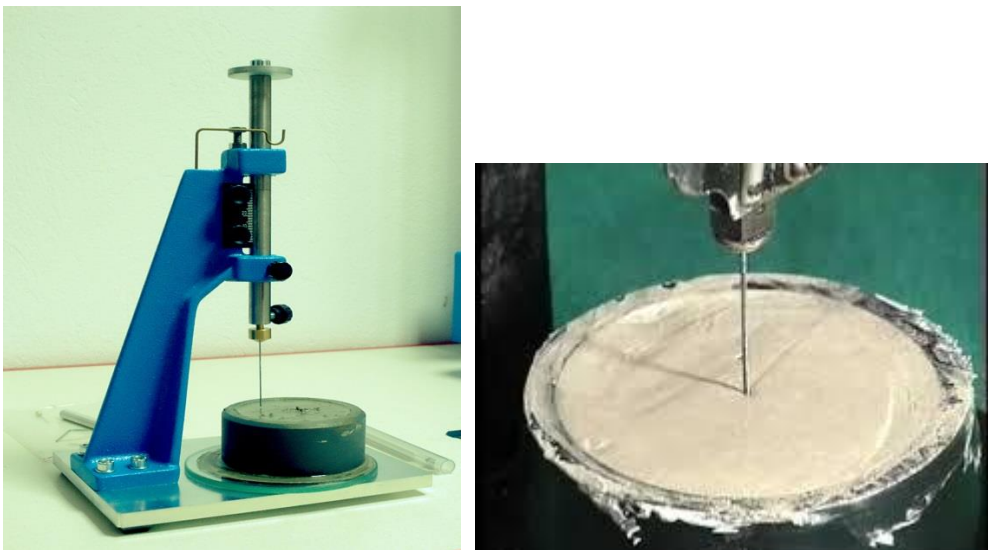
8.2 Επίδραση σύστασης υγρής αλκαλικής φάσης και θερμοκρασίας στο χρόνο στερεοποίησης των γεωπολυμερών πολτών

Ο χρόνος στερεοποίησης των γεωπολυμερών πολτών σε δυο διαφορετικές θερμοκρασίες (70 °C και 90 °C) προσδιορίζεται μέσω ειδικής συσκευής ‘Vicat Apparatus’ με βάση το πρότυπο EN 196-3:2005. Η σύνθεση των παστών που προορίζονται για μελέτη του χρόνου στερεοποίησής τους (Σχήμα 8.2) είναι ίδια με τη διαδικασία που περιγράφηκε παραπάνω (Σχήμα 8.1), με τη διαφορά ότι οι πάστες μετά τη χυτευσή τους στα καλούπια ωριμάζουν σε συγκεκριμένη θερμοκρασία ωρίμανσης και εξετάζονται ανά τακτά χρονικά διαστήματα για το βαθμό στερεοποίησής τους τόσο στους 70 όσο και στους 90 °C.



Σχήμα 8.2: Σχηματική απεικόνιση μελέτης χρόνου στερεοποίησης του γεωπολυμερούς πολτού

Σε αυτή την περίπτωση, 100 mL πάστας χυτεύονται σε πλαστικό καλούπι, το οποίο τοποθετείται στην επίπεδη μεταλλική βάση της συσκευής Vicat (Εικόνα 8.2). Στη συνέχεια ο άξονας ρυθμίζεται σε τέτοιο ύψος έτσι ώστε η ακίδα της βελόνας να εφάπτεται με την επιφάνεια της πάστας.



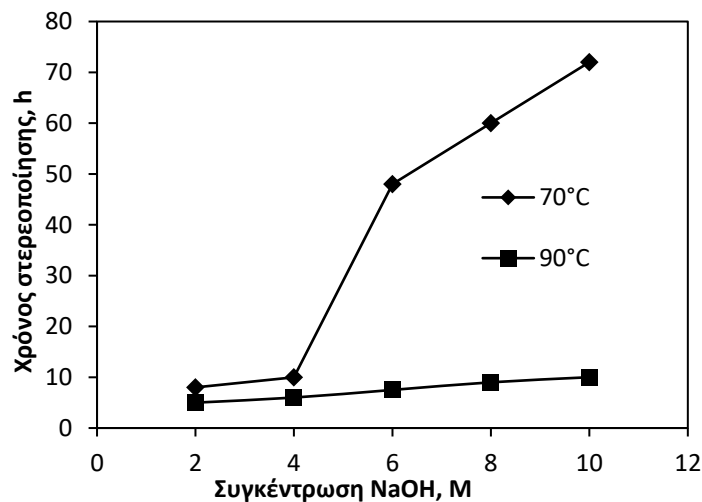
Εικόνα 8.2: Μέτρηση προσδιορισμού του χρόνου στερεοποίησης της πάστας (Vicat)

Τέλος, ο άξονας αφήνεται ελεύθερος μέσω ειδικά προσαρμοσμένης βίδας στο εσωτερικό του και η βελόνα βυθίζεται στο εσωτερικό της πάστας. Κατά μήκος του άξονα υπάρχει αριθμηση σε χιλιοστά (mm) διότι κατά την έναρξη πήξης του πολτού η βελόνα βυθίζεται μερικώς στο εσωτερικό τμήμα του υλικού. Με αυτό τον τρόπο προσδιορίζεται η ακριβής τιμή βύθισης, δίνοντας μια ένδειξη για τον τελικό χρόνο στερεοποίησης. Η τεχνική που περιγράφηκε σχετικά με τον προσδιορισμό του χρόνου στερεοποίησης των γεωπολυμερών πολτών πραγματοποιήθηκε για να μελετηθεί:

1. Η επίδραση της συγκέντρωσης καυστικού νατρίου και της θερμοκρασίας ωρίμανσης, στο χρόνο στερεοποίησης των γεωπολυμερών πολτών
2. Η επίδραση της αρχικής συγκέντρωσης SiO₂ και της θερμοκρασίας, στο χρόνο στερεοποίησης των γεωπολυμερών πολτών

8.2.1 Μελέτη επίδρασης της συγκέντρωσης καυστικού νατρίου και της θερμοκρασίας, στο χρόνο στερεοποίησης της γεωπολυμερούς πάστας

Η πρώτη πειραματική σειρά περιλαμβάνει τη μελέτη επίδρασης της αρχικής συγκέντρωσης καυστικού νατρίου και της θερμοκρασίας στο χρόνο στερεοποίησης της γεωπολυμερούς πάστας. Στη συγκεκριμένη περίπτωση, η υγρή αλκαλική φάση αποτελείται μόνο από NaOH γιατί ο περλίτης είναι υλικό πλούσιο σε άμορφο SiO₂ και επομένως δεν απαιτείται επιπλέον προσθήκη διαλυτού πυριτίου στην υγρή φάση με τη μορφή υδράλου. Οι εξεταζόμενες συγκεντρώσεις διαλύματος NaOH κυμάνθηκαν μεταξύ 2-10 M, οι θερμοκρασίες ωρίμανσης που επιλέχθηκαν ήταν οι 70 και 90 °C, ενώ ο λόγος στερεών προς υγρά διατηρήθηκε σταθερός στα 2 g/mL. Τα αποτελέσματα παρουσιάζονται στο διάγραμμα που ακολουθεί (Σχήμα 8.3).



Σχήμα 8.3: Διάγραμμα χρόνου στερεοποίησης των γεωπολυμερών πολτών με S/L: 2 g/mL συναρτήσει αυξανόμενης συγκέντρωσης NaOH σε δυο διαφορετικές θερμοκρασίες ωρίμανσης (70 και 90 °C)

Στο Σχήμα 8.3 φαίνεται ότι οι γεωπολυμερείς πάστες στερεοποιούνται γρηγορότερα στις χαμηλές συγκεντρώσεις διαλύματος NaOH. Η αύξηση της θερμοκρασίας επιδρά επίσης θετικά στο χρόνο στερεοποίησης των παστών καθώς οι 90 °C προκαλούν ταχύτερη στερεοποίηση έναντι των 70 °C. Πιο συγκεκριμένα, παρατηρείται ότι τα 2 και 4 M είναι οι βέλτιστες συγκεντρώσεις διαλύματος NaOH και στις δύο θερμοκρασίες. Η πάστα με συγκέντρωση 2 M διαλύματος NaOH στερεοποιείται μετά από 8 ώρες παραμονής στους 70 °C και η πάστα με 4 M NaOH μετά από 10 ώρες παραμονής στην ίδια θερμοκρασία. Στους 90 °C, οι χρόνοι στερεοποίησης των πολτών μειώνονται στις 5 και 6 ώρες αντίστοιχα.

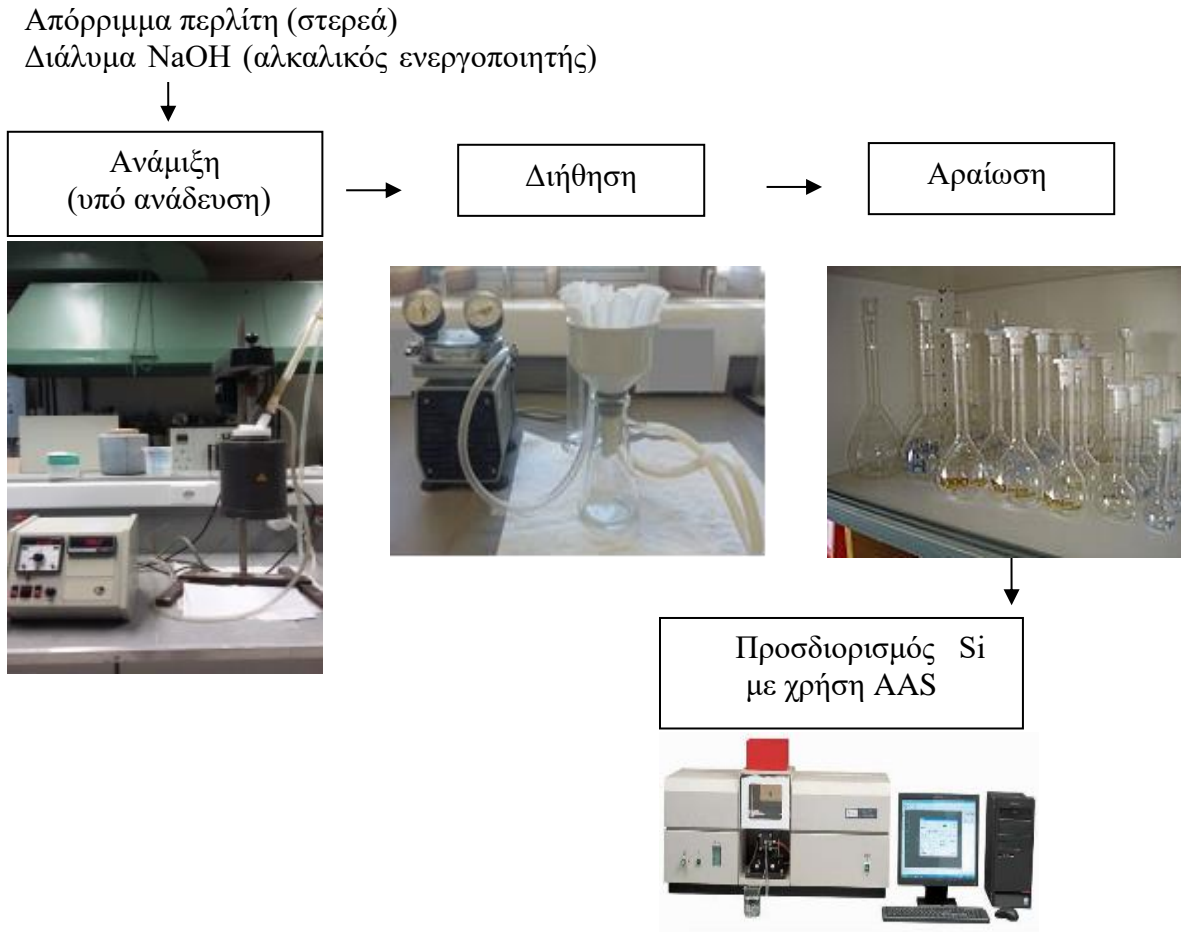
Τα αποτελέσματα αυτά έρχονται σε αντίθεση με τις υπάρχουσες αντιλήψεις του γεωπολυμερισμού της διεθνούς βιβλιογραφίας σύμφωνα με τις οποίες, οι υψηλές συγκεντρώσεις διαλύματος καυστικού νατρίου είναι οι πλέον ευνοϊκές (Panias et al., 2007), (Rattanasak and Chindaprasirt, 2009), (Panagiotopoulou et al., 2007). Ο γεωπολυμερισμός στην περίπτωση του περλίτη αναχαιτίζεται από την αύξηση της συγκέντρωσης του διαλύματος NaOH κυρίως στους 70 °C, εξαιτίας της περίσσειας ελεύθερου NaOH που παρεμποδίζει τα φαινόμενα πολυσυμπύκνωσης (Panias et al., 2007), επιμηκύνοντας το χρόνο στερεοποίησης (setting time) της γεωπολυμερούς πάστας. Καθοριστικό ρόλο στην επιτάχυνση των φαινομένων πολυσυμπύκνωσης παίζει η αναλογία μαζών SiO₂ /Na₂O στην υγρή φάση, η οποία όταν προσεγγίζει υψηλά επίπεδα, ευνοεί το σχηματισμό μεγάλων δακτυλίων, πολύπλοκων δομών και εν τέλει πολυμερών υλικών (Panias and Giannopoulou, 2007), (Rattanasak and Chindaprasirt, 2009).

8.2.1.1 Μελέτη Διαλυτοποίησης Δείγματος Περλίτη σε Αλκαλικό Διάλυμα NaOH

Στα πλαίσια της τεκμηρίωσης του ευνοϊκότερου γεωπολυμερισμού του περλίτη στις χαμηλές συγκεντρώσεις διαλύματος καυστικού νατρίου, πραγματοποιήθηκε μελέτη διαλυτοποίησης του απορρίμματος περλίτη σε διάλυμα καυστικού νατρίου με απώτερο σκοπό τον προσδιορισμό της αναλογίας μαζών $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}$ στην υγρή φάση συναρτήσει:

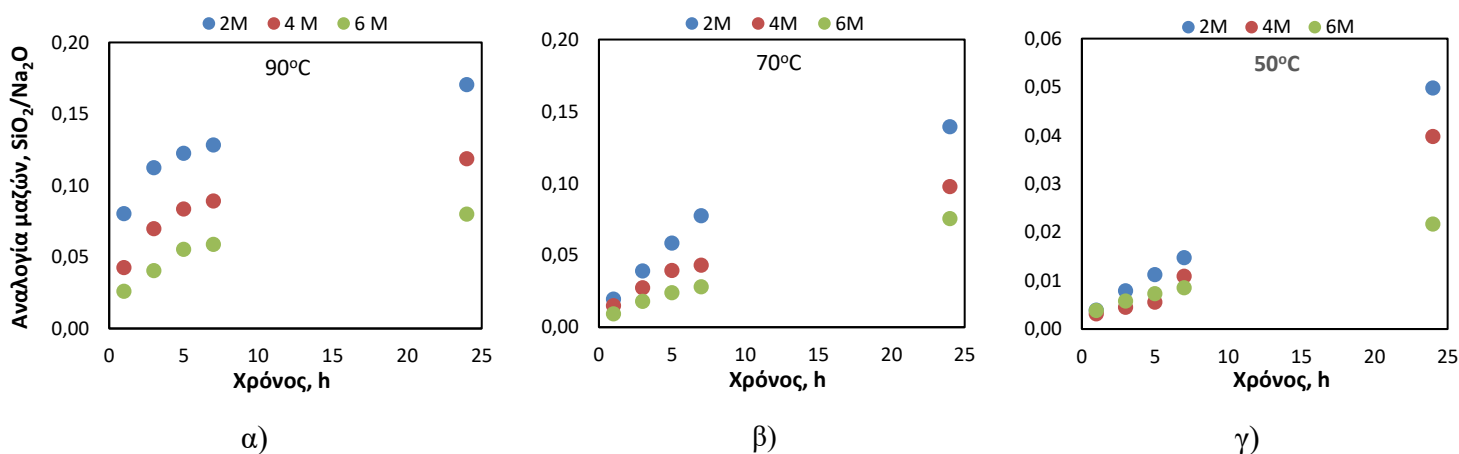
1. Διαφορετικών **συγκεντρώσεων** διαλύματος καυστικού νατρίου 2, 4 και 6 M σε θερμοκρασίες 50, 70 και 90 °C
2. Διαφορετικών **λόγων στερεών προς υγρά** (Solids/Liquids, S/L) 0.02, 0.2, 0.6 και 1 g/mL για συγκεντρώσεις διαλύματος καυστικού νατρίου 2, 4 και 6 M στους 70 °C

Η πειραματική διαδικασία έχει ως εξής: Προζυγισμένη ποσότητα ξηρής σκόνης περλίτη εισάγεται σε αντιδραστήρα από INCONEL που περιέχει 400 mL διαλύματος NaOH συγκεκριμένης συγκέντρωσης (2, 4 και 6 M) και θερμοστατείται στη θερμοκρασία μελέτης (50, 70 και 90 °C) μέσω θερμοστοιχείου IKATRON ETS-D4 fuzzy. Ο πολφός αναδεύεται με μηχανικό αναδευτήρα στις 280 στροφές ανά λεπτό (rpm) ενώ η διάρκεια του κάθε πειράματος έχει καθοριστεί στις 24 ώρες, θεωρώντας ότι μέσα σε αυτό το χρονικό διάστημα το σύστημα έχει φθάσει πολύ κοντά στην κατάσταση ισορροπίας. Ο πολφός μετά το τέλος του πειράματος διηθείται υπό κενό και το προκύπτον διάλυμα αναλύεται με τη μέθοδο της ατομικής απορρόφησης, ώστε να υπολογιστεί η διαλυτότητα Si. Τα στάδια της μελέτης αυτής παρουσιάζονται παρακάτω (Σχήμα 8.4).



Σχήμα 8.4: Σχηματική απεικόνιση της διαδικασίας διαλυτοποίησης περλίτη σε αλκαλικό διάλυμα

Τα αποτελέσματα που προέκυψαν από τη μελέτη διαλυτοποίησης πυριτίου από περλίτη χρησιμοποιήθηκαν για τον υπολογισμό των λόγων $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}$ στην υγρή φάση που παρουσιάζονται στο Σχήμα 8.5 (α-γ) συναρτήσεϊ του χρόνου ανάδευσης του πολφού για συγκεντρώσεις διαλύματος NaOH 2, 4 και 6 M σε τρεις διαφορετικές θερμοκρασίες (50, 70 και 90 °C).



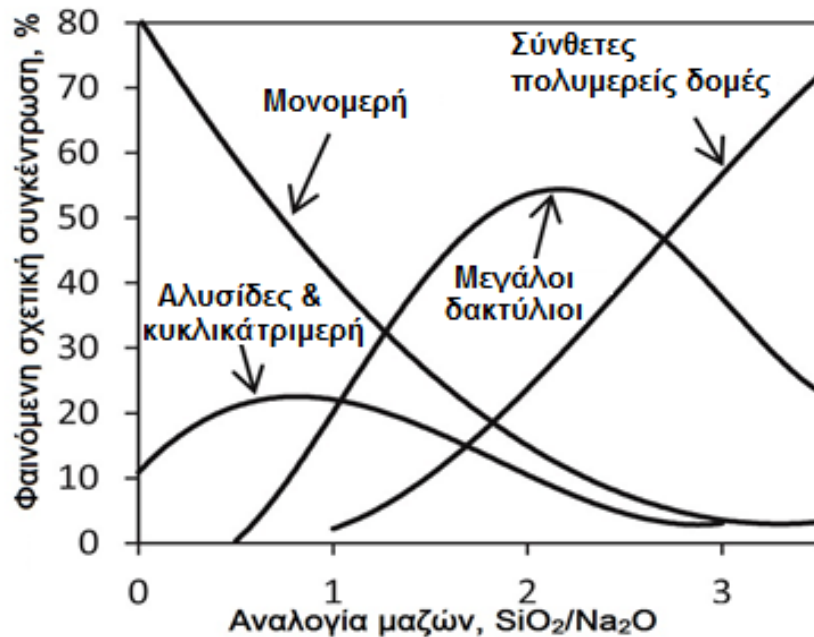
Σχήμα 8.5: Αναλογία μαζών SiO₂/Na₂O (w/w) γεωπολυμερών πολτών συναρτήσει του χρόνου ανάδευσης για τρεις διαφορετικές συγκεντρώσεις διαλύματος NaOH σε θερμοκρασίες α) 90 °C, β) 70 °C και γ) 50 °C (NaOH: 2, 4 και 6 M, S/L:0.02 g/mL)

Σύμφωνα με τα παραπάνω διαγράμματα παρατηρείται ότι οι λόγιοι SiO₂/Na₂O που αντιστοιχούν σε συγκέντρωση 2 M καυστικού νατρίου, είναι υψηλότεροι σε κάθε εξεταζόμενη θερμοκρασία. Ακολουθούν οι πολτοί με συγκέντρωση διαλύματος NaOH 4 και εν συνεχεία 6 M στην υγρή φάση. Συνεπώς τόσο στους 90, όσο και στους 70 και 50 °C, η υψηλότερη τιμή αναλογίας μαζών SiO₂/Na₂O παρατηρείται στα 2 M NaOH και ισούται με 0.17, 0.14 και 0.05 % αντίστοιχα, έπειτα από 24 ώρες συνεχούς ανάδευσης του πολφού.

Το πρώτο βασικό συμπέρασμα είναι ότι σε κάθε θερμοκρασία, ο λόγος SiO₂/Na₂O αυξάνεται αντιστρόφως ανάλογα προς την αλκαλικότητα του διαλύματος ενεργοποίησης του περλίτη. Δεύτερον, είναι εμφανές ότι για τον ίδιο χρόνο ενεργοποίησης και την ίδια αλκαλικότητα διαλύματος, ο λόγος αυτός αυξάνεται με την αύξηση της θερμοκρασίας, γεγονός που επιβεβαιώνεται από αντίστοιχες μελέτες της διεθνούς βιβλιογραφίας (Fertani-Gmati et al., 2014), (Srivastava et al., 2013), (Niibori et al, 2000), (Adam et.al.,2013), (Brady and Walther, 1989). Συνεπώς μεγαλύτερες θερμοκρασίες επώασης των πολτών και χαμηλότερες συγκεντρώσεις NaOH στα διαλύματα ενεργοποίησης οδηγούν σε μεγαλύτερους λόγους SiO₂/Na₂O στους πολτούς. Κάτι τέτοιο συνεπάγεται ταχύτερη πολυσυμπύκνωση, οδηγώντας σε μικρότερο χρόνο στερεοποίησης των πολτών (Σχήμα 8.3).

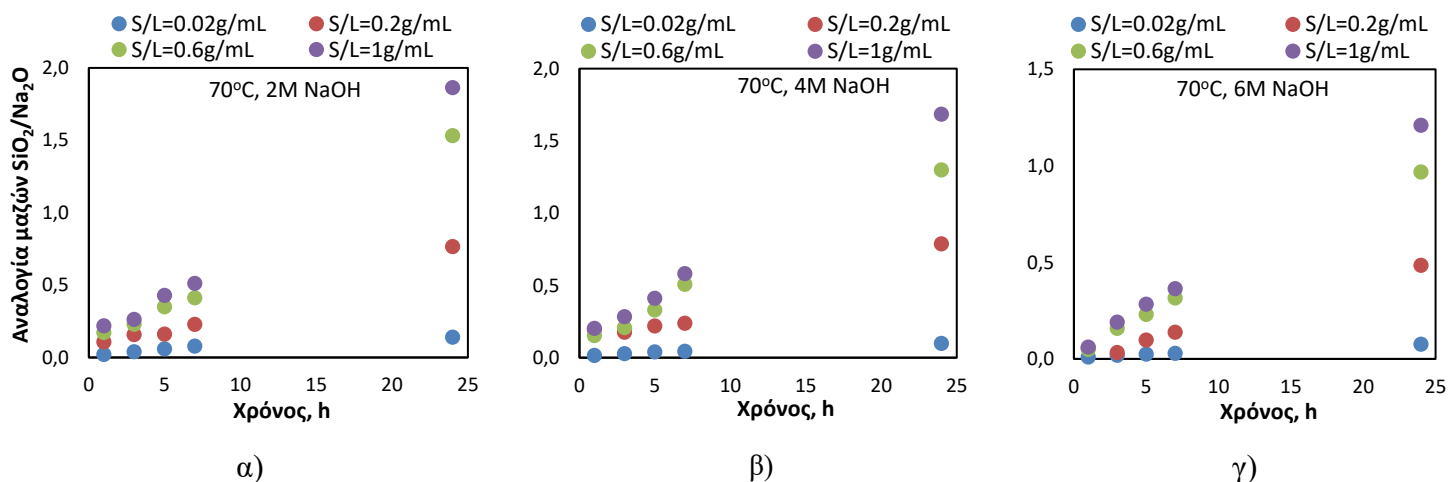
Παρατηρώντας το Σχήμα 8.5 φαίνεται ότι ακόμα και ο υψηλότερος λόγος SiO₂/Na₂O, ίσος με 0.17, που αντιστοιχεί στη χαμηλότερη συγκέντρωση διαλύματος NaOH (2M), βρίσκεται στην περιοχή του ημιποσοτικού διαγράμματος κατανομής χημικών ειδών διαλυμένου πυριτίου (Σχήμα 8.6) που ευνοείται ο σχηματισμός μονομερών και

ολιγομερών πυριτικών χημικών ειδών (PQ Corporation Industrial Chemical Division), (Falcone, 1982), (Duxson et al., 2005).



Σχήμα 8.6: Ημιοσοτικό διάγραμμα κατανομής χημικών ειδών διαλυμένου πυριτίου σε 1m υδατικού πυριτικού διαλύματος (PQ Corporation Industrial Chemical Division).

Αυτό ενδεχομένως οφείλεται στον πολύ μικρό λόγο στερεών προς υγρά ($S/L=0.02$ g/mL) του πολτού της συγκεκριμένης μελέτης. Κρίθηκε συνεπώς αναγκαίο να πραγματοποιηθεί μια επιπλέον σειρά πειραμάτων με μεγαλύτερους λόγους στερεών προς υγρά έτσι ώστε να προσεγγιστεί όσο το δυνατόν περισσότερο ο πραγματικός λόγος του γεωπολυμερούς πολτού ($S/L=2$ g/mL). Πραγματοποιήθηκαν λοιπόν επιπλέον πειράματα διαλυτοποίησης σε τρεις συγκεντρώσεις διαλύματος καυστικού νατρίου (2, 4 και 6 M) για τρία διαφορετικά S/L (0.2, 0.6 και 1 g/mL). Πειράματα σε υψηλότερους λόγους S/L ήταν αδύνατον να πραγματοποιηθούν λόγω μειωμένης εργασιμότητας των πολτών. Η θερμοκρασία του διαλύματος NaOH διατηρήθηκε σταθερή στους 70 °C, θεωρούμενη ως η πλέον κατάλληλη για την ήπια ωρίμανση των γεωπολυμερών πολτών, καθώς εντάσσεται εντός του εύρους θερμοκρασιών που χρησιμοποιούνται στη διεθνή βιβλιογραφία. Στα πειράματα που διεξήχθησαν για τρεις διαφορετικούς λόγους στερεών προς υγρά $S/L=0.2, 0.6$ και 1 g/mL, προστέθηκαν αντίστοιχα 80, 240 και 400 g περλίτη. Τα αποτελέσματα παρατίθενται στα διαγράμματα που ακολουθούν (Σχήμα 8.7).



Σχήμα 8.7: Αναλογία μαζών SiO₂/Na₂O (w/w) γεωπολυμερών πολτών συναρτήσει του χρόνου ανάδευσής τους για συγκεντρώσεις διαλύματος καυστικού νατρίου α) 2M, β) 4M και γ) 6M (Θερμοκρασία: 70 °C, Λόγος Στερεών/Υγρά S/L: 0.02-1 g/mL).

Από τα διαγράμματα 8.7 α-γ προκύπτει πως η αύξηση της πυκνότητας πολφού για σταθερή συγκέντρωση διαλύματος NaOH οδηγεί σε αύξηση του λόγου SiO₂/Na₂O στην υγρή φάση του πολφού. Η υψηλότερη τιμή του λόγου SiO₂/Na₂O (1.862 w/w) παρατηρείται σύμφωνα με το διάγραμμα 8.8.α στη χαμηλότερη συγκέντρωση καυστικού νατρίου της υδατικής φάσης (2 M NaOH), για τον πυκνότερο πολφό (S/L=1 g/mL) έπειτα από 24 ώρες ανάδευσης στους 70 °C. Ακολουθούν οι πολτοί με συγκέντρωση 4M NaOH στην υδατική φάση εμφανίζοντας λόγο SiO₂/Na₂O ίσο με 1.683 w/w και τέλος οι πολτοί υψηλότερης αλκαλικότητας (6 M NaOH) με αναλογία μαζών SiO₂/Na₂O 1.21 w/w. Προκύπτει συνεπώς πως η αύξηση του λόγου στερεών προς υγρά (S/L) στους γεωπολυμερείς πολτούς οδηγεί σε υψηλότερες τιμές SiO₂/Na₂O, προφανώς λόγω μεγαλύτερης διάλυσης πυριτίου, ευνοώντας τα φαινόμενα πολυσυμπύκνωσης.

Για να εκτιμηθεί η αναλογία μαζών SiO₂/Na₂O στα πραγματικά πειράματα γεωπολυμερισμού, δηλαδή σε συνθήκες όπου ο λόγος S/L γίνεται ίσος με 2 g/mL, επιχειρήθηκε μια απλή μαθηματική προσομοίωση των πειραματικών δεδομένων που φαίνονται στο σχήμα 8.7. Για να γίνει αυτό προσδιορίστηκε η μαθηματική τάση της εξέλιξης της αναλογίας μαζών SiO₂/Na₂O στο διάλυμα, συναρτήσει του λόγου S/L για κάθε τιμή του χρόνου παραμονής που έχει μελετηθεί και συνεπώς υπάρχουν πειραματικά δεδομένα. Οι μαθηματικές εξισώσεις που χρησιμοποιήθηκαν σε όλες τις περιπτώσεις για την προσαρμογή των πειραματικών δεδομένων είναι της μορφής:

$$y = a \cdot x^b$$

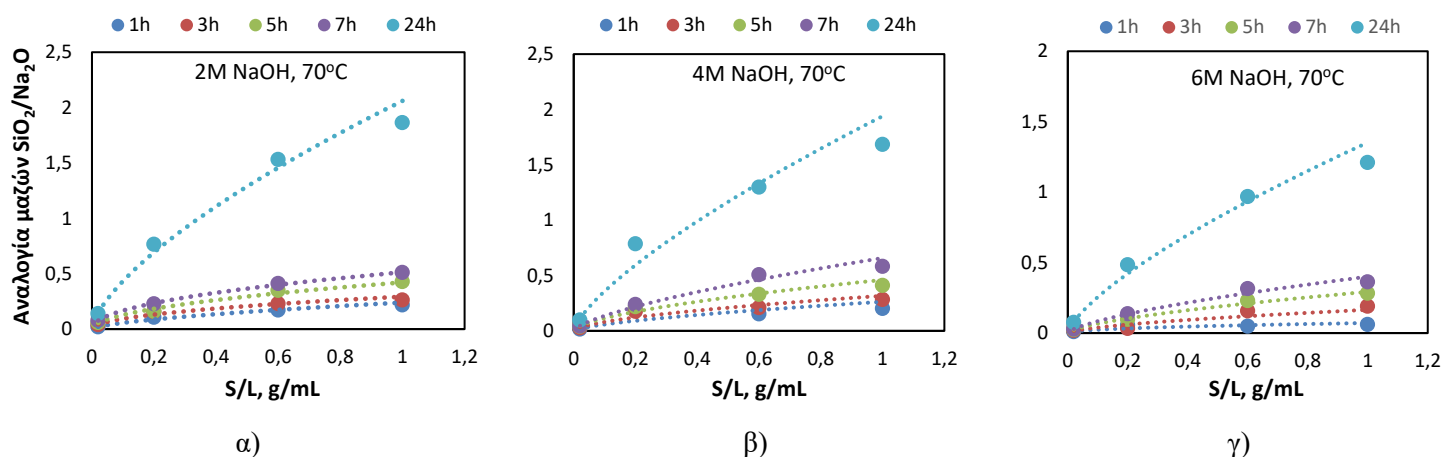
Όπου,

y είναι η αναλογία μαζών SiO₂/Na₂O

x είναι η αναλογία στερεών/ρευστών (S/L)

και a, b σταθερές για κάθε μια.

Οι μαθηματικές εξισώσεις προσαρμογής και το R² για κάθε μια από αυτές, δίνονται στο πίνακα 8.1 ενώ γραφικά παρουσιάζονται στα διαγράμματα του σχήματος 8.8.



Σχήμα 8.8 Γραφική απεικόνιση των μαθηματικών εξισώσεων προσαρμογής των πειραματικών δεδομένων του σχήματος 8.8.

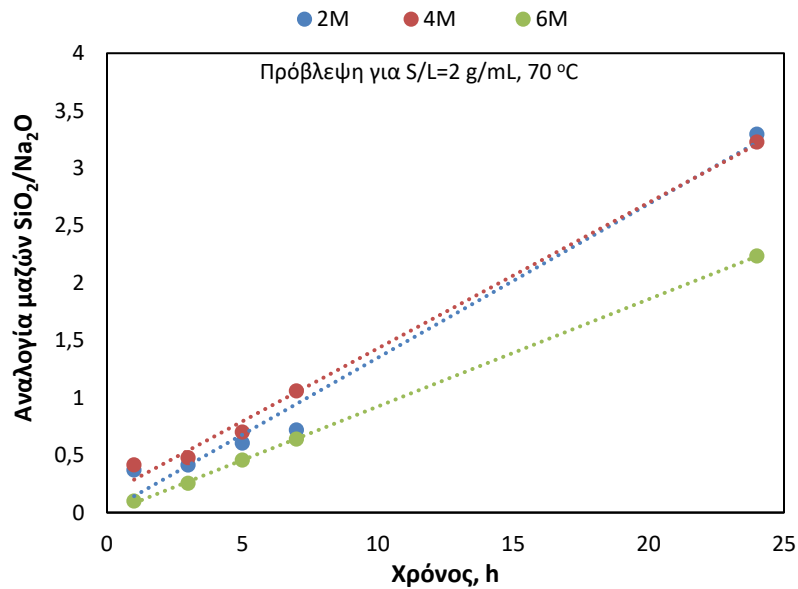
Πίνακας 8.1: Μαθηματικές εξισώσεις προσαρμογής των δεδομένων που παρουσιάζονται στο σχήμα 8.8

Χρόνος, h	2M NaOH		4M NaOH		6 M NaOH	
	Εξίσωση	R ²	Εξίσωση	R ²	Εξίσωση	R ²
1	$y=0.2398x^{0.6282}$	0.9895	$y=0.2627x^{0.6592}$	0.8797	$y=0.0716x^{0.4798}$	0.8892
3	$y=0.2927x^{0.4964}$	0.9786	$y=0.3162x^{0.5944}$	0.9625	$y=0.1651x^{0.6244}$	0.9021
5	$y=0.422x^{0.519}$	0.9926	$y=0.4598x^{0.6072}$	0.9844	$y=0.2925x^{0.6434}$	0.9974
7	$y=0.5128x^{0.487}$	0.9994	$y=0.6581x^{0.6858}$	0.9948	$y=0.4007x^{0.6753}$	0.9964
24	$y=2.0605x^{0.6772}$	0.9959	$y=1.939x^{0.7345}$	0.9843	$y=1.3525x^{0.7237}$	0.9947

Υποθέτοντας ότι οι μαθηματικές εξισώσεις προσαρμογής θα ισχύουν και για την περίπτωση του λόγου S/L=2 g/mL (δεν υπάρχουν δεδομένα που να συνηγορούν υπέρ της αλήθειας αυτής της υπόθεσης ή μη), κάνοντας παρέκταση των πειραματικών δεδομένων, προκύπτουν οι τιμές του λόγου SiO₂/Na₂O στην υδατική φάση συναρτήσει του χρόνου παραμονής και της συγκέντρωσης NaOH για S/L=2 (Πίνακας 8.2 & Διάγραμμα 8.9).

Πίνακας 8.2: Εκτίμηση του λόγου μαζών $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}$ στην αλκαλική φάση, για $S/L=2 \text{ g/mL}$, συναρτήσει της συγκέντρωσης NaOH και του χρόνου παραμονής στους 70°C .

	2M NaOH	4M NaOH	6M NaOH
Χρόνος, h	$\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}$, w/w	$\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}$, w/w	$\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}$, w/w
1	0.3706	0.4149	0.0999
3	0.4129	0.4775	0.2545
5	0.6047	0.7004	0.4569
7	0.7188	1.0586	0.6399
24	3.2948	3.2262	2.2335

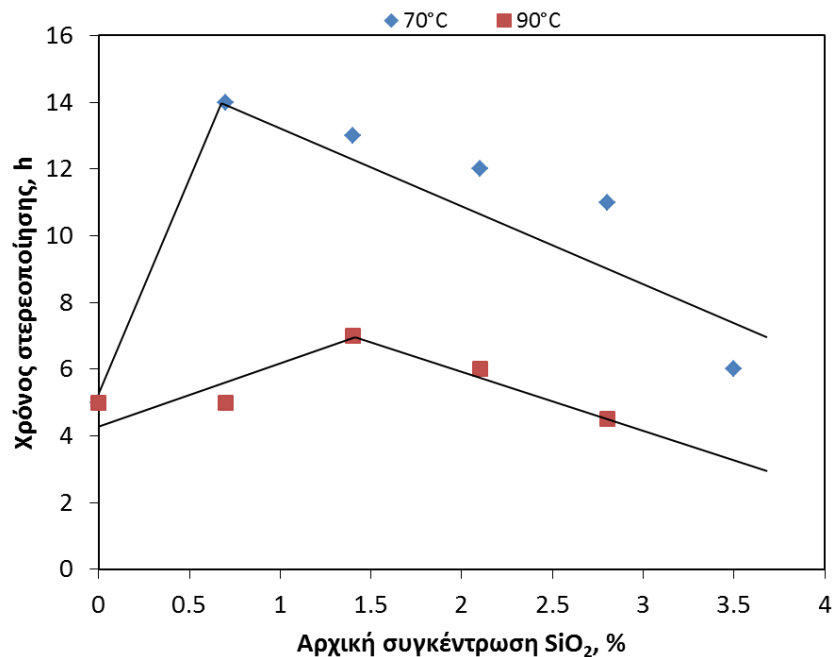


Σχήμα 8.9: Εκτίμηση του λόγου μαζών $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}$ στην αλκαλική φάση ενεργοποίησης για γεωπολυμερείς πολτούς με $S/L=2$ στους 70°C συναρτήσει του χρόνου παραμονής και της συγκέντρωσης NaOH (2–6 M).

Όπως φαίνεται στο Σχήμα 8.9 ο λόγος μαζών $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}$ στους 70°C για $S/L=2\text{g/mL}$ είναι σχεδόν όμοιος στην περίπτωση των διαλυμάτων ενεργοποίησης με συγκέντρωση 2 και 4 M, ενώ υστερεί εμφανέστατα στην περίπτωση διαλύματος ενεργοποίησης 6 M NaOH . Αυτό έρχεται να τεκμηριώσει την παραπλήσια συμπεριφορά των διαλυμάτων ενεργοποίησης με συγκέντρωση 2 και 4M NaOH στους 70°C σε ότι αφορά στο χρόνο στερεοποίησης των παστών (Σχήμα 8.3) και να εξηγήσει την καθυστέρηση στερεοποίησης του πολφού σε διάλυμα συγκέντρωσης 6M NaOH .

8.2.2 Μελέτη αρχικής συγκέντρωσης SiO_2 στο χρόνο στερεοποίησης της γεωπολυμερούς πάστας

Σκοπός της ακόλουθης πειραματικής σειράς είναι η μελέτη επίδρασης της προσθήκης διαλύματος πυριτικού νατρίου (υδρύαλος νατρίου) στο χρόνο στερεοποίησης της γεωπολυμερούς πάστας. Ο πειραματικός σχεδιασμός βασίστηκε σε υποκατάσταση μέρους του διαλύματος καυστικού νατρίου, από διάλυμα πυριτικού νατρίου (0.0-2.8 % SiO_2) και συγκεκριμένα από υδρύαλο νατρίου με τα εξής χαρακτηριστικά: 7.5–8.5 % Na_2O , 25.5–28.5 % SiO_2 , και 1296–1396 kg/m^3 στους 20 °C. Η συγκέντρωση NaOH διατηρήθηκε στα 2M καθώς αποδείχθηκε πειραματικά (κεφάλαιο 8.2.1) ως η βέλτιστη τιμή. Ο λόγος στερεών προς υγρά διατηρήθηκε σταθερός 2 g/mL και οι θερμοκρασίες που επιλέχθηκαν ήταν οι 70 και 90 °C. Τα αποτελέσματα παρουσιάζονται στο παρακάτω διάγραμμα.



Σχήμα 8.10: Διάγραμμα χρόνου στερεοποίησης της γεωπολυμερούς πάστας με συγκέντρωση 2M NaOH , S/L: 2 g/mL σε θερμοκρασίες ωρίμανσης 70 και 90 °C, συναρτήσεως της αύξουσας συγκέντρωσης SiO_2 στο διάλυμα

Όπως φαίνεται στο Σχήμα 8.10, η προσθήκη χαμηλών συγκεντρώσεων SiO_2 έχει αρνητική επίδραση στο χρόνο στερεοποίησης της γεωπολυμερούς πάστας τόσο στους 70 όσο και στους 90 °C. Αντιθέτως, οι υψηλές συγκεντρώσεις SiO_2 ευνοούν τη στερεοποίηση της πάστας και στις δύο θερμοκρασίες. Έτσι λοιπόν, στους 70 °C, ο

γεωπολυμερής πολτός στερεοποιείται σε 6 ώρες κατά την προσθήκη 3.5 % SiO₂, έναντι των 8 ωρών που απαιτήθηκαν για τη στερεοποίησή του κατά τη μηδενική προσθήκη υδρύαλου. Αντίστοιχα, στους 90 °C, για προσθήκη 2.8 % SiO₂, ο γεωπολυμερής πολτός στερεοποιείται σε 4.5 ώρες έναντι των 5 ωρών που απαιτήθηκαν στην περίπτωση μηδενικής προσθήκης SiO₂. Οι παρατηρήσεις αυτές (εκτός από την περίπτωση πολύ υψηλών συγκεντρώσεων SiO₂) αντιτίθενται στη θεωρία της διεθνούς βιβλιογραφίας, σύμφωνα με την οποία η προσθήκη SiO₂ σε γεωπολυμερείς πολτούς μειώνει το χρόνο στερεοποίησής τους (Chindaprasirt et al., 2012). Πιο συγκεκριμένα, σε πολλές μελέτες αναφέρεται ότι το διάλυμα πυριτικού νατρίου, αποτελεί σημαντικό παράγοντα στη διαδικασία του γεωπολυμερισμού, καθώς ενισχύει την υδατική φάση με διαλυτό πυρίτιο, το οποίο είναι απαραίτητο για το σχηματισμό των ολιγομερών ειδών και εν συνεχεία για τη διαδικασία πολυσυμπύκνωσης (Panias et al., 2007), (Gao et al., 2013), (Zuda et al., 2006), (Lee and Van Devender, 2002), (Xu and Van Devender, 2003).

Στην περίπτωση του περλίτη, προσθέτοντας επιπλέον πυρίτιο στην υδατική φάση λαμβάνουν χώρα δύο φαινόμενα τα οποία είναι υπεύθυνα για την επιμήκυνση του χρόνου στερεοποίησης της γεωπολυμερούς πάστας:

- 1) Μειώνεται η ταχύτητα διάλυσης πυριτίου που προέρχεται από τον περλίτη στο σύστημα
- 2) Ο λόγος SiO₂/Na₂O αυξάνει με πολύ αργό ρυθμό αναχαιτίζοντας την πολυσυμπύκνωση στην υδατική φάση

Η ταχύτητα διαλυτοποίησης του περλίτη στην υδατική φάση (διάλυμα καυστικού νατρίου και υδρύαλος νατρίου) περιγράφεται ως εξής:

$$Rate = k * [OH^-]_{free}^{n_1} * ([Si]_{eq} - [Si]_{dis})^{n_2} \quad (8.1)$$

Όπου:

k: σταθερά ταχύτητας

Si_{dis}: Αρχική συγκέντρωση διαλυτού πυριτίου στο σύστημα

Si_{eq}: Συγκέντρωση πυριτίου που διαλυτοποιείται από τον περλίτη σε κατάσταση ισορροπίας

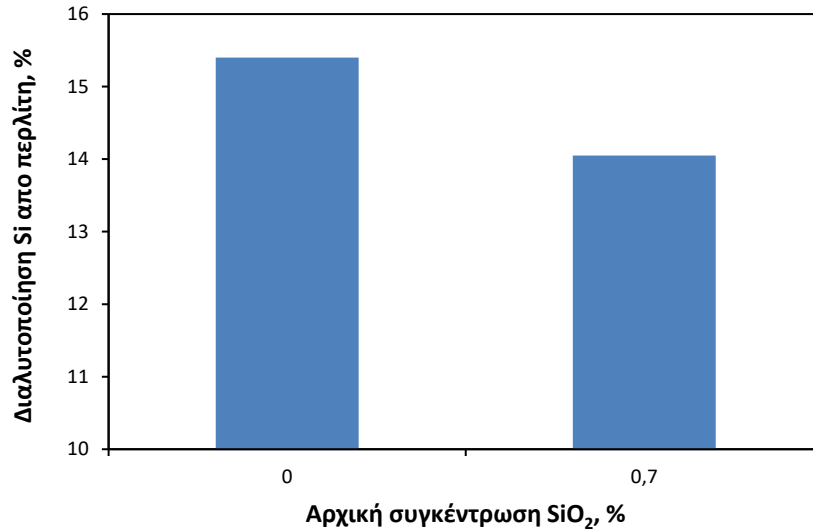
n₁, n₂: Τάξη αντίδρασης

Από τη σχέση 8.1 φαίνεται ότι η διάλυση του πυριτίου που προέρχεται από τον περλίτη εντός της γεωπολυμερούς πάστας, εξαρτάται από τη συγκέντρωση του

ελεύθερου καυστικού νατρίου $[OH^-]_{free}^{n_1}$ στο σύστημα και από την ωθούσα δύναμη $([Si]_{eq} - [Si]_{dis})^{n_2}$. Ο υπολογισμός της προσθήκης υδρούλου γίνεται με τέτοιο τρόπο ώστε η συνολική συγκέντρωση του αλκαλικού διαλύματος να διατηρείται στα 2M. Συνεπώς, υποκαθιστώντας μέρος του διαλύματος καυστικού νατρίου (NaOH) από υδρούλο νατρίου ($Na_2O + SiO_2$) το $[OH^-]_{free}^{n_1}$ μειώνεται ενώ το Si_{dis} αυξάνεται, με αποτέλεσμα η ωθούσα δύναμη να μειώνεται επίσης. Καθώς λοιπόν προστίθεται στο σύστημα SiO_2 , η ταχύτητα της αντίδρασης διάλυσης πυριτίου στην υδατική φάση γίνεται βαθμιαία πολύ μικρή, έως μηδαμινή. Άρα ο λόγος SiO_2/Na_2O στην υδατική φάση δεν καθορίζεται πλέον από τη διάλυση του πυριτίου που προέρχεται από τον περλίτη αλλά πρακτικά μόνο από το πυρίτιο που παρέχεται στο σύστημα μέσω της προσθήκης υδρούλου. Συνεπώς αυτός είναι και ο λόγος που η προσθήκη υψηλής συγκέντρωσης πυριτίου (> 2.8 % SiO_2) οδηγεί σε υψηλό λόγο SiO_2/Na_2O με αποτέλεσμα το σύστημα να υφίσταται πολυσυμπύκνωση ταχύτερα στην περίπτωση αυτή.

8.2.2.1 Μελέτη Διαλυτοποίησης Δείγματος Περλίτη σε Αλκαλικό Διάλυμα NaOH με προσθήκη SiO_2 στην υδατική φάση

Στα πλαίσια επιβεβαίωσης της διαλυτοποίησης μικρότερου ποσοστού πυριτίου (προερχόμενο από τον περλίτη) στη γεωπολυμερή πάστα κατά την προσθήκη διαλύματος πυριτικού νατρίου, κρίθηκε σκόπιμο να διεξαχθεί ένα επιπλέον πείραμα διαλυτοποίησης (Σχήμα 8.11) σύμφωνα με τη μεθοδολογία που περιγράφηκε στο σχήμα 8.5 του κεφαλαίου 8. Σκοπός αυτού του πειράματος είναι να συγκριθούν τα αποτελέσματα της % διαλυτοποίησης πυριτίου με τα αποτελέσματα του πειράματος μηδενικής προσθήκης SiO_2 , (που περιγράφεται αναλυτικά στο κεφαλαίο 8.2) έτσι ώστε να δοθεί μια εξήγηση για την αρνητική επίδραση της υδρούλου στο χρόνο στερεοποίησης των γεωπολυμερών πολτών. Οι πειραματικές συνθήκες στην περίπτωση αυτή βασίστηκαν στις αντίστοιχες του σχήματος 8.7.α για S/L:1g/mL. Η μόνη διαφοροποίηση είναι η προσθήκη 0.7 % SiO_2 στην υδατική φάση διατηρώντας σταθερή τη συγκέντρωση αλκαλίων στα 2 M. Τα αποτελέσματα παρουσιάζονται στο παρακάτω ιστόγραμμα.



Σχήμα 8.11: % Διαλυτοποίηση Si από περλίτη σε διάλυμα καυστικού νατρίου & υδρικού νατρίου 2M, συναρτήσει της % αρχικής συγκέντρωσης SiO₂ στην υδατική φάση σε θερμοκρασία 70 °C για λόγο στερεών προς υγρά 1 g/mL

Από το πείραμα διαλυτοποίησης που πραγματοποιήθηκε με προσθήκη υδρικού νατρίου (0,7 % SiO₂), προκύπτει ότι το ποσοστό πυριτίου που διαλυτοποιείται (14.05 %) είναι μικρότερο από το αντίστοιχο (15.4 %) που προκύπτει όταν η υδατική φάση αποτελείται αποκλειστικά από διάλυμα NaOH. Το μικρότερο αυτό ποσοστό διαλυτοποίησης πυριτίου καθιστά αντίστοιχα **μικρότερο τον λόγο SiO₂/Na₂O** αναστέλοντας το φαινόμενο της πολυσυμπύκνωσης και επιμηκώνοντας το χρόνο στερεοποίησης της πάστας. Επιβεβαιώνεται λοιπόν πως σε αντίθεση με τη βιβλιογραφία, στην περίπτωση του περλίτη η προσθήκη διαλυτού πυριτίου στην υδατική φάση δεν επιδρά θετικά καθώς τα ποσοστά διαλυτοποίησης πυριτίου είναι ήδη πολύ υψηλά (Σχήμα 8.5.α). Τέλος, η ύπαρξη άμορφης πυριτικής φάσης η οποία διαλύεται με ευκολία ακόμα και σε χαμηλές θερμοκρασίες (Σχήμα 8.5.γ) αποτελεί ισχυρή ένδειξη της δυνατότητας σύνθεσης ανόργανων πολυμερών χωρίς την προσθήκη πυριτίου στην αρχική υγρή φάση του πολτού (Βάου, 2010).

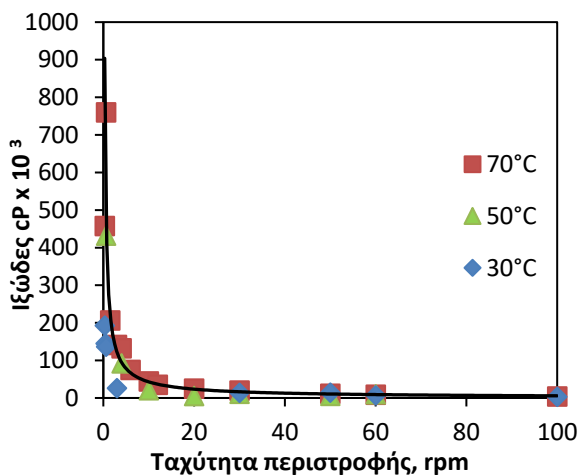
8.3 Μελέτη ιξώδους των γεωπολυμερών πολτών

Το ιξώδες των γεωπολυμερών πολτών παίζει σημαντικό ρόλο στη διαδικασία αφροποίησης, που ακολουθεί. Οι ρεολογικές συνθήκες της πάστας καθορίζουν σε μεγάλο βαθμό την ποσότητα του αερίου που δύναται να συγκρατηθεί εντός της πολυμερούς μήτρας, επηρεάζοντας σημαντικά το φαινόμενο της αφροποίησης. Ο προσδιορισμός του ιξώδους των πολτών πραγματοποιήθηκε αμέσως μετά τη σύνθεσή τους με χρήση της συσκευής Brookfield Viscometer LV+ (Εικόνα 8.3).

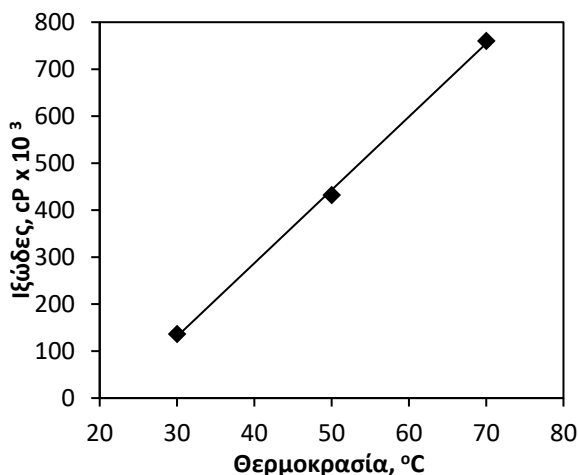


Εικόνα 8.3: Συσκευή Brookfield Viscometer LV+ για μέτρηση ιξώδους γεωπολυμερούς πολτού

Οι συνθήκες σύνθεσης των γεωπολυμερών πολτών είναι διάλυμα NaOH 2M (υψηλότερη συγκέντρωση NaOH δημιουργεί πρόβλημα στην εργασιμότητα της πάστας) και σταθερός λόγος στερεών προς υγρά ίσος με 2g/mL. Οι μετρήσεις του ιξώδους (Σχήμα 8.12) πραγματοποιήθηκαν σε τρεις διαφορετικές θερμοκρασίες 30, 50 και 70 °C και ολοκληρώθηκαν σε λιγότερο από 30 λεπτά για να αποφευχθεί η έναρξη στερεοποίησης της πάστας (Tsaousi et al., 2016).



Σχήμα 8.12.α: Ιξώδες γεωπολυμερούς πολτού 2M NaOH με S/L: 2g/mL συναρτήσει αυξανόμενης ταχύτητας περιστροφής σε τρεις διαφορετικές θερμοκρασίες



Σχήμα 8.12.β: Ιξώδες γεωπολυμερούς πολτού με συγκέντρωση NaOH 2M και S/L: 2g/mL συναρτήσει αυξανόμενης θερμοκρασίας σε σταθερή ταχύτητα περιστροφής, 0.6 rpm

Στο Σχήμα 8.12.α, παρουσιάζεται η επίδραση της ταχύτητας περιστροφής στο ιξώδες των γεωπολυμερών πολτών για τρεις διαφορετικές θερμοκρασίες. Σύμφωνα με τα αποτελέσματα, οι περλιτικές πάστες είναι μη Νευτώνεια ρευστά, που εμφανίζουν πολύ χαμηλά ιξώδη σε υψηλές διαμητικές τάσεις. Οι μετρήσεις δείχνουν πως η αύξηση της ταχύτητας περιστροφής προκαλεί μείωση του ιξώδους σε όλες τις θερμοκρασίες. Στην ουσία η συνεχής ανάδευση της πάστας εξασφαλίζει κατάλληλες ρεολογικές συνθήκες. Σε χαμηλές ταχύτητες περιστροφής (rpm-rounds per minute), οι τιμές του ιξώδους εκτοξεύονται, αγγίζοντας υψηλές τιμές, ιδίως για τη μέγιστη θερμοκρασία (70 °C). Ακόμα όμως και σε υψηλότερες ταχύτητες περιστροφής, παρατηρείται πως η αύξηση της θερμοκρασίας αντιστοιχεί σε αυξημένες τιμές ιξώδους.

Στο Σχήμα 8.12.β παρουσιάζεται η επίδραση της θερμοκρασίας στο ιξώδες της πάστας για μια συγκεκριμένη ταχύτητα περιστροφής (έχει επιλεγθεί ταχύτητα ίση με 0,6 rpm). Είναι εμφανές πως η αύξηση της θερμοκρασίας, προκαλεί αύξηση στις τιμές ιξώδους της πάστας. Στους 30 °C (ελάχιστη μεγαλύτερη από τη θερμοκρασία περιβάλλοντος) η τιμή του ιξώδους είναι μόλις 136.5 cP (centi Poise), ενώ όταν η θερμοκρασία αυξάνεται στους 50 °C το ιξώδες σχεδόν τριπλασιάζεται και τέλος στους 70 °C σχεδόν εξαπλασιάζεται φτάνοντας τα 760 cP. Το τελικό συμπέρασμα είναι ότι το ιξώδες των συγκεκριμένων γεωπολυμερών παστών είναι ανάλογο της θερμοκρασίας σε σταθερές συνθήκες περιστροφικής ταχύτητας.

Το γεγονός ότι η συνεχής ανάδευση εξασφαλίζει καλές ρεολογικές συνθήκες στην πάστα, διατηρώντας τις τιμές του ιξώδους σε χαμηλά επίπεδα είναι πολύ σημαντικό για την περαιτέρω αεροποίηση των πολτών. Αυτό έχει ως αποτέλεσμα, η προσθήκη του εκάστοτε αεροποιητικού μέσου εντός του γεωπολυμερούς πολτού υπό ανάδευση σε θερμοκρασία περιβάλλοντος, να μην παρεμποδίζεται από παράλληλη έναρξη στερεοποίησης της πάστας. Όπως φαίνεται στο Σχήμα 8.12.α και 8.12.β η αύξηση της θερμοκρασίας επηρεάζει σημαντικά το ιξώδες των πολτών και κατ' επέκταση την περαιτέρω αεροποίησή τους. Συνεπώς στους 70 °C όπου γίνεται η ωρίμανση των υλικών, το ιξώδες αυξάνεται σημαντικά λόγω γρήγορου χρόνου στερεοποίησης της πάστας (Σχήμα 8.3), με αποτέλεσμα να μπορεί να συγκρατηθεί μεγάλη ποσότητα αερίου εντός της πολυμερικής μήτρας, ευνοώντας την εξέλιξη της αεροποίησης των υλικών.

8.4 Ιδιότητες στερεοποιημένων γεωπολυμερών υλικών

Τα στερεοποιημένα γεωπολυμερή αξιολογούνται ως προς τις μηχανικές τους ιδιότητες μέσω μέτρησης αντοχής σε θλίψη στο μηχάνημα Advantest 9 με βάση το EN772-1 αλλά και ως προς τη σταθερότητά τους σε υδατικό περιβάλλον με τεστ υδρολυτικής σταθερότητας (hydrolytic stability test) και προσδιορισμό συγκεντρώσεων Si και Al μέσω φασματοσκοπίας ατομικής απορρόφησης, AAS.

8.4.1 Αξιολόγηση μηχανικών ιδιοτήτων γεωπολυμερών υλικών συναρτήσει της συγκέντρωσης NaOH

Σκοπός της συγκεκριμένης πειραματικής σειράς είναι η αξιολόγηση της αντοχής των γεωπολυμερών δοκιμίων σε θλίψη, συναρτήσει της αυξανόμενης συγκέντρωσης καυστικού νατρίου στη γεωπολυμερή πάστα. Από τη στιγμή που τα υλικά αυτά προορίζονται για εφαρμογές που σχετίζονται με τον κατασκευαστικό κλάδο είναι σημαντικός ο προσδιορισμός των μηχανικών τους ιδιοτήτων. Σε αυτή την πειραματική σειρά μελετήθηκαν λοιπόν 4 διαφορετικές συγκεντρώσεις NaOH (2, 3, 4 και 6 M), ενώ ο λόγος στερεών προς υγρά διατηρήθηκε σταθερός στα 2 g/mL. Αμέσως μετά τη σύνθεση της πάστας, ο πολτός χυτεύτηκε σε κατάλληλα καλούπια Teflon και υποβλήθηκε στην απαραίτητη ωρίμανση, η οποία ολοκληρώθηκε σε 5 ημέρες (24 h 70 °C και 96 h 50 °C). Η μέτρηση της αντοχής των υλικών (Σχήμα 8.13) έγινε σε κυβικά

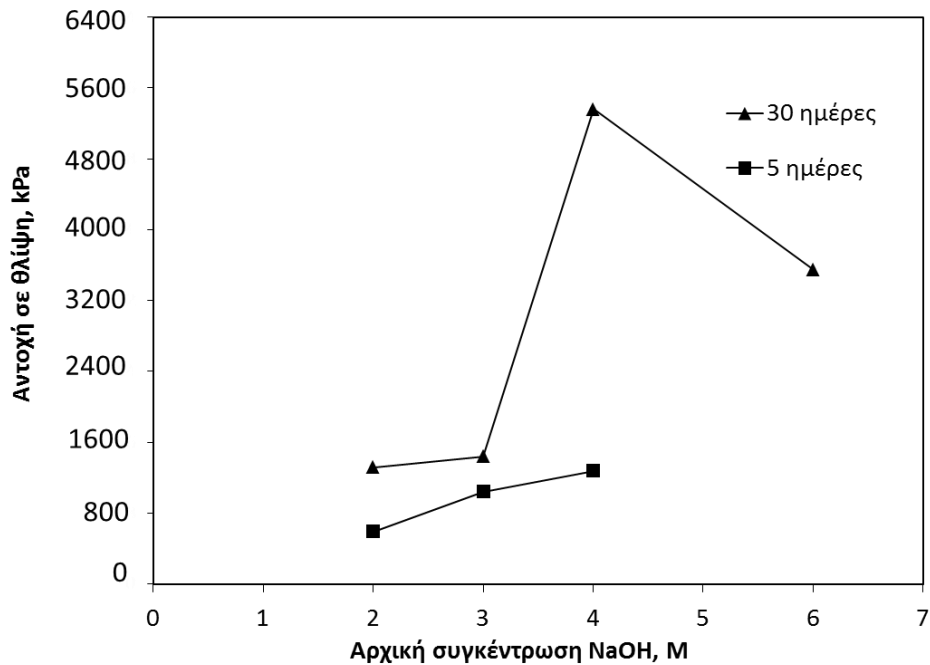
δοκίμια με διαστάσεις $5 \times 5 \times 5$ cm και πραγματοποιήθηκε στο μηχάνημα Advantest 9 με βάση το EN772-1.



Σχήμα 8.13: Σχηματική απεικόνιση σταδίων μέτρησης αντοχής γεωπολυμερών κυβικών δοκιμίων

Τα αποτελέσματα που προέκυψαν παρατίθενται στο Σχήμα 8.14 και αφορούν σε μετρήσεις αντοχής των υλικών που πραγματοποιήθηκαν:

- Αμέσως μετά την ωρίμανσή τους (μέτρηση πρώιμων αντοχών)
- Μετά από σκλήρυνση που επήλθε κατά την παραμονή τους στο περιβάλλον για 25 επιπλέον ημέρες



Σχήμα 8.14: Αντοχές γεωπολυμερών υλικών με S/L: 2g/mL συναρτήσεως της συγκέντρωσης NaOH με δυο διαφορετικούς τρόπους ωρίμανσης των υλικών (5 και 30 ημέρες) στους 70 και 50 °C (Standard deviation 320 kPa στα 2 M, 300 kPa στα 3M, 250 kPa στα 4M, και 280 kPa στα 6M)

Στο διάγραμμα (Σχήμα 8.14) φαίνεται ξεκάθαρα ότι η αύξηση της συγκέντρωσης NaOH οδηγεί σε αύξηση της αντοχής των υλικών. Παρατηρείται επίσης ότι οι πρώιμες μετρήσεις στις αντοχές των δοκιμίων είναι χαμηλότερες από τις αντίστοιχες κατά την παραμονή τους στο περιβάλλον για 25 επιπλέον ημέρες. Συγκεκριμένα, οι αντοχές κυμαίνονται μεταξύ 590 και 1270 kPa για συγκέντρωση NaOH 2 και 4M αντίστοιχα. Η αξιολόγηση της αντοχής του δοκιμίου που παρασκευάστηκε με 6M NaOH δεν λαμβάνεται υπόψιν λόγω υψηλής πλαστικότητας του υλικού. Αυτό συνέβη λόγω του ατελούς γεωπολυμερισμού που παρατηρείται στις υψηλές συγκεντρώσεις NaOH καθώς η γεωπολυμερής πάστα στα 6M NaOH χρειάζεται 2 ημέρες για να στερεοποιηθεί στους 70 °C (Σχήμα 8.3). Άρα στην προκειμένη περίπτωση όπου τα υλικά υφίστανται ωρίμανση 5 ημερών στις 4 εκ των οποίων η θερμοκρασία είναι μόλις 50 °C, είναι προφανές πως δεν έχει ολοκληρωθεί η διαδικασία στερεοποίησης της γεωπολυμερούς πάστας.

Όσον αφορά στην σκλήρυνση των υλικών μετά από 25 ημέρες παραμονής στο περιβάλλον, οι τιμές αντοχής τους κινούνται σαφώς σε υψηλότερα επίπεδα κυμαινόμενα μεταξύ 1310 και 5360 kPa . Στο διάγραμμα (Σχήμα 8.14) φαίνεται πως η αύξηση της συγκέντρωσης καυστικού νατρίου προκαλεί αύξηση στις αντοχές μέχρι τα 4M, όπου παρατηρείται και η βέλτιστη τιμή αντοχής (5360 kPa). Περαιτέρω αύξηση του NaOH προκαλεί μείωση στην αντοχή των υλικών (Tsaousi et al., 2016).

Η μέτρηση των αντοχών στα γεωπολυμερή υλικά τόσο σε πρώιμο στάδιο, όσο και μετά από 25 ημέρες παραμονής τους στο περιβάλλον έδειξε πως η αύξηση της συγκέντρωσης καυστικού νατρίου μέχρι την τιμή των 4 M προκαλεί βελτίωση στις μηχανικές ιδιότητές τους. Κάτι τέτοιο συμβαίνει διότι η αύξηση της συγκέντρωσης καυστικού νατρίου στην υδατική φάση αυξάνει το ρυθμό διάλυσης Si και Al από τον περλίτη όπως φαίνεται και από την εξίσωση (8.2).

$$R_{OH} = k_{OH}(C_{OH}^S)^n \quad (8.2)$$

Όπου

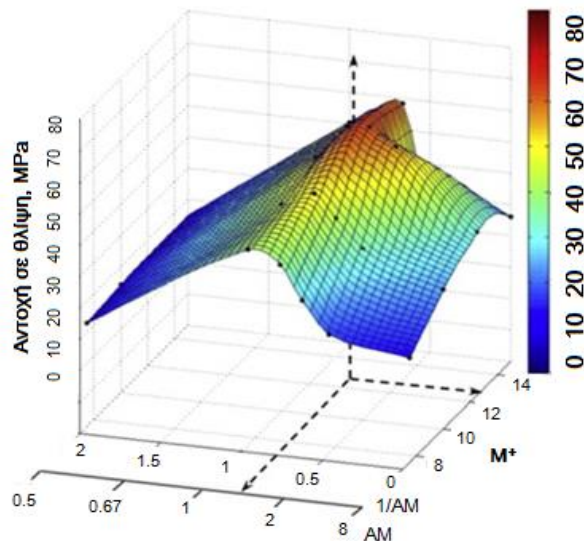
R_{OH} : Ρυθμός διάλυσης,

k_{OH} : Σταθερά ταχύτητας

C_{OH}^S : Επιφανειακή συγκέντρωση (surface concentration) ιόντων υδροξειδίου

Με αυτό τον τρόπο ευνοείται η διαδικασία του γεωπολυμερισμού μέσω της έναρξης σχηματισμού ολιγομερών ειδών και εν συνεχεία μέσω του φαινομένου πολυσυμπύκνωσης, που αποτελεί το σημαντικότερο στάδιο ανάπτυξης αντοχών στα γεωπολυμερή υλικά (Panias et.al, 2007).

Η αντοχή των υλικών έπειτα από σκλήρυνσή τους στο περιβάλλον μειώθηκε στην περίπτωση συγκέντρωσης $\text{NaOH} > 4 \text{ M}$. Αντίστοιχη τάση (καμπανοειδή) παρουσιάζει και η καμπύλη των αντοχών συναρτήσεως του NaOH για γεωπολυμερή, προερχόμενα από διαφορετικές πρώτες ύλες (Giannopoulou et al, 2008), (Nadoushan, M.J and Ramezaniapour,2016) όπως απεικονίζεται και στο διάγραμμα που ακολουθεί (Σχήμα 8.15).



Σχήμα 8.15: Αντοχή σε θλίψη γεωπολυμερών υλικών από σκωρία συναρτήσεως της συγκέντρωσης αλκαλίων σε διάφορες θερμοκρασίες (Nadoushan and Ramezaniapour, 2016)

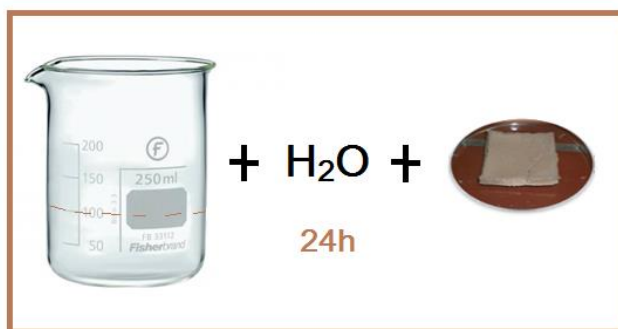
Στο σχήμα 8.15 φαίνεται πως η αυξημένη δόση αλκαλίων επιφέρει αύξηση μέχρι ένα βελτιστο σημείο το οποίο ακολουθείται από πτώση αντοχών. Η συγκέντρωση αλκαλίων καθορίζει την αναλογία μαζών $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}$ στην υδατική φάση έχοντας άμεση επίδραση στην εξέλιξη της διαδικασίας του γεωπολυμερισμού. Έτσι λοιπόν η υπερβολική αύξηση της συγκέντρωσης καυστικού νατρίου προκαλεί μείωση του λόγου $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}$. Αυτό έχει σαν αποτέλεσμα τα ολιγομερή χημικά είδη όπως $(\text{Si}_4\text{O}_8(\text{OH})_6^{2-})$ και $(\text{Si}_4\text{O}_8(\text{OH})_4^{4-})$ να μετατρέπονται σε μονομερή $(\text{SiO}(\text{OH})^{3-})$ και $(\text{SiO}_2(\text{OH})_2^{2-})$ επιβραδύνοντας τη

διαδικασία πολυσυμπύκνωσης στην υδατική φάση. Στο φαινόμενο αυτό οφείλεται πρακτικά η μείωση αντοχών των τελικών υλικών (Panias et al., 2007). Επομένως υπάρχει ένα βέλτιστο σημείο προσθήκης καυστικού νατρίου όπου τα γεωπολυμερή υλικά λαμβάνουν την υψηλότερη τιμή αντοχής, ενώ περαιτέρω προσθήκη NaOH οδηγεί σε υλικά με υποβαθμισμένες μηχανικές ιδιότητες.

Συμπερασματικά, συγκρίνοντας τη συμπεριφορά των υλικών πριν και μετά τη σκλήρυνσή τους παρατηρείται ότι η αύξηση της συγκέντρωσης NaOH προκαλεί αύξηση των αντοχών τους. Αντιθέτως μετά από παραμονή των δοκιμίων 25 επιπλέον ημέρες στο περιβάλλον παρατηρείται καμπανοειδής συμπεριφορά των τιμών με βέλτιστη τιμή αντοχής στα 4 M. Περαιτέρω αύξηση της συγκέντρωσης καυστικού νατρίου επιφέρει μείωση στις αντοχές των υλικών.

8.4.2 Μελέτη σταθερότητας γεωπολυμερών υλικών σε υδατικό περιβάλλον

Εν συνεχεία, πραγματοποιήθηκαν πειράματα ελέγχου της σταθερότητας των στερεοποιημένων γεωπολυμερών πολτών σε υδατικό περιβάλλον (Σχήμα 8.16) καθώς τα τελικά υλικά που θα προκύψουν (έπειτα και από τη διαδικασία της αφροποίησης) πρόκειται να εκτεθούν σε συνθήκες υγρασίας κατά την εφαρμογή τους στον κατασκευαστικό κλάδο. Ένα μικρό δείγμα 2 g στερεοποιημένου γεωπολυμερούς (προερχόμενο από 24 h ωρίμανση στους 70 °C και 96 h στους 50 °C), εμβαπτίζεται πλήρως σε 100 mL απιονισμένου νερού αφού έχει υποστεί ξήρανση 24 h στους 100 °C και αφήνεται σε θερμοκρασία περιβάλλοντος για 24 ώρες.



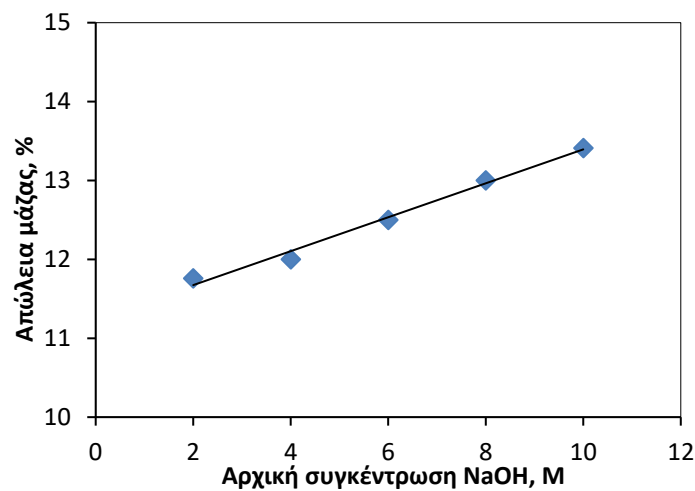
Σχήμα 8.16: Τεστ υδρολυτικής σταθερότητας σε 2g δείγματος γεωπολυμερών διαφορετικών C_{NaOH} (S/L: 2 g/mL, ωρίμανση 70 °C και 50 °C), εμβαπτιζόμενο για 24 h σε 100 mL νερού σε θερμοκρασία περιβάλλοντος

Στη συνέχεια το διάλυμα διηθείται και αναλύεται για τα ποσοστά πυριτίου και αλουμινίου που περιέχει με φασματοσκοπία ατομικής απορρόφησης, AAS. Το τελικό κομμάτι του υλικού ξηραίνεται στους 100 °C για 24 ώρες και στη συνέχεια ζυγίζεται ώστε να προσδιοριστεί η % απώλεια μάζας (WL). Τα αποτελέσματα παρουσιάζονται στον πίνακα και στο διάγραμμα που ακολουθούν (Πίνακας 8.3 και Σχήμα 8.17).

Πίνακας 8.3: Πείραμα (24h) σταθερότητας σε υδατικό περιβάλλον γεωπολυμερών υλικών με διαφορετικές συγκεντρώσεις NaOH, σταθερό λόγο στερεών προς υγρά =2 g/mL και θερμοκρασία ωρίμανσης 70 και 50 °C.

[NaOH], M	% WL	Si (ppm)	Al (ppm)
2	11.76	12.9	<1.3
4	12	55	<1.3
6	12,5	112	<1.3
8	13	202	1.3
10	13.41	407	2.1

* % WL: % Weight Loss (% Απώλεια Μάζας)



Σχήμα 8.17: % Απώλεια μάζας γεωπολυμερών υλικών με θερμοκρασία ωρίμανσης 70 και 50 °C για 24 ώρες, συναρτήσει διαφορετικών συγκεντρώσεων NaOH για σταθερό λόγο στερεών προς υγρά στην υδατική φάση (S/L: 2g/mL)

Η βασική παρατήρηση που προκύπτει από τη μελέτη αυτή είναι ότι τα γεωπολυμερή υλικά από περλίτη είναι πολύ σταθερά στο νερό καθώς η απώλεια μάζας στις συγκεντρώσεις NaOH μέχρι 10 M του πειράματος δεν ξεπερνά το 14%. Παρ' όλα αυτά, το χαμηλότερο ποσοστό απώλειας μάζας (11.76 %) και συγκέντρωσης Al, Si (12.9 και < 1.3 ppm) παρατηρήθηκε για τα υλικά και τα αντίστοιχα διαλύματα με τη χαμηλότερη συγκέντρωση NaOH (2M). Τα υλικά αυτά διατήρησαν τη δομή τους ακέραια κατά την εμβάπτισή τους σε απιονισμένο νερό. Κάτι αντίστοιχο παρατηρήθηκε και στα δείγματα που προήλθαν από την αμέσως επόμενη συγκέντρωση καυστικού νατρίου (4 M) με σχεδόν ίδιο ποσοστό απώλειας μάζας (12 %). Τα υλικά που προέκυψαν από υψηλότερες συγκεντρώσεις NaOH, να μεν διατήρησαν τη δομή τους σχεδόν ακέραια, οι τιμές όμως στα ποσοστά απώλειας μάζας σημείωσαν ανοδική πορεία όπως φαίνεται και από τον πίνακα 8.3. Επίσης στην περίπτωση των πολύ υψηλών συγκεντρώσεων NaOH (>8 M), παρατηρήθηκε σημαντική αύξηση κυρίως στις τιμές Si αλλά και Al των διαλυμάτων φτάνοντας τα 407 και 2.1 ppm αντίστοιχα.

Η μείωση της υδρολυτικής σταθερότητας των υλικών συναρτῆσει της αυξανόμενης συγκέντρωσης NaOH οφείλεται στον ατελή γεωπολυμερισμό των περλιτικών παστών στις υψηλές συγκεντρώσεις καυστικού νατρίου (Tsaousi et al., 2016). Η αύξηση της συγκέντρωσης NaOH στην υδατική φάση οδηγεί σε χαμηλούς λόγους SiO₂/Na₂O παρεμποδίζοντας το φαινόμενο της πολυσυμπύκνωσης. Συνεπώς για υψηλές συγκεντρώσεις NaOH σχηματίζονται ασθενέστερες γεωπολυμερείς δομές οι οποίες είναι επιρρεπείς προς αποδόμηση, όπως έχει παρατηρηθεί και από κάποιες άλλες μελέτες στη διεθνή βιβλιογραφία (Skorina and Tikhomirova, 2012),(Nicolic et al., 2013). Το φαινόμενο αυτό επιβεβαιώνεται και στην αξιολόγηση των μηχανικών ιδιοτήτων των υλικών για συγκεντρώσεις NaOH > 4M (Σχήμα 8.14).

8.5 Συμπεράσματα Κεφαλαίου 8

Συνοψίζοντας, η σύνθεση γεωπολυμερών πολτών μελετήθηκε σε βάθος με σκοπό την εύρεση των βέλτιστων συνθηκών για περαιτέρω αφοροποίηση με χημικά μέσα. Η επίδραση της συγκέντρωσης καυστικού νατρίου και της θερμοκρασίας ήταν καταλυτικές στο χρόνο στερεοποίησης της πάστας. Παρατηρήθηκε πως η αύξηση της συγκέντρωσης αλκαλίων προκαλεί αύξηση του χρόνου στερεοποίησης του γεωπολυμερούς πολτού στους **70 και 90 °C**. Επίσης παρατηρήθηκε πως η αύξηση της θερμοκρασίας μειώνει τους χρόνους στερεοποίησης των πολτών σε όλες τις συγκεντρώσεις NaOH. Η βέλτιστη συγκέντρωση NaOH και στις δυο θερμοκρασίες είναι τα **2M**, με **χρόνο στερεοποίησης κάτω από 8 και 5 ώρες αντίστοιχα**. Στα πειράματα διαλυτοποίησης πυριτίου από περλιτικά απορρίμματα επιβεβαιώθηκε η υψηλή διαλυτοποίηση πυριτίου σε χαμηλές συγκεντρώσεις αλκαλικού διαλύματος (επαρκής ποσότητα πυριτίου για γεωπολυμερισμό). Η προσθήκη διαλύματος πυριτικού νατρίου στην υδατική φάση είχε αρνητική επίδραση (με εξαίρεση τις υψηλές συγκεντρώσεις SiO₂) στο χρόνο στερεοποίησης του γεωπολυμερούς πολτού καθώς και στη διαλυτοποίηση πυριτίου, αναχαιτίζοντας το φαινόμενο του γεωπολυμερισμού. Οι περλιτικές πάστες αποδείχτηκαν **ιξοδοελαστικά υλικά** με 750×10^3 cp ιξώδες. Βελτιστη τιμή αντοχής σε θλίψη (**5000 kPa**) παρατηρήθηκε στις πάστες με **4M NaOH** και σκλήρυνση στο περιβάλλον για 25 ημέρες. Τα παραγόμενα υλικά επέδειξαν **μεγάλη σταθερότητα σε υδατικό περιβάλλον** ακόμα και σε συνθήκες ισχυρά αλκαλικές.

9. ΑΦΡΟΠΟΙΗΣΗ ΓΕΩΠΟΛΥΜΕΡΩΝ ΠΟΛΤΩΝ ΣΕ ΑΤΜΟΣΦΑΙΡΙΚΕΣ ΣΥΝΘΗΚΕΣ

9.1 Η ιδέα της αφροποίησης

Τα τελευταία χρόνια γεννήθηκε η ιδέα της σύνθεσης γεωπολυμερών αφρών, η οποία περιλαμβάνει την εφαρμογή διογκωτικών μέσων μέσω παραγωγής αερίων σε γεωπολυμερείς πολφούς, δημιουργώντας μια νέα κατηγορία ανόργανων, ελαφροβαρών, υλικών με εξαιρετικές ιδιότητες και μειωμένο περιβαλλοντικό αποτύπωμα. Ο βασικός μηχανισμός της αφροποίησης είναι η ‘γένεση’ αερίου εντός της πολυμερούς πάστας, η δημιουργία φυσαλίδων και ο εγκλωβισμός τους στην πολυμερική μήτρα, με συνέπεια τη δημιουργία κλειστών ή/και ανοιχτών πόρων. Κάτι τέτοιο μπορεί να συμβεί τόσο με φυσικό, όσο και με χημικό τρόπο (Salamone, 1988), (Γκαγκαδέλης, 2008), όπως περιγράφηκε εκτενώς στο κεφάλαιο 5.

Τα ελαφροβαρή δομικά υλικά που χρησιμοποιούνται αυτή τη στιγμή δεν παρουσιάζουν επαρκώς χαμηλή θερμική αγωγιμότητα ώστε να μπορούν να χαρακτηριστούν ταυτόχρονα και θερμομονωτικά. Στόχος αυτής της μελέτης είναι η συνύπαρξη γεωπολυμερισμού και αφροποίησης με απώτερο σκοπό την ανάπτυξη ενός δομικού και ταυτόχρονα θερμομονωτικού υλικού με ικανοποιητική αντοχή και καλή θερμική αγωγιμότητα.

Στην πειραματική μελέτη που ακολουθεί στερεά σωματίδια (αργιλοπυριτική φάση), διασπείρονται σε μια υγρή φάση η οποία αποτελείται από διάλυμα καυστικού νατρίου. Στη συνέχεια προστίθεται διάλυμα υπεροξειδίου του υδρογόνου το οποίο χρησιμοποιείται σε πολλές μελέτες της διεθνούς βιβλιογραφίας (Liefke, 1999) ως ανόργανο μέσο αφροποίησης. Κατά τη διάσπασή του, επειδή είναι θερμοδυναμικά ασταθές, παράγεται οξυγόνο σύμφωνα με την αντίδραση (1):



Το αέριο κυρίως μέσω του μηχανισμού της ετερογενούς πυρηνοποίησης (κεφ. 5.4.2) σχηματίζει φυσαλίδες στην ακανόνιστη επιφάνεια των στερεών σωματιδίων οι οποίες εν συνεχεία διασπείρονται στον ιξώδη γεωπολυμερή πολτό προκαλώντας την αφροποίησή του. Η διάσπαση του H_2O_2 επιταχύνεται με την αύξηση της θερμοκρασίας, την αύξηση της συγκέντρωσης του και την αύξηση του pH. Εν γένει ψυχρά, αραιά, και

όξινα υδατικά διαλύματα υπεροξειδίου του υδρογόνου παρουσιάζουν καλύτερη σταθερότητα.

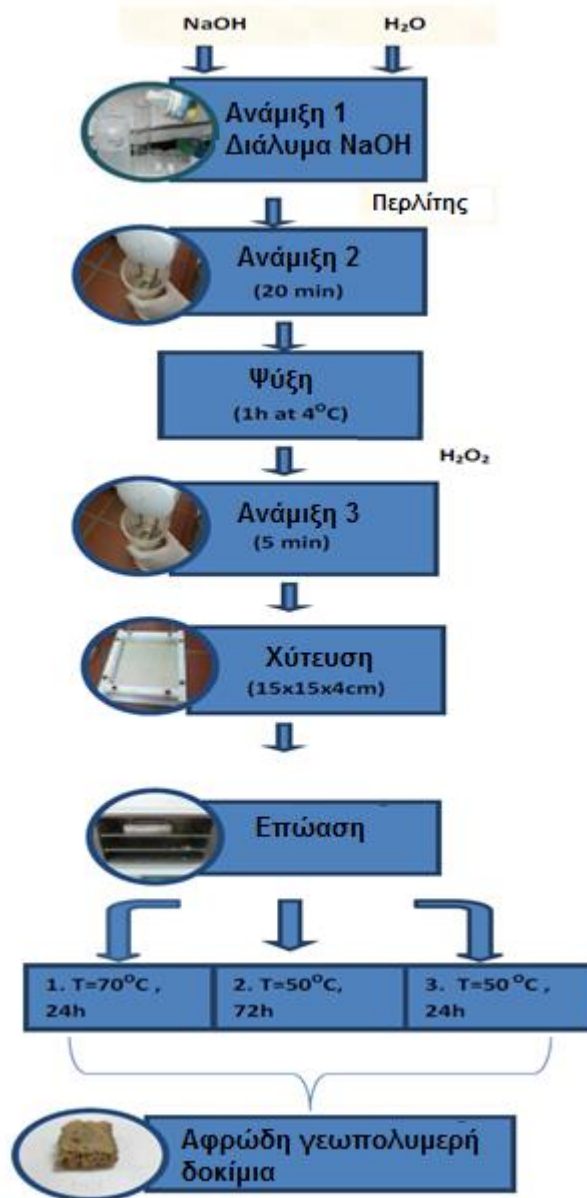
9.2 Περιγραφή διαδικασίας αφροποίησης γεωπολυμερών πολτών

Η σύνθεση γεωπολυμερών αφρών περιλαμβάνει 3 στάδια: 1) Τη σύνθεση της γεωπολυμερούς πάστας, 2) την αφροποίησή της και 3) την ωρίμανση του αφροποιημένου γεωπολυμερούς.

Στο στάδιο 1, σχηματίζεται η γεωπολυμερής πάστα με βάση τη διαδικασία που περιγράφηκε στο κεφάλαιο 8, με τη διαφορά ότι σε αυτή την περίπτωση τοποθετείται σε ψυγείο με θερμοκρασία 4 °C για 1h. Με την ψύξη του ισχυρά αλκαλικού πολτού σε αυτή τη θερμοκρασία αποφεύγεται η ανεξέλεκτη διάσπαση του H₂O₂ κατά τη φάση της ανάμιξής του με τον πολτό (σε αλκαλικά περιβάλλοντα το H₂O₂ αρχίζει να διασπάται από τους 30 °C).

Στο στάδιο 2, η γεωπολυμερής πάστα τοποθετείται ξανά στο αναμικτήριο για 5 λεπτά, όπου υφίσταται αφροποίηση μέσω προσθήκης υπεροξειδίου του υδρογόνου. Η διαχείριση του υπεροξειδίου στο στάδιο της αφροποίησης χρήζει ιδιαίτερης προσοχής, καθώς η προσθήκη του πρέπει να πραγματοποιείται στον ελάχιστο δυνατό χρόνο, έτσι ώστε σε συνδυασμό με την ψύξη της πάστας που αναφέρθηκε στο στάδιο 1, να αποφεύγεται η ανεξέλεκτη διάσπασή του που οδηγεί σε απώλεια μεγάλης ποσότητας αέριου οξυγόνου στο περιβάλλον.

Ο αφροποιημένος γεωπολυμερής πολτός που προκύπτει, εισάγεται σε μεταλλικά καλούπια διαστάσεων 15×15×4 cm με διάτρητο πάτο για ομοιόμορφη (στο μέτρο του δυνατού) αποβολή νερού από όλες τις πλευρές των δοκιμίων και τοποθετείται σε κλίβανο για ωρίμανση (curing). Το στάδιο αυτό αποτελείται από δύο φάσεις. **Η πρώτη φάση** περιλαμβάνει **24 ώρες παραμονής στους 70 °C** (αποβολή νερού) και η **δεύτερη, 72 ώρες στους 50 °C** (αποφυγή ρωγμών) με ελεγχόμενες συνθήκες υγρασίας (εισαγωγή των καλουπιών μέσα σε ειδικές σακούλες υψηλών θερμοκρασιών) **και επιπλέον 24 ώρες στους 50 °C χωρίς τις σακούλες** για ολοκλήρωση της ωρίμανσης του υλικού. Στη συνέχεια, τα καλούπια απομακρύνονται από τον κλίβανο και τα δοκίμια αφαιρούνται από τα καλούπια και αποθηκεύονται σε πλαστικές σακούλες σε θερμοκρασία περιβάλλοντος για περαιτέρω αξιολόγηση και χαρακτηρισμό (Σχήμα 9.1).



Σχήμα 9.1: Διάγραμμα ροής αεροποίησης γεωπολυμερών πολτών

Ακολουθεί χαρακτηρισμός των παραγόμενων υλικών μέσω αξιολόγησης των ιδιοτήτων τους. Η μέτρηση της φαινόμενης πυκνότητας, που αποτελεί τη σημαντικότερη φυσική ιδιότητά τους, γίνεται με προσδιορισμό της μάζας των δοκιμίων μέσω ζυγού ακριβείας τεσσάρων δεκαδικών ψηφίων, ακριβή προσδιορισμό των διαστάσεών τους με χρήση παχυμέτρου και χρήση του τύπου: $d=m/V$ (όπου d η φαινόμενη πυκνότητα του υλικού, m η μάζα του και V ο όγκος του). Η μέτρηση θερμικής αγωγιμότητας πραγματοποιείται με τη συσκευή Netzsch HFM 436/3 Lamda, Heat flow meter του εργαστηρίου μεταλλουργίας. Το τεστ σταθερότητας των υλικών στο νερό (Hydrolytic Stability Test), πραγματοποιείται με συγκεκριμένο τρόπο ο οποίος έχει περιγραφεί στο

Κεφάλαιο 8. Η μέτρηση αντοχής σε θλίψη των υλικών λαμβάνει χώρα στο εργαστήριο μεταλλογνωσίας της σχολής ΜΜΜ με χρήση του μηχανήματος INSTRON 4482 βάσει του ASTM: C 109/C 109M – 02.

Η μελέτη μικροδομής των τελικών υλικών επιτυγχάνεται μέσω ηλεκτρονικού μικροσκοπίου σάρωσης της σχολής ΜΜΜ. Η αξιολόγηση του πορώδους ολοκληρώνεται με προσδιορισμό του % όγκου πόρων με χρήση του στερεοσκυκνόμετρου Quantachrome του εργαστηρίου μεταλλουργίας αλλά και μέσω ψηφιακών μεθόδων ανάλυσης εικόνας του εργαστηρίου Ορυκτολογίας, Πετρογραφίας και Κοιτασματολογίας της σχολής ΜΜΜ.

9.3 Επίδραση προσθήκης H_2O_2 σε πολτούς διαφορετικής συγκέντρωσης διαλύματος $NaOH$

Η σύνθεση της αφροποιημένης γεωπολυμερούς πάστας στηρίζεται στη θεωρία πυρηνοποίησης και διόγκωσης φυσαλίδων (κεφάλαιο 5.4) σε συνδυασμό με τα πειραματικά αποτελέσματα σύνθεσης γεωπολυμερών πολτών του 8^{ου} κεφαλαίου. Συνεπώς το πρώτο βήμα της μελέτης αυτής είναι η διερεύνηση της προσθήκης H_2O_2 σε πολτούς διαφορετικής συγκέντρωσης διαλύματος $NaOH$.

Η επιλογή της κατάλληλης ποσότητας αφροποιητικού μέσου παίζει σημαντικό ρόλο στην πυρηνοποίηση και περαιτέρω διόγκωση των φυσαλίδων εντός του πολτού καθορίζοντας το τελικό πορώδες των αφρωδών υλικών στο οποίο προσδίδονται οι καλές φυσικές και θερμικές τους ιδιότητες. Η εξίσωση 5.4.17 επιβεβαιώνει την άμεση επίδραση της συγκέντρωσης του διαλυμένου αερίου (N) στη γένεση φυσαλίδων εντός της γεωπολυμερούς πάστας. Η αύξηση του N (στην προκειμένη περίπτωση H_2O_2) έχει ως συνέπεια την αύξηση της πίεσης του αερίου διόγκωσης (O_2) και συνεπώς του υπερκορεσμού ΔP ο οποίος με τη σειρά του προκαλεί αύξηση του ρυθμού διόγκωσης των φυσαλίδων σύμφωνα με την εξίσωση (εξ. 5.4.28). Στη συνέχεια, η περαιτέρω διόγκωση ή ενδεχομένως και η πιθανή κατάρρευση των φυσαλίδων εξαρτάται σε μεγάλο βαθμό από το ιξώδες του γεωπολυμερούς πολτού, σύμφωνα επίσης με την εξίσωση (εξ. 5.4.28). Σε πρώτη φάση (κατά την προσθήκη του υπεροξειδίου στον πολτό σε θερμοκρασία περιβάλλοντος) το ιξώδες είναι αρκετά χαμηλό με αποτέλεσμα ο ρυθμός διόγκωσης των φυσαλίδων να είναι μεγάλος (εξ. 5.4.28). Στα αρχικά στάδια της αφροποίησης λοιπόν οι φυσαλίδες διογκώνονται και είτε συγχωνεύονται σε φυσαλίδες

μεγαλύτερου μεγέθους, είτε καταστρέφονται απελευθερώνοντας εκ νέου αέριο. Το αέριο αυτό είτε απελευθερώνεται στην ατμόσφαιρα (φαίνεται με γυμνό μάτι από το σπάσιμο των φυσαλίδων) είτε διατηρείται εντός του πολτού σχηματίζοντας νέες φυσαλίδες.

Κατά την ωρίμανση των αφοροποιημένων πολτών λαμβάνει χώρα το φαινόμενο της πολυσυμπύκνωσης που οδηγεί σε βαθμιαία αύξηση του ιξώδους και τελικά σε στερεοποίηση του πολτού. Όσο μεγαλύτερη είναι η θερμοκρασία ωρίμανσης, τόσο περισσότερο επιταχύνονται τα φαινόμενα αυτά (Σχήμα 8.12.β) με συνέπεια την ταχύτερη αύξηση του ιξώδους των παστών. Με τον τρόπο αυτό οι φυσαλίδες που έχουν ήδη δημιουργηθεί και διογκωθεί συγκρατούνται στην πάστα ως έχουν, διατηρώντας τους σχηματισμούς που έχουν λάβει κατά τη διόγκωση και τη συνένωσή τους (Σχήμα 5.13). Με αυτό τον τρόπο τα τελικά υλικά διαμορφώνουν τις ιδιότητές τους οι οποίες περιγράφονται και αξιολογούνται παρακάτω.

9.3.1 Ιδιότητες αφοροποιημένων γεωπολυμερών υλικών

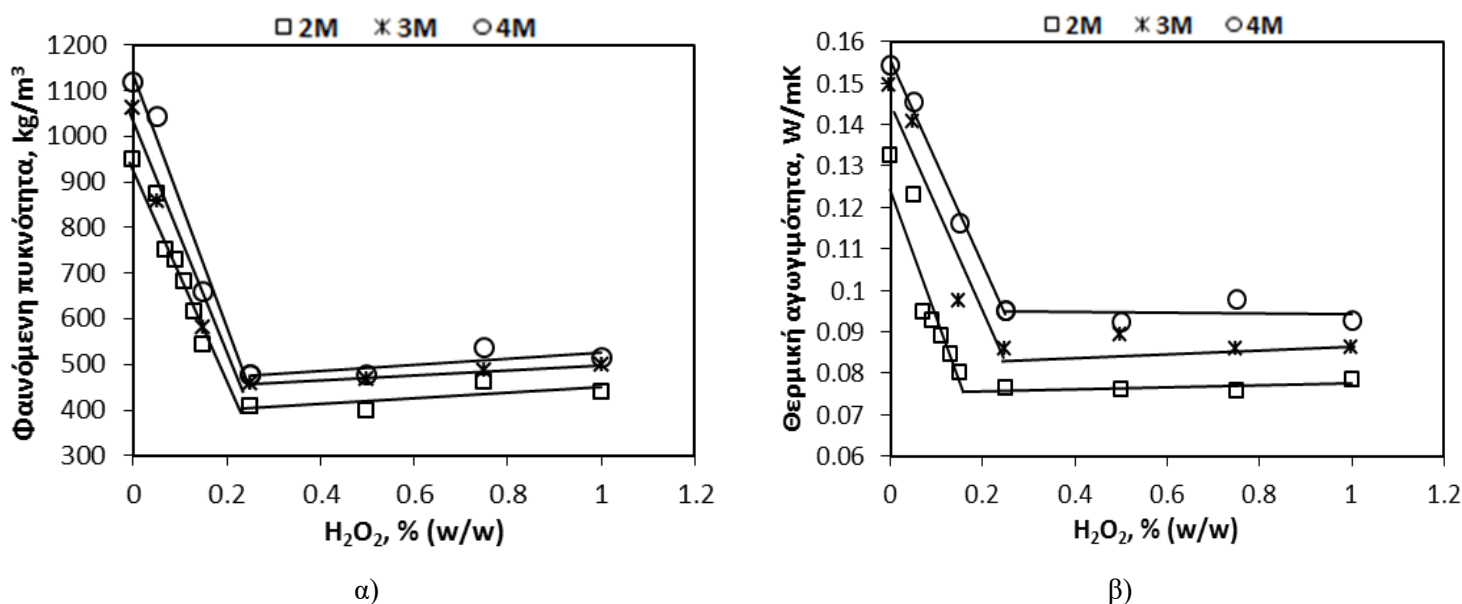
Σύμφωνα με τα προαναφερθέντα, αναπτύχθηκαν αφοροποιημένα γεωπολυμερή υλικά με ανάμιξη των πρώτων υλών σε αναλογίες που παρουσιάζονται στον πίνακα 9.1.

Πίνακας 9.1: Αναλογίες συστατικών για τη σύνθεση υλικών διαφορετικής συγκέντρωσης διαλύματος NaOH και διαφορετικής περιεκτικότητας H₂O₂

Αναλογίες συστατικών	
Αργιλοπυριτική πηγή-Απόρριμμα περλίτη (g)	400
Συγκέντρωση αλκαλικού διαλύματος, [NaOH] (M)	2, 3, 4
Όγκος αλκαλικού διαλύματος (mL)	200
Περιεκτικότητες αφοροποιητικού μέσου (H ₂ O ₂) (% w/w)	0.05–1
Συνθήκες ωρίμανσης	
Θερμοκρασία (°C)	70–50
Χρόνος (h)	24–96

9.3.1.1 Φυσικές και θερμικές ιδιότητες αφροποιημένων γεωπολυμερών

Στο σχήμα 9.2.α και β παρουσιάζονται οι τιμές της φαινόμενης πυκνότητας και της θερμικής αγωγιμότητας αντίστοιχα, των αφροποιημένων γεωπολυμερών υλικών συναρτήσει της ποσότητας του προστιθέμενου υπεροξειδίου του υδρογόνου (0.05–1%) για τρεις διαφορετικές συγκεντρώσεις διαλύματος καυστικού νατρίου στην υδατική φάση.



Σχήμα 9.2: Διάγραμμα α) φαινόμενης πυκνότητας και β) θερμικής αγωγιμότητας αφροποιημένων υλικών συναρτήσει της περιεκτικότητας H₂O₂ σε τρεις διαφορετικές συγκεντρώσεις διαλύματος NaOH (Συγκέντρωση δ.NaOH: 2, 3 και 4M, S/L: 2 g/mL, Θερμοκρασία ωρίμανσης: 70 και 50 °C για 24 και 96 ώρες αντίστοιχα)

Εξετάζοντας τις καμπύλες του διαγραμμάτων 9.2.α και β, είναι εμφανές ότι και στις τρεις συγκεντρώσεις διαλύματος NaOH οι τιμές της φαινόμενης πυκνότητας και θερμικής αγωγιμότητας των υλικών μειώνονται σημαντικά με την αύξηση του H₂O₂ κυρίως στις χαμηλές περιεκτικότητες (από 0,05 έως 0,25 %). Η προσθήκη 0.25 % H₂O₂ αποτελεί και στις τρεις περιπτώσεις αλκαλικότητας βέλτιστο σημείο στις καμπύλες, όπου το τελικό αφροποιημένο υλικό λαμβάνει τη χαμηλότερη τιμή φαινόμενης πυκνότητας και θερμικής αγωγιμότητας. Επιπλέον αύξηση του H₂O₂, δεν μεταβάλλει περαιτέρω την τιμή της φαινόμενης πυκνότητας και θερμικής αγωγιμότητας, οδηγώντας στο σχηματισμό πλατό. Το δεύτερο βασικό συμπέρασμα είναι πως η αύξηση της αλκαλικότητας του διαλύματος ενεργοποίησης προκαλεί αύξηση στη φαινόμενη

πυκνότητα και θερμική αγωγιμότητα των παραγόμενων υλικών. Η προσθήκη **0.25 % H₂O₂** στα **2 M NaOH** αποτελεί το βέλτιστο σημείο των πειραματικών αποτελεσμάτων, όπου το τελικό αφοροποιημένο υλικό λαμβάνει τη χαμηλότερη τιμή φαινόμενης πυκνότητας, ίση περίπου με **400 kg/m³** η οποία αντιστοιχεί σε θερμική αγωγιμότητα **0.0765 W/m.K**.

Τα αποτελέσματα του σχήματος 9.2.α και β ταυτίζονται με παρεμφερή πειραματική μελέτη των Masi et.al (Masi et al, 2014), όπου χρησιμοποιήθηκε σαν πρώτη ύλη ιπτάμενη τέφρα και σαν αφοροποιητικό μέσο H₂O₂ για σύνθεση αφοροποιημένων γεωπολυμερών υλικών. Στην περίπτωση αυτή οι τιμές της πυκνότητας κυμάνθηκαν σε εύρος αρκετά υψηλότερο από τα αποτελέσματα του διαγράμματος 9.2.α λαμβάνοντας τιμές μεταξύ 500-1400 kg/m³. Ιδιαίτερο ενδιαφέρον παρουσιάζει το γεγονός ότι παρατηρήθηκε και σε αυτή την περίπτωση πλατό στις τιμές πυκνότητας μετά την προσθήκη 0.3 % H₂O₂, ποσοστό παρεμφερές με το 0.25 % H₂O₂ που παρατηρήθηκε στην παρούσα μελέτη των περλιτικών παστών. Παρεμφερή αποτελέσματα προέκυψαν και από τη μελέτη των Pham & Le (Pham & Le, 2010) η οποία πραγματεύεται την ανάπτυξη γεωπολυμερούς ελαφροβαρούς σκυροδέματος από ιπτάμενη τέφρα.

Τα αποτελέσματα του σχήματος 9.2.β επιβεβαιώνονται βιβλιογραφικά από αντίστοιχη μελέτη των Kamseau et al και Prud'homme & Michaud, (Kamseau et al 2012), (Prud'homme & Michaud, 2010) όπου χρησιμοποιήθηκε σαν πρώτη ύλη μετακαολίνης και σαν αφοροποιητικό μέσο σκόνη αλουμινίου για το σχηματισμό γεωπολυμερών αφρωδών υλικών. Σύμφωνα με τα αποτελέσματα της εν λόγω μελέτης, οι τιμές θερμικής αγωγιμότητας των υλικών μειώνονται συναρτήσει της προσθήκης αφοροποιητικού μέσου, μέχρι ενός βέλτιστου σημείου όπου παρατηρείται πλατό τιμών. Ακριβώς το ίδιο αναφέρεται και στη μελέτη των Vaou και Panias (Vaou & Panias, 2010) και Tsaousi et al (Tsaousi et.al., 2014) σχετικά με την ανάπτυξη θερμομονωτικών ελαφροβαρών υλικών από περλίτη (διαφορετικό από αυτό που χρησιμοποιείται σε αυτή τη διατριβή) και υπεροξειδίου του υδρογόνου.

Από τα υλικά που παρήχθησαν με βάση τις αναλογίες του πίνακα 9.3 επιλέχθηκαν εκείνα με την υψηλότερη προσθήκη αφοροποιητικού μέσου με σκοπό τον προσδιορισμό της σταθερότητάς τους σε υδατικό περιβάλλον. Τα αποτελέσματα που προέκυψαν παρουσιάζονται στον πίνακα 9.2.

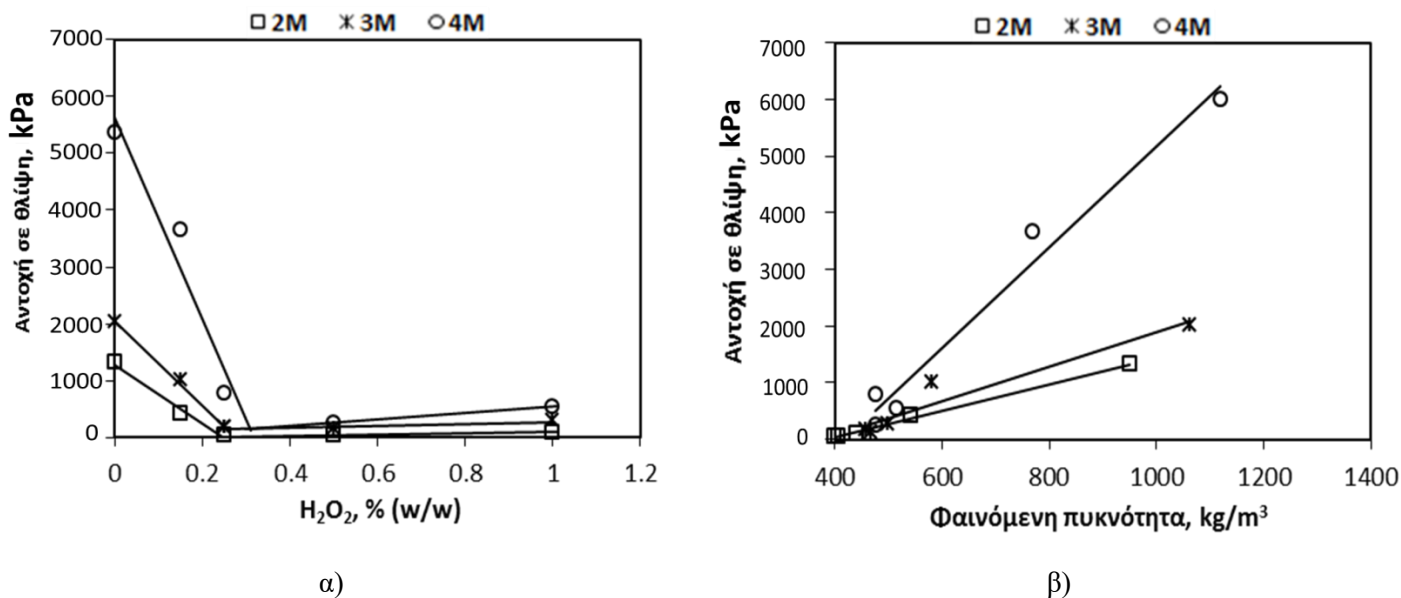
Πίνακας 9.2: Test σταθερότητας αφροποιημένων γεωπολυμερών σε υδατικό περιβάλλον (Αλκαλικό διάλυμα ενεργοποίησης NaOH: 2, 3 και 4M, S/L: 2 g/mL, θερμοκρασία ωρίμανσης 70 και 50 °C για 24 και 96 ώρες αντίστοιχα)

C _{NaOH}	% H ₂ O ₂	% Απώλεια Βάρους (H.S.)	Al(ppm)	Si(ppm)
2	1	2.87	<1.3	53.1
3	1	9.24	<1.3	63.9
4	1	12.57	<1.3	122.4

Μετά το τέλος των πειραμάτων υδρολυτικής σταθερότητας όλα τα υλικά διατήρησαν τη δομή τους και τη γεωμετρία τους χωρίς να εμφανίζουν σημάδια αποδόμησης. Τα αποτελέσματα του Πίνακα 9.2 αποκάλυψαν ότι παρόλο που όλα τα δοκίμια εμφανίζουν δομική σταθερότητα, αυτά που έχουν παραχθεί με αλκαλικό διάλυμα ενεργοποίησης μικρότερης συγκέντρωσης σε NaOH είναι πολύ καλύτερα γεωπολυμερισμένα, εμφανίζοντας σημαντικά μικρότερη απώλεια μάζας που συνοδεύεται επίσης από μικρότερη απώλεια Si στο υδατικό περιβάλλον. Κάτι τέτοιο συνάδει με τη δημιουργία μιας γεωπολυμερούς γέλης που έχει πολυσυμπυκνωθεί καλύτερα όπως αλλωστε αποδείχθηκε και στο κεφάλαιο 8. Το συμπέρασμα από τις μετρήσεις των θερμοφυσικών ιδιοτήτων είναι ότι τα αφρώδη υλικά με την ελάχιστη αλκαλικότητα παρουσιάζουν βέλτιστες φυσικές και θερμικές ιδιότητες συμπεριλαμβανομένης και της σταθερότητάς τους σε υδατικό περιβάλλον.

9.3.1.2 Μηχανικές ιδιότητες αφροποιημένων γεωπολυμερών υλικών

Στο παρακάτω σχήμα, παρουσιάζονται οι τιμές αντοχής σε θλίψη των αφροποιημένων γεωπολυμερών και στις τρεις συγκεντρώσεις διαλύματος NaOH, συναρτήσει της περιεκτικότητας του υπεροξειδίου του υδρογόνου στον πολτό (Σχήμα 9.11.α) και της πυκνότητας των υλικών (Σχήμα 9.3.β).



Σχήμα 9.3: Διάγραμμα αντοχής σε θλίψη αφοροποιημένων υλικών συναρτήσει α) της περιεκτικότητας H₂O₂ και β) της πυκνότητας των υλικών (Συγκέντρωση διαλύματος NaOH: 2, 3 και 4M, S/L: 2 g/mL, Θερμοκρασία ωρίμανσης: 70 και 50 °C για 24 και 96 ώρες αντίστοιχα)

Από το Σχήμα 9.3.α φαίνεται πως και για τους τρεις διαφορετικούς γεωπολυμερείς πολτούς η αύξηση του H₂O₂ έως 0.25%, προκαλεί πτώση στις μηχανικές αντοχές των δοκιμίων, οι οποίες παραμένουν σχεδόν αμετάβλητες καθώς προστίθεται περισσότερο H₂O₂, όπως συμβαίνει τόσο με την φαινόμενη πυκνότητα όσο και με την θερμική αγωγιμότητά τους που παρουσιάστηκαν στο Σχήμα 9.2.α και β. Η συσχέτιση φαινόμενης πυκνότητας και μηχανικών ιδιοτήτων των υλικών παρουσιάζεται στο Σχήμα 9.3.β όπου αποτυπώνεται ξεκάθαρα ότι η αντοχή των υλικών σε θλίψη μειώνεται όταν μειώνεται και η πυκνότητά τους, γεγονός που προκύπτει από την αύξηση του αφοροποιητικού μέσου στους γεωπολυμερείς πολτούς, οδηγώντας σε ελαφρύτερα μεν, πιο εύθραυστα δε, υλικά.

Συγκρίνοντας τώρα τη συμπεριφορά των υλικών με διαφορετική αλκαλικότητα, είναι εμφανές πως οι αντοχές στην περίπτωση διαλύματος NaOH συγκέντρωσης 4M είναι πάντα υψηλότερες από τις αντίστοιχες στα 3M και κατ' επέκταση στα 2M, όπως άλλωστε συμβαίνει πάντα με όλες τις ιδιότητες των τριών αυτών υλικών (πυκνότητα και θερμική αγωγιμότητα). Το κύριο χαρακτηριστικό όμως που προκύπτει είναι ότι στις συνθήκες σύνθεσης των υλικών όπου εμφανίζονται οι βέλτιστες θερμοφυσικές ιδιότητες, οι μηχανικές ιδιότητες των υλικών είναι παραπλήσιες, με ελαφρά υψηλότερες

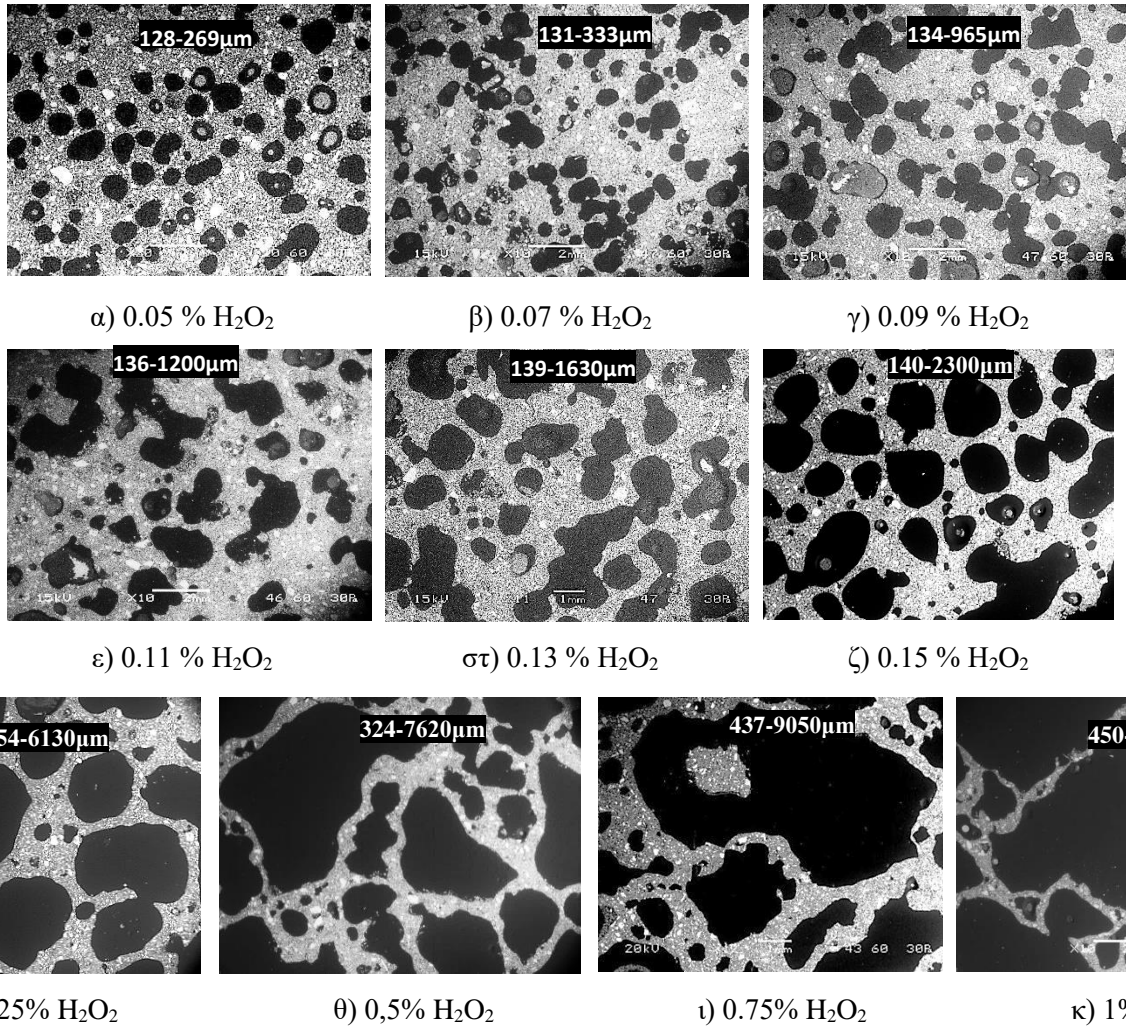
αυτές των υλικών στα 4M NaOH, κυρίως λόγω της μεγαλύτερης φαινόμενης πυκνοτητάς τους.

Τα αποτελέσματα του Σχήματος 9.3.α ταυτίζονται με αντίστοιχη μελέτη (Nambiar and Ramamurthy, 2007) όπου αναφέρεται πως η προσθήκη αφροποιητικού μέσου σε παρεμφερείς πολτούς οδηγεί σε υλικά με χαμηλές τιμές πυκνότητας, γεγονός που συνεπάγεται μείωση των μηχανικών αντοχών τους. Παρόμοια συμπεριφορά όσον αφορά στις μηχανικές ιδιότητες των υλικών συναρτήσκει της συγκέντρωσης αφροποιητικού μέσου αναφέρεται επίσης βιβλιογραφικά στην περίπτωση γεωπολυμερών υλικών από ιπτάμενη τέφρα, (Soutsos et al., 2016) καθώς και στην περίπτωση γεωπολυμερούς ελαφοβαρούς σκυροδέματος, (Zhang et al., 2015).

Τα αποτελέσματα του Σχήματος 9.3.β επιβεβαιώνονται επίσης από μελέτες της διεθνούς βιβλιογραφίας (Ducman et al, 2016), (Alengaram et al., 2013), (Song et al., 2015), (Lanzón et al., 2009), (Posi et al., 2013), (Yong et al., 2016) χρησιμοποιώντας ποζολανικής φύσεως υλικά ως πρώτες ύλες και διαφορετικούς τύπους αφροποιητικών μέσων (σκόνη αλουμινίου, υπεροξειδίου του υδρογόνου, φοινικέλαιο), όπου αναφέρεται πως οι μηχανικές αντοχές των αφροποιημένων υλικών αυξάνονται συναρτήσκει της αυξανόμενης πυκνοτητάς τους. Η εξήγηση για αυτή τη συμπεριφορά, η οποία παρατηρείται και στην περίπτωση των περλιτικών αφρωδών υλικών της παρούσας διατριβής, όπως αναφέρθηκε παραπάνω, δίνεται από την περιγραφή της μικροδομής των υλικών που ακολουθεί, σε συνδυασμό με την αξιολόγηση του συνολικού τους πορώδους.

9.3.2 Μικροδομή αφροποιημένων υλικών

Η μελέτη μικροδομής των αφροποιημένων υλικών προσφέρει σημαντικές πληροφορίες για το μέγεθος, την κατανομή και το σχήμα των πόρων εντός της γεωπολυμερούς μήτρας. Στην εικόνα 9.1 (α-κ) που ακολουθεί παρουσιάζεται η μελέτη μικροδομής των αφρωδών υλικών (λεπτές τομές) με συγκέντρωση διαλύματος NaOH 2M, συναρτήσκει της συγκέντρωσης του υπεροξειδίου (0.05 – 1 % H₂O₂) στον πολφό.



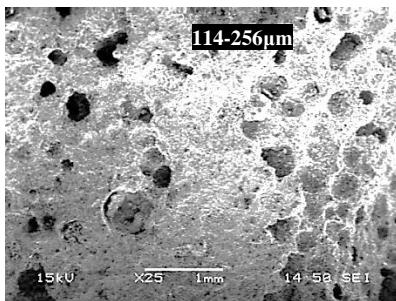
Εικόνα 9.1: Μικροδομή αφροποιημένων γεωπολυμερών συναρτήσει της περιεκτικότητας H_2O_2 μέσω εκπομπής οπισθοσκεδαζόμενων ηλεκτρονίων σε συνθήκες χαμηλού κενού (Συγκέντρωση $NaOH$: 2M, Περιεκτικότητα H_2O_2 : 0.05–1 %, S/L: 2 g/mL, Θερμοκρασία ωρίμανσης: 70 και 50 °C για 24 και 96 ώρες αντίστοιχα).

Παρατηρώντας τις εικόνες 9.1 (α-κ) είναι εμφανές ότι η αύξηση του υπεροξειδίου προκαλεί αύξηση του μεγέθους των πόρων. Συγκεκριμένα, στην ελάχιστη προσθήκη αφροποιητικού (0.05%) οι πόροι είναι μικρού μεγέθους με διάμετρο 128-246 μm . Το υλικό αυτό έχει κλειστό, ομοιόμορφο πορώδες το οποίο πλαισιώνεται από συμπαγή γεωπολυμερή τοιχώματα μεγάλου πάχους.

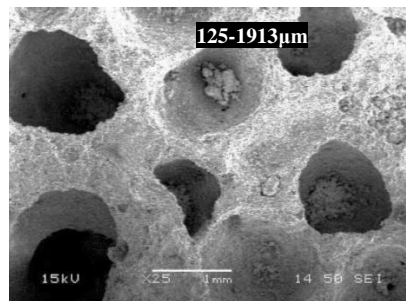
Στη συνέχεια, το ποσοστό του υπεροξειδίου αυξάνεται σε 0.07, 0.09, 0.11, 0.15 και 0.25 %. Σε αυτό το εύρος περιεκτικότητας παρατηρείται συνεχής αύξηση του μεγέθους των πόρων, αλλά τα υλικά εξακολουθούν να εμφανίζουν παράλληλα και αρκετούς πόρους μικρής διαμέτρου. Συγκρίνοντας τις εικόνες 9.1.α και 9.1.ζ φαίνεται ότι η μέση διάμετρος πόρων αυξάνεται **16 φορές** σχεδόν, για αύξηση υπεροξειδίου από 0.05 σε

0.25%. Αντιθέτως, παρατηρώντας τις εικόνες 9.1.ζ και 9.1.κ φαίνεται ότι η μέση διάμετρος πόρων αυξάνεται μόλις **1.5 φορές** για αύξηση υπεροξειδίου από 0.25 σε 1%. Η ραγδαία αύξηση του % H₂O₂ οδηγεί σε αποδόμηση των λεπτών πλέον τοιχωμάτων, προκαλώντας συνένωση των γειτονικών φυσαλίδων (Εικόνα 9.1.κ) και κατάρρευση της πορώδους δομής.

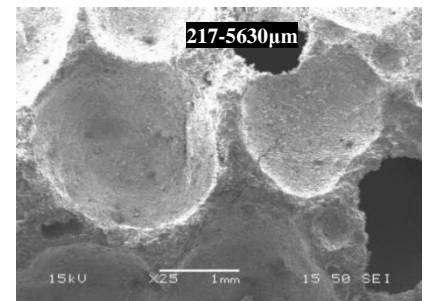
Η μελέτη της μικροδομής των αφοροποιημένων υλικών συναρτήσεως της περιεκτικότητας αφοροποιητικού μέσου για γεωπολυμερείς πολτούς με υψηλότερες συγκεντρώσεις διαλύματος NaOH (3 και 4M) παρουσιάζεται στις εικόνες 9.2 και 9.3 αντίστοιχα.



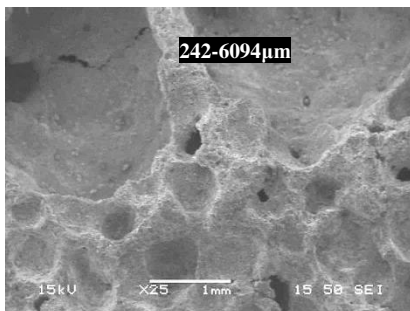
α) 0.05 % H₂O₂



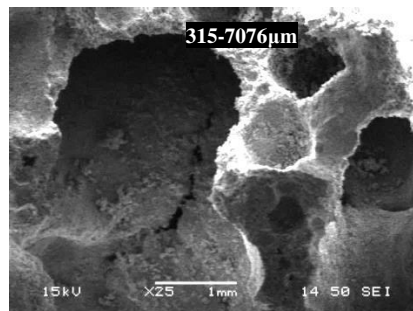
β) 0.15 % H₂O₂



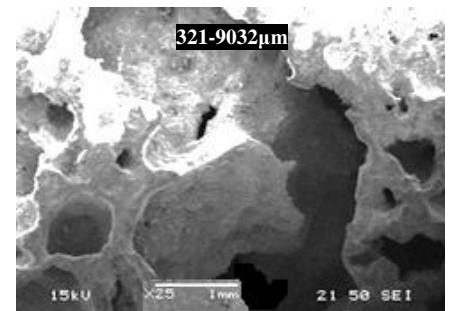
γ) 0.25 % H₂O₂



δ) 0.5 % H₂O₂

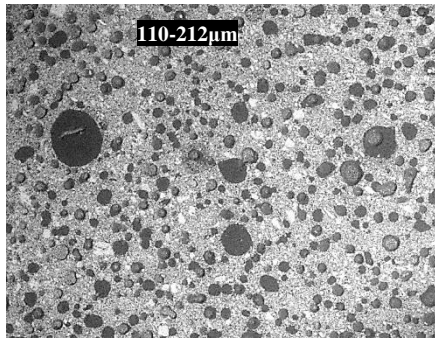


ε) 0.75 % H₂O₂

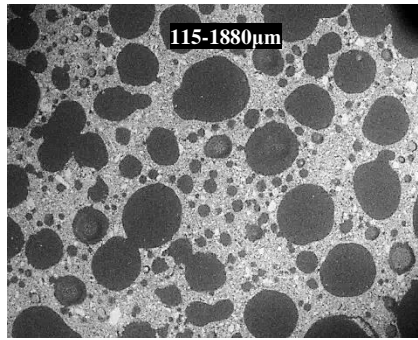


στ) 1 % H₂O₂

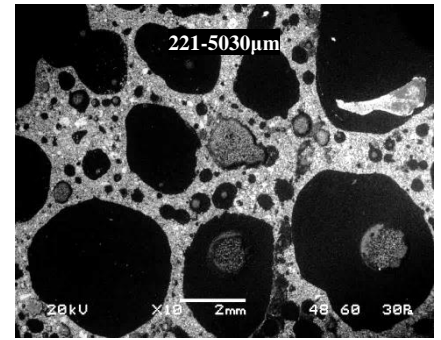
Εικόνα 9.2: Μικροδομή αφοροποιημένων γεωπολυμερών συναρτήσεως της περιεκτικότητας H₂O₂ μέσω εκπομπής οπισθοσκεδαζόμενων ηλεκτρονίων σε συνθήκες χαμηλού κενού (Συγκέντρωση NaOH: 3M, Περιεκτικότητα H₂O₂: 0.05–1 %S/L: 2 g/mL, Θερμοκρασία ωρίμανσης: 70 και 50 °C για 24 και 96 ώρες αντίστοιχα).



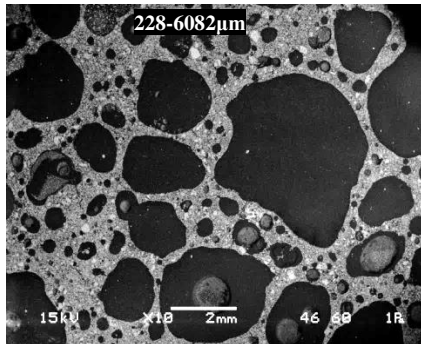
α) 0.05 % H₂O₂



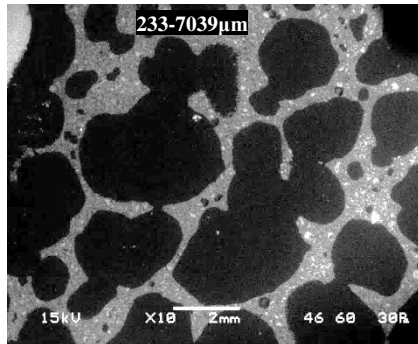
β) 0.15 % H₂O₂



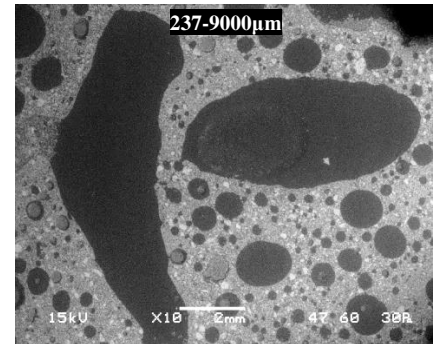
γ) 0.25 % H₂O₂



δ) 0.5 % H₂O₂



ε) 0.75 % H₂O₂



σ) 1 % H₂O₂

Εικόνα 9.3: Μικροδομή αφροποιημένων γεωπολυμερών συναρτήσει της περιεκτικότητας H₂O₂ μέσω εκπομπής οπισθοσκεδαζόμενων ηλεκτρονίων σε συνθήκες χαμηλού κενού (Συγκέντρωση NaOH: 4M, Περιεκτικότητα H₂O₂: 0.05–1 %S/L: 2 g/mL, Θερμοκρασία ωρίμανσης: 24 h στους 70 και 96 h στους 50 °C).

Σύμφωνα λοιπόν με τη μελέτη μικροδομής των αφρωδών υλικών σε υψηλότερες συγκεντρώσεις διαλύματος NaOH (Εικόνα 9.2 και 9.3), ισχύουν γενικά τα ίδια συμπεράσματα που προαναφέρθηκαν στην περίπτωση της χαμηλότερης συγκέντρωσης διαλύματος καυστικού νατρίου, 2 M. Και στις τρεις συγκεντρώσεις διαλύματος NaOH η αύξηση του υπεροξειδίου στον πολτό μεταξύ 0.05 και 0.25 % προκαλεί ραγδαία αύξηση του μεγέθους των πόρων, ενώ επιπλέον προσθήκη αφροποιητικού οδηγεί σε πλατό τιμών.

Εκτός από τη μελέτη μικροδομής των υλικών μέσω ηλεκτρονικής μικροσκοπίας σάρωσης, πραγματοποιήθηκαν μετρήσεις προσδιορισμού του **% όγκου των πόρων** (% Cell Volume) των αφροποιημένων γεωπολυμερών, συναρτήσει της περιεκτικότητας υπεροξειδίου του υδρογόνου. Ο % όγκος των πόρων προσδιορίστηκε από την εξίσωση 9.2:

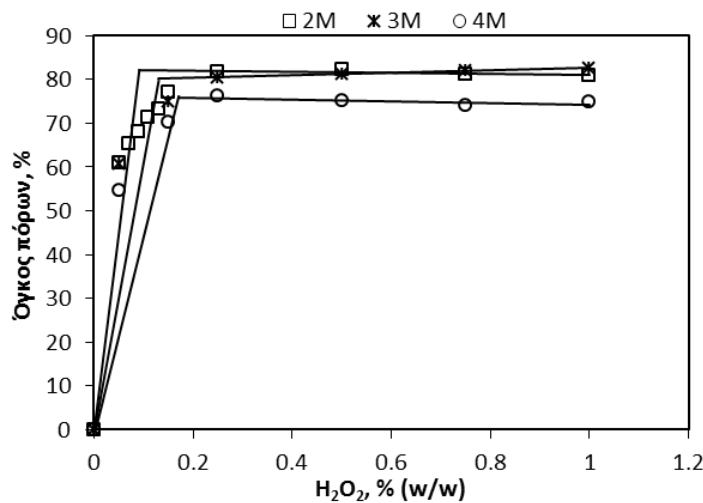
$$\% \text{ Cell Volume} = \left(1 - \frac{\rho}{d}\right) \times 100 \quad (9.2)$$

Όπου:

ρ : Φαινόμενη πυκνότητα υλικού (*Apparent Density*)

d : Πυκνότητα του γεωπολυμερούς ικριώματος (*skeletal density*) που προσδιορίστηκε μέσω του στερεοπυκνομέτρου QUANTACHROME

Στο διάγραμμα που ακολουθεί (Σχήμα 9.4), παρουσιάζονται τα αποτελέσματα του % όγκου των πόρων των υλικών για τρεις διαφορετικές συγκεντρώσεις διαλύματος NaOH.



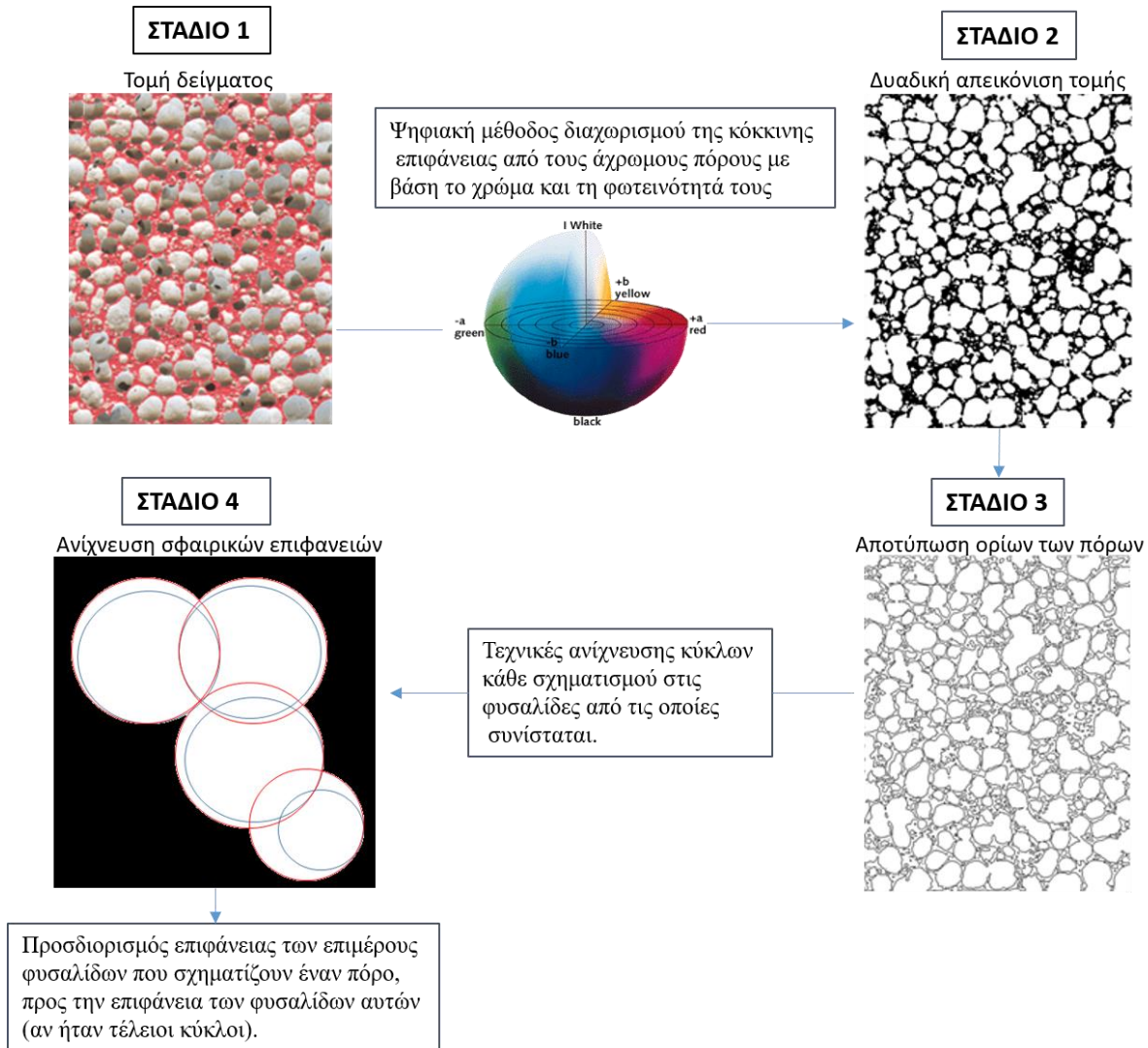
Σχήμα 9.4: Διάγραμμα % όγκου πόρων αφοροποιημένων υλικών 2, 3 και 4M δ.NaOH, συναρτήσεως της περιεκτικότητας H₂O₂ (S/L= 2 g/mL, θερμοκρασία ωρίμανσης 70 και 50 °C για 24 και 96 ώρες αντίστοιχα)

Παρατηρώντας το διάγραμμα είναι εμφανής η **αύξηση του % όγκου των πόρων** των υλικών, **καθώς το αφοροποιητικό μέσο αυξάνεται**, σε όλες τις συγκεντρώσεις διαλύματος NaOH. Παρατηρείται επίσης πως η προσθήκη 0,25% H₂O₂ αποτελεί βέλτιστη τιμή των διαγραμμάτων, ενώ μεταξύ 0,25 και 1 % H₂O₂ δεν παρατηρείται αξιόλογη μεταβολή στο πορώδες των υλικών, όπως φαίνεται και από το σχηματισμό αντίστοιχου πλατό. Αυτό συνάδει πλήρως με τα αποτελέσματα της μελέτης των θερμοφυσικών και μηχανικών ιδιοτήτων που παρουσιάστηκαν παραπάνω. Τέλος η καταληκτική τιμή του όγκου πόρων στο πλατό είναι 82%, 78% και 75% για 2, 3 και 4M NaOH στο διάλυμα ενεργοποίησης αντίστοιχως πράγμα που συνάδει με τις πειραματικές μετρήσεις της φαινόμενης πυκνότητας (μεγαλύτερη φαινόμενη πυκνότητα, μικρότερος όγκος πόρων).

9.3.2.1 Ψηφιακή μέθοδος προσδιορισμού πορώδους σε αφροποιημένα υλικά με 2 M NaOH

Εκτός από τη μελέτη μικροδομής και % όγκου πόρων των υλικών συναρτήσει του προστιθέμενου αφροποιητικού μέσου, πραγματοποιήθηκε ένας επιπλέον τρόπος αποτίμησης του πορώδους, ο οποίος αφορά σε **ψηφιακές μεθόδους** προσδιορισμού του **πληθυσμού και της κατανομής μεγεθών των φυσαλίδων**. Η μελέτη πραγματοποιήθηκε σε γεωπολυμερείς πάστες με συγκέντρωση διαλύματος καυστικού νατρίου 2M (με σταθερό λόγο στερεών προς υγρά 2 g/mL), ενώ οι % περιεκτικότητες H₂O₂ που προστέθηκαν ήταν μεταξύ 0.05–1. Ο λόγος για τον οποίο επιλέχθηκε η συγκεκριμένη συγκέντρωση καυστικού νατρίου είναι οι βέλτιστες ιδιότητες των υλικών που παρήχθησαν σε αυτές τις συνθήκες, σύμφωνα με το κεφάλαιο 9.3.1. Οι **ψηφιακές μέθοδοι** προσδιορισμού του **πληθυσμού των φυσαλίδων** πραγματοποιήθηκαν στο εργαστήριο Ορυκτολογίας, Πετρογραφίας και Κοιτασματολογίας του τομέα των Γεωλογικών Επιστημών της Σχολής Μηχανικών Μεταλλείων – Μεταλλουργών του Ε.Μ.Π σε συνεργασία με τον καθηγητή κ. Ηλία Χατζηθεοδορίδη και τον υποψήφιο διδάκτορα Ελευθέριο Προφήτη.

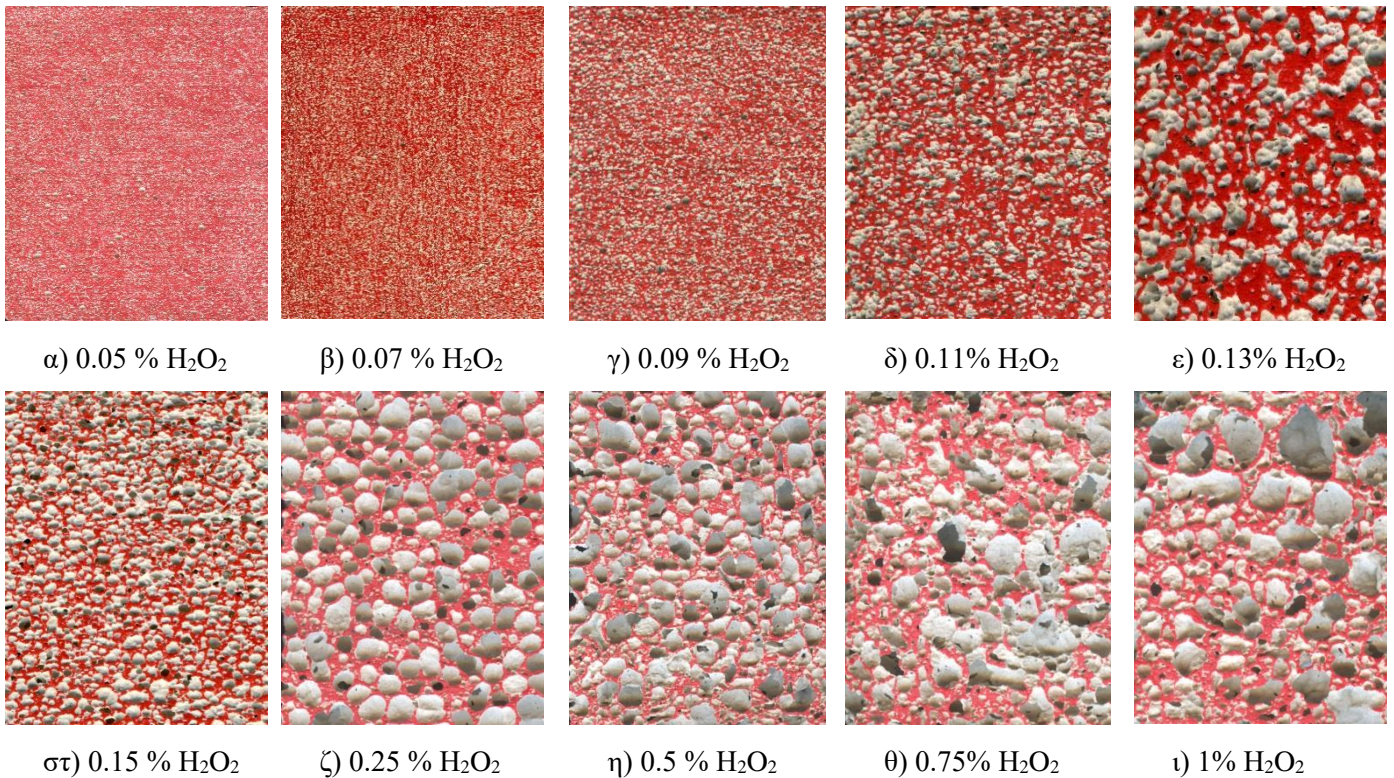
Εξειδικευμένες τεχνικές επεξεργασίας εικόνας (image processing techniques) που χρησιμοποιούνται σε πλήθος μελετών της διεθνούς βιβλιογραφίας (Pan et.al, 2011), (Yuen et.al, 1990), (Cuevas et.al, 2012), (Schuster et.al, 2004) χρησιμοποιήθηκαν για τον προσδιορισμό του αριθμού και της κατανομής πόρων συγκεκριμένου μεγέθους συναρτήσει του ποσοστού προσθήκης υπεροξειδίου. Η μεθοδολογία στηρίχθηκε στη θεώρηση πως κατά τη διαδικασία της αφροποίησης λαμβάνει χώρα η συγχώνευση πολλαπλών μεμονωμένων φυσαλίδων ως προς σχηματισμό ενός μεγαλύτερου πόρου. Σε αυτή την περίπτωση εφαρμόστηκαν ειδικές τεχνικές ανίχνευσης κύκλων με σκοπό την ανάλυση κάθε τέτοιου πόρου στις φυσαλίδες από τις οποίες συνίσταται. Όλες οι εικόνες των δειγμάτων, σαρώθηκαν μέσω κατάλληλου scanner με ανάλυση 600×600 dpi (dots per inch). Προκειμένου να αποφευχθούν λανθασμένα αποτελέσματα προκαλούμενα από σκιάσεις στο εσωτερικό των πόρων, η επιφάνεια του κάθε δείγματος υποβλήθηκε σε βαφή κόκκινου χρώματος, επομένως εξασφαλίστηκε ευκρίνεια των πόρων λόγω της επίπεδης, στιλβωμένης επιφάνειας των εξεταζόμενων υλικών. Τα στάδια της εν λόγω μεθοδολογίας παρουσιάζονται στο διάγραμμα ροής που ακολουθεί (Σχήμα 9.5).



Σχήμα 9.5: Διάγραμμα ροής σταδίων ψηφιακών μεθόδων ανάλυσης και τεχνικών ανίχνευσης κύκλων σε επίπεδες επιφάνειες αφροποιημένων γεωπολυμερών υλικών με σκοπό την ποσοτικοποίηση του πορώδους ανά μονάδα επιφάνειας των δειγμάτων

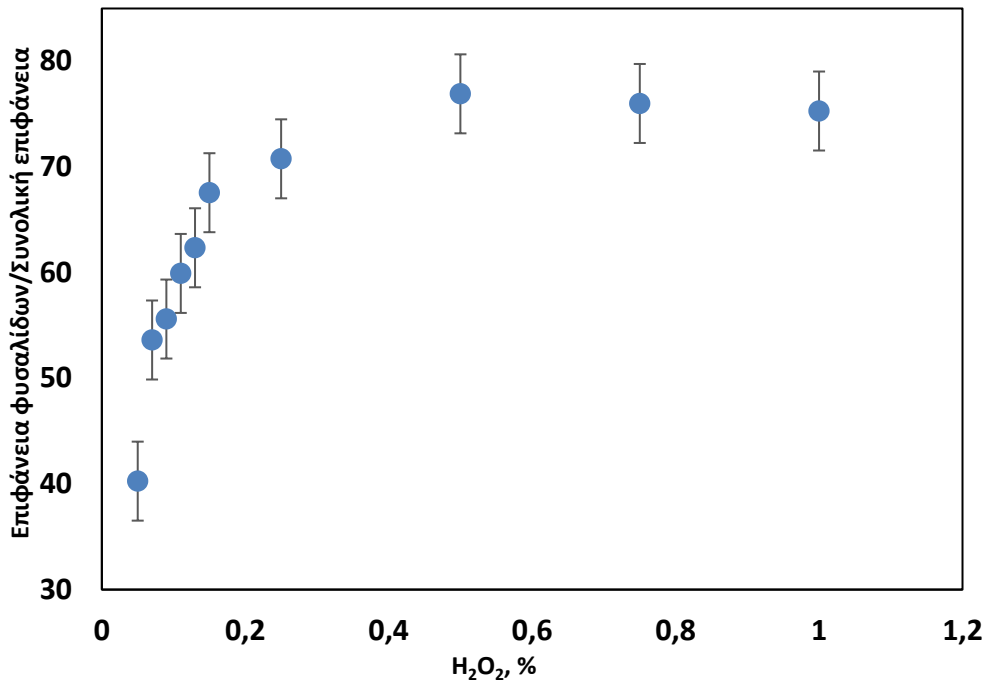
Η επεξεργασία των εικόνων εκτυλίσσεται σε τέσσερα στάδια. Στο πρώτο, πραγματοποιείται διαχωρισμός της κόκκινης χρωματισμένης επιφάνειας των υλικών από τους άχρωμους (άβαφους) πόρους εντός των επιφανειών αυτών. Στη συνέχεια πραγματοποιείται μετατροπή της εικόνας σε δυαδική μορφή (Στάδιο 2) και με αυτό τον τρόπο προκύπτουν εν τέλει τα όρια των πόρων (Στάδιο 3). Με βάση λοιπόν τη θεώρηση ότι τα όρια των πόρων αποτελούν μέρος της περιφέρειας κύκλου, εφαρμόζονται οι κατάλληλες τεχνικές ανίχνευσης κύκλου, απευθείας στις δυαδικές εικόνες. Στο τελικό στάδιο υπολογίζεται η επιφάνεια των επιμέρους φυσαλίδων που σχηματίζουν, μέσω συνένωσης, έναν μόνο πόρο, προς την επιφάνεια των φυσαλίδων αυτών, αν ήταν τέλειοι κύκλοι. Αυτό αφορά θεωρητικά στην αρχική επιφάνεια κάθε φυσαλίδας πριν τη

διαδικασία συγχώνευσής της σε έναν πόρο πολλαπλών φυσαλίδων. Η εφαρμογή των ψηφιακών μεθόδων ανάλυσης στη συγκεκριμένη πειραματική σειρά, οδηγεί σε αποτελέσματα που δίνουν πολλές πληροφορίες για τη δημιουργία των πόρων, συναρτήσει του αυξανόμενου υπεροξειδίου (Εικόνα 9.4).



Εικόνα 9.4: Επίπεδες επιφάνειες αφροποιημένων γεοπολυμερών υλικών συναρτήσει προστιθέμενου H₂O₂, που σαρώθηκαν για αξιολόγηση πορώδους με ψηφιακές μεθόδους ανάλυσης (Συγκέντρωση διαλύματος NaOH: 2M, S/L: 2 g/mL, θερμοκρασία ωρίμανσης 70 και 50 °C για 24 και 96 ώρες αντίστοιχα)

Έτσι λοιπόν προέκυψε το παρακάτω διάγραμμα, προσδιορίζοντας τη σχέση μεταξύ της περιεκτικότητας του H₂O₂ και του λόγου της επιφάνειας πόρων προς τη συνολική επιφάνεια του δείγματος (Σχήμα 9.6).

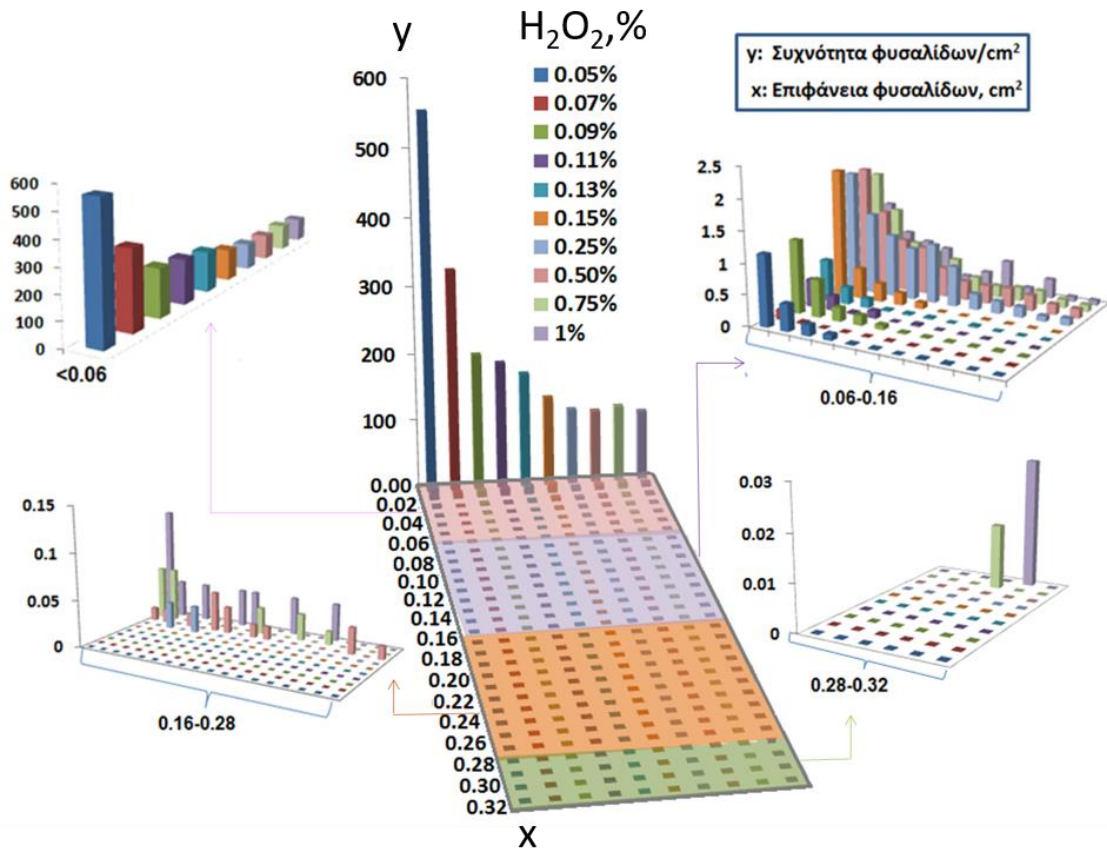


Σχήμα 9.6: Επιφάνεια φυσαλίδων/Συνολική επιφάνεια δείγματος συναρτήσεως του αυξανόμενου H₂O₂ στον πολτό (Συγκέντρωση δ. NaOH: 2M, S/L= 2 g/mL & θερμοκρασία ωρίμανσης 70 και 50 °C για 24 και 96 ώρες αντίστοιχα)

Η αύξηση της συγκέντρωσης του H₂O₂ προκαλεί αύξηση του λόγου επιφάνειας πόρων προς τη συνολική επιφάνεια του δείγματος, μεταξύ 0,05 και 0,25 % H₂O₂. Στη συνέχεια σχηματίζεται και πάλι το ίδιο πλατό που παρατηρείται και στα αντίστοιχα διαγράμματα πυκνότητας, θερμικής αγωγιμότητας και % όγκου πόρων (Σχήμα 9.2 και 9.7).

Τα αποτελέσματα των ψηφιακών μεθόδων ανάλυσης παρουσιάζονται στο ιστόγραμμα του σχήματος 9.7. Στον οριζόντιο άξονα γίνεται μια κατηγοριοποίηση στις φυσαλίδες διαφορετικών μεγεθών συναρτήσεως της περιετικότητας του υπεροξειδίου σε κλάσεις. Οι κλάσεις αυτές έχουν προκύψει από αναγωγή (normalization) ως προς τη συνολική επιφάνεια κάθε δείγματος. Ο κατακόρυφος άξονας αντιπροσωπεύει τη συχνότητα κάθε κλάσης ως μια ποσοτικοποίηση του συνόλου των φυσαλίδων που ανιχνεύθηκαν. Επομένως έχουν οριστεί 50 διαφορετικές κλάσεις ανάλογα με το μέγεθος του εκάστοτε δείγματος. Θα πρέπει να διευκρινιστεί ότι τα αποτελέσματα που παρουσιάζονται στο ιστόγραμμα αντιστοιχούν στο πιο αντιπροσωπευτικό τμήμα των κλάσεων (εστίαση στις 20 πρώτες κλάσεις διότι σε αυτό το κομμάτι παρατηρείται υψηλή συλλογή στοιχείων). Τα τελικά αποτελέσματα περιλαμβάνουν τη συχνότητα των

φυσαλίδων με βάση την επιφάνειά τους (cm^2), αναγόμενη προς τη μονάδα επιφάνειας (cm^2) του κάθε δείγματος. Αυτή η κατανομή προκύπτει από ταξινόμηση των φυσαλίδων σε συγκεκριμένα μεγέθη σύμφωνα με το % H_2O_2 που προστίθεται στη γεωπολυμερή πάστα.

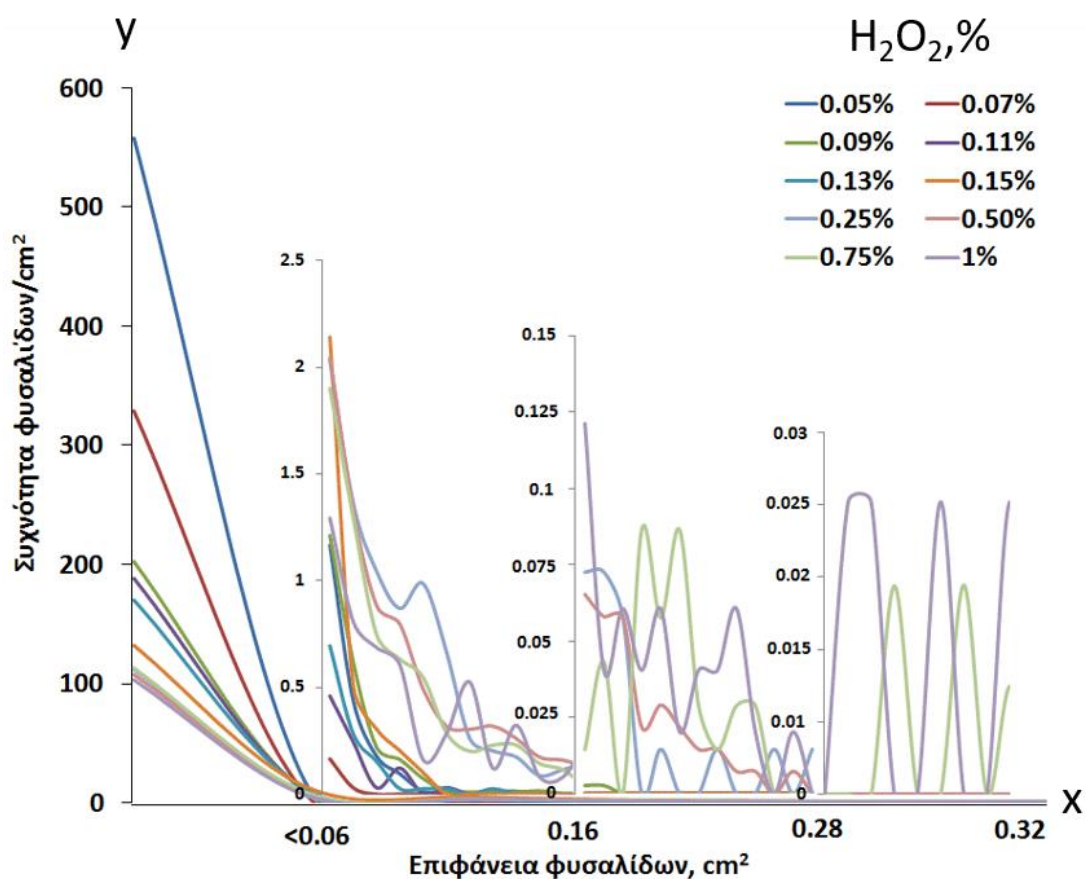


Σχήμα 9.7: Ιστόγραμμα με 3D προβολή της επιφάνειας των φυσαλίδων συναρτήσει της περιεκτικότητας H_2O_2 των υλικών (Συγκέντρωση διαλύματος NaOH : 2M, S/L: 2 g/mL, θερμοκρασία ωρίμανσης 70 και 50 °C για 24 και 96 h ώρες αντίστοιχα)

Μια γενική παρατήρηση είναι ότι στα δείγματα χαμηλής περιεκτικότητας υπεροξειδίου παρατηρείται μεγάλο ποσοστό ανεξάρτητων, μικρού μεγέθους φυσαλίδων. Περαιτέρω αύξηση του υπεροξειδίου προκαλεί μείωση του ποσού των μικρών φυσαλίδων και ταυτόχρονη αύξηση της εμφάνισης μεγαλύτερων. Στην περίπτωση της μέγιστης προσθήκης υπεροξειδίου, παρατηρούνται αποκλειστικά φυσαλίδες μεγάλου μεγέθους, ενώ οι μικρές έχουν εξαλειφθεί πλήρως. Στις χαμηλές περιεκτικότητες αφροποιοητικού μέσου ο αριθμός των μικρομεγέθων φυσαλίδων είναι

εξαιρετικά υψηλός συγκριτικά με τις υψηλότερες περιεκτικότητες υπεροξειδίου, όπου ο αριθμός των ευμεγέθων φυσαλίδων είναι αρκετά χαμηλός.

Το παραπάνω φαινόμενο αποτυπώνεται και μέσω διαγράμματος καμπυλών στο σχήμα 9.8, όπου το συνολικό διάγραμμα χωρίζεται σε τέσσερις υπο-περιοχές δείχνοντας καθαρά ακόμα και τις πολύ χαμηλές τιμές του κατακόρυφου άξονα (μικρός αριθμός φυσαλίδων).



Σχήμα 9.8: Διάγραμμα συχνότητας φυσαλίδων συναρτήσει του μεγέθους τους για διαφορετικές συγκεντρώσεις H_2O_2 (Συγκέντρωση διαλύματος $NaOH$: 2M, S/L: 2 g/mL, θερμοκρασία ωρίμανσης 70 & 50 °C για 24 και 96 ώρες αντίστοιχα)

Η πρώτη υπο-περιοχή φανερώνει την ύπαρξη πολύ μικρών φυσαλίδων ($< 0.06 \text{ cm}^2$) για την ελάχιστη προσθήκη υπεροξειδίου (0.05 %). Πιο συγκεκριμένα, η προσθήκη 0.05 % H_2O_2 επιφέρει τη μέγιστη συχνότητα στις φυσαλίδες της συγκεκριμένης κλάσης, ίση με 570 φυσαλίδες/ cm^2 . Ακολουθεί προσθήκη 0.07 και 0.09 % H_2O_2 με 337 και 213 φυσαλίδες/ cm^2 αντίστοιχα. Οι τιμές των συχνοτήτων μειώνονται σε 200, 183 και 150 φυσαλίδες/ cm^2 για περιεκτικότητες αφοροποιητικού 0.11, 0.13, και 0.15 % αντίστοιχα.

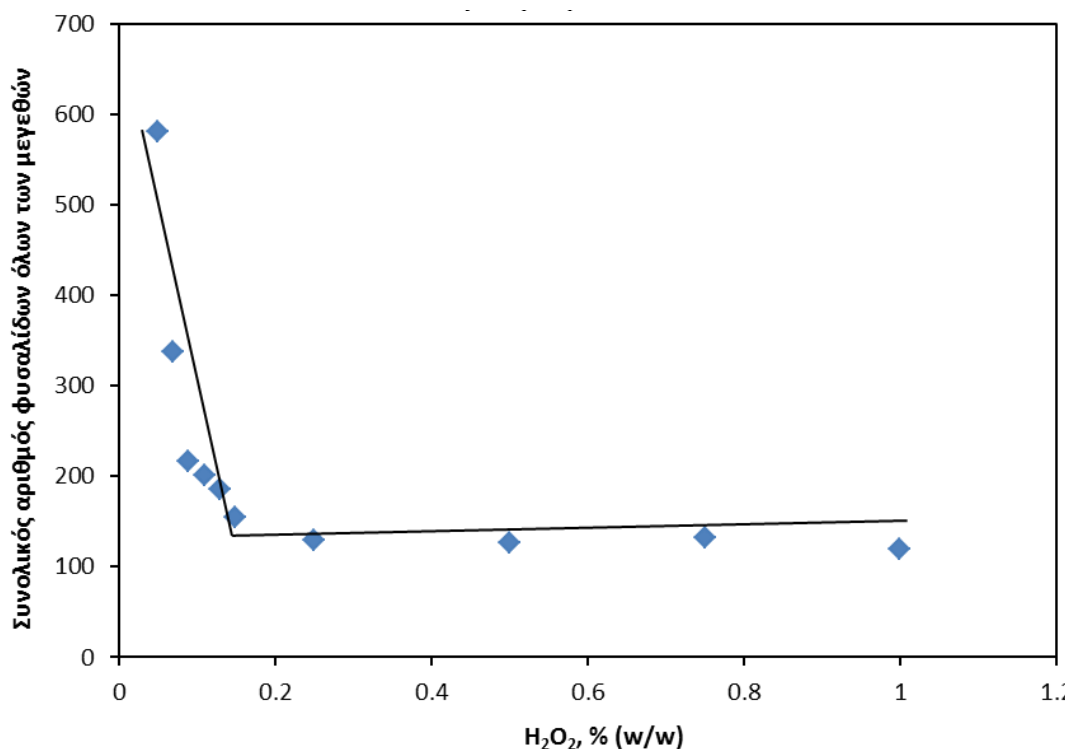
Μεταξύ 0.25 και 1 % υπεροξειδίου, η συχνότητα των φυσαλίδων λαμβάνει χαμηλότερες τιμές, κυμαινόμενες μεταξύ 130–120 φυσαλίδες/cm². Στην ουσία, το 0.25% H₂O₂ αποτελεί οριακή συνθήκη από την οποία και έπειτα η συχνότητα των φυσαλίδων κινείται σε πλατό τιμών, υποδηλώνοντας ότι επιπλέον προσθήκη αφροποιητικού δεν επιφέρει αξιόλογη επίδραση στο πορώδες του υλικού.

Η δεύτερη υπο-περιοχή περιλαμβάνει την κλάση 0.06–0.16 cm². Σε αυτή την περιοχή, η συχνότητα των μικροσκοπικών φυσαλίδων μειώνεται και ξεκινά η εμφάνιση μεγαλύτερων που προέρχονται από υψηλότερα ποσοστά υπεροξειδίου (0.15–0.5%). Αξίζει να επισημανθεί η ραγδαία μείωση που παρατηρείται στις τιμές του κατακόρυφου άξονα, ως απόρροια της συνένωσης δυο ή περισσότερων φυσαλίδων σε μια μεγαλύτερη, με αποτέλεσμα σημαντική μείωση στον πληθυσμό τους.

Στην τρίτη υπο-περιοχή περιλαμβάνεται η κλάση 0.16–0.28 cm², όπου η ύπαρξη των φυσαλίδων οφείλεται αποκλειστικά στα υψηλά ποσοστά H₂O₂ (> 0.25 %), καθώς οι φυσαλίδες μικρού μεγέθους πλέον εκλείπουν.

Η τέταρτη υπο-περιοχή αντιστοιχεί στη μέγιστη κλάση με τιμές μεταξύ 0.28 και 0.32 cm². Στην περίπτωση αυτή παρατηρούνται μόνο φυσαλίδες προερχόμενες από 0.75 και 1 % H₂O₂. Η μέγιστη τιμή της τελευταίας κλάσης (0.32 cm²) αντιστοιχεί σε τιμές συχνοτήτων 0.015 και 0.025 φυσαλίδες/cm², προερχόμενες από περιεκτικότητες H₂O₂, 0.75 και 1 % αντίστοιχα. Το γεγονός αυτό επιβεβαιώνει ότι η υψηλότερη περιεκτικότητα υπεροξειδίου επιφέρει τη μέγιστη συχνότητα μεγάλων φυσαλίδων.

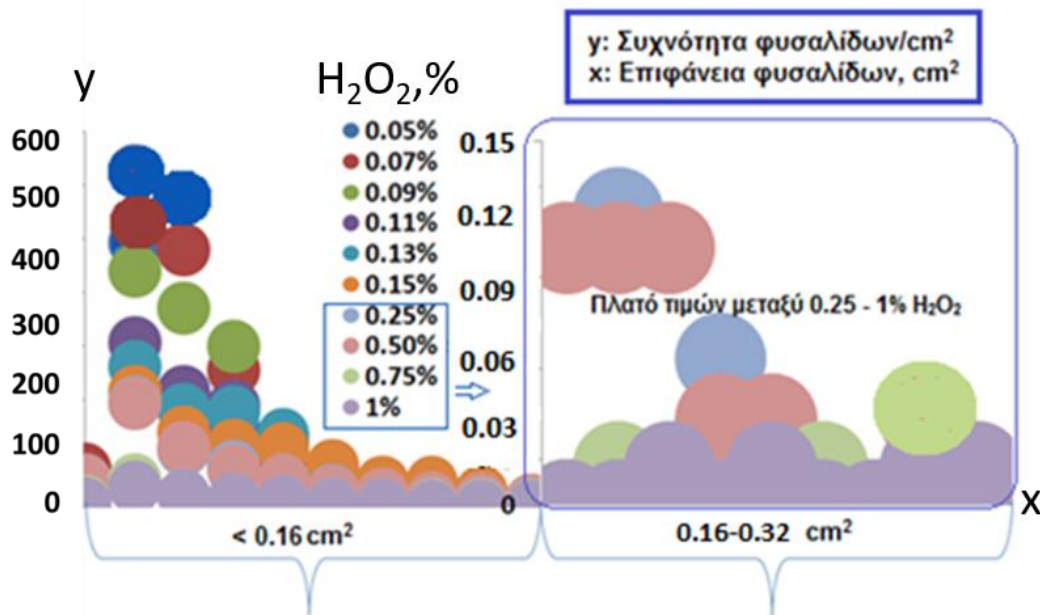
Στο διάγραμμα που ακολουθεί (Σχήμα 9.9) παρουσιάζεται ο **συνολικός αριθμός των φυσαλίδων με βάση την επιφάνειά τους** σε συνάρτηση με το προστιθέμενο υπεροξείδιο του υδρογόνου στο γεωπολυμερή πολφό.



Σχήμα 9.9: Συνολικός αριθμός φυσαλίδων όλων των μεγεθών συναρτήσει περιεκτικότητας H₂O₂ (Συγκέντρωση διαλύματος NaOH: 2M, S/L: 2 g/mL, θερμοκρασία ωρίμανσης 70 και 50 °C για 24 και 96 ώρες αντίστοιχα).

Η μείωση του αριθμού των φυσαλίδων είναι εμφανώς πιο έντονη στα χαμηλά ποσοστά υπεροξειδίου, όπως φαίνεται και στην καμπύλη, ενώ για υψηλότερα επίπεδα αφροποιητικού, σχηματίζεται σχεδόν ευθεία γραμμή. Πιο συγκεκριμένα στα χαμηλά ποσοστά υπεροξειδίου ανιχνεύονται περίπου 600 φυσαλίδες ανά μονάδα επιφάνειας ενώ στα υψηλότερα ποσοστά H₂O₂ (0.25–1 %) ο πληθυσμός των φυσαλίδων μειώνεται σημαντικά σχηματίζοντας πλατό τιμών (100 φυσαλίδες/cm²). Επίσης είναι προφανές ότι δεν αποτυπώνεται ο σχηματισμός πολυάριθμων μεγάλου μεγέθους φυσαλίδων για τα υψηλά ποσοστά υπεροξειδίου. Στη μελέτη μικροδομής της συγκεκριμένης πειραματικής σειράς φαίνεται ξεκάθαρα η διαφοροποίηση του πληθυσμού των φυσαλίδων ανά μονάδα επιφάνειας. Συγκρίνοντας λοιπόν το Σχήμα 9.9 με την εικόνα 9.1 παρατηρείται ραγδαία **μείωση του πληθυσμού** των φυσαλίδων μεταξύ 0.05 και 0.25 % υπεροξειδίου διότι όπως φαίνεται και στις εικόνες μικροδομής σε αυτό το εύρος περιεκτικότητας αφροποιητικού **μεγαλώνει ραγδαία το μέγεθός τους** (16 φορές). Περαιτέρω προσθήκη αφροποιητικού (0.25–1 %) αυξάνει μεν το μέγεθος των φυσαλίδων αλλά η αύξηση δεν είναι τόσο εμφανής όπως στα χαμηλότερα ποσοστά (1.5 φορές), σχηματίζοντας πλατό

τιμών όπως απεικονίζεται χαρακτηριστικά από το διαγράμμα τύπου bubble που ακολουθεί (Σχήμα 9.10).



Σχήμα 9.10: Διάγραμμα τύπου bubble της συχνότητας φυσαλίδων συναρτήσει του μεγέθους τους για προστιθέμενη ποσότητα H_2O_2 (Συγκέντρωση διαλύματος NaOH: 2M, S/L: 2 g/mL, θερμοκρασία ωρίμανσης 70 και 50 °C για 24 και 96 ώρες αντίστοιχα)

Συνοψίζοντας, στην παρούσα μελέτη πραγματοποιήθηκε προσδιορισμός της συχνότητας συγκεκριμένου μεγέθους φυσαλίδων ανά μονάδα επιφάνειας του εκάστοτε δείγματος συναρτήσει της προσθήκης υπεροξειδίου στη γεωπολυμερή πάστα. Τα αποτελέσματα που προέκυψαν μέσω χρήσης ψηφιακών μεθόδων ανάλυσης εικόνας επιβεβαίωσαν την ύπαρξη ανεξάρτητων μικρών φυσαλίδων στα χαμηλά ποσοστά υπεροξειδίου. Από τις ψηφιακές μεθόδους ανάλυσης προέκυψαν τα εξής συμπεράσματα:

- Το 0.05 % H_2O_2 δίνει το μεγαλύτερο ποσοστό κατανομής μικρού μεγέθους φυσαλίδων
- Όσο το υπεροξείδιο αυξάνεται, τόσο μειώνεται ο πληθυσμός των μικρών φυσαλίδων και τόσο αυξάνεται ο σχηματισμός μεγαλύτερων
- Μεταξύ 0.25 και 1 % H_2O_2 , ο πληθυσμός των φυσαλίδων κινείται σε πλατό σταθερών τιμών και αποτελείται κυρίως από φυσαλίδες μεγάλου μεγέθους

9.4 Συμπεράσματα Κεφαλαίου 9

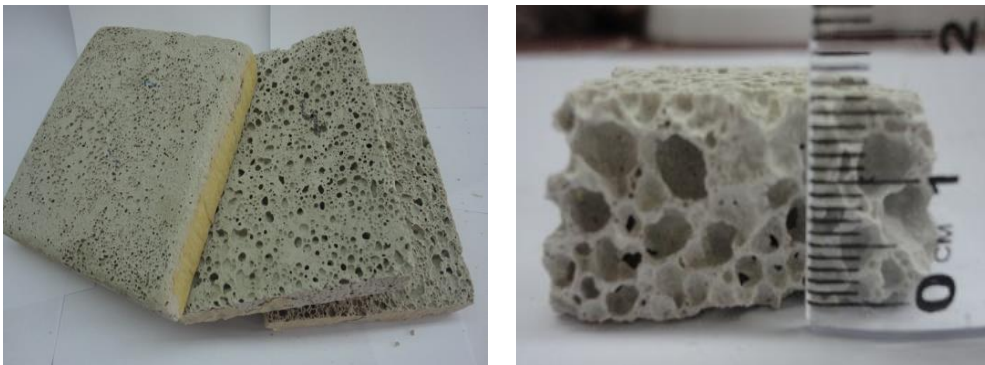
Σε αυτό το κεφάλαιο, πραγματοποιήθηκαν πειράματα αφροποίησης των γεωπολυμερών πολτών με προσθήκη υπεροξειδίου του υδρογόνου (H_2O_2). Ο λόγος στερεών προς υγρά διατηρήθηκε σταθερός στα 2 g/mL και οι συγκεντρώσεις καυστικού νατρίου που επιλέχθηκαν ήταν 2, 3 και 4M. Τα δύο βασικά συμπεράσματα της μελέτης ήταν ότι: 1) η αύξηση της περιεκτικότητας H_2O_2 οδήγησε σε βελτίωση των φυσικών και θερμικών ιδιοτήτων των υλικών, 2) η αύξηση της αλκαλικότητας του διαλύματος ενεργοποίησης των πολτών οδήγησε σε αύξηση των τιμών πυκνότητας, θερμικής αγωγιμότητας και αντοχής των υλικών σε θλίψη. Τα παραγόμενα υλικά έφτασαν σε χαμηλές τιμές φαινόμενης πυκνότητας και θερμικής αγωγιμότητας, με βέλτιστη τιμή 408 kg/m^3 και 0.075 W/m.K αντίστοιχα για 0.25% υπεροξείδιο στα 2 M NaOH. Οι μετρήσεις αντοχών σε θλίψη έδειξαν ότι τα αφροποιημένα γεωπολυμερή υλικά παρουσιάζουν παρεμφερείς ιδιότητες με τα αντίστοιχα εμπορικά ελαφροβαρή προϊόντα όπως το κυψελωτό σκυρόδεμα παραγόμενο σε αυτόκλειστο (AAC) και το αφροποιημένο σκυρόδεμα (aerated concrete).

Η μελέτη μικροδομής των τελικών υλικών φανέρωσε μεγάλους, ανομοιόμορφους πόρους 128–9350 μm και τραχείες αλλά εύκολα μορφοποιήσιμες επιφάνειες. Αποκλειστικά για τη σειρά 2 M που επέφερε τα υλικά με τις βέλτιστες ιδιότητες, πραγματοποιήθηκε ειδική ψηφιακή μέθοδος προσδιορισμού της κατανομής των φυσαλίδων συναρτήσει της συγκέντρωσης H_2O_2 με βάση το μέγεθός τους, μέσω της τεχνικής του image processing. Τα αποτελέσματα ταυστίστηκαν με τα αντίστοιχα της μικροδομής, της φαινόμενης πυκνότητας και της θερμικής αγωγιμότητας, επιβεβαιώνοντας την ύπαρξη πλατό για προσθήκη 0.25 % υπεροξείδιο του υδρογόνου. Συγκριτικά με τα εμπορικά ελαφροβαρή υλικά, τα βέλτιστα αφροποιημένα γεωπολυμερή από περλίτη παρουσιάζουν παρεμφερείς τιμές φαινόμενης πυκνότητας, αλλά καλύτερες τιμές θερμικής αγωγιμότητας από το AAC (βέλτιστη θερμική αγωγιμότητα 0.12 W/m.K για φαινόμενη πυκνότητα 450 kg/m^3) (Newman & Owens, 2013), (ReviewAli Hamad, 2014) και το αφροποιημένο σκυρόδεμα-aerated concrete (βέλτιστη θερμική αγωγιμότητα 0.1 W/m.K και αντοχή σε θλίψη 0.5-1 MPa για φαινόμενη πυκνότητα 400 kg/m^3) (ReviewAli Hamad, 2014).

10. ΑΦΡΟΠΟΙΗΣΗ ΓΕΩΠΟΛΥΜΕΡΩΝ ΠΟΛΤΩΝ ΣΕ ΣΥΝΘΗΚΕΣ ΠΙΕΣΗΣ

10.1 Η ιδέα της αφροποίησης υπό πίεση

Από τα πειραματικά αποτελέσματα του κεφαλαίου 9, προέκυψε ότι μετά από προσθήκη 0,25 % H_2O_2 οι τιμές στις ιδιότητες των υλικών φτάνουν σε πλατό, που σημαίνει πως επιπρόσθετη αύξηση υπεροξειδίου του υδρογόνου δεν προκαλεί επιπλέον αφροποίηση του υλικού. Συνεπώς, δε σημειώνεται περαιτέρω βελτίωση στις τιμές φαινόμενης πυκνότητας και θερμικής αγωγιμότητας, ενώ συγχρόνως παρατηρείται σταδιακή κατάρρευση της δομής του υλικού. Τα παραγόμενα υλικά παρουσιάζουν ανομοιογενές και μη ελεγχόμενο πορώδες (Εικόνα 10.1). Η ανάγκη λοιπόν για παραγωγή υλικών με ομοιόμορφη κατανομή φυσαλίδων οδήγησε στην **ιδέα της σύνθεσης αφροποιημένων υλικών των οποίων το πρώτο στάδιο της ωρίμανσης θα πραγματοποιείται υπό πίεση.**



Εικόνα 10.1: Αφροποιημένα υλικά σε ατμοσφαιρικές συνθήκες με ανομοιογενές πορώδες

Κάτι τέτοιο μπορεί να πραγματοποιηθεί με τη χρήση ηλεκτρικού θερμαινόμενου κλιβάνου ελεγχόμενης πίεσης. Σκοπός είναι η μείωση της φαινόμενης πυκνότητας και της θερμικής αγωγιμότητας του αφροποιημένου υλικού, σε τιμές χαμηλότερες από το πλατό στο οποίο οδήγησε η αφροποίηση σε ατμοσφαιρικές συνθήκες. Η πρωτότυπη αυτή διάταξη (Εικόνα 10.2) έχει σχεδιαστεί αποκλειστικά στα πλαίσια της παρούσας διατριβής με σκοπό την ωρίμανση των αφροποιημένων υλικών υπό πίεση.



Εικόνα 10.2: Ηλεκτρικός θερμαινόμενος κλίβανος ελεγχόμενης πίεσης

Μέσω της παραπάνω διάταξης αναμένεται να παραχθούν υλικά που θα πληρούν τρεις βασικές προϋποθέσεις:

- ✓ Βελτιωμένη δομή
- ✓ Ομοιόμορφο πορώδες
- ✓ Δυνατότητα προσθήκης μεγαλύτερης ποσότητας αφροποιητή

Συγκεκριμένα, θα πραγματοποιηθεί διερεύνηση της συμπεριφοράς και των ιδιοτήτων των παραγόμενων υλικών μέσω μέρους της ωρίμανσής τους σε ηλεκτρικό κλίβανο ελεγχόμενης πίεσης: α) **συναρτήσει διαφορετικών χρόνων παραμονής υπό σταθερή πίεση, θερμοκρασία και ποσότητα H_2O_2** β) **συναρτήσει διαφορετικών πιέσεων υπό σταθερό χρόνο παραμονής, θερμοκρασίας και ποσότητας H_2O_2** γ) **συναρτήσει διαφορετικής ποσότητας προστιθέμενου H_2O_2 υπό σταθερή πίεση, θερμοκρασία και χρόνο παραμονής** δ) **συναρτήσει διαφορετικών θερμοκρασιών υπό σταθερή πίεση, ποσότητα H_2O_2 και σταθερό χρόνο παραμονής.**

Τα παραγόμενα υλικά πρόκειται να χαρακτηριστούν ως προς τη δομή και τις ιδιότητές τους (φυσικές, μηχανικές, θερμικές). Αρχικά θα μελετηθεί λοιπόν η πυκνότητα, η θερμική αγωγιμότητα και η αντοχή των υλικών σε θλίψη. Στη συνέχεια θα γίνει προσδιορισμός της μικροδομής των υλικών μέσω ηλεκτρονικού μικροσκοπίου σάρωσης αλλά και αξιολόγηση του πορώδους με αναλυτικές και ψηφιακές μεθόδους. Τα αποτελέσματα θα συγκριθούν με τα αντίστοιχα που έχουν ήδη προκύψει από την πειραματική δουλειά σε ατμοσφαιρικές συνθήκες, με στόχο την παραγωγή υλικών με τις βέλτιστες δυνατές ιδιότητες.

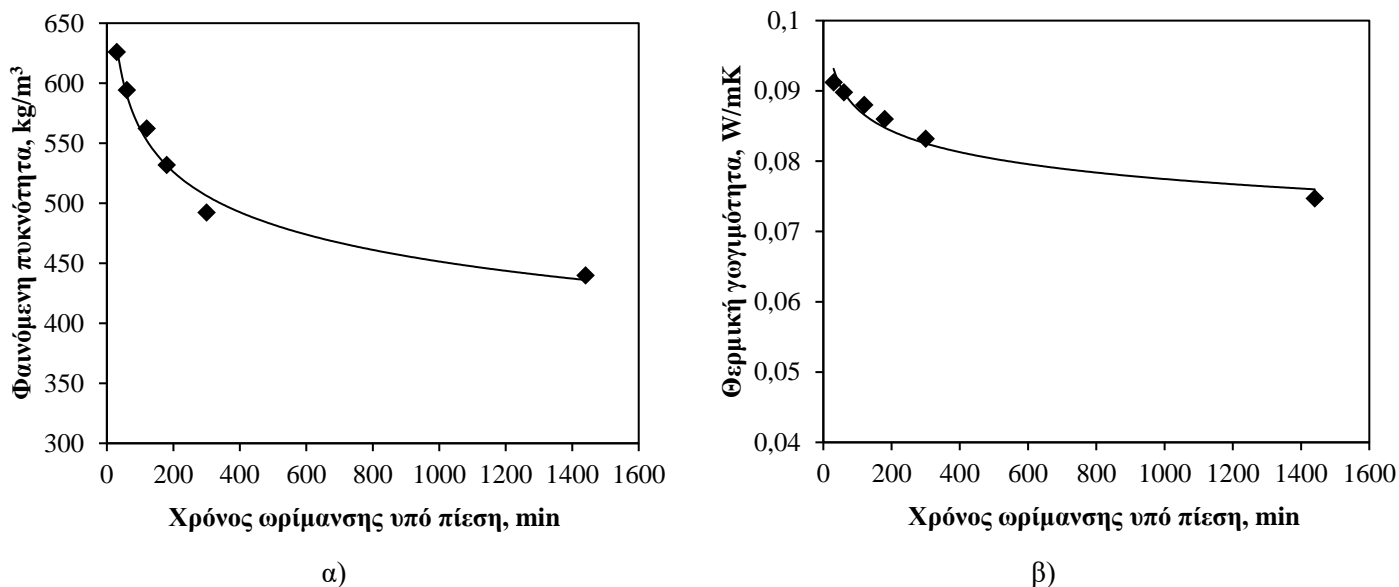
10.2 Επίδραση μεταβαλλόμενης διάρκειας ωρίμανσης υπό πίεση στις ιδιότητες των υλικών

Στην πρώτη πειραματική σειρά αυτού του κεφαλαίου σκοπός είναι ο προσδιορισμός του κατάλληλου χρόνου ωρίμανσης του αφροποιημένου υλικού υπό σταθερή πίεση, θερμοκρασία και ποσότητα H₂O₂ για βελτίωση της δομής και των ιδιοτήτων του. Η μεθοδολογία που ακολουθείται σε αυτήν την περίπτωση είναι η σύνθεση της γεωπολυμερούς πάστας με τον καθιερωμένο τρόπο και την προσθήκη συγκεκριμένης ποσότητας H₂O₂ υπό ανάδευση. Ακολουθεί η χύτευση της αφροποιημένης πλέον πάστας σε μεταλλικό καλούπι, το οποίο τοποθετείται στον ηλεκτρικό κλίβανο ελεγχόμενης πίεσης. Θα πρέπει να επισημανθεί ότι η χρήση του κλιβάνου πίεσης αποτελεί μόνο το αρχικό στάδιο της συνολικής ωρίμανσης του υλικού. Η υπόλοιπη διαδικασία ωρίμανσης συνεχίζεται σε συμβατικό φούρνο. Οι πειραματικές συνθήκες της σειράς αναφέρονται στον Πίνακα 10.1 που ακολουθεί:

Πίνακας 10.1: Πειραματικές συνθήκες αφροποίησης υλικών με μεταβαλλόμενο χρόνο ωρίμανσης υπό πίεση

ΑΝΑΛΟΓΙΕΣ ΣΥΣΤΑΤΙΚΩΝ	
<i>Αργιλοπυριτική πηγή-Απόρριμμα περλίτη (g)</i>	400
<i>Διάλυμα NaOH(M)</i>	2
<i>S/L (g/mL)</i>	2
<i>Διάλυμα H₂O₂ % (w/w)</i>	1
ΣΥΝΘΗΚΕΣ ΩΡΙΜΑΝΣΗΣ	
<i>Συνθήκες ωρίμανσης σε κλίβανο πίεσης</i>	
<i>Θερμοκρασία (°C)</i>	70
<i>Χρόνος (min)</i>	30,60,120,180,300,1440
<i>Πίεση (atm)</i>	3
<i>Συνθήκες ωρίμανσης σε συμβατικό κλίβανο</i>	
<i>Θερμοκρασία (°C)</i>	70–50
<i>Χρόνος (h)</i>	24–96
<i>Πίεση (atm)</i>	1

Στο Σχήμα 10.1.α και β που ακολουθεί παρουσιάζεται η φαινόμενη πυκνότητα και θερμική αγωγιμότητα των υλικών που παρήχθησαν σύμφωνα με τον Πίνακα 10.1.



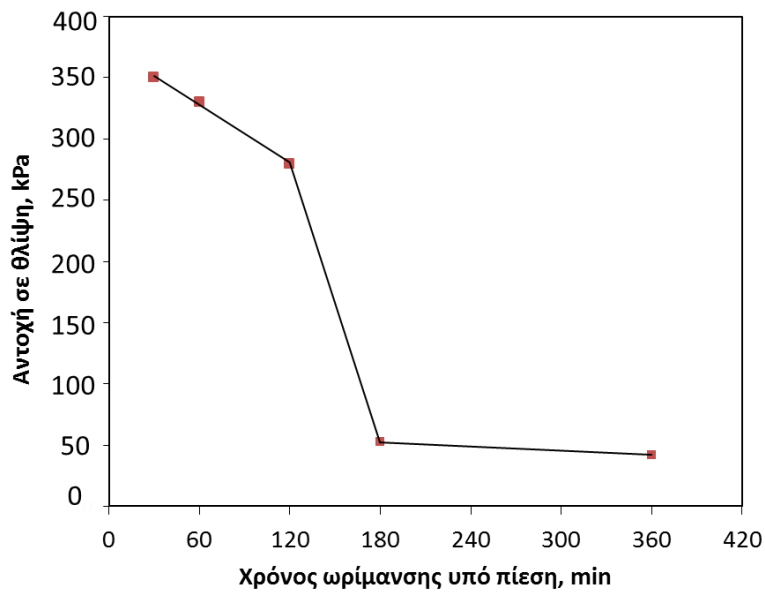
Σχήμα 10.1: α) Φαινόμενη πυκνότητα και β) Θερμική αγωγιμότητα αφροποιημένων υλικών συναρτήσει του μεταβαλλόμενου χρόνου ωρίμανσης υπό σταθερή πίεση (Περιεκτικότητα H₂O₂: 1 %, Συγκέντρωση δ. NaOH: 2M , S/L= 2 g/mL, Ωρίμανση υπό πίεση: 3 atm–70 °C, Ωρίμανση σε συμβατικό κλίβανο: 70 και 50 °C για 24 και 96 ώρες αντίστοιχα)

Στο διάγραμμα 10.1.α φαίνεται πως η μεταβαλλόμενη διάρκεια ωρίμανσης του υλικού υπό πίεση 3 atm βελτιώνει τη φαινόμενη πυκνότητά του, κυρίως τις πέντε πρώτες ώρες. Η ωρίμανση αποκλειστικά σε ατμοσφαιρικές συνθήκες (κεφάλαιο 9) επέφερε υλικά με πυκνότητα 449.5 kg/m³ για προσθήκη H₂O₂ 1 % w/w. Η ωρίμανση του αφροποιημένου υλικού στις 3 atm για 30 λεπτά αύξησε τη φαινόμενη πυκνότητα στα 626 kg/m³, ενώ περαιτέρω παραμονή υπό πίεση προκάλεσε μείωση τιμών, φτάνοντας περίπου στα 492 kg/m³ μετά από ωρίμανση 5 ωρών. Από τις 5 ώρες μέχρι τις 24 που ήταν ο μέγιστος χρόνος ωρίμανσης υπό πίεση, η φαινόμενη πυκνότητα δεν παρουσίασε αξιόλογη μεταβολή, αγγίζοντας τελικά τα 440 kg/m³, τιμή που προσεγγίζει εκείνη της ωρίμανσης σε ατμοσφαιρικές συνθήκες. Πρακτικά λοιπόν η καμπύλη δείχνει πως η φαινόμενη πυκνότητα του τελικού υλικού να μεν μειώνεται συναρτήσει του μεταβαλλόμενου χρόνου ωρίμανσης υπό πίεση, χωρίς παρ' όλα αυτά να φτάνει σε τιμή χαμηλότερη από την αντίστοιχη των ατμοσφαιρικών συνθηκών.

Όσον αφορά στις τιμές θερμικής αγωγιμότητας (διάγραμμα 10.1.β), ισχύει η ίδια παρατήρηση με τη φαινόμενη πυκνότητα. Το αρχικό υλικό άνευ πίεσης είχε θερμική αγωγιμότητα, λ=0.0785 W/m.K ενώ η ωρίμανση στις 3 atm για 30 λεπτά αύξησε την

τιμή αυτή στα 0.0912 W/m.K. Ουσιαστική μεταβολή των τιμών παρατηρείται εντός των πρώτων πέντε ωρών, ενώ στη μέγιστη διάρκεια παραμονής (24 ώρες), η θερμική αγωγιμότητα φτάνει στα 0.0747 W/m.K, τιμή παραπλήσια με την αρχική αγωγιμότητα του υλικού σε ατμοσφαιρικές συνθήκες (κεφάλαιο 9).

Στο διάγραμμα 10.2 που ακολουθεί, παρουσιάζεται η επίδραση της ωρίμανσης υπό πίεση, στις μηχανικές ιδιότητες των αφροποιημένων υλικών για διαφορετικούς χρόνους παραμονής στους 70 °C.



Σχήμα 10.2: Αντοχή σε θλίψη αφροποιημένων υλικών συναρτήσει του χρόνου παραμονής υπό σταθερή πίεση (Περιεκτικότητα H₂O₂: 1 %, Συγκέντρωση δ. NaOH: 2 M, S/L= 2 g/mL, Ωρίμανση υπό πίεση: 3 atm–70 °C, Ωρίμανση σε συμβατικό κλίβανο: 70 και 50 °C για 24 και 96 ώρες αντίστοιχα)

Παρατηρώντας το διάγραμμα, φαίνεται πως η αύξηση του χρόνου ωρίμανσης των υλικών υπό πίεση προκαλεί ραγδαία μείωση της αντοχής τους σε θλίψη. Από 30–120 λεπτά ωρίμανσης στις 3 atm, το εύρος των αντοχών κυμαίνεται από 350 έως 250 kPa. Περαιτέρω διάρκεια ωρίμανσης (3 ώρες) οδηγεί σε απότομη πτώση τιμών που φτάνει τα 50 kPa. Αυτή η ραγδαία πτώση συνοδεύεται και απο εμφάνιση υγρασίας στο εσωτερικό του κλιβάνου, δικαιολογώντας τις μειωμένες αντοχές των υλικών γεγονός που πιθανά οφείλεται στην αδυναμία απομάκρυνσης νερού από τις πάστες, οδηγώντας σε ατελή γεωπολυμερισμό. Μετά από αυτή την κομβική τιμή χρόνου ωρίμανσης αλλά μέχρι και τις 24 ώρες, δεν παρατηρείται αξιόλογη μεταβολή στις τιμές αντοχής.

Με βάση τα αποτελέσματα των διαγραμμάτων στα σχήματα 10.1 και 10.2 προκύπτει ότι ο βέλτιστος χρόνος παραμονής τους στους 70 °C, υπό πίεση, είναι οι **2 ώρες**. Σε αυτό το χρόνο ωρίμανσης οι τιμές φαινόμενης πυκνότητας και θερμικής αγωγιμότητας δείχνουν κάποια βελτίωση, ενώ οι μηχανικές αντοχές δεν έχουν υποστεί ακόμα τη ραγδαία μείωση που παρατηρείται μετά τις 3 ώρες ωρίμανσης υπό πίεση.

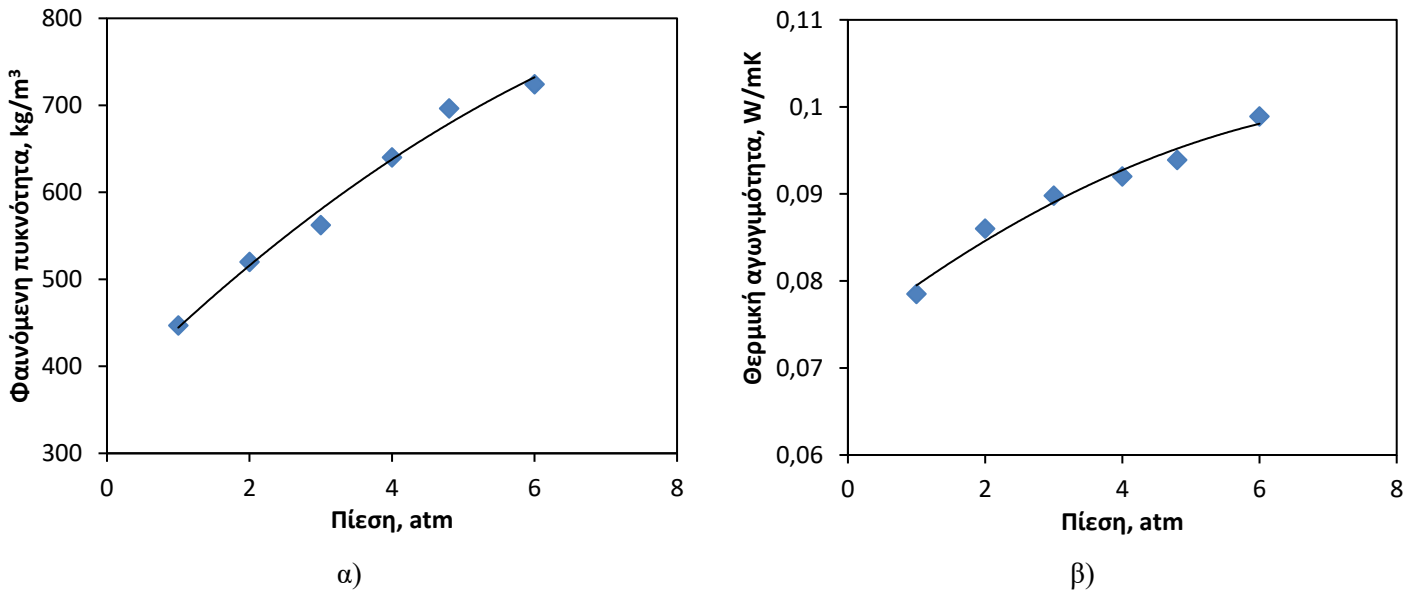
10.3 Επίδραση ωρίμανσης υπό διαφορετικές συνθήκες πίεσης στις ιδιότητες των υλικών

Σκοπός αυτής της πειραματικής σειράς είναι ο προσδιορισμός της κατάλληλης πίεσης, στην οποία θα γίνει η ωρίμανση του υλικού, για σταθερό χρόνο παραμονής στους 70 °C και σταθερή ποσότητα H₂O₂. Οι ακριβείς πειραματικές συνθήκες αναγράφονται στον παρακάτω πίνακα (Πίνακα 10.2):

Πίνακας 10.2: Πειραματικές συνθήκες αφροποίησης υλικών κατά την ωρίμανσή τους υπό διαφορετικές συνθήκες πίεσης

ΑΝΑΛΟΓΙΕΣ ΣΥΣΤΑΤΙΚΩΝ	
<i>Αργιλοπυριτική πηγή-Απόρριμμα περλίτη (g)</i>	400
<i>Διάλυμα NaOH(M)</i>	2
<i>S/L (g/mL)</i>	2
<i>Διάλυμα H₂O₂ % (w/w)</i>	1
ΣΥΝΘΗΚΕΣ ΩΡΙΜΑΝΣΗΣ	
<i>Συνθήκες ωρίμανσης σε κλίβανο πίεσης</i>	
<i>Θερμοκρασία (°C)</i>	70
<i>Χρόνος (h)</i>	2
<i>Πίεση (atm)</i>	1–6
<i>Συνθήκες ωρίμανσης σε συμβατικό κλίβανο</i>	
<i>Θερμοκρασία (°C)</i>	70–50
<i>Χρόνος (h)</i>	24–96
<i>Πίεση (atm)</i>	1

Στα διαγράμματα 10.3.α και 10.3.β απεικονίζεται η φαινόμενη πυκνότητα και η θερμική αγωγιμότητα των αφροποιημένων γεωπολυμερών που έχουν υποστεί ωρίμανση σε διάφορες συνθήκες πίεσης.

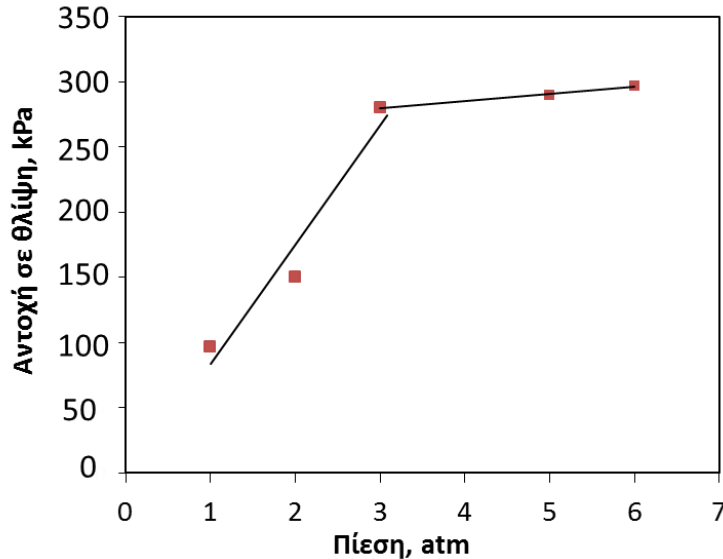


Σχήμα 10.3: α) Φαινόμενη πυκνότητα και β) Θερμική αγωγιμότητα αφροποιημένων υλικών συναρτήσει της μεταβαλλόμενης πίεσης κατά το αρχικό στάδιο ωρίμανσης (Περιεκτικότητα H₂O₂: 1 %, Συγκέντρωση δ. NaOH: 2M , S/L= 2 g/mL, Ωρίμανση υπό πίεση: 120 min στους 70 °C, Ωρίμανση σε συμβατικό κλίβανο: 70 και 50 °C για 24 και 96 ώρες αντίστοιχα)

Γενική παρατήρηση είναι η επιδείνωση των φυσικών και θερμικών ιδιοτήτων του υλικού, με την αύξηση της πίεσης. Συγκεκριμένα, στο διάγραμμα 10.3.α φαίνεται ότι η φαινόμενη πυκνότητα των υλικών, κατά την ωρίμανσή τους αποκλειστικά σε ατμοσφαιρικές συνθήκες, είναι η βέλτιστη δυνατή και ισούται με 447 kg/m³. Αύξηση της πίεσης στις 2 και 3 atm προκαλεί άνοδο της πυκνότητας κοντά στα 560 kg/m³. Περαιτέρω αύξηση από 4 σε 6 atm οδηγεί σε επιπλέον αύξηση της φαινόμενης πυκνότητας, η οποία προσεγγίζει τα 724 kg/m³ για τη μέγιστη τιμή πίεσης.

Οι τιμές θερμικής αγωγιμότητας (Σχήμα 10.3.β) επιβεβαιώνουν τα αποτελέσματα του διαγράμματος 10.4.α, καθώς η καμπύλη έχει αύξουσα κλίση συναρτήσει της αυξανόμενης πίεσης εντός του κλιβάνου. Έτσι, για αφροποίηση σε ατμοσφαιρικές συνθήκες, παρατηρείται η βέλτιστη θερμική αγωγιμότητα ίση με 0.0785 W/m.K, η οποία αυξάνεται στα 0.089 W/m.K για ωρίμανση υπό πίεση στις 2 και 3 atm αντίστοιχα. Περαιτέρω αύξηση της πίεσης προκαλεί υποβάθμιση των θερμικών ιδιοτήτων, με αποκορύφωμα τις 6 atm όπου η θερμική αγωγιμότητα του υλικού φτάνει τα 0.1 W/m.K για τιμή πυκνότητας 724 kg/m³.

Στο διάγραμμα που ακολουθεί (Σχήμα 10.4) παρουσιάζονται οι μετρήσεις αντοχής των υλικών σε θλίψη, σε συνάρτηση με την ωρίμανσή τους σε αυξανόμενες συνθήκες πίεσης.

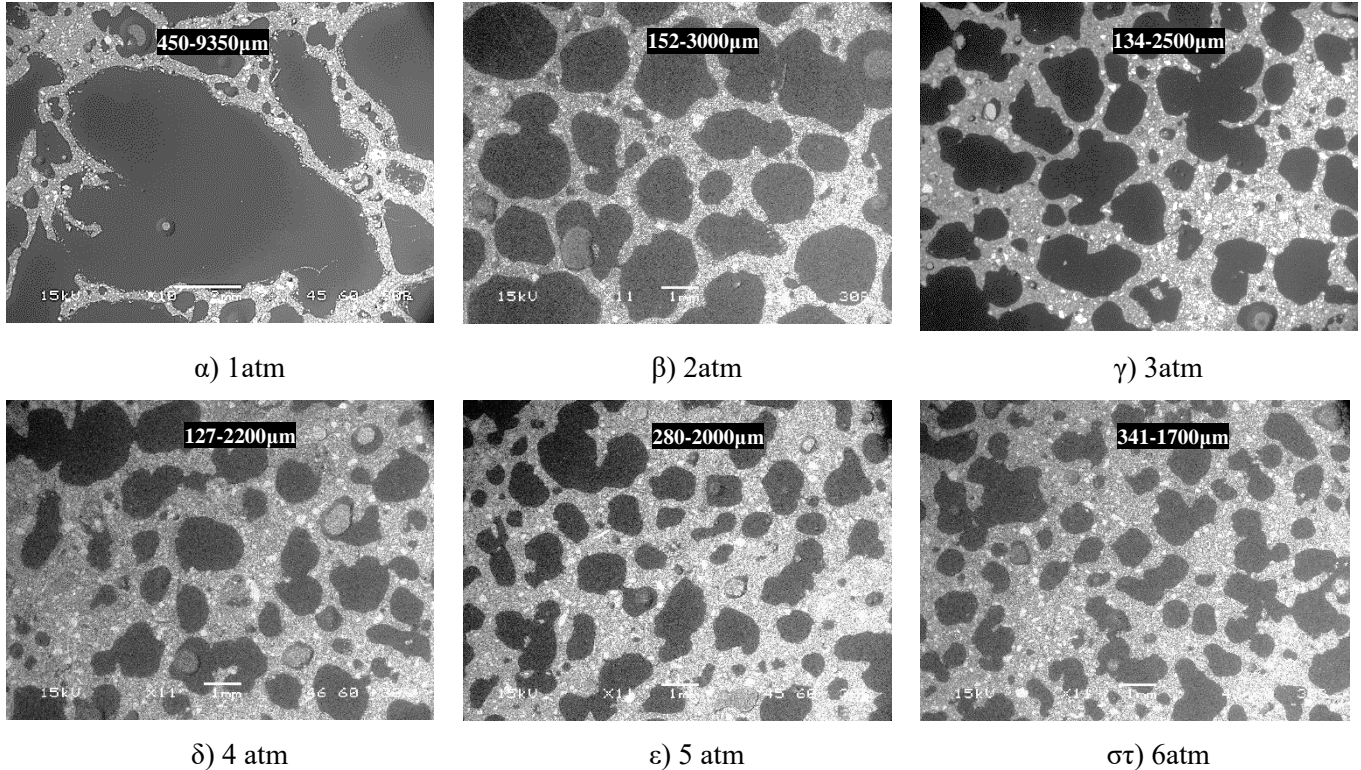


Σχήμα 10.4: Αντοχή σε θλίψη αεροποιημένων υλικών συναρτήσει της μεταβαλλόμενης πίεσης κατά το αρχικό στάδιο ωρίμανσης (Περιεκτικότητα H_2O_2 : 1 %, Συγκέντρωση δ. NaOH: 2M , S/L= 2 g/mL, Ωρίμανση υπό πίεση: 120 min στους 70 °C, Ωρίμανση σε συμβατικό κλίβανο: 70 και 50 °C για 24 και 96 ώρες αντίστοιχα)

Φαίνεται λοιπόν πως η αύξηση της πίεσης προκαλεί βελτίωση των μηχανικών ιδιοτήτων του υλικού, πράγμα που αποδίδεται εν μέρει στην αύξηση της φαινόμενης πυκνότητάς του και εν μέρει σε πολύ καλύτερη δομή των πόρων, που επιτρέπουν τη δημιουργία ενός ανθεκτικότερου υλικού.

Με μια απλή οπτική αξιολόγηση, τα υλικά που έχουν αεροποιηθεί στις 1, 2 και 3 atm, φαίνεται να έχουν ξηρανθεί ομοιογενώς, καθώς δεν παρατηρείται υγρασία στο εσωτερικό τους. Στα υλικά που έχουν υποστεί ωρίμανση στις 5–6 atm έχει σχηματιστεί μια αρκετά ισχυρή δομή (ειδικά στην επιφάνειά τους), αλλά στο εσωτερικό τους παρατηρείται υγρασία. Αυτό πιθανά οφείλεται στο ότι το υλικό χάνει απότομα νερό από την επιφάνειά του. Με αυτό τον τρόπο, δημιουργεί ένα σκληροποιημένο φιλμ επιφανειακά και περιφερειακά, το οποίο του προσδίδει υψηλή πυκνότητα (βάρος) και κατ' επέκταση υψηλή αντοχή, αλλά και ίχνη υγρασίας στο εσωτερικό, υποδηλώνοντας ατελή γεωπολυμερισμό.

Στη συνέχεια πραγματοποιήθηκε μελέτη μικροδομής των αφροποιημένων υλικών συναρτήσει της πίεσης, κατά το πρώτο στάδιο ωρίμανσης, η οποία παρουσιάζεται στην Εικόνα 10.3.

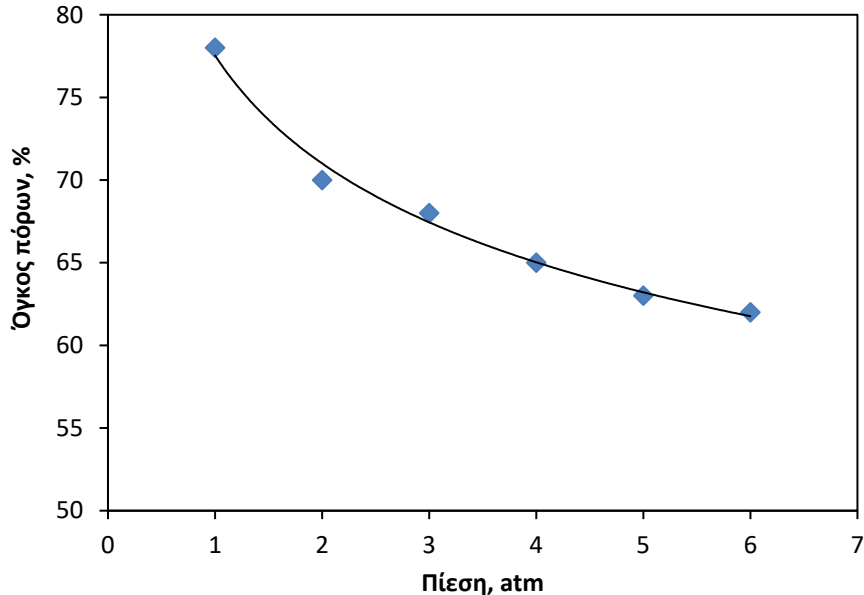


Εικόνα 10.3: Εικόνες μικροδομής (μέσω εκπομπής οπισθοσκεδαζόμενων ηλεκτρονίων σε συνθήκες χαμηλού κενού) αφροποιημένων υλικών συναρτήσει της μεταβαλλόμενης πίεσης κατά το αρχικό στάδιο ωρίμανσης (Περιεκτικότητα H_2O_2 : 1 %, Συγκέντρωση δ. NaOH: 2M , S/L= 2 g/mL, Ωρίμανση υπό πίεση: 120 min στους 70 °C, Ωρίμανση σε συμβατικό κλίβανο: 70 και 50 °C για 24 και 96 ώρες αντίστοιχα)

Σύμφωνα με τις αναλύσεις μικροδομής (εικόνα 10.3), η διάμετρος των πόρων υφίσταται σημαντική μείωση (περιορίζεται αισθητά) σε εύρος πιέσεων 1–3 atm ενώ περαιτέρω αύξηση της πίεσης έως τις 6 atm προκαλεί επιπλέον μείωση που δεν είναι όμως πολύ σημαντική. Φαίνεται λοιπόν ότι στις 3 atm περίπου, το υλικό σταθεροποιείται ως προς την κατανομή του πορώδους, εμφανίζοντας συμπαγή γεωπολυμερή τοιχώματα και μικρούς μεμονωμένους πόρους. Έτσι δικαιολογείται και η αύξηση της πυκνότητας σε σύγκριση με τις ατμοσφαιρικές συνθήκες πίεσης, αλλά και η αύξηση των αντοχών, καθώς πλέον δεν παρατηρείται δίκτυο συνενωμένων πόρων, το οποίο θα προκαλούσε κατάρρευση της δομής των υλικών. Οι αντοχές μάλιστα αυξάνουν σημαντικά στην περιοχή πίεσης 1-3atm όπου η αλλαγή στην πορώδη δομή του υλικού

είναι πολύ αισθητή, ενώ στην περιοχή πάνω από τις 3atm η μεταβολή των αντοχών είναι οριακή, όπως οριακή είναι σχεδόν και η μεταβολή στην πορώδη δομή.

Στο σχήμα 10.5 παρουσιάζεται η μεταβολή του % όγκου πόρων των υλικών συναρτήσει της πίεσης κατά την ωρίμανσή τους.



Σχήμα 10.5: Όγκος πόρων αφοροποιημένων υλικών σε ποσοτό %, συναρτήσει της μεταβαλλόμενης πίεσης κατά το αρχικό στάδιο ωρίμανσης (Περιεκτικότητα H_2O_2 : 1 %, Συγκέντρωση δ. NaOH: 2M , S/L= 2 g/mL, Ωρίμανση υπό πίεση: 120 min στους 70 °C, Ωρίμανση σε συμβατικό κλίβανο: 70 και 50 °C για 24 και 96 ώρες αντίστοιχα)

Η καμπύλη δείχνει ότι η αύξηση της πίεσης στο πρώτο στάδιο της ωρίμανσης έχει σημαντική επίδραση στο πορώδες των υλικών, καθώς ο όγκος των πόρων μειώνεται από 78 σε 62 %. Είναι φανερό λοιπόν από τη μέτρηση του % όγκου πόρων των υλικών αλλά και από τη μελέτη μικροδομής, μέσω ηλεκτρονικής μικροσκοπίας, πως η αύξηση της πίεσης προκαλεί μείωση στη διάμετρο των πόρων. Αυτό επιβεβαιώνεται και από τη θεωρία πυρηνοποίησης και διόγκωσης φυσαλίδων που περιγράφηκε αναλυτικά στο κεφάλαιο 5.4. Η αύξηση της πίεσης του συστήματος προκαλεί μείωση του υπερκορεσμού ΔP , γεγονός που οδηγεί σε:

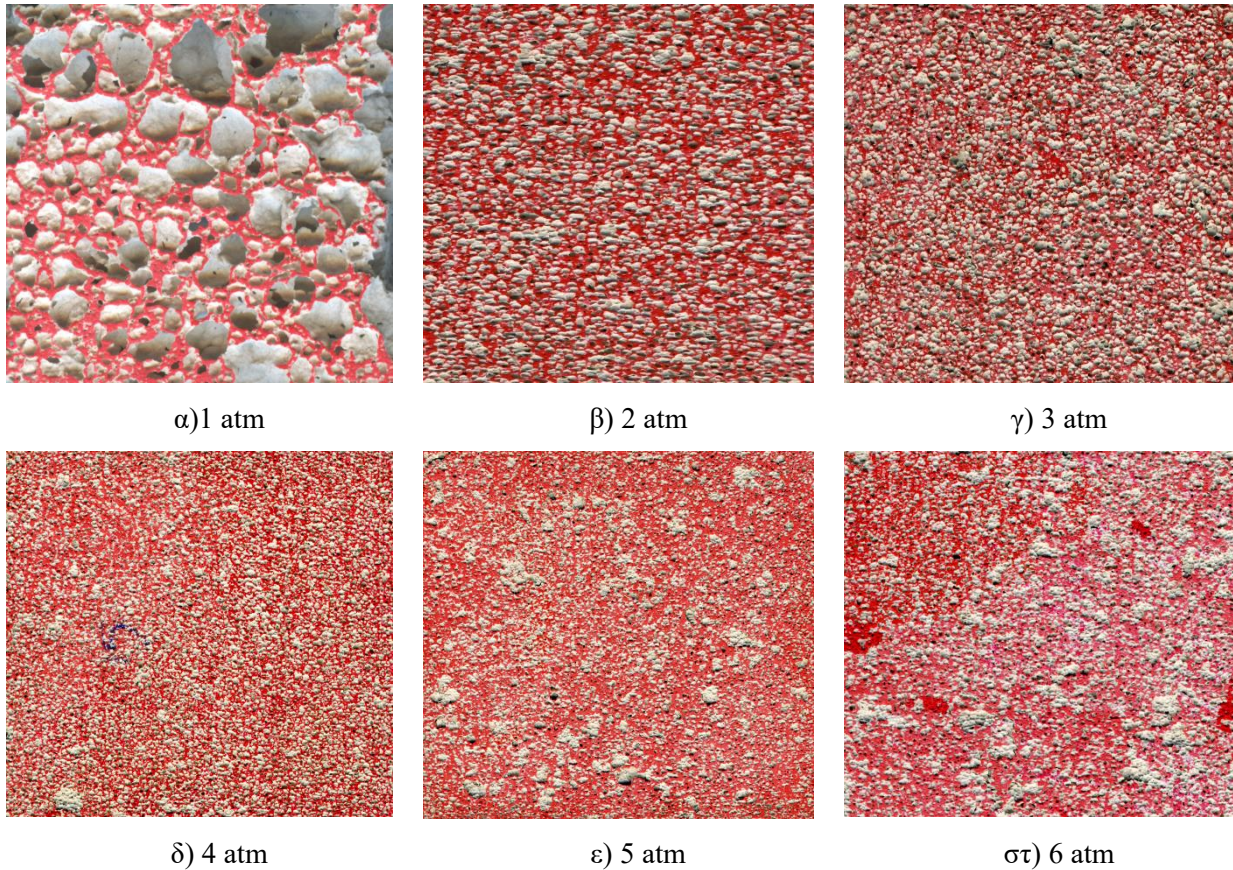
1. Αύξηση της ενέργειας ετερογενούς πυρηνοποίησης W_{het} σύμφωνα με την εξίσωση 5.4.10.
2. Μείωση του ρυθμού πυρηνοποίησης φυσαλίδων σύμφωνα με την εξίσωση 5.4.17.
3. Μείωση του ρυθμού διόγκωσης φυσαλίδων σύμφωνα με την εξίσωση 5.4.28.

Με αυτό τον τρόπο πυρηνοποιούνται μικρές, σφαιρικές φυσαλίδες οι οποίες διατηρούν το μέγεθος και το σχήμα τους, συντελώντας στη δημιουργία ομοιόμορφου, ελεγχόμενου πορώδους. Συνεπώς η αφροποίηση του υλικού στις 3 atm αποτελεί τη βέλτιστη συνδυαστική συνθήκη, στην οποία το υλικό παρουσιάζει ικανοποιητική φαινόμενη πυκνότητα και θερμική αγωγιμότητα, ικανοποιητική αντοχή, ομοιόμορφη κατανομή μικρών σφαιρικών πόρων, υψηλό % όγκο πόρων και ομοιόμορφη ξήρανση.

Η μελέτη και η μοντελοποίηση γένεσης και διόγκωσης φυσαλίδων σε συστήματα πολυμερών υλικών αποτελεί αντικείμενο πολλών ερευνητικών εργασιών. Η πλειοψηφία αυτών των μελετών στηρίζεται σε μια βασική παραδοχή, σύμφωνα με την οποία τα εξεταζόμενα συστήματα ανάπτυξης φυσαλίδων θεωρούνται Νευτώνεια ρευστά. Τα αποτελέσματα της παρούσας διατριβής ταυτίζονται με παρεμφερείς μελέτες της διεθνούς βιβλιογραφίας. Συγκεκριμένα στο άρθρο των Xiaokun Cheng et al ([Xiaokun Cheng et al, 2009](#)) γίνεται διερεύνηση της επίδρασης της πίεσης στο μέγεθος των πόρων που αναπτύσσονται μέσα σε ρευστό μέσο. Σύμφωνα με τη μελέτη αυτή, παρατηρείται μείωση της διαμέτρου των πόρων συναρτήσει της αυξανόμενης πίεσης του συστήματος. Αντίστοιχα συμπεράσματα προκύπτουν και από τις ερευνητικές εργασίες των Shen-Jun Sheng et.al και F. Wang et.al ([Shen-Jun Sheng et.al, 2015](#)), ([Wang et al, 2013](#)) όπου μελετάται η επίδραση της πίεσης, στο πορώδες αφρωδών υλικών οργανικής φύσης (poly-L-lactide (PLLA)).

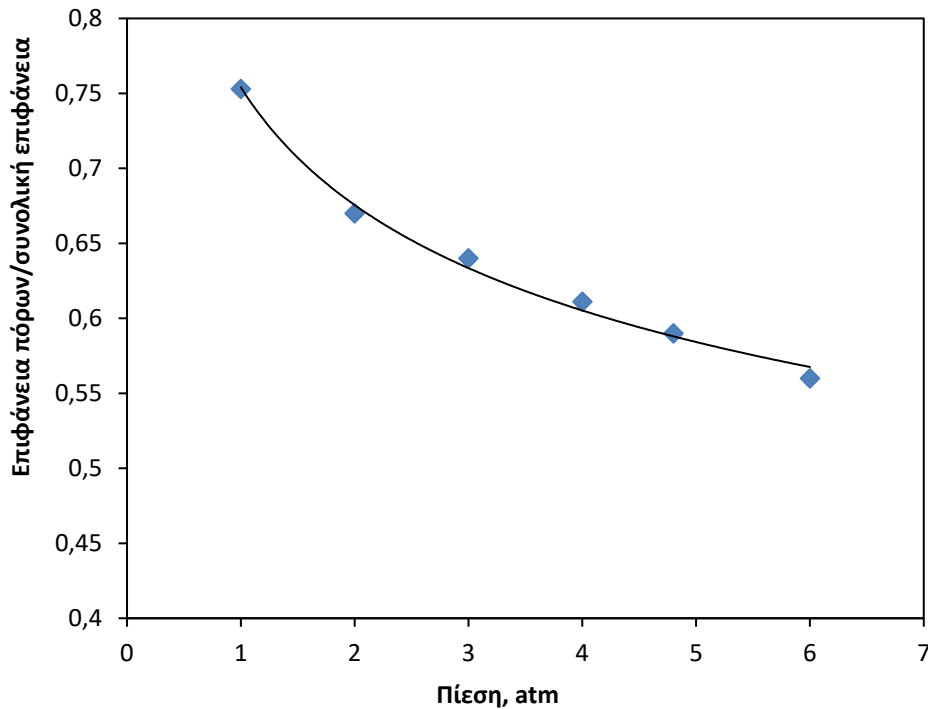
10.3.1 Ψηφιακές μέθοδοι ανάλυσης υλικών με ωρίμανση υπό πίεση (1–6 atm)

Για την πειραματική σειρά των υλικών μεταβαλλόμενης πίεσης κατά την ωρίμανσή τους, πραγματοποιήθηκαν επίσης ψηφιακές μέθοδοι ανάλυσης για την αξιολόγηση του πορώδους, με την ίδια ακριβώς διαδικασία που αναλύθηκε στο κεφάλαιο 9. Πραγματοποιήθηκε βαφή και σάρωση της επιφάνειας των υλικών (Εικόνα 10.4 α–στ) για περαιτέρω χαρακτηρισμό των πόρων.



Εικόνα 10.4: Χρωματισμένες επιφάνειες υλικών για αξιολόγηση πορώδους μέσω ψηφιακών αναλύσεων, συναρτήσει της μεταβαλλόμενης πίεσης κατά το αρχικό στάδιο ωρίμανσης (Περιεκτικότητα H_2O_2 : 1 %, Συγκέντρωση δ. NaOH: 2M, S/L= 2 g/mL, Ωρίμανση υπό πίεση: 120 min στους 70 °C, Ωρίμανση σε συμβατικό κλίβανο: 70 και 50 °C για 24 και 96 ώρες αντίστοιχα)

Στο παρακάτω διάγραμμα (Σχήμα 10.6) φαίνεται η επίδραση της αυξανόμενης πίεσης κατά την αρχική φάση της ωρίμανσης των υλικών, στο λόγο της επιφάνειας των πόρων προς τη συνολική επιφάνεια υλικού.



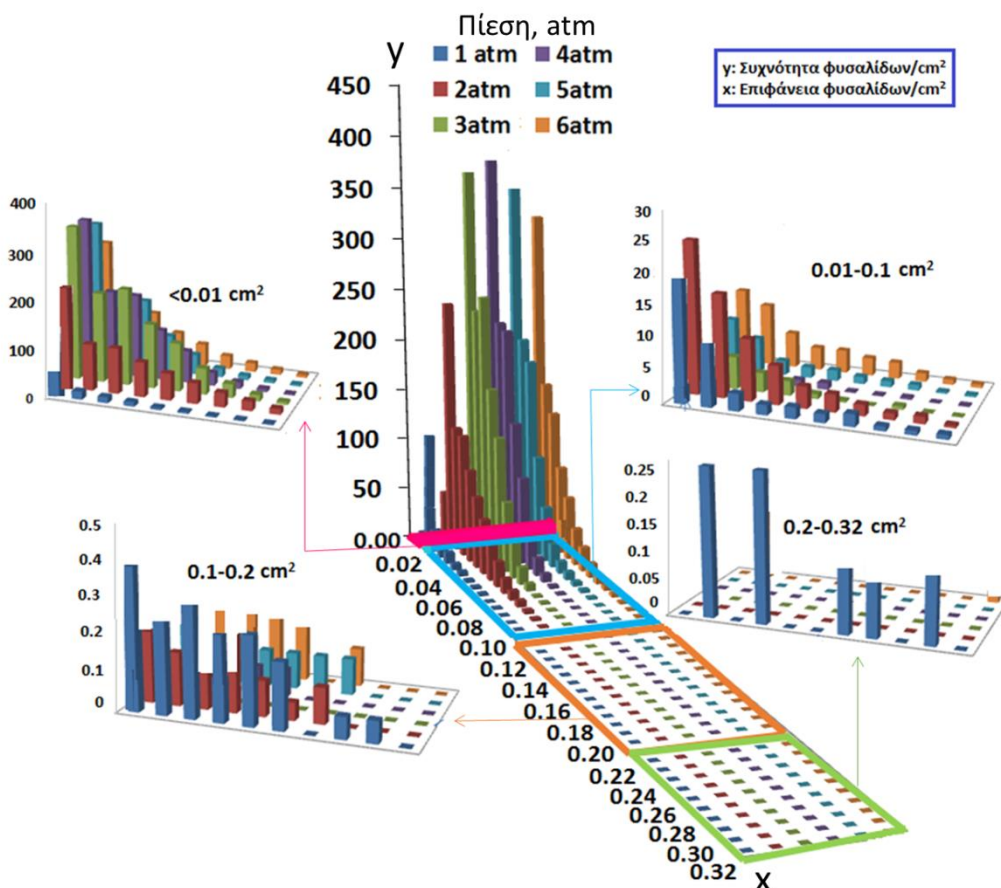
Σχήμα 10.6: Επιφάνεια πόρων/Συνολική επιφάνεια αφροποιημένων υλικών συναρτήσει της μεταβαλλόμενης πίεσης, κατά το αρχικό στάδιο ωρίμανσης (Περιεκτικότητα H_2O_2 : 1 %, Συγκέντρωση δ. NaOH: 2M , S/L= 2 g/mL, Ωρίμανση υπό πίεση: 120 min στους 70 °C, Ωρίμανση σε συμβατικό κλίβανο: 70 και 50 °C για 24 και 72 ώρες αντίστοιχα)

Το παραπάνω διάγραμμα δείχνει ότι με την αύξηση της πίεσης, μικραίνει ο λόγος επιφάνειας πόρων/συνολική επιφάνεια υλικού. Αυτό έγγειται στο ότι υπάρχουν πολυπληθείς αλλά μικρού μεγέθους φυσαλίδες, οι οποίες προφανώς καταλαμβάνουν μικρότερη επιφάνεια από τις μεγαλύτερες φυσαλίδες. Συνεπώς οι συνθήκες πίεσης κατά το πρώτο στάδιο ωρίμανσης των υλικών προκαλούν:

1. Αύξηση στον πληθυσμό των μικρών φυσαλίδων
2. Μείωση στο μέγεθος των πόρων (επιφάνεια)

Συγκεκριμένα παρατηρείται πως η ωρίμανση υπό πίεση προκαλεί μείωση της επιφάνειας των πόρων σε σχέση με την αφροποίηση σε ατμοσφαιρικές συνθήκες. Το εύρος του εξεταζόμενου λόγου κυμαίνεται μεταξύ 0.75 και 0.55 για τιμές πίεσης από 1 έως 6 atm αντίστοιχα, αποτελέσματα που συνάδουν (κατά προσέγγιση) με τα αντίστοιχα που προέκυψαν από την αναλυτική μέθοδο αξιολόγησης του % όγκου πόρων των υλικών (Σχήμα 10.5).

Τα αποτελέσματα της ψηφιακής μεθόδου ανάλυσης των δειγμάτων με τον τρόπο που περιγράφηκε στο κεφάλαιο 9 παρουσιάζονται στο ιστόγραμμα του σχήματος 10.7. Παρουσιάζεται λοιπόν μια ποσοτικοποίηση της συχνότητας των φυσαλίδων που σχετίζεται με το μέγεθός τους, διαχωρισμένη σε ίσες τάξεις μεγέθους (κλάσεις), με βάση τις επιφάνειές τους. Αυτή η κατανομή προκύπτει από ταξινόμηση των φυσαλίδων σε συγκεκριμένα μεγέθη σύμφωνα με τις διαφορετικές πιέσεις που εφαρμόστηκαν στο πρώτο στάδιο της ωρίμανσης (120 min-70 °C) των αφροποιημένων γεωπολυμερών.

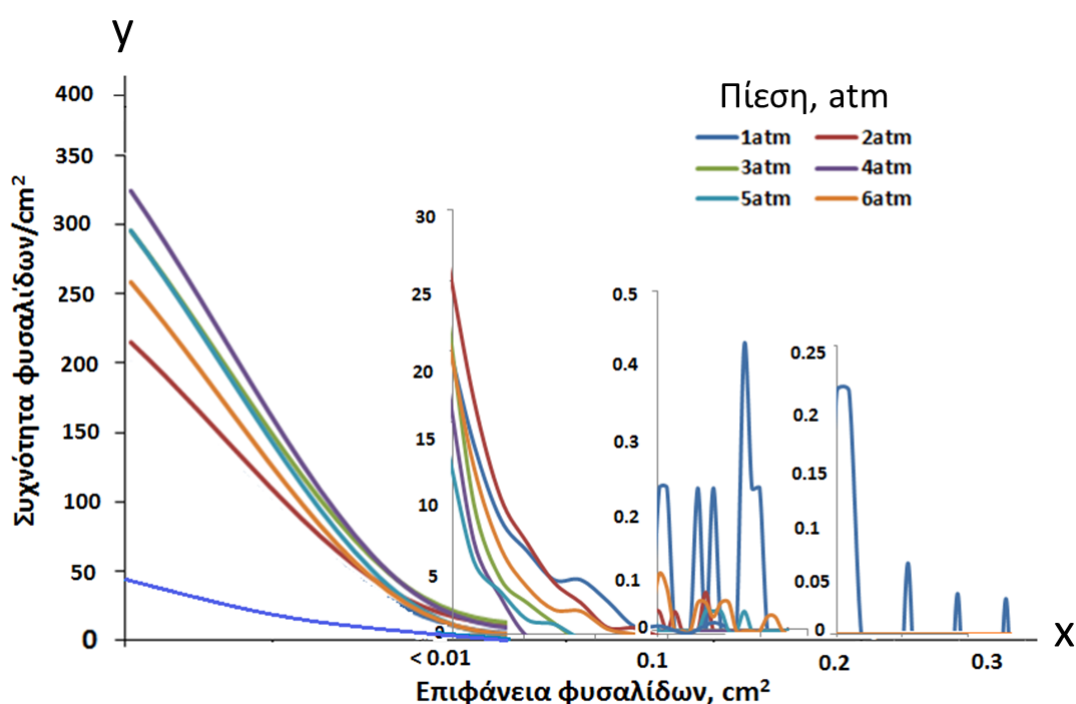


Σχήμα 10.7: Ιστόγραμμα με 3D προβολή της συχνότητας φυσαλίδων συναρτήσει του μεγέθους τους, για μεταβαλλόμενη πίεση κατά το αρχικό στάδιο ωρίμανσης (Περιεκτικότητα H₂O₂: 1 %, Συγκέντρωση δ. NaOH: 2M, S/L= 2 g/mL, Ωρίμανση υπό πίεση: 120 min στους 70 °C, Ωρίμανση σε συμβατικό κλίβανο: 70 και 50 °C για 24 και 96 ώρες αντίστοιχα)

Τα αποτελέσματα που παρουσιάζονται στο παραπάνω ιστόγραμμα αποκαλύπτουν πως η αύξηση της πίεσης αυξάνει ραγδαία τον πληθυσμό των ανιχνεύσιμων φυσαλίδων, μειώνοντας σημαντικά το μέγεθός τους. Κάτι τέτοιο είναι ιδιαίτερα έντονο κυρίως στο μεσαίο εύρος πιέσεων (3–4 atm). Έτσι λοιπόν, ο μέγιστος αριθμός φυσαλίδων εμφανίζεται στις 3 και 4 atm και αντιστοιχεί σε 1500 περίπου φυσαλίδες/cm² μεγέθους

$< 0.01 \text{ cm}^2$. Παρατηρείται ότι στις ενδιάμεσες πιέσεις (γύρω στις 3 atm) το εύρος των φυσαλίδων μικρού μεγέθους είναι πολύ μεγαλύτερο συγκριτικά με τις ατμοσφαιρικές συνθήκες. Στην ουσία, όσο αυξάνεται η πίεση (1–3 atm), ο πληθυσμός των μικρών φυσαλίδων αυξάνεται σημαντικά και μετά από ένα σημείο (5–6 atm) μειώνεται, ακολουθώντας κατανομή σχήματος «καμπάνας».

Στο διάγραμμα 10.8, έχει γίνει διαχωρισμός του οριζόντιου άξονα σε 4 υπο-περιοχές, οι οποίες αναλύονται ξεχωριστά ως προς την επίδραση της πίεσης στο σχηματισμό φυσαλίδων συγκεκριμένου μεγέθους, ανά μονάδα επιφάνειας.



Σχήμα 10.8: Διαγράμμα συχνότητας φυσαλίδων συναρτήσει του μεγέθους τους, για μεταβαλλόμενη πίεση κατά το αρχικό στάδιο ωρίμανσης (Περιεκτικότητα H_2O_2 : 1 %, Συγκέντρωση δ. NaOH: 2M , S/L= 2 g/mL, Ωρίμανση υπό πίεση: 120 min στους 70 °C, Ωρίμανση σε συμβατικό κλίβανο: 70 και 50 °C για 24 και 96 ώρες αντίστοιχα)

Στο διάγραμμα 10.8, αρχικά έχει γίνει εστίαση του άξονα x σε τιμές $< 0.01 \text{ cm}^2$, που είναι το ελάχιστο εύρος μεγέθους των φυσαλίδων. **Οι καμπύλες δηλώνουν ότι αύξηση της πίεσης προκαλεί αύξηση πληθυσμού των μικρών φυσαλίδων.** Στη συγκεκριμένη κλάση μεγέθους προκύπτει λοιπόν ότι η αφροποίηση σε ατμοσφαιρικές συνθήκες (1atm) έχει σαν αποτέλεσμα 119 περίπου φυσαλίδες/ cm^2 . Όταν η πίεση αυξάνεται στις 2 atm ο αριθμός των φυσαλίδων αυτής της τάξης μεγέθους εκτοξεύεται στις 1063, ενώ στις 3

και 4 atm αποκτά μέγιστη τιμή που αντιστοιχεί σε 1500 περίπου φυσαλίδες ανά cm^2 . Περαιτέρω αύξηση της πίεσης στις 5 και 6 atm προκαλεί μικρή πλέον μείωση του πληθυσμού φυσαλίδων αυτού του μεγέθους (περίπου 1300 και 1200 ανά cm^2 αντίστοιχα).

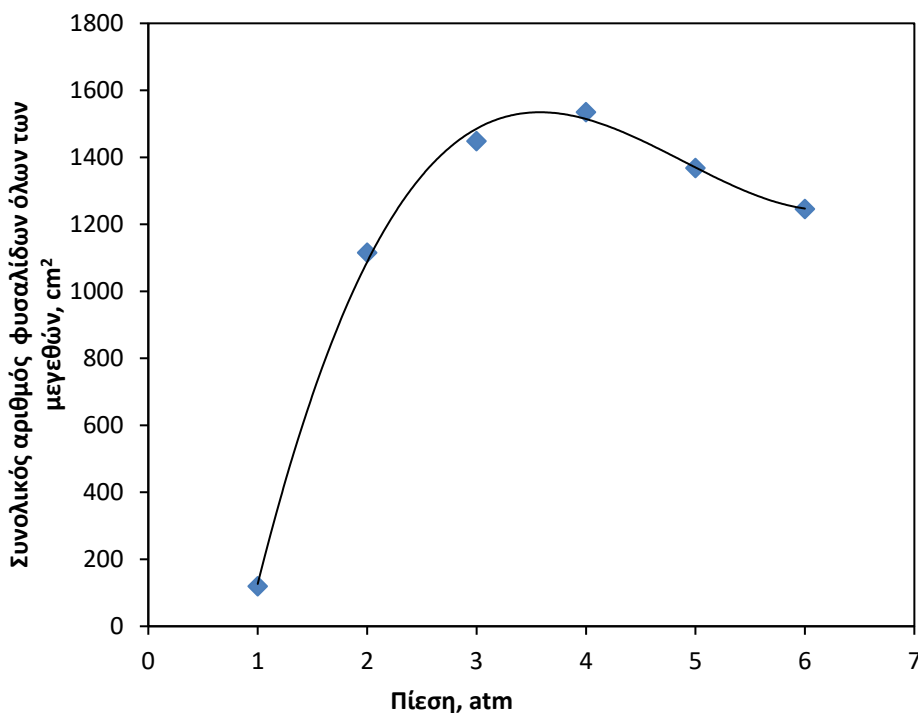
Στη συνέχεια ο άξονας x εστιάζεται σε λίγο μεγαλύτερο μέγεθος φυσαλίδων μεταξύ **0.01–0.1 cm^2** . Είναι εντυπωσιακή η πτώση του αριθμού τους ανά μονάδα επιφάνειας που αποτυπώνεται πλέον στον άξονα y. Πιο συγκεκριμένα στην κλάση αυτή αποτυπώνονται 40 φυσαλίδες/ cm^2 για πίεση 1 atm, 51 για 2 atm, 23 για 3 atm και μόλις 14 και 19 για 4 και 5 atm αντίστοιχα.

Στην επόμενη κλάση τιμών **0.1–0.2 cm^2** ο πληθυσμός των φυσαλίδων έχει μειωθεί ακόμα περισσότερο και κυμαίνεται σε πολύ χαμηλά επίπεδα τα οποία αντιστοιχούν σε 2.27 φυσαλίδες/ cm^2 για 1 atm, 0.14 φυσαλίδες/ cm^2 για 2 atm, 0.18 και 0.58 φυσαλίδες/ cm^2 για 5 και 6 atm αντίστοιχα. Στις 3 και 4 atm δεν παρατηρούνται πλέον φυσαλίδες αυτού του μεγέθους.

Τέλος, φυσαλίδες κλάσης **0.2–0.32 cm^2** παρατηρούνται μόνο στις ατμοσφαιρικές συνθήκες, καθώς όπως αποδείχθηκε και μέσω της μελέτης μικροδομής (Εικόνα 10.3) η πίεση προκαλεί ελάττωση του μεγέθους τους. Άρα από τη στιγμή που η κλάση αυτή αντιπροσωπεύει τις φυσαλίδες με το μέγιστο μέγεθος είναι προφανές ότι ανιχνεύονται μόνο εκείνες οι οποίες προέρχονται από αφροποίηση σε ατμοσφαιρικές συνθήκες πίεσης (1 atm).

Η αύξηση της πίεσης οδήγησε όπως προαναφέρθηκε σε μικρότερου μεγέθους φυσαλίδες, γεγονός που συνεπάγεται μεγαλύτερη πυκνότητα φυσαλίδων ανά μονάδα επιφάνειας. Από το ιστόγραμμα 10.7 και το διάγραμμα 10.8 φάνηκε ξεκάθαρα πως στην αφροποίηση υπό πίεση επιτυγχάνεται βελτίωση της κατανομής των πόρων εντός των γεωπολυμερών πολτών (μείωση μεγέθους-αύξηση πληθυσμού). Παρόλα αυτά υπάρχει ένα οριακό σημείο πίεσης (3–4 atm) έπειτα από το οποίο το πορώδες των υλικών δε σημειώνει περαιτέρω βελτίωση, αλλά αντιθέτως ελαφρά επιδεινωση. Αυτό προκύπτει από την ανίχνευση λιγότερων φυσαλίδων μικρού μεγέθους (κλάσης $< 0.01 \text{ cm}^2$) σε σχέση με τις αντίστοιχες ανιχνεύσιμες των πιέσεων εύρους 2–4 atm). Προκύπτει επίσης από την ανίχνευση μεγάλων φυσαλίδων (κλάσης 0.1–0.2 cm^2) οι οποίες εμφανίζονται κυρίως κατά την αφροποίηση σε ατμοσφαιρικές συνθήκες, ενώ κατά την επιβολή πίεσης ($< 5 \text{ atm}$) σχεδόν εξαλείφονται. Η παρατήρηση αυτή φαίνεται πιο ξεκάθαρα και στο διάγραμμα που ακολουθεί (Σχήμα 10.9) όπου παρουσιάζεται ο συνολικός αριθμός

φουσαλίδων όλων των μεγεθών (ανά μονάδα επιφάνειας), συναρτήσει της αυξανόμενης πίεσης κατά το πρώτο στάδιο ωρίμανσης των αφροποιημένων υλικών.



Σχήμα 10.9: Συνολικός αριθμός φουσαλίδων κάθε μεγέθους συναρτήσει μεταβαλλόμενης πίεσης κατά το αρχικό στάδιο ωρίμανσης (Περιεκτικότητα H₂O₂: 1 %, Συγκέντρωση δ. NaOH: 2M , S/L= 2 g/mL, Ωρίμανση υπό πίεση: 120 min στους 70 °C, Ωρίμανση σε συμβατικό κλίβανο: 70 και 50 °C για 24 και 96 ώρες αντίστοιχα)

Και σε αυτό το διάγραμμα είναι διακριτό το φαινόμενο της ‘ασύμμετρης καμπάνας’ όπως περιγράφηκε και πριν στο ιστόγραμμα. **Η αύξηση της πίεσης πάνω από ένα ορισμένο σημείο στην ουσία οδηγεί σε ένα πλατό τιμών το οποίο όμως προσομοιάζεται περισσότερο με καμπάνα λόγω αστοχίας στη βαφή των δοκιμίων εξαιτίας της σαθρής επιφάνειάς τους.** Δεν είναι τυχαίο άλλωστε το ότι κατά την εξαγωγή των υλικών που αφροποιήθηκαν στις 5 και 6 atm από τον κλίβανο πίεσης, παρατηρήθηκε υγρασία δικαιολογώντας τη σαθρότητα των εν λόγω υλικών, λόγω του ατελούς γεωπολυμερισμού τους κατά την ωρίμανση, προκαλώντας αστοχία χρωματισμού (Εικόνα 10.4 ε και στ).

Η ωρίμανση των υλικών σε συνθηκές υψηλής πίεσης άνω των 4 atm οδηγούν σε υποβάθμιση του υλικού. Από εκείνο το σημείο και μετά τα υλικά να μεν έχουν βελτιωμένη διασπορά πόρων, αλλά αποκτούν υψηλότερη τιμή φαινόμενης πυκνότητας, καθώς η αυξημένη πίεση προφανώς εμποδίζει την αφροποίηση του υλικού. Το ότι βελτιώνεται η όψη του πορώδους και πλέον οι φουσαλίδες είναι ομοιόμορφα

κατανεμημένες, μικρές και κλειστές, είναι πολύ σημαντικό για τις μηχανικές ιδιότητες του υλικού, οι οποίες όπως φάνηκε και στο διάγραμμα 10.4 παρουσιάζουν άνοδο. Η καταπόνηση όμως που υφίσταται το υλικό κατά την κοπή του σε πριονοκορδέλα, με τέτοιο τρόπο ώστε να αφαιρεθεί η επιφάνεια (καπάκι) και να παραμείνει η εσωτερική δομή του για περαιτέρω χαρακτηρισμούς, βγάζει στην επιφάνεια το προαναφερθέν πρόβλημα της εσωτερικής υγρασίας και σαθρότητας, δυσκολεύοντας τις εργασίες χρωματισμού και σάρωσης των επιφανειών αυτών.

Τέλος, τα αποτελέσματα των ψηφιακών μεθόδων αξιολόγησης του πορώδους ταυτίζονται με τα αντίστοιχα αποτελέσματα των αναλυτικών μεθόδων αξιολόγησης (φαινόμενη πυκνότητα, θερμική αγωγιμότητα, αντοχή, % όγκο πόρων και μικροδομή των υλικών), επιβεβαιώνοντας το φαινόμενο της υποβάθμισης του υλικού κατά την αφροποίησης του σε υψηλές πιέσεις, άνω των 4 atm. Συνεπώς από τη μελέτη αυτή επιλέγεται η πίεση 3 atm ως η καλύτερη συνδυαστική λύση για υλικά με χαμηλή πυκνότητα, ικανοποιητική αντοχή και ομοιόμορφο πορώδες.

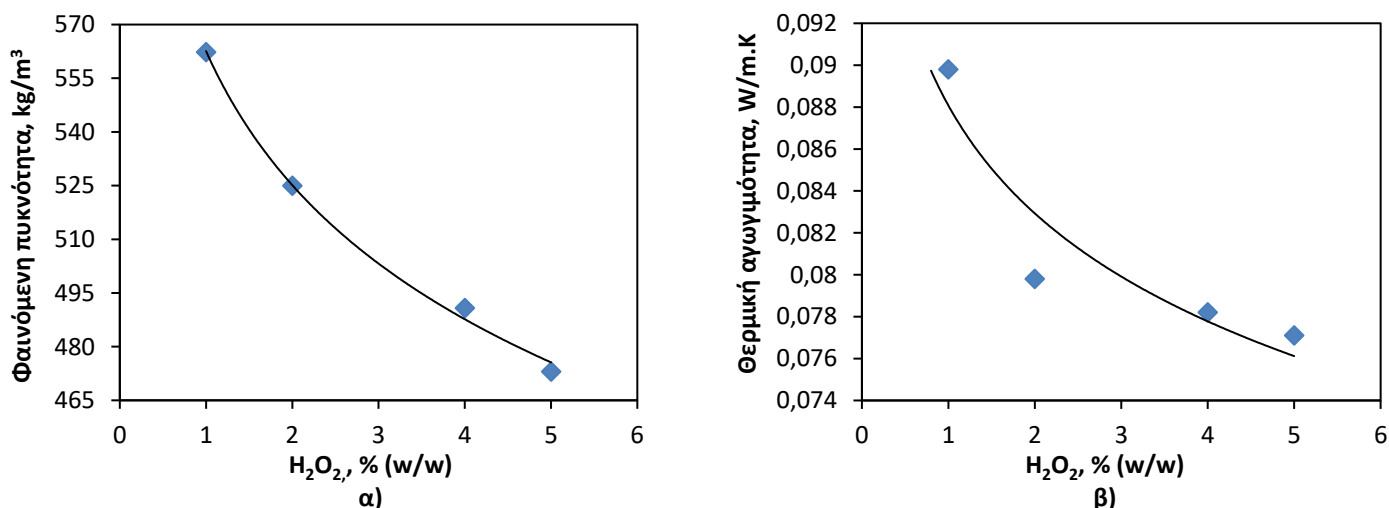
10.4 Επίδραση διαφορετικής περιεκτικότητας H₂O₂ στις ιδιότητες των υλικών

Στόχος αυτής της σειράς είναι ο προσδιορισμός της κατάλληλης ποσότητας H₂O₂, που θα προκαλέσει τη μέγιστη δυνατή αφροποίηση του υλικού, υπό σταθερό χρόνο ωρίμανσης σε συγκεκριμένη πίεση και θερμοκρασία. Σε ατμοσφαιρικές συνθήκες η προσθήκη υψηλών συγκεντρώσεων H₂O₂ ήταν αδύνατη, λόγω της δημιουργίας υπερμεγέθων πόρων, ήδη από την προσθήκη 1 % H₂O₂. Οι ακριβείς πειραματικές συνθήκες παρουσιάζονται στον πίνακα που ακολουθεί (Πίνακας 10.3). Πρέπει να αναφερθεί ότι ο χρόνος παραμονής των υλικών (**120 λεπτά**) υπό πίεση (**3 atm**) είναι δυο παράμετροι που επιλέχθηκαν ως βέλτιστες συνθήκες από τα αποτελέσματα της μελέτης που διεξήχθη στις δύο προηγούμενες σειρές (10.3 και 10.4 αντίστοιχα).

Πίνακας 10.3: Πειραματικές συνθήκες αφοροποίησης υλικών με μεταβαλλόμενη περιεκτικότητα αφοροποιητικού μέσου

ΑΝΑΛΟΓΙΕΣ ΣΥΣΤΑΤΙΚΩΝ	
<i>Αργιλοπυριτική πηγή-Απόρριμμα περλίτη (g)</i>	400
<i>Διάλυμα NaOH(M)</i>	2
<i>S/L (g/mL)</i>	2
<i>Διάλυμα H₂O₂ % (w/w)</i>	1, 2, 3, 4, 5
ΣΥΝΘΗΚΕΣ ΩΡΙΜΑΝΣΗΣ	
<i>Συνθήκες ωρίμανσης σε κλίβανο πίεσης</i>	
<i>Θερμοκρασία (°C)</i>	70
<i>Χρόνος (h)</i>	2
<i>Πίεση (atm)</i>	3
<i>Συνθήκες ωρίμανσης σε συμβατικό κλίβανο</i>	
<i>Θερμοκρασία (°C)</i>	70–50
<i>Χρόνος (h)</i>	24–96
<i>Πίεση (atm)</i>	1

Στο Σχήμα 10.10 α & β παρουσιάζεται η μεταβολή της φαινόμενης πυκνότητας και θερμικής αγωγιμότητας των αφοροποιημένων υλικών, συναρτήσει διαφορετικών ποσοστών υπεροξειδίου (1–5 %) στη γεωπολυμερή πάστα.



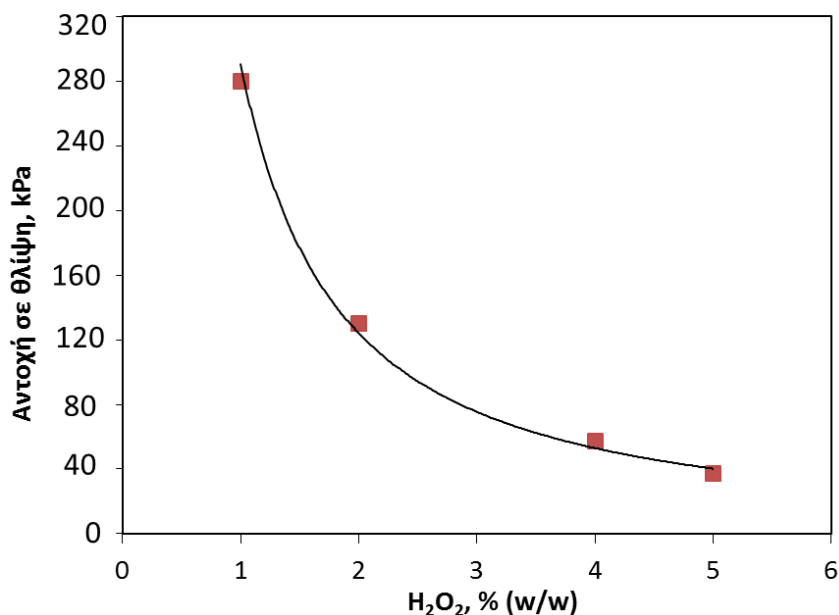
Σχήμα 10.10: α) Φαινόμενη πυκνότητα και β) θερμική αγωγιμότητα αφοροποιημένων υλικών συναρτήσει της προστιθέμενης ποσότητας % H₂O₂ w/w στη γεωπολυμερή πάστα (Συγκέντρωση δ. NaOH: 2 M , S/L= 2 g/mL, Ωρίμανση υπό πίεση: 120 min , 3 atm , 70 °C, Ωρίμανση σε συμβατικό κλίβανο: 70 και 50 °C για 24 και 96 ώρες αντίστοιχα)

Η καμπύλη του σχήματος 10.10.α φανερώνει μείωση της φαινόμενης πυκνότητας των υλικών κατά την προσθήκη μεγαλύτερης ποσότητας υπεροξειδίου. Έτσι λοιπόν η μέγιστη τιμή πυκνότητας, σημειώνεται στην ελάχιστη προσθήκη H_2O_2 και είναι 562 kg/m^3 για 1 % H_2O_2 . Όταν η προσθήκη υπεροξειδίου αυξάνεται στο 2 %, η πυκνότητα μειώνεται στα 525 kg/m^3 , ενώ επιπλέον μείωση παρατηρείται για 4 % H_2O_2 . Τέλος, κατά τη μέγιστη προσθήκη H_2O_2 (5 %), η φαινόμενη πυκνότητα λαμβάνει τη βέλτιστη τιμή της, ίση με 473 kg/m^3 . Οι τιμές φαινόμενης πυκνότητας αποκαλύπτουν πως η αύξηση του αεροποιητικού οδηγεί στη δημιουργία ελαφρύτερων υλικών, περίπου κατά 100 kg/m^3 για πενταπλάσια περιεκτικότητα H_2O_2 .

Στο διάγραμμα 10.10.β παρουσιάζονται οι τιμές θερμικής αγωγιμότητας των αεροποιημένων γεωπολυμερών. Η τάση της καμπύλης είναι παρεμφερής με την αντίστοιχη της φαινόμενης πυκνότητας, αποκαλύπτοντας πως η αύξηση του H_2O_2 συντελεί στη μείωση των τιμών. Συγκεκριμένα, η μέγιστη τιμή, σημειώνεται στην ελάχιστη προσθήκη H_2O_2 (1 %) και αντιστοιχεί σε 0.0898 W/m.K για πυκνότητα 562 kg/m^3 . Όταν η προσθήκη υπεροξειδίου αυξάνεται στο 2 %, η αγωγιμότητα μειώνεται στα 0.0798 W/m.K για πυκνότητα 525 kg/m^3 , ενώ επιπλέον μείωση στην τιμή θερμικής αγωγιμότητας παρατηρείται για 4 % H_2O_2 . Τέλος, κατά τη μέγιστη προσθήκη H_2O_2 (5 %), η θερμική αγωγιμότητα του παραγόμενου υλικού λαμβάνει τη μικρότερη επιτευχθείσα τιμή για τις συγκεκριμένες πειραματικές συνθήκες, ίση με 0.0771 W/m.K για πυκνότητα 473 kg/m^3 .

Παρατηρώντας τα παραπάνω διαγράμματα, προκύπτει ότι η μείωση των τιμών φαινόμενης πυκνότητας και θερμικής αγωγιμότητας δεν είναι ιδιαίτερα έντονη, καθώς η προσθήκη πενταπλάσιας ποσότητας υπεροξειδίου θα ήταν αναμενόμενο να οδηγήσει σε ραγδαία μείωση των τιμών. Επίσης, από οπτική παρατήρηση των δειγμάτων, προκύπτει ότι η δομή του υλικού υποβαθμίζεται όσο αυξάνεται το υπεροξείδιο, διότι η μείωση της πυκνότητας οδηγεί σε πιο ελαφρά αλλά και πιο εύθρυπτα υλικά.

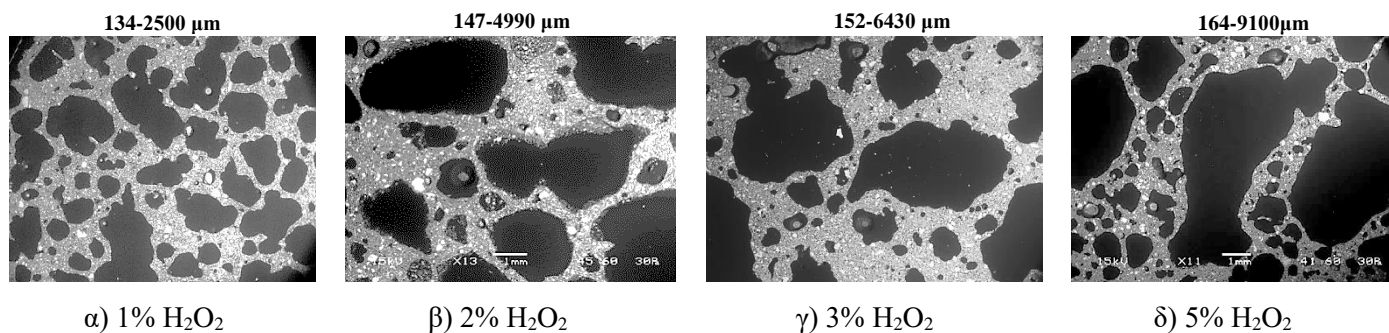
Η υποβάθμιση των μηχανικών ιδιοτήτων των υλικών που προήλθε από τη μείωση της φαινόμενης πυκνότητάς τους, επιβεβαιώνεται και από το διάγραμμα προσδιορισμού μηχανικών αντοχών (σχήμα 10.11) που ακολουθεί.



Σχήμα 10.11: Αντοχή σε θλίψη αφροποιημένων υλικών συναρτήσει της προστιθέμενης ποσότητας % H₂O₂ w/w στη γεωπολυμερή πάστα (Συγκέντρωση δ. NaOH: 2M, S/L= 2 g/mL, Ωρίμανση υπό πίεση: 120 min, 3 atm, 70 °C, Ωρίμανση σε συμβατικό κλίβανο: 70 και 50 °C για 24 και 96 ώρες αντίστοιχα)

Όπως φαίνεται, οι τιμές αντοχής των υλικών μειώνονται καθώς το υπεροξείδιο του υδρογόνου λαμβάνει υψηλότερες τιμές. Πιο συγκεκριμένα, κατά την προσθήκη 1 % H₂O₂, σημειώνεται η μεγαλύτερη αντοχή με τιμή 280 kPa. Όσο αυξάνεται το υπεροξείδιο, η αντοχή μειώνεται περισσότερο. Έτσι λοιπόν κατά τη μέγιστη προσθήκη H₂O₂ στην πάστα, η αντοχή του υλικού λαμβάνει τη μικρότερη τιμή της, που είναι 37 kPa και αντιστοιχεί σε φαινόμενη πυκνότητα 473 kg/m³. Στο διάγραμμα αυτό επιβεβαιώνεται η συμπίεση των τιμών αντοχής σε θλίψη και φαινόμενης πυκνότητας (Σχήμα 10.10.α). Οι δυο αυτές ιδιότητες είναι αλληλένδετες και αποτελούν μια εξήγηση για την οπτική παρατήρηση των υλικών, στην οποία εντοπίζεται σαθρότητα και υποβάθμιση της αφρώδους γεωπολυμερούς δομής.

Στην εικόνα 10.5 παρουσιάζεται η μικροδομή των υλικών που παρήχθησαν από τη μελέτη προσθήκης υψηλών ποσοστών υπεροξειδίου του υδρογόνου στη γεωπολυμερή πάστα και την περαιτέρω ωρίμανσή της σε πίεση 3 atm .



Εικόνα 10.5: Μελέτη μικροδομής (μέσω εκπομπής οπισθοσκεδαζόμενων ηλεκτρονίων σε συνθήκες χαμηλού κενού) αφροποιημένων υλικών συναρτήσει της προστιθέμενης ποσότητας % H_2O_2 w/w στη γεωπολυμερή πάστα (Συγκέντρωση δ. NaOH: 2M, S/L= 2 g/mL, Ωρίμανση υπό πίεση: 120 min, 3 atm, 70 °C, Ωρίμανση σε συμβατικό κλίβανο: 70 και 50 °C για 24 και 96 ώρες αντίστοιχα)

Η βασική παρατήρηση που προκύπτει από τις εικόνες 10.5 (α-δ) μέσω ηλεκτρονικού μικροσκοπίου σάρωσης είναι η αύξηση του μεγέθους των πόρων των υλικών. Η ελάχιστη προσθήκη H_2O_2 που απεικονίζεται στην εικόνα 10.5.α επιφέρει πολλούς πόρους σχετικά μικρών διαμέτρων. Το πορώδες σε αυτή την περίπτωση είναι ελεγχόμενο, ομοιογενές και μεταξύ των κλειστών πόρων παρατηρούνται συμπαγή γεωπολυμερή τοιχώματα. Κατά την προσθήκη 2 % H_2O_2 παρατηρείται αύξηση του μεγέθους των πόρων και μείωση του αριθμού τους. Η μέση διάμετρος αυξάνεται και έχουν αρχίσει να συμβαίνουν φαινόμενα συνένωσης φυσαλίδων. Στη συνέχεια, καθώς το υπεροξείδιο αυξάνεται στο 4 % σημειώνονται ακόμα πιο έντονα φαινόμενα συνένωσης, με αποτέλεσμα τη δημιουργία δικτύου διαδοχικών κελιών.

Για τη μέγιστη προσθήκη αφροποιητικού μέσου (5 % H_2O_2) πλέον τα φαινόμενα συνένωσης έχουν πάρει τη μορφή υπερμεγέθων σχηματισμών, οι οποίοι καταλαμβάνουν σχεδόν ολόκληρη την εικόνα που έχει προέλθει από το ηλεκτρονικό μικροσκόπιο σάρωσης. Σε αυτή την περίπτωση παρατηρείται η μέγιστη διάμετρος πόρων (9100 μm). Ακριβώς σε αυτή τη διάμετρο είχε φτάσει και το αντίστοιχο υλικό που μελετήθηκε σε ατμοσφαιρικές συνθήκες (πειραματική σειρά 2M) για την μέγιστη προσθήκη υπεροξειδίου στον πολτό, που στην περίπτωση της 1 atm δεν μπορούσε να υπερβεί το 1 % H_2O_2 . Άρα στην ουσία, στην παρούσα πειραματική σειρά επιτεύχθηκε η προσθήκη πενταπλάσιας ποσότητας αφροποιητικού, που σε ατμοσφαιρικές συνθήκες ήταν ανέφικτη, καθώς η μέγιστη διάμετρος πόρων ήταν 9100 μm ήδη από την προσθήκη 1 % υπεροξειδίου. Παρόλα αυτά δεν παρατηρήθηκε η αναμενόμενη βελτίωση στις τιμές φαινόμενης πυκνότητας, θερμικής αγωγιμότητας και αντοχής των υλικών.

Η παρατήρηση αυτή σε συνδυασμό με τη συσσώρευση υγρασίας εντός του κλιβάνου πίεσης, οδήγησε στην ανεύρεση μιας λύσης για την αποκατάσταση του προβλήματος. Η αναθεώρηση των συνθηκών ωρίμανσης ήταν το πρώτο βήμα στην αναζήτηση της αιτίας του προαναφερθέντος ζητήματος. Τα αποτελέσματα παρουσιάζονται στην παράγραφο 10.5 που ακολουθεί.

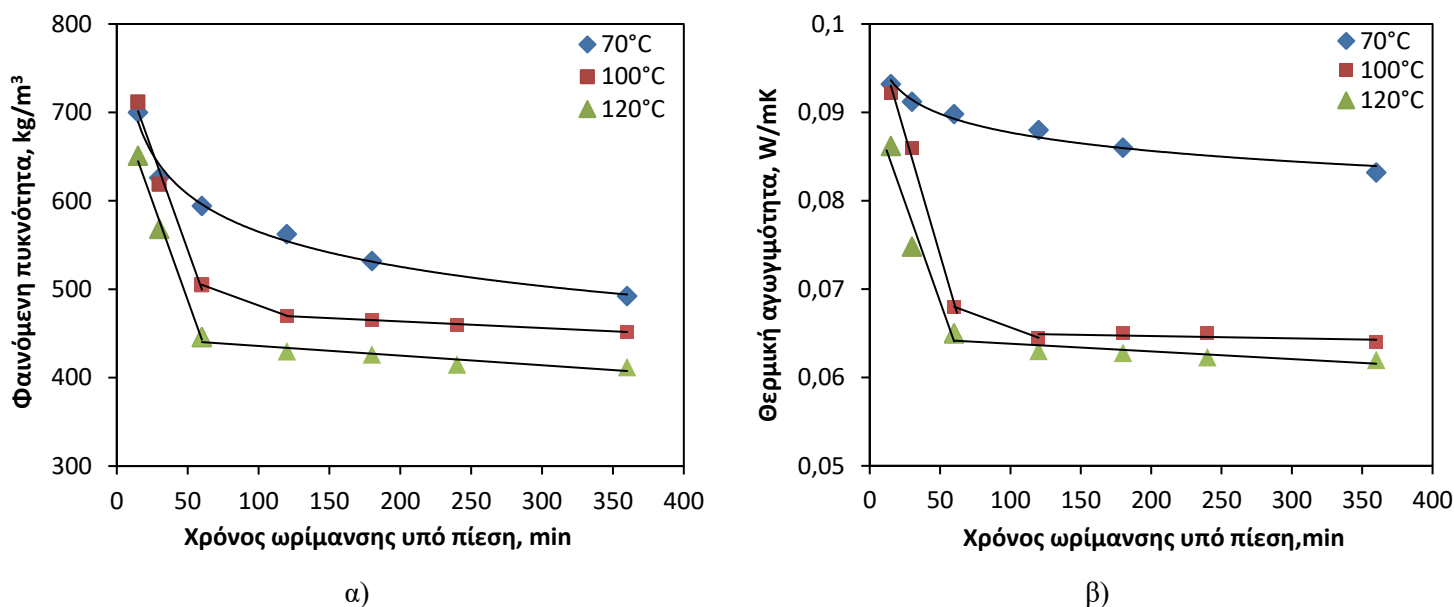
10.5 Επίδραση υψηλών θερμοκρασιών στις ιδιότητες των υλικών

Σε αυτή τη φάση εξετάζεται η αφοποίηση της γεωπολυμερούς πάστας **συναρτήσσει διαφορετικών χρόνων παραμονής σε υψηλές θερμοκρασίες** ωρίμανσης υπό σταθερή πίεση και σταθερή ποσότητα αφοποιητικού. Σχεδιάστηκαν λοιπόν πειράματα σύνθεσης αφοποιημένων υλικών σε μεγαλύτερες θερμοκρασίες ωρίμανσης από τους 70 °C υπό πίεση, καθώς το σημείο βρασμού του νερού στις 3 atm, είναι 134 °C. Οι θερμοκρασίες ωρίμανσης που επιλέχθηκαν για τη διεξαγωγή αυτής της πειραματικής σειράς είναι οι **100 °C και οι 120 °C**. Με αυτό τον τρόπο αναμένεται να επιτευχθεί ομοιόμοφη απομάκρυνση του νερού από το εσωτερικό τμήμα του κλιβάνου καθιστώντας εφικτή τη μέγιστη δυνατή αφοποίηση των υλικών που προέρχονται απο προσθήκη υψηλών ποσοστών υπεροξειδίου και κατ' επέκταση την αναμενόμενη πτώση των τιμών πυκνότητας και θερμικής αγωγιμότητας που δεν επετεύχθη στην πειραματική σειρά 10.4. Ακολουθεί πίνακας πειραματικών συνθηκών (Πίνακας 10.4):

Πίνακας 10.4: Σειρά σύνθεσης υλικών με μεταβαλλόμενο χρόνο ωρίμανσης υπό πίεση σε υψηλές θερμοκρασίες

ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΕΣ ΣΥΝΘΗΚΕΣ	
<i>Πρώτες ύλες</i>	Περλίτης, [NaOH]: 2 M, H ₂ O ₂ : 1 % w/w
<i>S/L</i>	2 g/mL
ΣΥΝΘΗΚΕΣ ΩΡΙΜΑΝΣΗΣ	
Στάδιο 1: Αρχική ωρίμανση σε κλίβανο ελεγχόμενης πίεσης	
<i>Θερμοκρασία ωρίμανσης</i>	70, 100 και 120 °C
<i>Διάρκεια ωρίμανσης</i>	15–360 min στην κάθε θερμοκρασία
<i>Πίεση ωρίμανσης</i>	3 atm
Στάδιο 2: Ολοκλήρωση ωρίμανσης σε συμβατικό κλίβανο	
<i>Θερμοκρασία ωρίμανσης</i>	70 και 50 °C
<i>Διάρκεια ωρίμανσης</i>	24 h στους 70 και 96 h στους 50 °C
<i>Πίεση ωρίμανσης</i>	1 atm

Τα αποτελέσματα παρουσιάζονται στα διαγράμματα του Σχήματος 10.12.α και β, στα οποία παρατίθενται και τα αποτελέσματα των πειραμάτων που πραγματοποιήθηκαν στους 70 °C κατά την πειραματική σειρά 10.2 για λόγους σύγκρισης. Σε πρώτη φάση πραγματοποιήθηκε ωρίμανση των υλικών υπό πίεση με χρόνους παραμονής 15–360 λεπτά στους 100 °C. Στη συνέχεια έγινε απόπειρα επιπλέον αύξησης της θερμοκρασίας και πραγματοποιήθηκε αντίστοιχη ωρίμανση των υλικών υπό πίεση, στους 120 °C.



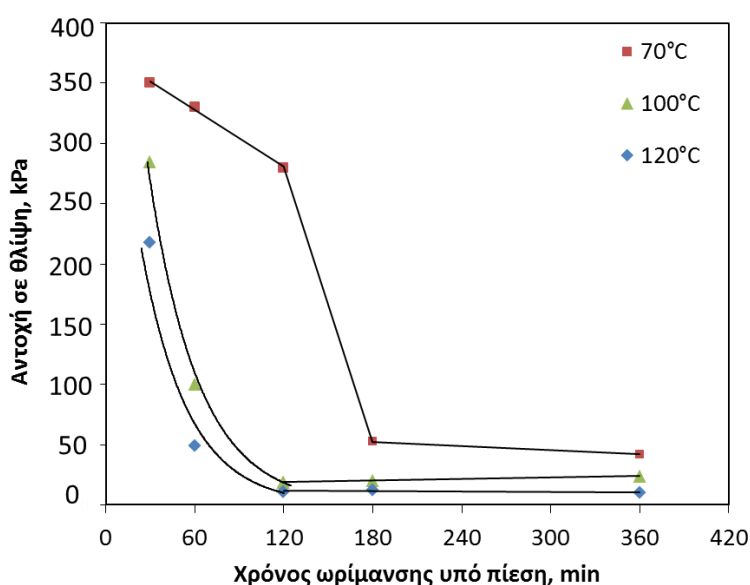
Σχήμα 10.12: α) Φαινόμενη πυκνότητα και β) Θερμική αγωγιμότητα αφοροποιημένων υλικών συναρτήσει της διάρκειας του χρόνου ωρίμανσης υπό σταθερή πίεση σε τρεις θερμοκρασίες (Συγκέντρωση δ. NaOH: M, S/L= 2 g/mL, H₂O₂: 1% w/w, Ωρίμανση υπό πίεση: 3 atm, 70, 100 και 120 °C, Ωρίμανση σε συμβατικό κλίβανο: 70 και 50 °C για 24 και 96 ώρες αντίστοιχα)

Στο διάγραμμα 10.12.α φαίνεται, **πρώτον** ότι **σε όλες τις θερμοκρασίες οι τιμές φαινόμενης πυκνότητας μειώνονται συναρτήσει του παρατεταμένου χρόνου ωρίμανσης των υλικών**. Δεύτερον, παρατηρείται ότι η αύξηση της θερμοκρασίας προκαλεί επίσης μείωση των τιμών για κάθε διάρκεια ωρίμανσης των υλικών υπό πίεση. Παρατηρώντας λοιπόν τις καμπύλες των τριών θερμοκρασιών, είναι εμφανές ότι στους 70 °C, η αύξηση του χρόνου ωρίμανσης προκαλεί μείωση της φαινόμενης πυκνότητας του υλικού. Η κλίση της καμπύλης σε αυτή την περίπτωση είναι αρκετά ομαλή καθώς οι τιμές είναι υψηλές για την ελάχιστη διάρκεια παραμονής του υλικού υπό πίεση ενώ για τη μέγιστη φτάνουν τα 492 kg/m³. Όταν η θερμοκρασία ωρίμανσης αυξάνεται στους 100 °C, η φαινόμενη πυκνότητα μειώνεται ραγδαία για χρόνο παραμονής 15–120 λεπτά (711–470 kg/m³ αντίστοιχα), όπου λαμβάνει και τη βέλτιστη τιμή της και στη συνέχεια παραμένει σταθερή, δημιουργώντας στην ουσία πλατό τιμών για περαιτέρω αύξηση του χρόνου παραμονής. Αντίστοιχη είναι η συμπεριφορά της καμπύλης που αντιστοιχεί στους 120 °C με τη διαφορά ότι η ραγδαία πτώση της φαινόμενης πυκνότητας συμβαίνει νωρίτερα απ’ ότι στους 100 °C (στα 60 λεπτά ωρίμανσης και όχι στα 120). Αυτό είναι λογικό καθώς η αύξηση της θερμοκρασίας επιταχύνει τη διαδικασία, μετακινώντας την τάση της καμπύλης αριστερά. Επομένως, η αρχική υψηλή πυκνότητα που

παρουσιάζεται για την ελάχιστη παραμονή του υλικού υπό πίεση, αρχίζει να βελτιστοποιείται στα 60 λεπτά (446 kg/m^3) και από τότε και έπειτα κινείται σε πλατό τιμών που κυμαίνεται μεταξύ $446\text{--}412 \text{ kg/m}^3$, για τη μέγιστη παραμονή του υλικού σε συνθήκες πίεσης.

Όσον αφορά στη θερμική αγωγιμότητα των υλικών συναρτήσει του μεταβαλλόμενου χρόνου ωρίμανσης που παρουσιάζεται στο διάγραμμα 10.12.β, παρατηρείται αντίστοιχη συμπεριφορά με τη φαινόμενη πυκνότητα. **Άρα, ο παρατεταμένος χρόνος ωρίμανσης των υλικών υπό πίεση και η αύξηση της θερμοκρασίας, είναι δυο παράμετροι που συνδυαστικά, συντελούν στη μείωση της θερμικής αγωγιμότητας των παραγόμενων υλικών.** Συγκεκριμένα, από τις καμπύλες του διαγράμματος 10.12.β φαίνεται ότι οι τιμές θερμικής αγωγιμότητας στους 70°C , έχουν αρκετά μεγάλο χάσμα από τις τιμές που μετρήθηκαν στις υψηλότερες θερμοκρασίες. Σε αυτή λοιπόν την περίπτωση η θερμική αγωγιμότητα λαμβάνει τις χαμηλότερες τιμές στην περίπτωση της υψηλότερης θερμοκρασίας ωρίμανσης (120°C) για διάρκεια παραμονής των υλικών υπό πίεση από 60 λεπτά και πάνω όπου κινείται σε πλατό τιμών γύρω στα 0.065 W/mK .

Στο διάγραμμα (Σχήμα 10.13) παρουσιάζεται η μεταβολή της αντοχής των υλικών σε θλίψη, σε συνάρτηση με το χρόνο ωρίμανσής τους σε τρεις διαφορετικές θερμοκρασίες, υπό σταθερή πίεση (3 atm) και σταθερή ποσότητα αφροποιητικού στην πάστα.



Σχήμα 10.13: Αντοχή σε θλίψη αφροποιημένων υλικών συναρτήσει της διάρκειας του χρόνου ωρίμανσης υπό σταθερή πίεση σε τρεις θερμοκρασίες (Συγκέντρωση δ. NaOH: 2M , $S/L=2 \text{ g/mL}$, H_2O_2 : $1\% \text{ w/w}$, Ωρίμανση υπό πίεση: 3 atm , 70 , 100 και 120°C , Ωρίμανση σε συμβατικό κλίβανο: 70 και 50°C για 24 και 96 ώρες αντίστοιχα)

Παρατηρώντας το παραπάνω διάγραμμα, φαίνεται ότι η **αύξηση της θερμοκρασίας** κατά την ωρίμανση των υλικών υπό πίεση, έχει αρνητική επίδραση στις αντοχές τους. Τα πιο ανθεκτικά υλικά είναι εκείνα των 70 °C και ακολουθούν οι 100 και 120 °C αντίστοιχα, με μικρές διαφορές μεταξύ τους. Επίσης τα αποτελέσματα δείχνουν ξεκάθαρα πως η **παρατεταμένη διάρκεια ωρίμανσης υπό πίεση επιδεινώνει** ακόμη περισσότερο τις **αντοχές** των παραγόμενων υλικών. Συνεπώς προσδιορίζονται δυο συνδυαστικές παράμετροι, οι οποίες δρώντας παράλληλα επηρεάζουν αρνητικά τις μηχανικές ιδιότητες των υλικών. Η βέλτιστη αντοχή υλικού (350 kPa) παρατηρείται στους 70 °C και συγκεκριμένα στην ελάχιστη διάρκεια ωρίμανσης υπό πίεση, δηλαδή στα 30 και 60 λεπτά. Ακολουθεί σχετικά μικρή πτώση της αντοχής (280 kPa) για διάρκεια παραμονής 2 ωρών και στη συνέχεια οι αντοχές μειώνονται ακόμα περισσότερο, φτάνοντας τα 50 kPa στις 3 ώρες παραμονής, όπου επέρχεται σταθεροποίηση τιμών.

Στην περίπτωση των 100 °C, η βέλτιστη τιμή αντοχής εντοπίζεται στα 30 λεπτά ωρίμανσης των υλικών και είναι ίση περίπου με 300 kPa. Ακολουθεί ραγδαία μείωση των αντοχών για 60 λεπτά παραμονής (100 kPa), ενώ περαιτέρω παραμονή οδηγεί σε υλικά με αμελητέες αντοχές (20 kPa). Αναφορικά με την υψηλότερη θερμοκρασία, στους 120 °C, οι αντοχές είναι ακόμα πιο ασθενείς, ακολουθώντας βέβαια την ίδια τάση με τους 100 °C, κυμαινόμενες από 200 kPa έως περίπου 30 kPa. Συνοψίζοντας, παρατηρείται ότι στους 100 και 120 °C, οι αντοχές μειώνονται γρηγορότερα από τους 70 °C. Η επιτάχυνση των φαινομένων που λαμβάνουν χώρα εντός του κλιβάνου πίεσης συναρτější της αυξανόμενης θερμοκρασίας, παρατηρήθηκε και στις τιμές φαινόμενης πυκνότητας και θερμικής αγωγιμότητας που περιγράφηκαν νωρίτερα.

Η επίδραση της θερμοκρασίας ωρίμανσης υπό πίεση, στις ιδιότητες των υλικών, επιβεβαιώνεται από την εξίσωση 5.4.17 του κεφαλαίου 5.4, σύμφωνα με την οποία η αύξηση της θερμοκρασίας του συστήματος (T_{sys}) μειώνει τον εκθέτη απόσβεσης της εξίσωσης, προκαλώντας αύξηση στην ταχύτητα πυρηνοποίησης των φυσαλίδων (J). Έτσι λοιπόν από τη μία πλευρά **η αύξηση της θερμοκρασίας προκαλεί αύξηση του ρυθμού γένεσης των φυσαλίδων**, ενώ από την άλλη, η ταυτόχρονη άνοδος της πίεσης (**3 atm**) **μειώνει το ρυθμό διόγκωσής τους (εξ. 5.4.28)**, εξασφαλίζοντας ελεγχόμενες **συνθήκες αφροποίησης**. Συνεπώς επέρχεται μείωση στις τιμές φαινόμενης πυκνότητας, μέχρι ένα ορισμένο σημείο, από το οποίο και μετά δεν παρατηρείται σημαντική διαφοροποίηση, διότι κάποια στιγμή διασπάται όλη η ποσότητα του υπεροξειδίου και η γεωπολυμερής πάστα δεν έχει πλέον άλλο δυναμικό για περαιτέρω διόγκωση.

10.6 Συμπεράσματα επίδρασης υψηλών θερμοκρασιών στις ιδιότητες των υλικών

Όσον αφορά στις υψηλές θερμοκρασίες ωρίμανσης των υλικών σε σταθερή πίεση 3 atm, ναι μεν οδηγούν σε μειωμένη πυκνότητα και αγωγιμότητα, εξασφαλίζοντας στο θάλαμο συνθήκες ομοιόμορφης ξήρανσης, από την άλλη πλευρά όμως οδηγούν σε υλικά με χαμηλές μηχανικές ιδιότητες. Τα παραπάνω διαγράμματα εστιάζονται στο ότι τα υλικά τόσο στους **100** όσο και στους **120 °C**, φαίνεται να **σταθεροποιούν τις τελικές τους ιδιότητες μεταξύ 30 και 60 λεπτών ωρίμανσης υπό πίεση**. Περαιτέρω διάρκεια ωρίμανσης των υλικών οδηγεί σε μηδαμινές διαφοροποιήσεις, υποδηλώνοντας την ύπαρξη πλατό. Άλλωστε στα 60 λεπτά ξεκινά η βελτίωση των φυσικών και θερμικών ιδιοτήτων των υλικών, ενώ στα 30 λεπτά παρατηρούνται οι βέλτιστες μηχανικές ιδιότητές τους. Τα συμπεράσματα που προκύπτουν από αυτή την πειραματική σειρά είναι:

- Όσο η θερμοκρασία ωρίμανσης αυξάνεται (υπό πίεση) παρατηρούνται χαμηλές τιμές πυκνότητας και αγωγιμότητας των υλικών.
- Βέλτιστη τιμή φαινόμενης πυκνότητας (**412 kg/m³**) παρατηρείται στους **120 °C** για **6 ώρες** ωρίμανσης υπό πίεση και αντιστοιχεί στη βέλτιστη θερμική αγωγιμότητα (**0.062 W/m.K**).
- Η αντοχή των υλικών μειώνεται με την αύξηση της θερμοκρασίας ωρίμανσης (υπό πίεση).
- Βέλτιστη αντοχή (**350 kPa**) επιτυγχάνεται έπειτα από ωρίμανση στους **70 °C** για **30 λεπτά** παραμονής υπό πίεση και αντιστοιχεί σε φαινόμενη πυκνότητα **626 kg/m³** και θερμική αγωγιμότητα **0.0912 W/m.K**.

Λόγω των παραπάνω παρατηρήσεων η αρχική ιδέα προσθήκης υψηλότερων συγκεντρώσεων υπεροξειδίου του υδρογόνου σε πολτούς οι οποίοι θα υποστούν ωρίμανση υπό πίεση σε υψηλές θερμοκρασίες αποφασίστηκε να πραγματοποιηθεί σε **μικρής διάρκειας (30 και 60 λεπτά)** παραμονή των υλικών σε αυτές τις συνθήκες.

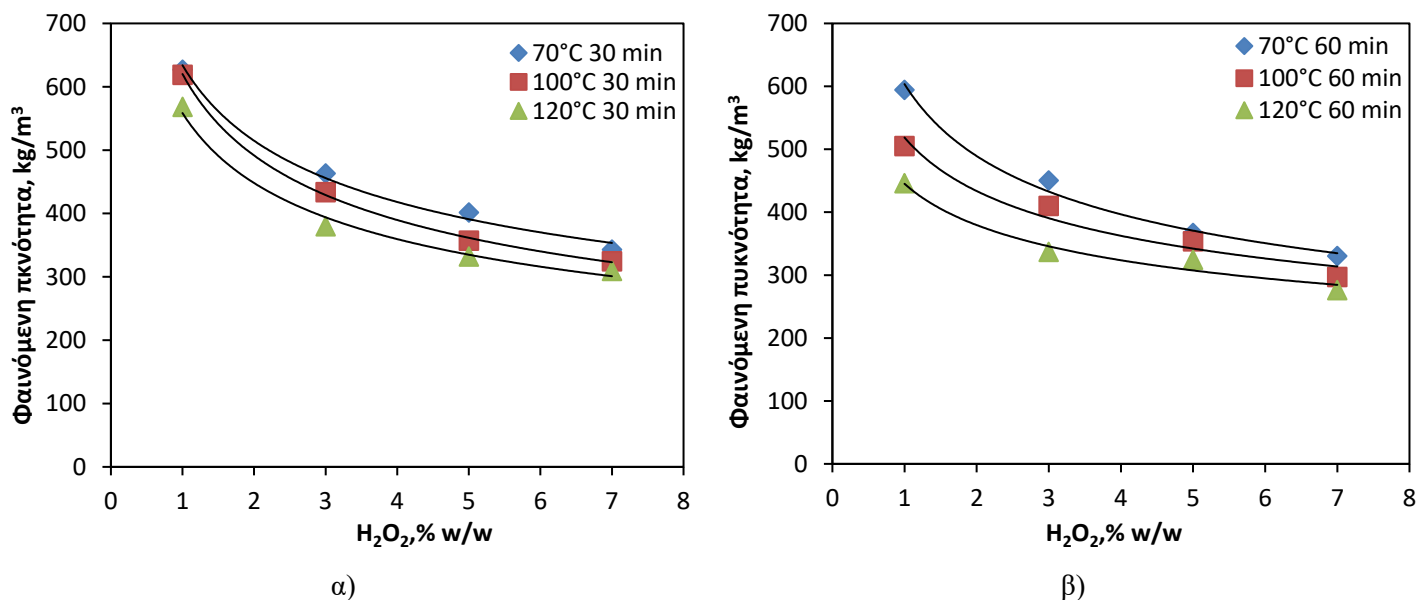
10.7 Επίδραση υψηλών ποσοτήτων προστιθέμενου H₂O₂ στις ιδιότητες των υλικών

Σε αυτή τη σειρά εξετάζεται η αφροποίηση της γεωπολυμερούς πάστας **συναρτήσει διαφορετικών υψηλών ποσοτήτων προστιθέμενου H₂O₂** σε τρεις διαφορετικές θερμοκρασίες για δυο διαφορετικούς χρόνους ωρίμανσης υπό σταθερή πίεση. Στόχος είναι ο προσδιορισμός της μέγιστης δυνατής ποσότητας αφροποιητικού μέσου, στην οποία το παραγόμενο υλικό θα μπορεί να φτάσει στο μέγιστο σημείο αφροποίησης και κατ'επέκταση στις χαμηλότερες τιμές πυκνότητας και θερμικής αγωγιμότητας. Κάτι τέτοιο ήταν αδύνατον να πραγματοποιηθεί σε ατμοσφαιρικές συνθήκες πίεσης, καθώς με 1% αφροποιητικού στην πάστα οι πόροι των υλικών ήταν υπερβολικά μεγάλοι, προκαλώντας αποδόμηση. Στον Πίνακα 10.5 αναφέρονται οι πειραματικές συνθήκες που αφορούν στην παραγωγή αφροποιημένων υλικών συναρτήσει της περιεκτικότητας προστιθέμενου υπεροξειδίου του υδρογόνου στην πάστα, για 30 και 60 λεπτά ωρίμανσης υπό πίεση σε τρεις διαφορετικές θερμοκρασίες.

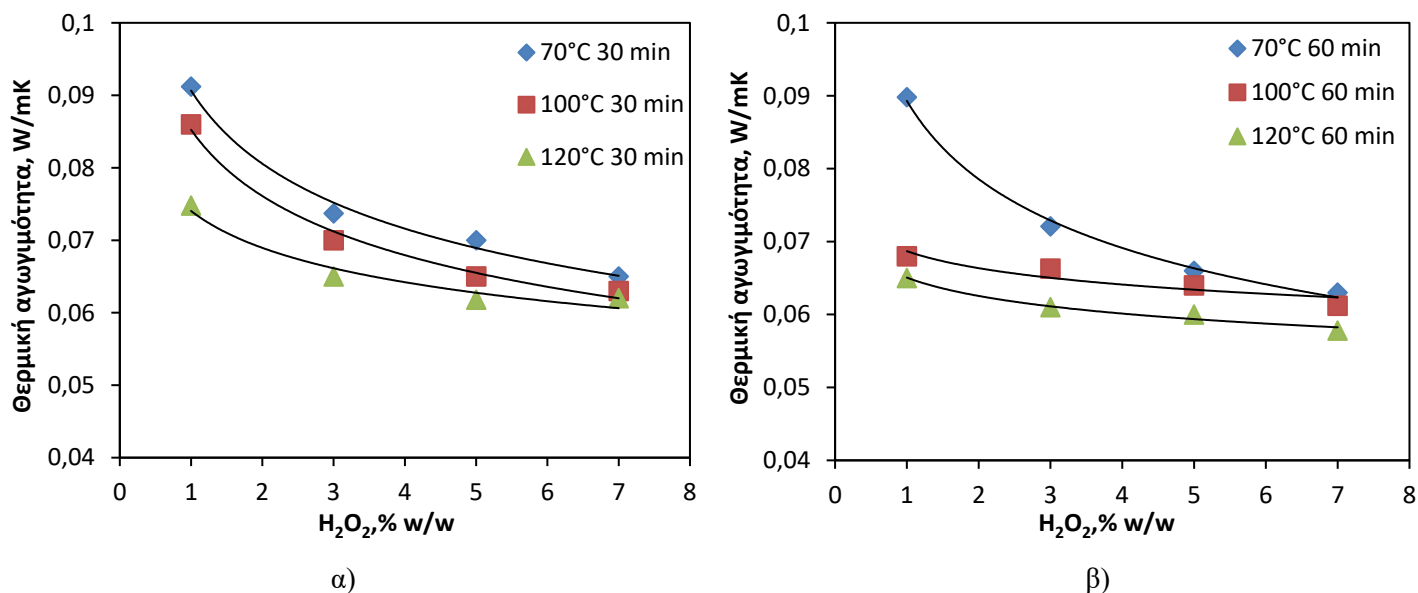
Πίνακας 10.5: Πειραματικές συνθήκες αφροποίησης και ωρίμανσης υλικών συναρτήσει υψηλών τιμών περιεκτικότητας προστιθέμενου H₂O₂ στους 70, 100 και 120 °C

Πειραματικές Συνθήκες	
<i>Πρώτες ύλες</i>	Περλίτης, [NaOH]: 2 M, H ₂ O ₂ : 1,3,5,7 % (w/w)
<i>S/L</i>	2 (g/mL)
Στάδιο 1: Ωρίμανση σε κλίβανο ελεγχόμενης πίεσης	
<i>Θερμοκρασία ωρίμανσης</i>	70, 100 και 120 °C
<i>Διάρκεια ωρίμανσης</i>	30 και 60 min στην κάθε θερμοκρασία
<i>Πίεση</i>	3 atm
Στάδιο 2: Ωρίμανσης σε συμβατικό κλίβανο	
<i>Θερμοκρασία ωρίμανσης</i>	70 και 50 °C
<i>Διάρκεια ωρίμανσης</i>	24 h στους 70 και 96 h στους 50 °C
<i>Πίεση</i>	1 atm

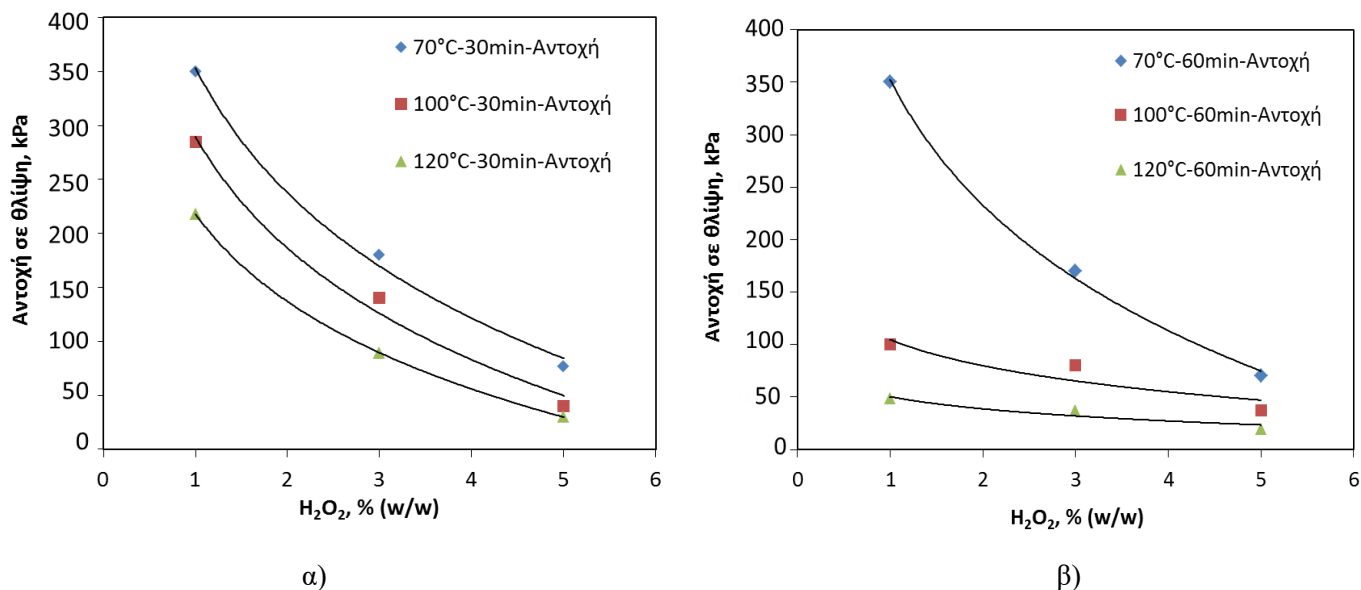
Ακολουθούν μετρήσεις φαινόμενης πυκνότητας, θερμικής αγωγιμότητας και αντοχής των αφροποιημένων υλικών σε θλίψη, σύμφωνα με τις πειραματικές συνθήκες που περιγράφηκαν στον πίνακα 10.5. Τα αποτελέσματα παρατίθενται στο Σχήμα 10.14–10.16.



Σχήμα 10.14: Φαινόμενη πυκνότητα των υλικών συναρτήσει της συγκέντρωσης H₂O₂ στο γεωπολυμερή πολτό για α) 30 λεπτά και β) 60λεπτά ωρίμανσης σε τρεις διαφορετικές θερμοκρασίες υπό σταθερή πίεση (Συγκέντρωση δ. NaOH: 2 M , S/L= 2 g/mL, Ωρίμανση υπό πίεση: 3 atm, 70, 100 και 120 °C, Ωρίμανση σε συμβατικό κλίβανο: 70 και 50 °C για 24 και 96 ώρες αντίστοιχα)



Σχήμα 10.15: Θερμική αγωγιμότητα υλικών υλικών συναρτήσει της συγκέντρωσης H₂O₂ στο γεωπολυμερή πολτό για α) 30 λεπτά και β) 60 λεπτά ωρίμανσης σε τρεις διαφορετικές θερμοκρασίες υπό σταθερή πίεση (Συγκέντρωση δ. NaOH: 2M , S/L= 2 g/mL, Ωρίμανση υπό πίεση: 3 atm, 70, 100 και 120 °C, Ωρίμανση σε συμβατικό κλίβανο: 70 και 50 °C για 24 και 96 ώρες αντίστοιχα)



Σχήμα 10.16: Αντοχή σε θλίψη των υλικών συναρτήσει της συγκέντρωσης H₂O₂ στο γεωπολυμερή πολτό για α) 30 λεπτά και β) 60λεπτά ωρίμανσης σε τρεις διαφορετικές θερμοκρασίες υπό σταθερή πίεση (Συγκέντρωση δ. NaOH: 2 M , S/L= 2 g/mL, Ωρίμανση υπό πίεση: 3 atm, 70, 100 και 120 °C, Ωρίμανση σε συμβατικό κλίβανο: 70 και 50 °C για 24 και 96 ώρες αντίστοιχα)

Γενικά παρατηρείται ότι η αύξηση της περιεκτικότητας του αφοροποιητικού μέσου προκαλεί μείωση στις τιμές φαινόμενης πυκνότητας, θερμικής αγωγιμότητας και αντοχής των υλικών σε θλίψη, για κάθε εξεταζόμενη διάρκεια ωρίμανσης (30 και 60 min), σε όλες τις θερμοκρασίες (70, 100 και 120 °C). Συγκεκριμένα, η αύξηση της διάρκειας ωρίμανσης υπό πίεση (από 30 σε 60 λεπτά) και η αύξηση της θερμοκρασίας (από 70 σε 100 και 120 °C) προκαλούν μείωση της φαινόμενης πυκνότητας και θερμικής αγωγιμότητας των υλικών, συναρτήσει του προστιθέμενου υπεροξειδίου. Εμφανής είναι επίσης η **αρνητική επίδραση της αυξανόμενης θερμοκρασίας** και του αυξανόμενου χρόνου ωρίμανσης υπό πίεση στις μηχανικές ιδιότητες των υλικών, ειδικά στην περίπτωση που η θερμοκρασία είναι υψηλή (120 °C).

Πιο συγκεκριμένα, σύμφωνα με τα αποτελέσματα των διαγραμμάτων στο Σχήμα 10.14 και 10.15 η επίδραση του προστιθέμενου υπεροξειδίου στις φυσικές και θερμικές ιδιότητες των αφοροποιημένων υλικών, με τρεις διαφορετικούς τρόπους ωρίμανσης υπό πίεση, συνοψίζεται στα εξής σχόλια:

- Αύξηση του αφοροποιητή οδηγεί σε **μείωση των τιμών πυκνότητας και αγωγιμότητας** για όλες τις θερμοκρασίες, τόσο στα **60** όσο και στα **30 min** ωρίμανσης του υλικού υπό πίεση.

- Στην **ίδια θερμοκρασία**, τα **60 min** ωρίμανσης υπό πίεση δίνουν **χαμηλότερες τιμές** πυκνότητας και αγωγιμότητας από τα **30 min**.
- Για προσθήκη 1% (w/w) αφροποιητικού στη γεωπολυμερή πάστα , τα 60 min ωρίμανσης σε κάθε θερμοκρασία δίνουν χαμηλότερες τιμές πυκνότητας και αγωγιμότητας από τα 30 min της κάθε επόμενης υψηλότερης θερμοκρασίας (π.χ η ωρίμανση στους 70 °C – 60min προκαλεί καλύτερα αποτελέσματα από την αντίστοιχη στους 100 °C – 30min).
- Συγκρίνοντας τα υλικά που προήλθαν από ωρίμανση σε 1 atm στους 70 °C με τα αντίστοιχα στις 3 atm στην ίδια θερμοκρασία, η αυξημένη πίεση έχει σαν αποτέλεσμα υλικά με μεγαλύτερες τιμές πυκνότητας και αγωγιμότητας αλλά με καλύτερη διασπορά πόρων.
- Η βέλτιστη πυκνότητα (**276.11 kg/m³**) επιτυγχάνεται με τη μέγιστη προσθήκη υπεροξειδίου ίση **7 %**, σε συνθήκες ωρίμανσης: **60min** παραμονής στους **120 °C υπό πίεση**, έχοντας σαν αποτέλεσμα τη χαμηλότερη τιμή θερμικής αγωγιμότητας (**0,0578 W/m.K**).

Αντίστοιχα η επίδραση του προστιθέμενου υπεροξειδίου στις **μηχανικές ιδιότητες** (Σχήμα 10.16) των αφροποιημένων υλικών, έπειτα απο διαφορετικής διάρκειας και θερμοκρασίας ωρίμανση υπό πίεση, συνοψίζεται στις παρατηρήσεις που ακολουθούν:

- Η αύξηση του προστιθέμενου H₂O₂ και της θερμοκρασίας οδηγεί σε μείωση αντοχής των υλικών.
- Σε όλες τις θερμοκρασίες (κυρίως υψηλές) τα **30 λεπτά** ωρίμανσης στις 3 atm συντελούν σε υλικά που εμφανίζουν ελαφρώς **καλύτερες αντοχές από τα 60 λεπτά**.
- Η βέλτιστη αντοχή εξακολουθεί να αντιστοιχεί σε υλικά που έχουν αφροποιηθεί με προσθήκη **1 % H₂O₂**, έχοντας υποστεί ωρίμανση **30 λεπτών** υπό πίεση στους **70 °C** και στο **1 % H₂O₂** και ισούται με **350 kPa** (**d=626 kg/m³** και **0.0912 W/m.K**).
- Η αμέσως επόμενη βέλτιστη αντοχή (πειράματα υψηλής προσθήκης H₂O₂) αντιστοιχεί στο υλικό με προσθήκη **3 % H₂O₂**, για ωρίμανση υπό πίεση 30 λεπτών στους **70 °C** και ισούται με **180 kPa** (**d=463.07 kg/m³** και **0.0737 W/m.K**).

10.7.1 Αξιολόγηση αφοροποίησης των υλικών με οπτική παρατήρηση

Πρακάτω απεικονίζονται (Εικόνα 10.6 α–θ) τα υλικά που προέκυψαν από τρεις υψηλές περιεκτικότητες αφοροποιητικού στο γεωπολυμερή πολτό, έπειτα από ωρίμανση διάρκειας 60 και 30 λεπτών στους 70, 100 και 120 °C.



α) 3% H₂O₂, 60 και 30 min, 70°C



β) 5% H₂O₂, 60 και 30 min, 70°C



γ) 7% H₂O₂, 60 και 30 min, 70°C



δ) 3% H₂O₂, 60 και 30 min, 100°C



ε) 5% H₂O₂, 60 και 30 min, 100°C



στ) 7% H₂O₂, 60 και 30 min, 100°C



ζ) 3% H₂O₂, 60 και 30 min, 120°C



η) 5% H₂O₂, 60 και 30 min, 120°C



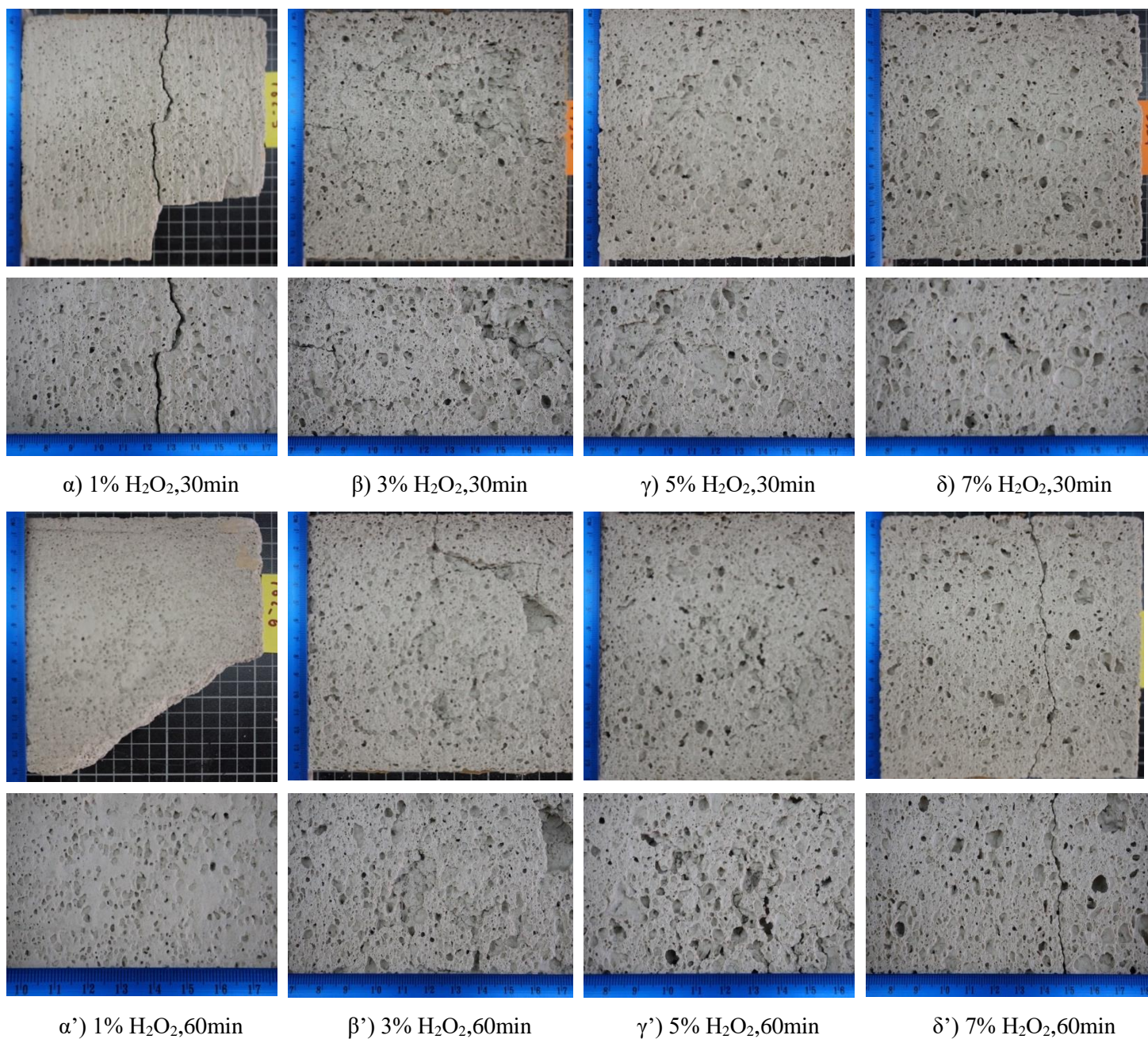
θ) 7% H₂O₂, 60 και 30 min, 120°C

Εικόνα 10.6: Απεικόνιση υλικών συναρτήσεως της περιεκτικότητας % H₂O₂ w/w στο γεωπολυμερή πολτό για 30 και 60 λεπτά ωρίμανσης σε τρεις διαφορετικές θερμοκρασίες υπό σταθερή πίεση (Συγκέντρωση δ. NaOH: 2 M, S/L= 2 g/mL, Ωρίμανση υπό πίεση: 3 atm, 70, 100 και 120 °C, Ωρίμανση σε συμβατικό κλίβανο: 70 και 50 °C για 24 και 96 ώρες αντίστοιχα)

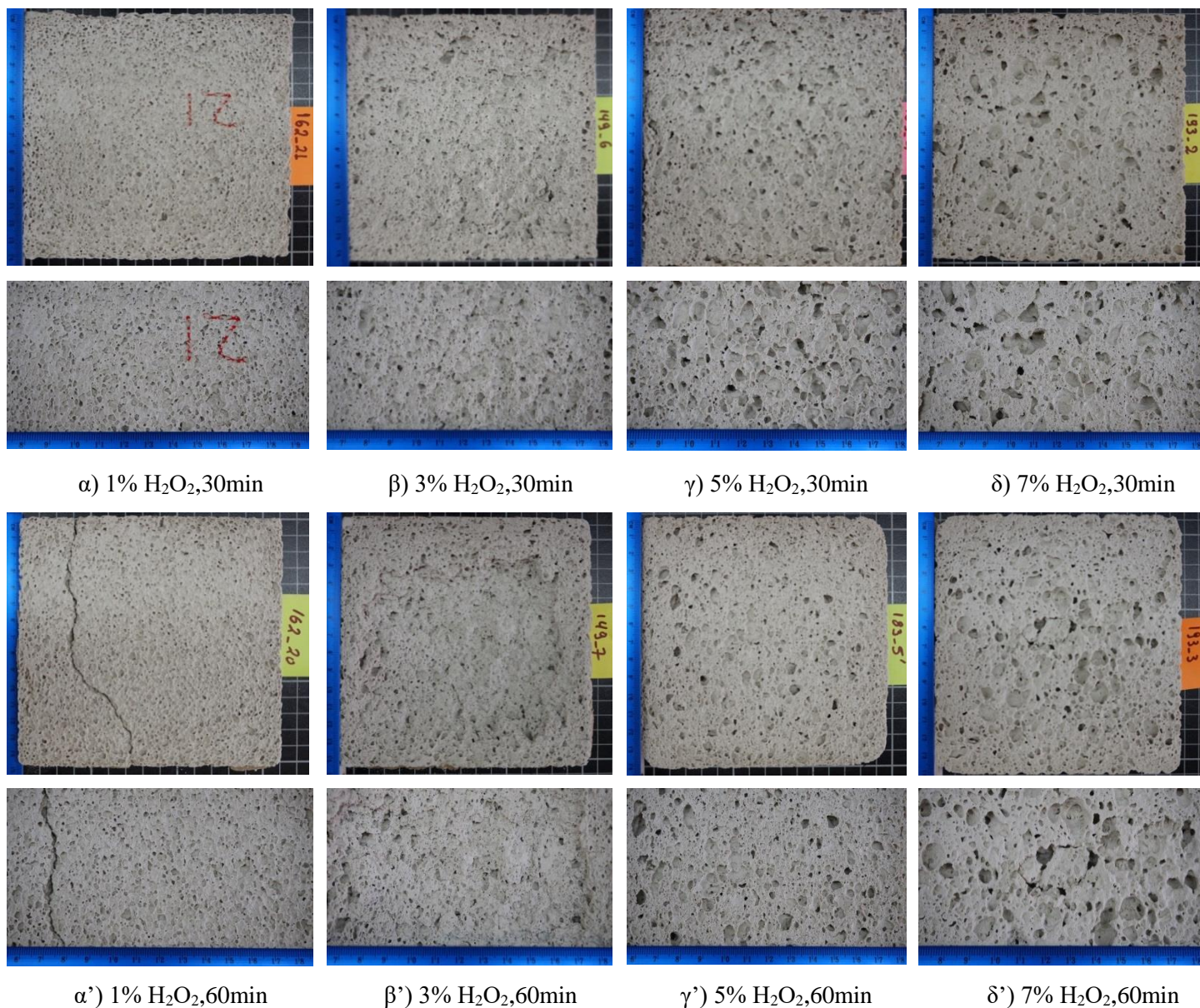
Σε όλες τις θερμοκρασίες ωρίμανσης είναι φανερή η μεγαλύτερη αφοροποίηση των υλικών συναρτήσεως του υψηλότερου ποσοστού υπεροξειδίου του υδρογόνου στην πάστα. Στις υψηλότερες συγκεντρώσεις υπεροξειδίου, είναι πιο έντονη η αφοροποίηση των υλικών με την 60λεπτη παραμονή υπό πίεση, έναντι της 30λεπτης. Η σύγκριση των υλικών που έχουν υποστεί ωρίμανση σε διαφορετικές θερμοκρασιακές συνθήκες αποκαλύπτει πως η αύξηση της θερμοκρασίας οδηγεί σε περισσότερο αφοροποιημένα υλικά, γεγονός που επιβεβαιώνεται και από τις τιμές φαινόμενης πυκνότητας.

Ακολουθεί μακροσκοπική οπτική παρατήρηση (Εικόνα 10.7–10.9) των αφοροποιημένων γεωπολυμερών υλικών συναρτήσεως της προσθήκης H₂O₂ στην πάστα, για τρεις διαφορετικές περιπτώσεις ωρίμανσης, με σκοπό την αξιολόγηση της δομής και του

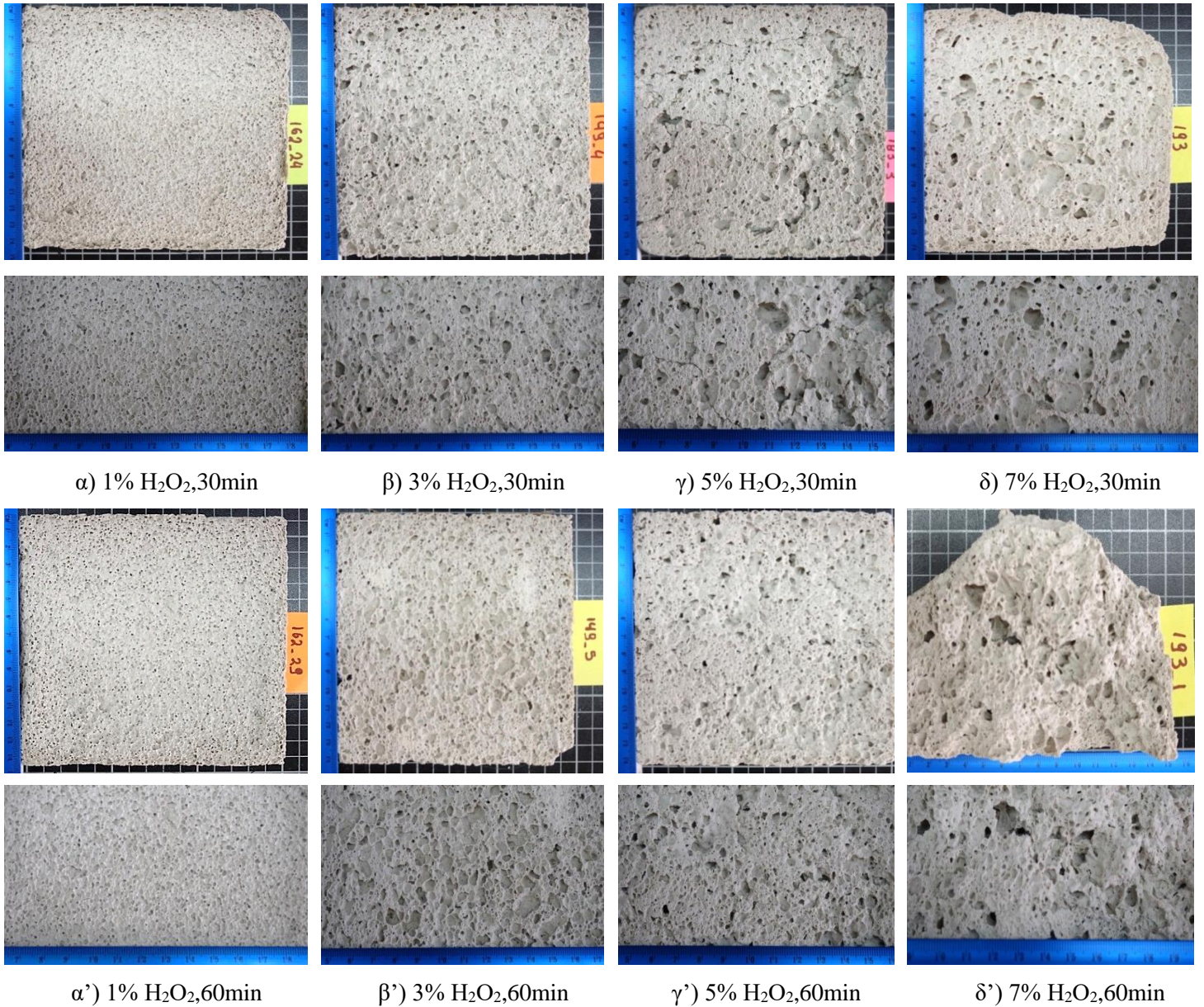
πορώδους των υλικών. Η διαδικασία λήψης των εικόνων σε δυο κλίμακες (πρότυπη και ύστερα από μεγέθυνση) αποτέλεσε μέρος της πειραματικής διαδικασίας, κατά την οποία στήθηκε ειδική συσκευή τοποθέτησης των δοκιμίων με σταθερή εστίαση και φωτισμό. Οι φωτογραφίες προέρχονται από επαγγελματική κάμερα που τοποθετήθηκε στη συσκευή/βάση σε σημείο βέλτιστης, πανοραμικής λήψης. Ο λόγος για τον οποίο επιλέχθηκε αυτός ο τρόπος παρουσίασης των υλικών της σειράς αυτής έναντι του ηλεκτρονικού μικροσκοπίου σάρωσης, είναι οι υψηλές περιεκτικότητες αφροποιητικού μέσου, που όπως αναμενόταν, οδήγησαν σε πόρους μεγάλης διαμέτρου για την κλίμακα σάρωσης του ηλεκτρονικού μικροσκοπίου. Τα αποτελέσματα παρουσιάζονται σε εικόνες ανάλογα με τη θερμοκρασία ωρίμανσης των υλικών. Στην εικόνα 10.7 απεικονίζονται τα αφροποιημένα υλικά μετά από ωρίμανση στους 70 °C, στην εικόνα 10.8 τα υλικά που έχουν υποστεί ωρίμανση στους 100 °C και στην εικόνα 10.9 τα υλικά προερχόμενα από την υψηλότερη θερμοκρασία ωρίμανσης, 120 °C.



Εικόνα 10.7: Μορφολογία υλικών (σε δύο κλίμακες) συναρτήσει της περιεκτικότητας % H₂O₂ w/w στο γεωπολυμερή πολτό έπειτα από ωρίμανση α) 30 και α') 60 λεπτών σε σταθερή θερμοκρασία υπό πίεση (Συγκέντρωση δ. NaOH: 2 M , S/L= 2 g/mL, Ωρίμανση υπό πίεση: 3 atm, 70 °C, Ωρίμανση σε συμβατικό κλίβανο: 70 και 50 °C για 24 και 96 ώρες αντίστοιχα)



Εικόνα 10.8: Μορφολογία υλικών (σε δύο κλίμακες) συναρτήσει της περιεκτικότητας % H₂O₂w/w στο γεωπολυμερή πολτό έπειτα από ωρίμανση α) 30 και α') 60 λεπτών σε σταθερή θερμοκρασία υπό πίεση (Συγκέντρωση δ. NaOH: 2 M , S/L= 2 g/mL, Ωρίμανση υπό πίεση: 3 atm, 100 °C, Ωρίμανση σε συμβατικό κλίβανο: 70 και 50 °C για 24 και 96 ώρες αντίστοιχα)



Εικόνα 10.9: Μορφολογία υλικών (σε δύο κλίμακες) συναρτήσει της περιεκτικότητας % H₂O₂ w/w στο γεωπολυμερή πολτό έπειτα από ωρίμανση α) 30 και α') 60 λεπτών σε σταθερή θερμοκρασία υπό πίεση (Συγκέντρωση δ. NaOH: 2 M , S/L= 2 g/mL, Ωρίμανση υπό πίεση: 3 atm, 120 °C, Ωρίμανση σε συμβατικό κλίβανο: 70 και 50 °C για 24 και 96 ώρες αντίστοιχα)

Η γενική παρατήρηση που προκύπτει από τις παραπάνω φωτογραφίες είναι ότι και στις τρεις θερμοκρασίες ωρίμανσης των υλικών υπό πύση, η αύξηση της περιεκτικότητας υπεροξειδίου στον πολτό, οδηγεί σε πόρους μεγαλύτερου μεγέθους. Μεταξύ 30 και 60 λεπτών ωρίμανσης των υλικών δεν εμφανίζεται σημαντική διαφοροποίηση στο πορώδες, παρά μόνο μια μικρή υποβάθμιση της εσωτερικής δομής. Οι χαμηλές αντοχές των υλικών που παρουσιάστηκαν στο διάγραμμα του Σχήματος

10.16 επιβεβαιώνονται και στις εικόνες αυτές, καθώς ανιχνεύονται ρωγμές, ασυνέχειες και περιοχές συσσωρευμένης σκόνης. Το πορώδες βέβαια των υλικών που προέρχονται από αφροποίηση με 1 % υπεροξείδιο, είναι πλέον ελεγχόμενο, μικρότερης κλίμακας και ομοιόμορφα κατανεμημένο (σε σχέση με τις ατμοσφαιρικές συνθήκες-1atm) και αυτό αποτελεί σημαντική εξέλιξη στη διαδικασία βελτιστοποίησης των υλικών. Η σαθρότητα των υλικών αυτών είναι αναπόφευκτη, καθώς οι χαμηλές τιμές φαινόμενης πυκνότητας που μετρήθηκαν συνοδεύονται από μεγάλο όγκο πόρων και συνεπώς λεπτότερα γεωπολυμερή τοιχώματα, συντελώντας σε μειωμένες αντοχές.

Στην περίπτωση ωρίμανσης υπό πίεση στους 70 °C πρέπει να αναφερθεί ότι το υλικό με προσθήκη 7% H₂O₂ παρουσιάζει σχετικά καλή αντοχή (από οπτική εργαστηριακή αξιολόγηση και όχι από μέτρηση), δεδομένης της τόσο χαμηλής πυκνότητας (< 300 kg/m³) και του μεγάλου μεγέθους πόρων που παρουσιάζει. Τα υλικά με μέγιστη προσθήκη υπεροξειδίου (7 %) αξιολογήθηκαν κατά προσέγγιση για τις αντοχές τους, καθώς κατά την προσπάθεια κοπής τους στην πριονοκορδέλα για επερχόμενη μέτρηση αντοχής, διαταράχθηκαν και αποδομήθηκαν.

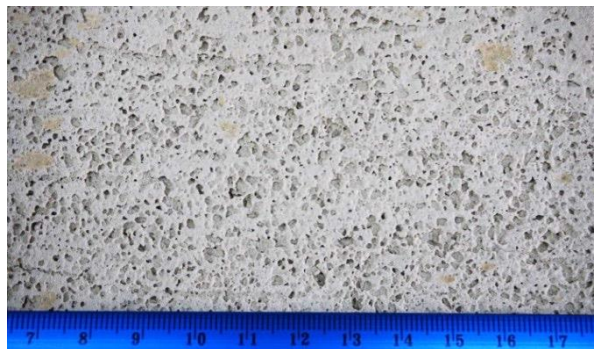
Στην περίπτωση ωρίμανσης υπό πίεση στους 100 °C, το βέλτιστο υλικό σύμφωνα με οπτική αξιολόγηση (η οποία αποτυπώνεται στις παραπάνω εικόνες αλλά περιλαμβάνει και αξιολόγηση μέσω αφής) προέρχεται από προσθήκη 1 % H₂O₂, στα 30 λεπτά ωρίμανσης υπό πίεση. Το υλικό αυτό βέβαια έχει σχετικά υψηλή φαινόμενη πυκνότητα (περίπου 600 kg/m³) αλλά καλές μηχανικές ιδιότητες (280 kPa). Το αντίστοιχο υλικό με 60λεπτη ωρίμανση, έχει καλή οπτική εικόνα επίσης, σε σχέση με τα υπόλοιπα.

Το πορώδες των υλικών με 1 % υπεροξείδιο ύστερα από ωρίμανση στους 120 °C υπό πίεση είναι ελεγχόμενο, μικρότερης κλίμακας και ομοιόμορφα κατανεμημένο (σε σχέση με τις ατμοσφαιρικές συνθήκες). Η δομική ακεραιότητα των υλικών είναι εμφανώς επιδεινωμένη σε αυτή τη θερμοκρασία ωρίμανσης. Το συνδυαστικά καλύτερο υλικό σε αυτή τη θερμοκρασία ωρίμανσης σύμφωνα με οπτική αξιολόγηση προέρχεται από **1 % H₂O₂, στα 30 λεπτά** ωρίμανσης υπό πίεση. Το υλικό αυτό βέβαια έχει σχετικά υψηλή φαινόμενη πυκνότητα (περίπου **560 kg/m³**) αλλά σχετικά καλές μηχανικές ιδιότητες (**210 kPa**).

10.8 Συμπεράσματα Κεφαλαίου 10

Σύμφωνα με τη μελέτη που πραγματοποιήθηκε στο κεφάλαιο 10, προέκυψαν σημαντικά αποτελέσματα για την επίδραση της πίεσης κατά το πρώτο στάδιο ωρίμανσης των παραγόμενων υλικών. Εξετάστηκαν διάφορες παράμετροι και τα τελικά αφρώδη γεωπολυμερή αξιολογήθηκαν ως προς τις βασικές τους ιδιότητες. Η αξιολόγηση πραγματοποιήθηκε για τρεις εξεταζόμενες θερμοκρασίες (70, 100, και 120 °C) σε διαφορετικούς χρόνους ωρίμανσης (30 έως 360 λεπτά), σε όλες τις πιέσεις (1 έως 6 atm) και σε όλα τα ποσοστά υπεροξειδίου (1 έως 7%). Τα αποτελέσματα που προέκυψαν είναι τα εξής:

- Η μέση διάμετρος πόρων των υλικών αυξάνεται με την προσθήκη περισσότερου υπεροξειδίου στο γεωπολυμερή πολτό.
- Βελτίωση κατανομής πόρων των υλικών που προήλθαν από ωρίμανση στις 3 atm στους 70 °C συγκριτικά με τα αντίστοιχα στη 1 atm (στην ίδια θερμοκρασία).
- Στα υλικά που έχουν υποστεί 15 λεπτά ωρίμανσης υπό πίεση, οι πόροι είναι μεγάλοι, στα 30 λεπτά αρχίζει το πορώδες να γίνεται ομοιόμορφο και συνεχίζει να είναι σταθερά ομοιόμορφο από την 1^η ώρα παραμονής.
- Η αύξηση της θερμοκρασίας οδηγεί σε υλικά με χαμηλότερες αντοχές.
- Σε όλες τις θερμοκρασίες ωρίμανσης (κυρίως υψηλές) τα υλικά με 30 λεπτά παραμονής στις 3 atm εμφανίζουν ελαφρώς καλύτερες αντοχές από τα 60 λεπτά.
- Ένα υλικό που συνδυάζει αντοχή, ομοιόμορφο πορώδες, σχετικά χαμηλή πυκνότητα (530 kg/m³) και θερμική αγωγιμότητα (0,09 W/m.K) είναι εκείνο με συνθήκες σύνθεσης: 70 °C, 3 ώρες, 3 atm, 1% H₂O₂ (Εικόνα 10.10).



Εικόνα 10.10: Βέλτιστο υλικό (2M NaOH, S/L= 2 g/mL, 1% H₂O₂ στους 70 °C, 3 ώρες, 3 atm)

11. ΣΥΝΟΛΙΚΑ ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ

Σκοπός της παρούσας διατριβής ήταν η ανάπτυξη καινοτόμων ελαφροβαρών θερμομονωτικών υλικών, τα οποία είναι φιλικά προς το περιβάλλον καθώς προέρχονται από ορθολογική διαχείριση των φυσικών πόρων ενώ συγχρόνως αποτελούν μια οικονομικά συμφέρουσα επιλογή.

Η τεχνολογία της αφροποίησης σε συνδυασμό με τον γεωπολυμερισμό, μέσω της αξιοποίησης βιομηχανικών παραπροϊόντων, αποδείχθηκε πως μπορεί να ανταποκριθεί σε αυτή την πρόκληση. Προτεινόμενη λοιπόν λύση για τη μείωση της ενεργειακής κατανάλωσης των κτιρίων είναι η χρήση γεωπολυμερών δομικών υλικών, αφροποιημένων με H_2O_2 . Σε πρώτη φάση μελετήθηκαν οι συνθήκες σύνθεσης γεωπολυμερών πολτών από απόρριμμα περλίτη και διάλυμα καυστικού νατρίου και στη συνέχεια αξιολογήθηκαν οι ιδιότητές τους. Η επίδραση της συγκέντρωσης του διαλύματος καυστικού νατρίου έπαιξε σημαντικό ρόλο στο χρόνο στερεοποίησης της πάστας. Παρατηρήθηκε πως η αύξηση της συγκέντρωσης αλκαλίων προκαλεί αύξηση του χρόνου πήξης του γεωπολυμερούς πολτού, στους **70 και 90 °C**. Η βέλτιστη συγκέντρωση διαλύματος NaOH και στις δυο θερμοκρασίες είναι τα **2M**, με χρόνο στερεοποίησης κάτω από **8 και 5 ώρες** αντίστοιχα. Στα πειράματα διαλυτοποίησης περλιτικών απορριμάτων με διαλύματα NaOH, επιβεβαιώθηκε η **υψηλή διαλυτοποίηση πυριτίου σε χαμηλές συγκεντρώσεις αλκαλικού διαλύματος** (επαρκής ποσότητα πυριτίου για γεωπολυμερισμό). Τα παραγόμενα υλικά παρουσίασαν μεγάλη **σταθερότητα σε υδατικό περιβάλλον**, ακόμα και σε συνθήκες ισχυρά αλκαλικές. Οι περλιτικές πάστες αποδείχτηκαν **ιξωδοελαστικά υλικά** με ιξώδες **750×10^3 cP**. Βέλτιστη τιμή αντοχής σε θλίψη (**5000 kPa**) παρατηρήθηκε στις πάστες με **4M** NaOH μετά απο πολυήμερη ωρίμανση. Με βάση τις βέλτιστες συνθήκες που προσδιορίστηκαν από τη μελέτη των παστών, πραγματοποιήθηκε αφροποίηση των γεωπολυμερών πολτών, μέσω προσθήκης H_2O_2 κατά βάρος της γεωπολυμερούς πάστας.

Η μελέτη της αφροποίησης χωρίζεται σε δυο κατηγορίες. Η πρώτη είναι η ανάπτυξη αφροποιημένων γεωπολυμερών σε τρεις διαφορετικές συγκεντρώσεις διαλύματος καυστικού νατρίου (2, 3, και 4 M), συναρτήσει της προστιθέμενης περιεκτικότητας αφροποιητικού μέσου (0.05, 0.15, 0.25, 0.5, 0.75, 1 % H_2O_2). Το ποσοστό H_2O_2 στην πάστα αποδείχθηκε ιδιαίτερα κρίσιμο για την ποιότητα του τελικού προϊόντος. Όσον αφορά στις φυσικές και θερμικές ιδιότητες των τελικών υλικών, παρατηρήθηκε βέλτιστη τιμή φαινόμενης πυκνότητας (**408 kg/m³**) και θερμικής αγωγιμότητας (**0.0765**

W/m.K) για περιεκτικότητα **0.25 % υπεροξειδίου** του υδρογόνου και **2M NaOH**. Περαιτέρω αύξηση αφροποιητικού, οδήγησε σε πλατό τιμών. Το πλατό αυτό επιβεβαιώθηκε και από τις τιμές % όγκου πόρων που σημείωσαν ραγδαία αύξηση μεταξύ 0.05 και 0.25 % H₂O₂ (**81.71 % όγκος πόρων**) αλλά και από τις ψηφιακές μεθόδους ανάλυσης. Τα αποτελέσματα των ψηφιακών μεθόδων έδειξαν ότι η **αύξηση του H₂O₂** προκαλεί **αύξηση του λόγου των συνολικών πόρων προς τη συνολική επιφάνεια** του υλικού ανά cm², μεταξύ **0,05 και 0,25 % αφροποιητή**. Αυτό επιβεβαιώθηκε και από τη μελέτη μικροδομής των υλικών, κατά την οποία τα υλικά εμφάνισαν **ανομοιογενείς πόρους** μεγέθους **128–9350 μm** και τραχείες αλλά εύκολα μορφοποιήσιμες επιφάνειες. Αναφορικά με τις μηχανικές αντοχές των υλικών αυτών, κυμάνθηκαν σε χαμηλά επίπεδα γενικά, μειώθηκαν ραγδαία μεταξύ 0.05–0.25 % H₂O₂ (47 kPa σε 0.25 % H₂O₂) και στη συνέχεια κινήθηκαν σε πλατό. Η βέλτιστη τιμή αντοχής (**3660 kPa**) σε θλίψη παρατηρήθηκε σε υλικά με συνθήκες σύνθεσης: **4M συγκέντρωση διαλύματος NaOH & προσθήκη 0.15 % διαλύματος H₂O₂ στην πάστα**. Σε αυτή την περίπτωση, οι τιμές φαινόμενης πυκνότητας & θερμικής αγωγιμότητας είναι 659 kg/m³ και 0.11 W/m.K αντίστοιχα.

Η δεύτερη κατηγορία αφροποίησης περιλαμβάνει την ανάπτυξη αφροποιημένων γεωπολυμερών (2M NaOH) υπό πίεση. Σε αυτή την περίπτωση εξετάστηκε η επίδραση διάφορων παραμέτρων στις ιδιότητες των υλικών, όπως ο διαφορετικός χρόνος ωρίμανσής τους υπό πίεση, η ωρίμανσή τους σε μεταβαλλόμενες συνθήκες πίεσης, η ωρίμανσή τους υπό πίεση σε συνάρτηση με τη μεταβαλλόμενη συγκέντρωση αφροποιητικού, και η μεταβαλλόμενη θερμοκρασία αρχικής ωρίμανσης. Στη συνέχεια αξιολογήθηκαν τα υλικά ως προς τις φυσικές του ιδιότητες, δηλαδή θερμικές και μηχανικές, και ως προς τη δομή τους. Η ωρίμανση των υλικών **υπό πίεση** (συναρτήσσει του χρόνου παραμονής, διαφορετικών πιέσεων και περιεκτικότητας σε αφροποιητικό μέσο στην πάστα) είχε ως αποτέλεσμα **καλύτερη διασπορά πόρων** και μεγαλύτερη αντοχή των υλικών, αλλά **όχι σημαντική βελτίωση στη φαινόμενη πυκνότητα και θερμική αγωγιμότητά τους**. Η υπό πίεση ωρίμανση σε υψηλές θερμοκρασίες (100 και 120 °C) επέφερε **μείωση στη φαινόμενη πυκνότητα και στη θερμική αγωγιμότητα αλλά και στις αντοχές** του τελικού υλικού (για παρατεταμένη διάρκεια ωρίμανσης υπό πίεση). Η σειρά βελτιστοποίησης συμπεριέλαβε 18 επιπλέον πειράματα με προσθήκη υψηλών ποσοστών υπεροξειδίου στην πάστα (3, 5, και 7 %), για ωρίμανση των υλικών υπό πίεση στις 3 atm, σε διαφορετικούς χρόνους παραμονής (30

και 60 λεπτά) και διαφορετικές θερμοκρασίες (120, 100, και 70 °C). Από αυτή τη μελέτη προέκυψαν υλικά με βελτιωμένες τιμές φαινόμενης πυκνότητας και θερμικής αγωγιμότητας, καθώς και ικανοποιητική αντοχή. Στους 70 °C με 1 και 3% αεροποιητή επί της πάστας, η ωρίμανση των υλικών υπό πίεση οδήγησε σε υψηλότερες τιμές πυκνότητας και αγωγιμότητας έναντι της αντίστοιχης ωρίμανσής τους σε ατμοσφαιρικές συνθήκες πίεσης. Παρ' όλα αυτά, εξασφαλίστηκε καλύτερη διασπορά πόρων. Επίσης κατέστη εφικτή η προσθήκη υψηλότερων ποσοστών υπεροξειδίου (5 και 7%) στην πάστα, κάτι που σε ατμοσφαιρικές συνθήκες ήταν ανέφικτο λόγω υπερμεγέθων πόρων, δίνοντας έτσι το υλικό με τη **βέλτιστη τιμή** πυκνότητας και αγωγιμότητας ολόκληρης της πειραματικής μελέτης (**120 °C, 60 min, 3 atm, 7% H₂O₂, με d=276,11 kg/m³ & λ=0,0578 W/mK**).

11.1 Σύγκριση με ανταγωνιστικά υλικά

Όσον αφορά στις φυσικές και θερμικές ιδιότητες, το αφρώδες ανόργανο πολυμερές ανταγωνίζεται τα αντίστοιχα εμπορικά προϊόντα, καθώς έχει χαμηλότερη τιμή φαινόμενης πυκνότητας και θερμικής αγωγιμότητας από τα ευρέως χρησιμοποιούμενα δομικά υλικά, όπως το ελαφροβαρές σκυρόδεμα (AC) και το κυψελωτό σκυρόδεμα σε αυτόκλειστο (AAC). Καλύτερες είναι επίσης οι ιδιότητες του αεροποιημένου γεωπολυμερούς με υπεροξείδιο του υδρογόνου (H₂O₂) που προέκυψε από την παρούσα διατριβή έναντι των αεροποιημένων γεωπολυμερών με σκόνη αλουμινίου (Al powder) και πυριτική παιπάλη (Silica fume) σύμφωνα με μελέτες της διεθνούς βιβλιογραφίας (Kamseau et al, 2012), (Prud'homme & Michaud, 2010). Εξαίρεση αποτελούν τα οργανικά μονωτικά (EPS/XPS) που εμφανίζουν ιδιαίτερα χαμηλές τιμές αγωγιμότητας αλλά παρουσιάζουν προβλήματα αντοχής σε θλίψη (10 % βράχυνση) και αναφλεξιμότητας. Δεν ανήκουν βέβαια στην κατηγορία των δομικών υλικών, όμως αναφέρονται στον Πίνακα 11.1 σαν τα πλέον ανταγωνιστικά υλικά στον τομέα της θερμομόνωσης. Η αντοχή του αεροποιημένου γεωπολυμερούς με H₂O₂ σε θλίψη κινείται σε χαμηλά επίπεδα, όμως κρίνεται αρκετά ικανοποιητική συγκρινόμενη με την αντίστοιχη του ελαφροβαρούς σκυροδέματος και του αεροποιημένου γεωπολυμερούς από πυριτική παιπάλη. Συγκριτικά επίσης με παρεμφερή αφρώδη γεωπολυμερή της διεθνούς βιβλιογραφίας τα οποία μελετώνται σε διάφορα άρθρα (Arellano et al, 2010), (Prud'homme & Michaud, 2010), (Aldridge, 2005), το υλικό της διατριβής επιδεικνύει βελτιωμένες μηχανικές αντοχές. Επίσης ιδιαίτερο ενδιαφέρον παρουσιάζει η κατάταξή

του στην ανώτερη κατηγορία πυριαντοχής Α1 λόγω της ανόργανης φύσης του, που το καθιστά πλήρως άκαυστο. Κάτι τέτοιο είναι πολύ σημαντικό από οικολογικής πλευράς, λόγω της αποφυγής αέριων ρύπων που προκαλούνται κατά την ανάφλεξη των οργανικών θερμομονωτικών (Vaou & Panias, 2010).

11.1.1 Φυσικές, θερμικές & μηχανικές ιδιότητες θερμομονωτικών και ελαφροβαρών δομικών υλικών

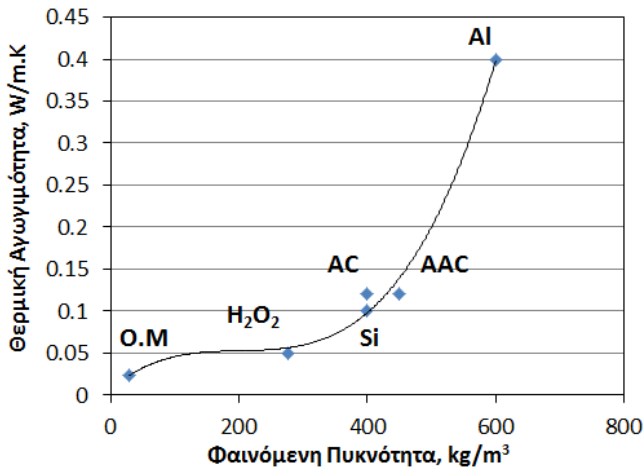
Στον πίνακα που ακολουθεί (Πίνακας 11.1) παρουσιάζονται οι τρεις βασικές ιδιότητες των θερμομονωτικών και ελαφροβαρών δομικών υλικών, συμπεριλαμβανομένου και του αφρώδους γεωπολυμερούς υλικού από περλίτη και υπεροξείδιο του υδρογόνου.

Πίνακας 11.1: Σύγκριση Αφροποιημένων Γεωπολυμερών με H₂O₂ με θερμομονωτικά και ελαφροβαρή δομικά υλικά (<http://www.textrel.com>), (<http://www.aeronaac.com>), (Prud'homme & Michaud, 2010), (Kamseau, 2010)

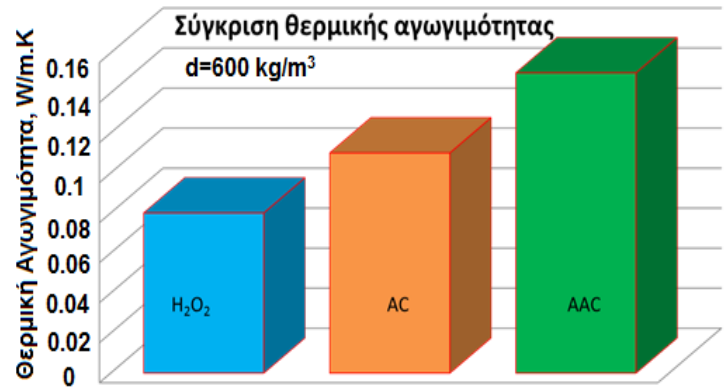
Υλικό	ΣΥΜΒΑΤΙΚΑ ΑΦΡΩΔΗ ΥΛΙΚΑ			ΑΦΡΟΠΟΙΗΜΕΝΑ ΓΕΩΠΟΛΥΜΕΡΗ		
	Οργανικά Μονωτικά (EPS,XPS)	Ελαφροβαρές Σκυρόδεμα (AC)	Κυψελωτό Αυτόκλειστο Σκυρόδεμα (AAC)	Αφροποιημένο Γεωπολυμερές (H ₂ O ₂)	Αφροποιημένο Γεωπολυμερές (Al powder)	Αφροποιημένο Γεωπολυμερές (Silica Fume)
Πυκνότητα (kg/m³)	29–55	400–1600	450–750	276–1045	600–1200	400–800
Θ.αγωγιμότητα (W/m.K)	0.024–0.039	0.1–0.65	0.12–0.2	0.05–0.12	0.4–1.6	0.12–0.33
Αντοχή σε θλίψη (kPa)	70–260 (10% βράχυνση)	500–1500	3200–4500	20–3660	1300–14500	500–1500

Από τον παραπάνω πίνακα παρατηρείται πως το αφρώδες γεωπολυμερές υλικό με υπεροξείδιο του υδρογόνου παρουσιάζει χαμηλότερες τιμές φαινόμενης πυκνότητας και θερμικής αγωγιμότητας έναντι των υπολοίπων υλικών, με εξαίρεση τα οργανικά μονωτικά υλικά. Οι μηχανικές ιδιότητες του υλικού της παρούσας διατριβής να μην κινούνται σε χαμηλά επίπεδα, παρόλα αυτά βρίσκονται μέσα στο εύρος τιμών που κυμαίνονται και τα υπόλοιπα παρεμφερή ελαφροβαρή υλικά.

Στο διάγραμμα 11.1.α παρουσιάζεται η θερμική αγωγιμότητα του αφροποιημένου γεωπολυμερούς με H₂O₂ συναρτήσει της φαινόμενης πυκνότητάς του, συγκρινόμενο με πέντε ακόμη ανταγωνιστικά υλικά που αναφέρονται σε μελέτες της διεθνούς βιβλιογραφίας (Limbachiya, 2009).



α)



β)

Σχήμα 11.1: α) Συγκριτικό διάγραμμα φαινόμενης πυκνότητας συναρτήσει θερμικής αγωγιμότητας αφροποιημένων υλικών β) Θερμική αγωγιμότητα αφρώδους γεωπολυμερούς με H₂O₂ σε σύγκριση με το ελαφροβαρές σκυρόδεμα (AC) και το κυψελωτό σκυρόδεμα σε αυτόκλειστο (AAC) για d= 600kg/m³

Όπου:

O.M: Οργανικά Μονωτικά

H₂O₂: Αφροποιημένα Γεωπολυμερή με υπεροξείδιο του υδρογόνου

Al: Αφροποιημένα Γεωπολυμερή με σκόνη αλουμινίου

Si: Αφροποιημένα Γεωπολυμερή με πυριτική παιπάλη

AC: Ελαφροβαρές Σκυρόδεμα

AAC: Κυψελωτό Σκυρόδεμα σε αυτόκλειστο

Πρέπει να αναφερθεί ότι οι τιμές που παρουσιάζονται στο σχήμα 11.1.α αφορούν στα υλικά με τις βέλτιστες ιδιότητες. Σύμφωνα με την καμπύλη του σχήματος 11.1.α, το αφρώδες γεωπολυμερές με H₂O₂, παρουσιάζει τις βέλτιστες ιδιότητες αμέσως μετά από τα οργανικά μονωτικά. Παράλληλα, στο Σχήμα 11.1.β, απεικονίζεται μέσω ιστογράμματος ότι τα αφρώδη γεωπολυμερή με H₂O₂ έχουν χαμηλότερη θερμική αγωγιμότητα από το ελαφροβαρές σκυρόδεμα (AC) και το κυψελωτό σκυρόδεμα σε αυτόκλειστο (AAC) για την ίδια τιμή φαινόμενης πυκνότητας (d=600 kg/m³). Οι

πιθανές εφαρμογές του υλικού όπως προκύπτει από τη σύγκριση αυτή αλλά και από όλη τη μελέτη που διεξήχθη στα πλαίσια της διατριβής, είναι η χρήση του ως δομικό υλικό, αλλά επίσης είναι κατάλληλο για την εσωτερική και εξωτερική θερμομόνωση κτιρίων.

11.1.2 Εξοικονόμηση ενέργειας

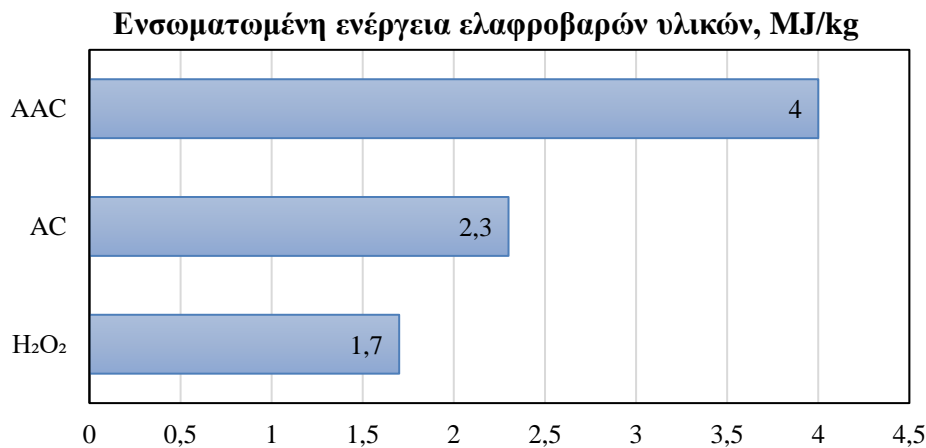
Τα τελευταία χρόνια, έχει τεθεί ως βασικός στόχος των χωρών της Ευρωπαϊκής Ένωσης να επιτευχθεί μέχρι το 2020 μείωση στην κατανάλωση ενέργειας. Ο κατασκευαστικός κλάδος ευθύνεται σε μεγάλο ποσοστό για την αυξημένη ενεργειακή κατανάλωση σε παγκόσμιο επίπεδο καθώς η ανέγερση ενός κτιρίου απαιτεί ένα σημαντικό ποσό ενέργειας που αφορά στην παραγωγή των δομικών υλικών καθώς και στη μεταφορά και τοποθέτησή τους. Το συνολικό αυτό ποσό ενέργειας αποτελεί την ενσωματωμένη ενέργεια (embodied energy) της εκάστοτε κατασκευής. Συνεπώς οι πρώτες ύλες που χρησιμοποιούνται σε συνδυασμό με τον απαραίτητο εξοπλισμό και τις απαιτούμενες διεργασίες, καθορίζουν την ενσωματωμένη ενέργεια των δομικών/θερμομονωτικών υλικών.

Ο υπολογισμός της ενσωματωμένης ενέργειας του υλικού της παρούσας διατριβής βασίζεται στην ενσωματωμένη ενέργεια των χρησιμοποιούμενων πρώτων υλών ([Embodied Energy of Materials and Technologies, Auroville Earth Institute, SPLINE LCI, datasheet, Fawer et al, 1999](#)), ([Embodied Energy of Materials and Technologies, Auroville Earth Institute](#)) και στην απαιτούμενη ενέργεια για τη μεταφορά τους καθώς και στις διεργασίες σύνθεσης και αφροποίησης των γεωπολυμερών (Πίνακας 11.2).

Πίνακας 11. 2: Υπολογισμός Ενσωματωμένης Ενέργειας πρώτων υλών και εξοπλισμού για την παραγωγή 1 kg αφρώδους γεωπολυμερούς υλικού

Ενσωματωμένη ενέργεια πρώτων υλών για παραγωγή 1 kg αφρώδους υλικού			
	Ε.Ε πρώτων υλών, MJ/kg	Ποσότητες πρώτων υλών, kg	Ε.Ε, MJ/kg
Περλίτης	0.10	1.50	0.15
NaOH	20.50	0.06	1.19
H ₂ O ₂	2.90	0.02	0.05
Ενσωματωμένη ενέργεια εξοπλισμού			
Εξοπλισμός 1	Επώαση (Κλίβανος θερμοκρασιών)		0.2
Εξοπλισμός 2	Ανάδευση (Αναμικτήριο χειρός)		0.1
Σύνολο Ε.Ε πρώτων υλών και εξοπλισμού			1.7

Σύμφωνα λοιπόν με τους παραπάνω υπολογισμούς ακολουθεί ιστόγραμμα (Σχήμα 11.2) στο οποίο παρουσιάζεται η ενσωματωμένη ενέργεια του αφρώδους γεωπολυμερούς από περλίτη σε σύγκριση με τις αντίστοιχες τιμές ενέργειας των ανταγωνιστικών υλικών (Hammond and Jones, 2006). Θα πρέπει να σημειωθεί ότι στο ακόλουθο σχήμα δεν αναφέρεται η ενσωματωμένη ενέργεια των οργανικών θερμομονωτικών υλικών καθώς κυμαίνεται σε υψηλό εύρος τιμών (95–107 MJ/kg) (Green Public Procurement thermal insulation technical background report , EC, DG Environment by AEA, Harway, 2010).



Σχήμα 11.2: Ενσωματωμένη ενέργεια ελαφροβαρών υλικών ανά μονάδα μάζας

Στο Σχήμα 11.2 φαίνεται πως παρόλο που και τα τρία ελαφροβαρή υλικά παρουσιάζουν χαμηλές τιμές ενσωματωμένης ενέργειας, το αφρώδες γεωπολυμερές από υπεροξείδιο του υδρογόνου εμφανίζει το βέλτιστο ενεργειακό προφίλ έναντι των

υπολοίπων. Το γεγονός αυτό είναι ιδιαίτερα σημαντικό καθώς όπως ήδη προαναφέρθηκε, η αναγκαιότητα για εξασφάλιση μειωμένης ενεργειακής κατανάλωσης στον κατασκευαστικό κλάδο αποτελεί μείζον θέμα.

11.1.3 Οικονομικά στοιχεία

Ακολουθεί πίνακας ενδεικτικής ανάλυσης κόστους των πρώτων υλών και του τελικού παραγόμενου υλικού (Πίνακας 11.3).

Πίνακας 11. 3: Ανάλυση κόστους πρώτων υλών για την παραγωγή 1m³ αφρώδους γεωπολυμερούς.

Πρώτες ύλες	Τιμή μονάδος	Τιμή Αφρώδους υλικού (€/m ³)
Περλίτης	0.03-0.05 €/kg	12.84-21.4
NaOH	0.15-0.2 €/kg	2.5-3.4
H ₂ O ₂	0.25-0.2 €/kg	0.9-1.2
H ₂ O	0.46 €/m ³	0.09
Συνολικό κόστος αφρώδους υλικού		16.29-26.09

Το συνολικό κόστος έχει υπολογιστεί στα πειράματα εργαστηριακής κλίμακας, επομένως επιδέχεται βελτίωσης κατά τη μαζική παραγωγή σε βιομηχανική κλίμακα, λόγω εξάλειψης απωλειών μάζας. Όσον αφορά στις πρώτες ύλες, παρατηρείται σημαντική συμμετοχή του περλίτη στο τελικό κόστος, ακολουθεί το καυστικό νάτριο και τέλος το υπεροξείδιο του υδρογόνου. Στον πίνακα 11.4 που ακολουθεί παρουσιάζεται ανάλυση κόστους ([Green Public Procurement thermal insulation technical background report, EC, DG Environment by AEA, Harway, 2010](#)), ([Krishna et.al, 2013](#)), ([Hammond and Jones, 2006](#)) των συμβατικών θερμομονωτικών και ελαφροβαρών υλικών με σκοπό τη σύγκρισή τους με το αφρώδες γεωπολυμερές από υπεροξείδιο του υδρογόνου.

Πίνακας 11. 4: Σύγκριση κόστους πρώτων υλών (€/m^3) παραγωγής αφρώδους γεωπολυμερούς υλικού και παραγωγής AC και AAC

Προϊόν	Κόστος, €/m^3
AC	45 – 50
AAC	24 – 30
Αφρώδες γεωπολυμερές από περλίτη	16 – 26

Στον πίνακα 11.4 παρατηρείται πως το υλικό της παρούσας διατριβής παρουσιάζει το χαμηλότερο κόστος συγκριτικά με τα υπόλοιπα ανταγωνιστικά του υλικά. Το χαμηλό αυτό κόστος οφείλεται κυρίως στη χρήση βιομηχανικών παραπροϊόντων ως πρώτη ύλη καθώς επίσης και στην τεχνολογία του γεωπολυμερισμού που εξασφαλίζει φθηνό εξοπλισμό και ήπιες συνθήκες κατεργασίας του παραγόμενου προϊόντος.

Συνοψίζοντας, το αφροποιημένο γεωπολυμερές από απόρριμμα περλίτη αποτελεί έναν εναλλακτικό τύπο δομικού/θερμομονωτικού υλικού το οποίο συνδυάζει τρεις πολύ σημαντικούς παράγοντες:

- α) Άριστες φυσικές/θερμικές & ικανοποιητικές μηχανικές ιδιότητες (Πίνακας 11.1)
- β) Χαμηλή ενσωματωμένη ενέργεια (Σχήμα 11.2)
- γ) Χαμηλό κόστος (Πίνακας 11.3 και 11.4)

Οι παράγοντες αυτοί το καθιστούν ένα ιδιαίτερος ανταγωνιστικό υλικό στον κατασκευαστικό κλάδο έναντι των ήδη χρησιμοποιούμενων συμβατικών υλικών, καθώς παρουσιάζει καλύτερες ιδιότητες, ενώ συγχρόνως υπερέχει τόσο ενεργειακά όσο και οικονομικά.

11.2 Προτάσεις για μελλοντική έρευνα

Ακολουθούν κάποιες προτάσεις μελλοντικής έρευνας με απώτερο στόχο τη χρήση της τεχνογνωσίας και των αποτελεσμάτων που προέκυψαν από την παρούσα διατριβή, στην περαιτέρω εξέλιξη των παραγόμενων υλικών και στη διεύρυνση του φάσματος των χρήσεών τους.

Αρχικά, θα μπορούσε να μελετηθεί η ενίσχυση της αντοχής των αφροποιημένων γεωπολυμερών υλικών μέσω εφαρμογής ειδικών νανοσωματιδιακών επιχρισμάτων σε μορφή υδατικών εναιωρημάτων. Τα υλικά αυτά θα πρέπει να έχουν το κατάλληλο σχήμα και μέγεθος για να διεισδύουν σε μεγάλο βάθος των δομικών επιφανειών, ενισχύοντας τις μηχανικές ιδιότητες των αποσαθρωμένων ή "ευαίσθητων" περιοχών. Κάτι τέτοιο προϋποθέτει συγκεκριμένο τρόπο εφαρμογής των επιχρισμάτων αυτών στα πορώδη υλικά έτσι ώστε να υποστηρίζονται μηχανικά οι μικρορηγματώσεις και η "ασυνεχεία" τους χωρίς να φράζουν οι πόροι. Έτσι, η φυσική εμφάνιση, το πορώδες και η διαπνοή των τροποποιημένων επιφανειών αναμένεται να παραμένουν ανεπηρέαστα, με αποτέλεσμα τα παραγόμενα υλικά να διατηρούν τις καλές φυσικές και θερμικές τους ιδιότητες έχοντας πλέον και βελτιωμένες μηχανικές αντοχές.

Σε επόμενη φάση της έρευνας θα μπορούσε να μελετηθεί καποιος εναλλακτικός τρόπος αφροποίησης των γεωπολυμερών πολτών, έτσι ώστε να παραχθούν ελαφροβαρή υλικά με ακόμα χαμηλότερη πυκνότητα και θερμική αγωγιμότητα. Κάτι τέτοιο θεωρητικά θα μπορούσε να πραγματοποιηθεί με την προσθήκη υψηλότερων ποσοστών υπεροξειδίου (H_2O_2), πράγμα που στην προκειμένη περίπτωση δεν είναι εφικτό καθώς το νερό που περικλείεται στο H_2O_2 αφαιρείται από το νερό στο οποίο διαλύεται το $NaOH$ για τη σύνθεση του αλκαλικού διαλύματος στο οποίο προστίθεται ο περλίτης. Συνεπώς υπάρχει ένα ανώτατο όριο προσθήκης του συγκεκριμένου διογκωτικού μέσου έτσι ώστε ο γεωπολυμερής πολτός να είναι κατεργάσιμος για την επικείμενη αφροποίησή του. Έτσι λοιπόν θα μπορούσε να δοκιμαστεί η αφροποίηση των περλιτικών γεωπολυμερών πολτών με προσθήκη σκόνης αλουμινίου ως μέσο διόγκωσης. Με αυτό τον τρόπο ίσως επιτευχθεί μεγαλύτερη αφροποίηση των πολτών, οδηγώντας σε ελαφρύτερα υλικά με ακόμη χαμηλότερες τιμές θερμικής αγωγιμότητας.

Ιδιαίτερο ενδιαφέρον θα είχε επίσης η δοκιμή παραγωγής αφροποιημένων γεωπολυμερών υποκαθιστώντας μέρος του περλίτη με κάποια άλλη πρώτη ύλη όπως ο μετακαολίνη ή η σκωρία. Με αυτό τον τρόπο θα μπορούσε να ενισχυθεί η αντοχή των

παραγόμενων υλικών επιφέροντας βέβαια αύξηση στις τιμές πυκνότητας και θερμικής αγωγιμότητας. Κάτι τέτοιο θα οδηγούσε στη δημιουργία ανθεκτικότερων ελαφροβαρών δομικών υλικών χωρίς όμως τις εξαιρετικές θερμομονωτικές ιδιότητες του περλίτη.

Τέλος, θα ήταν ενδιαφέρον να πραγματοποιηθούν μεγάλης κλίμακας πειράματα για να αποδειχθεί ότι τα παραγόμενα αφοροποιημένα γεωπολυμερή υλικά που αναπτύχθηκαν στη διατριβή αυτή είναι εφαρμόσιμα όχι μόνο στα πλαίσια του εργαστηρίου αλλά και της βιομηχανίας.

Μέρος της παρούσας έρευνας έχει χρηματοδοτηθεί από το Ευρωπαϊκό πρόγραμμα LEEMA (Low Embodied Energy Advanced (Novel) Insulation Materials and Insulating Masonry Components for Energy Efficient Buildings.) στα πλαίσια του FP7.



ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

Ξερόφωνη

- Abalos R., Erdmann E. A. and Destefanis, H. A. (2003) Surface Modification of volcanic glasses (perlites) by water vapor, *Latin American Applied Science* 33, 59–62
- Adam G., Carr A. and Tester J.W. (2013) Prediction of the solubility of quartz in salt solutions from 25–900 °C using the 3-parameter Non-Random Two liquid (NRTL) model, *Fluid Phase Equilibria* 337, 288–297
- Aldridge, D. (2005) Introduction to foamed concrete: what, why, how? In *Use of Foamed Concrete in Construction*, In: *Proceedings of the International Conference “Use of Foamed Concrete in Construction”*, Edited by: Ravindra K. Dhir, Moray D. Newlands, Aikaterini McCarthy, Dundee, Scotland, UK, 1-14
- Alengaram U.J., Abdullah, B., Muhit, A., Jumaat, M.J. and Yong Jing M.L. (2013) A comparison of the thermal conductivity of oil palm shell foamed concrete with conventional materials, *Materials and Design*, S0261–3069, 13, 00401-9, doi.org/10.1016/j.matdes.2013.04.078
- Allen M. J. (1992) The expanding perlite industry, In: *Proceedings of the 10th Industrial Minerals Congress*, Serial Publication, Surrey, UK *Metals Bulletin*, 51–56
- Amon M. and Costel D. (1984) A study of the dynamics of foam growth: Analysis of the growth of closely spaced spherical bubbles, *Polymer Engineering and Science* 24, 1026, doi. 10.1002/pen.760241306
- Apfel R.E. (1971) Vapor Nucleation at a Liquid-Liquid Interface, *The Journal of Chemical Physics* 54, 1, 62–63
- Arellano Aguilar, R., Burciaga Dvaz, O. and Escalante Garcia, J.I. (2010) Lightweight concretes of activated metakaolin-fly ash binders, with blast furnace slag aggregates, *Construction and Building Materials* 24, 1166–1175
- Arhaliass J.M. and Bouvier J. (2003) Legrand Melt growth and shrinkage at the exit of the die in the extrusion-cooking process, *Journal of Food Engineering* 60, 185–192, doi.10.1016/S0260-8774(03)00039-6

- Arifuzzaman M. and Kim H.S. (2015) Novel mechanical behaviour of perlite/sodium silicate composites, *Construction and Building Materials* 93, 230–240, doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2015.05.118
- Austin G. and Barker J. M. (1994) Production and marketing of perlite in the western United States, In: *Proceedings of the 29st Forum on the Geology of Industrial Minerals*, California, 39-67
- Bakharev T. (2005) Geopolymeric materials prepared using Class F fly ash and elevated temperature curing, *Cement and Concrete Research* 35, 1224–1232, doi. 10.1016/j.cemconres.2004.06.031
- Bankowski P., Zou L., Hodges R., Singh P. S. and Trigg M. (2002) Brown Coal Fly Ash Stabilisation by Inorganic Polymers, In: *Proceedings of the International Conference on Geopolymers*, Melbourne, Australia
- Barbosa V.F.F., Mackenzie K. J. D. and Thaumaturgo C. (1999) Synthesis and characterisation of sodium polysialate inorganic polymer based on alumina and silica, In: *Proceedings of the 2nd International Conference Geopolymere '99*, Saint-Quentin, France, 65–77
- Barbosa V.F.F., MacKenzie K.J.D. and Thaumaturgo C. (2000) Synthesis and characterization of materials based on inorganic polymers of alumina and silica: sodium polysialate polymers, *International Journal of Inorganic Materials* 2, 4, 309–317, doi.10.1016/S1466-6049(00)00041-6
- Barlow E.J. and Langlois W.E. (1962) Diffusion of gas from a liquid into an expanding bubble *IBM J.*, 6, 329–337
- Barnes R. E. (1962) Perlite Industry, *AIME Transactions (Mining)* 223, 180–183
- Bhatia N. (2013) Life Cycle Assessment as a tool for Material Selection - A comparison of Autoclaved Aerated Concrete and VSBK Brick Wall Assembly, *30th International Plea Conference*, Cept University, Ahmedabad, 1–8
- Blander M. (1979) Bubble Nucleation in Liquids, *Advances in Colloid and Interface Science* 10, 1, 1–32
- Blander M. and Katz J.L. (1975) Bubble Nucleation in Liquids, *AIChE Journal* 21, 5, 833–84

- Bolen W.P. (2011) Minerals Yearbook: Perlite, Annual report of the United States Geological Survey, USA
- Bonakdar A., Babbitt F. and Mobashera B. (2013) Physical and mechanical characterization of Fiber-Reinforced Aerated Concrete (FRAC), Cement and Concrete Composites 38, 82–91, doi.org/10.1016/j.cemconcomp.2013.03.006
- Brady P.V. and Walther J.V. (1989) Controls on silicate dissolution rates in neutral and basic pH at 25 °C, Geochimica Acta 53, 2822–2830, doi.10.1016/0016-7037(89)90160-9
- Brennen C.E, Cavitation and Bubble dynamics by Oxford University Press 1995, ISBN 0-19-509409-3
- CCM-China Commodity Marketplace, Policy of China cement industry in the first year of 12th Five Year Plan, 2011
- CEMBUREAU, The European Cement Association, key, Facts, Figures, 2012
- Chatterjee K.K. (2008) Uses of Industrial Minerals, Rocks and Freshwater. Nova Science Publishers, New York
- Cheng T.W. and Chiu J.P. (2003) Fire resistant Geopolymer produced by granulated blast furnace slag, Minerals Engineering 16, 3, 205–210, doi.10.1016/S0892-6875(03)00008-6
- Cheng X., He Q., Li J., Huang Z. and Chi R. (2009) Control of Pore Size of the Bubble-Template Porous Carbonated Hydroxyapatite Microsphere by Adjustable Pressure, Crystal Growth and Design 9, 6, 2770–2775, doi.10.1021/cg801421a
- Chindapasirt P., De Silva P., Sagoe C. K. and Hanjitsuwan S. (2012) Effect of SiO₂ and Al₂O₃ on the setting and hardening of high calcium fly ash-based geopolymer systems, Journal of Materials Science 47, 12, 4876–4883, doi.10.1007/s10853-012-6353-y
- Cilla MS., Morelli M.R. & Colombo P. (2014) Open cell geopolymer foams by a novel saponification/peroxide/gelcasting combined route, Journal of the European Ceramic Society 34, 3133–3137
- Cole R. (1974) Boiling Nucleation, Advances in Heat Transfer 10, 86–166
- Council Directive 89/106/EC, Classification of the reaction to fire performance of construction products, Official Journal of the European Communities, 2000/147/EC

- Cuevas P., Outeiriño L., Angulo J. and Giménez-Gallego G. (2012) Treatment of Stargardt disease with dobesilate, *BMJ Case Reports*, doi:10.1136/bcr-2012-00712
- Cundi W., Hirano Y., Terai T., Vallepu R., Mikuni A. and Ikeda K. (2005) Preparation of geopolymeric monoliths from red mu-PFBC ash fillers at ambient temperature, In: *Proceedings of the World Congress Geopolymer*, Saint Quentin, France, 85–87
- Dalakishvili A. I. (2005) Glass formation in perlite- and obsidian-containing batches, *Glass Physics and Chemistry* 31, 820–822, doi.10.1007/s10720-005-0131-8
- Davidovits J. (1976) Solid phase synthesis of a mineral blockpolymer by low temperature polycondensation of aluminosilicate polymers, *IUPAC International Symposium on Macromolecules, Topic III, New Polymers of high Stability*, Stockholm
- Davidovits J. (1991) Inorganic Polymeric New Materials, *Journal of Thermal Analysis* 37, 1633–1656
- Davidovits J. (2008) *Geopolymer, Chemistry & Applications*, 4rd edition, Saint Quentin, France, Published by: Institut Géopolymère, Saint-Quentin France, Edited by: Joseph Davidovits, Chapter 2, 30–35
- Davidovits J. (2011) *Geopolymer Chemistry and Applications*, 3rd edition, Saint Quentin, France, Published by: Institut Géopolymère, Saint-Quentin France, Edited by: Joseph Davidovits
- Davidovits J. and Demortier G. (1999) Construction of the Egyptian great pyramids (2500 B.C.) with agglomerated stone. Part I: Update of the latest research, In *Proceedings:2nd International Conference on Geopolymer '99*, Saint Quentin, France, 327–368
- Davidovits J. (2005) Geopolymer chemistry and sustainable development. The poly (sialate) terminology: A very useful and simple model for the promotion and understanding of green chemistry, In: *Proceedings of the world Congress Geopolymer*, Saint Quentin, France, 9–15
- Davidovits J. (1988) Geopolymeric Reactions in Archaeological Cements and in Modern Blended Cements, In: *Proceedings of 1st International Conference on Geopolymer '88*, Compiègne, France, 93–106

- Denton J. S., Tuffen H., Gilbert J. S. and Odling N. (2009) The hydration and alteration of perlite and Rhyolite, *Journal of the Geological Society*, 166, 895–904, doi: 10.1144/0016-76492008-007
- DIN V18165-1, Prenorm on Fibrous Insulation Materials. Part 1. Thermal Insulation Materials, DIN, Berlin, 2002
- Ducman V. and Korat L. (2016) Characterization of geopolymer fly-ash based foams obtained with the addition of Al powder or H₂O₂ as foaming agents, *Materials Characterization*, 113, 207–213
- Durian D. (2002) *Physics of Soft Condensed Matter*, Physics & Astronomy Boulder School for Condensed Matter and Materials Physics, UCLA
- Durian D. and Weitz D. A. (1994) Foams in Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology, 4 ed., edited by J.I. Kroschwitz (Wiley, New York), Vol. 11, 783-805
- Duxson P., Lukey G. C., Van Deventer J., Mallicoat S. W. and Kriven W. M. (2005) Microstructural characterisation of metakaolin-based geopolymers, *Ceramic Transactions* 165, 71–85
- Duxson P., Mallicoat S.W., Lukey G. C., Kriven W. M. and Van Deventer J. (2007) The effect of alkali and Si/Al ratio on the development of mechanical properties of metakaolin-based geopolymers, *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects* 292, 8–20
- Duxson P., Provis J. L., Lukey G. C., Mallicoat S. W., Kriven W.M. and Van Deventer J. (2005) Understanding the relationship between geopolymer composition, microstructure and mechanical properties, *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects* 269 (1-3), 47–58
- Elshereef R., Vlachopoulos J. and Elkamel A. (2010) Comparison and analysis of bubble growth and foam formation models, *Engineering Computations* 27, 3, 87–408, doi.org/10.1108/02644401011029943
- Embodied Energy of Materials and Technologies, Auroville Earth Institute
- EN 13162, Thermal insulation products for buildings, factory made mineral wool (MW) products, Specification, DIN, Berlin, 2001
- EN 13163, Thermal insulation products for buildings, factory made products of expanded polystyrene (EPS), Specification, DIN, Berlin, 2001

- EN 13164, Thermal insulation products for buildings, factory made products of extruded polystyrene (XPS), Specification, DIN, Berlin, 2001
- Erdogan S. (2014) Properties of Ground Perlite Geopolymer Mortars, *J. Mater. Civ. Eng* 27, 7, doi.org/10.1061/(ASCE)MT.1943-5533.0001172.
- EU energy and transport, 2011
- European Commission, DG Environment, under Specific Contract 070307 /2007/482673/G
- Evans A.M. (1993) *Ore Geology and Industrial Minerals*, Blackwell Publishing, USA
- Falcone J.S. (1982) *Soluble Silicates American Chemical Society Symposium Series 194*, Washington, DC
- Fawer M., Concannon M. and Rieber W. (1999) Life cycle inventories for the production of sodium silicates, *The International Journal of Life Cycle Assessment* 4.4, 207–212
- Fernandez-Jimenez A., Palomo A. and Criado M. (2005) Microstructure development of alkali activated fly- ash cement: a descriptive model, *Cement and Concrete Research*, 35, 1204–1209, doi.10.1016/j.cemconres.2004.08.021
- Fertani, M., Brahim K., Khattech I. and Jemal M. (2014) Thermochemistry and kinetics of silica dissolution in NaOH solutions: Effect of the alkali concentration, *Thermochimica Acta* 594, 58–67, doi.10.1016 /j.tca.2014.09.003
- Fisher, J. (1948) The Fracture of Liquids, *Journal of Applied Physics* 19, No. 11, 1062–1067
- Fletcher N.H. (1958) Size Effect in Heterogeneous Nucleation, *Journal of Chemical Physics* 29, 3, 572–576
- Foteinopoulou K., Mavrantzas V. and Tsamopoulos J. (2004) Numerical simulation of bubble growth in Newtonian and viscoelastic filaments undergoing stretching, *Journal of Non-Newtonian Fluid Mechanics* 122, 177–200, doi.10.1016/j.jnnfm.2004.02.012
- Frenkel J. (1946) *Kinetic Theory of Liquids*, Clarendon Press, Oxford
- Gao K., Lin K. L., Wang D. Y., Hwang C. L., Shiu H.S., Chang Y.M. and Cheng T.W. (2013) Effects SiO₂/Na₂O molar ratio on mechanical properties and the

- microstructure of nano-SiO₂ metakaolin-based geopolymers, *Construction and Building Materials* 53, 503–510, doi. 10.1016/j.conbuildmat.2013.12.003
- Gardner J.E.(2007) Heterogeneous bubble nucleation in highly viscous silicate melts during instantaneous decompression from high pressure, *Chemical Geology* 236, 1–12, doi.10.1016/j.chemgeo.2006.08.006
 - Giannopoulou I., Dimas D., Maragkos I. and Pantias D. (2009) Utilization of solid byproducts for the development of inorganic polymeric construction materials, *Global NEST Journal*, 11, 127–136
 - Gibbs J.W. (1961) *The Scientific Papers of J. Willard Gibbs 1*, Dover, New York
 - Glukhovsky V. (1994) Ancient, modern and future concretes, In *Proceedings of the 1st International Conference on Alkaline Cements and Concretes*, VIPOL Stock Company, Kiev, Ukraine
 - Granizo M., Varela T. B and Martinez-Ramirez S. (2007) Alkali activation of metakaolins: parameters affecting mechanical, structural and microstructural properties, *Journal of Materials Science* 42, 2934–2943
 - Green Public Procurement thermal insulation technical background report , EC, DG Environment by AEA, Harway, 2010
 - Hamad A.J. (2014) Production, Properties and Application of Aerated Lightweight Concrete: Review, *International Journal of Materials Science and Engineering* 2, 152–157, doi.10.12720/ijmse.2.2
 - Hammond G.P. and Jones C.I. (2006) Inventory of (Embodied) Carbon & Energy (ICE), Department of Mechanical Engineering, *International Journal of Research in Engineering and Technology*
 - Harben P. W. and Kuzvart M. (1996) *Industrial Minerals: A Global Geology*, Metal Bulletin, Surrey
 - Hardjito D., Wallah S. E., Sumajouw D. M. J. and Rangan B.V. (2005) On the development of fly ash-based geopolymer concrete. *ACI Materials Journal* 101, 6, 467–472
 - Henon J., Alzina A., Absi J., Stanley S. D. and Rossignol S. (2012) Potassium Geopolymer foams made with silica fume pore forming agent for thermal insulation, *Journal of Porous Materials* 20, 37–46, doi: 10.1007/s10934-012-9572-3

- Hongsheng Y., Sichao T., Li F., and Xin L. (2016) Heterogeneous bubble nucleation on heated surface from insoluble gas, *International Journal of Heat and Mass Transfer* 101, 1185–1192, doi.org/10.1016/05.138
- Hongyan P. & Tagaya T. (2007) Preparation, characterization and mechanical properties of the polylactide/perlite and the polylactide/montmorillonite composites, *Journal of Materials Sciences* 42, 3244–3250, doi: 10.1007/s10853-006-0230
- Ihinger P. D., Zhang Y. and Stolper E. M. (1999) The speciation of dissolved water in rhyolitic melt, *Geochimica et Cosmochimica Acta* 63, 3567–3578, doi.org/10.1016/S0016-7037(99)00277-X
- Illingworth J. and Kittler J. (1988) A survey of the Hough transform, *Computer Vision, Graphics and Image Processing* 44, 87–116
- Ingram M.D., King K., Kranbuehl D. and Adel-Hadabi M. (1981) Mixed-alkali effect in aqueous silicate solutions, *Journal of Physics and Chemistry of Solids* 85, 289–294
- ISO14025-00, Environmental labels and declarations. Type III. Environmental declarations, Technical Report, ASTM International
- IUPAC, Compendium of Chemical Terminology, (1997). 2nd ed. (the "Gold Book") Online corrected version: (2006) Ostwald ripening
- Jamei M., Guiras H., Chtourou Y., Kallel A., Romero E. and Georgopoulos I. (2011) Water retention properties of perlite as a material with crushable soft particles, *Engineering Geology* 122, 261–27, doi:10.1016/ 2011.06.005
- Jarvis T.M., Donohue M.D. and Katz J.L. (1975) Bubble Nucleation Mechanisms of Liquid Droplets Superheated in Other Liquids, *Journal of Colloid and Interface Science* 50, 2, 359–368
- Kagan Y. (1960) The Kinetics of Boiling of a Pure Liquid, *Russian Journal Physical Chemistry* 34, 1, 92–101
- Kamseu E., Nait-Ali B., Bignozzi M. C., Leonelli C., Rossignol S. and Smith D. S. (2012) Bulk composition and microstructure dependence of effective thermal conductivity of porous inorganic polymer cements, *Journal of the European Ceramic Society* 32, 8, 1593–603

- Karalis T. and Taxiarchou M. (2006) Current applications and future trends of perlite worldwide, In: Proceedings of the 2nd International Conference on Advances in Mineral Resources Management and Environmental Geotechnology, AMIREG, Hania, 227–234
- Katz J.L. and Blander M. (1973) Condensation and Boiling: Corrections to Homogeneous Nucleation Theory for Nonideal Gases, *Journal of Colloid and Interface Science* 42, 3, 496502
- Kaufhold S., Reese A., Schwiebacher W., Dohrmann R., Grathoff G.H., Warr L.N., Halisch M., Müller C., Schwarz-Schampera U. and Ufer Kaufhold, K. (2014) Porosity and distribution of water in perlite from the island of Milos, Greece, *Springer Plus* 3, 598, doi:10.1186/2193-1801-3-598
- Kearsely E.P. and Visagie M. (1999) Micro-properties of foamed concrete R.K. Dhir, N.A. Handerson (Eds.), *Specialist Techniques and Materials for Construction*, Thomas Telford, London, 173–184
- Kendall T. (2000) No sign of bubble bursting: Perlite uses and markets, *Industrial Minerals*, 51–59
- King L. (2006) Lightweights fight it out, *Industrial Minerals*, 48–51
- Komnitsas K., Zaharaki D. and Perdikatsis V. (2009) Effect of synthesis parameters on the compressive strength of low-calcium ferronickel slag inorganic polymers, *Journal of Hazardous Materials* 161, 2-3, 760–768, doi.10.1016 /j.jhazmat.2008.04.055
- Kosswig K. (2005) Surfactants in Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, Wiley-VCH, Weinheim. doi:10.1002/14356007.a25_747
- Krishna Bhavani Siram K. and Arjun Raj, K. (2013) Concrete + Green = Foam Concrete, *International Journal of Civil Engineering and Technology* 4, 179–184
- Kuzielová E., Pach L. & Palou M. (2016) Effect of activated foaming agent on the foam concrete properties, *Construction and Building Materials*, 125, 998–1004, doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2016.08.122
- Le Maitre R. W. (2002) *Igneous Rocks: A Classification and Glossary of Terms. Recommendations of the International Union of Geological Science Subcommittee*

- Lee S.T., (2000) *Foam Extrusion: Principles and Practice*, 81–124, Technomic Publishing Co., Inc., Lancaster
- Lee W.K. (2003) *Solid–Gel Interactions in Geopolymers*, PhD Thesis, Department of Chemical Engineering, University of Melbourne, Australia
- Lee W.K. and Van Deventer, J. (2002) Structural reorganization of class F fly ash in alkaline silicate solutions, *Colloids Surf. A.* 211, 1, 49–66, doi.10.1016/S0927-7757(02)00237-6
- Lehmann H. and Rossler M. (1974) A contributor to the nature of water binding in perlites, In: *Proceedings 2, Thermal Analysis, 4th ICTA*, 619–628
- Leung S.N. (2009) Mechanisms of cell nucleation, growth and coarsening in plastic foaming: Theory, simulation and experiment, 45–53
- Leung S.N., Park C. and Li H. (2006) Numerical Simulation of Polymeric Foaming Processes Using a Modified Nucleation Theory, *Plastics, Rubber and Composites:Macromolecular Engineering*, 35, 93–100
- Leung S.N., Wong A., Guo Q., Park C. and Zong J.H. (2009) Change in the critical nucleation radius and its impact on cell stability during polymeric foaming processes, *Chemical Engineering Science* 64, 4899–4907, doi:10.1016/j.ces.2009.07.025
- Leung S.N., Wang C., Park C. and Wong A. (2012) Mechanism of extensional stress-induced cell formation in polymeric foaming processes with the presence of nucleating agents, *Journal of Supercritical Fluids* 63, 187–198, doi:10.1016/j.supflu.2011.12.018
- Liefke E. (1999) Industrial applications of foamed inorganic polymers, In: *Proceedings Geopolymer '99*, 189–1999
- Limbachiya M.C. & Kew H.Y. (2009) *Excellence in Concrete Construction through Innovation* CRC Press/Balkema as an imprint of the Taylor & Francis Group, London ISBN 978-0-203-88344-0
- Liu Y., Alengaram M., Santhanam U.J., Jumaat M. J. & Hung M. K. (2016) Microstructural investigations of palm oil fuel ash and fly ash based binders in lightweight aggregate foamed geopolymer concrete *Construction and Building Materials* 120, 112-122, doi.10.1016/j.conbuildmat.2016.05.076

- Lloyd Stuart P. (1982) Least squares quantization in PCM, *IEEE Transactions on Information Theory* 28, 2, 129–137
- Luping T. (1986) A study of the quantitative relationship between strength and pore-size distribution of porous materials, *Cement and Concrete Research* 16, 87–96
- Malpica N., de Solorzano, O.C., Vaquero J.J., Santos A., Vallcorba I., García-Sagredo M.J. and del Pozo F. (1997) Applying watershed algorithm to the segmentation of clustered nuclei, *Cytometry* 28, 289–297
- Manning D.A.C. (1995) *Introduction to Industrial Minerals*, Edition Number 1, Chapter 8, 159–184, Springer Netherlands
- Maragos I., Giannopoulou I. and Panias D. (2009) Synthesis of ferronickel slag-based geopolymers, *Minerals Engineering* 22, 196–203, doi.10.1016/j.mineng.2008.07.003
- Marin E. (2006) Thermal physics Concepts: The Role of Thermal Effusivity, *THE PHYSICS TEACHER*, 4
- Masi G., LesVickers W., Bignozzi M. C. & Riessen A. (2014) A comparison between different foaming methods for the synthesis of light weight geopolymers *Ceramics International* 40, 9, Part A, 13891–13902, doi.10.1016/j.ceramint.2014.05.108
- Matsumoto M. and Tanaka (2008) K. Nano bubble - Size dependence of surface tension and inside pressure, *Fluid Dynamics Research* 40, 546–553, doi.org/10.1016/j.fluidyn.2007.12.006
- Moore G.R. (1959) Vaporization of Superheated Drops in Liquids, *AIChE Journal* 5, 4, 458–466.
- Nadoushan M.J and Ramezani pour A.A. (2016) The effect of type and concentration of activators on flowability and compressive strength of natural pozzolan and slag-based geopolymers, *Construction and Building Materials* 111, 337–347, doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2016.02.086
- Naert K. A. (1974) *Geology, Extrusive History and Analysis of Characteristics of Perlites from No Agua, New Mexico*, Ph.D Thesis, Pennsylvania State University
- Nambiar E.K. & Ramamurthy K. (2007) Air-void characterisation of foam concrete, *Cement Concrete Research* 37, 221–230

- Navon O., Chekhir A. and Lyakhovskiy V. (1998) Bubble growth in highly viscous melts: theory, experiments, and autoexplosivity of dome lavas, PII: S0012-821X(98)00126-5, Earth and Planetary Science Letters 160, 763–776
- Newman J. and Owens P. (2013) Properties of lightweight concrete, In Proceedings: Advanced concrete technology Part 3: process, Butterworth-Heinemann Press, London U.K
- Newman J., Choo B. S. and Owens P. (2003) Advanced Concrete Technology Processes, Elsevier Ltd, part 2, 2/7-2/9 ISBN: 978-0-7506-5686-3
- Nolic I., Durovic D., Zejak R., Karanovic L., Tadic M., Blecic C. and Radmilovic V. (2013) Compressive strength and hydrolytic stability of fly ash based geopolymers, Journal of the Serbian Chemical Society 78, 6, 851-863
- Niibori Y., Kunita M., Tochiyama O. and Chida T. (2000) Dissolution rates of amorphous silica in highly alkaline solution, Journal of Nuclear Science and Technology, 37:4, 349-357, doi: 10.1080/18811248.2000.9714905
- Noetstaller R. (1988) Industrial Minerals: A Technical Review, The World Bank, Washington
- Palomo A., Grutzeck M.W. and Blanco M.T. (1999) Alkali activated fly ashes-acement for the future, Cement and Concrete Research 29, 8, 1323-1329, doi.10.1016 /S0008-8846(98)00243-9
- Palomo A., Krivenko P., Garcia-Lodeiro I., Kavalerova E., Maltseva O. and Fernández-Jiménez A. (2014) A review on alkaline activation: new analytical perspectives, Materiales de Construcción 64, 315, doi. Org/10.3989/mc.2014.00314
- Pan L., Chu W. S., Saragih M. J. & Torre F. (2010) Fast and robust circular object detection with probabilistic pairwise voting (PPV), IEEE Signal Processing Letters 18, 639–642
- Panagiotopoulou Ch., Taxiarchou, M., Papakonstantinou, K., Tsaousi, M., Gaki A., Douni, I., Pantias, D., Pasquali, I., Paspaliaris I. (2014) In Proceedings : 3rd International Conference EinB2014 “ENERGY in BUILDINGS 2014” on Inorganic Polymers:Novel Materials for the development of High Performance and Low Embodied Energy Solutions for Energy Efficient Buildings, Greece, 2014, 266–273

- Panagiotopoulou Ch., Kontori E., Perraki Th and Kakali G. (2007) Dissolution of aluminosilicate minerals and by-products in alkaline media, *Journal of Materials Science* 42, 9, 2967–2973, doi. 10.1007/s10853-006-0531-8
- Pnias D. and Giannopoulou I. (2007) The geopolymerization technology for the utilization of mining and metallurgical solid wastes. In: *Proceedings of the European Metallurgical Conference “EMC”*, Düsseldorf, Germany, 625–640
- Pnias D., Giannopoulou I. and Perraki Th. (2007) Effect of synthesis parameters on the mechanical properties of fly ash-based geopolymers, *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 301, 1–3, 246–254, doi.10.1016/j.colsurfa.2006.12.064
- Papadopoulos A.M. (2005) State of the art in thermal insulation materials and aims for future developments, *Energy and Buildings* 37, 77–86, doi:10.1016/j.enbuild.2004.05.006
- Patel R. D. (1980) Bubble growth in viscous Newtonian liquid, *Chemical Engineering Science* 35, 2352
- Pearson G. and Middleman S.(1978)Elongational flow behavior of viscoelastic liquids: Modelling bubble dynamics with viscoelastic constitutive relations, *Rheologica Acta* 17, 500–510, Amherst (USA)
- Peppas A., Taxiarchou M., Koffa E., Karalis T. and Amanatidis A. (2006) Development of Closed Porous Microcellular Products from Perlite, In: *Proceedings of AMIREG*, Hania, 235-241
- Perera D.S., Blackford M., Vance E., Hanna, J., Finnie K. S. and Nicholson C. (2004) Geopolymers for the immobilization of radioactive waste. In: *Proceedings of the Materials Research Society Symposium*, 824, CC8.35, 607–612
- Pham N.T and Le H.H (2010) Making foamed concretes from fly ash based on geopolymer method, In *Proceedings: Strategic Materials and Computational Design: Ceramic Engineering and Science*, John Wiley & Sons Inc., Hoboken, USA
- Pontikes Y., Machiels L., Onisei S., Pandelaers L., Geysen D., Jones P. T. and Blanpain B. (2013) Slags with a high Al and Fe content as precursors for inorganic polymers, *Applied Clay Science* 73, 93–102

- Posi P., Teerachanwit C., Tanutong C., Limkamoltip S., Lertnimoolchai, Vanchai Sata S. and Chindaprasirt P. (2013) Lightweight geopolymer concrete containing aggregate from recycle lightweight block, *Materials & Design*, Volume 52, 580–586, doi.org/10.1016/j.matdes.2013.06.001
- Powell F.J and Matthews S.L (1984) *Thermal Insulation: Materials and Systems 922*, Chapter Industrial Applications 43–51, Baltimore
- PQ Corporation Industrial Chemical Division National Silicates, *Fundamentals of Silicate Chemistry*, 2006
- Provis J.L., Lukey G. C. and Van Deventer J. (2005) Do geopolymers actually contain nanocrystalline zeolites? A reexamination of existing results, *Chemistry of Materials* 17, 12, 3075–3085
- Prud'homme E. and Michaud P. (2010) Silica fume as porogen agent in geomaterials at low temperature, *Journal of the European Ceramic Society* 30, 1641–8
- Qin Y., Wang W., Liu W. and Yuan N. (2013) Extended-maxima transform watershed segmentation algorithm for touching corn kernels, *Advances in Mechanical Engineering*, 2013, 48–58
- Radh H. (2011) Viability of autoclaved aerated concrete walls for the residential sector in the United Arab Emirates, *Energy and Buildings* 43, 9, 2086–2092, doi.org/10.1016/j.enbuild.2011.04.018
- Rahier H., Mele B. V., Biesemans M., Wastiels J. and Wu X. (1996) Low temperature synthesised aluminosilicate glasses Part I: low-temperature reaction stoichiometry and structure of a model compound, *Journal of Materials Science* 31, 71–79
- Rahier H., Simons W., Mele B. and Biesemans M. (1997) Low-Temperature Synthesized Aluminosilicate Glasses: Part III Influence of the Composition of the Silicate Solution on Production, Structure and Properties, *Journal of Materials Science* 32, 2237–2247
- Rattanasak U. and Chindaprasirt P. (2009) Influence of NaOH solution on the synthesis of fly ash geopolymer, *Minerals Engineering*. 22, 23, 1073–1078, doi. 10.1016/j.mineng.2009.03.022
- Roulia M., Chassapis K., Kapoutsis J.A., Kamitsos E.I. and Savvidis T. (2006) Influence of thermal treatment on the water release and the glassy structure of

- perlite, *Journal of Materials Science* 41, 5870–5881, doi: 10.1007/s10853-006-0325-z
- Russ S. (2008) Chemical Blowing Agents - Reasons for use, Blowing Agents types and Specialty Products, Genitron Blowing Agents, BPRI Conference
 - Sabir S.Q. (2014) Light weight concrete prepared by civil engineer, <https://www.scribd.com/document/327806575/Light-Weight-Concrete>
 - Sakkas K., Kapelari S., Panias D., Nomiko P. and Sofianos A. (2014) Fire Resistant K-Based Metakaolin Geopolymer for Passive Fire Protection of Concrete Tunnel Linings, *Open Access Library Journal* 1, 806, doi.org/10.4236/oalib.1100806
 - Salamone J.C. (1998) *Concise Polymeric Materials Encyclopedia*, Brendan J Geelan, Foaming Agents, USA, Uniroyal Chemical Company, Incorporated, CRC Press
 - Schmitt O. and Hasse M. (2008) Radial symmetries based decomposition of cell clusters in binary and gray level images, *Pattern Recognition* 41, 1905–1923
 - Schuster L. Z., Katsaggelos, G. and Gandhi B. (2004) MINMAX Optimal Video Summarization, In *Proceedings: Int’l Workshop on Image Analysis for Multimedia Interactive Services (WIAMIS)*, Portugal
 - Shackley D. (1988) *Characterization and Expansion of Perlite*, PhD Thesis, University of Nottingham, Nottingham
 - Shafi M.A. and Flumerfelt R.W. (1997) Initial bubble growth in polymer foam processes, *Chemical Engineering Science* 52, 627–633
 - Shafi M.A., Yosi K. and Flumerfelt R.W. (1997) Bubble size distributions in freely expanded polymer foams, *Chemical Engineering Science* 52, 635–644
 - Sheng S.J., Hu X., Wang F., Ma Q.Y. and Gu M.F. (2015) Mechanical and thermal property characterization of poly-L-lactide (PLLA) scaffold developed using pressure-controllable green foaming technology, *Materials Science and Engineering: C* 49, 612–622, doi.org/10.1016/j.msec.2015.01.025
 - Shital D. Bachchhav, Sandip Roy (2016) Mamata Mukhopadhyay, Parametric analysis of homogeneous and heterogeneous nucleation in subcritical CO₂-mediated antisolvent crystallization, *Chemical engineering research and design* 106, 283–297, doi:10.1016/j.cherd.2015.12.016

- Sinoma China, National Development and Reform Commission: Cement production in 2010
- Skorina T. and Tikhomirova I. (2012) Alkali silicate binders: Effect of $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}$ ratio and alkali metal ion type on the structure and mechanical properties, *Journal of Materials Science* 47, 12, 5050–5059, doi.10.1007/s10853-012-6382-6
- Sodeyama K., Sakka Y. and Kamino Y. (1999) Preparation of fine expanded perlite, *Journal of Materials Science* 34, 2461–2468, doi:10.1023/A:1004579120164
- Song Y., Li B., Yang E.H., Liu Y. & Ding T. (2015) Feasibility study on utilization of municipal solid waste incineration bottom ash as aerating agent for the production of autoclaved aerated concrete *Cement & Concrete Composites* 56, 51–58, doi.10.1016/j.cemconcomp.2014.11.006
- Soutsos M., Boyle A. P., Vinai R., Hadjierakleous A. and Barnett S. J. (2016) Factors influencing the compressive strength of fly ash based geopolymers, *Construction and Building Materials* 110, no.5, 355–368
- Srivastava K., Shringi N., Devra V and Rani A. (2013) Pure silica extraction from perlite: Its characterization and affecting factors *International Journal of Innovative Research in Science, Engineering and Technology* 2, 7, ISSN: 2319-8753, 2936-2942
- Sun Y., Ueda Y., Suganaga H., Haruki M., Kihara S. and Takishima S. (2016) Experimental and simulation study of the physical foaming process using high-pressure CO_2 , *The Journal of Supercritical Fluids* 107, 733–745, doi.org/10.1016/j.supflu.2015.08.001
- Swaddle T.W. (2001). Silicate complexes of aluminum (III) in aqueous systems - review article, *Coordination Chemistry Reviews* 219-221, 665–686
- Swanepoel J.C. and Strydom C.A. (2002) Utilization of fly ash in a geopolymeric material, *Applied Geochemistry* 17, 8, 1143–1148, doi.10.1016/S0883-2927(02)00005-7
- Taki K. (2008) Experimental and numerical studies on the effects of pressure release rate on number density of bubbles and bubble growth in a polymeric foaming process, *Chemical Engineering Science*, 63, 3643–3653

- Talaia M. (2007) Terminal Velocity of a Bubble Rise in a Liquid Column, *International Journal of Mathematical, Computational, Physical and Quantum Engineering* 1, 4, 214–18
- Taxiarchou M., Panias D., Panagiotopoulou Ch., Karalis Th and Dedeloudis A. (2013) Study on the suitability of volcanic amorphous aluminosilicate rocks (perlite) for the synthesis of Geopolymer-based concrete, *ASTM International Symposium on Geopolymer Binder Systems*, 1566, 34–53, doi.10.1520/STP156620120077
- Technology Brief Resource Information from the International Masonry Institute, Autoclaved Aerated Concrete Masonry Units Section 2010
- Torres M.L. and García-Ruiz P.A. (2009) Lightweight pozzolanic materials used in mortars: Evaluation of their influence on density, mechanical strength and water absorption, *Cement & Concrete Composites* 31, 114–119, doi.10.1016/j.cemconcomp.2008.11.003
- Tsaousi G.M., Douni I. and Panias D. (2016) Characterization of the properties of perlite geopolymer pastes, *Materiales de Construcción* 66, 324, 102, doi.10.3989/mc.2016.10415
- Tsaousi G.M., Douni I., Taxiarchou M., Panias D. and Paspaliaris I. (2014) Development of foamed Inorganic Polymeric Materials based on Perlite, Hungary is-icm1, *IOP Conference Series: Materials Science and Engineering* 123, doi.org/10.1088/1757-899X/123/1/012062
- Tsaousi G.M., Sakkas K., Douni I., Panias D. (2015) Development of lightweight insulating building materials, *Proceedings of the ECI Conference Geopolymers: The route to eliminate waste and emissions in ceramic and cement manufacturing, Session IX, Hernstein, Austria*
- Van den Berg E.H., Meesters A G.C.A., Kenter J. A. M. and Schlager W. (2002) Automated separation of touching grains in digital images of thin sections, *Computers & Geosciences* 28,179–190
- Van Jaarsveld J.G.S., Van Deventer J. S. J. and Schwartzman A. (1999) The potential use of geopolymeric materials to immobilize toxic metals: part II. Material and leaching characteristics, *Minerals Engineering* 12, 1, 75–91

- Van Jaarsveld J.G.S., Van Deventer J.S.J. and Lukey G.C. (2002) The effect of composition and temperature on the properties of fly ash and kaolinitebased geopolymers, *Chemical Engineer Journal* 89, 1–3, 63–73
- Vance E. R., Perera D. S., Imperia P., Cassidy D. J., Davis J. and Gourley J. T. (2009) Perlite waste as a precursor for geopolymer formation, *Journal of the Australian Ceramic Society*, 45, 1, 44–49
- Vaou V., Panias D. (2010) Thermal insulating foamy geopolymers from perlite, *Minerals Engineering* 23, 14, 1146–1151, doi.10.1016/j.mineng. 2010.07.015
- Walters M.J. (2015) Ph.D thesis: An Investigation into the Effects of Viscoelasticity on Cavitation Bubble Dynamics with Applications to Biomedicine, Cardiff
- Wang F., Guo G.P., Ma Q.Y., Gu M.F., Wu X.Y., Sheng S.J. and Wang X.S. (2013) Investigation on the thermo-mechanical properties and thermal stability of polylactic acid tissue engineering scaffold material, *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry* 113, 1113–1121
- Ward C.A. and Levart E. (1984) Conditions for Stability of Bubble Nuclei in Solid Surfaces Contacting a Liquid-gas Solution, *Journal of Applied Physics* 56, 2, 491–500
- Ward C.A., Balakrishnan A. and Hooper F.C. (1970) On the Thermodynamics of Nucleation in Weak Liquid-Gas Solutions, *Journal of Basic Engineering ASME* 92, 4, 695–704
- Wefers K. and Misra C. (1987) Oxides and Hydroxides of Aluminum: Technical Report 19–Revised, Alcoa Laboratories, Pittsburgh, 64–71
- Williams B. H. (1928) The thermal decomposition of hydrogen peroxide in aqueous solutions, *Faraday Soc.* 24, 245–255, doi.org/10.1039/TF9282400245
- Wilt P.M. (1986) Nucleation Rates and Bubble Stability in Water-Carbon Dioxide Solutions, *Journal of Colloid and Interface Science* 112, 2, 530–538
- Xu H. and Van Deventer J. (2000) The geopolymerisation of aluminosilicate minerals, *International Journal of Mineral Processing* 59, 3, 247–266
- Xu H. and Van Deventer J. (2002) Geopolymerisation of multiple Minerals *Mineral Engineering Journal* 15, 1131–1139

- Xu H. and Van Deventer J. (2000) The geopolymerization of alumino-silicate minerals, *International Journal of Mineral Processing* 59, 3, 247–266, doi.10.1016/S0301-7516 (99)00074-5
- Xu H. and Van Deventer J.S.J. (2003) The effect of alkali metals on the formation of geopolymeric gels from alkali-feldspars, *Journal of Colloid and Interface Science A*. 216, 1, 27–44, doi.org/10.1016/S0927-7757(02)00499–5
- Yoshino H., Kamiya K. and Nasu H. (1990) IR study on the structural evolution of sol-gel derived SiO₂ gels in the early stage of conversion to glasses, *Journal of Non-Crystalline Solids* 126, 1–2, 68–78, doi.10.1016/0022-3093(90)91024-L
- Yunsheng Z., Wei S. and Zongjin L (2010) Composition design and microstructural characterization of calcined kaolin-based geopolymer cement, *Applied Clay Science* 47, 3–4, 271–275
- Zahringer K., Martin J.P. and Petit J. P. (2001) Numerical simulation of bubble growth in expanding perlite. *Journal of Material Science* 36, 2691– 2705
- Zhang Z., Provis J., Reid A. and Wang H. (2014) Geopolymer foam concrete: An emerging material for sustainable construction 56, 113–127
- Zhang Z., Provis J., Reid A. and Wang H. (2015) Mechanical, thermal insulation, thermal resistance and acoustic absorption properties of geopolymer foam concrete, *Cement and Concrete Composites* 62, 97–105
- Zuda L., Pavlik Z., Rovnanikova P., Bayer P. and Cerny R. (2006) Properties of Alkali Activated Aluminosilicate Material after Thermal Load, *International Journal of Thermophysics* 27,4, 1250–1263, doi.10.1007/s10765-006-0077-7
- Zuhua Z. (2009) Activating process of geopolymer source material: Kaolinite *Journal of Wuhan University of Technology* 24, 132–136

Ελληνική

- Αγγελόπουλος Π. (2013) Διδακτορική Διατριβή: «Παραγωγή μικροσφαιριδίων διογκωμένου περλίτη-Ανάπτυξη τεχνολογίας και μαθηματική μοντελοποίηση της διεργασίας» Μηχ. Μεταλλείων Μεταλλουργός Ε.ΜΠ, Αθήνα
- Αντωνέτση Ε. (2008) Διπλωματική Εργασία: «Μελέτη της συμπεριφοράς γεωπολυμερών υλικών κατά την ωρίμανση τους» Ε.Μ.Π, Αθήνα
- Αντωνοπούλου Σ. (2012) Μεταπτυχιακή Εργασία: «Διερεύνηση της δυνατότητας χρήσης γεωπολυμερών ως επισκευαστικών υλικών δομικών στοιχείων»
- Ασπρογέρακας Α. (2013) Διδακτορική Διατριβή: «Συγκριτική αξιολόγηση ανθεκτικότητας γεωπολυμερών από ιπτάμενη τέφρα και τσιμεντοκοινιαμάτων» Χημικός Μηχανικός Ε.Μ.Π, Αθήνα
- Βάου Β. (2010) Διπλωματική Εργασία: «Αφρώδη, ανόργανα θερμομονωτικά υλικά από περλίτη» Ε.Μ.Π, Αθήνα
- Γιαννοπούλου Ι. και Πάνιας Δ. (2008) Γεωπολυμερή δομικά υλικά από στερεά αργιλοπυριτικά παραπροϊόντα, 1ο Πανελλήνιο Συνέδριο Δομικών Υλικών και Στοιχείων, ΤΕΕ, Αθήνα
- Γκαγκαδέλης Ε. (2008) Διπλωματική Εργασία: «Αξονική καταπόνηση κελύφων λεπτού πάχους κυκλικής διατομής ενισχυμένων εσωτερικά με αφρό» ΕΜΠ, Αθήνα
- Ζαχαράκη Δ. (2009) Διδακτορική Διατριβή: «Συμβολή στη διερεύνηση των μηχανισμών γεωπολυμερισμού μεταλλουργικών αποβλήτων με έμφαση στις σκωρίες ηλεκτροκαμίνων» Μηχ.Ορυκτών Πόρων, Χανιά
- Κομνίτσας Κ. και Ζαχαράκη Δ. (2009) Συμβολή στη διερεύνηση των μηχανισμών γεωπολυμερισμού μεταλλουργικών αποβλήτων με έμφαση στις σκωρίες ηλεκτροκαμίνων, Τμήμα Ορυκτών Πόρων Πολυτεχνείου Κρήτης, Χανιά
- Κτενιαδακης Μ. (1999) Εξοικονόμηση και Διαχείριση Ενέργειας
http://tm.teiher.gr/SHMEIOSEIS/Downloads/mathimata/ananeosimes_Pige.pdf
- Παναγιωτοπούλου Χ., (2009) Διδακτορική Διατριβή: «Σύνθεση και Ιδιότητες Γεωπολυμερών από Βιομηχανικά Πετρώματα και Παραπροϊόντα» Χημικός Μηχανικός Ε.Μ.Π, Αθήνα

- Παπαδόπουλος Α.Μ. (2004) Προδιαγραφές ιδιοτήτων θερμομονωτικών υλικών
http://www.fibran.gr/sappek/docs/deliverables/deliverable_4.pdf
- Παπαθεοδώρου Α.Κ. (1991) Συμβολή στην μελέτη διόγκωσης ηφαιστιτών, Διδακτορική διατριβή, Τμήμα Πολιτικών Μηχανικών, Πολυτεχνική σχολή του Αριστοτελείου Πανεπιστημίου Θεσσαλονίκης
- Σακκάς Κ.Μ. (2013) Διδακτορική Διατριβή: «Προστασία των μέτρων στήριξης σηράγγων από πυρκαγιά» Μηχ. Μεταλλείων Μεταλλουργός Ε.Μ.Π, Αθήνα
- Τεκίδης Σ. (2013) Μεταπτυχιακή Εργασία: «Ανθεκτικότητα κονιαμάτων γεωπολυμερών από Μετακαολίνη και ασβεστολιθική άμμο»

Διαδίκτυο

- <http://www.masoncontractors.org/2008/10/16/using-autoclaved-aerated-concrete>
- <http://imiweb.org/autoclaved-aerated-concrete-masonry-units/>
- <http://esrl.noaa.gov>
- <http://fusionblock.com/aacblocks.html>
- <http://www.aerconaac.com>
- <http://www.cellmattechnologies.com>
- <http://www.cembureau.eu/about-cement/key-facts-figures>
- <http://www.climate-lab-book.ac.uk>
- <http://www.ecowall.eu>
- <http://www.iea.org>
- <http://www.textrel.com>
- <https://geopolymerhouses.wordpress.com>
- <http://www.perlite.org/library-perlite-info/PhysicalCharacteristicsPerlite.pdf>
- <http://www.theconcreteinstitute.org.za>
- <http://www.climatecommunication.org>
- <http://www.eaaca.org>
- <http://www.geopolymer.org>

ΣΥΜΜΕΤΟΧΗ ΣΕ ΣΥΝΕΔΡΙΑ-ΔΗΜΟΣΙΕΥΣΕΙΣ

- Δημοσίευση στο επιστημονικό περιοδικό Minerals (2018)
Τίτλος άρθρου: “**Experimental evaluation of efficient Si dissolution from perlite at low level activator’s concentration**”
Georgia-Maria Tsaousi, Iliana Douni, Dimitrios Panias
- Δημοσίευση στο επιστημονικό περιοδικό Materiales de Construcción (2017)
Τίτλος άρθρου: “**Development of Lightweight Insulating Building Materials from Expanded Perlite Wastes**”
Georgia-Maria Tsaousi, Eeftherios Profitis, Iliana Douni, Ilias Chatztheodoridis, Dimitrios Panias
- Συμμετοχή στο II European Geopolymer Network, που πραγματοποιήθηκε στις 14 Ιουλίου 2017, στην Ισπανία (Μαδρίτη) στο Institute for Construction Sciences (IETcc-CSIC).
Τίτλος άρθρου: “**Development of geopolymer applications for the construction field and the automotive industry**”
Georgia-Maria Tsaousi, Konstantinos Sakkas, Ioanna Giannopoulou, Iliana Douni, Dimitrios Panias
- Δημοσίευση στο Open Access Library Journal (2017)
Τίτλος άρθρου: “**The characterization of steel slag by alkali activation**”
Ikmal Hakem Aziz, Khairumisa Zulkifly, Konstantinos Sakkas, Dimitrios Panias, Georgia Maria Tsaousi, Mohd Mustafa Abdullah Al Bakri, Heah Cheng Yong
- Δημοσίευση στο επιστημονικό περιοδικό Materiales de Construcción (2016)
Τίτλος άρθρου: “**Characterization of the properties of perlitic geopolymeric pastes**”
Georgia-Maria Tsaousi, Iliana Douni, Dimitrios Panias
- Δημοσίευση στο επιστημονικό περιοδικό IOP Conference Series: Materials Science and Engineering (2016)
Τίτλος άρθρου: “**Development of foamed Inorganic Polymeric Materials based on Perlite**”
Georgia-Maria Tsaousi, Iliana Douni, Maria Taxiarchou, Dimitrios Panias, and Ioannis Paspaliaris
- Συμμετοχή στο 4^ο πανελλήνιο συνέδριο αξιοποίησης βιομηχανικών αποβλήτων στη δόμηση που πραγματοποιήθηκε στις 11-12 Ιουνίου 2015, στο Α.Π.Θ
Τίτλος άρθρου: “**Ανάπτυξη Αφροποιημένων Ελαφροβαρών Δομικών Υλικών**”
Τσαούση Γεωργία-Μαρία, Ντούνη Ηλιόνα, Πάνιας Δημήτριος
- Συμμετοχή σε διεθνές συνέδριο με θέμα: “Geopolymers: The route to eliminate waste and emissions in ceramic and cement manufacturing” που πραγματοποιήθηκε στις 24-29 Μαΐου 2015, στην Αυστρία στο Seminar Hotel Schloss Hernstein.
Τίτλος άρθρου: “**Development of Lightweight Insulating Building Materials**”
Georgia-Maria Tsaousi, Konstantinos Sakkas, Iliana Douni, Maria Taxiarchou, Dimitrios Panias

- Συμμετοχή στο 3^ο διεθνές συνέδριο της ASHRAE σε συνεργασία με το ΤΕΕ με θέμα: "**Energy in Buildings 2014**" που πραγματοποιήθηκε στις 15 Νοεμβρίου 2014 στο ξενοδοχείο Athens Ledra.

Τίτλος άρθρου: "**Inorganic Polymers: Novel Materials for the development of High Performance and Low Embodied Energy Solutions for Energy Efficient Buildings**"

Ch. Panagiotopoulou, M. Taxiarchou, K. Papakonstantinou, M.Tsaousi, A. Gaki, I. Douni, D. Panias, A. Pasquali, I. Paspaliaris

- Συμμετοχή στο 1^ο διεθνές συμπόσιο ic-icm1 με θέμα: "**Innovative Construction Materials**", που πραγματοποιήθηκε στις 6-10 Οκτωβρίου 2014, στην Ουγγαρία στο Pallota Hotel.

Τίτλος άρθρου: "**Development of foamed Inorganic Polymeric Materials based on Perlite**"

Georgia-Maria Tsaousi, Iliana Douni, Maria Taxiarchou, Dimitrios Panias, and Ioannis Paspaliaris

- Συμμετοχή στο 6^ο πανελλήνιο συνέδριο κεραμικών της Ελληνικής Κεραμικής Εταιρίας, που πραγματοποιήθηκε στις 3-4 Απριλίου 2014, στο Ε.Μ.Π.

Τίτλος άρθρου: "**Ανάπτυξη Αφροποιημένων Ελαφροβαρών Δομικών Υλικών**"

Τσαούση Γεωργία-Μαρία, Ντούνη Ηλιάνα, Πάνιας Δημήτριος