



ΕΘΝΙΚΟ ΜΕΤΣΟΒΙΟ ΠΟΛΥΤΕΧΝΕΙΟ  
ΣΧΟΛΗ ΧΗΜΙΚΩΝ ΜΗΧΑΝΙΚΩΝ  
ΤΟΜΕΑΣ ΧΗΜΙΚΩΝ ΕΠΙΣΤΗΜΩΝ  
ΕΡΓΑΣΤΗΡΙΟ ΑΝΟΡΓΑΝΗΣ ΚΑΙ ΑΝΑΛΥΤΙΚΗΣ ΧΗΜΕΙΑΣ

# Αριστοποίηση σύνθεσης γεωπολυμερών από μετακαολίνη

Διπλωματική Εργασία  
Σωκράτης - Κωνσταντίνος Τεκίδης

Επιβλέπουσα: Γλυκερία Κακάλη,

Αναπληρώτρια Καθηγήτρια ΕΜΠ

Αθήνα, 2011

## ΠΡΟΛΟΓΟΣ

Η παρούσα εργασία με θέμα τα γεωπολυμερή πραγματοποιήθηκε στα πλαίσια των διπλωματικών εργασιών που εκπονούνται στο τμήμα Χημικών Μηχανικών του Ε.Μ.Π.

Τα γεωπολυμερή είναι ανόργανα αργιλοπυριτικά πολυμερή, των οποίων η σύνθεση αποσκοπεί σε οικονομικά οφέλη, σε μεγάλο εύρος εφαρμογών, στην προστασία του περιβάλλοντος, καθώς και σε δημιουργία υλικών τα οποία παρουσιάζουν πλεονεκτήματα συγκριτικά με συμβατικά υλικά.

Αντικείμενο της παρούσης διπλωματικής εργασίας είναι η αριστοποίηση σύνθεσης γεωπολυμερών από μετακαολίνη.

Από τη θέση αυτή θα ήθελα να ευχαριστήσω θερμά όλους όσους εκείνους που με τη βοήθειά τους συνέβαλλαν στην ολοκλήρωση αυτής της διπλωματικής εργασίας. Ιδιαίτερα θέλω να ευχαριστήσω:

Την αναπληρώτρια καθηγήτρια της σχολής των Χημικών Μηχανικών του Εθνικού Μετσόβιου Πολυτεχνείου κα Γλυκερία Κακάλη, η οποία μου εμπιστεύτηκε την εκπόνηση της παρούσης διπλωματικής εργασίας καθώς και για την άριστη συνεργασία και την βοήθεια που μου παρείχε όλο αυτό το χρονικό διάστημα.

Την αναπληρώτρια καθηγήτρια της σχολής Μηχανικών Μεταλλείων-Μεταλλουργών του Εθνικού Μετσόβιου Πολυτεχνείου κα Θεοδώρα Περαράκη, για τη συμβολή της στην εκτέλεση και αξιολόγηση μετρήσεων FT-IR και XRD.

Τον υποψήφιο διδάκτορα Αλέξανδρο Τσιτούρα για τη σημαντική βοήθεια και τις χρήσιμες συμβουλές και υποδείξεις του, οι οποίες απέβησαν καθοριστικής σημασίας στην περάτωση της εργασίας.

Τεκίδης Σωκράτης-Κωνσταντίνος



## ΠΕΡΙΕΧΟΜΕΝΑ

### Κεφάλαιο 1 : Γεωπολυμερή

1.1	Ιστορικά	1
1.2	Φύση και δομή	4
1.3	Χημεία	9
1.4	Σύνθεση	14
1.5	Ιδιότητες	19
1.6	Εφαρμογές	22
1.6.1	Γεωπολυμερή στην αρχαιότητα	23
1.6.2	Υλικά για κατασκευή εργαλείων και μητρών	24
1.6.3	Υλικά σε εφαρμογές που απαιτούν πυρίμαχα και θερμομονωτικά υλικά	25
1.6.4	Υλικά για την επισκευή και ανοικοδόμηση κτιρίων	27
1.6.5	Τσιμέντο από γεωπολυμερές	28
1.6.6	Τσιμέντο από γεωπολυμερές για αδρανοποίηση τοξικών και ραδιενεργών ουσιών	29
1.6.7	Τσιμέντο από γεωπολυμερές με αντοχή στη διάβρωση από οξέα	30

### Κεφάλαιο 2 : Καολίνης

2.1	Ιστορικά	31
2.2	Σχηματισμός-Ορυκτολογία-Ιδιότητες	32

2.2.1	Σχηματισμός	32
2.2.2	Ορυκτολογία	33
2.2.3	Ιδιότητες	33
2.3	Δομή	34
2.4	Εφαρμογές	36
2.5	Μετακαολίνης	37
2.5.1	Γενικά	37
2.5.2	Μετατροπή καολίνη σε μετακαολίνη	38
2.5.3	Εφαρμογές	39

### **Κεφάλαιο 3 : Πολυπαραγοντικό Μοντέλο Taguchi**

3.1	Τρόπος σχεδιασμού πειράματος	40
3.2	Ορθογώνιες διατάξεις της μεθόδου Taguchi	42
3.3	Ανάλυση αποτελεσμάτων	43
3.3.1	Βασικοί υπολογισμοί της ANOVA	43
3.3.2	Υπολογισμός ποσοστού συνεισφοράς παραγόντων	46

### **Κεφάλαιο 4 : Τοποθέτηση θέματος**

### **Κεφάλαιο 5 : Πειραματικό μέρος**

5.1	Υλικά	49
5.2	Αλκαλική διαλυτοποίηση	53
5.2.1	Διαλυτοποίηση Si-Al	54

5.2.2	Χαρακτηρισμός στερεού υπολείμματος	56
5.3	Περιγραφή διαδικασίας	59
5.3.1	Όργανα-συσσκευές	60
5.3.2	Παράμετροι ελέγχου	61
5.4	Διάγραμμα εργασίας	62

## Κεφάλαιο 6 : Βελτιστοποίηση συνθηκών σύνθεσης

6.1	Επιλογή παραμέτρων	63
6.1.1	Μέταλλο προς Αργίλιο	63
6.1.2	Είδος μετάλλου.	64
6.1.3	Περιεκτικότητα διαλύματος σε διαλυτό πυρίτιο.	65
6.1.4	Στερεά προς υγρά.	65
6.2	Σχεδιασμός πειράματος με την μέθοδο Taguchi	66
6.3	Διερεύνηση επίδρασης των παραμέτρων στον γεωπολυμερισμό	69
6.3.1	Βέλτιστες συνθήκες	74
6.4	Χαρακτηρισμός των παραγόμενων γεωπολυμερών	78
6.4.1	Περίθλαση ακτινών Χ	78
6.4.2	Φασματοσκοπία υπερύθρου	82

<b>Κεφάλαιο 7 : Συμπεράσματα</b>	86
----------------------------------	----

<b>Βιβλιογραφία</b>	88
---------------------	----

<b>Παράρτημα</b>	92
------------------	----

## ΕΥΡΕΤΗΡΙΟ ΕΙΚΟΝΩΝ

### Κεφάλαιο 1 : Γεωπολυμερή

1.1	Το κτίριο των Glukhovsky-Krivenko στην αρχή της κατασκευής .	1
1.2	Απεικόνιση δομής γεωπολυμερούς . . . . .	3
1.3	Τετραεδρική δομή του sialate σύμφωνα με την ιοντική θεωρία .	5
1.4	Γραφική απεικόνιση των polysialates βάσει του λόγου Si/Al της βασικής αργιλοπυριτικής μονάδας . . . . .	6
1.5	Ηλεκτρονιακή κατανομή των στοιχείων . . . . .	9
1.6	Απεικόνιση του απλού τετραέδρου . . . . .	10
1.7	Απεικόνιση του διπλού τετραέδρου . . . . .	10
1.8	Απεικόνιση του ορθο-siloxonate . . . . .	11
1.9	Απεικόνιση του di-siloxonate . . . . .	12
1.10	Απεικόνιση του ορθο-sialate . . . . .	12
1.11	Εικόνα από SEM γεωπολυμερούς από νάτριο με λόγο Si/Al=1.65	19
1.12	Διάβρωση γεωπολυμερών σκωρίας και τσιμέντου Portland σε διάλυμα οξικού οξέος με pH=3 . . . . .	21
1.13	Η μεγάλη πυραμίδα του Χέοπα . . . . .	23
1.14	Αεροπλάνο Dassault Rafale κατασκευασμένο με τη βοήθεια γεωπολυμερών . . . . .	25

1.15	Μονοθέσιο της Formula 1, κατασκευασμένο και με γεωπολυμερή	26
1.16	Χρόνος ανάφλεξης διάφορων υλικών . . . . .	27
1.17	Διατομή κολόνας με ενίσχυση από ίνες και γεωπολυμερικό υλικό	28
1.18	Εφαρμογή τσιμέντου Pyrament (R) (α) και (β) πλάκα τσιμέντου από γεωπολυμερές . . . . .	28
1.19	Περιοχές δραστηριοποίησης του προγράμματος GEOPOLYTECH στη Γερμανία . . . . .	29

## Κεφάλαιο 2 : Καολίνης

2.1	Αναπαράσταση εργοταξίου εξαγωγής καολίνη στην Κίνα (1815 Μ.Χ.)	31
2.2	Απεικόνιση πυριτικού φύλλου . . . . .	34
2.3	Δομή Καολινίτη . . . . .	35
2.4	Σκόνη μετακαολίνη . . . . .	37

## Κεφάλαιο 5 : Πειραματικό Μέρος

5.1	Διάγραμμα XRD του καολίνη . . . . .	50
5.2	Διάγραμμα κοκκομετρικής κατανομής καολίνη . . . . .	52
5.3	Ποσοστό διαλυτοποίησης Si και Al συγκριτικά με το είδος του διαλύματος για KOH και NaOH για t= 24 ώρες . . . . .	55

5.4	Ακτινοδιάγραμμα XRD του καολίνη για τις θερμικές του επεξεργασίες στους 650 και 750 °C και για το στερεό υπόλειμμα μετά τη διαλυτοποίησή του σε διάλυμα NaOH, 10M για 24 ώρες	57
5.5	Ακτινοδιάγραμμα XRD του καολίνη για θερμική επεξεργασία στους 650 και 750 °C και για το στερεό υπόλειμμα μετά τη διαλυτοποίησή του σε διάλυμα KOH 10M για 24 ώρες	57
5.6	Διάγραμμα ροής πειραματικής διαδικασίας	62

## Κεφάλαιο 6 : Βελτιστοποίηση Συνθηκών Σύνθεσης

6.1	Επίδραση των παραμέτρων στην αντοχή των παραγόμενων γεωπολυμερών	73
6.2	Διάγραμμα αντοχών συναρτήσει της πυκνότητας.	74
6.3	Ακτινοδιάγραμμα XRD για τον καολίνη (K) και τον μετακαολίνη (MK)	78
6.4	Ακτινοδιάγραμμα XRD για τον μετακαολίνη (MK), το πείραμα 04 και το πείραμα 26	79
6.5	Ακτινοδιάγραμμα XRD για τον μετακαολίνη (MK), το πείραμα 16 και το πείραμα 25	80
6.6	Ακτινοδιάγραμμα XRD για τον μετακαολίνη (MK), το πείραμα 05 και το πείραμα 09	81
6.7	Ακτινοδιάγραμμα XRD για τον μετακαολίνη (MK), το πείραμα 21 και το πείραμα 22	82
6.8	Διάγραμμα IR για τον καολίνη (K) και τον μετακαολίνη (MK).	83



6.9	Διάγραμμα IR για τον μετακαολίνη (MK) και τα πειράματα 16, 21, 25 και 26 . . . . .	84
6.10	Διάγραμμα IR για τον μετακαολίνη (MK) και τα πειράματα 04, 05, 09 και 22 . . . . .	84

## ΕΥΡΕΤΗΡΙΟ ΠΙΝΑΚΩΝ

### Κεφάλαιο 1 : Γεωπολυμερή

1.1	Ανάλυση γεωπολυμερών βάσει του λόγου Si/Al της βασικής αργιλοπυριτικής αλυσίδας . . . . .	7
1.2	Πεδία Εφαρμογών Γεωπολυμερών και ιδιότητές τους ανάλογα με τον λόγο Si/Al . . . . .	22
1.3	Χημικές Συστάσεις % w/w τριών πυραμίδων . . . . .	24

### Κεφάλαιο 2 : Καολίνης

2.1	Φυσικές και οπτικές ιδιότητες καολινίτη . . . . .	33
-----	---	----

### Κεφάλαιο 3 : Πολυπαραγοντικό Μοντέλο Taguchi

3.1	Συχνά χρησιμοποιούμενες ορθογώνιες διατάξεις . . . . .	42
3.2	Υπολογισμοί ANOVA . . . . .	46

### Κεφάλαιο 5 : Πειραματικό Μέρος

5.1	Χημική σύσταση του καολίνη . . . . .	49
5.2	Ορυκτολογική σύσταση καολίνη . . . . .	49
5.3	Απώλειες βάρους (%) κατά τη θερμική επεξεργασία . . . . .	51
5.4	Κοκκομετρική κατανομή καολίνη . . . . .	51

5.5	Διαλυτό Si και Al για τον θερμικά επεξεργασμένο καολίνη σε σχέση με τη θερμοκρασία κατεργασίας και το χρόνο διαλυτοποίησης	54
5.6	Ποσοστό διαλυτού Si και Al σε σχέση με τη θερμοκρασία κατεργασίας και το χρόνο διαλυτοποίησης	55
5.7	Εύρος παραμέτρων ελέγχου	61

## Κεφάλαιο 6 : Βελτιστοποίηση Συνθηκών Σύνθεσης

6.1	Παράμετροι και επίπεδα τιμών που εξετάστηκαν με την μέθοδο Taguchi	66
6.2	Ορθογώνια διάταξη Taguchi σύμφωνα με τις στάθμες των παραμέτρων	67
6.3	Ορθογώνια διάταξη Taguchi σύμφωνα με τις τιμές των παραμέτρων	68
6.4	Αντοχές σε θλίψη και πυκνότητα των δοκιμών	69
6.5	Συμβολή των παραμέτρων στη διαμόρφωση των μηχανικών αντοχών	70
6.6	Μ.Ο. αντοχών δοκιμών ανάλογα με τον λόγο $M/Al$	71
6.7	Μ.Ο. αντοχών δοκιμών ανάλογα με τον λόγο $Na/Na+K$	71
6.8	Μ.Ο. αντοχών δοκιμών ανάλογα με τον λόγο $s[Si]/M_2O$	72
6.9	Μ.Ο. αντοχών δοκιμών ανάλογα με τον λόγο $s/w$	72
6.10	Τιμές των παραμέτρων για τα πρόσθετα πειράματα	75
6.11	Αντοχές σε θλίψη και πυκνότητα των δοκιμών	76

## ΠΕΡΙΛΗΨΗ

Αντικείμενο της παρούσης διπλωματικής εργασίας είναι τα γεωπολυμερή από μετακαολίνη και η επίδραση των παραμέτρων σύνθεσης στην ανάπτυξη των μηχανικών αντοχών τους.

Στην συγκεκριμένη εργασία ακολουθήθηκε το πολυπαραγοντικό μοντέλο του Taguchi για την εύρεση της βέλτιστης σύνθεσης. Σύμφωνα με το μοντέλο αυτό, είναι δυνατή η εύρεση της βέλτιστης τιμής αναλύοντας τα δεδομένα όλων των μετρήσεων. Συνολικά, διεξήχθησαν 25 μετρήσεις, με τα παραγόμενα γεωπολυμερή να διαφέρουν στις παραμέτρους I) στερεά προς υγρά, II) μέταλλο προς αργίλιο, III) περιεκτικότητα διαλύματος σε διαλυτό πυρίτιο και IV) είδος μετάλλου.

Μετά τη σύνθεση των γεωπολυμερών, ακολούθησε η μέτρηση των αντοχών τους σε μονοαξονική θλίψη, και έπειτα ο χαρακτηρισμός τους με τη χρήση περίθλασης ακτινών X (XRD) και φασματοσκοπίας υπερύθρου (FT-IR).

Όπως προέκυψε, ο μετακαολίνης μπορεί να χρησιμοποιηθεί για την παραγωγή γεωπολυμερών, αναπτύσσοντας μέγιστη αντοχή 133 MPa. Οι βέλτιστες συνθήκες για τη σύνθεση γεωπολυμερών από το συγκεκριμένο μετακαολίνη εμφανίστηκαν για γεωπολυμερές με λόγο μέταλλο προς αργίλιο για το μείγμα 1.30, στερεά προς υγρά ίσα με 4.00 για το μείγμα, 1.00 νάτριο προς νάτριο και κάλιο για το διάλυμα ενεργοποίησης και 1.50 περιεκτικότητα του διαλύματος ενεργοποίησης σε διαλυτό πυρίτιο.

Στα ακτινοδιαγράμματα XRD παρατηρήθηκε ότι οι διαφορετικές παράμετροι σύνθεσης των γεωπολυμερών δεν επηρεάζουν την κρυσταλλικότητα του παραγόμενου γεωπολυμερούς.

## ABSTRACT

The subjects of this diploma thesis are the metakaolin-based geopolymers and the influence of the synthesis' parameters in the development of their mechanical resistance.

In this thesis, the Taguchi method was followed to find the best synthesis. According to this method, it is possible to find the best value by analyzing the data of all the experiments. 25 experiments took place, with the produced geopolymers differ from one to another in the following parameters: I) solid to liquid ratio, II) metal to aluminum ratio, III) concentration of the solution in soluble pyrite and IV) type of metal.

After the synthesis of the geopolymers, the measurement of their mechanical resistance was conducted, as well as their characterization by using two analytical techniques, X-Ray diffraction (XRD) and Infrared Spectrometry (FT-IR).

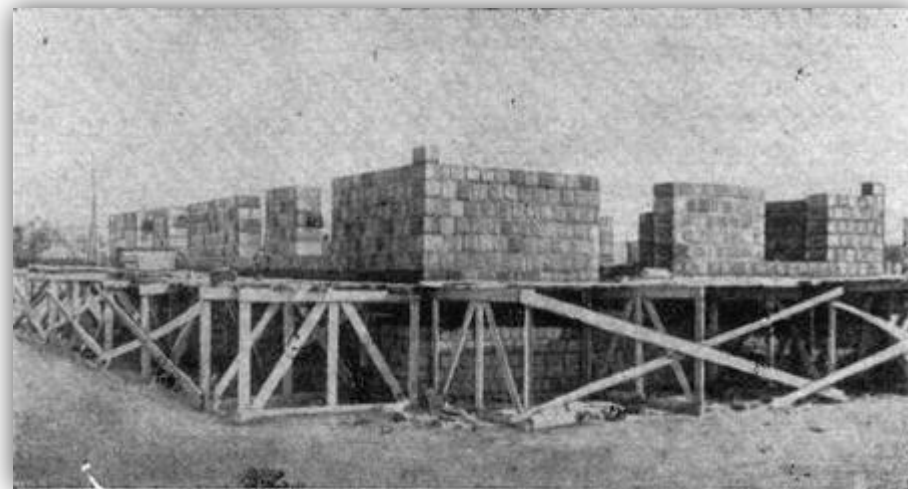
It was concluded that metakaolin can be used to produce geopolymers, rating their maximum resistance to 133.26 MPa. The optimal synthesis conditions for this specific metakaolin based geopolymer are: 1) for the mixture, metal to aluminum ratio equal to 1.30 and solid to water ratio equal to 4.00 and 2) for the trigger solution, sodium to sodium plus potassium ratio equal to 1.00 and total content in soluble silicon.

The XRD diagrams show that different parameter values during the geopolymer synthesis do not effect on the crystallinity of the produced geopolymer.

# 1. ΓΕΩΠΟΛΥΜΕΡΗ

## 1.1 ΙΣΤΟΡΙΚΑ

Η πρώτη φορά που εισήχθη ο όρος «*Γεωπολυμερές*» ήταν το 1979, και ο όρος αυτός δόθηκε από τον Joseph Davidovits. Παρόμοια υλικά όμως είχαν αναπτυχθεί δύο δεκαετίες περίπου πιο πριν, στη Σοβιετική Ένωση, το 1957, από τους Victor Glukhovsky και Pavel Krivenko, με την ονομασία “soil silicates”. Σκοπός των μελετών τους ήταν να ερευνηθούν τα αίτια της μεγαλύτερης αντοχής των αρχαίων κτιρίων συγκριτικά με τα κτίρια της πρόσφατης εποχής. Συγκεκριμένα, ανέπτυξαν αλκαλικά ενεργοποιούμενα συστήματα τα οποία περιείχαν αργιλοπυριτικές και ένυδρες ασβεσταργλικές ενώσεις, με τα οποία κατασκεύασαν ένα κτίριο στην Ουκρανία, όπως φαίνεται στην εικόνα 1.1<sup>[1]</sup> :



*Εικόνα 1.1: Το κτίριο των Glukhovsky-Krivenko στην αρχή της κατασκευής*

Ο Glukhovsky υπέθεσε ότι, καθώς η γεωλογική διαδικασία μετατροπής μερικών ηφαιστειογενών πετρωμάτων σε ζεόλιθους λάμβανε χώρα κατά τη διάρκεια του σχηματισμού προσχωσιγενών πετρωμάτων σε χαμηλές τιμές πίεσης

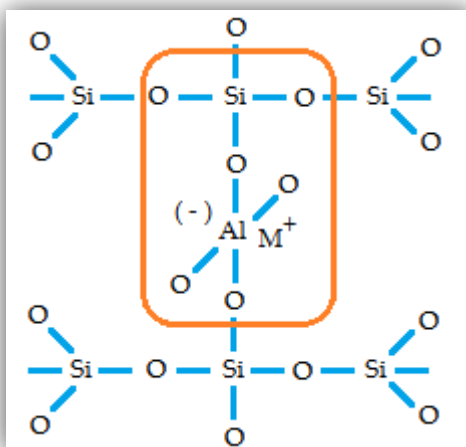
και θερμοκρασίας, θα ήταν δυνατό να διαμορφωθεί και να χρησιμοποιηθεί σε συστήματα τσιμέντου. Μία κατευθυνόμενη σύνθεση αλκαλικών αργιλοπυριτικών ορυκτών ενταγμένων στη σύσταση φάσεων ενός τέτοιου συστήματος θα μπορούσε να εξασφαλίσει εξαιρετική αντοχή των σχηματιζόμενων συνθετικών λίθων ταυτόχρονα με νέες χρήσιμες ιδιότητες, καθώς η δομή και οι ιδιότητες των ζεόλιθων διαφέρουν αρκετά<sup>[2,3]</sup>.

Σύμφωνα με τον Davidovits, τα γεωπολυμερή ανακαλύφθηκαν κατά την διάρκεια ερευνών για την παραγωγή ενός μη εύφλεκτου ανόργανου πολυμερούς, μετά από πλήθος καταστροφικών πυρκαγιών στη Γαλλία στο διάστημα 1970-1973. Το πρώτο γεωπολυμερές παρασκευάστηκε μέσω ανάμιξης καολινίτη με λειοτριβημένο χαλαζία σε ψυχρό ή θερμό διάλυμα NaOH. Το μείγμα που προέκυψε στερεοποιήθηκε σε θερμοκρασία 150 C<sup>0</sup> σχηματίζοντας έναν μονόλιθο ανόργανου πολυμερούς<sup>[4]</sup>.

Ο Davidovits, εισάγοντας τον όρο «γεωπολυμερές», θέλησε να περιγράψει τα καινοτόμα αυτά υλικά. Η πληθώρα ονομάτων που χρησιμοποιείται πλέον μέχρι σήμερα για να περιγράψει τις δομές αυτές (ανόργανα πολυμερή, αλκαλικά ενεργοποιημένα συνδετικά υλικά ή τσιμέντα, υδροκεραμικά κ.ά.) δημιουργούν σύγχυση, παρά το γεγονός ότι όλες οι ονοματολογίες βασίζονται στη διαδικασία της αλκαλικής ενεργοποίησης πρώτων υλών πλούσιων σε πυρίτιο και αργίλιο<sup>[2]</sup>. Παρότι η ονομασία ανόργανα πολυμερή είναι πιο σωστή καθώς είναι περισσότερο ευρύς όρος, στη διεθνή βιβλιογραφία έχει επικρατήσει ο όρος «γεωπολυμερές»<sup>[3]</sup>.

Το πρώτο συνθετικό του όρου περιγράφει την απουσία ενώσεων του άνθρακα και επομένως τον καθαρό ανόργανο χαρακτήρα τους, και το δεύτερο, αναλογικά με τα οργανικά πολυμερή, την μετατροπή και τη πολυσυμπύκνωση των ανόργανων πρώτων υλών σε μία τρισδιάστατη, μεγάλου μήκους δομή. Η δομική

μονάδα του πολυμερούς θεωρείται πως αποτελείται από τετράεδρα πυριτίου και αργιλίου τα οποία ενώνονται με «γέφυρες οξυγόνου», τύπου ( - O - Si - O - Al - ), όπως φαίνεται στην εικόνα 1.2<sup>[5]</sup> :



Σχήμα 1.2: Απεικόνιση δομής γεωπολυμερούς

Στην εικόνα 1.2, με γαλάζιο χρώμα είναι οι δεσμοί μεταξύ O-Si και O-Al, ενώ με πορτοκαλί χρώμα αποτυπώνεται η γέφυρα οξυγόνου στο μόριο του γεωπολυμερούς. Με M συμβολίζεται θετικό ιόν, ώστε να υπάρχει ηλεκτρική ουδετερότητα. Το ιόν αυτό μπορεί να έχει σθένος είτε +1, είτε +2<sup>[6]</sup>.

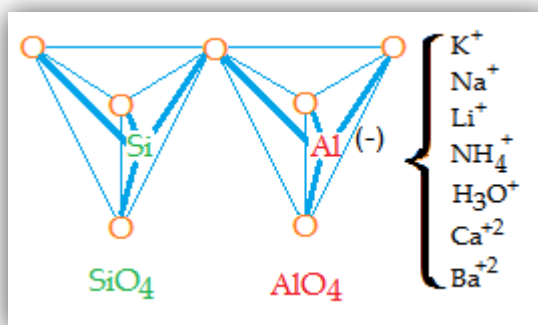


## 1.2 ΦΥΣΗ ΚΑΙ ΔΟΜΗ

Όπως αναφέρει ο Davidovits, τα φυσικά αργιλοπυριτικά υλικά μπορούν να μετατραπούν σε πολύ σύντομο χρονικό διάστημα και χαμηλές συνθήκες πίεσης και θερμοκρασίας, σε τρισδιάστατες αργιλοπυριτικές δομές. Για τον χημικό προσδιορισμό των γεωπολυμερών αναπτύχθηκε και χρησιμοποιείται μία νέα ορολογία, βάση της οποίας ταξινομούνται και κατατάσσονται κατάλληλα τα παραγόμενα πολυμερή. Για την χημική ονομασία των πολυμερών τα οποία βασίζονται στα αργιλοπυριτικά ορυκτά, προτάθηκε ο όρος *polysialate*, όπου sialate είναι μία σύντηξη του silicon-oxy-aluminate (-Si-O-Al-O-)<sup>[6]</sup>.

Η απεικόνιση της δομής του πλέγματος Si-O-Al προτάθηκε από τον Davidovits το 1986, και βασίζεται στην ερμηνεία κατά Bragg των δεσμών και της κρυσταλλικής δομής των πυριτικών ορυκτών σύμφωνα με τη θεωρία του ιοντικού δεσμού κατά Pauling<sup>[5]</sup>.

Το πλέγμα Si-O-Al αποτελείται από τετράεδρα οξειδία του πυριτίου και οξειδία του αργιλίου ( $\text{SiO}_4$  και  $\text{AlO}_4$ ), τα οποία συνδέονται μεταξύ τους εναλλάξ και μοιράζονται τα άτομα οξυγόνου. Η παρουσία αργιλίου, προϋποθέτει απαραίτητη την ύπαρξη θετικών ιόντων ( $\text{K}^+$ ,  $\text{Na}^+$ ,  $\text{Li}^+$ ,  $\text{NH}_4^+$ ,  $\text{H}_3\text{O}^+$ ,  $\text{Ca}^{+2}$ ,  $\text{Ba}^{+2}$ ) στο πλέγμα, ώστε να υπάρχει ηλεκτρική ουδετερότητα, όπως παρουσιάζεται στην εικόνα 1.3<sup>[6,7]</sup>:

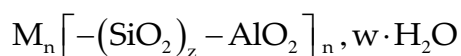


Εικόνα 1.3: Τετραεδρική δομή του sialate σύμφωνα με την ιοντική θεωρία

Βάση αυτής της θεωρίας, η δομική μονάδα ενός sialate, είναι τα διακριτά ιόντα πυριτίου και αργιλίου. Θεμελιώδης μονάδα είναι ένα τετραεδρικό σύμπλεγμα αποτελούμενο από ένα μικρό κατιόν, όπως το  $\text{Si}^{4+}$ , σε τετραεδρικό προσανατολισμό με τέσσερα οξυγόνα. Καθιστώντας το τετραεδρικό  $\text{SiO}_4$  ως σημείο έναρξης, περισσότερο σύνθετα πυριτικά ανιόντα μπορούν να παραχθούν μέσω της συμπύκνωσης ή μέσω και άλλων μηχανισμών, δίνοντας με αυτό τον τρόπο μία ερμηνεία του πολύ μεγάλου αριθμού των γνωστών πυριτικών μονάδων, οι οποίες στη συνέχεια εξελίσσονται σε απλές ή διπλές αλυσίδες, σε δακτυλίους, φύλλα και τέλος σε συνεχή τρισδιάστατα πλέγματα<sup>[5]</sup>.

Όπως αναφέρθηκε, είναι επιβεβλημένη η παρουσία κατιόντων ή θετικά φορτισμένων ενώσεων στο δίκτυο του sialate. Τα κατιόντα, ή οι θετικά φορτισμένες ενώσεις βρίσκονται στις κοιλότητες του δικτύου και επιφέρουν την ηλεκτρική ουδετερότητα του υλικού.

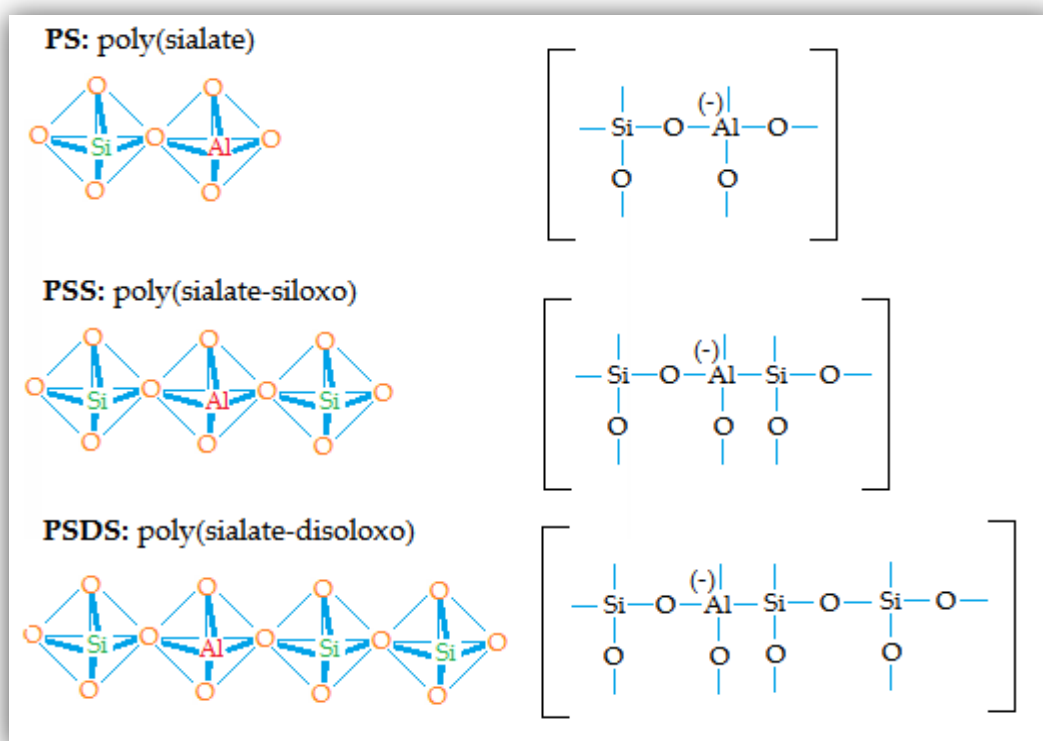
Ο εμπειρικός τύπος των polysialates είναι<sup>[7,8]</sup>:



Όπου:

- M: ένα μονοσθενές κατιόν, όπως  $\text{Na}^+$  ή  $\text{K}^+$   
 z: λόγος Si/Al στη βασική μονάδα του polysialate. Παίρνει τιμές 1, 2 ή 3  
 n: βαθμός πολυσυμπύκνωσης του polysialate

Η κατάταξη των polysialates ανάλογα με το z, δηλαδή τον λόγο πυρίτιο προς αργίλιο της βασικής αργιλοπυριτικής μονάδας του πολυμερούς, περιλαμβάνει τις παρακάτω στοιχειώδεις δομές οι οποίες παρατίθενται στην εικόνα 1.4<sup>[6]</sup>:



Εικόνα 1.4: Γραφική απεικόνιση των polysialates βάσει του λόγου Si/Al της βασικής αργιλοπυριτικής μονάδας

Αναλυτικά, τα κυριότερα στοιχεία των polysialates παρατίθενται στον πίνακα 1.1<sup>[5]</sup>:

Πίνακας 1.1: Ανάλυση γεωπολυμερών βάσει του λόγου Si/Al της βασικής αργιλοπυριτικής αλυσίδας

Γεωπολυμερές	Λόγος Si/Al	Βασική Δομική Μονάδα	Γενικά
Polysialate, <b>PS</b>	1	$[-\text{Si}-\text{O}-\text{Al}-\text{O}]$	Αποτελείται από πολυμερή αλυσίδας ή δακτυλίου τα οποία είναι προϊόν της πολυσυμπύκνωσης του μονομερούς ορθο-sialate $(\text{OH})_3-\text{Si}-\text{O}-\text{Al}-(\text{OH})_3$
Poly(sialate-siloxo), <b>PPS</b>	2	$[-\text{Si}-\text{O}-\text{Al}-\text{O}-\text{Si}-\text{O}-]$	Θεωρείται πως είναι το αποτέλεσμα της συμπύκνωσης του ορθο-sialate με το ορθο-πυριτικό οξύ $\text{Si}(\text{OH})_4$ , ενώ εκτός της απλής αλυσίδας υπάρχουν και τρία κυκλικά ισόμορφα
Poly(sialate-disiloxo), <b>PSDS</b>	3	$[-\text{Si}-\text{O}-\text{Al}-\text{O}-\text{Si}-\text{O}-\text{Si}-\text{O}-]$	Θεωρούνται ως συμπύκνωση του ορθο-sialate με δύο ορθο-πυριτικά οξέα $\text{Si}(\text{OH})_4$ . Έχει τρία ισόμορφα, δύο γραμμικά, δύο διακλαδωμένα και δύο κυκλικά.
Πυριτικός σύνδεσμος, poly(sialate-multisiloxo)	>>3		Περιγράφει τη γέφυρα $-\text{Si}-\text{O}-\text{Al}-$ μεταξύ δύο αλυσίδων polysialate. Η δομή του προκύπτει από τη σταυροσύνδεση των polysilico-aluminate αλυσίδων ή φύλλων ή δικτύων σε μία sialate διασύνδεση $[-\text{Si}-\text{O}-\text{Al}-\text{O}-]$ . Η σύνδεση αυτή είναι είτε δυσδιάστατη είτε τριδιάστατη.

Ο **βαθμός αντικατάστασης** του Al στη βασική δομή των polysialates εξαρτάται από τη σύσταση των πρώτων υλών και τη μέθοδο σύνθεσης, ενώ οι ιδανικές δομές για τα PS, PSS και PSDS είναι άμορφες έως ημικρυσταλλικές (όχι καλά κρυσταλλωμένες). Ωστόσο, κατά τη σύνθεση των γεωπολυμερών ο βαθμός κρυστάλλωσης του προϊόντος εξαρτάται από τις συνθήκες στερεοποίησης. Τα προϊόντα που στερεοποιούνται σε χαμηλές θερμοκρασίες ( $<100\text{C}^0$ ) είναι πάντα

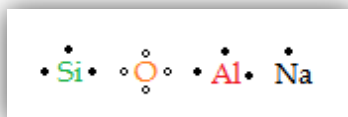
άμορφα έχοντας ως αποτέλεσμα το σχηματισμό των συνηθισμένων δομών PS, PSS και PSDS. Κάτω από υδροθερμικές συνθήκες στερεοποίησης (π.χ. 150- 180 C<sup>0</sup> και 5-10 MPa) παρατηρείται εντός των άμορφων δομών η παρουσία καλά κρυσταλλωμένων ζεολιθικών προϊόντων. [9]

### 1.3 ΧΗΜΕΙΑ

Τα τελευταία 40 χρόνια, πειραματικά δεδομένα αποδεικνύουν ότι οι δεσμοί μεταξύ αργιλίου και πυριτίου είναι στην πραγματικότητα ομοιοπολικοί, παρότι η ερμηνεία των δεσμών και της κρυσταλλικής δομής των αργιλοπυριτικών ορυκτών γίνεται με βάση τη θεωρία του ιοντικού δεσμού.<sup>[4]</sup> Η έννοια των μικρών κατιόντων πυριτίου και αργιλίου, η οποία εισήχθη από τον Linus Pauling, σε τετραεδρικό ή οκταεδρικό προσανατολισμό, βασίζεται σε κρυσταλλογραφικές παραμέτρους επισημαίνοντας τη φυσική θέση κάθε ατόμου σε ένα συμπυκνωμένο κρύσταλλο. Το μακρομοριακό μοντέλο όμως βασίζεται σε χημικούς μηχανισμούς και επιτρέπει την καλύτερη κατανόηση της χημείας των γεωπολυμερών. Στις εικόνες 1.5-1.10 παρουσιάζονται έξι μοριακές κατανομές, οι οποίες απεικονίζουν τις δομές των αργιλοπυριτικών ορυκτών βάσει του ιοντικού και του ομοιοπολικού μοντέλου αντίστοιχα<sup>[5,6]</sup>.

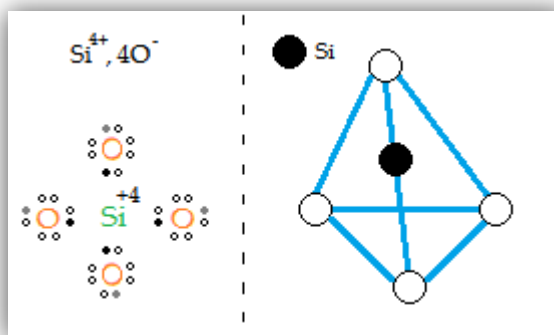
Στην εικόνα 1.5 παρουσιάζεται η κατανομή των ηλεκτρονίων της εξωτερικής στοιβάδας των ατόμων Si, O, Al και Na. Η εξωτερική στοιβάδα συμπληρώνεται είτε με αποβολή είτε με πρόσληψη ηλεκτρονίων. Επομένως:

- Το Si έχει 4 ηλεκτρόνια. Είναι ή δότης ή δέκτης ηλεκτρονίων (τετρασθενές)
- Το O έχει 6 ηλεκτρόνια. Είναι δέκτης ηλεκτρονίων (δισθενές)
- Το Al έχει 3 ηλεκτρόνια. Έχει επαμφοτερίζοντα χαρακτήρα καθώς σε όξινο περιβάλλον είναι δότης (τρισθενές) ενώ σε αλκαλικό δέκτης (τετρασθενές)
- Το Na έχει 1 ηλεκτρόνιο. Είναι δότης ηλεκτρονίων (μονοσθενές)



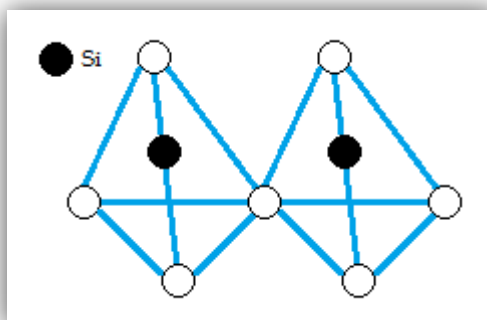
Εικόνα 1.5: Ηλεκτρονιακή κατανομή των στοιχείων

Στην παρακάτω εικόνα (εικ.1.6) απεικονίζεται το **απλό τετράεδρο**, το οποίο αποτελείται από τα ένα κατιόν πυριτίου  $\text{Si}^{4+}$  και 4 ανιόντα οξυγόνου  $4 \cdot \text{O}^-$  του ορθο-silicate. Το πυρίτιο αποβάλλει τέσσερα ηλεκτρόνια (μαύρα) τα οποία προσλαμβάνονται από τέσσερα άτομα οξυγόνου, οπότε και μετατρέπεται σε ένα μικρό κατιόν  $\text{Si}^{4+}$ . Προκειμένου να είναι ιοντικά σταθερό, κάθε οξυγόνο λαμβάνει ένα όγδοο ηλεκτρόνιο (γκρι) από κάποιο μέταλλο ή από κάποιο άλλο πυρίτιο (Ιοντική θεωρία). Η εικόνα 1.6 απεικονίζει τα παραπάνω:



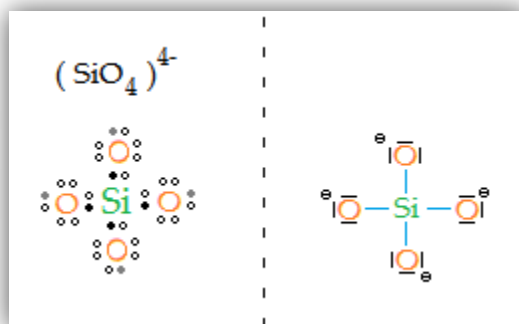
Εικόνα 1.6: Απεικόνιση του απλού τετραέδρου

Στην εικόνα 1.7 παρουσιάζεται το **διπλό τετράεδρο**, το οποίο προκύπτει από τη σύνδεση δύο απλών τετράεδρων μοιραζόμενο ένα κοινό οξυγόνο (Ιοντική Θεωρία):



Εικόνα 1.7: Απεικόνιση του διπλού τετραέδρου

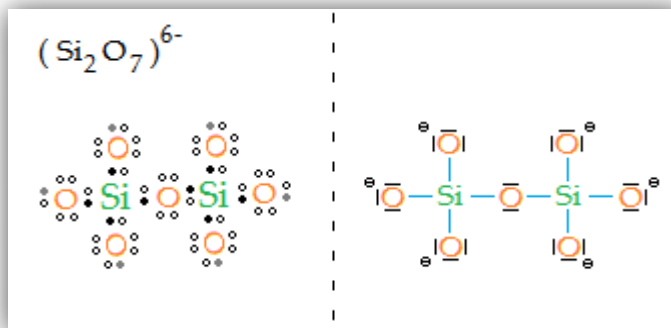
Στην παρακάτω απεικόνιση (εικ.1.8) διακρίνεται ο ομοιοπολικός χαρακτήρας του μορίου  $\text{SiO}_4$ . Το μόριο αυτό προκύπτει από τη δημιουργία κοινών ζευγών ηλεκτρονίων μεταξύ ενός ατόμου πυριτίου και τεσσάρων ατόμων οξυγόνου, τα οποία το περιβάλλουν με αποτέλεσμα τη δημιουργία ομοιοπολικών πολομένων δεσμών. Καθώς το οξυγόνο είναι ηλεκτραρνητικότερο του πυριτίου ( $\chi_{\text{O}} = 3.44 > 1.90 = \chi_{\text{Si}}$ ), ο δεσμός είναι μετατοπισμένος προς την μεριά των οξυγόνων<sup>[10]</sup>. Το μόριο *ορθο-siloxonate* απαιτεί την πρόσληψη ηλεκτρονίων από τα τέσσερα άτομα οξυγόνου, κάτι το οποίο επιτυγχάνεται με την πρόσληψη ηλεκτρονίων από μέταλλα (Θεωρία Ομοιοπολικού Δεσμού):



Εικόνα 1.8: Απεικόνιση του ορθο-siloxonate

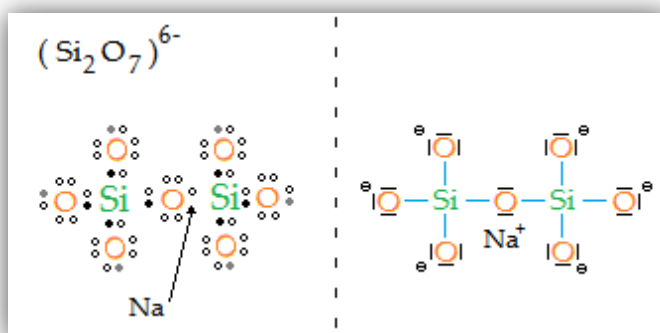
Η πολυσυμπύκνωση του μορίου  $\text{SiO}_4$  σε *di-siloxonate* και σε μεγαλύτερα πολυμερικά siloxonate πραγματοποιείται με την περαιτέρω δημιουργία κοινού ζεύγους ηλεκτρονίων μεταξύ του πυριτίου και του οξυγόνου. Το μόριο του di-siloxonate απαιτεί επιπλέον ηλεκτρόνια τα οποία λαμβάνονται από μέταλλα (Θεωρία Ομοιοπολικού Δεσμού). Η συγκεκριμένη διαδικασία φαίνεται στην παρακάτω εικόνα:





Εικόνα 1.9: Απεικόνιση του di-siloxonate

Ο σχηματισμός ενός μορίου *ορθο-sialate* μέσω της δημιουργία του ομοιοπολικού δεσμού Si-O-Al πραγματοποιείται σε αλκαλικό περιβάλλον. Για να επιτευχθεί ο σχηματισμός αυτός, ένα άτομο αργιλίου λαμβάνει ένα ηλεκτρόνιο, το οποίο γίνεται να ανήκει σε κάποιο μέταλλο ή σε αλκάλιο και γίνεται τετρασθενές, όπως και το πυρίτιο, έχοντας όμως επιπλέον αρνητικό φορτίο. Το κατιόν νατρίου  $\text{Na}^+$  συνδέεται ισχυρά στο μόριο του sialate και εξουδετερώνει έτσι το αρνητικό φορτίο (Θεωρία Ομοιοπολικού Δεσμού). Στην εικόνα 1.10 απεικονίζεται ένα μόριο ορθο-sialate:



Εικόνα 1.10: Απεικόνιση του ορθο-sialate

Μεταξύ των δύο θεωριών, ιοντικού και ομοιοπολικού δεσμού, υπάρχουν αρκετές διαφορές. Το διπλό τετράεδρο μοιράζεται ένα ανιόν οξυγόνου  $\text{O}^-$ , ενώ στο

di-siloxonate ο ομοιοπολικός δεσμός επιτυγχάνεται με τη δημιουργία ενός κοινού ζεύγους ηλεκτρονίων μεταξύ του πυριτίου και του οξυγόνου, με αποτέλεσμα ο δεσμός του di-siloxonate να είναι ισχυρότερος. Επιπλέον, θεωρείται ότι τα ιόντα εισέρχονται ευκολότερα σε διαλύματα συγκριτικά με τα μόρια. Θεωρητικά θα έπρεπε η διαλυτοποίηση των ιόντων να κυριαρχεί στην κινητική του γεωπολυμερισμού. Πρακτικά όμως, οι χημικοί μηχανισμοί που πραγματοποιούνται κατά τον γεωπολυμερισμό είναι πιο πολύπλοκοι και πολλές φορές βασίζονται σε περιορισμένη διαλυτότητα<sup>[4,5]</sup>.

## 1.4 ΣΥΝΘΕΣΗ

Για την σύνθεση των γεωπολυμερών, είναι απαραίτητο να αναμιχθούν οι πρώτες ύλες με πληρωτικά υλικά και διαλύματα ενεργοποίησης<sup>[11]</sup>. Ως πρώτες ύλες χρησιμοποιούνται φυσικά (αργιλοπυριτικά) ορυκτά ή βιομηχανικά απόβλητα, ενώ τα πληρωτικά υλικά (κυρίως καολινίτης ή μετακαολινίτης) χρησιμοποιούνται για τη διάθεση ιόντων  $Al^{3+}$  στο γεωπολυμερικό μείγμα.<sup>[3]</sup> Το διάλυμα ενεργοποίησης περιλαμβάνει<sup>[12]</sup>:

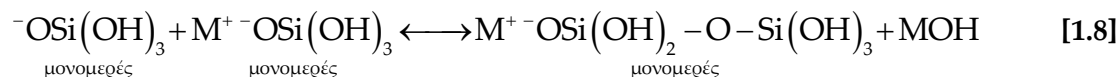
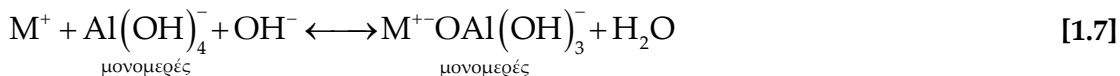
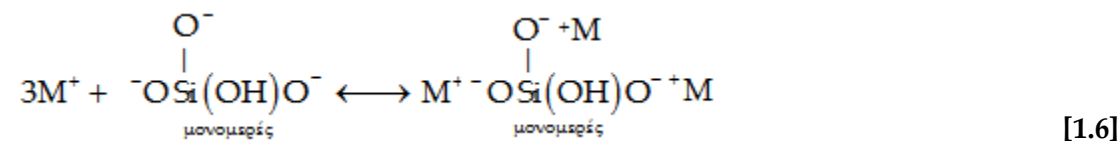
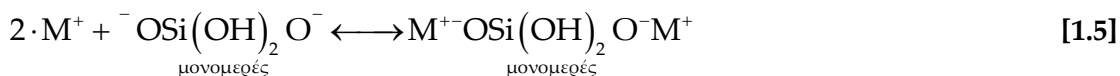
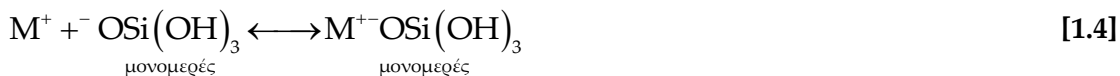
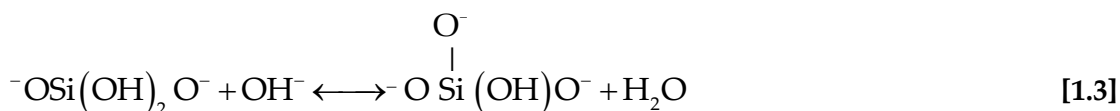
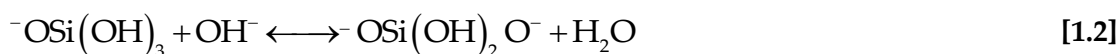
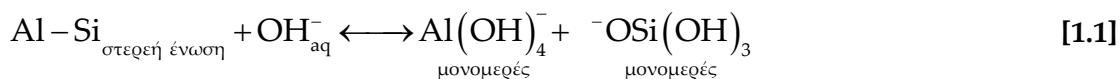
- διάλυμα υδροξειδίου ενός αλκαλίου (συνήθως νατρίου ή/και καλίου) το οποίο βοηθά στη διαλυτοποίηση των πρώτων υλών
- διάλυμα πυριτικού νατρίου ή καλίου, το οποίο δρα ως συνδετικό υλικό, αλκαλικός ενεργοποιητής, πλαστικοποιητής (plasticizer) ή μέσο διάχυσης (dispersant)

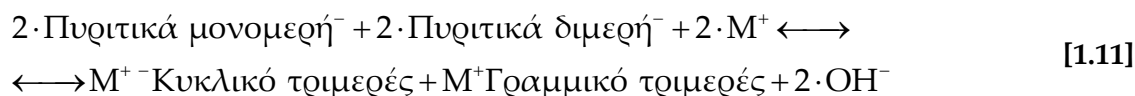
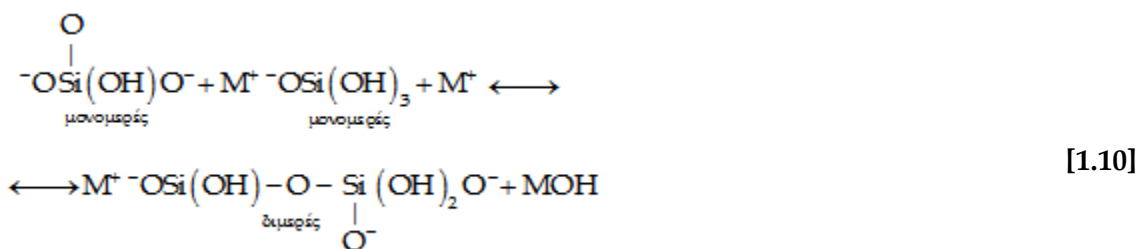
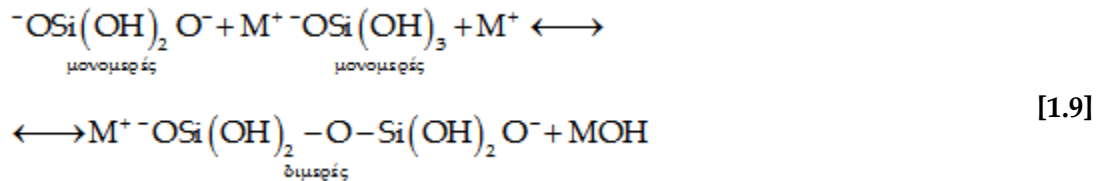
Ο γεωπολυμερισμός συντελείται σε διακριτά μεταξύ τους στάδια, τα οποία παρουσιάζονται στη συνέχεια ενώ σε ορισμένες περιπτώσεις λαμβάνουν χώρα ταυτόχρονα. Τα **στάδια γεωπολυμερισμού** περιγράφονται παρακάτω<sup>[13-17]</sup>:

- I. Διαλυτοποίηση των στερεών λόγω δράσης των καυστικών διαλυμάτων με αποτέλεσμα την απελευθέρωση Si και Al και το σχηματισμό ευκίνητων πρόδρομων ενώσεων.
- II. Μερικός προσανατολισμός των ευκίνητων πρόδρομων ενώσεων καθώς και μερική εσωτερική αναδιάθρωση των αλκαλικών δομών polysialates.
- III. Πολυμερισμός (πιθανόν μέσω σχηματισμού κολλοειδών) μεταξύ των διαλυτοποιημένων Si, Al και των διαλυτών πυριτικών ενώσεων των διαλυμάτων ενεργοποίησης.
- IV. Σχηματισμός άμορφων έως ημικρυσταλλικών δομών μέσω συμπολυμερισμού των αργιλικών και πυριτικών ενώσεων σε συνθήκες υψηλού pH.

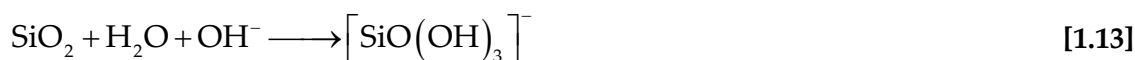
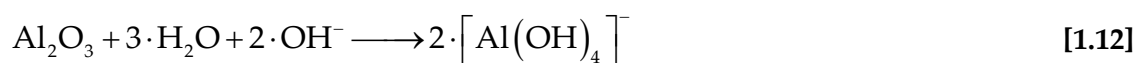
- V. Σχηματισμός gel από τις πολυμερισμένες αργιλοπυριτικές ενώσεις  
 VI. Στερεοποίηση του αργιλοπυριτικού gel

Η πιθανή χημική διεργασία της **διαλυτοποίησης** των αργιλοπυριτικών ορυκτών κάτω από ισχυρά αλκαλικές συνθήκες, παριστάνεται μέσω της ακόλουθης σειράς αντιδράσεων (όπου M: Na ή K) <sup>[3,18]</sup>:





Οι αντιδράσεις διαλυτοποίησης, υδρόλυσης και συμπύκνωσης σε αλκαλικό περιβάλλον για τον μετακαολίνη που αποτελεί μια από τις πιο συνηθισμένες χρησιμοποιούμενες πρώτες ύλες για τη σύνθεση γεωπολυμερών, έχουν υπάρξει αντικείμενο μελέτης από πολλούς ερευνητές.. Οι **αντιδράσεις διαλυτοποίησης** και **υδρόλυσης** παριστάνονται ως εξής<sup>[3,19]</sup>:



Η **συμπύκνωση** λαμβάνει χώρα μεταξύ των αργιλικών και των πυριτικών ενώσεων ή μόνο μεταξύ των πυριτικών ενώσεων, ανάλογα με τη συγκέντρωση του πυριτίου στο σύστημα. Σε μείγματα με μικρό λόγο πυρίτιο προς αργίλιο (~1), η

συμπύκνωση λαμβάνει χώρα κυρίως μεταξύ αργιλικών και πυριτικών ενώσεων με αποτέλεσμα να σχηματίζονται πολλές poly(sialate) πολυμερικές δομές. Όταν ο λόγος Si/Al αυξάνεται (>1), οι πυριτικές ενώσεις που σχηματίζονται από την υδρόλυση του SiO<sub>2</sub> τείνουν να συμπυκνωθούν μεταξύ τους ώστε να σχηματιστούν ολιγομερείς πυριτικές ενώσεις. Οι ολιγομερείς αυτές ενώσεις με τη σειρά τους συμπυκνώνονται με τα ιόντα  $[Al(OH)_4]^-$  σχηματίζοντας ένα άκαμπτο τρισδιάστατο πλέγμα *poly(sialate-siloxo)* και *poly(sialate-disiloxo)*. Ο ρυθμός συμπύκνωσης των πυριτικών ενώσεων θεωρείται πιο αργός σε σχέση με το ρυθμό συμπύκνωσης μεταξύ των αργιλικών και πυριτικών ενώσεων<sup>[19]</sup>.

Κατά την αλκαλική διαλυτοποίηση των πρώτων υλών ο λόγος Si/Al καθορίζει την τελική αντοχή η οποία αποκτάται μετά από πολύπλοκες αντιδράσεις μεταξύ της επιφάνειας των σωματιδίων των πρώτων υλών και του διαλύματος ενεργοποίησης. Τα αδιάλυτα σωματίδια μετά το πέρας των αντιδράσεων γεωπολυμερισμού, παραμένουν συνδεδεμένα στη γεωπολυμερική μήτρα με αποτέλεσμα η σκληρότητα των κόκκων να επιδρά θετικά στην αντοχή<sup>[20]</sup>. Συνήθως οι καλύτερες ιδιότητες όσον αφορά στην αντοχή των γεωπολυμερών παρατηρούνται σε μίγματα με λόγους Si/Al μεταξύ 3.4-3.8 και Na/Al περίπου 1. Μεταβολές του λόγου Si/Al πέραν του προαναφερόμενου εύρους τιμών έχουν ως αποτέλεσμα χαμηλότερες αντοχές. Φυσικά, οι παραπάνω λόγοι αναμένεται να είναι διαφορετικοί σε περίπτωση χρήσης άλλων πρώτων υλών εκτός του μετακαολινίτη<sup>[20,21]</sup>.

Ο χρόνος στερεοποίησης ενός γεωπολυμερικού μίγματος καθορίζεται κυρίως από το διαθέσιμο αργίλιο και αυξάνεται με την αύξηση του λόγου SiO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> στο αρχικό μείγμα. Μείωση του λόγου SiO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> οδηγεί στο σχηματισμό προϊόντων με χαμηλή αντοχή<sup>[21,22]</sup>. Αυξημένη περιεκτικότητα των στερεών αργιλοπυριτικών πρώτων υλών σε Al που έχει την τάση να διαλυτοποιείται πιο εύκολα σε σχέση με

το Si, έχει ως αποτέλεσμα να είναι διαθέσιμα για συμπύκνωση περισσότερα ιόντα  $[Al(OH)_4]^-$ . Εξάλλου, αν και το Al παίζει σημαντικό ρόλο όσον αφορά στον έλεγχο της στερεοποίησης του συστήματος  $Na_2O-Al_2O_3-SiO_2-H_2O$ , η μεταγενέστερη στερεοποίηση εξαρτάται κυρίως από την περιεκτικότητα του συστήματος σε Si. Ουσιαστικά, τα διαθέσιμα διαλυτοποιημένα ιόντα Si και Al καθορίζουν τις ιδιότητες των γεωπολυμερών οι οποίες επηρεάζονται σε σημαντικό βαθμό από κάθε μεταβολή των συγκεντρώσεων των ιόντων<sup>[3,21]</sup>.

Γενικά, σύμφωνα με τον Davidovits, το εύρος όλων των λόγων ενός συστήματος, προκειμένου να είναι αυτό κατάλληλο για γεωπολυμερές, πρέπει να κυμαίνονται<sup>[6]</sup>:

- $0.2 < M_2O / SiO_2 < 0.28$
- $3.5 < SiO_2 / Al_2O_3 < 4.5$
- $15 < H_2O / M_2O < 17.5$
- $m_{στερεών} / m_{υγρών} \approx 3$
- $0.72 < [Si] < 3.96$

Όπου:

$M_2O$ : το οξείδιο του αλκαλίου που περιέχεται στο διάλυμα ενεργοποίησης

$m_{υγρών}$ : το σύνολο της μάζας νερού που περιέχεται στο διάλυμα ενεργοποίησης

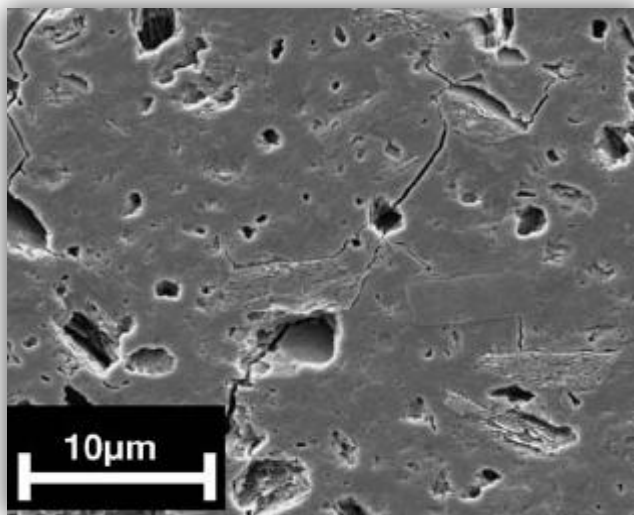
$m_{στερεών}$ : το σύνολο της μάζας όλων των στερεών που συμμετέχουν στην αντίδραση, δηλαδή την μάζα της πρώτης ύλης, την μάζα των καυστικών αλκαλίων και του πυριτικού ή αργιλικού άλατος που πιθανόν υπάρχει

$[Si]$ : η συγκέντρωση του πυριτίου στο διάλυμα ενεργοποίησης

## 1.5 ΙΔΙΟΤΗΤΕΣ

Η σύνθεση των γεωπολυμερών χαρακτηρίζεται ως χαμηλού κόστους τεχνολογία ενώ ο εξοπλισμός που απαιτείται είναι εξαιρετικά απλός<sup>[3,6]</sup>. Οι φυσικές και χημικές ιδιότητες των τελικών προϊόντων εξαρτώνται από τον τύπο των πρώτων υλών, τις συνθήκες σύνθεσης και την παρουσία βαρέων μετάλλων που έχουν σταθεροποιηθεί στην τελική δομή.

Γενικά, τα γεωπολυμερή έχουν μικροπορώδη δομή η οποία αντικατοπτρίζεται από την μικρή φαινόμενη πυκνότητά τους συγκριτικά με την πραγματική. Στην εικόνα 1.11 παρουσιάζεται η εικόνα με ηλεκτρονικό μικροσκόπιο γεωπολυμερούς από νάτριο με λόγο  $Si/Al=1.65$ <sup>[23]</sup>:



Εικόνα 1.11: Εικόνα από SEM γεωπολυμερούς από νάτριο με λόγο  $Si/Al=1.65$

Είναι ανθεκτικά στη θερμότητα, στη φωτιά, εμφανίζουν μικρή θερμική επιμήκυνση έως τους 800 °C περίπου και παρουσιάζουν ανθεκτικότητα στη προσβολή από οξέα και βάσεις. Εμφανίζουν σημαντική αντοχή στη θραύση, υψηλές αρχικές αντοχές, μακρόχρονη σταθερότητα και μεγάλη κατά Mohs σκληρότητα<sup>[5,6]</sup>.



Οι *μηχανικές ιδιότητες* των γεωπολυμερών είναι εξαιρετικές, με την αντοχή τους σε θλίψη να ξεπερνάει τα 100 MPa, τιμή συγκρίσιμη και πολλές φορές μεγαλύτερη των τσιμέντων. Η αντοχή τους σε εφελκυσμό είναι δύο ή τρεις φορές μεγαλύτερη από αυτή του τσιμέντου Portland και η σκληρότητα Mohs από τέσσερις έως επτά φορές<sup>[5,6,24]</sup>.

Οι θερμικές του ιδιότητες εξαρτώνται από τον λόγο Si/Al και από το περιεχόμενό τους σε νερό. Τα τελικά γεωπολυμερικά προϊόντα περιέχουν νερό συνδεδεμένο με τρεις διαφορετικούς τρόπους, το οποίο και διαφεύγει κατά τη διάρκεια της θέρμανσης<sup>[5]</sup>:

- Φυσικά συνδεδεμένο νερό ( ελεύθερο νερό-περίπου το 70% του συνόλου)
- Χημικά συνδεδεμένο νερό
- Ομάδες υδροξυλίων OH<sup>-</sup>

Η απώλεια του ελεύθερου νερού μέσω θέρμανσης, συμβαίνει πριν τους 100 °C και προκαλεί πολύ μικρή συρρίκνωση, αφήνει όμως χώρο καθορίζοντας έτσι το μικροπορώδες των γεωπολυμερών. Το υπόλοιπο νερό συνεισφέρει κατά 90% στη συρρίκνωση των γεωπολυμερών<sup>[5]</sup>.

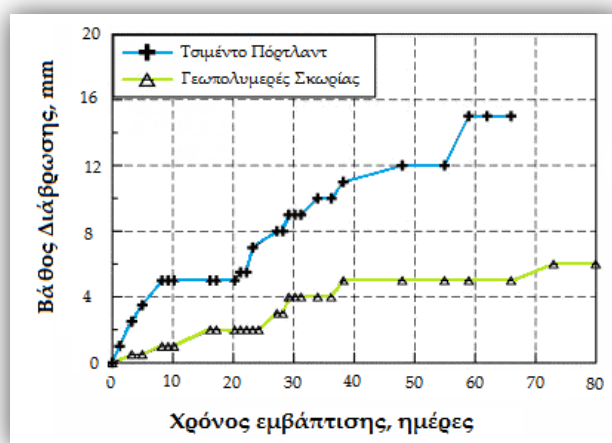
Επίσης, τα γεωπολυμερή εμφανίζουν μοναδική ανθεκτικότητα σε υψηλές θερμοκρασίες, με σημεία τήξης ως τους 1400 °C, υψηλές ενδόθερμες ιδιότητες και άριστη θερμική συμπεριφορά. Αυτό οφείλεται στην σταυροσύνδεση, η οποία δημιουργεί νανοπορώδες επιτρέποντας το φυσικά και χημικά συνδεδεμένο νερό να μετακινείται και να εξατμίζεται χωρίς να καταστρέφει το υλικό<sup>[25,26]</sup>. Η προσθήκη επιπλέον νερού στο μείγμα αυξάνει την εργασιμότητα του υλικού αλλά μπορεί να προκαλέσει την εκχύλιση των περισσότερων διαλυτών συστατικών και την μεταφορά τους μακριά από την αντίδραση. Έχει διαπιστωθεί πειραματικά ότι η μείωση της ποσότητας του νερού επιφέρει βελτίωση των μηχανικών ιδιοτήτων.

Βέλτιστη ποσότητα νερού είναι αυτή η οποία εξασφαλίζει οριακά καλή ανάμειξη και ομοιογένεια του μείγματος<sup>[26]</sup>.

Η παρουσία κατιόντων στο γεωπολυμερικό δίκτυο σχετίζεται με το πορώδες και την απορρόφηση υγρασίας και δεν ευνοεί τις ηλεκτρικές ιδιότητες των γεωπολυμερών. Μπορούν να χρησιμοποιηθούν σε ακραίες εφαρμογές όμως λόγω των θερμικών τους ιδιοτήτων<sup>[6]</sup>.

Τα γεωπολυμερή εμφανίζουν καλή συνάφεια με άλλα υλικά, και συγκεκριμένα τα γεωπολυμερή με λόγο  $Si / Al = 2$  με τα φυσικά πετρώματα και τα γεωπολυμερή με λόγο  $Si / Al > 20$  με μέταλλα.

Πειραματικά έχει αποδειχθεί η αντοχή των γεωπολυμερών σε προσβολή από αλκάλια. Η αντοχή τους στις βάσεις οφείλεται στην μη πρόκληση αντίδρασης μεταξύ αλκαλίων και αδρανών, ακόμα και όταν περιέχουν αλκάλια σε ποσοστό 10%<sup>[6]</sup>. Σύμφωνα με τη βιβλιογραφία, τα γεωπολυμερή παρουσιάζουν πολύ καλύτερη αντοχή σε διαβρωτικά περιβάλλοντα σε σχέση με το τσιμέντο Portland. Η εικόνα 1.12 παρουσιάζει το βάθος διάβρωσης συναρτήσει του χρόνου σε οξικό οξύ με  $pH=3$ , για γεωπολυμερή σκωρίας και για δοκίμια τσιμέντου Portland<sup>[3]</sup>:



Εικόνα 1.12: Διάβρωση γεωπολυμερών σκωρίας και τσιμέντου Portland σε διάλυμα οξικού οξέος με  $pH=3$

## 1.6 ΕΦΑΡΜΟΓΕΣ ΓΕΩΠΟΛΥΜΕΡΩΝ

Τα τελευταία χρόνια υπάρχει θεαματική πρόοδος στην ανάπτυξη της γεωσύνθεσης και των εφαρμογών των γεωπολυμερών. Τα νέα αυτά υλικά χρησιμοποιούνται είτε αμιγώς είτε σε συνδυασμό με διάφορα υλικά πλήρωσης και ενισχυμένα υλικά και έχουν εφαρμογές σε όλους τους τομείς της βιομηχανίας<sup>[5]</sup>.

Ο λόγος *Si/Al* στις poly(sialate) δομές καθορίζει τόσο τις ιδιότητες όσο και τα πεδία εφαρμογής των γεωπολυμερών. Εάν οι τιμές του λόγου αυτού είναι 1, 2 ή 3 προκύπτει ένα δύσκαμπτο τρισδιάστατο πλέγμα. Για τιμές του λόγου μεγαλύτερες από 15 προσδίδεται πολυμερικός χαρακτήρας στο γεωπολυμερές. Στον πίνακα 1.2 απεικονίζονται οι ιδιότητες και τα διάφορα πεδία εφαρμογών γεωπολυμερών με τον ανάλογο λόγο<sup>[27]</sup>:

Πίνακας 1.2:Πεδία Εφαρμογών Γεωπολυμερών και ιδιότητές τους ανάλογα με τον λόγο *Si/Al*

Λόγος Si/Al	Εφαρμογές
1:1	τούβλα, κεραμικά, πυρίμαχες συσκευές
2:1	τσιμέντο και μπετό με χαμηλό ποσοστό CO <sub>2</sub> , κάψουλες έγκλισης ραδιενεργών και τοξικών αποβλήτων
3:1	χυτήρια, εργαλεία για επεξεργασία τιτανίου, πυρίμαχα σύνθετα φάϊμπερ γκλας, θερμομονωτικά σύνθετα υλικά 200-1000 <sup>0</sup> C
>3:1	βιομηχανικά σφράγιστρα 200-600 <sup>0</sup> C, εργαλεία για SPF αλουμινίου
20:1<Si/Al <35:1	θερμομονωτικές και πυρίμαχες σύνθετες ίνες

Κάποιοι από τους κύριους τομείς εφαρμογής γεωπολυμερών παρατίθενται στις υποενότητες 1.6.1-1.6.7.

### 1.6.1 ΓΕΩΠΟΛΥΜΕΡΗ ΣΤΗΝ ΑΡΧΑΙΟΤΗΤΑ

Ένα από τα μυστήρια της αρχαιότητας, παραμένει ο τρόπος κατασκευής των *Πυραμίδων* της Αιγύπτου. Σύμφωνα με την κυριαρχούσα θεωρία, οι πυραμίδες κατασκευάζονταν από μεγάλες δομικές λίθους από ασβεστόλιθο, οι οποίες τεμαχίζονταν, μεταφέρονταν στον τόπο κατασκευής, και ανυψώνονταν μέχρι την τοποθέτησή τους στο σημείο που έπρεπε. Η μεγάλη πυραμίδα της Γκίζας (εικ.1.13) (πυραμίδα του Χέοπα) αποτελείται από 2.3 εκατομμύρια πέτρες, οι περισσότερες εκ των οποίων ζυγίζουν 2 τόνους και η μεταφορά τους θα χρειαζόνταν 60 περίπου άτομα. Αρκετές πέτρες όμως ζύγιζαν έως 80 τόνους και δε βρισκόνταν στη βάση της πυραμίδας. Καθώς οι αρχαίοι Αιγύπτιοι δεν είχαν ανακαλύψει τον τροχό, θα χρειαζόνταν τουλάχιστον δύο χιλιάδες άντρες για την μεταφορά κάθε πέτρας. Επίσης, είναι αξιοπερίεργο το πώς οι Αιγύπτιοι λάξευαν τις μεγάλης σκληρότητας πέτρες με τα τότε γνωστά μέσα ώστε να πάρουν το επιθυμητό σχήμα<sup>[27]</sup>.



*Εικόνα 1.13: Η μεγάλη πυραμίδα του Χέοπα*

Από τις αρχές της δεκαετίας του '80, ο J.Davidovits επεσήμανε ότι οι πυραμίδες και οι ναοί του αρχαίου βασιλείου της Αιγύπτου κατασκευάστηκαν από

διάφορους τύπους ασβεστόλιθων. Οι αρχαίοι Αιγύπτιοι, χρησιμοποίησαν προεξοχές ασβεστόλιθου ως πρώτη ύλη, τον διασπούσαν με νερό και στη συνέχεια αναμείγνυαν τον λασπώδη ασβεστόλιθο με ασβέστη και με υλικά όπως καολίνης, ιλύς και το αιγυπτιακό ανθρακικό νάτριο (salt natron). Το μείγμα από ασβεστόλιθο μεταφερόταν, χυνόταν σε φόρμες και ύστερα τοποθετούνταν στις πλευρές των πυραμίδων. Το μείγμα αυτό, μέσω γεωχημικών αντιδράσεων σκληρύνθηκε σε πολύ ανθεκτικούς κύβους<sup>[27,28]</sup>.

Στον παρακάτω πίνακα (πίν. 1.3) παρουσιάζονται οι χημικές συστάσεις % w/w σε  $\text{CaCO}_3$ ,  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Na}_2\text{O}$  των πυραμίδων του Χέοπα, του Χεφρήνου και του Τέτη συγκριτικά με ένα γεωπολυμερές<sup>[29]</sup>:

Πίνακας 1.3: Χημικές Συστάσεις % w/w τριών πυραμίδων

Χημικό Στοιχείο	Πυραμίδα			Σύσταση Γεωπολυμερούς
	Χέοπα	Χεφρήνου	Τέτη	
$\text{CaCO}_3$	94	95	92	95
$\text{SiO}_2$	3.1	4	4.3	2.46
$\text{Al}_2\text{O}_3$	0.5	0.3-0.5	0.82	0.49
$\text{Na}_2\text{O}$	0.18	0.2-0.3	0.18	0.15

Η ομοιότητα στις συστάσεις των τριών αυτών πυραμίδων με το γεωπολυμερές, αποτελεί μία ακόμα ένδειξη της γεωπολυμερικής φύσης των πυραμίδων της Αιγύπτου<sup>[29]</sup>.

## 1.6.2 ΥΛΙΚΑ ΓΙΑ ΚΑΤΑΣΚΕΥΗ ΕΡΓΑΛΕΙΩΝ ΚΑΙ ΜΗΤΡΩΝ

Ανθεκτικά υλικά από γεωπολυμερή χρησιμοποιούνται για ασφαλή μετάβαση των διαβρωτικών κραμάτων αργιλίου-λιθίου στην υγρή κατάσταση.

Επίσης, από το 1986, η γαλλική αεροναυτική εταιρεία Dassault Aviation χρησιμοποιεί μήτρες και εργαλεία από γεωπολυμερή για την ανάπτυξη των μαχητικών αεροπλάνων Dassault Rafale<sup>[5]</sup>:



*Εικόνα 1.14: Αεροπλάνο Dassault Rafale κατασκευασμένο με τη βοήθεια γεωπολυμερών*

Το παράδειγμα της Dassault, ακολούθησε και η Northrop Aviation, χρησιμοποιώντας ένα συνθετικό γεωπολυμερές πρωτότυπο εργαλείο το οποίο χρησιμοποιείται για την βιομηχανική παραγωγή συνθετικού άνθρακα/APC2 για την κατασκευή βομβαρδιστικού<sup>[30]</sup>.

### 1.6.3 ΥΛΙΚΑ ΣΕ ΕΦΑΡΜΟΓΕΣ ΠΟΥ ΑΠΑΙΤΟΥΝ ΠΥΡΙΜΑΧΑ ΚΑΙ ΘΕΡΜΟΜΟΝΩΤΙΚΑ ΥΛΙΚΑ

Από το 1985, γαλλικά και αγγλικά πυρηνικά εργοστάσια εξόπλισαν τις εγκαταστάσεις τους με φίλτρα αέρα στα οποία οι αρμοί και οι στεγανωτικές ουσίες είχαν προέλθει από γεωπολυμερή, προσφέροντας προστασία έως τους 500<sup>0</sup>C. Το γεωπολυμερές εξασφαλίζει τη θερμική προστασία των βιομηχανικών κτιρίων και των εγκαταστάσεων για θερμοκρασίες έως και 1200<sup>0</sup>C. Την αγωνιστική περίοδο 1994-1995, η Mild Seven Benetton Ford σχεδίασε μία «θερμική ασπίδα» από σύνθετο

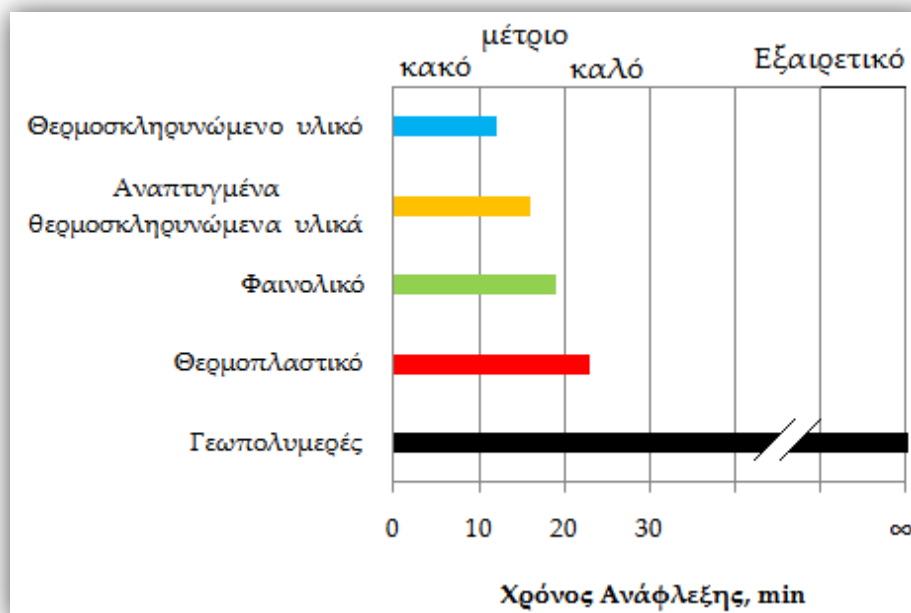
άνθρακα/γεωπολυμερούς το οποίο αντικατέστησε το τιτάνιο κοντά στην περιοχή της εξάτμισης, το οποίο χρησιμοποιείται ακόμα από όλες τις ομάδες της Formula 1:



*Εικόνα 1.15: Μονοθέσιο της Formula 1, κατασκευασμένο και με γεωπολυμερή*

Η εταιρεία κατασκευής αυτοκινήτων Porsche κατασκευάζει **σωλήνες εξάτμισης** από γεωπολυμερή σύνθετα υλικά από το 2004<sup>[5]</sup>.

Από το 1994 επίσης, η Ομοσπονδιακή Διοίκηση Αεροπορίας των Ηνωμένων Πολιτειών (F.A.A.), επέλεξε σαν καλύτερο υλικό για ελαχιστοποίηση της φωτιάς στα αεροσκάφη σε περίπτωση έκρηξης ένας γεωπολυμερές. Το γεωπολυμερές αυτό, καθώς και τα οικονομικά του κριτήρια δεν είναι απαγορευτικά, χρησιμοποιήθηκε πρώτη φορά το 1998 σε αεροπλάνο. Μέρη σε ένα αεροπλάνο τα οποία φτιάχνονται από γεωπολυμερή είναι το δάπεδο, **το ταβάνι, οι πλαϊνοί τοίχοι και τα χωρίσματα, η μόνωση των καλωδίων, ο χώρος αποσκευών**, αντέχοντας πιέσεις 2500-3000 kg. Κάτι αντίστοιχο τα τελευταία χρόνια γίνεται στα πολεμικά πλοία και υποβρύχια. Διαγραμματικά, ο χρόνος ανάφλεξης σύμφωνα με το ISO 9705, για διάφορα υλικά, αναφορικά με φωτιά σε δωμάτιο, φαίνεται παρακάτω<sup>[30]</sup>:



Εικόνα 1.16: Χρόνος ανάφλεξης διάφορων υλικών

#### 1.6.4 ΥΛΙΚΑ ΓΙΑ ΤΗΝ ΕΠΙΣΚΕΥΗ ΚΑΙ ΑΝΟΙΚΟΔΟΜΗΣΗ ΚΤΙΡΙΩΝ

Κατασκευές οι οποίες έχουν συνεχή επαφή με θαλασσινό νερό, διαβρώνονται λόγω της επίδρασης του αλμυρού νερού στο οπλισμένο σκυρόδεμα. Ένας τρόπος επίλυσης αυτού του προβλήματος είναι η επισκευή των δομών του σκυροδέματος και τούβλων με εξωτερικά συνδεδεμένα εύκαμπτα φύλλα σύνθετων ινών. Τα ενισχυμένα με άνθρακα **γεωπολυμερικά σύνθετα** δεν αναφλέγονται, δεν καίγονται και δεν απελευθερώνουν καπνό ακόμα και με την επιβολή εκτεταμένης ροής θερμότητας. Η διατομή μίας **κολόνας** με τέτοιου είδους ενίσχυση φαίνεται στην παρακάτω εικόνα<sup>[30]</sup>:





Εικόνα 1.17: Διατομή κολόνας με ενίσχυση από ίνες και γεωπολυμερικό υλικό

### 1.6.5 ΤΣΙΜΕΝΤΟ ΑΠΟ ΓΕΩΠΟΛΥΜΕΡΕΣ

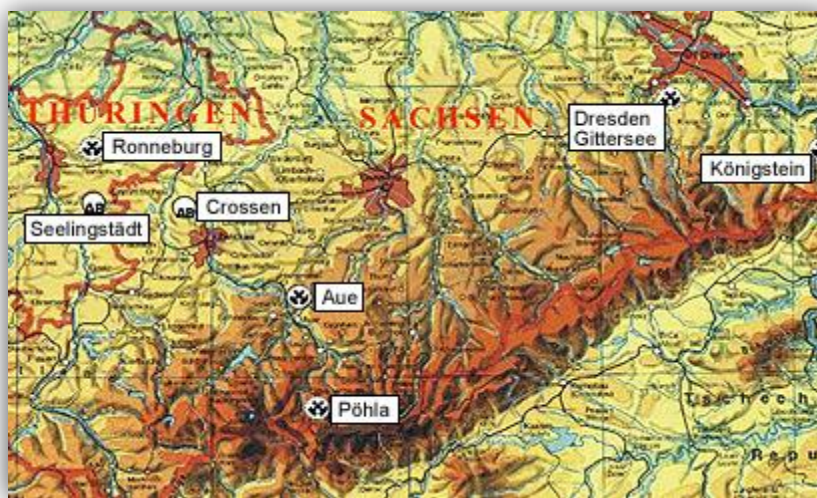
Πρώτη φορά που χρησιμοποιήθηκε τσιμέντο από γεωπολυμερές σε μεγάλη κατασκευή, ήταν στον Πόλεμο του Κόλπου το 1991, και κατά τη διάρκειά του, το σώμα μηχανικών του Αμερικανικού στρατού (United States Army Corps of Engineers) κατασκεύασε σε ελάχιστο χρόνο *αεροπορικές βάσεις* στη Σαουδική Αραβία με τσιμέντο υψηλής αντοχής και απόδοσης Pyrament (R). Το υλικό αυτό καθιστά δυνατή τη χρήση του αεροδιαδρόμου από ανθρώπους σε μία ώρα, από αυτοκίνητα σε τέσσερις και από βαρέως τύπου αεροπλάνα σε έξι μόλις ώρες. Στην εικόνα 1.18 απεικονίζεται (α) η εφαρμογή τσιμέντου Pyrament (R) και (β) δύο πλάκες τσιμέντου από το ίδιο υλικό<sup>[30]</sup>:



Εικόνα 1.18: Εφαρμογή τσιμέντου Pyrament (R) (α) και (β) πλάκα τσιμέντου από γεωπολυμερές

### 1.6.6 ΤΣΙΜΕΝΤΟ ΑΠΟ ΓΕΩΠΟΛΥΜΕΡΕΣ ΓΙΑ ΑΔΡΑΝΟΠΟΙΗΣΗ ΤΟΞΙΚΩΝ ΚΑΙ ΡΑΔΙΟΝΕΡΓΩΝ ΣΤΟΙΧΕΙΩΝ

Ένας άλλος τομέας στον οποίο τα γεωπολυμερή βρίσκουν χρήση, είναι για την αβλαβή σταθεροποίηση τοξικών και ραδιενεργών αποβλήτων. Το βιομηχανικό πρόγραμμα GEOCISTEM, το οποίο διήρκεσε από το 1994 ως το 1997, είχε σαν αντικείμενο, την μελέτη εύρεσης κατάλληλου υλικού για την οικονομικά εύρωστη λύση για την αδρανοποίηση τοξικών στοιχείων. Στόχος, η κατασκευή τσιμέντου από γεωπολυμερές για την *αποθήκευση επικίνδυνων αποβλήτων* και την αποκατάσταση περιοχών που έχουν μολυνθεί με απόβλητα ουρανίου ουρανίου. Εφαρμογή του προγράμματος έχει γίνει στην Γερμανία, στην περιοχή της Σαξονίας, όπου για 45 χρόνια, από το 1945 ως το 1990, η Σοβιετική-Γερμανική εταιρεία εξόρυξης ουρανίου WISTUM δραστηριοποιούνταν, όντας το τρίτο μεγαλύτερο μεταλλείο ουρανίου στον κόσμο. Μέσω του προγράμματος GEOPOLYTECH, επιδιώκεται η αποκατάσταση αυτών των περιοχών και ο καθαρισμός συγκεκριμένων περιοχών. Οι περιοχές που λαμβάνει χώρα το πρόγραμμα φαίνονται στην εικόνα 1.19<sup>[6,30]</sup>:



Εικόνα 1.19: Περιοχές δραστηριοποίησης του προγράμματος GEOPOLYTECH στη Γερμανία

### 1.6.7 ΤΣΙΜΕΝΤΟ ΑΠΟ ΓΕΩΠΟΛΥΜΕΡΕΣ ΜΕ ΑΝΤΟΧΗ ΣΤΗ ΔΙΑΒΡΩΣΗ ΑΠΟ ΟΞΕΑ

Τσιμέντο από γεωπολυμερή είναι δυνατό όπως έχει αναλυθεί πιο πάνω να παρουσιάζει ανθεκτικότητα σε προσβολή από οξέα. Στις μεταλλικές εξορύξεις tailing σε μεταλλεία και ορυχεία ουρανίου, παράγεται θεικό οξύ το οποίο προκύπτει από την οξείδωση του pyrite πυριτίου. Πείραμα, κατά το οποίο τοποθετήθηκαν για 60 μέρες σε ισχυρό διάλυμα θεικού οξέος 5% w/w κονίαμα τύπου Portland και τσιμέντου από γεωπολυμερές «carbunculus», απέδειξε ότι στο πρώτο υπήρξε καταστροφή κατά 65% ενώ το τσιμέντο από γεωπολυμερές παρέμεινε πρακτικά άθικτο<sup>[30]</sup>.

## 2 ΚΑΟΛΙΝΗΣ

### 2.1 ΙΣΤΟΡΙΚΑ

Το όνομα «*Καολίνης*» (Kaolin) προέρχεται από παράφραση του κινεζικού «Gaoling ή Kao-ling», το οποίο σημαίνει «ψηλή κορυφή», με τον όρο αυτό να εμφανίζεται πρώτη φορά το 1604. Η ονομασία αυτή δόθηκε από έναν λόφο κοντά στην πόλη Ching-teh-chien [Jingdezhen] στο βορειανατολικό κομμάτι της επαρχίας Kiangsi, στον οποίο γινόταν εξαγωγή καολίνη για την κατασκευή πορσελάνης από το 800 Μ.Χ. Στην εικόνα 2.1 παρουσιάζεται εικόνα από εξαγωγή καολίνη τον 19<sup>ο</sup> αιώνα στην Κίνα<sup>[31]</sup>:



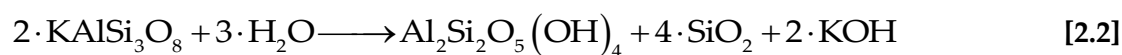
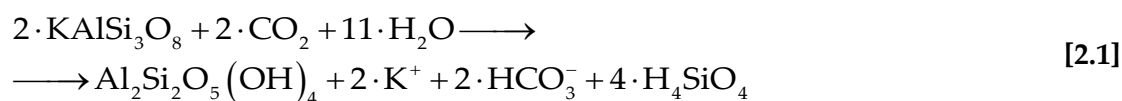
*Εικόνα 2.1: Αναπαράσταση εργοταξίου εξαγωγής καολίνη στην Κίνα (1815 Μ.Χ.)*

## 2.2 ΣΧΗΜΑΤΙΣΜΟΣ-ΟΡΥΚΤΟΛΟΓΙΑ-ΙΔΙΟΤΗΤΕΣ

Καολίνες είναι πετρώματα που αποτελούνται από ένυδρα αργιλοπυριτικά ορυκτά του γενικού τύπου  $Al_2O_3 \cdot 2 \cdot SiO_2 \cdot 2 \cdot H_2O$ . Δηλαδή, ο καολίνης δεν είναι ορυκτό, αλλά ένα πέτρωμα, κύριο συστατικό του οποίου είναι αργιλικά ορυκτά της ομάδας του καολινίτη<sup>[32]</sup>.

### 2.2.1 ΣΧΗΜΑΤΙΣΜΟΣ

Τα κοιτάσματα του καολίνης διακρίνονται σε πρωτογενή και δευτερογενή. Τα πρωτογενή κοιτάσματα προέρχονται από την υδροθερμική-ατμιδική ή με μετεωρικά ύδατα, εξαλλοίωση πετρωμάτων πλούσιων σε άστριους σύμφωνα με τις αντιδράσεις 2.1 και 2.2<sup>[33]</sup>:

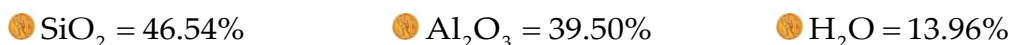


Η εξαλλοίωση των πετρωμάτων εξαρτάται ανάλογα με την επικρατούσες συνθήκες, καθώς έντονη βροχόπτωση, απόπλυση και όξινο pH, αυξάνουν το σχηματισμό του. Θεωρείται ότι σχηματίζεται κάτω από υγρές τροπικές και υποτροπικές συνθήκες, αν και έχει αποδειχθεί ότι μπορεί να σχηματιστεί και σε ψυχρά, εύκρατα κλίματα με μέτρια βροχόπτωση και χαμηλή θερμοκρασία. Απαραίτητη είναι επίσης η ύπαρξη ενός σχετικά ομαλού ανάγλυφου και ήρεμων τεκτονικών συνθηκών, ώστε η χημική αποσάθρωση να είναι πιο αποτελεσματική από τη διάβρωση<sup>[34]</sup>.

## 2.2.2 ΟΡΥΚΤΟΛΟΓΙΑ

Κύριο συστατικό των καολινών είναι ο **καολινίτης**, και πέραν αυτού είναι δυνατόν να υπάρχουν και χαλαζίας, μαρμαρυγίας, άστριοι, αλουνίτης, μοντμοριλονίτης κ.α.

Ο καολινίτης αποτελείται από εναλλαγές δομικών επιπέδων από οκτάεδρα αργιλίου και οκτάεδρα πυριτίου. Ο χημικός τύπος του καολινίτη είναι  $\text{Si}_4\text{Al}_4\text{O}_{10}(\text{OH})_8$  και η θεωρητική του σύσταση είναι:



Υπάρχει σχετικά μικρή ιοντική υποκατάσταση στο πλέγμα του, κυρίως αργιλίου-σιδήρου. Ο βαθμός κρυσταλλικότητάς του ποικίλει σημαντικά<sup>[32]</sup>.

## 2.2.3 ΙΔΙΟΤΗΤΕΣ

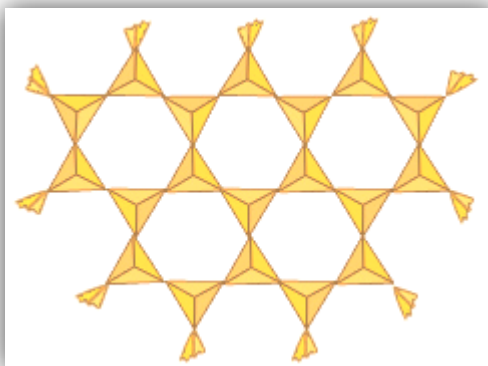
Αναλυτικά, οι φυσικές και οπτικές ιδιότητες του καολινίτη παρατίθενται στον παρακάτω πίνακα (πιν.2.1)<sup>[35]</sup>:

*Πίνακας 2.1:Φυσικές και οπτικές ιδιότητες καολινίτη*

Ιδιότητα	Χαρακτηρισμός-Τιμή
σκληρότητα	2-2.5
λάμψη	μαργαριτώδης
χρώμα	άχρωμο, λευκό, υποκίτρινο
γραμμή σκόνης	λευκή
πυκνότητα	2.6 g/cm <sup>3</sup>
κρυσταλλικό σχήμα	μονοκλινές
σχισμός	τέλειος [001]
θραυσμός	εύθρυπτο
οπτικές ιδιότητες	άχρους, διάξων αρνητικός 2V = 24 – 50 <sup>0</sup>

## 2.3 ΔΟΜΗ

Ο καολινίτης είναι **φυλλοπυριτικό** ορυκτό του Al, δομής 1:1. Ανήκει στην κατηγορία των φυλλοπυριτικών ορυκτών στα οποία η βασική μονάδα είναι το τετράεδρο πυριτίου  $[\text{SiO}_4]^{-4}$ . Κάθε τετράεδρο σχηματίζεται από ένα κατιόν  $\text{Si}^{+4}$  το οποίο καταλαμβάνει το κέντρο, και τέσσερα ανιόντα τα οποία καταλαμβάνουν τις κορυφές του τετράεδρου. Έξι όμοια τετράεδρα ενώνονται μεταξύ τους, δημιουργώντας εξαμελείς δακτυλίους, οι οποίοι με τη σειρά τους αναπτύσσονται δημιουργώντας πυριτικά φύλλα (εικ. 2.2). Η σύνδεση των τετράεδρων γίνεται με ομοιοπολικούς δεσμούς<sup>[33,36,37]</sup>.



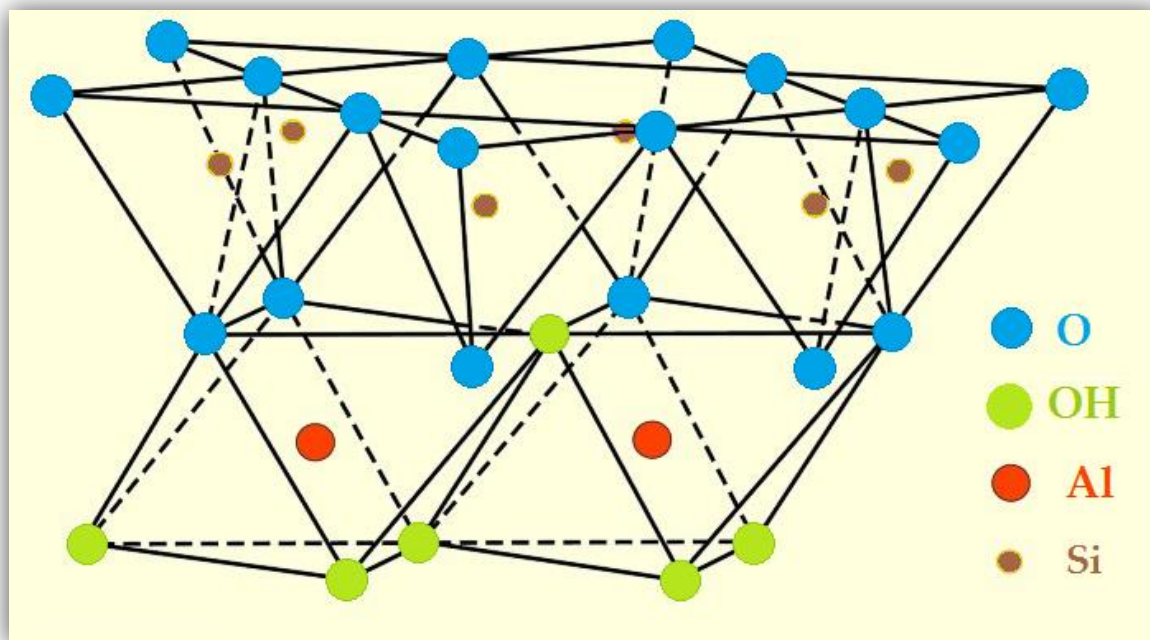
Εικόνα 2.2: Απεικόνιση πυριτικού φύλλου

Στον εξαμελή δακτύλιο σχηματίζονται ανά δύο τετράεδρα, ένα ελεύθερο ζεύγος ηλεκτρονίων. Συνολικά σχηματίζονται 3 οκταεδρικά κενά, των οποίων το κέντρο καταλαμβάνεται συνήθως από  $\text{Al}^{+3}$  ενώ στις κορυφές τους τοποθετούνται οξυγόνα ή υδροξύλια. Έτσι δημιουργούνται φύλλα οκτάεδρων  $\text{Al}^{+3}$ . Χρειάζονται δύο τρισθενή ή τρία δισθενή κατιόντα για την εξουδετέρωση των 6 μονάδων σθένους στον δακτύλιο. Η σύνδεση των τετραεδρικών και των οκταεδρικών φύλλων



γίνεται μέσω των οξυγόνων της κορυφής των τετραέδρων και των υδροξυλίων των οκτάεδρων<sup>[33,36]</sup>.

Επομένως, στη δομή του καολινίτη ένα φύλλο τετραέδρων  $[\text{SiO}_4]^{-4}$  και ένα φύλλο οκτάεδρων αργιλίου  $\text{Al}(\text{OH})_3$  εναλλάσσονται έτσι ώστε οι κορυφές των τετραέδρων και ένα από τα επίπεδα του οκταεδρικού φύλλου να σχηματίζουν ένα κοινό επίπεδο. Τα άτομα του αργιλίου είναι τοποθετημένα έτσι ώστε ένα άτομο υδροξυλίου να χωρίζει δύο άτομα αργιλίου πάνω και κάτω, σχηματίζοντας έτσι μία εξαγωνική κατανομή σε ένα επίπεδο στο κέντρο του οκταεδρικού φύλλου<sup>[33]</sup>. Η δομή του καολινίτη φαίνεται στην εικόνα 2.3:



Εικόνα 2.3: Δομή Καολινίτη

Τα φορτία μέσα στη δομική μονάδα είναι ισοδύναμα. Ο καολινίτης κρυσταλλώνεται στο τρικλινές σύστημα. Συχνή υποκατάσταση υπάρχει από  $\text{Fe}^{2+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{Ti}^{2+}$  και σπανιότερα από  $\text{Cr}^{+3}$ ,  $\text{Zn}^{+2}$ ,  $\text{Li}^{+}$ ,  $\text{Ni}^{+2}$ <sup>[37]</sup>.



## 2.4 ΕΦΑΡΜΟΓΕΣ

Οι κυριότερες *χρήσεις των καολινών* είναι στη βιομηχανία χαρτιού, σε κεραμικά και στη βιομηχανία ελαστικών. Αναλυτικά<sup>[35]</sup>:

- Το 70% περίπου της παγκόσμιας παραγωγής καολίνη απορροφάται από τη χαρτοβιομηχανία για επικάλυψη και πληρωτικό του χαρτιού και για τον έλεγχο της διαπερατότητάς του. Απαιτεί υψηλή ποιότητα υλικού
- Χρησιμοποιείται επίσης αρκετά στη βιομηχανία κεραμικών, αποτελώντας το κύριο συστατικό για την παρασκευή της παγκοσμίως γνωστής κινεζικής πορσελάνης. Χρησιμοποιείται λόγω της υψηλής θερμοκρασίας τήξεώς του και του λευκού χρώματος μετά από φρύξη στην παρασκευή πορσελάνης και πυρίμαχων υλικών
- Στη τσιμεντοβιομηχανία για την παρασκευή λευκού τσιμέντου
- Στη βιομηχανία χρωμάτων
- Σημαντικές ποσότητες χρησιμοποιούνται για την κατεργασία των ελαστικών ώστε να βελτιωθεί η μηχανική τους αντοχή και η αντίστασή τους στη φθορά λόγω τριβής
- Μικρές ποσότητες χρησιμοποιούνται σε διάφορους κλάδους όπως στα καλλυντικά, την μελάνη, τα οργανικά πλαστικά, τη φαρμακευτική κ.α.

Στην Ελλάδα υπάρχουν αξιόλογα κοιτάσματα καολίνη κατάλληλο για τσιμέντα, κεραμικά και για πλήρωση χαρτιού στην Μήλο, ενώ μέτριας ποιότητας καολίνης υπάρχει στην Λέσβο, στην Κίμωλο, στη Σαντορίνη, στις Σάπες Ροδόπης, στα Λευκόγεια Δράμας και στον Γρίβα Κιλκίς<sup>[34,35]</sup>.

Εξόρυξη καολίνη όμως πραγματοποιείται μόνο στην Μήλο (κατά 90% στη τσιμεντοβιομηχανία) και τα Λευκόγεια (όλος ο καολίνης για παραγωγή πλακιδίων δαπέδου και τοίχου)<sup>[34]</sup>.

## 2.5 ΜΕΤΑΚΑΟΛΙΝΗΣ

### 2.5.1 ΓΕΝΙΚΑ

Ο *μετακαολίνης* (ΜΚ) είναι ένα ποζολανικό υλικό, το οποίο παράγεται κατόπιν της θερμικής αποσύνθεσης του καολινίτη  $[Al_2Si_2O_5(OH)_4]$ , η οποία συμβαίνει μεταξύ των  $500\text{ }^{\circ}C$  και των  $950\text{ }^{\circ}C$  (κατά άλλους  $450\text{-}700\text{ }^{\circ}C$ ) όπου και καταστρέφεται η κρυσταλλική δομή του καολινίτη και απομακρύνονται τα  $OH$ , τα οποία συνδέονται ισχυρά στο κρυσταλλικό πλέγμα. Το πρωτογενές υλικό για την παραγωγή μετακαολίνης είναι ο καολίνης<sup>[33,38]</sup>. Ο μετακαολίνης αντιδρώντας με  $Ca(OH)_2$ , παράγει gel ένυδρων ασβεσταργιλικών ενώσεων σε θερμοκρασίες δωματίου και αντιδρά με  $CH$  για την παραγωγή φάσεων που περιέχουν αργίλιο, μεταξύ αυτών,  $C_4AH_{13}$ ,  $C_2ASH_8$  και  $C_3AH_6$ <sup>[33,38]</sup>.

Στην παρακάτω εικόνα απεικονίζεται σκόνη μετακαολίνης:



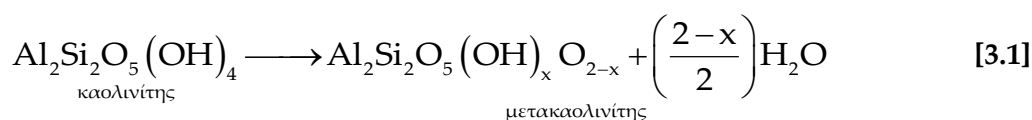
Εικόνα 2.4: Σκόνη μετακαολίνης

## 2.5.2 ΜΕΤΑΤΡΟΠΗ ΚΑΟΛΙΝΗ ΣΕ ΜΕΤΑΚΑΟΛΙΝΗ

Η θερμική αποσύνθεση του καολινίτη διακρίνεται στα στάδια:

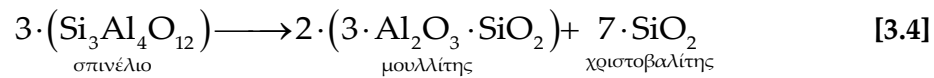
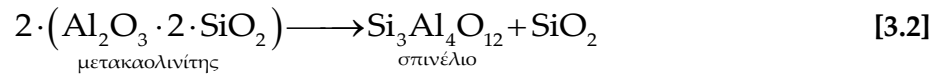
- 1ο.  $T \leq 100 \text{ }^{\circ}\text{C}$ : απελευθέρωση του υδροσκοπικού νερού
- 2ο.  $100 \text{ }^{\circ}\text{C} \leq T \leq 400 \text{ }^{\circ}\text{C}$ : αφυδροξυλίωση ως αποτέλεσμα της αναδιοργάνωσης του κρυσταλλικού πλέγματος του καολινίτη και της αρχικής απομάκρυνσης των OH της επιφανείας
- 3ο.  $400 \text{ }^{\circ}\text{C} \leq T \leq 700 \text{ }^{\circ}\text{C}$ : διάσπαση του πλέγματος του καολινίτη και σχηματισμός του μετακαολινίτη

Κατά τη διάρκεια της αφυδροξυλίωσης, συμβαίνουν σημαντικές δομικές ανακατατάξεις, το τελικό αποτέλεσμα των οποίων είναι ο σχηματισμός του μετακαολινίτη, σύμφωνα με την ακόλουθη αντίδραση διάσπασης:



Το  $x$  παίρνει χαμηλές τιμές, με το 10% περίπου των OH του καολινίτη παραμένει συνδεδεμένο<sup>[33,38]</sup>.

- 4ο.  $700 \text{ }^{\circ}\text{C} \leq T \leq 1000 \text{ }^{\circ}\text{C}$ : απομάκρυνση και των υπόλοιπων υδροξυλίων του μετακαολινίτη και σχηματισμός  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ , άμορφης πυριτίας, σπινελίου Al-Si, και των πρώτων κρυστάλλων μουλλίτη  $\text{A}_3\text{S}_2$  σύμφωνα με τις αντιδράσεις 3.2-3.4<sup>[33]</sup>:



### 2.5.3 ΕΦΑΡΜΟΓΕΣ

Η χρήση μετακαολίνη τη δεδομένη χρονική στιγμή, είναι περιορισμένη, λόγω κυρίως του κόστους, το οποίο οφείλεται στην εξαγωγή, την ασβεστοποίηση, την ξήρανση και την μεταφορά του υλικού, ιδιαίτερος συγκριτικά με την ιπτάμενη τέφρα<sup>[39]</sup>.

Εφαρμογές που βρίσκει χρήση η παρουσία μετακαολινών, είναι οι εξής:

- μπετό υψηλών αποδόσεων, υψηλών αντοχών και χαμηλού βάρους
- μπετό ενισχυμένο με ίνες υάλου
- προϊόντα από σιδηρο-τσιμέντο και τσιμέντο ινών
- στόκος και ασβεστοκονίαμα
- προκατασκευασμένο και χυμένο σε εκμαγείο μπετό
- πάγκοι εργασίας και γλυπτά

### 3 ΠΟΛΥΠΑΡΑΓΟΝΤΙΚΟ ΜΟΝΤΕΛΟ TAGUCHI

Το πολυπαραγοντικό μοντέλο του Taguchi χρησιμοποιείται για τον πειραματικό σχεδιασμό της μελέτης των παραγόντων που επιδρούν στις μηχανικές ιδιότητες των γεωπολυμερή από μετακαολίνη.

#### 3.1 ΤΡΟΠΟΣ ΣΧΕΔΙΑΣΜΟΥ ΠΕΙΡΑΜΑΤΟΣ

Η προσέγγιση Taguchi στον πειραματικό σχεδιασμό αποτελεί μία τυποποιημένη μέθοδο κλασματικού παραγοντικού σχεδιασμού, η οποία χρησιμοποιεί έτοιμες ως επί το πλείστον ορθογώνιες διατάξεις για την αντιμετώπιση ενός μεγάλου αριθμού πειραματικών αναγκών, ενώ ταυτοχρόνως υποδεικνύει τον τρόπο με τον οποίο τα πειραματικά αποτελέσματα πρέπει να αναλυθούν. Η διεξαγωγή της πειραματικής μελέτης πραγματοποιείται σε οχτώ στάδια<sup>[5,41,42]</sup>:

- 1ο. Ορισμός του προβλήματος: Αφορά στον καθορισμό των στόχων που καλείται να δώσει λύση το πείραμα
- 2ο. Αντικειμενικός σκοπός: Καθορισμός χαρακτηριστικών εκροής που πρέπει να μελετηθούν, και με ποιόν τρόπο να γίνουν οι μετρήσεις
- 3ο. Ορισμός παραγόντων και επιπέδων: Ο σκοπός του σταδίου είναι να υπάρξει ένας καταγιγισμός ιδεών σχετικά με το ποιό παράγοντες πιθανόν να επηρεάζουν την απόκριση του συστήματος και ποιό είναι το εύρος των τιμών των παραγόντων αυτών που θα εξεταστεί, και σε πόσα και σε ποια επίπεδα θα γίνει αυτή η εξέταση
- 4ο. Σχεδιασμός πειράματος: Αφορά στην επιλογή ή κατάστρωση του καταλληλότερου σχεδιασμού για την διεξαγωγή του πειράματος και στην τοποθέτηση των παραγόντων και αλληλεπιδράσεων προς μελέτη στις στήλες του

- 5ο. Διεξαγωγή δοκιμών: Αφορά στο καθαρά πρακτικό κομμάτι της εκτέλεσης των δοκιμών και της συλλογής των μετρήσεων
- 6ο. Ανάλυση δεδομένων: Αφορά στη χρήση κατάλληλων στατιστικών τεχνικών για την εξαγωγή συμπερασμάτων και στον υπολογισμό των μέτρων (NPM και TRM) κάθε δοκιμής
- 7ο. Ερμηνεία αποτελέσματος: Αφορά στον προσδιορισμό των παραγόντων ελέγχου της μεταβλητότητας και των παραγόντων ελέγχου του στόχου. Στο στάδιο αυτό γίνεται η επιλογή των βέλτιστων συνθηκών και οι προβλέψεις της απόδοσης του συστήματος υπό τις βέλτιστες συνθήκες
- 8ο. Επαλήθευση συμπερασμάτων: Το στάδιο αυτό διεξάγεται κάποια ή κάποιες επιπρόσθετες δοκιμές προκειμένου να ελεγχθούν οι προβλέψεις του αμέσως προηγούμενου σταδίου και να επιβεβαιωθούν με αυτό τον τρόπο τα συμπεράσματα της μεθόδου.

### 3.2 ΟΡΘΟΓΩΝΙΕΣ ΔΙΑΤΑΞΕΙΣ ΤΗΣ ΜΕΘΟΔΟΥ TAGUCHI

Οι περισσότεροι στατιστικοί πειραματικοί σχεδιασμοί βασίζονται ή μπορούν να αναλυθούν σε ορθογώνιες διατάξεις για την απεικόνιση των συνθηκών της κάθε δοκιμής, και η μέθοδος Taguchi ακολουθεί και αυτή αυτό το μοτίβο.

Οι διατάξεις αυτές είναι πίνακες, όπου στις στήλες τους αντιστοιχούν οι εξεταζόμενοι παράγοντες και στις γραμμές τους οι συνθήκες, δηλαδή τα επίπεδα των παραγόντων για κάθε δοκιμή<sup>[5,41]</sup>.

Οι ορθογώνιες διατάξεις συμβολίζονται ως:  $L_r(n^k)$ , όπου «L» προέρχεται από το «Latin Squares», ο δείκτης «r» είναι ο αριθμός των γραμμών τους, «k» ο αριθμός των παραγόντων και «n» ο αριθμός των επιπέδων των παραγόντων.

Μερικές από τις πιο συχνά χρησιμοποιούμενες ορθογώνιες διατάξεις καθώς και η διάταξη που θα χρησιμοποιηθεί στην παρούσα εργασία παρουσιάζονται στον πίνακα 4.1:

Πίνακας 3.1: Συχνά χρησιμοποιούμενες ορθογώνιες διατάξεις

Ορθογώνια Διάταξη	Αριθμός Δοκιμίων	Αριθμός Επιπέδων	Αριθμός Παραγόντων	Δοκιμές του πλήρους παραγοντικού μοντέλου
$L_4(2^3)$	4	2	3	8
$L_8(2^7)$	8	2	7	128
$L_{12}(2^{11})$	12	2	11	2048
$L_9(3^4)$	9	3	4	81
$L_{27}(3^{13})$	27	3	13	1594323
$L_{16}(4^5)$	16	4	5	1024
$L_{25}(5^4)$	25	5	4	625

### 3.3 ΑΝΑΛΥΣΗ ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΩΝ

Από τις πλέον σημαντικές και ισχυρές μεθόδους για την ανάλυση των δεδομένων είναι η μέθοδος *ανάλυσης της διακύμανσης* (ANalysis Of Variance, ANOVA), η οποία χρησιμοποιείται στην συγκεκριμένη εργασία. Κύριος στόχος της ANOVA είναι να αναλύσει τη συνολική μεταβλητότητα που παρατηρείται στα αποτελέσματα σε επιμέρους ανεξάρτητες συνιστώσες. Η βασική ιδέα της ANOVA συνοψίζεται στην παρακάτω σχέση<sup>[5,41,42]</sup>:

$$\left( \begin{array}{l} \text{Ολική} \\ \text{διασπορά} \end{array} \right) = \sum_k \left( \begin{array}{l} \text{Διασπορά λόγω} \\ \text{της επίδρασης του} \\ \text{παράγοντα "k"} \end{array} \right) + (\text{Υπόλοιπο}) \quad [4.1]$$

Η σχέση αυτή χρησιμοποιείται για τον υπολογισμό του υπολοίπου αφού προηγουμένως υπολογιστούν η ολική διασπορά και η διασπορά που οφείλεται στους παράγοντες του πειράματος.

#### 3.3.1 ΒΑΣΙΚΟΙ ΥΠΟΛΟΓΙΣΜΟΙ ΤΗΣ ANOVA

Η ολική διασπορά εκτιμάται ως το ολικό άθροισμα των τετραγώνων  $S_T$  και των αποκρίσεων  $y_i$ , που παρουσιάζουν τα αποτελέσματα από την μέση τιμή  $s^2$ . Για συνολικά  $N$  αποκρίσεις, το ολικό άθροισμα των τετραγώνων είναι<sup>[5,41,42]</sup>:

$$S_T = \sum_{i=1}^N \left( y_i - \bar{y} \right)^2 \quad [4.2]$$



Ισοδύναμα, θέτοντας:

$$T = \sum_{i=1}^N y_i \quad [4.3]$$

Η σχέση 4.2 γράφεται τότε:

$$S_T = \sum_{i=1}^N y_i^2 - \frac{T^2}{N} \quad [4.4]$$

Αντίστοιχα, η διασπορά λόγω της επίδρασης του παράγοντα k εκτιμάται από τη σχέση 4.5 :

$$S_k = \sum_{j=1}^n \frac{(L_{kj})^2}{N_{kj}} - \frac{T^2}{N} \quad [4.5]$$

Όπου:

$S_k$ : το άθροισμα των τετραγώνων του παράγοντα k

$N_{kj}$ : ο αριθμός των αποκρίσεων που περιλαμβάνουν τον παράγοντα k στο j επίπεδο

$L_{kj}$ : το άθροισμα των αποκρίσεων των δοκιμών στις οποίες ο παράγοντας βρίσκεται στο j επίπεδο

Από τις σχέσεις 4.2-4.5, η σχέση 4.1 γίνεται:

$$(\text{Υπόλοιπο}) = S_e = S_T - \sum_k S_k \quad [4.6]$$

Οι βαθμοί ελευθερίας ενός παράγοντα k, που έχει n επίπεδα, υπολογίζονται από τη σχέση:

$$f_k = n - 1 \quad [4.7]$$

Αντίστοιχα, οι βαθμοί ελευθερίας του πειράματος υπολογίζονται από τον αριθμό  $N$  των αποκρίσεων σύμφωνα με τη σχέση:

$$f_T = N - 1 \quad [4.8]$$

Οι βαθμοί ελευθερίας του υπολοίπου προκύπτουν από τη σχέση 3.9:

$$f_e = f_T - \sum_k f_k \quad [4.9]$$

η οποία είναι αντίστοιχη της 4.6. Η διασπορά ενός παράγοντα καθώς και του υπολοίπου υπολογίζονται από τις σχέσεις 4.10 και 4.11 αντίστοιχα, οι οποίες αποτελούν εφαρμογή του ορισμού της διασποράς:

$$V_k = \frac{S_k}{f_k} \quad [4.10]$$

$$V_e = \frac{S_e}{f_e} \quad [4.11]$$

Το καθαρό άθροισμα τετραγώνων  $S'_k$  και το πηλίκο  $F_k$  υπολογίζεται για κάθε παράγοντα από τις σχέσεις:

$$S'_k = S_k - [V_e \cdot f_e] \quad [4.12]$$

$$F_k = \frac{V_k}{V_e} \quad [4.13]$$

Οι υπολογισμοί της ANOVA συνήθως ανακεφαλαιώνονται συνοπτικά στον παρακάτω πίνακα (πιν.4.2)<sup>[5,41,42]</sup>:

Πίνακας 3.2: Υπολογισμοί ANOVA

Συνιστώσα Διασποράς	Άθροισμα Τετραγώνων	Βαθμοί Ελευθερίας	Διακύμανση	Πηλίκο F
Παράγοντας A	$S_A$	$f_A$	$V_A$	$V_A$
Παράγοντας B	$S_B$	$f_B$	$V_B$	$V_B$
...	...	...	...	...
Παράγοντας Z	$S_Z$	$f_Z$	$V_Z$	$V_Z$
Υπόλοιπο	$S_e$	$f_e$	$V_e$	-
Σύνολο	$S_T$	$f_T$	-	-

### 3.3.2 ΥΠΟΛΟΓΙΣΜΟΣ ΠΟΣΟΣΤΟΥ ΣΥΝΕΙΣΦΟΡΑΣ ΠΑΡΑΓΟΝΤΩΝ

Το ποσοστό συνεισφοράς ενός παράγοντα αντιστοιχεί στο ποσοστό της συνολικής διασποράς των αποτελεσμάτων που αποδίδεται στην επίδραση του συγκεκριμένου παράγοντα πάνω στο πειραματικό σύστημα. Όσο μεγαλύτερη είναι η επίδραση του παράγοντα τόσο μεγαλύτερη επίπτωση έχει στην απόκριση του συστήματος η μεταβολή του επιπέδου του παράγοντα αυτού.

Για τον υπολογισμό του ποσοστού συνεισφοράς του παράγοντα k όταν η ορθογώνια διάταξη δεν είναι κορεσμένη, χρησιμοποιείται η ακόλουθη σχέση<sup>[5]</sup>:

$$P_k = \frac{S_k}{S_T} \cdot 100\% \quad [4.14]$$

Το ποσοστό συνεισφοράς αποτελεί μία ένδειξη για το αν ένας παράγοντας είναι σημαντικός για το πειραματικό σύστημα ή όχι. Για να είναι όμως αξιόπιστος ο χαρακτηρισμός ενός παράγοντα ως σημαντικός ή όχι, πρέπει να γίνει χρησιμοποιώντας την κατάλληλη στατιστική μέθοδο έλεγχος σημαντικότητάς του.

Σε περίπτωση που η ορθογώνια διάταξη δεν είναι κορεσμένη, καθορίζεται η στάθμη σημαντικότητας ενός παράγοντα ανάλογα με την περίπτωση και τον στόχο του πειράματος. Συνηθισμένες τιμές για το βαθμό βεβαιότητας είναι από **75-99 %**.

## 4 ΤΟΠΟΘΕΤΗΣΗ ΘΕΜΑΤΟΣ

Ο καολίνης είναι ένα αργιλικό πέτρωμα το οποίο έχει ως κύριο ορυκτολογικό του συστατικό τον καολινίτη ( $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2 \cdot \text{SiO}_2 \cdot 2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ), καθώς επίσης και χαλαζία, μαρμαρυγία, αστρίους, αλουνίτη, ιλλίτη, μοντμοριλονίτη κ.α. Ο καολινίτης, όταν υποστεί θερμική κατεργασία στην περιοχή 550-750°C μετατρέπεται σε άμορφο μετακαολινίτη. Ο μετακαολίνης μπορεί να χρησιμοποιηθεί ως πρώτη ύλη για τη σύνθεση γεωπολυμερών και βρίσκει αρκετές εφαρμογές σε διάφορους τομείς.

Τα γεωπολυμερή είναι ανόργανα αργιλοπυριτικά πολυμερή, των οποίων η σύνθεση αποσκοπεί σε οικονομικά οφέλη, σε μεγάλο εύρος εφαρμογών, στην προστασία του περιβάλλοντος, καθώς και σε δημιουργία υλικών τα οποία παρουσιάζουν πλεονεκτήματα συγκριτικά με συμβατικά υλικά. Αποτελούν μία νέα κατηγορία δομικών υλικών με πολύ ενδιαφέρουσες ιδιότητες με την ίδια τη διαδικασία παραγωγή τους να παρουσιάζει πλεονεκτήματα συγκριτικά με την αντίστοιχη άλλων υλικών

Στην συγκεκριμένη εργασία ακολουθήθηκε το πολυπαραγοντικό μοντέλο του Taguchi για την εύρεση της βέλτιστης τιμής για ένα σύστημα του οποίου οι τελικές τιμές καθορίζονται από παραπάνω από έναν παράγοντες ταυτόχρονα. Σύμφωνα με το μοντέλο αυτό, είναι δυνατή η εύρεση της βέλτιστης τιμής μέσω της πραγματοποίησης ενός πολύ μικρού αριθμού πειραμάτων συγκριτικά με την μέθοδο αλλαγής ενός παράγοντα τη φορά, αναλύοντας τα δεδομένα όλων των μετρήσεων.

Αντικείμενο της παρούσης διπλωματικής εργασίας είναι τα γεωπολυμερή από μετακαολίνη, η επίδραση των παραμέτρων σύνθεσης στην ανάπτυξη των μηχανικών αντοχών τους και η εύρεση των βέλτιστων συνθηκών σύνθεσης με τη χρήση του πολυπαραγοντικού μοντέλου του Taguchi.

## 5 ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ

### 5.1 ΥΛΙΚΑ

Στην παρούσα εργασία, μελετήθηκε ο γεωπολυμερισμός μετακαολίνη. Πριν τη χρήση του υλικού, πραγματοποιήθηκε χαρακτηρισμός του με περίθλαση ακτινών Χ (XRD) και με φασματοσκοπία υπερέυθρου (FTIR) Η χημική σύσταση του καολίνη που χρησιμοποιήθηκε παρατίθεται στον πίνακα 5.1:

Πίνακας 5.1: Χημική σύσταση του καολίνη

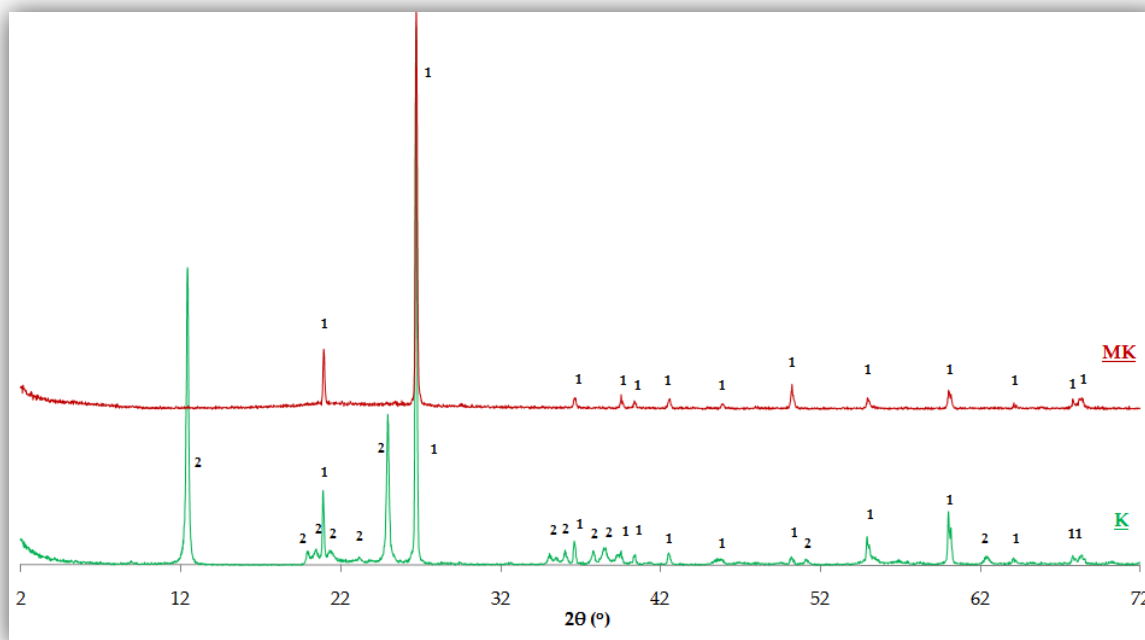
Ένωση	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	K <sub>2</sub> O	CaO	MgO	SO <sub>3</sub>	Α.Π.
Ποσοστό % κ.β.	64.00	22.10	0.20	0.04	0.40	0.01	0.08	8.70

Στον πίνακα 5.2 δίνεται μία ημιποσοτική ορυκτολογική σύσταση όπως προέκυψε από το XRD:

Πίνακας 5.2: Ορυκτολογική σύσταση καολίνη

Ορυκτολογική Φάση	Καολινίτης	Χαλαζίας
Ποσοστό % κ.β.	55	45

Το ακτινοδιάγραμμα XRD του καολίνη και του μετακαολίνη φαίνεται στην εικ. 5.1:



Εικόνα 5.1: Διάγραμμα XRD του καολίνη (K) και του μετακαολίνη (MK)

1: Χαλαζίας      2: Καολινίτης

Όπως φαίνεται και στο διάγραμμα, οι μόνες φάσεις που εμφανίζονται στον καολίνη είναι ο χαλαζίας και ο καολινίτης, όπως αναφέρθηκε και στον πίνακα 5.2.

Ο καολίνης δε διαλυτοποιείται, για το λόγο αυτό υφίσταται θερμική κατεργασία, ώστε μετά τη θέρμανσή του να μετατραπεί σε μετακαολίνη, ο οποίος είναι άμορφος και μπορεί να διαλυτοποιηθεί σε αλκαλικά διαλύματα.

Οι παράγοντες που επηρεάζουν τη θερμική επεξεργασία των καολινών είναι ο χρόνος και η θερμοκρασία της επεξεργασίας τους. Για το λόγο αυτό ο καολίνης πυρώθηκε σε θερμοκρασίες 650 °C, 750 °C, 850 °C. Όλα τα δείγματα των καολινών πυρώθηκαν στις θερμοκρασίες που επιλέχθηκαν για χρόνο 3 ωρών.

Βάσει προηγούμενων μελετών οι θερμοκρασίες που επιλέχθηκαν είναι ενδεικτικές κι αυτό γιατί σύμφωνα με τα αποτελέσματα της ανάλυσης μέσω περίθλασης ακτινών X επιβεβαιώνεται η σταδιακή μετατροπή του καολινίτη σε μετακαολινίτη, καθώς οι κορυφές του καολινίτη εξαφανίζονται σταδιακά με την

άνοδο της θερμοκρασίας της επεξεργασίας. Επίσης επιλέχτηκε ο χρόνος των 3 ωρών καθώς η διάσπαση του κρυσταλλικού πλέγματος του καολινίτη ολοκληρώνεται μετά τις 2 ώρες [33].

Συνεπώς σε κάθε περίπτωση η παραμονή για χρόνο μεγαλύτερο των 2 ωρών σε θερμοκρασίες 650 °C και πάνω θεωρείται αναγκαία ώστε να εξασφαλίζεται η πλήρης διάσπαση του καολινίτη και η θερμική μετατροπή του σε μετακαολινίτη.

Οι απώλειες βάρους επί τοις εκατό κατά τη θερμική επεξεργασία φαίνονται στον παρακάτω πίνακα:

**Πίνακας 5.3:** Απώλειες βάρους (%) κατά τη θερμική επεξεργασία

T(°C)	650	750	850
<b>Απώλεια Βάρους % κ.β.</b>	7.30	7.80	8.60

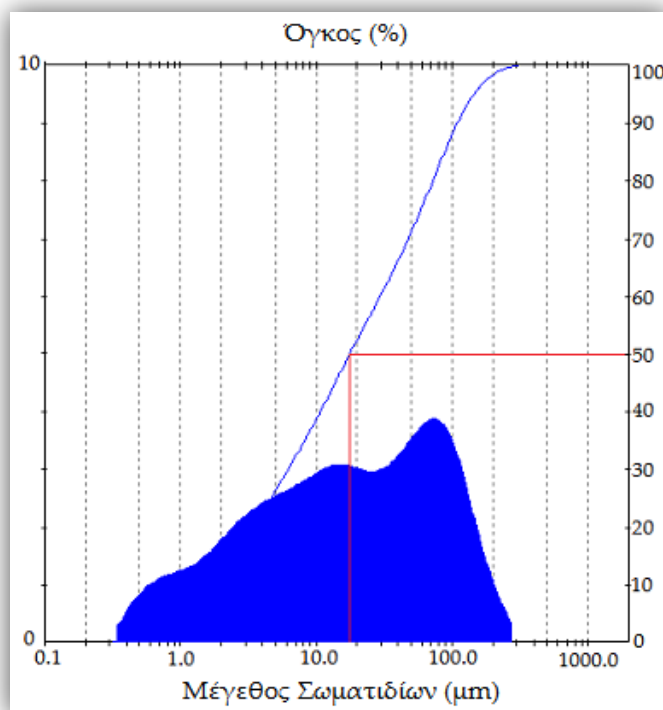
Η κοκκομετρική κατανομή του καολίνη, παρατίθεται στον παρακάτω πίνακα, από τον οποίο προκύπτει ότι το 50% του όλου υλικού έχει μέγεθος κάτω από 17.60 μm.

**Πίνακας 5.4:** Κοκκομετρική κατανομή καολίνη

Size (um)	Volume Under%	Size (um)	Volume Under%	Size (um)	Volume Under%	Size (um)	Volume Under%
0.31	0.00	1.95	12.84	12.21	42.65	76.32	81.60
0.36	0.26	2.28	14.68	14.22	45.71	88.91	85.42
0.42	0.77	2.65	16.68	16.57	48.79	103.58	89.00
0.49	1.50	3.09	18.84	19.31	51.84	120.67	92.16
0.58	2.40	3.60	21.12	22.49	54.84	140.58	94.75
0.67	3.43	4.19	23.52	26.20	57.80	163.77	96.73
0.78	4.55	4.88	26.00	30.53	60.77	190.80	98.15
0.91	5.74	5.69	28.56	35.56	63.82	222.28	99.11
1.06	6.98	6.63	31.20	41.43	67.01	258.95	99.71
1.24	8.27	7.72	33.92	48.27	70.39	301.68	100.00
1.44	9.66	9.00	36.73	56.23	73.97		
1.68	11.17	10.48	39.65	65.51	77.74		



Η αντίστοιχη καμπύλη της κοκκομετρικής κατανομής παρουσιάζεται στην παρακάτω εικόνα:



Εικόνα 5.2: Διάγραμμα κοκκομετρικής κατανομής καολίνη

Το διάλυμα ενεργοποίησης παρασκευάζεται ανάλογα με τις απαιτήσεις της εκάστοτε σύνθεσης. Τα αντιδραστήρια που χρησιμοποιήθηκαν για την παρασκευή των διαλυμάτων ενεργοποίησης είναι:

- Πηγή αλκαλικού ιόντος: NaOH ή KOH σε στερεή μορφή, καθαρότητας 99.5% και 85.0% αντίστοιχα
- Πηγή διαλυτού πυριτίου: Υδατικό διάλυμα πυριτίας SiO<sub>2</sub> 50 % w/w
- Απιονισμένο νερό

## 5.2 ΑΛΚΑΛΙΚΗ ΔΙΑΛΥΤΟΠΟΙΗΣΗ

Προκειμένου να ερευνηθεί η δυνατότητα διαλυτοποίησης σε αλκαλικά διαλύματα των μετακαολινών έτσι ώστε να χρησιμοποιηθούν ως πρώτες ύλες για τον γεωπολυμερισμό, πραγματοποιήθηκε μια πειραματική διαδικασία κατά την οποία μελετήθηκε η επίδραση της παραμονής των υλικών αυτών σε είδη αλκαλικά διαλύματα Na και K, συγκεκριμένης αλκαλικότητας 10 M για δύο διαφορετικούς χρόνους.

Από παράλληλες μετρήσεις που πραγματοποιήθηκαν στο εργαστήριο Ανόργανης και Αναλυτικής Χημείας στα πλαίσια διδακτορικής διατριβής προέκυψαν τα αποτελέσματα διαλυτοποίησης του καολίνη σύμφωνα με την παρακάτω πειραματική διαδικασία καθώς και ο χαρακτηρισμός του στερεού υπολείμματος.

Αναμείχθηκαν 0.5 ( $\pm 0.0001$ ) g του προς μελέτη υλικού, δηλαδή του εκάστοτε θερμικά επεξεργασμένου καολίνη (μετακαολίνη), με 20 ml αλκαλικού διαλύματος (NaOH, KOH) συγκεκριμένης αλκαλικότητας 10M, για συγκεκριμένα χρονικά διαστήματα 5 και 24 ωρών, υπό συνεχή ανάδευση. Μετά το πέρας του χρονικού αυτού διαστήματος, ακολούθησε διαχωρισμός της στερεής και της υγρής φάσης με διήθηση υπό κενό. Το διήθημα αραιώθηκε αρχικά στα 250 ml ( προστέθηκε και πυκνό HCl για την ρύθμιση του pH έτσι ώστε  $\text{pH} < 1$ ) και αφού έπειτα αραιώθηκε 1:10, προσδιορίστηκε η συγκέντρωση Al και Si με χρήση Φασματομετρίας Ατομικής Απορρόφησης (AAS). Το στερεό υπόλειμμα, μετά την ξήρανση, του εξετάστηκε με Περίθλαση Ακτίνων Χ (XRD).

### 5.2.1 ΔΙΑΛΥΤΟΠΟΙΗΣΗ Si - Al

Στον πίνακα παρουσιάζονται οι συγκεντρώσεις Si και Al αντίστοιχα, σε συνάρτηση με τη θερμική επεξεργασία του καολίνη και το είδος του διαλύματος. Οι τιμές που περιλαμβάνουν οι δύο πίνακες αφορούν τις συγκεντρώσεις που μετρήθηκαν (ppm) στην ατομική απορρόφηση.

*Πίνακας 5.5: Διαλυτό Si και Al για τον θερμικά επεξεργασμένο καολίνη σε σχέση με τη θερμοκρασία κατεργασίας και το χρόνο διαλυτοποίησης*

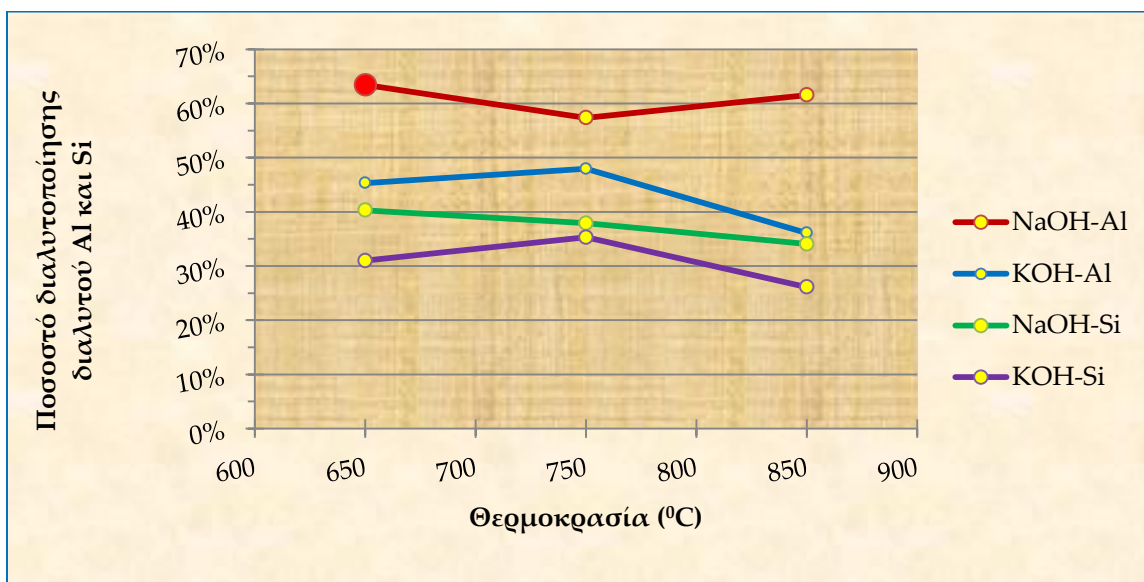
ΜΟΗ	Τ έψησης (°C)	t = 24 h		t = 5 h	
		Si	Al	Si	Al
NaOH	650	26.00	16.01	14.80	7.50
	750	24.60	14.55	6.70	3.80
	850	22.30	15.75		
KOH	650	20.00	11.43	5.70	2.57
	750	22.90	12.16	5.10	1.56
	850	17.10	9.24		

Για να γίνει σχολιασμός των αποτελεσμάτων οι μετρήσεις που δίνονται στον πίνακα 5.5 εκφράστηκαν ως ποσοστό του Si και Al που διαλυτοποιείται. Τα αποτελέσματα δίνονται στον πίνακα 5.6:

Πίνακας 5.6: Ποσοστό διαλυτού Si και Al σε σχέση με τη θερμοκρασία κατεργασίας και το χρόνο διαλυτοποίησης

ΜΟΗ	Τ έψησης (°C)	t = 24 h		t = 5 h	
		Si	Al	Si	Al
NaOH	650	40.28	63.45	22.93	29.72
	750	37.91	57.35	10.32	14.98
	850	34.06	61.54		
ΚΟΗ	650	30.98	45.30	8.83	10.18
	750	35.29	47.93	7.86	6.15
	850	26.12	36.10		

Ο παραπάνω πίνακας μπορεί να αποτυπωθεί και σχηματικά (για t=24 ώρες):



Εικόνα 5.3 : Ποσοστό διαλυτοποίησης Si και Al συγκριτικά με το είδος του διαλύματος, για ΚΟΗ και ΝαΟΗ για t=24 ώρες

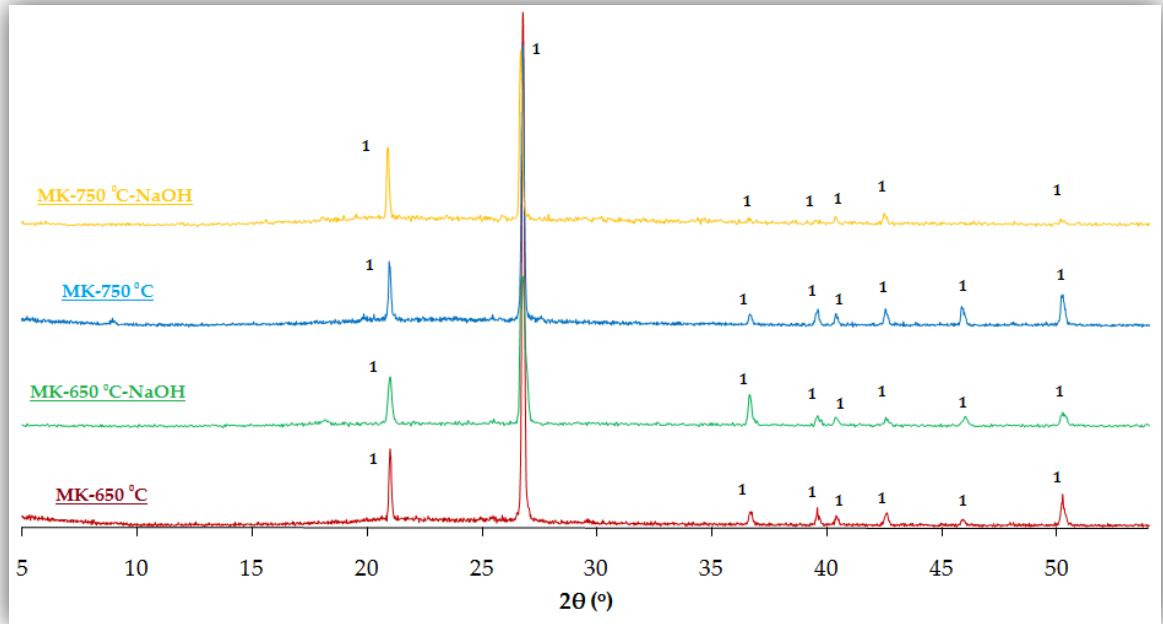
Από τα παραπάνω, προκύπτει ότι η διαλυτοποίηση φαίνεται να είναι μεγαλύτερη σε διαλύματα NaOH από ότι σε διαλύματα KOH. Το ίδιο φαινόμενο έχει παρατηρηθεί και από άλλους ερευνητές και συσχετίζεται με το μικρότερο μέγεθος του Na<sup>+</sup> το οποίο μπορεί καλύτερα να σταθεροποιήσει τα μονομερή και διμερή του πυριτίου στο διάλυμα, αυξάνοντας κατ' αυτόν τον τρόπο το βαθμό διαλυτοποίησης των υλικών αυτών<sup>[44]</sup>.

Στις 5 ώρες διαλυτοποίησης και στα δύο είδη διαλυμάτων τα ποσοστά σε διαλυτοποιημένο Si και Al είναι χαμηλότερα σε σχέση με αυτά των 24 ωρών γεγονός που υποδηλώνει ότι η αντίδραση αλκαλικής διαλυτοποίησης δεν έχει ολοκληρωθεί και απαιτείται περισσότερος χρόνος διαλυτοποίησης.

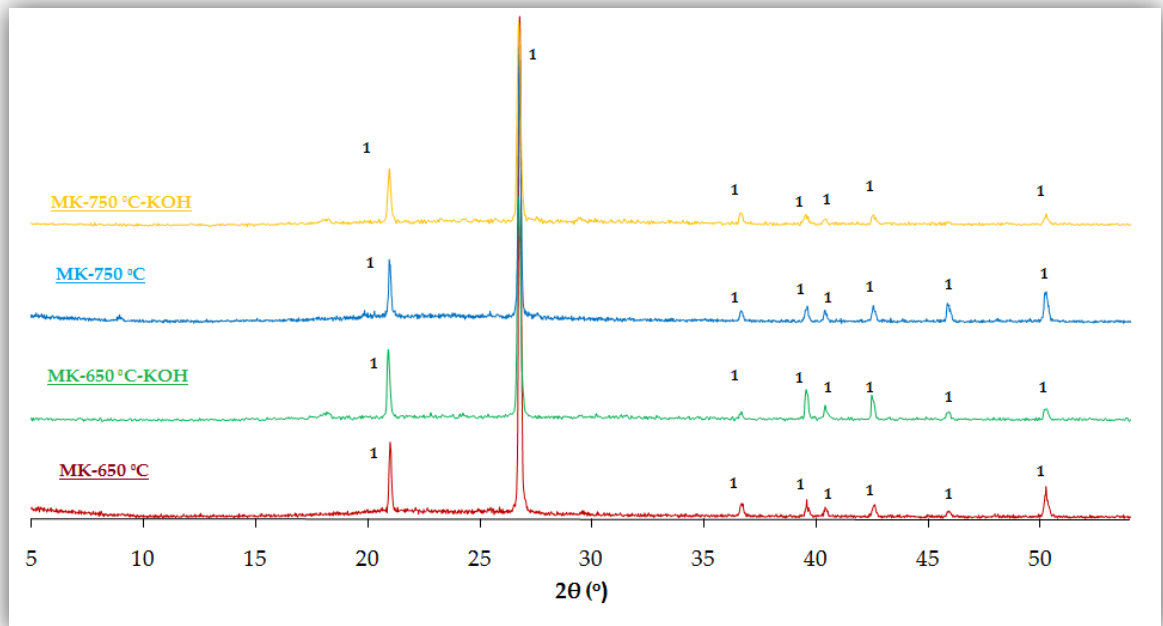
Στη θερμοκρασία των 650 °C για το διάλυμα NaOH παρατηρείται η μέγιστη διαλυτοποίηση τόσο για το Si όσο και για το Al ενώ στους 750 °C και 850 °C υπάρχει μια μικρή μείωση. Το ποσοστό διαλυτοποιημένου Si και Al μετά από 24 ώρες διαλυτοποίησης είναι ικανοποιητικό και καθιστά εφικτή την χρήση του συγκεκριμένου υλικού ως πρώτη ύλη για τη σύνθεση γεωπολυμερών.

## 5.2.2 ΧΑΡΑΚΤΗΡΙΣΜΟΣ ΣΤΕΡΕΟΥ ΥΠΟΛΕΙΜΜΑΤΟΣ

Μετά το πέρας του καθορισμένου, κάθε φορά, χρόνου παραμονής των υλικών στα αλκαλικά διαλύματα, ακολούθησε διαχωρισμός του στερεού υπολείμματος από το υγρό μέσω διήθησης. Το στερεό αυτό υπόλειμμα, μετά από ξήρανση, εξετάστηκε μέσω περίθλασης ακτινών X έτσι ώστε να εντοπιστούν πιθανές δομικές αλλαγές στην ορυκτολογική σύσταση των υλικών. Οι εικόνες 5.4 και 5.5 παρουσιάζουν τα ακτινοδιαγράμματα του στερεού υπολείμματος που προκύπτει μετά από παραμονή των υλικών σε διάλυμα NaOH 10M για 24 ώρες και KOH 10 M για 24 ώρες και της αρχικής πρώτης ύλης θερμικά επεξεργασμένης στους 650 °C και 750 °C αντίστοιχα.



**Εικόνα 5.4:** Ακτινοδιάγραμμα XRD του καολίνη για τις θερμικές του επεξεργασίες στους 650 και 750 °C και για το στερεό υπόλειμμα μετά τη διαλυτοποίησή του σε διάλυμα NaOH, 10M για 24 ώρες  
1: χαλαζίας



**Εικόνα 5.5:** Ακτινοδιάγραμμα XRD του καολίνη για θερμική επεξεργασία στους 650 και 750 °C και για το στερεό υπόλειμμα μετά τη διαλυτοποίησή του σε διάλυμα KOH 10M για 24 ώρες  
1: χαλαζίας

Παρατηρείται ότι όλα τα ακτινοδιαγράμματα έχουν την ίδια μορφή, κάτι το οποίο υποδεικνύει ότι δεν υπάρχει σχηματισμός νέων φάσεων κατά τη διαλυτοποίηση, καθώς και ότι δεν διαλυτοποιείται και ο χαλαζίας.

### 5.3 ΠΕΡΙΓΡΑΦΗ ΔΙΑΔΙΚΑΣΙΑΣ

Στη συγκεκριμένη εργασία εξετάζεται η σύνθεση γεωπολυμερών από μετακαολίνη. Ο μετακαολίνης προέκυψε κατόπιν θερμικής επεξεργασίας καολίνη στους  $650\text{ }^{\circ}\text{C}$  για 3 ώρες και άλεση σε εργαστηριακό σφαιρόμυλο. Η άλεση του υλικού ήταν απαραίτητη, ώστε να ελαττωθεί όσο το δυνατόν το μέγεθος των κόκκων του και να αποκτήσει με αυτό τον τρόπο λεπτότητα αντίστοιχη αυτής που απαιτείται για τη χρήση του στη τεχνολογία των δομικών υλικών, ως κύρια συστατικά στα σύνθετα τσιμέντα.

Για την παρασκευή γεωπολυμερών, εκτός από την αργιλοπυριτική πρώτη ύλη, απαιτείται και η παρουσία ενός ισχυρά αλκαλικού διαλύματος. Το διάλυμα παρασκευάζεται με την προσθήκη ποσότητας νερού και ύστερα καυστικού καλίου ή/και καυστικού νατρίου καθώς και υδατικού διαλύματος πυριτίας. Η ποσότητα καυστικού νατρίου ή καλίου πρέπει να γίνεται βάσει των διαλυτοτήτων στο νερό, ώστε να μην δημιουργείται ίζημα. Οι διαλυτότητες των δύο ενώσεων σε νερό είναι [43].

$$\begin{aligned} \text{➤ NaOH :} & \quad \frac{109 \text{ g}_{\text{NaOH}}}{100 \text{ g}_{\text{H}_2\text{O}}} (20\text{ }^{\circ}\text{C}^0) \quad , \quad \frac{119 \text{ g}_{\text{NaOH}}}{100 \text{ g}_{\text{H}_2\text{O}}} (30\text{ }^{\circ}\text{C}^0) \\ \text{➤ KOH :} & \quad \frac{112 \text{ g}_{\text{KOH}}}{100 \text{ g}_{\text{H}_2\text{O}}} (20\text{ }^{\circ}\text{C}^0) \quad , \quad \frac{136 \text{ g}_{\text{KOH}}}{100 \text{ g}_{\text{H}_2\text{O}}} (30\text{ }^{\circ}\text{C}^0) \end{aligned}$$

Η αντίδραση των δύο αντιδραστηρίων με το νερό είναι ισχυρά εξώθερμη, επομένως η διαλυτότητα τους αυξάνεται κατά την πορεία της αντίδρασης. Κάθε προσθήκη στο διάλυμα πρέπει να γίνεται αφού η θερμοκρασία του διαλύματος επέλθει στην θερμοκρασία περιβάλλοντος. Το υδατικό διάλυμα πυριτίου προστίθεται σταδιακά επίσης ώστε να μην σχηματιστούν κρύσταλλοι κατά τη διάρκεια της παρασκευής του διαλύματος.



Το στάδιο της σύνθεσης του γεωπολυμερούς, περιλαμβάνει αρχικά την σταδιακή προσθήκη του αλεσμένου υλικού σε ειδικό αναδευτήρα που βρίσκεται σε λειτουργία, στον οποίο περιέχεται το εκάστοτε διάλυμα ενεργοποίησης, μέχρι να επιτευχθεί κατά το δυνατόν η ομογενοποίηση του διαλύματος. Το παραγόμενο προϊόν εισάγεται σε ανοξειδωτες μήτρες χωρητικότητας τριών δοκιμίων, έκαστο διαστάσεων  $(50 \cdot 50 \cdot 50) \text{mm}^3$ . Οι μήτρες ανακινούνται προσεκτικά ώστε να απομακρυνθεί ο εγκλωβισμένος αέρας από το εσωτερικό του γεωπολυμερούς και παραμένουν σε θερμοκρασία περιβάλλοντος για 2 ώρες. Τέλος, εισάγονται καλυμμένες από ειδικό περιτύλιγμα ανθεκτικό σε θερμοκρασίες στο φούρνο έψησης, όπου παραμένουν για 48 ώρες στους  $70 \text{C}^0$  καθώς προκύπτει από τη βιβλιογραφία ότι αποκτούνται έτσι οι βέλτιστες ιδιότητες<sup>[5]</sup>. Από τον φούρνο βγαίνουν μετά το πέρασμα άλλης μίας ημέρας ώστε να αποκτήσουν σταδιακά τη θερμοκρασία περιβάλλοντος, όπου και μετρούνται οι διαστάσεις τους με παχύμετρο για τυχόν απόκλιση και ζυγίζονται.

Τα τελικά δοκίμια μετά από διάστημα 7 ημερών από την σύνθεση τους, οδηγούνται σε πρέσα ομοαξονικής θλίψης στο οποίο μετράται η αντοχή τους σε θλίψη. Σκόνη από το εσωτερικό των δοκιμίων λειοτριβείται σε μηχανικό τριβείο ώστε να γίνει περισσότερο λεπτόκοκκο. Η σκόνη αυτή εξετάζεται σε συσκευή περίθλασης ακτινών Χ (XRD) και σε συσκευή υπέρυθρης φασματοσκοπίας (FTIR).

### 5.3.1 ΟΡΓΑΝΑ-ΣΥΣΚΕΥΕΣ

Τα όργανα και οι συσκευές που χρησιμοποιήθηκαν κατά την διεξαγωγή του πειράματος παρατίθενται παρακάτω:

- Σφαιρόμυλος
- Μαγνητικοί αναδευτήρες με θερμαινόμενη πλάκα
- Ειδικός αναδευτήρας

- Ανοξειδωτες μήτρες
- Φούρνος έψησης δοκιμίων
- Συσκευή μονοαξονικής θλίψης Wykeham Farrance
- Μηχανικό τριβείο
- Όργανο κοκκομετρικής ανάλυσης Laser Malvern Mastersizer Micro 2000

### 5.3.2 ΠΑΡΑΜΕΤΡΟΙ ΕΛΕΓΧΟΥ

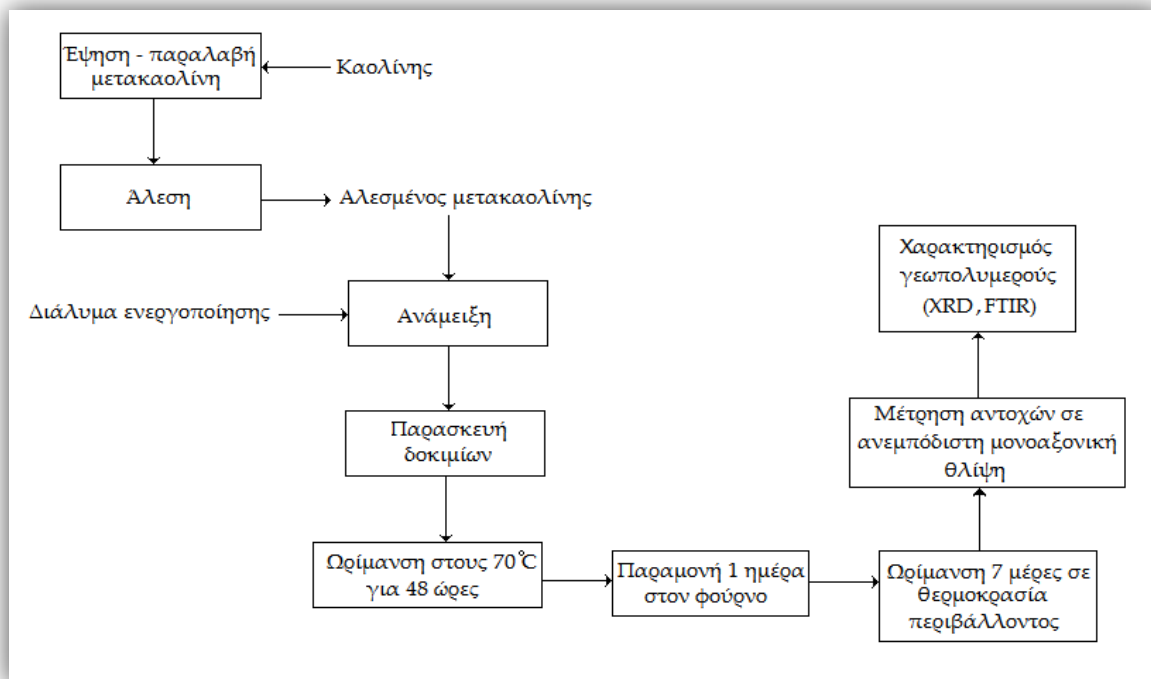
Η βελτιστοποίηση του γεωπολυμερούς έγινε βάσει του ελέγχου διαφόρων χαρακτηριστικών του διαλύματος ενεργοποίησης. Οι παράμετροι που μελετήθηκαν, καθώς και το εύρος των τιμών που είχαν φαίνονται στον πίνακα 5.7:

*Πίνακας 5.7: Εύρος παραμέτρων ελέγχου*

Παράμετρος	$M/AI$	$Na/(Na+K)$	$[Si]/M_2O$	$s/w$
Εύρος Τιμών	0.50-1.30	0.00-1.00	0.00-2.00	2.50-3.50

## 5.4 ΔΙΑΓΡΑΜΜΑ ΕΡΓΑΣΙΑΣ

Αναλυτικά, τα παραπάνω μεταφράζονται στο παρακάτω διάγραμμα διεργασίας:



Εικόνα 5.6: Διάγραμμα ροής πειραματικής διαδικασίας

## 6 ΒΕΛΤΙΣΤΟΠΟΙΗΣΗ ΣΥΝΘΗΚΩΝ ΣΥΝΘΕΣΗΣ

Οι παράμετροι σύνθεσης των γεωπολυμερών επιδρούν στις τελικές ιδιότητες του υλικού. Επειδή ο γεωπολυμερισμός είναι μία πολύπλοκη διαδικασία, η οποία επηρεάζεται από πολλούς παράγοντες ταυτόχρονα, δεν είναι προτιμητέα η διερεύνηση της επίδρασής του καθενός με την μέθοδο της αλλαγής ενός παράγοντα τη φορά, καθώς θα χρειαζόνταν μεγάλος αριθμός δοκιμών και δεν θα υπήρχε σίγουρα σωστό αποτέλεσμα. Έτσι, διεξήχθη μία σειρά πειραμάτων όπου οι μεταβλητές της σύστασης του αρχικού μείγματος μεταβάλλονταν ταυτόχρονα, σύμφωνα με το πολυπαραγοντικό μοντέλο του Taguchi.

Σε αυτό το κεφάλαιο θα προσδιοριστεί ποιες από τις παραμέτρους είναι πιο σημαντικές και ποιος είναι ο βαθμός επιρροής του κάθε παράγοντα. Ο πειραματικός σχεδιασμός της μελέτης έγινε με την μέθοδο ANOVA, η οποία έχει αναλυθεί στο κεφάλαιο 4.

### 6.1 ΕΠΙΛΟΓΗ ΠΑΡΑΜΕΤΡΩΝ

Στις επόμενες υποενότητες παρουσιάζονται οι χαρακτηριστικές παράμετροι που μελετήθηκαν στην παρούσα εργασία.

#### 6.1.1 ΜΕΤΑΛΛΟ ΠΡΟΣ ΑΡΓΙΛΙΟ

Ο λόγος μέταλλο προς αργίλιο  $M/Al$  αφορά την ποσότητα των αλκαλίων που περιέχεται στο διάλυμα ενεργοποίησης και τον συσχετισμό της με την ποσότητα του αργιλίου της πρώτης ύλης. Μια κύρια δράση των αλκαλίων στον γεωπολυμερισμό είναι η εξουδετέρωση του πλεονάσματος αρνητικού φορτίου λόγω του αργιλίου. Άρα θεωρητικά αντιστοιχεί ένα αλκαλικό ιόν για κάθε ιόν αργιλίου που συμμετέχει στον γεωπολυμερισμό. Μικρότερες ποσότητες αλκαλίων μειώνουν

το pH του διαλύματος ενεργοποίησης και μπορεί να επιδρούν στο εύρος της διαλυτοποίησης, ενώ ταυτόχρονα μειώνουν τον αριθμό των ιόντων αργιλίου που συμμετέχουν στο γεωπολυμερικό πλέγμα. Από την άλλη, η παρουσία μεγάλης ποσότητας αλκαλίων θα μπορούσε να σημαίνει και παρουσία πολλών ελεύθερων αλκαλίων, γεγονός που θα μπορούσε να οδηγήσει σε αντίδρασή τους με τον ατμοσφαιρικό αέρα και τελικά σε υποβάθμιση των παραγόμενων προϊόντων. Για τον λόγο αυτό και επιλέχθηκε το εύρος τιμών του λόγου  $M/AI$  να κυμαίνεται από 0.5 έως 1.3, έτσι ώστε να μπορέσει να μελετηθεί η συμπεριφορά των υλικών όταν υπάρχει έλλειμμα, πλεόνασμα ή στοιχειομετρική απαίτηση αλκαλίων.

### 6.1.2 ΕΙΔΟΣ ΜΕΤΑΛΛΟΥ

Ο λόγος νάτριο προς νάτριο και κάλιο  $\frac{Na}{(Na+K)}$  σχετίζεται με το είδος του αλκαλίου που συμμετέχει στο διάλυμα ενεργοποίησης. Το μέγεθος του ιόντος σχετίζεται με τη δραστικότητα του και με την ικανότητά του να προσανατολίζει τα υπόλοιπα ιόντα που βρίσκονται μέσα στο διάλυμα. Επομένως, είναι πιθανόν να παίζει σημαντικό ρόλο τόσο στη διαλυτοποίηση όσο και στον πολυμερισμό που πραγματοποιούνται κατά τη διάρκεια της γεωπολυμερικής σύνθεσης. Έτσι, το εύρος τιμών που παίρνει ο λόγος  $\frac{Na}{(Na+K)}$  κυμαίνεται από 0 όταν το διάλυμα ενεργοποίησης δεν περιέχει καθόλου καυστικό νάτριο, μέχρι 1 όταν δεν περιέχει καθόλου καυστικό κάλιο. Στους ενδιάμεσους λόγους, το καυστικό νάτριο και το καυστικό κάλιο συμμετέχουν σε διαφορετικές αναλογίες. Με τον τρόπο αυτόν, είναι δυνατόν να μελετηθεί η επίδραση του είδους του αλκαλίου στον γεωπολυμερισμό των πρώτων υλών.

### 6.1.3 ΠΕΡΙΕΚΤΙΚΟΤΗΤΑ ΔΙΑΛΥΜΑΤΟΣ ΣΕ ΔΙΑΛΥΤΟ ΠΥΡΙΤΙΟ

Ο λόγος  $\frac{[\text{Si}]}{\text{M}_2\text{O}}$  έχει σχέση με την πολυσυμπύκνωση του αντιδρώντος μείγματος και με την αντίδραση μεταξύ των ιόντων  $\text{AlOH}_4^-$  και του πυριτίου. Η χαμηλότερη τιμή που επιλέχθηκε αν λαμβάνει ο λόγος αυτός είναι 0 και αφορά την περίπτωση που το διάλυμα ενεργοποίησης δεν περιέχει καθόλου διαλυτό πυρίτιο. Η μέγιστη τιμή που λαμβάνει ο συγκεκριμένος λόγος είναι 2 και σχετίζεται με τον φυσικό περιορισμό διαλυτότητας του πυριτίου σε αλκαλικά διαλύματα. Το διάλυμα που προκύπτει κάθε φορά που ο λόγος  $\frac{[\text{Si}]}{\text{M}_2\text{O}}$  παίρνει την τιμή 2 είναι κορεσμένο σε πυρίτιο και οποιαδήποτε επιπλέον ποσότητα πυριτίου δεν μπορεί να διαλυτοποιηθεί.

### 6.1.4 ΣΤΕΡΕΑ ΠΡΟΣ ΥΓΡΑ

Ως **s** θεωρείται το σύνολο της μάζας όλων των στερεών συστατικών που συμμετέχουν στην αντίδραση, ενώ ως **w** η μάζα του χρησιμοποιημένου νερού. Το νερό είναι απαραίτητο, καθώς παρέχει ένα μέσο μεταφοράς των διαλυτοποιημένων ιόντων στην περιοχή που γίνεται η αντίδραση. Η μεγαλύτερη ποσότητα νερού εξατμίζεται κατά τη διάρκεια της ωρίμανσης, κάποιο ποσοστό όμως παραμένει και συνδέεται φυσικά ή χημικά με το γεωπολυμερές. Μεγάλη ποσότητα νερού στο διάλυμα ενεργοποίησης σημαίνει μικρότερο pH, ενώ πολύ μικρή ποσότητα προκαλεί προβλήματα εργασιμότητας στο μείγμα. Ο λόγος μάζας στερεών προς υγρών κυμάνθηκε από 2.50 ως 3.50.

## 6.2 ΣΧΕΔΙΑΣΜΟΣ ΠΕΙΡΑΜΑΤΟΣ ΜΕ ΤΗΝ ΜΕΘΟΔΟ TAGUCHI

Η μεθοδολογία που ακολουθήθηκε για τη διεξαγωγή των πειραμάτων βασίστηκε στο πολυπαραγοντικό μοντέλο σχεδιασμού πειραμάτων Taguchi. Επιλέχθηκε όπως αναφέρθηκε και παραπάνω η ύπαρξη τεσσάρων διαφορετικών παραγόντων  $\left( \frac{M}{Al}, \frac{Na}{Na+K}, \frac{[Si]}{M_2O}, \frac{s}{w} \right)$ , κάθε ένας με διακύμανση πέντε επιπέδων, αυξάνοντας έτσι την πληροφοριακή αξία του πειράματος χωρίς όμως να υπάρχει πολύ μεγάλος αριθμός πειραματικών δοκιμών. Σε περίπτωση που χρησιμοποιούνταν το πλήρες παραγοντικό μοντέλο, θα ήταν αναγκαία η δημιουργία  $5^4 = 625$  πειραμάτων. Επομένως, χρησιμοποιώντας το πολυπαραγοντικό μοντέλο του Taguchi, γίνεται να εξαχθεί συμπέρασμα με την δημιουργία μόλις 25 πειραματικών δοκιμών με μικρό περιθώριο σφάλματος.

Η ορθογώνια διάταξη που χρησιμοποιήθηκε στο εν λόγω πείραμα (πιν.5.1), σύμφωνα με την οποία εξετάζονται τέσσερις παράγοντες σε πέντε επίπεδα τιμών, όπως φαίνεται και στους πίνακες 6.2 και 6.3:

Πίνακας 6.1: Παράμετροι και επίπεδα τιμών που εξετάστηκαν με την μέθοδο Taguchi

Παράμετροι	Επίπεδο 1	Επίπεδο 2	Επίπεδο 3	Επίπεδο 4	Επίπεδο 5
Αλκάλιο προς αργίλιο $\left( \frac{M}{Al} \right)$	0.50	0.70	0.90	1.10	1.30
Είδος αλκαλίου $\left( \frac{Na}{(Na+K)} \right)$	0.00	0.25	0.50	0.75	1.00
Περιεκτικότητα διαλύματος σε διαλυτό Si $\left( \frac{[Si]}{M_2O} \right)$	0.00	0.50	1.00	1.50	2.00
Στερεά προς υγρά $\left( \frac{s}{w} \right)$	2.50	2.75	3.00	3.25	3.50

Πίνακας 6.2: Ορθογώνια διάταξη Taguchi σύμφωνα με τις στάθμες των παραμέτρων

Πείραμα	Στάθμες παραμέτρων			
	M/AI	Na/(Na + K)	[Si]/M <sub>2</sub> O	s/w
1	1	1	1	1
2	1	2	2	2
3	1	3	3	3
4	1	4	4	4
5	1	5	5	5
6	2	1	2	3
7	2	2	3	4
8	2	3	4	5
9	2	4	5	1
10	2	5	1	2
11	3	1	3	5
12	3	2	4	1
13	3	3	5	2
14	3	4	1	3
15	3	5	2	4
16	4	1	4	2
17	4	2	5	3
18	4	3	1	4
19	4	4	2	5
20	4	5	3	1
21	5	1	5	4
22	5	2	1	5
23	5	3	2	1
24	5	4	3	2
25	5	5	4	3



Πίνακας 6.3: Ορθογώνια διάταξη Taguchi σύμφωνα με τις τιμές των παραμέτρων

Πείραμα	Παράμετροι			
	M/AI	Na/(Na + K)	[Si]/M <sub>2</sub> O	s/w
1	0.50	0.00	0.00	2.50
2	0.50	0.25	0.50	2.75
3	0.50	0.50	1.00	3.00
4	0.50	0.75	1.50	3.25
5	0.50	1.00	2.00	3.50
6	0.70	0.00	0.50	3.00
7	0.70	0.25	1.00	3.25
8	0.70	0.50	1.50	3.50
9	0.70	0.75	2.00	2.50
10	0.70	1.00	0.00	2.75
11	0.90	0.00	1.00	3.50
12	0.90	0.25	1.50	2.50
13	0.90	0.50	2.00	2.75
14	0.90	0.75	0.00	3.00
15	0.90	1.00	0.50	3.25
16	1.10	0.00	1.50	2.75
17	1.10	0.25	2.00	3.00
18	1.10	0.50	0.00	3.25
19	1.10	0.75	0.50	3.50
20	1.10	1.00	1.00	2.50
21	1.30	0.00	2.00	3.25
22	1.30	0.25	0.00	3.50
23	1.30	0.50	0.50	2.50
24	1.30	0.75	1.00	2.75
25	1.30	1.00	1.50	3.00

### 6.3 ΔΙΕΡΕΥΝΗΣΗ ΕΠΙΔΡΑΣΗΣ ΤΩΝ ΠΑΡΑΜΕΤΡΩΝ ΣΤΟΝ ΓΕΩΠΟΛΥΜΕΡΙΣΜΟ

Τα αποτελέσματα των αντοχών θλίψης, καθώς και οι αντίστοιχες πυκνότητές τους παρουσιάζονται στον πίνακα 6.4. Οι τιμές των αντοχών αναφέρονται στον μέσο όρο των τριών δοκιμιών, με διόρθωση της κάθε τιμής όπου απαιτείται λόγω διαφοράς στο μέγεθος του εκάστοτε δοκιμίου.

Πίνακας 6.4: Αντοχές σε θλίψη και πυκνότητα των δοκιμιών

Πείραμα	Πυκνότητα ( $\frac{g}{cm^3}$ )	Αντοχές (MPa)	Πείραμα	Πυκνότητας ( $\frac{g}{cm^3}$ )	Αντοχές (MPa)
1	1665	0.98	14	1762	21.37
2	1753	3.64	15	1848	75.91
3	1788	28.05	16	1748	71.06
4	1819	59.69	17	1801	102.77
5	1847	69.30	18	1650	22.00
6	1772	21.01	19	1826	70.17
7	1753	71.06	20	1727	81.92
8	1817	107.45	21	1754	96.36
9	1722	40.29	22	1688	18.36
10	1720	16.79	23	1714	42.85
11	1867	73.51	24	1755	85.84
12	1740	64.17	25	1811	108.36
13	1776	89.77			

Ο πίνακας 6.5 αναφέρεται στη συμβολή καθενός από τους λόγους που μελετήθηκαν στην διαμόρφωση των μηχανικών αντοχών των γεωπολυμερών, όπως

προέκυψε από την μαθηματική επεξεργασία των δεδομένων σύμφωνα με την μεθοδολογία Taguchi.

Πίνακας 6.5: Συμβολή των παραμέτρων στη διαμόρφωση των μηχανικών αντοχών

Παράμετροι	Επίδραση %	Σειρά σημαντικότητας
Αλκάλιο προς αργίλιο $\left(\frac{M}{Al}\right)$	21.9	2
Είδος αλκαλίου $\left(\frac{Na}{(Na + K)}\right)$	4.8	4
Περιεκτικότητα διαλύματος σε διαλυτό Si $\left(\frac{[Si]}{M_2O}\right)$	66.7	1
Στερεά προς υγρά $\left(\frac{s}{w}\right)$	6.6	3

Ο παράγοντας που φαίνεται ότι επιδρά σημαντικότερα στη διαμόρφωση των μηχανικών αντοχών των γεωπολυμερών είναι η περιεκτικότητα του διαλύματος σε διαλυτό πυρίτιο. Η μεταβολή του λόγου αυτού επιδρά σε ποσοστό περίπου 70% τις μηχανικές ιδιότητες των παραγόμενων γεωπολυμερών. Δεύτερος σε σημαντικότητα παράγοντας είναι ο λόγος αλκάλιο προς αργίλιο, ο οποίος επιδρά σε ποσοστό περίπου 22% τις μηχανικές ιδιότητες των γεωπολυμερών. Ο λόγος στερών προς υγρών καθώς και το είδος του αλκαλίου επηρεάζουν σε μικρότερο βαθμό τις ιδιότητες των παραγόμενων γεωπολυμερών συγκριτικά με τους άλλους παράγοντες, με ποσοστό 6% και 5% περίπου αντιστοίχως.

Στους πίνακες 6.6-6.9 παρουσιάζονται οι τιμές των αντοχών για κάθε ένα γεωπολυμερές ανάλογα με τα επίπεδα τιμών κάθε παραμέτρου:

Πίνακας 6.6: Μ.Ο. αντοχών δοκιμών ανάλογα με τον λόγο  $M/Al$

$(M/Al)$	Μ.Ο. Αντοχών (MPa)
0.50	32.33
0.70	51.32
0.90	64.95
1.10	69.59
1.30	84.73

Πίνακας 6.7: Μ.Ο. αντοχών δοκιμών ανάλογα με τον λόγο  $Na/Na+K$

$(Na/Na+K)$	Μ.Ο. Αντοχών (MPa)
0.00	52.58
0.25	52.00
0.50	58.03
0.75	55.47
1.00	86.28

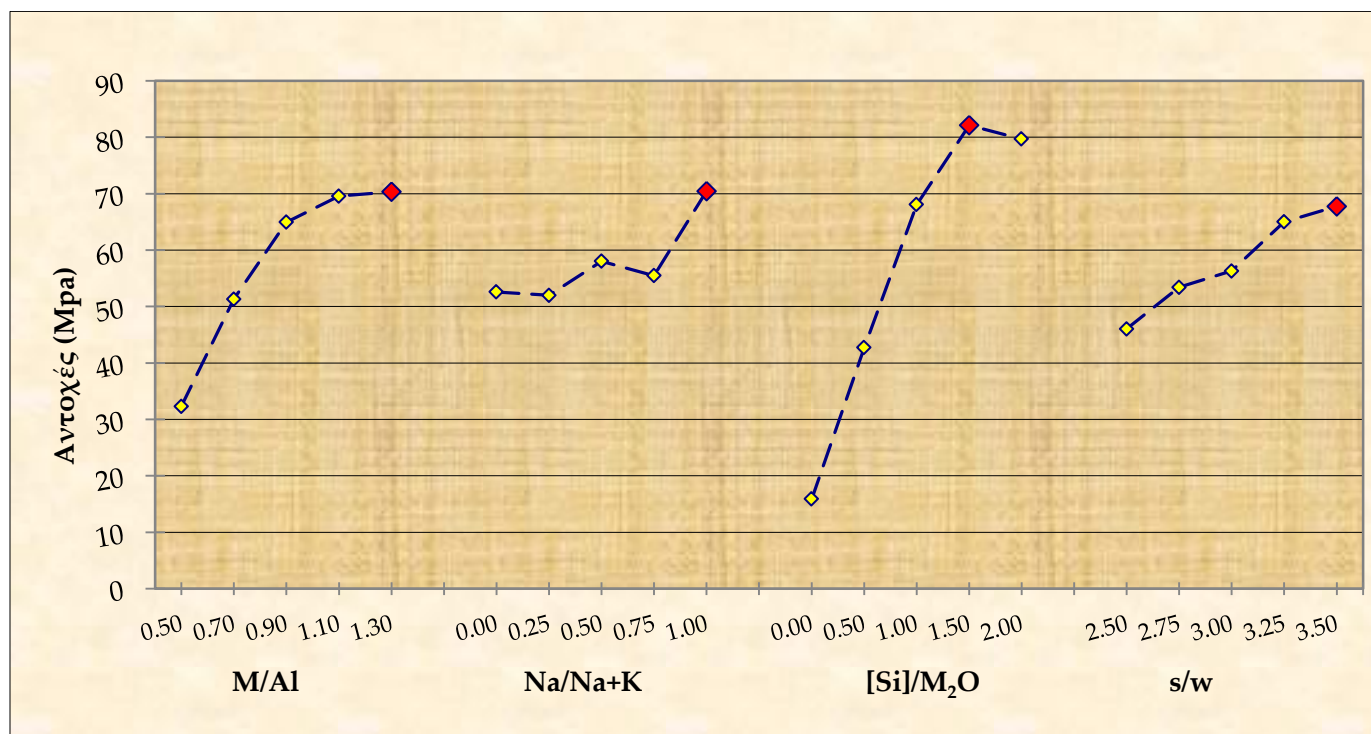
Πίνακας 6.8: Μ.Ο. αντοχών δοκιμών ανάλογα με τον λόγο  $\frac{[Si]}{M_2O}$

$\left(\frac{[Si]}{M_2O}\right)$	Μ.Ο. Αντοχών (MPa)
0.00	15.90
0.50	42.72
1.00	68.08
1.50	92.78
2.00	79.70

Πίνακας 6.9: Μ.Ο. αντοχών δοκιμών ανάλογα με τον λόγο  $\frac{s}{w}$

$\left(\frac{s}{w}\right)$	Μ.Ο. Αντοχών (MPa)
2.50	46.04
2.75	53.42
3.00	61.07
3.25	65.00
3.50	77.93

Τα στοιχεία των παραπάνω πινάκων, μπορούν να αναπαρασταθούν στο παρακάτω διάγραμμα (εικ.6.1):



Εικόνα 6.1: Επίδραση των παραμέτρων στην αντοχή των παραγόμενων γεωπολυμερών

Στην περίπτωση του λόγου μέταλλου προς αργίλιο, παρατηρείται ότι υπάρχει αύξηση μέχρι ο λόγος να φτάσει στο 1.30, όπου φαίνεται να σταθεροποιείται. Περαιτέρω μελέτη του λόγου αυτού επιθυμεί τη διεξαγωγή νέας πειραματικής μέτρησης.

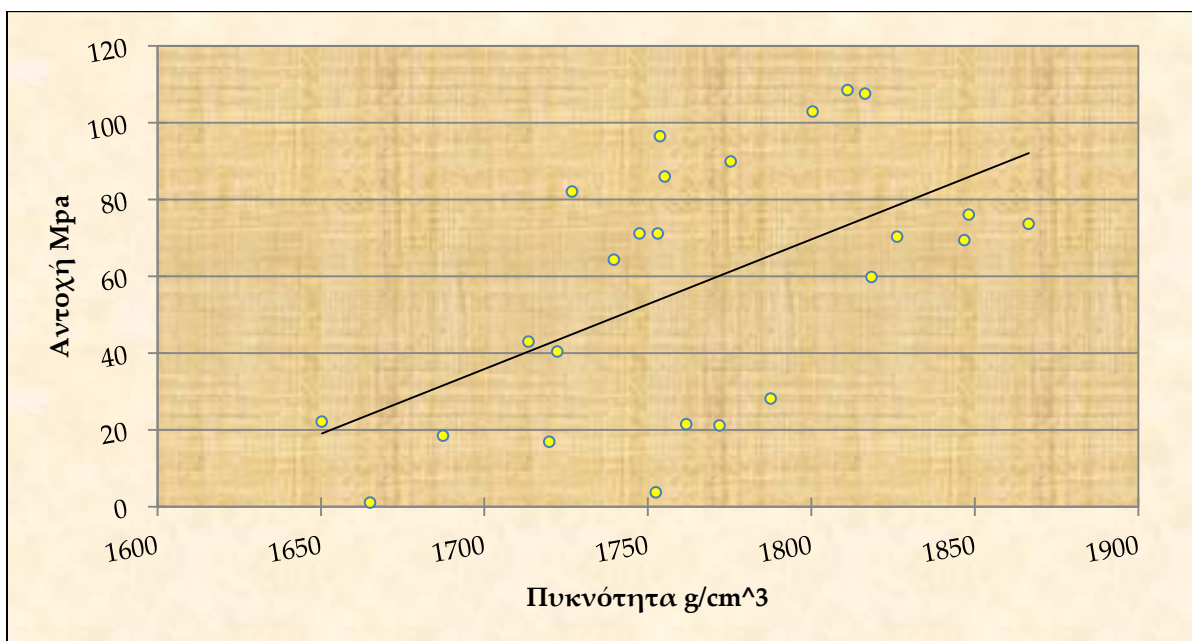
Ο λόγος νατρίου προς το άθροισμα νατρίου και καλίου, δηλαδή αναφορικά με το είδος του μετάλλου, αυξάνει τις αντοχές του παραγόμενου γεωπολυμερούς με αύξηση του ποσοστού του νατρίου, και βέλτιστο θεωρείται το γεγονός να είναι το νάτριο το μόνο μέταλλο.

Όπως αναφέρθηκε προηγουμένως, η περιεκτικότητα του διαλύματος σε διαλυτό πυρίτιο επηρεάζει στο μεγαλύτερο ποσοστό τις αντοχές του γεωπολυμερούς. Οι αντοχές αυξάνουν μέχρι την τιμή 1.50 και εμφανίζουν πτώση για την τιμή 2.00, επομένως το μέγιστο είναι το 1.50.

Αύξηση του λόγου στερεών προς υγρών αυξάνει παράλληλα και τις αντοχές του παραγόμενου γεωπολυμερούς. Η τελευταία εξεταζόμενη τιμή είναι 3.50,

επομένως πρέπει να γίνει έλεγχος για την μέγιστη τιμή του λόγου στην οποία όμως το διάλυμα να παρουσιάζει εργασιμότητα.

Αν σχεδιαστεί το διάγραμμα αντοχών συναρτήσει της πυκνότητας του εκάστοτε γεωπολυμερούς, τότε θα δημιουργηθεί το παρακάτω διάγραμμα:



Εικόνα 6.2: Διάγραμμα αντοχών συναρτήσει της πυκνότητας

Από το διάγραμμα αυτό, φαίνεται ότι υπάρχει τάση να εμφανίζεται αύξηση στις αντοχές με αύξηση της πυκνότητας, εμφανίζοντας όμως παράλληλα και αρκετά μεγάλες αποκλίσεις από τη βέλτιστη ευθεία των μετρήσεων, η οποία προέκυψε με την μέθοδο των ελαχίστων τετραγώνων.

### 6.3.1 ΒΕΛΤΙΣΤΕΣ ΣΥΝΘΗΚΕΣ

Από την εικόνα 6.1, προκύπτει ότι η βέλτιστες τιμές από τις παραμέτρους που έχουν παρθεί αρχικά για την παρασκευή γεωπολυμερούς με μέγιστη αντοχή (νο.26) σε θλίψη είναι η εξής:

- $M/Al$  : 1.30
- $Na/(Na + K)$  : 1.00
- $[Si]/M_2O$  : 1.50
- $s/w$  : 3.50

Όμως, παρατηρήθηκε στην εικόνα 6.1 ότι δεν είναι γνωστό τι αλλαγές θα επιφέρει στις αντοχές των γεωπολυμερών αν ο λόγος μέταλλο προς αργίλιο αυξηθεί παραπάνω από 1.30, καθώς επίσης αν αυξηθεί και ο λόγος στερεά προς υγρά περισσότερο από 3.50. Για αυτόν τον λόγο, διεξήχθησαν άλλες τρεις μετρήσεις, οι Test 1, Test 2 και Test 3 αντίστοιχα. Οι λόγοι που πάρθηκαν για τα πειράματα αυτά παρατίθενται στον πίνακα 6.10:

Πίνακας 6.10: Τιμές των παραμέτρων για τα πρόσθετα πειράματα

Πείραμα	Παράμετροι			
	$M/Al$	$Na/(Na + K)$	$[Si]/M_2O$	$s/w$
26	1.30	1.00	1.50	3.50
Test 1	1.50	1.00	1.50	3.00
Test 2	1.30	1.00	1.50	4.00
Test 3	1.50	1.00	1.50	3.50

Κάνοντας τη συσχέτιση μεταξύ των αποτελεσμάτων, δηλαδή των αντοχών που απέκτησε το κάθε πείραμα, θα είναι δυνατή η τελική απάντηση στο ποιες τιμές των παραμέτρων βελτιστοποιούν τις αντοχές των γεωπολυμερών.

Επομένως, από τη σύγκριση των αντοχών μεταξύ του 26 και του Test 2, θα ευρεθεί η βέλτιστη τιμή για τον λόγο στερεά προς υγρά, καθώς έχουν όλες τις



παραμέτρους ίδιες, εκτός από τον λόγο  $s/w$ . Η σύγκριση των Test 1 και Test 3 αποσκοπεί στον ίδιο λόγο, με τη διαφορά απλά ότι η τιμή μέταλλα προς αργίλιο είναι διαφορετική για να εξεταστεί η περίπτωση να επιδρά διαφορετικά η συγκεκριμένη τιμή του λόγου στερεά προς υγρά στην αντίστοιχη του μέταλλο προς αργίλιο.

Επίσης, με τη σύγκριση 25 και Test 1 θα ευρεθεί ο βέλτιστος λόγος μέταλλο προς αργίλιο, με τα δύο πειράματα να έχουν όλες τις άλλες παραμέτρους ίδιες, εκτός από τον λόγο  $M/AI$ .

Τα αποτελέσματα των αντοχών για τις συγκεκριμένες συνθέσεις φαίνονται στον πίνακα 6.11:

Πίνακας 6.11: Αντοχές σε θλίψη και πυκνότητα των δοκιμίων

Πείραμα	Μ.Ο. Πυκνότητας ( $\frac{g}{cm^3}$ )	Μ.Ο. Αντοχών (MPa)
26	1881	121.73
Test 1	1798	84.87
Test 2	1879	132.66
Test 3	1847	98.03

Από τις μετρήσεις που διεξήχθησαν, συμπεραίνεται ότι σημαντικότερη επίδραση στις τελικές αντοχές έχει η περιεκτικότητα διαλύματος σε διαλυτό πυρίτιο, επηρεάζοντας το τελικό αποτέλεσμα κατά 66.7%, με βέλτιστη τιμή το 1.50.

Δεύτερη σε σημαντικότητα παράμετρος είναι ο λόγος μέταλλο προς αργίλιο, επιδρώντας στις τελικές αντοχές του γεωπολυμερούς κατά 21.9%, με βέλτιστη τιμή για τον λόγο αυτό ίση με 1.30, παρότι διερευνήθηκε και ο λόγος 1.50.

Πολύ μικρότερη επίδραση παρουσιάζει η αλλαγή του λόγου στερεά προς υγρά, συνεισφέροντας με ποσοστό 6.6% στις τελικές αντοχές του γεωπολυμερούς. Βέλτιστος λόγος των αρχικών πειραματικών τιμών ήταν η τιμή 3.50. Αύξηση όμως

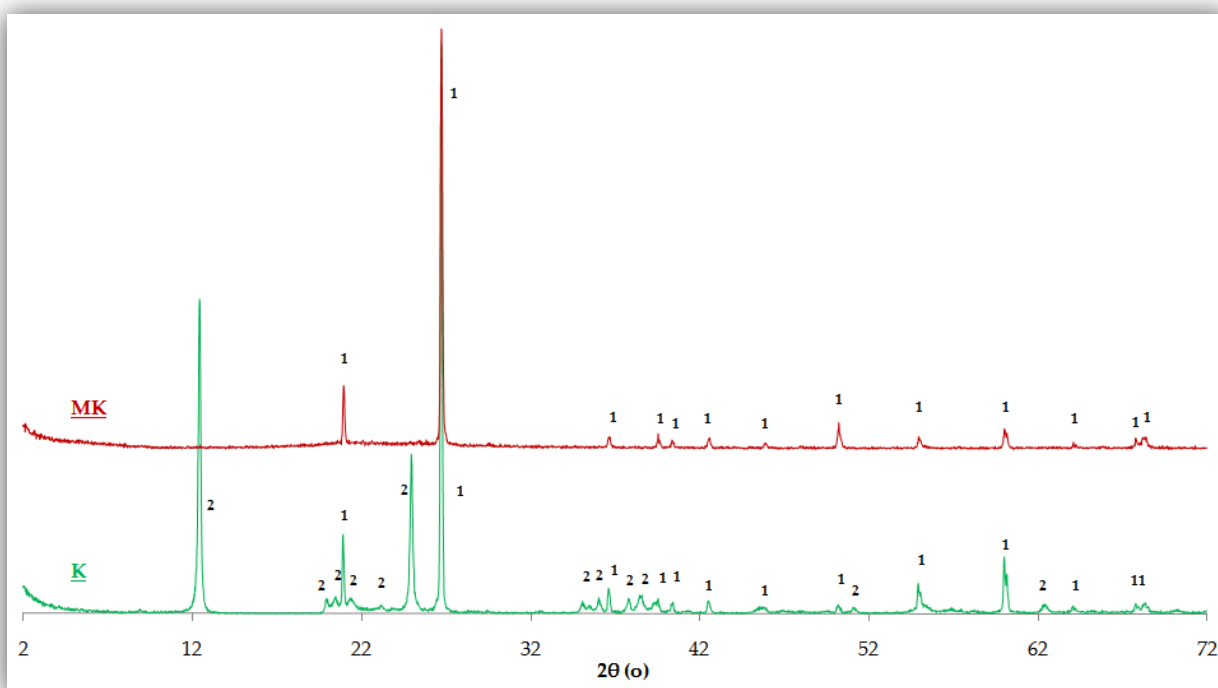
του λόγου στερεά προς υγρά από 3.50 σε 4.00 οδηγεί σε αύξηση των αντοχών κατά 10 MPa περίπου (πειρ.26-Test 2). Περαιτέρω αύξηση του λόγου δεν επετεύχθη λόγω μη εργασιμότητας του υλικού.

Την μικρότερη επίδραση στις τελικές αντοχές του γεωπολυμερούς έχει το είδος του αλκαλίου, με ποσοστό 4.8%. Καλύτερες αντοχές παρουσιάζονται όταν χρησιμοποιηθεί μόνο νάτριο.

## 6.4 ΧΑΡΑΚΤΗΡΙΣΜΟΣ ΤΩΝ ΠΑΡΑΓΟΜΕΝΩΝ ΓΕΩΠΟΛΥΜΕΡΩΝ

### 6.4.1 ΠΕΡΙΘΛΑΣΗ ΑΚΤΙΝΩΝ Χ

Η παρουσίαση των κρυσταλλικών ενώσεων που υπάρχουν σε μία ουσία είναι δυνατόν να επιτευχθεί μέσω της τεχνικής περίθλασης ακτινών Χ (XRD). Όλα τα ακτινοδιάγραμμα XRD που πάρθηκαν παρατίθενται στο **Παράρτημα**. Στην εικόνα 6.2 παρουσιάζονται οι μεταβολές στη σύσταση του καολίνη κατά την μετατροπή του σε μετακαολίνη:



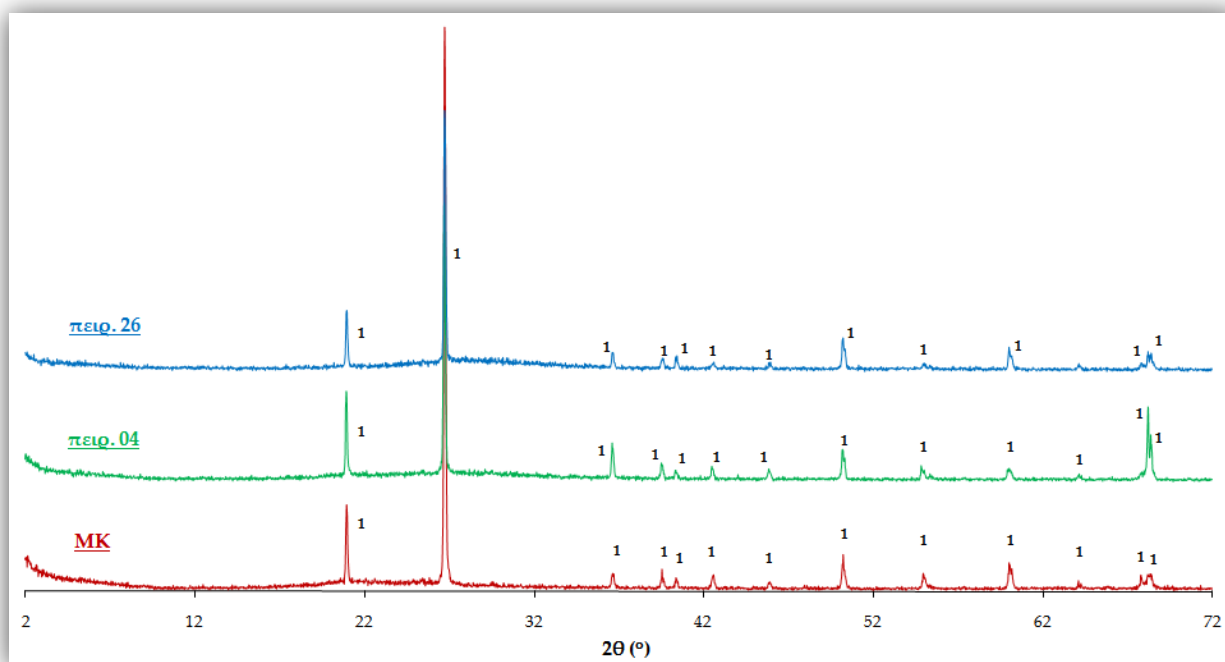
Εικόνα 6.3: Ακτινοδιάγραμμα XRD για τον καολίνη (K) και τον μετακαολίνη (MK)

1: Χαλαζίας      2: Καολινίτης

Το ακτινοδιάγραμμα XRD στην εικόνα 6.2 περιλαμβάνει τον άψητο καολίνη και τον μετακαολινίτη, ο οποίος έχει υποστεί θερμική κατεργασία στους 650 °C για 3 ώρες. Παρατηρείται ότι ο καολίνης περιέχει κορυφές χαλαζία (1) και καολινίτη (2),

ενώ στον μετακαολινίτη παρατηρείται μόνο χαλαζίας. Η απουσία καολινίτη στον μετακαολίνη οφείλεται στη θερμική αποσύνθεσή του. Το μεγαλύτερο μέρος της πρώτης ύλης έχει καταναλωθεί για το σχηματισμό της γεωπολυμερικής μήτρας γεγονός που επιβεβαιώνει τον άμορφο χαρακτήρα των τελικών προϊόντων.

Για τον έλεγχο της διαφοράς σύστασης στα γεωπολυμερή όπου έχουν μεγάλη διαφορά στις τιμές μέταλλο προς αργίλιο ( $M/Al$ ), πάρθηκαν τα ακτινοδιαγράμματα XRD για τα πειράματα 4 και 26 με λόγο μέταλλο προς αργίλιο 0.50 και 1.30 αντιστοίχως. Τα διαγράμματα XRD για τις δύο ουσίες, καθώς και για τον μετακαολίνη ώστε να υπάρχει σύγκριση παρατίθενται στην εικόνα 6.4:

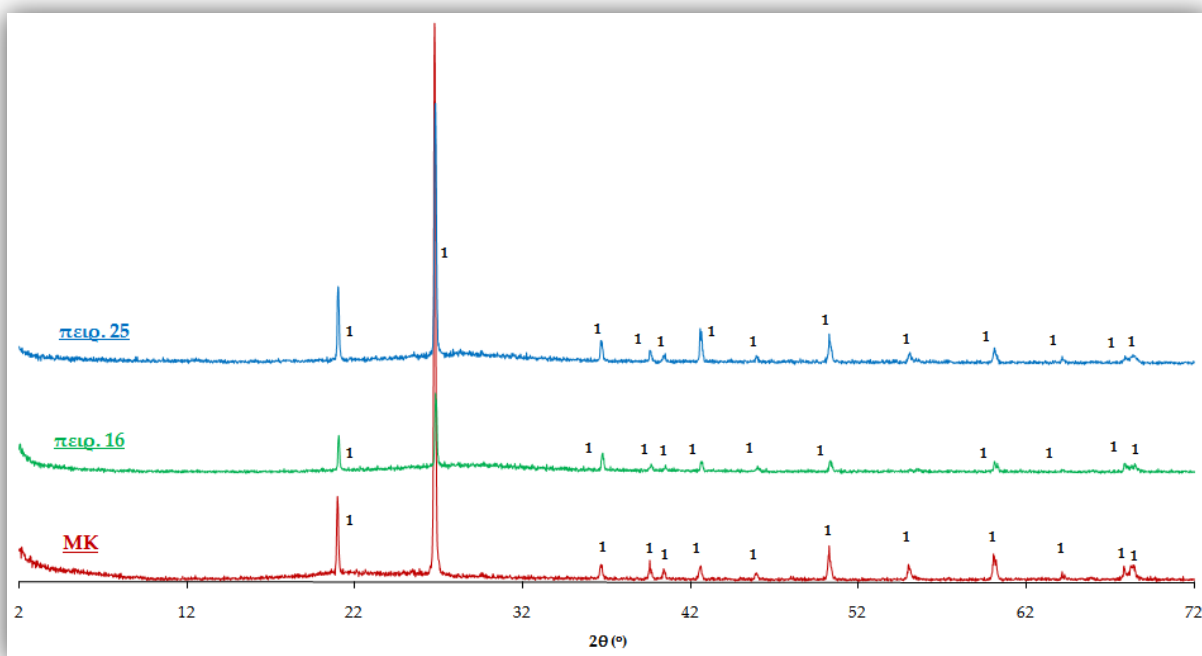


Εικόνα 6.4: Ακτινοδιάγραμμα XRD για τον μετακαολίνη (MK), το πείραμα 04 και το πείραμα 26

1: Χαλαζίας

Παρατηρείται αμέσως ότι η μόνη φάση που παρατηρείται στα πειράματα 04 και 26 είναι αυτή του χαλαζία, καθώς απουσιάζει κάθε άλλη φάση, με τα XRD τους να μην απέχουν ιδιαίτερα από το αντίστοιχο του μετακαολίνη.

Ο έλεγχος της επίδρασης του είδους του μετάλλου θα γίνει με ακτινοδιάγραμμα XRD των δοκιμίων 16 και 25, καθώς το 16 περιέχει μόνο κάλιο και το 25 μόνο νάτριο. Το διάγραμμα XRD των δύο μαζί με το αντίστοιχο του μετακαολίνη φαίνεται στην εικόνα 6.5:



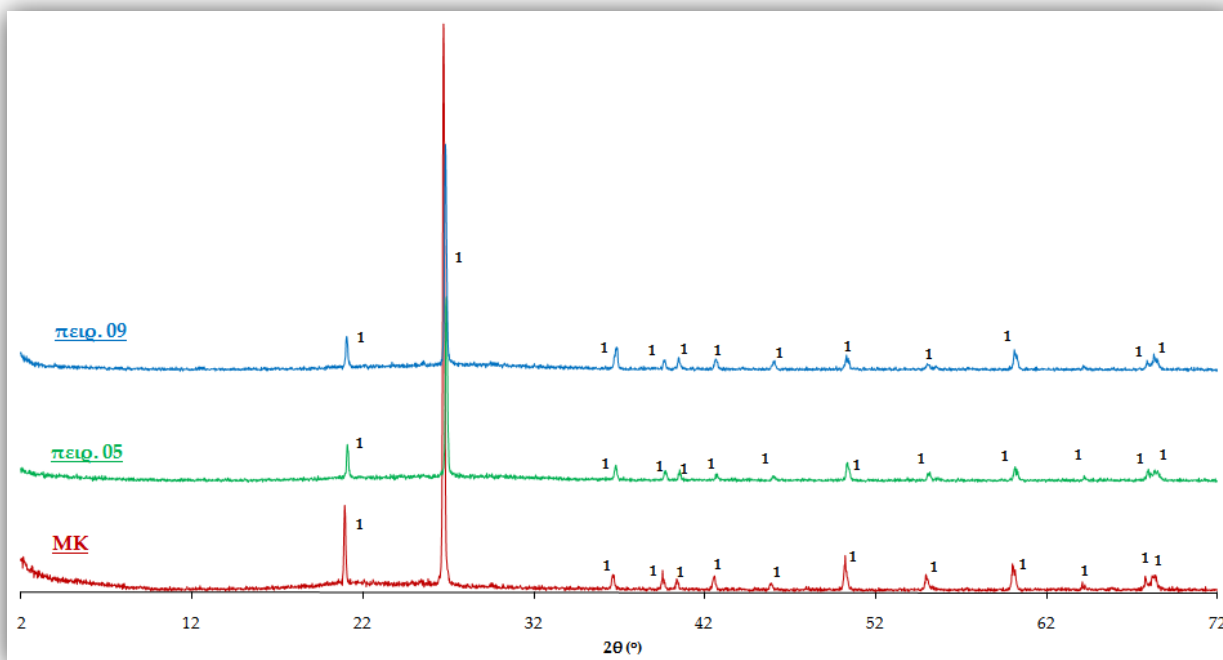
Εικόνα 6.5: Ακτινοδιάγραμμα XRD για τον μετακαολίνη (MK), το πείραμα 16 και το πείραμα 25

1: Χαλαζίας

Παρατηρείται από το ακτινοδιάγραμμα της εικόνας 6.5, ότι η μόνη φάση που παρατηρείται και στις δύο προς μελέτη ενώσεις είναι αυτή του χαλαζία, με τα διαγράμματά τους να είναι παρόμοια με του μετακαολίνη.

Ο χαρακτηρισμός των παραγόμενων γεωπολυμερών μέσω ακτινοδιαγράμματος XRD αναφορικά με τον λόγο στερεά προς υγρά, θα γίνει για τις συνθέσεις 05 και 09, οι οποίες είναι παρόμοιες για τις υπόλοιπες παραμέτρους

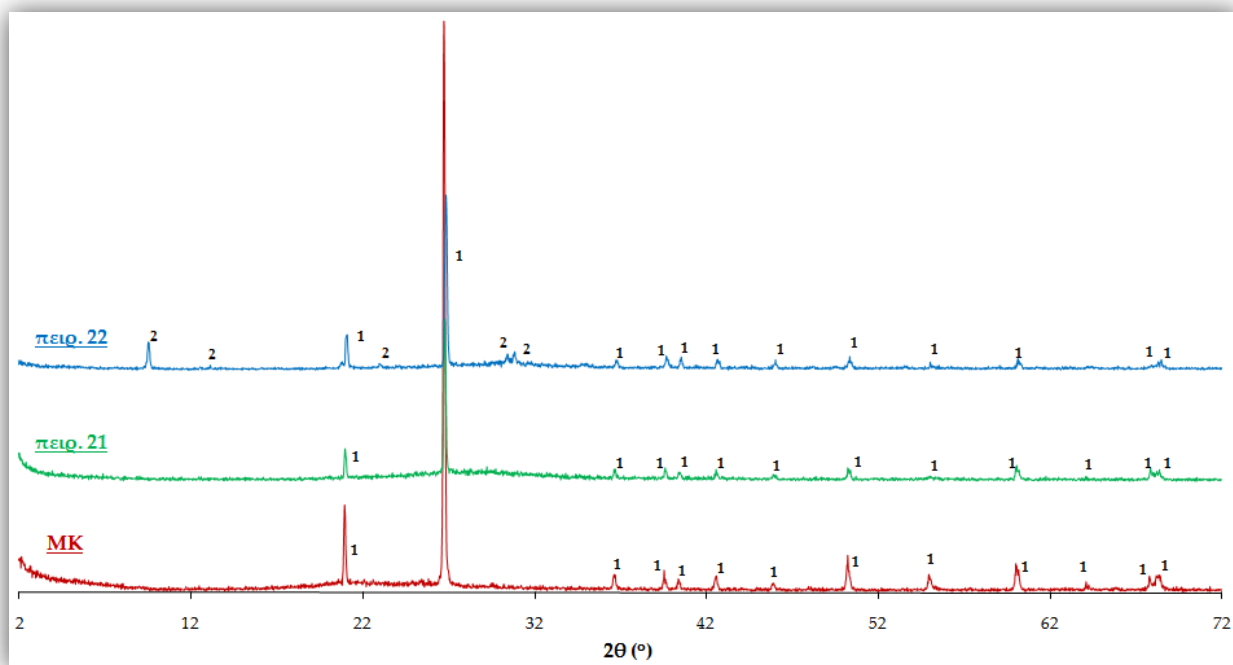
και έχουν αντίστοιχα όμως τον μέγιστο και τον ελάχιστο λόγο στερεών προς υγρών.  
Το διάγραμμα XRD για τις συνθέσεις αυτές παρατίθεται παρακάτω:



*Εικόνα 6.6:* Ακτινοδιάγραμμα XRD για τον μετακαολίνη (MK), το πείραμα 05 και το πείραμα 09  
1: Χαλαζίας

Και σε αυτό το διάγραμμα παρατηρείται η απουσία οποιασδήποτε άλλης φάσεως πέρα από αυτή του χαλαζία, με τα διαγράμματα των δύο δοκιμίων να συμπίπτουν με αυτό του μετακαολίνης.

Ο έλεγχος της επίδρασης της περιεκτικότητας σε διαλυτό πυρίτιο θα γίνει μέσω έλεγχου με XRD των δοκιμίων 21 και 22. Τα δοκίμια αυτά έχουν παρεμφερή όλες τις παραμέτρους, εκτός από την περιεκτικότητα σε διαλυτό πυρίτιο όπου το 21 έχει την μέγιστη περιεκτικότητα και το 22 μηδενική. Τα αποτελέσματα του έλεγχου μέσω ακτινοδιαγράμματος XRD φαίνονται στην εικόνα 6.7:



Εικόνα 6.7: Ακτινοδιάγραμμα XRD για τον μετακαολίνη (MK), το πείραμα 21 και το πείραμα 22  
1: Χαλαζίας 2: Χαβαζίτης

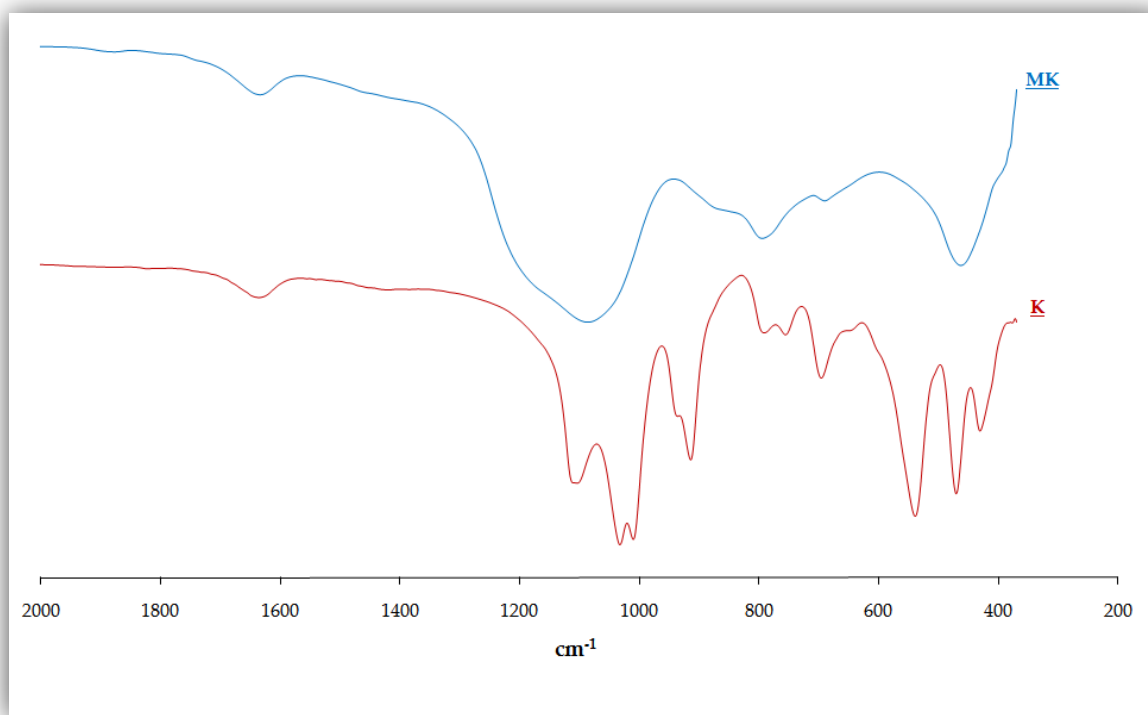
Από το διάγραμμα, παρατηρείται ότι το δοκίμιο 21 έχει παρόμοιο σχήμα με τον μετακαολίνη, με μόνη υπάρχουσα φάση αυτή του χαλαζία. Αντίθετα όμως, στο πείραμα 22, υπάρχει εμφάνιση και φάσης χαβαζίτη ( $\text{CaAl}_2\text{Si}_4\text{O}_{12} \cdot 6 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ), σε μικρές ποσότητες. Η ύπαρξη χαβαζίτη οφείλεται στην μη ύπαρξη καθόλου διαλυτού πυριτίου στο δοκίμιο, καθώς είναι ακόρεστο, και έτσι δεν έχει προκύψει πολυσυμπύκνωση του αντιδρώντος μείγματος. Η μη ύπαρξη διαλυτού πυριτίου, κάνει την αντίδραση του γεωπολυμερισμού να μοιάζει με τη σύνθεση των ζεολιθών, κάτι που ευνοεί τον σχηματισμό, έστω και σε μικρές ποσότητες ζεολιθικής φάσης, όπως ο χαβαζίτης.

#### 6.4.2 ΦΑΣΜΑΤΟΣΚΟΠΙΑ ΥΠΕΡΥΘΡΟΥ

Η υπέρυθη φασματοσκοπία στηρίζεται στην καταγραφή της υπέρυθρης ακτινοβολίας που απορροφάται κατά τη διέγερση των μορίων σε υψηλότερες

ενεργειακές στάθμες δόνησης και περιστροφής. Μέσω της φασματοσκοπίας υπερούθρου είναι δυνατή η συλλογή πληροφοριών για το είδος ενός υλικού, αλλά και τους χαρακτηριστικούς δεσμούς των μορίων του. Τα διαγράμματα IR που ελήφθησαν παρατίθενται στο **Παράρτημα**.

Στην εικόνα 6.8 παρουσιάζεται το διάγραμμα IR για τον καολίνη και τον μετακαολίνη:

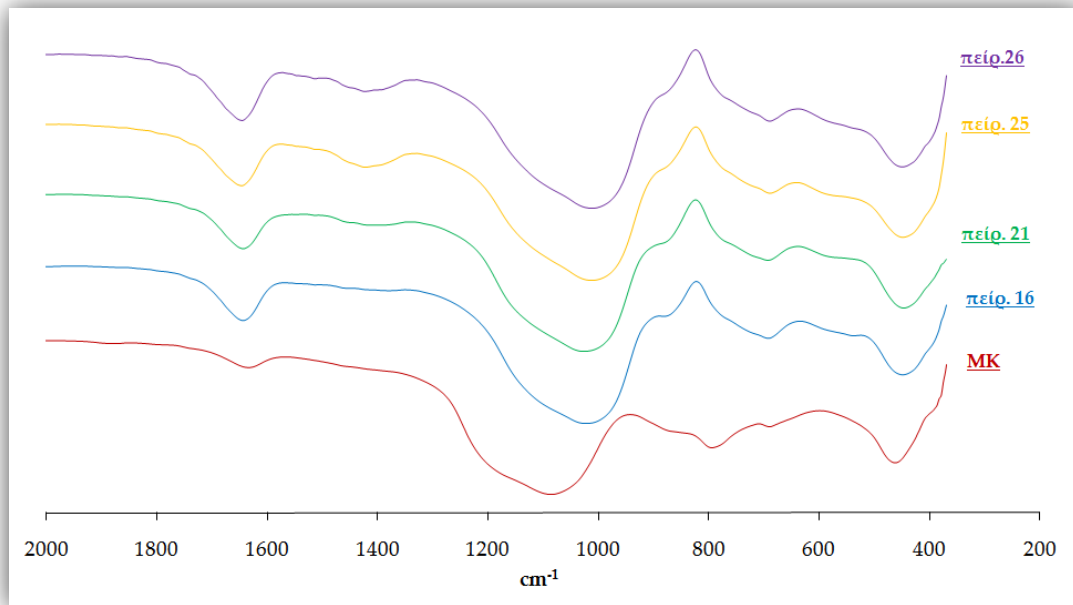


**Εικόνα 6.8:** Διάγραμμα IR για τον καολίνη (K) και τον μετακαολίνη (MK)

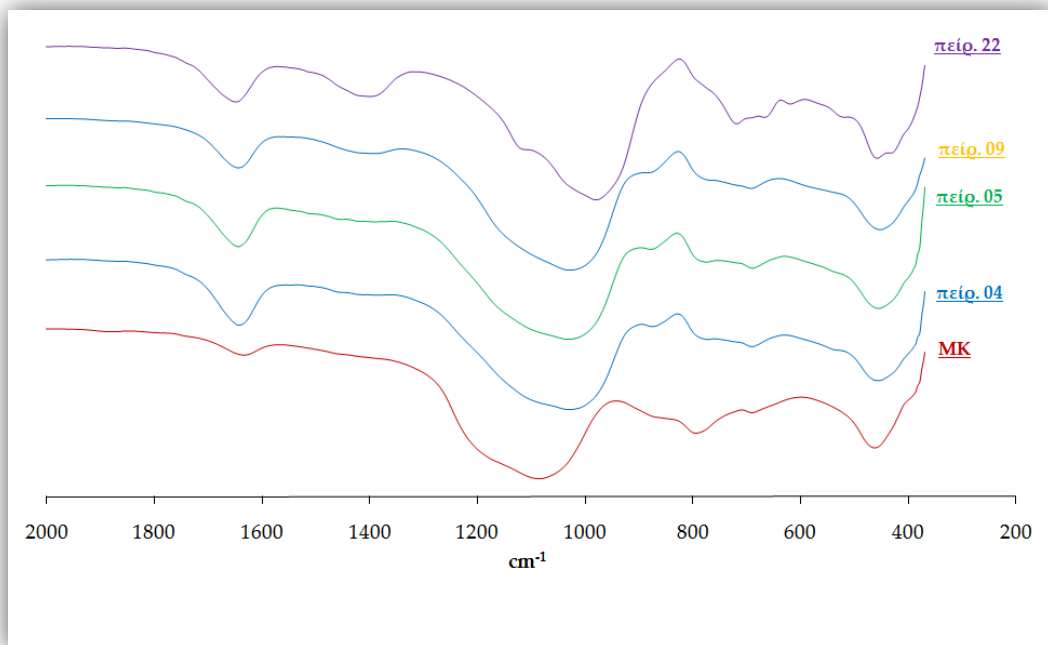
Συγκρίνοντας το διάγραμμα IR για τον καολίνη και τον μετακαολίνη, φαίνεται ότι ο καολίνης, εμφανίζοντας πολλές οξείες κορυφές στο μήκος κύματος  $1200-300\text{ cm}^{-1}$ , έχει μεγάλη κρυσταλλικότητα συγκριτικά με τον μετακαολίνη, ο οποίος έχει λιγότερες και πιο αμβλείες καμπύλες. Η μετατροπή του καολίνης σε καολινίτη αποδεικνύεται από την απουσία μίας νέας μπάντας στα  $916\text{ cm}^{-1}$ . Η μείωση της μπάντας στα  $540$  και  $916\text{ cm}^{-1}$  οφείλεται στην μεταβολή της σύνδεσης του  $\text{Al}^{+3}$ , από οκταεδρική δομή στον καολινίτη σε τετραεδρική στον μετακαολινίτη.



Στις εικόνες 6.9 και 6.10 παρουσιάζονται τα διαγράμματα IR των πειραμάτων 04, 05, 09, 16, 21, 22, 25 και 26, συγκριτικά και με τον μετακαολίνη:



Εικόνα 6.9: Διάγραμμα IR για τον μετακαολίνη (MK) και τα πειράματα 16,21,25 και 26



Εικόνα 6.10: Διάγραμμα IR για τον μετακαολίνη (MK) και τα πειράματα 04,05,09 και 22

Από την ανάγνωση των παραπάνω αποτελεσμάτων, συμπεραίνουμε ότι όλα τα γεωπολυμερή έχουν παρόμοιο γράφημα IR, με εξαίρεση το 22, το οποίο έχει μεν παρόμοια μορφή με τα υπόλοιπα γραφήματα, όμως εμφανίζει αλλαγές στην περιοχή 1100-400  $\text{cm}^{-1}$ .

Η ευρεία απορρόφηση των γεωπολυμερών στην περιοχή 1100-800  $\text{cm}^{-1}$  είναι το κύριο χαρακτηριστικό των φασμάτων και συνδέεται με τις Si-O-T (T: Al ή Si) ασύμμετρες τάσεις δόνησης, και προκαλούνται από αλληλεπικαλυπτόμενες κορυφές. Οι απορροφήσεις στα 1650  $\text{cm}^{-1}$  περίπου αντιστοιχούν στις δονήσεις κάμψης H-O-H. Η απορρόφηση στα 1400  $\text{cm}^{-1}$  που εμφανίζει το πείραμα 22 οφείλεται πιθανόν λόγω της ενανθράκωσης λόγω του ατμοσφαιρικού αέρα, καθώς είναι χαρακτηριστική των  $[\text{CO}_3^{-2}]$  ιόντων. Η απορρόφηση στους 680  $\text{cm}^{-1}$  αφορά τις συμμετρικές δονήσεις τάσης Si-O-Si. Στους 460  $\text{cm}^{-1}$  εμφανίζεται η απορρόφηση που αντιστοιχεί στις ασύμμετρες δονήσεις κάμψης O-Si-O.

Κύρια διαφορά μεταξύ των γεωπολυμερών και του μετακαολίνη αφορά στην απορρόφηση που σχετίζεται με τις ασύμμετρες δονήσεις τάσης Si-O-Si και Si-O-Al. Στην περίπτωση των γεωπολυμερών η απορρόφηση αυτή γίνεται οξύτερη και μετατοπίζεται σε μικρότερους κυματαριθμούς. Η μετατόπιση αυτή είναι ενδεικτική της υποκατάστασης του Si από το Al και χαρακτηριστικό του γεωπολυμερισμού. Οι δονήσεις κάμψης Si-O-Si και Si-O-Al δεν είναι το ίδιο ευαίσθητες στην υποκατάσταση του Si από το Al και δεν παρουσιάζουν αντίστοιχες μετατοπίσεις.

## 7 ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ

Από την παρούσα διπλωματική εργασία προέκυψαν τα παρακάτω συμπεράσματα:

- Η χρήση του πολυπαραγοντικού μοντέλου του Taguchi για το σχεδιασμό των πειραμάτων επιτρέπει τη διερεύνηση της συνδυαστικής επίδρασης πολλών παραμέτρων στον γεωπολυμερισμό και τον καθορισμό των βέλτιστων συνθηκών με πραγματοποίηση πολύ μικρού αριθμού πειραμάτων συγκριτικά με την μέθοδο αλλαγής ενός συντελεστή τη φορά.
- Οι βέλτιστες συνθήκες για τη σύνθεση γεωπολυμερών από το συγκεκριμένο μετακαολίνη εμφανίστηκαν για γεωπολυμερές με λόγο μέταλλο προς αργίλιο για το μείγμα 1.30, στερεά προς υγρά ίσα με 4.00 για το μείγμα, 1.00 νάτριο προς νάτριο και κάλιο για το διάλυμα ενεργοποίησης και 1.50 περιεκτικότητα του διαλύματος ενεργοποίησης σε διαλυτό πυρίτιο. Οι αντοχές του εν λόγω γεωπολυμερούς είναι 132 MPa.
- Σημαντικότερη παράμετρος στην δημιουργία γεωπολυμερών με αυξημένες αντοχές είναι η περιεκτικότητα διαλύματος ενεργοποίησης σε διαλυτό πυρίτιο, επηρεάζοντας τις αντοχές κατά 66.7%, με βέλτιστη τιμή το 1.50. Η τιμή ίση με 0 δίνει τις μικρότερες αντοχές και αυξάνεται σταδιακά μέχρι το 1.50, εμφανίζοντας μετά πτώση για τιμή ίση με 2.00.
- Δεύτερη σε σημαντικότητα παράμετρος είναι ο λόγος μέταλλο προς αργίλιο στο μείγμα, επιδρώντας στις τελικές αντοχές του γεωπολυμερούς κατά 21.9%. Βέλτιστη τιμή για τον λόγο μέταλλο προς αργίλιο, υπολογίστηκε ότι είναι η 1.30. Μικρότερες αντοχές εμφανίζονται για λόγο ίσο με 0.50, εμφανίζοντας συνεχή άνοδο μέχρι την τιμή 1.30. Για τιμή μέταλλο προς αργίλιο ίση με 1.50 εμφανίζεται πτώση των αντοχών του γεωπολυμερούς.
- Πολύ μικρότερη επίδραση παρουσιάζει η αλλαγή του λόγου στερεά προς υγρά, συνεισφέροντας με ποσοστό 6.6% στις τελικές αντοχές του

γεωπολυμερούς. Βέλτιστος λόγος των τιμών ήταν η τιμή 4.00. Ελάχιστες αντοχές εμφανίζονται για λόγο στερεά προς υγρά ίσο με 2.50, εμφανίζοντας συνεχή άνοδο μέχρι την τιμή 4.00, η οποία ήταν η μέγιστη στην οποία ήταν καλή η εργασιμότητα του μείγματος.

- Την μικρότερη επίδραση στις τελικές αντοχές του γεωπολυμερούς έχει το είδος του αλκαλίου, με ποσοστό 4.8%. Καλύτερες αντοχές παρουσιάζονται να χρησιμοποιηθεί εξολοκλήρου νάτριο. Οι τιμές του λόγου όταν ισούται με 0 και 0.25 αντιστοιχούν στις ελάχιστες αντοχές των γεωπολυμερών, ενώ για τιμή ίση με 0.50 εμφανίζεται μεγαλύτερη τιμή συγκριτικά με τον λόγο 0.75. Μεγαλύτερες αντοχές εμφανίζονται όμως όταν το αλκάλιο στο διάλυμα ενεργοποίησης είναι μόνο νάτριο.
- Ο γεωπολυμερισμός δεν επιφέρει αλλαγές στην κρυσταλλικότητα των γεωπολυμερών, με τα ακτινοδιαγράμματα XRD τους να μη διαφέρουν από το αντίστοιχο του συγκεκριμένου μετακαολίνη, παρουσιάζοντας μόνο φάση χαλαζία. Σε περιπτώσεις όπου δεν έχει προστεθεί διαλυτό πυρίτιο σε μικρή συγκέντρωση κάποια ζεολιθική φάση, όπως χαβαζίτης. Η παρουσία ζεολιθικής φάσης οφείλεται στην μη ύπαρξη καθόλου διαλυτού πυριτίου στο διάλυμα και έτσι δεν έχει προκύψει πολυσυμπύκνωση του αντιδρώντος μείγματος.

## ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

- 1 V. Glukhovsky, **"Soil Silicates"**, Gosstroyizdat Ukrainy Publishing, Kiev, 1959
- 2 M. Brito, E. Case, W. M. Kriven, **"Developments in Porous, Biological, and Geopolymer Ceramics"**, εκδ. Wiley, New Jersey, USA, 2008
- 3 Κ. Κορνίτσας, Δ. Ζαχαράκη, **"Συμβολή στη διερεύνηση των μηχανισμών γεωπολυμερισμού μεταλλουργικών αποβλήτων με έμφαση στις σκωρίες ηλεκτροκαμίνων"**, Τμήμα Ορυκτών Πόρων Πολυτεχνείου Κρήτης, Χανιά, 2009
- 4 J. Davidovits, **"Geopolymers: Inorganic Polymeric New Materials"**, Journal of Thermal Analysis, 1991
- 5 Γ. Κακάλη, Χ. Παναγιωτοπούλου, **"Σύνθεση και Ιδιότητες Γεωπολυμερών από βιομηχανικά πετρώματα και παραπροϊόντα"**, Τμήμα Χημικών Μηχανικών Εθνικού Μετσόβιου Πολυτεχνείου, Αθήνα, 2009
- 6 J. Davidovits, **"Geopolymer, Chemistry & Applications"**, Institut Géopolymère, Saint Quentin, France, 2008
- 7 Hui Xu, Qin Li, Lifeng Shen, Wei Wang, Jianping Zhai, **"Synthesis of thermostable geopolymer from circulating fluidized bed combustion (CFBC) bottom ashes"**, Nanjing University, 2009
- 8 J. Davidovits, **"Geopolymer, green chemistry and sustainable development"**, Institut Géopolymère, Saint Quentin, France, 2005
- 9 J. Davidovits., **"Proceedings of the 2nd International Conference on Geopolymer '99"**, Saint Quentin, France, 1999
- 10 J.C. Kotz, P. Treichel, J. R. Townsend, **"Chemistry and Chemical reactivity"**, Thomson Brooks/ Cole, Belmont, USA, 2009

- 11 K. Ikeda, **"Consolidation of mineral powders by the geopolymer binder technique for materials use"**, Journal of the Mining and Materials Processing, Institute of Japan, 1998
- 12 J.W. Phair, J.S. J. Van Deventer, **"Compositional Effects and Microstructure of Fly Ash-Based Geopolymers"**, Department of Chemical Engineering, University of Melbourne, Victoria, Australia, 2001
- 13 J.G.S. Van Jaarsveld, J.G.J. Van Deventer, L. Lorenzen, **"The potential use of geopolymeric materials to immobilize toxic metals: Part II: Theory and applications"**, Miner Eng, 1997
- 14 J.G.S. Van Jaarsveld, J.S.J. Van Deventer, A. Schwartzman., **"The potential use of geopolymeric materials to immobilize toxic metals :Part II: Material and leaching characteristics"**, Miner Eng, 1999
- 15 J. L. Provis, S.J. Jannie, van Deventer, **"Geopolymerisation kinetics. 1. In situ energy-dispersive X-ray diffractometry"**, Department of Chemical and Biomolecular Engineering, The University of Melbourne, Australia
- 16 J.L. Provis, J.S.J. van Deventer, **"Geopolymerisation kinetics. 2. Reaction kinetic modeling"**, Department of Chemical and Biomolecular Engineering, The University of Melbourne, Australia,
- 17 J.L. Provis, P.A. Walls, J.S.J. van Deventer, **"Geopolymerisation kinetics. 3. Effects of Cs and Sr salts"**, Department of Chemical and Biomolecular Engineering, The University of Melbourne Australia, 2008
- 18 A.V. McCormick, A.T. Bell, C.J. Radke, **"Influence of alkali-metal cations on silicon exchange and silicon-29 spin relaxation in alkaline silicate solutions"**, Journal of Physical Chemistry, 1989
- 19 L. Weng, K. Sagoe-Crentsil, T. Brown, **"Speciation and hydrolysis kinetics of aluminates in inorganic polymer systems"**, In proceedings of the Geopolymer International Conference, Melbourne, Australia, 2002
- 20 H. Xu and J.S.J. Van Deventer, **"The geopolymerisation of aluminosilicate minerals"**, International. Journal of Mineral Processing, Volume 59, 2000

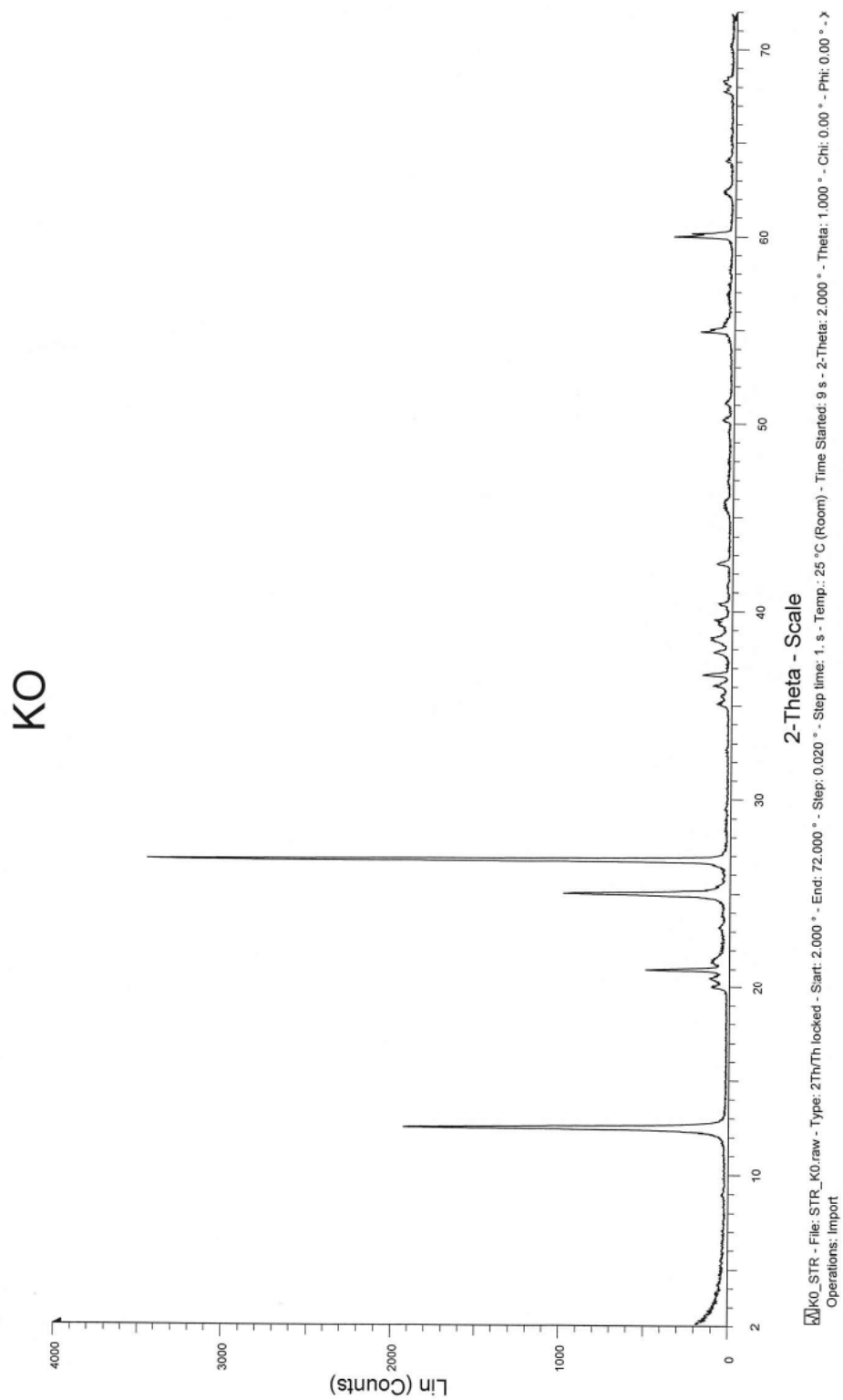
- 21 P. De Silva, K. Sagoe-Crenstil, V. Sirivivatnanon, **“Kinetics of geopolymerisation: Role of SiO<sub>2</sub> and Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>”**, Cement and Concrete Research, 2007
- 22 R.A. Fletcher, K.J.D. MacKenzie, C.L. Nicholson, S. Shimada, **“The composition range of aluminosilicate geopolymers”**, Journal of the European Ceramic Society 25, 2005
- 23 P. Duxson, J.L. Provis, G.C. Lukey, S.W. Mallicoat, W.M. Kriven, J.S.J. van Deventer, **“Understanding the relationship between geopolymer composition, microstructure and mechanical properties”**, Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects, 2005
- 24 M. Schmücker, K.J.D. MacKenzie, **“Microstructure of sodium polysialate siloxo geopolymer”**, Ceramics International, 2005
- 25 Δ. Πάνιας, Ι.Π. Γιαννοπούλου, **“Γεωπολυμερή δομικά υλικά από στερεά αργιλοπυριτικά παραπροϊόντα”**, 1ο Πανελλήνιο Συνέδριο Δομικών Υλικών και Στοιχείων, ΤΕΕ, Αθήνα, 2008
- 26 D. Panias, I.P. Giannopoulou, Th. Perraki, **“Effect of synthesis parameters on the mechanical properties of fly-ash based geopolymers”**, Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects, 2007
- 27 J. Davidovits, **“They built the Pyramids”**, Institut Géopolymère, Saint Quentin, France, 2008
- 28 J. Davidovits, **“Geopolymer, Green Chemistry and Sustainable Development Solutions”**, Institut Géopolymère, Saint Quentin, France, 2005
- 29 J. Davidovits, **“Ancient and modern concretes: What is the real difference?”**, Concrete International, Volume 9, 1987
- 30 [www.geopolymer.org](http://www.geopolymer.org)
- 31 Pei-Yuan Chen, Meh-Ling Lin, Zhi Zheng, **“On the origin of the name kaolin and the kaolin deposits of the Kauling and Dazhou areas”**, Kiangsi, China, 1997

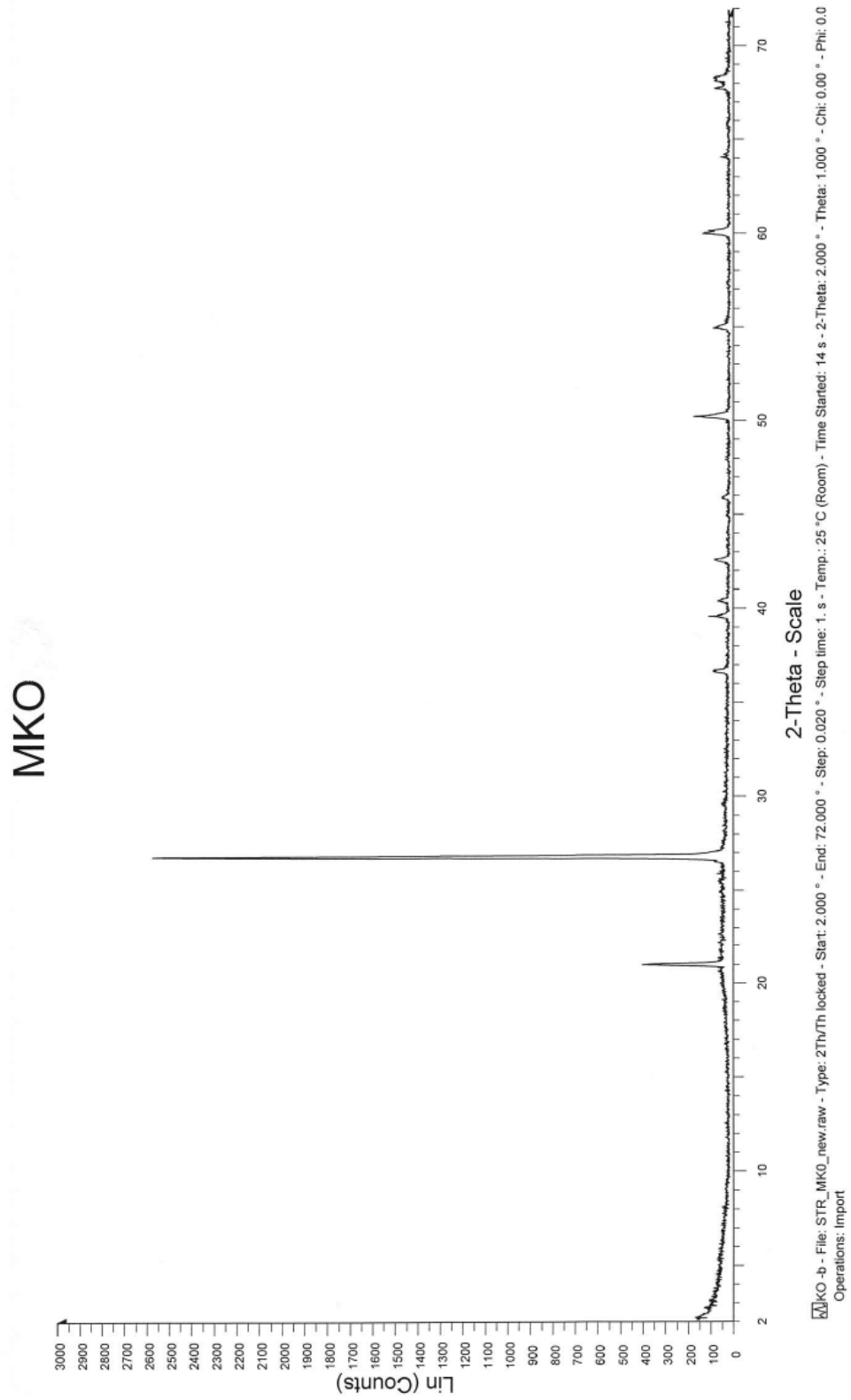
- 32 Α. Κατερινόπουλος, Μ. Σταματάκης, **“Εφαρμοσμένη πετρολογία-Βιομηχανικά Ορυκτά”**, Τμήμα Γεωλογίας Εθνικού και Καποδιστριακού Πανεπιστημίου Αθηνών, Αθήνα, 2005
- 33 Σ. Τσιβιλής, Ε. Μπαδογιάννης, **“Αξιοποίηση Καολινών στη τεχνολογία Σκυροδέματος”**, Τμήμα Χημικών Μηχανικών Εθνικού Μετσόβιου Πολυτεχνείου, Αθήνα, 2002
- 34 Α. Τσιραμπίδης, **“Ίζηματογενή Πετρώματα”**, εκδ. Γιαχούδη, Θεσσαλονίκη, 2008
- 35 Α.Ε. Κατερινόπουλος, **“Ο κόσμος των Ορυκτών”**, εκδ. Συμμετρία, Αθήνα, 2008
- 36 Α. Ε. Κελεπερτζής, **“Γεωχημεία”**, εκδ. Συμμετρία, Αθήνα, 2007
- 37 J. C. Miranda-Trevino<sup>1</sup>, C. A. Coles, **“Kaolinite properties, structure and influence of metal retention on pH”**, Applied Clay Science, 2003
- 38 R. Siddique, J. Klaus, **“Influence of metakaolin on the properties of mortar and concrete: A review”**, Applied Clay Science 43, 2009
- 39 [www.ecosmartconcrete.com](http://www.ecosmartconcrete.com)
- 40 [www.metakaolin.com](http://www.metakaolin.com)
- 41 R.K. Roy, **“A primer on the Taguchi method”**, 2<sup>nd</sup> edition, Society of Manufacturing Engineers
- 42 R.K. Roy, **“Design of experiments using the Taguchi Approach: 16 steps to product and process improvement”**, A Wiley and Interscience publication, Canada, 2001
- 43 D. W. Green, R. Perry, **“Perry’s Chemical Engineers’ Handbook, 8<sup>th</sup> Edition”**, McGraw-Hill, 2008
- 44 Ch. Panagiotopoulou, E. Kontori, Th. Perraki, G. Kakali, **“Dissolution of aluminosilicate minerals and by-products in alkaline media”**, Journal of Material Science, 2007

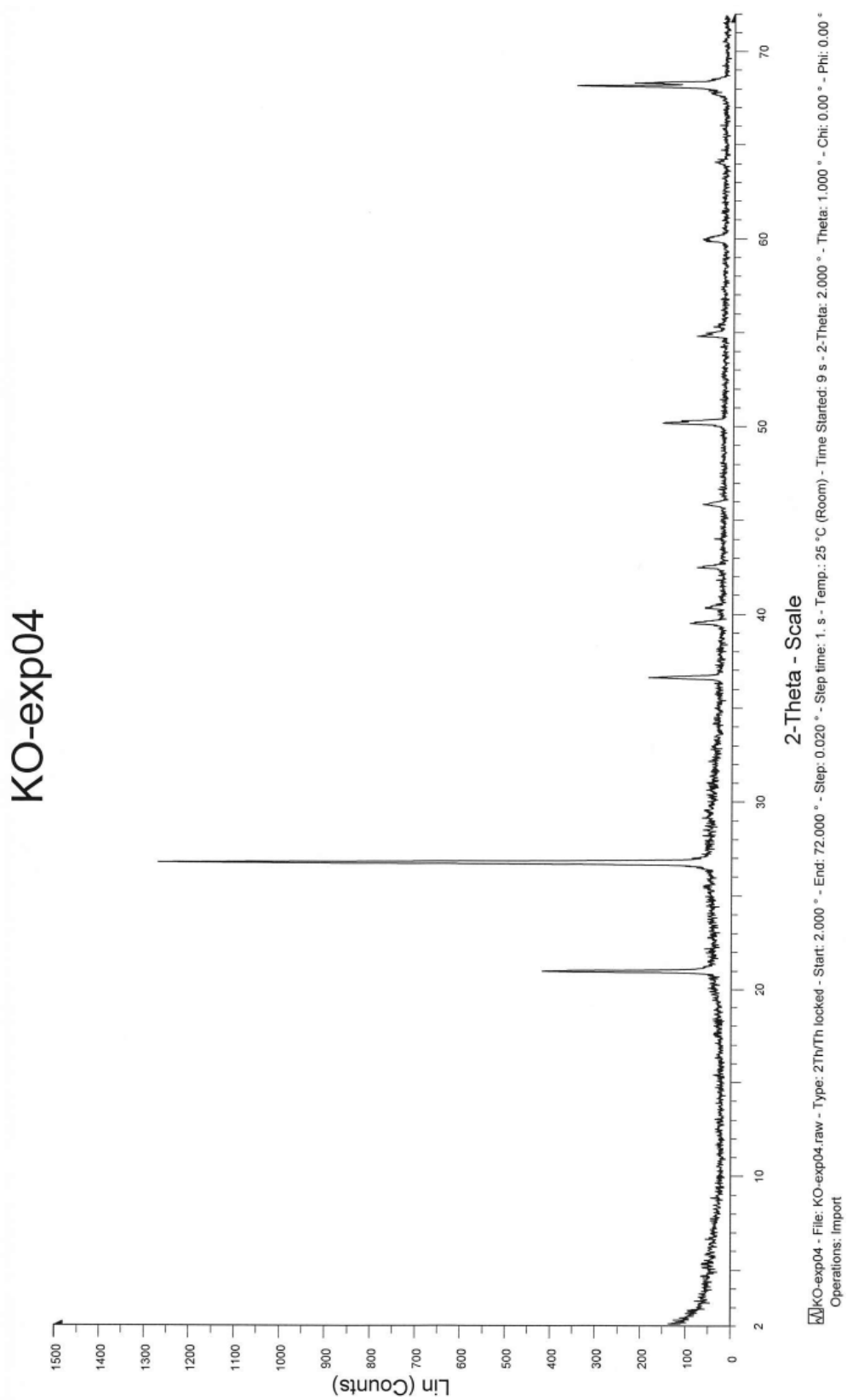


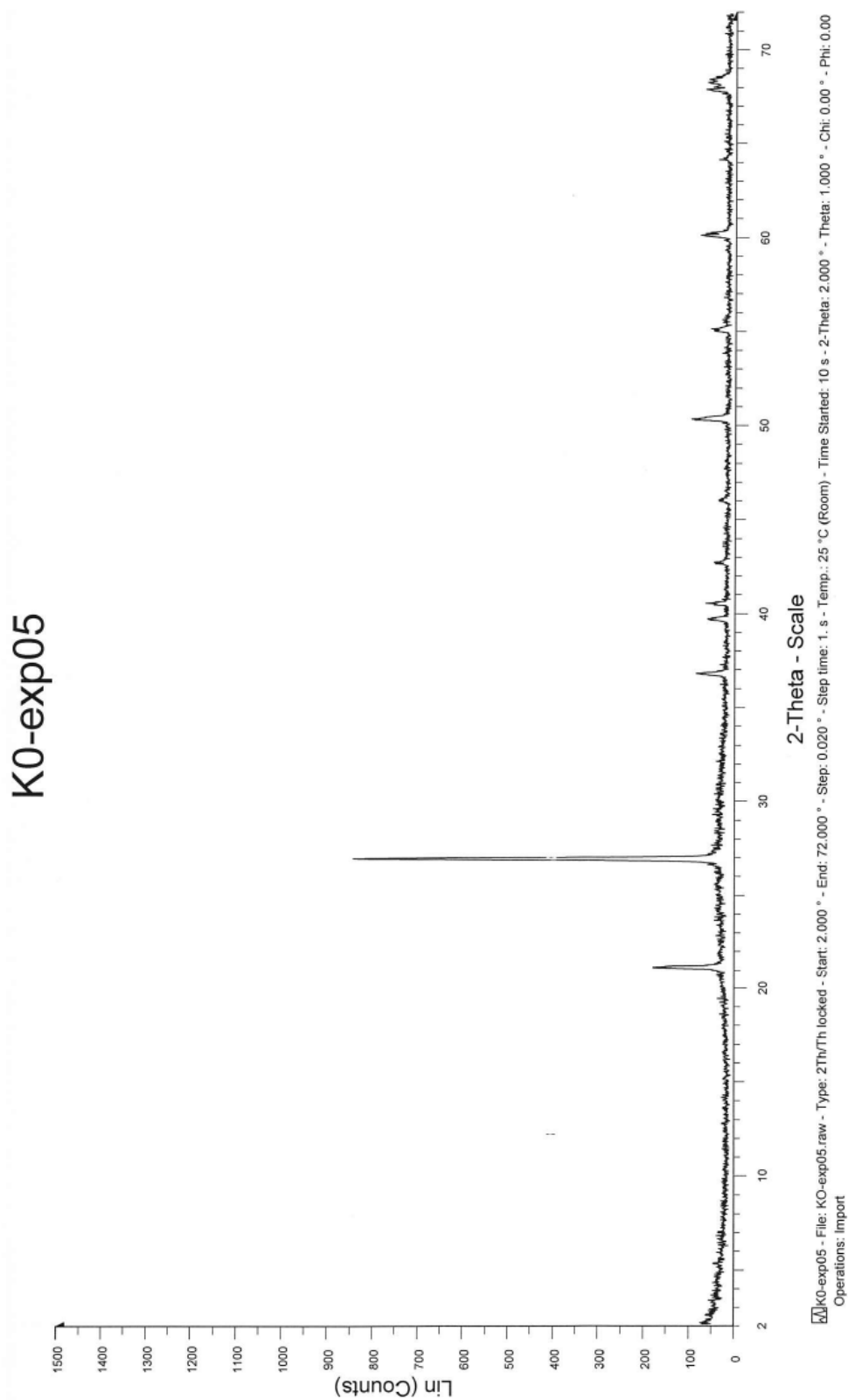
## ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ

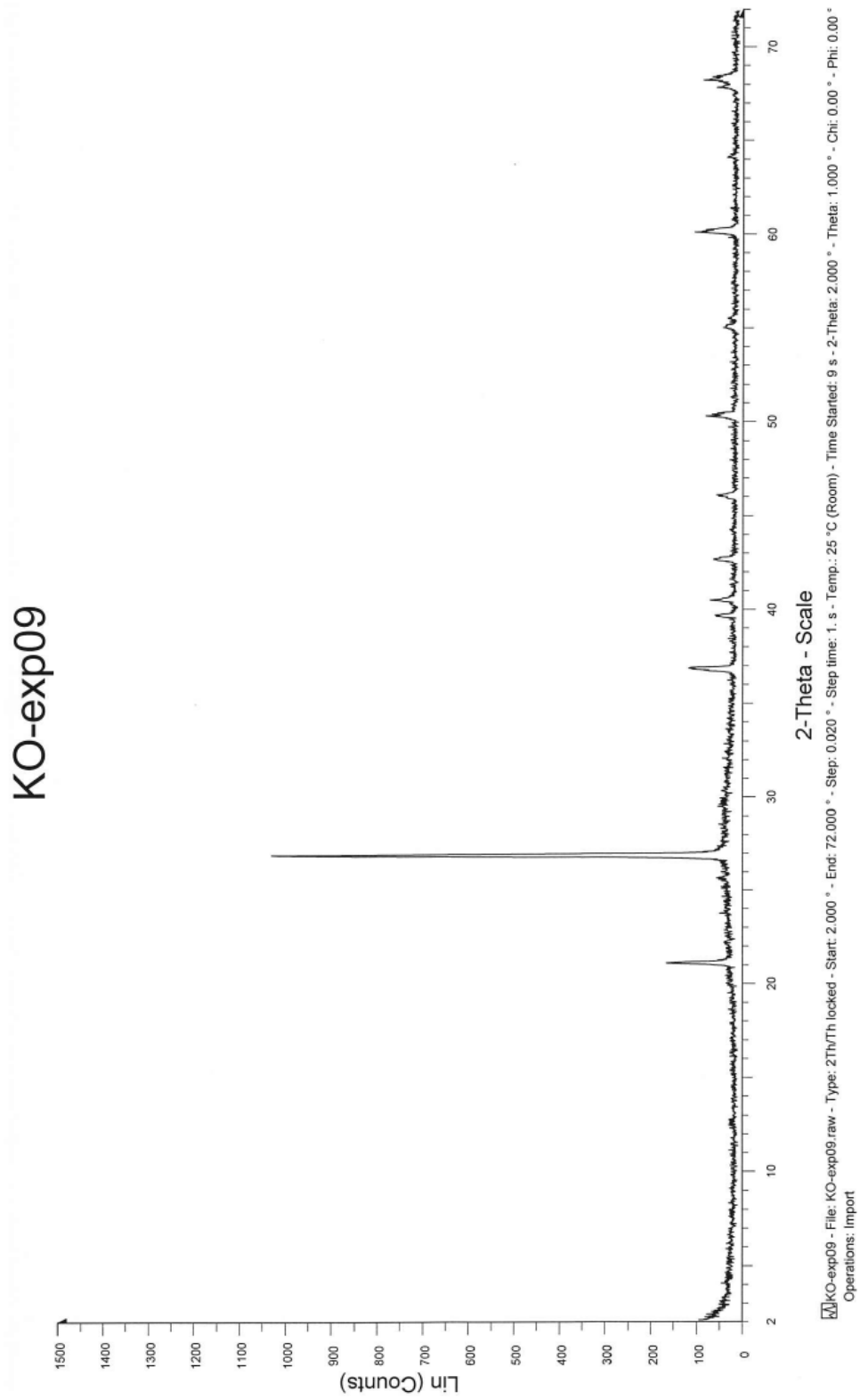
Περίθλαση ακτίνων Χ	: 93 – 106
Φασματοσκοπία Υπερύθρου	: 107 - 116



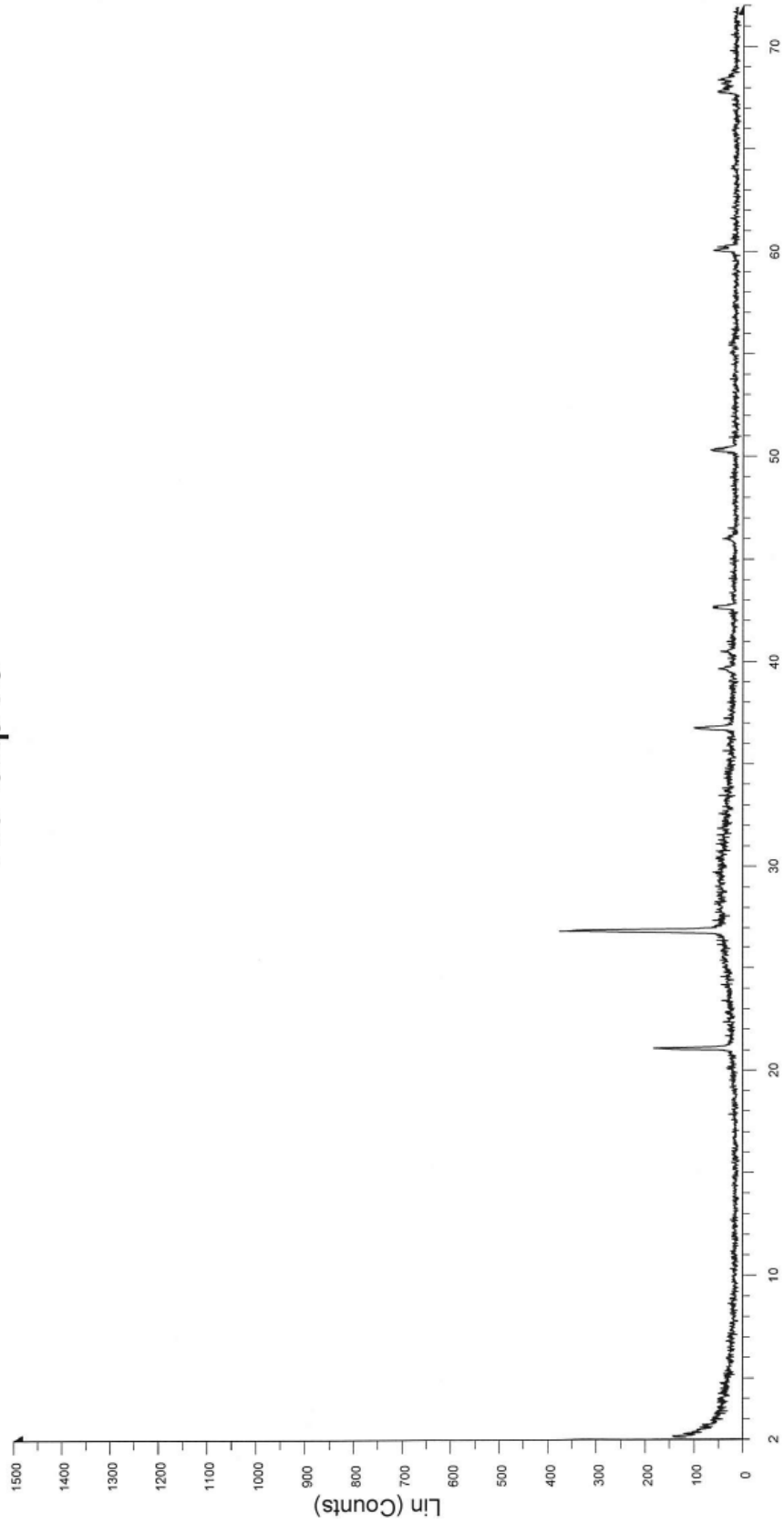




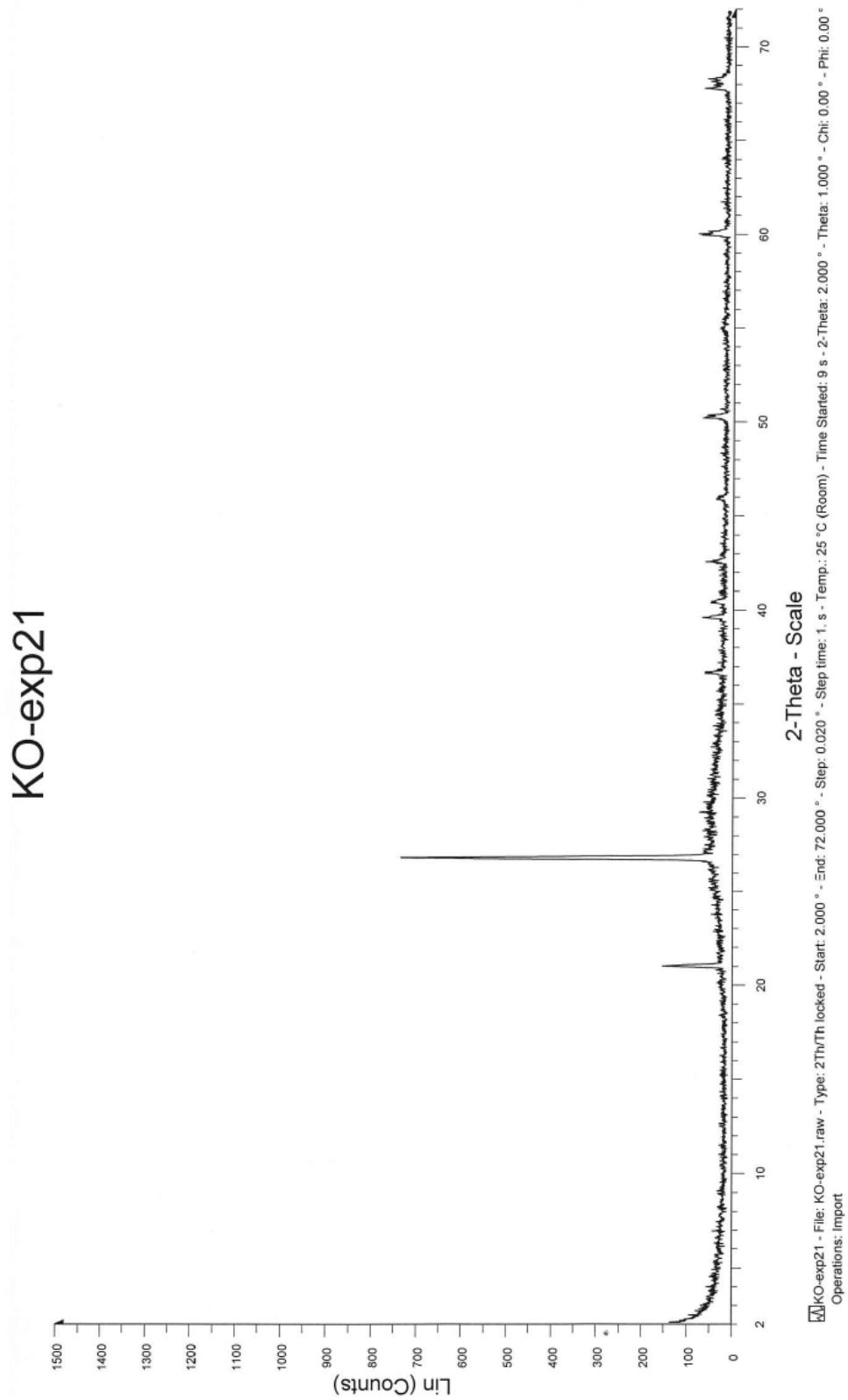




K0-exp16

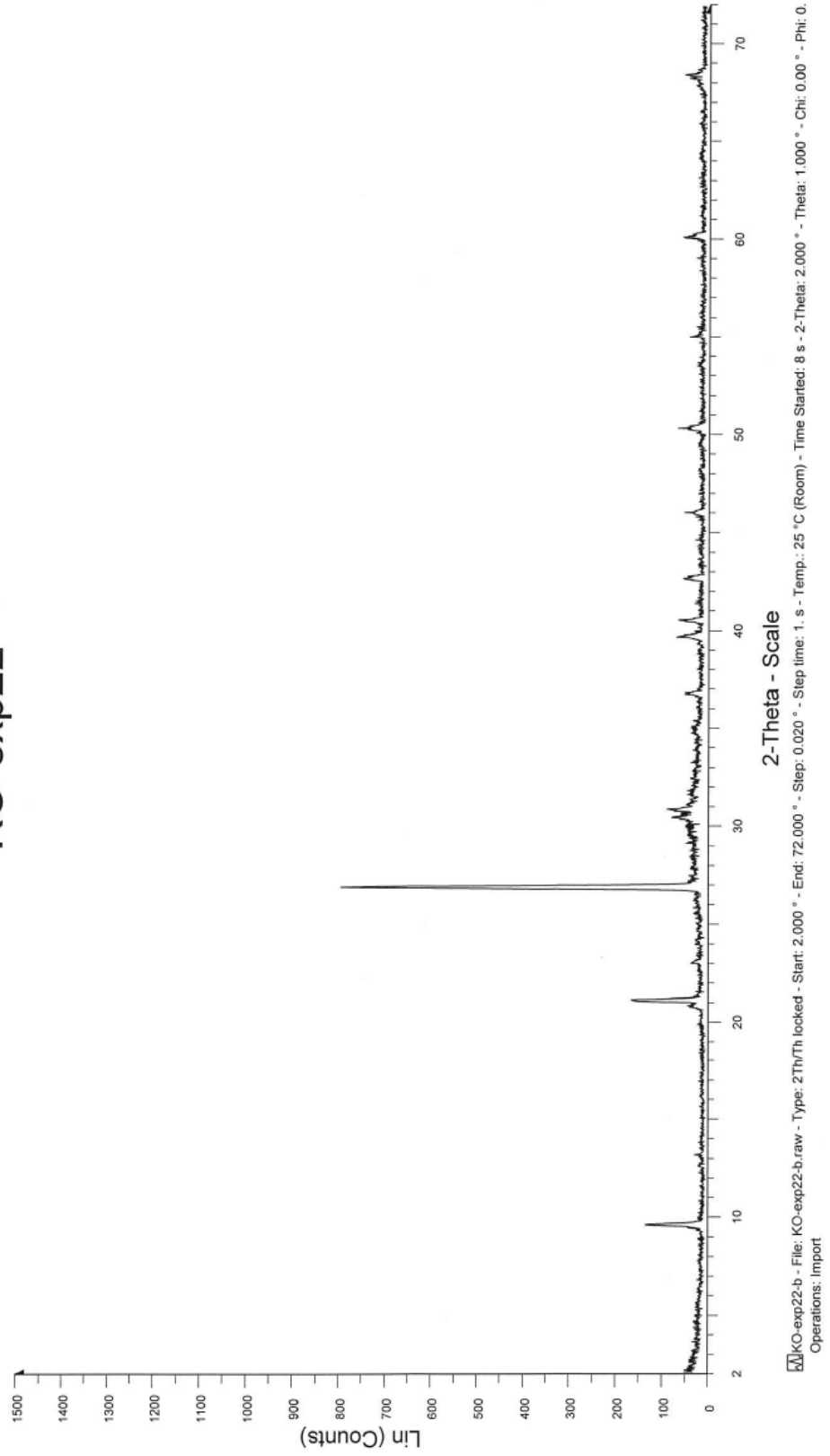


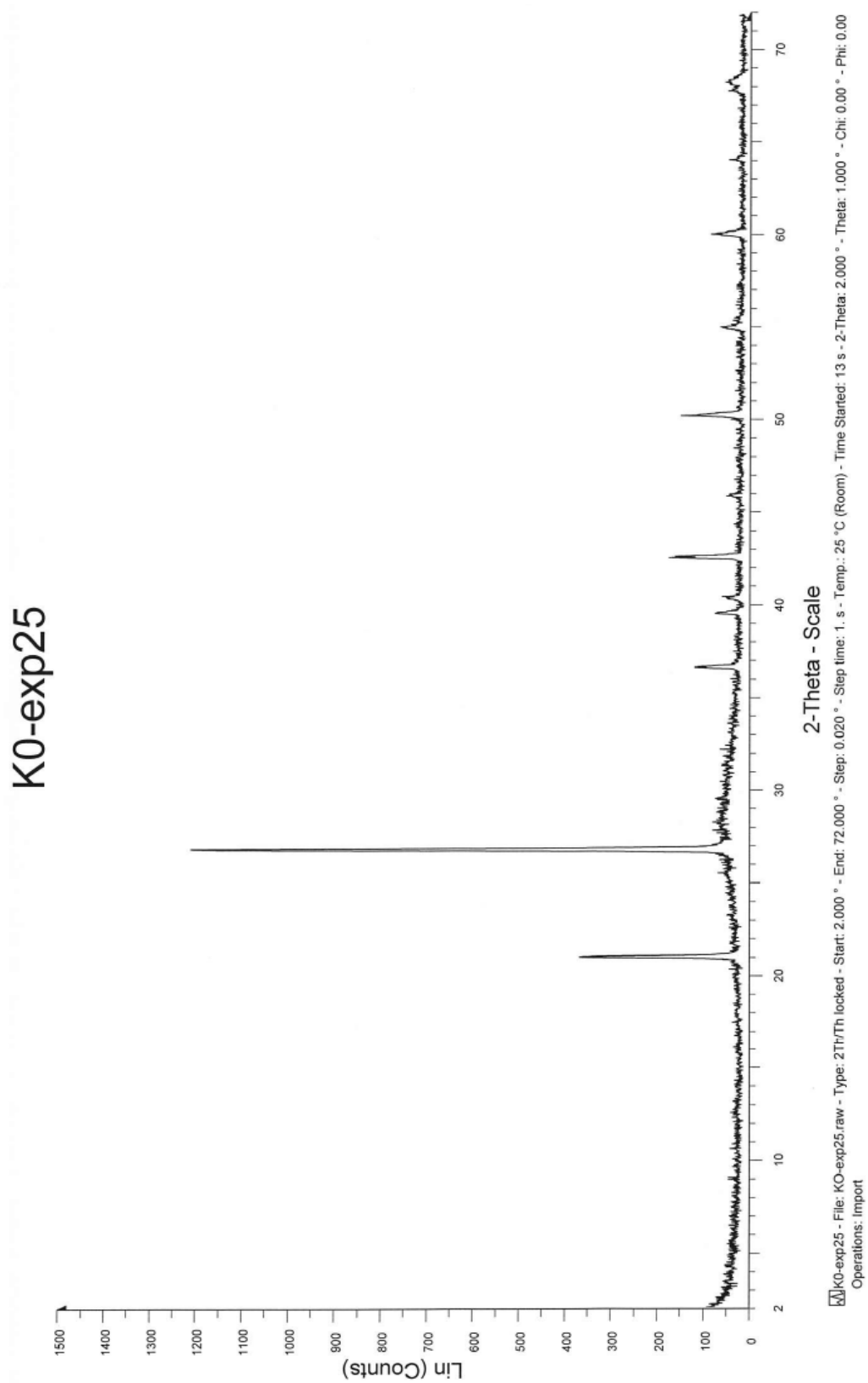
K0-exp16 - File: K0-exp16.raw - Type: 2Th/Th locked - Start: 2.000 ° - End: 72.000 ° - Step: 0.020 ° - Step time: 1. s - Temp.: 25 °C (Room) - Time Started: 8 s - 2-Theta: 2.000 ° - Theta: 1.000 ° - Chi: 0.00 ° - Phi: 0.00 °  
Operations: Import

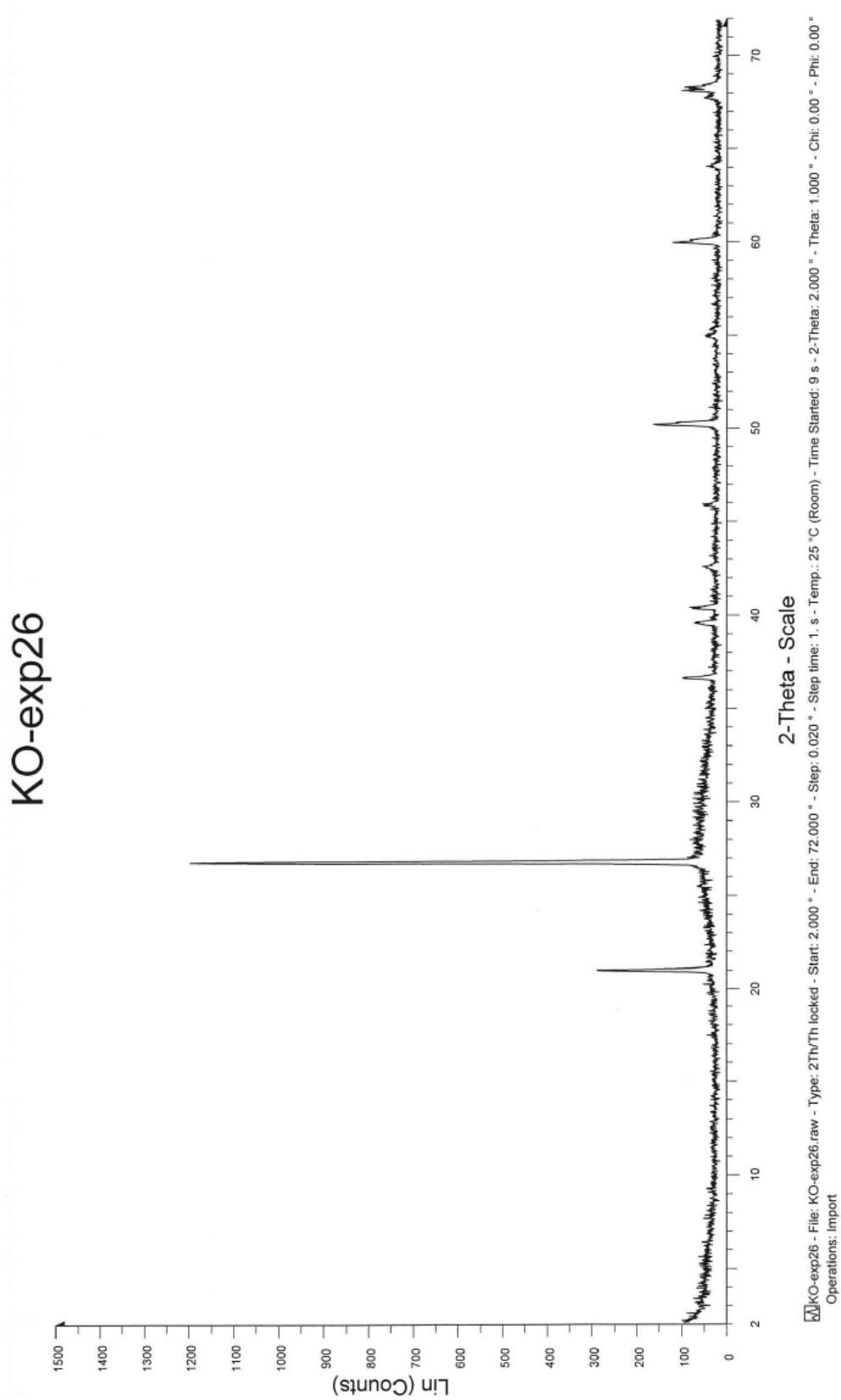




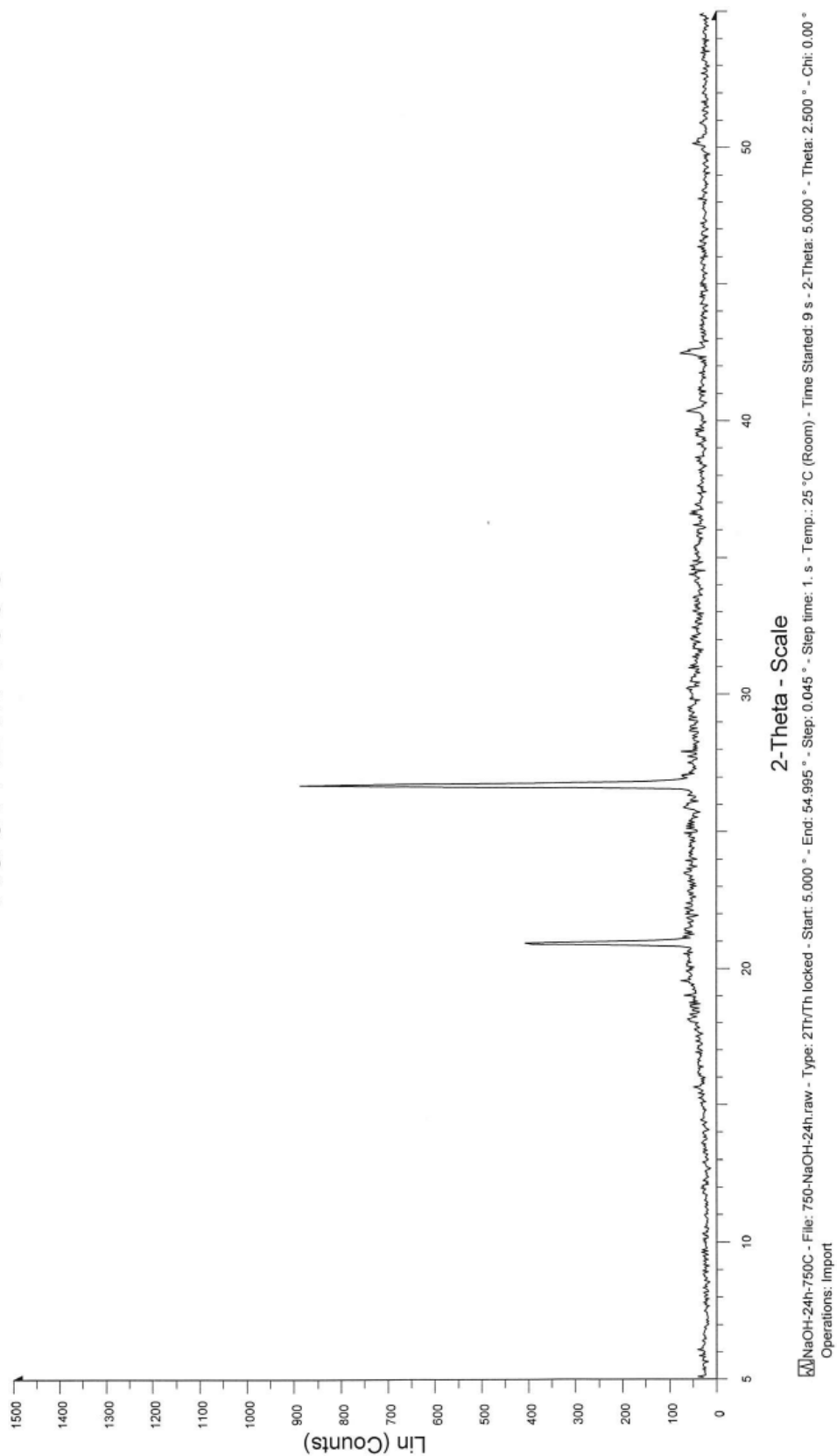
KO-exp22

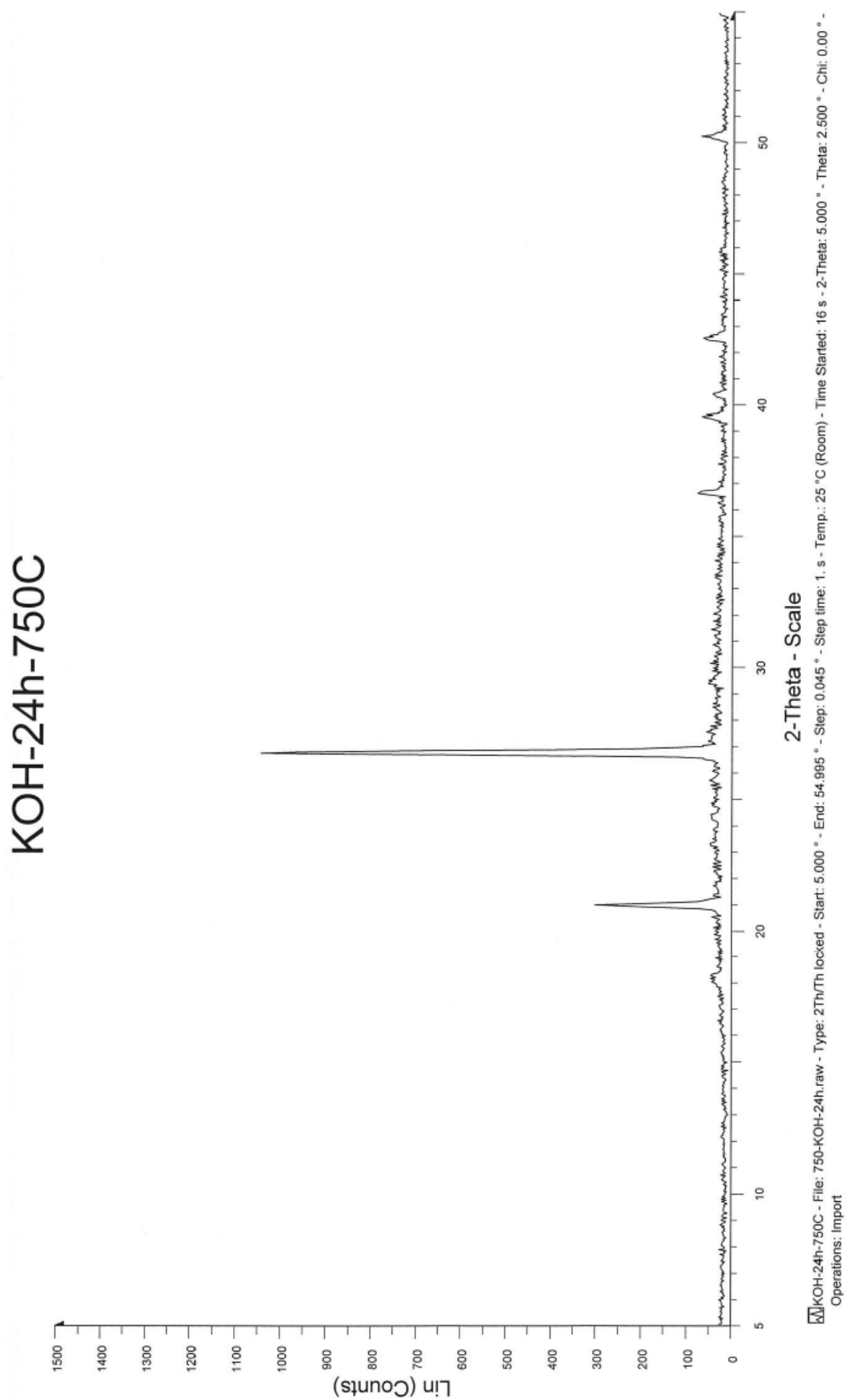


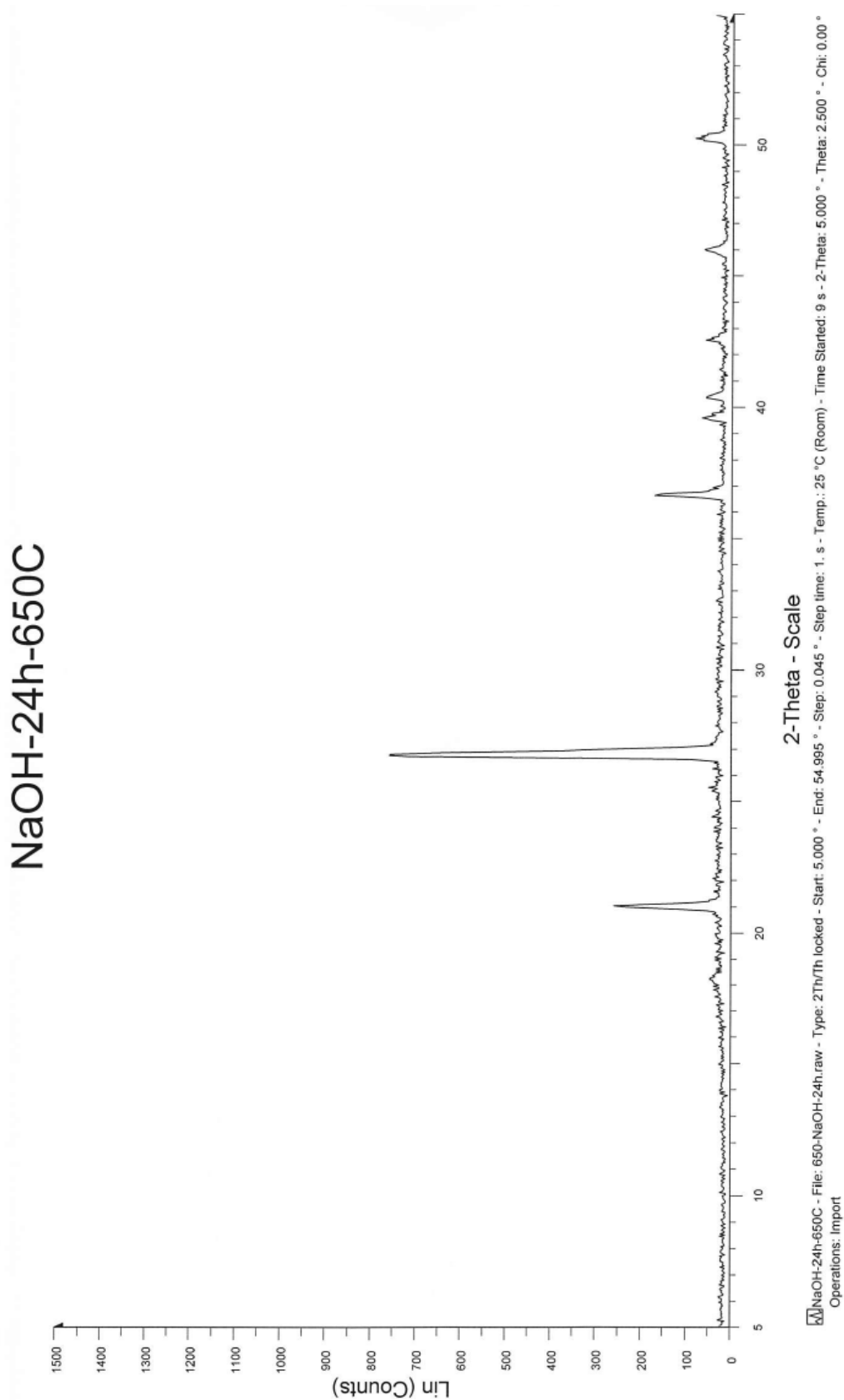




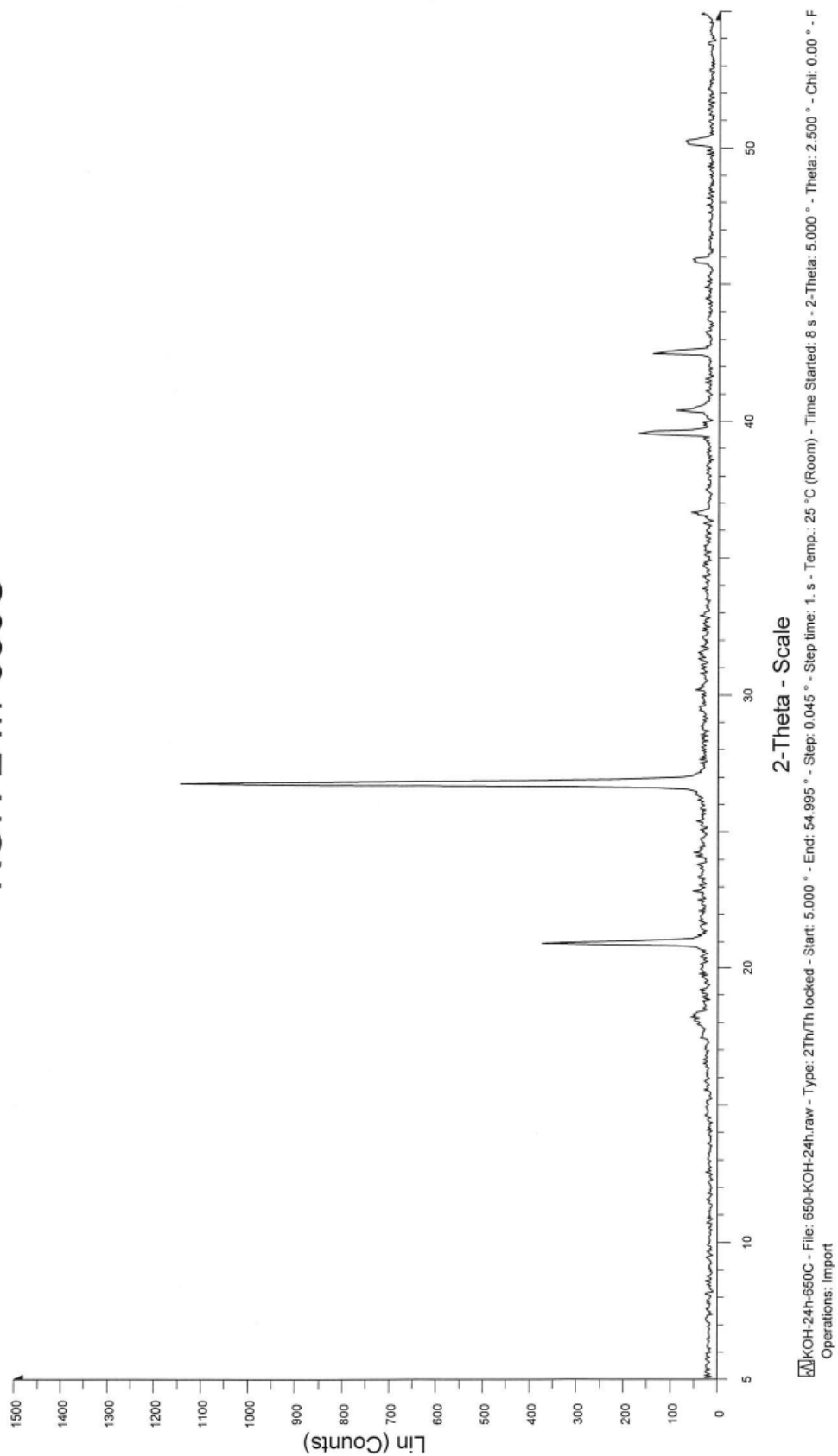
# NaOH-24h-750C

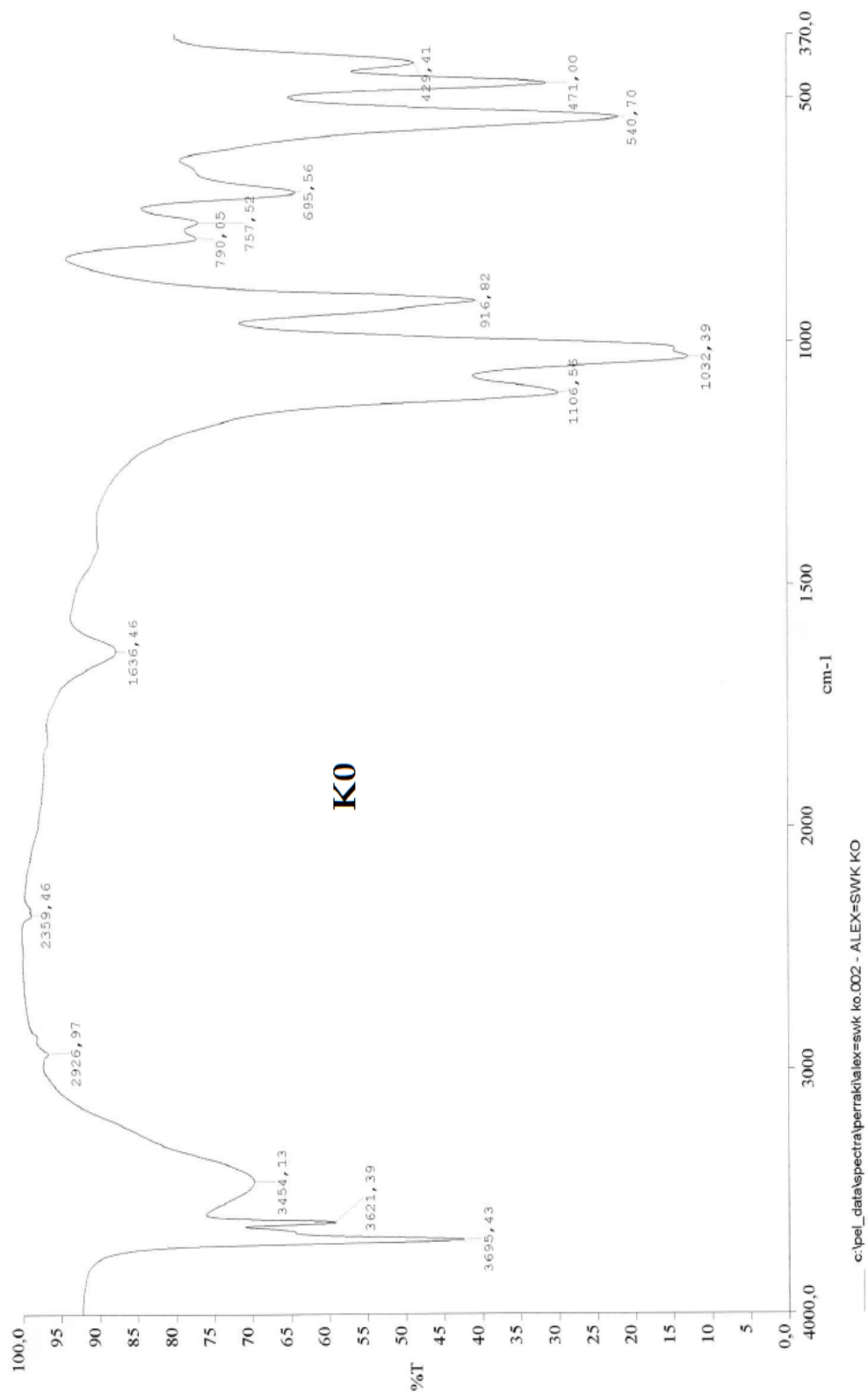






# KOH-24h-650C





c:\pel\_data\spectra\perraki\alex=swk ko.002 - ALEX=SWK KO



