



ΕΘΝΙΚΟ ΜΕΤΣΟΒΙΟ ΠΟΛΥΤΕΧΝΕΙΟ

ΔΙΑΤΜΗΜΑΤΙΚΟ ΠΡΟΓΡΑΜΜΑ
ΜΕΤΑΠΤΥΧΙΑΚΩΝ ΣΠΟΥΔΩΝ (Δ.Π.Μ.Σ.)

"ΕΠΙΣΤΗΜΗ ΚΑΙ ΤΕΧΝΟΛΟΓΙΑ ΥΛΙΚΩΝ"

**ΑΝΘΕΚΤΙΚΟΤΗΤΑ ΚΟΝΙΑΜΑΤΩΝ
ΓΕΩΠΟΛΥΜΕΡΩΝ ΑΠΟ
ΜΕΤΑΚΑΟΛΙΝΗ ΚΑΙ
ΑΣΒΕΣΤΟΛΙΘΙΚΗ ΑΜΜΟ**

ΜΕΤΑΠΤΥΧΙΑΚΗ ΕΡΓΑΣΙΑ

ΣΩΚΡΑΤΗ-ΚΩΝΣΤΑΝΤΙΝΟΥ Π. ΤΕΚΙΔΗ

Διπλωματούχου Χημικού Μηχανικού Ε.Μ.Π.

ΕΠΙΒΛΕΨΗ:

Σ. ΤΣΙΒΙΑΗΣ

Καθηγητής Ε.Μ.Π.

ΑΘΗΝΑ, Φεβρουάριος 2013



**ΕΘΝΙΚΟ ΜΕΤΣΟΒΙΟ
ΠΟΛΥΤΕΧΝΕΙΟ**

ΔΙΑΤΜΗΜΑΤΙΚΟ ΠΡΟΓΡΑΜΜΑ
ΜΕΤΑΠΤΥΧΙΑΚΩΝ ΣΠΟΥΔΩΝ (Δ.Π.Μ.Σ.)

"ΕΠΙΣΤΗΜΗ ΚΑΙ ΤΕΧΝΟΛΟΓΙΑ ΥΛΙΚΩΝ"

**ΑΝΘΕΚΤΙΚΟΤΗΤΑ ΚΟΝΙΑΜΑΤΩΝ
ΓΕΩΠΟΛΥΜΕΡΩΝ ΑΠΟ
ΜΕΤΑΚΑΟΛΙΝΗ ΚΑΙ
ΑΣΒΕΣΤΟΛΙΘΙΚΗ ΑΜΜΟ**

ΜΕΤΑΠΤΥΧΙΑΚΗ ΕΡΓΑΣΙΑ

ΣΩΚΡΑΤΗ-ΚΩΝΣΤΑΝΤΙΝΟΥ Π. ΤΕΚΙΔΗ

Διπλωματούχου Χημικού Μηχανικού Ε.Μ.Π.

ΤΡΙΜΕΛΗΣ ΕΞΕΤΑΣΤΙΚΗ ΕΠΙΤΡΟΠΗ:

Σ. ΤΣΙΒΙΛΗΣ, Καθηγητής Ε.Μ.Π.

Σ. ΤΣΙΜΑΣ, Καθηγητής Ε.Μ.Π.

Ε. ΜΠΑΔΟΓΙΑΝΝΗΣ, Λέκτορας Ε.Μ.Π.

ΑΘΗΝΑ, Φεβρουάριος 2013

**ΣΕ ΟΣΟΥΣ ΜΕ ΒΟΗΘΗΣΑΝ ΣΤΗΝ
ΟΛΟΚΛΗΡΩΣΗ ΑΥΤΗΣ ΤΗΣ ΕΡΓΑΣΙΑΣ**

ΠΡΟΛΟΓΟΣ

Η παρούσα εργασία με θέμα τα γεωπολυμερή πραγματοποιήθηκε στα πλαίσια των μεταπτυχιακών εργασιών που εκπονούνται στο διατμηματικό πρόγραμμα μεταπτυχιακών σπουδών «Επιστήμη και Τεχνολογία Υλικών».

Αντικείμενο της παρούσης διπλωματικής εργασίας είναι η ανθεκτικότητα κονιαμάτων γεωπολυμερών από μετακαολίνη και ασβεστολιθική άμμο σε διάφορες συνθήκες. Ειδικότερα η μεταπτυχιακή εργασία περιλαμβάνει τη διερεύνηση ιδιοτήτων των γεωπολυμερών ώστε να διαπιστωθεί σε ποιο βαθμό μπορούν να αξιοποιηθούν τα γεωπολυμερή ως δομικά υλικά.

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:

Τον καθηγητή της σχολής των Χημικών Μηχανικών του ΕΜΠ κ. Σωτήρη Τσιβιλίη, για την ανάθεση της εκπόνησης της παρούσης εργασίας καθώς και για την άριστη συνεργασία και την πολύτιμη βοήθεια που μου παρείχε όλο αυτό το χρονικό διάστημα.

Τον λέκτορα της σχολής των Πολιτικών Μηχανικών του ΕΜΠ κ. Ευστράτιο Μπαδογιάννη, για τη συμβολή του στην πραγματοποίηση της μέτρησης των δοκιμών αντοχών και για τη συμμετοχή του στην εξεταστική επιτροπή.

Τον καθηγητή της σχολής των Χημικών του ΕΜΠ κ. Σταμάτη Τσίμα για τη συμμετοχή του στην εξεταστική επιτροπή.

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.

Όλους τους συνάδελφους στο εργαστήριο Ανόργανης και Αναλυτικής Χημείας για το άριστο κλίμα που δημιούργησαν στο εργαστήριο.

Τέλος, την οικογένειά μου και τους φίλους μου που με βοήθησαν όλα αυτά τα χρόνια στην ολοκλήρωση των σπουδών μου και στην όλη βοήθεια που μου παρείχαν.

Σωκράτης-Κωνσταντίνος Τεκίδης
Αθήνα, Φεβρουάριος 2013

ΠΕΡΙΛΗΨΗ

Αντικείμενο της παρούσας μεταπτυχιακής εργασίας είναι η μελέτη της ανθεκτικότητας κονιαμάτων γεωπολυμερών από μετακαολίνη και ασβεστολιθική άμμο. Σκοπός της είναι η διερεύνηση των ιδιοτήτων των γεωπολυμερών ώστε να διαπιστωθεί σε ποιο βαθμό μπορούν να αξιοποιηθούν ως δομικά υλικά. Τα γεωπολυμερή είναι ανόργανα πολυμερή υλικά που προκύπτουν από το γεωπολυμερισμό αργιλοπυριτικών υλικών κι αποτελούν μία νέα κατηγορία ανόργανων δομικών υλικών. Ο καολίνης είναι ένα αργιλικό πέτρωμα το οποίο έχει ως κύριο ορυκτολογικό του συστατικό τον καολινίτη, 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.

Στην εργασία μελετήθηκε η σύνθεση γεωπολυμερικών κονιαμάτων με μετακαολίνη και ασβεστολιθική άμμο και η επίδραση της άμμου στην ανθεκτικότητα των κονιαμάτων. Ειδικότερα, έγιναν δοκιμές αντοχής σε θλίψη, ψύξης απόψυξης, ξήρανσης-εμβάπτισης, ανθεκτικότητας σε περιβάλλον θεικών ιόντων, διάχυσης χλωριόντων, ενανθράκωσης και υδατοαπορροφητικότητας.

Όπως προέκυψε τα γεωπολυμερή εμφανίζουν μέγιστες αντοχές σε θλίψη (55 MPa) όταν δεν περιέχουν καθόλου άμμο, και μειώνονται όσο αυξάνεται η περιεκτικότητα σε άμμο, με τα δοκίμια με λόγο A/M=3 να έχουν αντοχές 35 MPa. Όλα τα γεωπολυμερή, ανεξαρτήτως της αναλογίας A/M, παρουσίασαν πολύ καλή συμπεριφορά στις δοκιμές ξήρανσης-εμβάπτισης, ανθεκτικότητας σε περιβάλλον θεικών ιόντων και ενανθράκωσης. Αντίθετα, η συμπεριφορά τους στη δοκιμή ψύξης-απόψυξης δεν ήταν καλή. Πολύ καλή συμπεριφορά εμφάνισαν στη δοκιμή διάχυσης χλωριόντων (βέλτιστη αναλογία A/M=3), ενώ τη μικρότερη υδατοαπορροφητικότητα παρουσίασε το δοκίμιο με A/M=2.

ABSTRACT

The subject of this thesis is to study the durability of geopolymer mortars made from metakaolin and calcareous sand. Geopolymers are inorganic polymeric materials originating from the geopolymerisation of aluminosilicate materials and are a new class of inorganic building materials. Kaolin is a clay rock and kaolinite is its main mineralogical component. It also contains quartz, mica, feldspar, alunite, illite, montmorillonite as minor constituents. Kaolinite when heated in 550-750 °C becomes amorphous metakaolinite. Metakaolin can be used as raw material for the production of geopolymers and finds many applications in various fields.

In this thesis, the preparation of geopolymer mortars from metakaolin (M) and calcareous sand (S) was studied and the effect of sand on the durability of geopolymer was investigated. In whole, the compressive strength, the freezing-thawing resistance, the wet-dry behaviour, the resistance to corrosive environments (sulfates and chlorides), the carbonation depth and the sorptivity were tested.

The geopolymers exhibit maximum compressive strength (55 MPa) when they are not containing any sand, and the strength decreases with increasing sand content. Specimens with S/M=3 presented a strength of 35 MPa. All geopolymers, regardless of the ratio S/M, showed very good performance in the wet-dry, sulphate resistance and carbonation test. However, their behaviour in the freezing-thawing test was not good. Very good behaviour was exhibited in the chloride diffusion test (optimal ratio S/M=3), while the geopolymer with S/M=2 showed the lowest water absorption.

ABSTRACTO

El objeto de esta tesis es el estudio de la durabilidad de los morteros geopoliméricos fabricados con metacaolín y arena de piedra caliza. Los geopolímeros son materiales inorgánicos y poliméricos resultantes de la geopolimerización de materiales aluminosilicatos y constituyen una nueva clase de materiales de construcción inorgánicos. El caolín es una arcilla de roca cuyo mineralógico componente principal es la caolinita, conteniendo además cuarzo, mica, feldespato, alunita, illita, montmorillonita, caolinita, etc. Cuando se calienta a 550-750 °C, se convierte en metacaolinita amorfo. Metacaolín puede utilizarse como materia prima para la síntesis de los geopolímeros y encuentra muchas aplicaciones en diversos campos científicos.

En esta tesis fue estudiada la composición de los morteros geopoliméricos fabricados con metacaolín (M) y con arena de piedra caliza (A) y el efecto de la arena en la durabilidad de los morteros. En conjunto, fueron estudiados los temas de la resistencia a la compresión, los ciclos de congelación-descongelación, los ciclos de seco-húmedo, la resistencia a los ambientes corrosivos (sulfatos y cloruros), la medición de la carbonatación y la capacidad de absorción de agua.

Los geopolímeros muestran una máxima resistencia (55 MPa) cuando no contienen arena, y la capacidad de resistencia disminuye con el aumento del contenido de arena en las muestras, con el geopolímero con fracción A/M=3 teniendo una resistencia de 35 MPa. Todos los geopolímeros, independientemente de la fracción A/M presentaron un buen perfil en las pruebas de seco-húmedo, en su resistencia en entornos que contienen iones sulfates y en la prueba de carbonatación. Sin embargo, no mostraron un buen perfil en la prueba de ciclos de congelación-descongelación. En la prueba de difusión de los iones de cloruro los geopolímeros mostraron un buen perfil (fracción óptimo A/M=3) mientras los geopolímeros con fracción A/M=2 absorbieron el menor cantidad de agua.

Περιεχόμενα

1	ΓΕΩΠΟΛΥΜΕΡΗ.....	9
1.1	Ιστορικά	9
1.2	Φύση και Δομή.....	11
1.3	Χημεία.....	15
1.4	Σύνθεση.....	18
1.5	Ιδιότητες.....	23
1.6	Εφαρμογές Γεωπολυμερών	26
1.6.1	Γεωπολυμερή στην Αρχαιότητα.....	28
1.6.2	Υλικά για κατασκευή εργαλείων και μητρών.....	30
1.6.3	Υλικά σε Εφαρμογές που απαιτούν πυρίμαχα και θερμομονωτικά υλικά	31
1.6.4	Υλικά για τη επισκευή και την ανοικοδόμηση κτιρίων.....	33
1.6.5	Τσιμέντο από γεωπολυμερές.....	34
1.6.6	Τσιμέντο από γεωπολυμερές για αντιμετώπιση του φαινομένου του θερμοκηπίου	35
1.6.7	Τσιμέντο από γεωπολυμερές για αδρανοποίηση τοξικών και ραδιενεργών στοιχείων	37
1.6.8	Τσιμέντο από γεωπολυμερές με αντοχή στη διάβρωση από οξέα... 39	
2	ΚΑΟΛΙΝΗΣ.....	40
2.1	Ιστορικά	40
2.2	Σχηματισμός – Ορυκτολογία - Ιδιότητες	41
2.2.1	Σχηματισμός	41
2.2.2	Ορυκτολογία.....	41
2.2.3	Ιδιότητες.....	42
2.3	Δομή	43

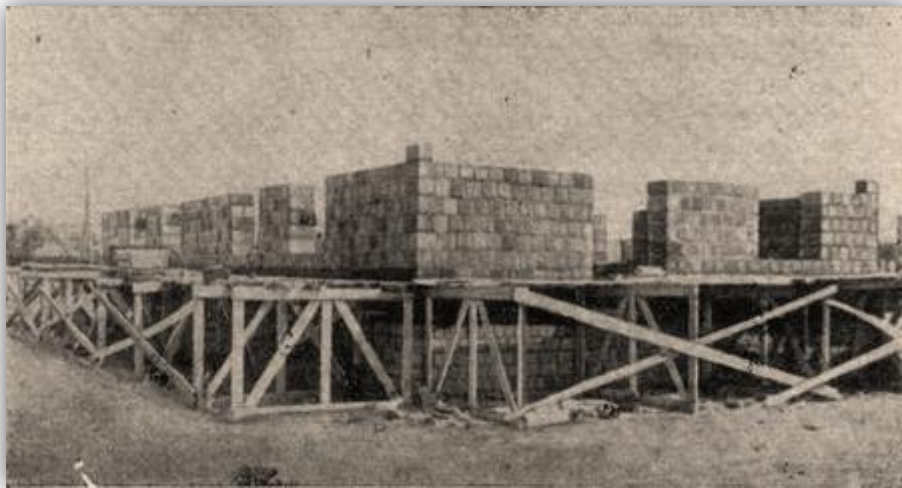
2.4	Εφαρμογές.....	44
2.5	Μετακαολίνης.....	46
2.5.1	Γενικά	46
2.5.2	Μετατροπή καολίνη σε Μετακαολίνη.....	46
2.5.3	Εφαρμογές	48
3	ΑΝΘΕΚΤΙΚΟΤΗΤΑ ΚΑΙ ΙΔΙΟΤΗΤΕΣ ΔΟΜΙΚΩΝ ΥΛΙΚΩΝ.....	49
3.1	Γενικά.....	49
3.2	Αντοχές.....	49
3.3	Ψύξη – Απόψυξη	50
3.4	Ξήρανση-Εμβάπτιση.....	50
3.5	Ανθεκτικότητα σε περιβάλλον SO_4^{2-}	51
3.6	Διάχυση Χλωριόντων.....	52
3.7	Ενανθράκωση	52
3.8	Υδατοαπορροφητικότητα.....	53
4	ΤΟΠΟΘΕΤΗΣΗ ΘΕΜΑΤΟΣ.....	54
5	ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ.....	56
5.1	Υλικά.....	56
5.2	Περιγραφή διαδικασίας παρασκευής γεωπολυμερών	61
5.3	Μετρήσεις	63
5.3.1	Μετρήσεις αντοχής σε μονοαξονική θλίψη.....	63
5.3.2	Δοκιμή Ψύξης- Απόψυξης.....	64
5.3.3	Δοκιμή Ξήρανσης-Εμβάπτισης.....	65
5.3.4	Ανθεκτικότητα σε περιβάλλον SO_4^{2-}	66
5.3.5	Διάχυση Χλωριόντων	66
5.3.6	Ενανθράκωση.....	70
5.3.7	Μέτρηση Υδατοαπορροφητικότητας	70

6	ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ ΚΑΙ ΣΥΖΗΤΗΣΗ ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΩΝ	72
6.1	Αντοχές σε Μονοαξονική θλίψη.....	72
6.2	Δοκιμή Ψύξης- Απόψυξης.....	73
6.3	Δοκιμή Ξήρανσης-Εμβάπτισης	78
6.3.1	Μέτρηση Μάζας.....	78
6.3.2	Μέτρηση Αντοχών.....	78
6.4	Ανθεκτικότητα σε περιβάλλον SO_4^{2-}	81
6.4.1	Μέτρηση Μαζών	81
6.4.2	Μέτρηση Αντοχών.....	83
6.5	Διάχυση Χλωριόντων.....	85
6.5.1	Μέτρηση Συνολικών Χλωριόντων	85
6.5.2	Μέτρηση Ελεύθερων Χλωριόντων	87
6.5.3	Υπολογισμός συντελεστή διάχυσης	87
6.6	Ενανθράκωση	89
6.7	Υδατοαπορροφητικότητα.....	91
6.8	Συνολική Αξιολόγηση των επιμέρους συνθέσεων.....	94
7	ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ	97
8	ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ.....	99

1 ΓΕΩΠΟΛΥΜΕΡΗ

1.1 Ιστορικά

Το έτος 1979 ήταν η πρώτη φορά που εισήχθη ο όρος « Γεωπολυμερές» με τον όρο αυτό να δίνεται 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 στο Σχήμα 1.1 [1] :



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

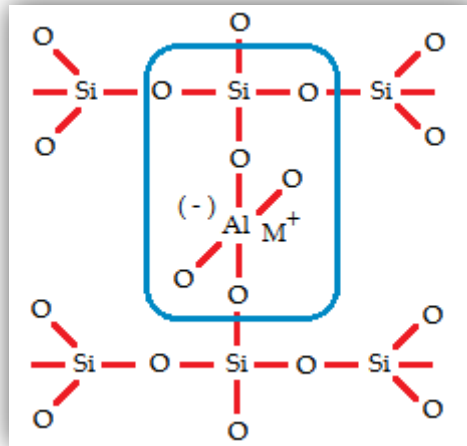
Ο Glukhovsky υπέθεσε ότι, καθώς η γεωλογική διαδικασία μετατροπής μερικών ηφαιστειογενών πετρωμάτων σε ζεόλιθους λάμβανε χώρα κατά τη διάρκεια του σχηματισμού προσχωσιγενών πετρωμάτων σε χαμηλές τιμές πίεσης και θερμοκρασίας, θα ήταν δυνατό να διαμορφωθεί και να χρησιμοποιηθεί σε συστήματα τσιμέντου. 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 [2, 3].

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. Αναμιγνύοντας καολινίτη με λειοτριβημένο χαλαζία σε ψυχρό ή θερμό διάλυμα NaOH παρασκευάστηκε το πρώτο γεωπολυμερές. Το μείγμα που προέκυψε στερεοποιήθηκε σε θερμοκρασία 150 °C σχηματίζοντας έναν μονόλιθο ανόργανου πολυμερούς [4].

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 συνδεδετικά 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 [2]. Παρότι η ονομασία ανόργανα πολυμερή είναι πιο σωστή καθώς είναι περισσότερο ευρύς όρος, στη διεθνή βιβλιογραφία έχει επικρατήσει ο όρος «γεωπολυμερές» [3].

Το πρώτο συνθετικό του όρου τονίζει την απουσία ενώσεων του άνθρακα και επομένως περιγράφει 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 στο Σχήμα 1.2 [5] :



Σχήμα 1.2: Απεικόνιση δομής γεωπολυμερούς

Στο Σχήμα 1.2, με κόκκινο χρώμα είναι οι δεσμοί μεταξύ O-Si και O-Al, ενώ με γαλάζιο 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 [6].

Από το 1996 και μετά, σε συνέχεια των ερευνών σε θέματα γεωπολυμερισμού, η ομάδα του Αυστραλού καθηγητή Van Deventer απέδειξε πειραματικά ότι διάφορα φυσικά αλλά και βιομηχανικά άργιλο-πυριτικά υλικά μπορούν να μετατραπούν σε ανόργανα άργιλο-πυριτικά gel ή γεωπολυμερή. Στη συνέχεια οι έρευνες εντατικοποιήθηκαν σε θέματα χρησιμοποίησης βιομηχανικών αποβλήτων με στόχο την παραγωγή προϊόντων προστιθέμενης αξίας, τα οποία θα μπορούσαν να βρουν πλήθος εφαρμογών στον κατασκευαστικό και σε άλλους τομείς [7].

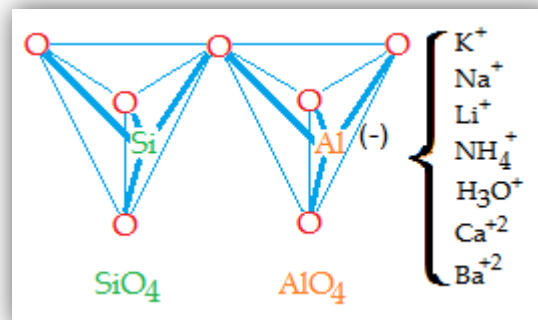
1.2 Φύση και Δομή

Όπως αναφέρει ο Davidovits, τα φυσικά αργιλοπυριτικά υλικά μπορούν να μετατραπούν σε πολύ σύντομο χρονικό διάστημα σε 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-) [6].

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 [5].

Το πλέγμα Si-O-Al αποτελείται από τετράεδρα οξειδία του πυριτίου και οξειδία του αργιλίου (SiO_4 και AlO_4), τα οποία συνδέονται μεταξύ τους εναλλάξ και μοιράζονται τα άτομα οξυγόνου. Η παρουσία αργιλίου, προϋποθέτει απαραίτητη την ύπαρξη θετικών ιόντων στο πλέγμα ($\text{K}^+, \text{Na}^+, \text{Li}^+, \text{NH}_4^+, \text{H}_3\text{O}^+, \text{Ca}^{+2}, \text{Ba}^{+2}$), ώστε να υπάρχει ηλεκτρική ουδετερότητα, όπως παρουσιάζεται στο Σχήμα 1.3 [6, 8]:

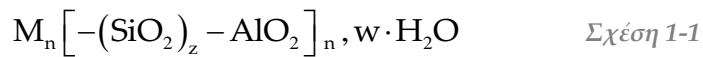


Σχήμα 1.3: Τετραεδρική δομή του sialate σύμφωνα με την ιοντική θεωρία

Η δομική μονάδα ενός sialate, βάσει αυτής της θεωρίας, είναι τα διακριτά ιόντα πυριτίου και αργιλίου. Θεμελιώδης μονάδα είναι ένα τετραεδρικό σύμπλεγμα αποτελούμενο από ένα μικρό κατιόν, όπως το Si^{4+} , σε τετραεδρικό προσανατολισμό με τέσσερα οξυγόνα. Καθιστώντας το τετραεδρικό 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 [5].

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 [8, 9].

Ο εμπειρικός τύπος των polysialates είναι [9] :



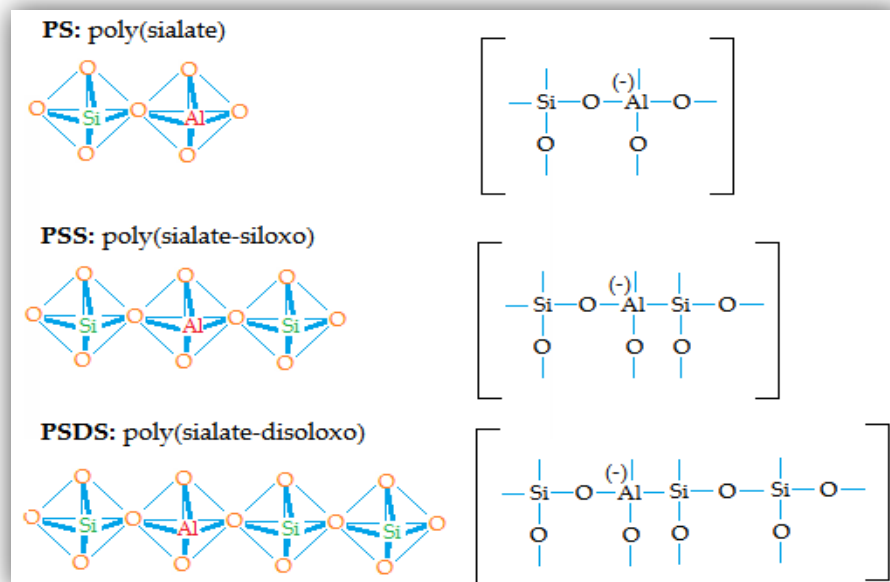
Όπου:

M: ένα μονοσθενές κατιόν, όπως Na^+ ή 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 στο Σχήμα 1.4[6] :



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

Αναλυτικά, τα κυριότερα στοιχεία των polysialates παρατίθενται στον παρακάτω πίνακα (Πίνακας 1.1) [5] :

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

Γεωπολυμερές	Λόγος Si/Al	Βασική Δομική Μονάδα	Γενικά
Polysialate, PS	1	[-Si-O-Al-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), PPS	2	[-Si-O-Al-O-Si-O-]	Θεωρείται πως είναι το αποτέλεσμα της συμπύκνωσης του ορθο-sialate με το ορθο-pυριτικό οξύ $\text{Si}(\text{OH})_4$, ενώ εκτός της απλής αλυσίδας υπάρχουν και τρία κυκλικά ισόμορφα
Poly(sialate-disiloxo), PSDS	3	[-Si-O-Al-O-Si-O-Si-O-]	Θεωρούνται ως συμπύκνωση του ορθο-sialate με δύο ορθο-pυριτικά 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 -Si-O-Al- μεταξύ δύο αλυσίδων polysialate. Η δομή του προκύπτει από τη σταυροσύνδεση των polysilico-aluminate αλυσίδων ή φύλλων ή δικτύων σε μία sialate διασύνδεση [-Si-O-Al-O-]. Η σύνδεση αυτή είναι είτε διδιάστατη 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

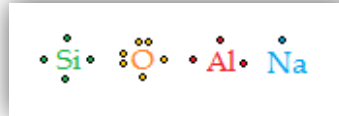
κρυστάλλωσης του προϊόντος εξαρτάται από τις συνθήκες στερεοποίησης. Τα προϊόντα που στερεοποιούνται σε χαμηλές θερμοκρασίες ($<100^{\circ}\text{C}$) είναι πάντα άμορφα έχοντας ως αποτέλεσμα το σχηματισμό των συνηθισμένων δομών PS, PSS και PSDS. Κάτω από υδροθερμικές συνθήκες στερεοποίησης (π.χ. $150-180^{\circ}\text{C}$ και $5-10\text{ MPa}$) παρατηρείται εντός των άμορφων δομών η παρουσία καλά κρυσταλλωμένων ζεολιθικών προϊόντων [10].

1.3 Χημεία

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 [4]. 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 επόμενες εικόνες παρουσιάζονται έξι μοριακές κατανομές, οι οποίες απεικονίζουν τις δομές των αργιλοπυριτικών ορυκτών βάσει του ιοντικού και του ομοιοπολικού μοντέλου αντίστοιχα [5, 6].

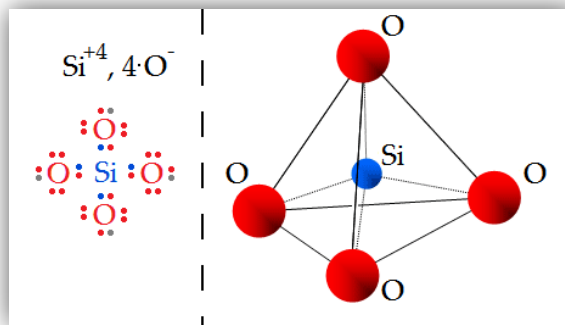
Στο Σχήμα 1.5 παρουσιάζεται η κατανομή των ηλεκτρονίων της εξωτερικής στοιβάδας των ατόμων Si, O, Al και Na. Η εξωτερική στοιβάδα συμπληρώνεται είτε με αποβολή είτε με πρόσληψη ηλεκτρονίων. Επομένως:

- ⊙ 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 (πεντασθενές)
- ⊙ Το Na έχει 1 ηλεκτρόνιο. Είναι δότης ηλεκτρονίων (μονοσθενές)



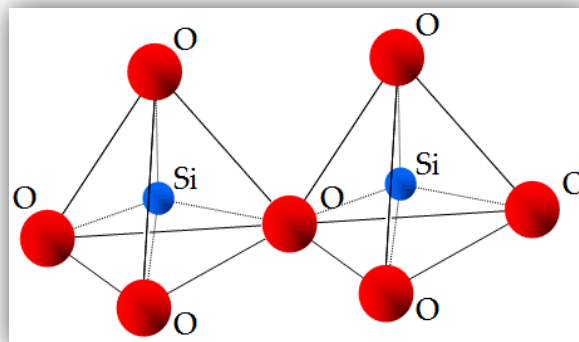
Σχήμα 1.5: Ηλεκτρονιακή κατανομή των στοιχείων

Στο Σχήμα 1.6 απεικονίζεται το **απλό τετραέδρο**, το οποίο αποτελείται από τα ένα κατιόν πυριτίου Si^{4+} και 4 ανιόντα οξυγόνου $4 \cdot \text{O}^-$ του ορθο-silicate. Το πυρίτιο αποβάλλει τέσσερα ηλεκτρόνια (γαλάζια) τα οποία προσλαμβάνονται από τέσσερα άτομα οξυγόνου, οπότε και μετατρέπεται σε ένα μικρό κατιόν Si^{4+} . Προκειμένου να είναι ιοντικά σταθερό, κάθε οξυγόνο λαμβάνει ένα όγδοο ηλεκτρόνιο (γκρι) από κάποιο μέταλλο ή από κάποιο άλλο πυρίτιο (Ιοντική Θεωρία).



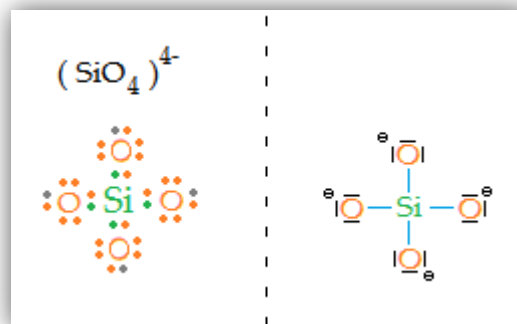
Σχήμα 1.6: Απεικόνιση του απλού τετραέδρου

Στο Σχήμα 1.7 παρουσιάζεται το **διπλό τετραέδρο**, το οποίο προκύπτει από τη σύνδεση δύο απλών τετραέδρων τα οποία μοιράζονται ένα κοινό οξυγόνο (Ιοντική Θεωρία):



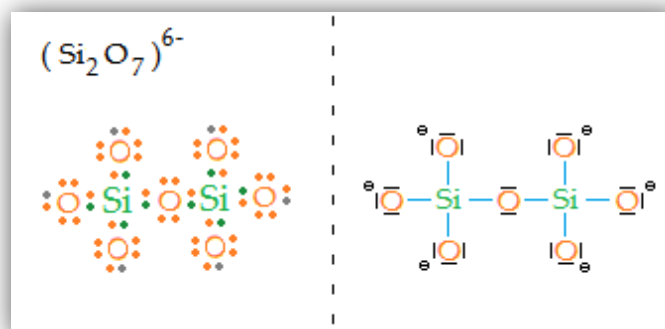
Σχήμα 1.7: Απεικόνιση του διπλού τετραέδρου

Στο Σχήμα 1.8 διακρίνεται ο ομοιοπολικός χαρακτήρας του μορίου 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 πλευρά των οξυγόνων. [11] 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):



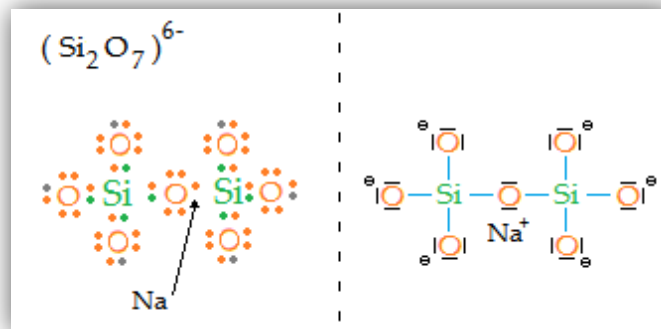
Σχήμα 1.8: Απεικόνιση του ορθο-siloxonate

Η πολυσυμπύκνωση του μορίου 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 στο Σχήμα 1.9:



Σχήμα 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 μπορεί να ανήκει σε κάποιο μέταλλο ή σε αλκάλιο και γίνεται τετρασθενές, όπως και το πυρίτιο, έχοντας όμως επιπλέον αρνητικό φορτίο. Το κατιόν νατρίου Na^+ συνδέεται ισχυρά στο μόριο του sialate και εξουδετερώνει έτσι το αρνητικό φορτίο (Θεωρία Ομοιοπολικού Δεσμού). Στο Σχήμα 1.10 απεικονίζεται ένα μόριο ορθο-sialate:



Σχήμα 1.10: Απεικόνιση του ορθο-sialate

Μεταξύ των δύο θεωριών, ιοντικού και ομοιοπολικού δεσμού, υπάρχουν αρκετές διαφορές. Το διπλό τετράεδρο μοιράζεται ένα ανιόν οξυγόνου 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 [4, 5].

1.4 Σύνθεση

Για την σύνθεση των γεωπολυμερών, είναι απαραίτητο να αναμιχθούν οι πρώτες ύλες με πληρωτικά υλικά και διαλύματα ενεργοποίησης [12]. Ως πρώτες

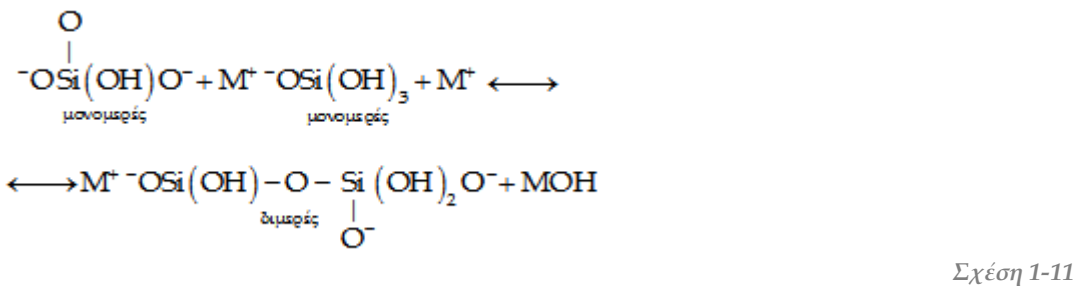
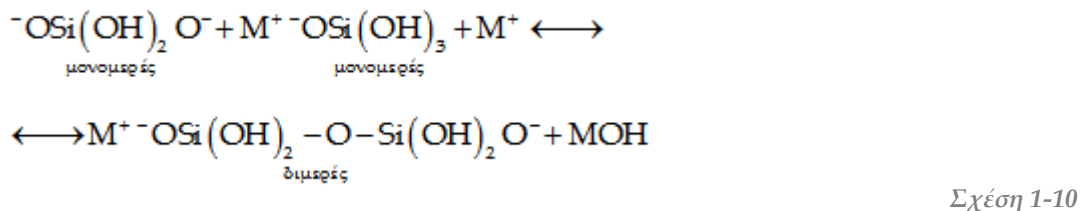
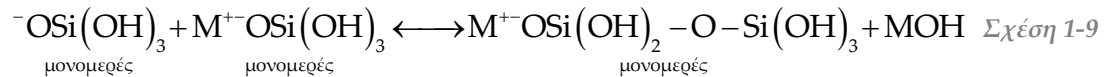
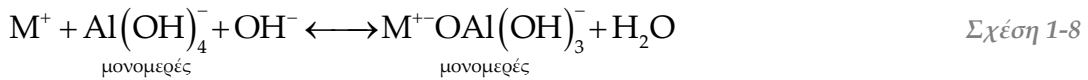
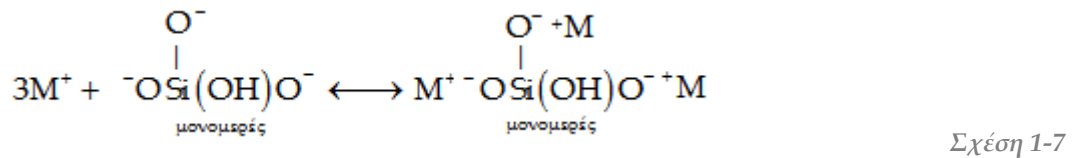
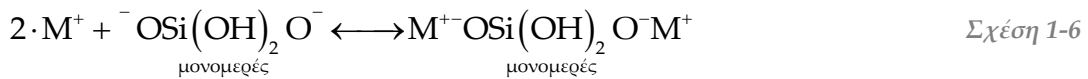
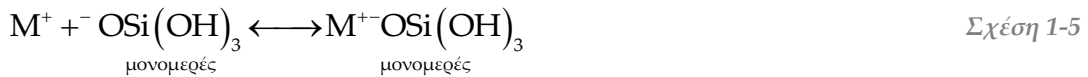
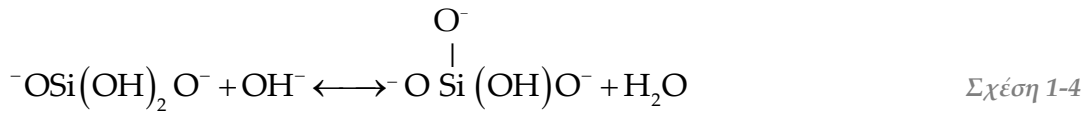
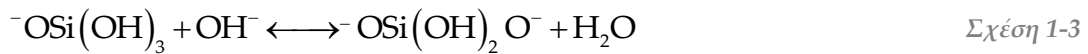
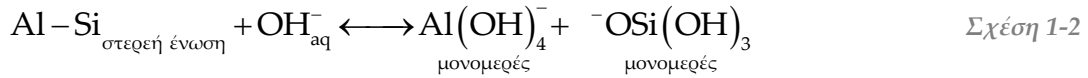
ύλες χρησιμοποιούνται φυσικά (αργιλοπυριτικά) ορυκτά ή βιομηχανικά απόβλητα, ενώ τα πληρωτικά υλικά (κυρίως καολινίτης ή μετακαολινίτης) χρησιμοποιούνται για τη διάθεση ιόντων Al^{3+} στο γεωπολυμερικό μείγμα [3]. Το διάλυμα ενεργοποίησης περιλαμβάνει [7]:

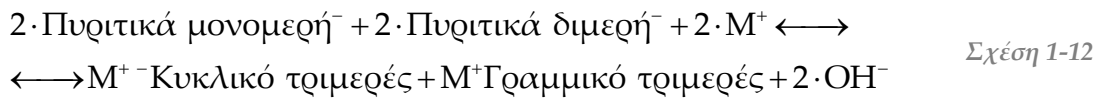
- ⊙ διάλυμα υδροξειδίου ενός αλκαλίου (συνήθως νατρίου ή/και καλίου) το οποίο βοηθά στη διαλυτοποίηση των πρώτων υλών
- ⊙ διάλυμα πυριτικού νατρίου ή καλίου, το οποίο δρα ως συνδετικό υλικό, αλκαλικός ενεργοποιητής, πλαστικοποιητής (plasticizer) ή μέσο διάχυσης (dispersant)

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 [13, 14, 15, 16]:

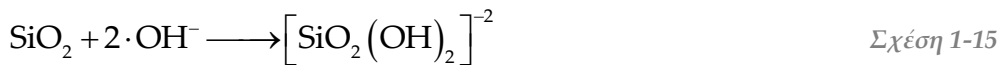
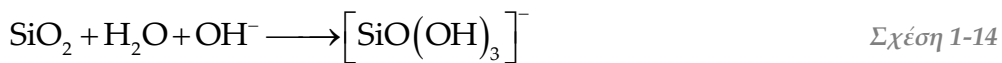
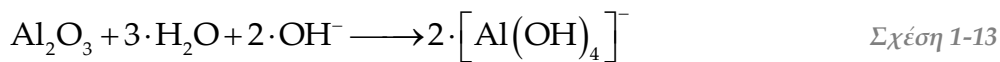
- 1ο. Διαλυτοποίηση των στερεών λόγω δράσης των καυστικών διαλυμάτων με αποτέλεσμα την απελευθέρωση Si και Al και το σχηματισμό ευκίνητων πρόδρομων ενώσεων.
- 2ο. Μερικός προσανατολισμός των ευκίνητων πρόδρομων ενώσεων καθώς και μερική εσωτερική αναδιάρθρωση των αλκαλικών δομών polysialates.
- 3ο. Πολυμερισμός (πιθανόν μέσω σχηματισμού κολλοειδών) μεταξύ των διαλυτοποιημένων Si, Al και των διαλυτών πυριτικών ενώσεων των διαλυμάτων ενεργοποίησης.
- 4ο. Σχηματισμός άμορφων έως ημικρυσταλλικών δομών μέσω συμπολυμερισμού των αργιλικών και πυριτικών ενώσεων σε συνθήκες υψηλού pH.
- 5ο. Σχηματισμός gel από τις πολυμερισμένες αργιλοπυριτικές ενώσεις
- 6ο. 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):





Οι αντιδράσεις διαλυτοποίησης, υδρόλυσης και συμπύκνωσης σε αλκαλικό περιβάλλον για τον μετακαολίνη - ο οποίος είναι 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 [17]:



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 SiO₂ τείνουν να συμπυκνωθούν μεταξύ τους ώστε να σχηματιστούν oligομερείς πυριτικές ενώσεις. Οι oligομερείς 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.

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. [18] 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 [19].

Ο χρόνος στερεοποίησης ενός γεωπολυμερικού μίγματος καθορίζεται κυρίως από το διαθέσιμο αργίλιο και αυξάνεται με την αύξηση του λόγου $\text{SiO}_2 / \text{Al}_2\text{O}_3$ στο αρχικό μείγμα. Μείωση του λόγου $\text{SiO}_2 / \text{Al}_2\text{O}_3$ οδηγεί στο σχηματισμό προϊόντων με χαμηλή αντοχή [20, 21]. 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 $[\text{Al}(\text{OH})_4]^-$. Εξάλλου, αν και το Al παίζει σημαντικό ρόλο όσον αφορά στον έλεγχο της στερεοποίησης του συστήματος $\text{Na}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2-\text{H}_2\text{O}$, 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 [3, 20].

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

- ⊙ $0.2 < \text{M}_2\text{O} / \text{SiO}_2 < 0.28$
- ⊙ $3.5 < \text{SiO}_2 / \text{Al}_2\text{O}_3 < 4.5$
- ⊙ $15 < \text{H}_2\text{O} / \text{M}_2\text{O} < 17.5$

$$\odot m_{\text{στερεών}} / m_{\text{υγρών}} \approx 3$$

$$\odot 0.72 < [\text{Si}] < 3.96$$

Όπου:

M_2O : το οξειδίο του αλκαλίου που περιέχεται στο διάλυμα ενεργοποίησης

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

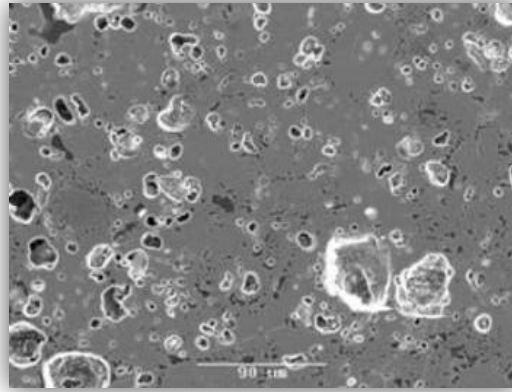
$m_{\text{στερεών}}$: το σύνολο της μάζας όλων των στερεών που συμμετέχουν στην αντίδραση, δηλαδή την μάζα της πρώτης ύλης, την μάζα των καυστικών αλκαλίων και του πυριτικού ή αργιλικού άλατος που πιθανόν υπάρχει

$[\text{Si}]$: η συγκέντρωση του πυριτίου στο διάλυμα ενεργοποίησης

1.5 Ιδιότητες

Η σύνθεση των γεωπολυμερών χαρακτηρίζεται ως χαμηλού κόστους τεχνολογία ενώ ο εξοπλισμός που απαιτείται είναι εξαιρετικά απλός [3, 6]. 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. Στο Σχήμα 1.11 παρουσιάζεται η εικόνα με ηλεκτρονικό μικροσκόπιο γεωπολυμερούς [22]:



Σχήμα 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 [5, 6].

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 τσιμεντών. 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. Στερεοποιούνται σε πολύ μικρό χρονικό διάστημα σε θερμοκρασία δωματίου και αποκτούν αντοχή σε θλίψη της τάξης των 20 MPa μετά από μόλις 4 ώρες στους 20 °C (δοκιμές με βάση τα πρότυπα που χρησιμοποιούνται για τα υδραυλικά κονιάματα) [5, 6, 23].

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 [5] :

- ⊙ Φυσικά συνδεδεμένο νερό (ελεύθερο νερό-περίπου το 70% του συνόλου)
- ⊙ Χημικά συνδεδεμένο νερό
- ⊙ Ομάδες υδροξυλίων OH⁻

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 [5].

Εμφανίζουν επίσης πολύ χαμηλή υδροπερατότητα, κάτι που τα καθιστά κατάλληλα ως συστήματα σταθεροποίησης τοξικών μετάλλων. Στον παρακάτω πίνακα (Πίνακας 1.2) παρατίθενται οι υδατοπερατότητες διάφορων υλικών:

Πίνακας 1.2: Υδατοπερατότητες διάφορων υλικών

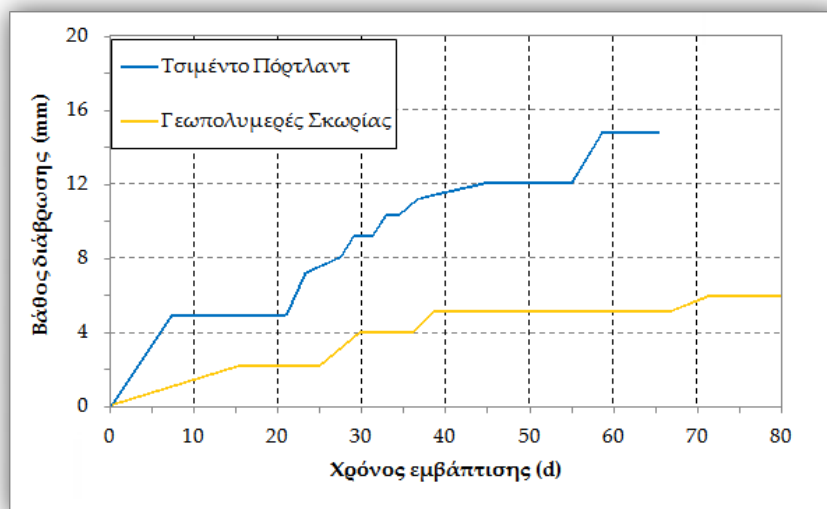
Υλικό	Υδροπερατότητα (cm/s)
Άμμος	$10^{-1} - 10^{-3}$
Άργιλος	10^{-7}
Τσιμέντο από ιπτάμενη τέφρα	10^{-6}
Τσιμέντο Portland	10^{-10}
Γεωπολυμερές	10^{-9}

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. 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 [24, 25].

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 [6].

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%. [6] Σύμφωνα με τη βιβλιογραφία, τα γεωπολυμερή παρουσιάζουν πολύ καλύτερη αντοχή σε διαβρωτικά περιβάλλοντα σε σχέση με το τσιμέντο Portland. Το Σχήμα 1.12 παρουσιάζει το βάθος διάβρωσης συναρτήσει του χρόνου σε οξικό οξύ με $pH=3$, για γεωπολυμερή σκωρίας και για δοκίμια τσιμέντου Portland [3]:



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

1.6 Εφαρμογές Γεωπολυμερών

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 [5].

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 επόμενο πίνακα (Πίνακας 1.3) απεικονίζονται οι ιδιότητες και τα διάφορα πεδία εφαρμογών γεωπολυμερών με τον ανάλογο λόγο [26] :

Πίνακας 1.3: Πεδία Εφαρμογών Γεωπολυμερών και ιδιότητες τους ανάλογα με τον λόγο Si/Al

Λόγος Si/Al	Εφαρμογές
1:1	τούβλα, κεραμικά, πυρίμαχες συσκευές
2:1	τσιμέντο και σκυρόδεμα με χαμηλό ποσοστό CO ₂ , κάψουλες έγκλισης ραδιενεργών και τοξικών αποβλήτων
3:1	χυτήρια, εργαλεία για επεξεργασία τιτανίου, πυρίμαχα σύνθετα φάϊμπερ γκλας, θερμομονωτικά σύνθετα υλικά 200-1000 ⁰ C
>3:1	βιομηχανικά σφράγιστρα 200-600 ⁰ 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 επόμενες υποενότητες.

1.6.1 Γεωπολυμερή στην Αρχαιότητα

Ένα από τα μυστήρια της αρχαιότητας, παραμένει ο τρόπος κατασκευής των **Πυραμίδων** της Αιγύπτου. Σύμφωνα με την κυρίαρχουσα 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 (Σχήμα 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 βρίσκονταν 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[26].



Σχήμα 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

καολίνη, 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 [26, 9].

Στον παρακάτω πίνακα (Πίνακας 1.4) παρουσιάζονται οι χημικές συστάσεις % w/w σε CaCO_3 , SiO_2 , Al_2O_3 , Na_2O των πυραμίδων του Χέοπα, του Χεφρήνου και του Τέτη συγκριτικά με ένα γεωπολυμερές [27]:

Πίνακας 1.4: Χημικές Συστάσεις % w/w τριών πυραμίδων

Χημικό Στοιχείο	Πυραμίδα			Σύσταση Γεωπολυμερούς
	Χέοπα	Χεφρήνου	Τέτη	
CaCO_3	94	95	92	95
SiO_2	3.1	4	4.3	2.46
Al_2O_3	0.5	0.3-0.5	0.82	0.49
Na_2O	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 [27].

Σύμφωνα με πρόσφατες έρευνες μάλιστα, με εξέταση και σύγκριση μέσω φασματοσκοπίας NMR του εξωτερικού της Ρομβοειδούς Πυραμίδας (του Σνεφρού) με δύο ασβεστολιθικά πετρώματα από γειτονικά λατομεία, αποδεικνύουν ότι η πέτρα του εξωτερικού τοιχώματος της Πυραμίδας προέρχεται από το ορυχείο Tura, «τσιμεντοποιημένο» με μία άμορφη ασβεσταργιλική γέλη φτιαγμένη από άνθρωπο με προσθήκη πυριτίου, πιθανότατα από διατομίτη, προερχόμενο από την περιοχή του Φαγιούμ [28].

Σύμφωνα με έρευνα των I. Τύνηγι και A. El-Hemaly, έπειτα από μελέτη παλαιομαγνητισμού σε 2 πυραμίδες (Χεφρήνου και Χέοπα), κατέληξαν ότι τα μπλοκ κατασκευάστηκαν κατευθείαν πάνω στην πυραμίδα, καθώς εμφάνισαν όλα τα μπλοκ παρόμοιο παλαιομαγνητισμό, κάτι το οποίο δε θα ήταν (βάσει πιθανοτήτων) εφικτό αν κατασκευάζονταν μακριά από το μέρος κατασκευής.

Πρόσφατες ανακαλύψεις ιερογλυφικών στην μεγάλη πυραμίδα του Χέοπα, έδειξαν παράλληλα ύπαρξη μπλοκ ανεστραμμένων U στο εσωτερικό, κάτι το οποίο είναι μία ακόμα ένδειξη ότι ήταν έργο κατασκευασμένο σε καλούπια από άνθρωπο [29].

1.6.2 Υλικά για κατασκευή εργαλείων και μητρών

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 [30] :



Σχήμα 1.14: Αεροπλάνο Dassault Rafale

1.6.3 Υλικά σε Εφαρμογές που απαιτούν πυρίμαχα και θερμομονωτικά υλικά

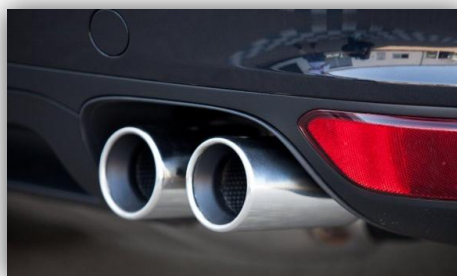
Από το 1985, Αγγλικά και Γαλλικά πυρηνικά εργοστάσια, είναι εξοπλισμένα με φίλτρα αέρα κατασκευασμένα από την εταιρία Sofiflra-Camfil®, στα οποία σύνδεσμοι και στεγανωτικά είναι κατασκευασμένα από γεωπολυμερές, παρέχοντας προστασία έως τους 500 °C.

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.



Σχήμα 1.15: Μονοθέσιο της Formula 1

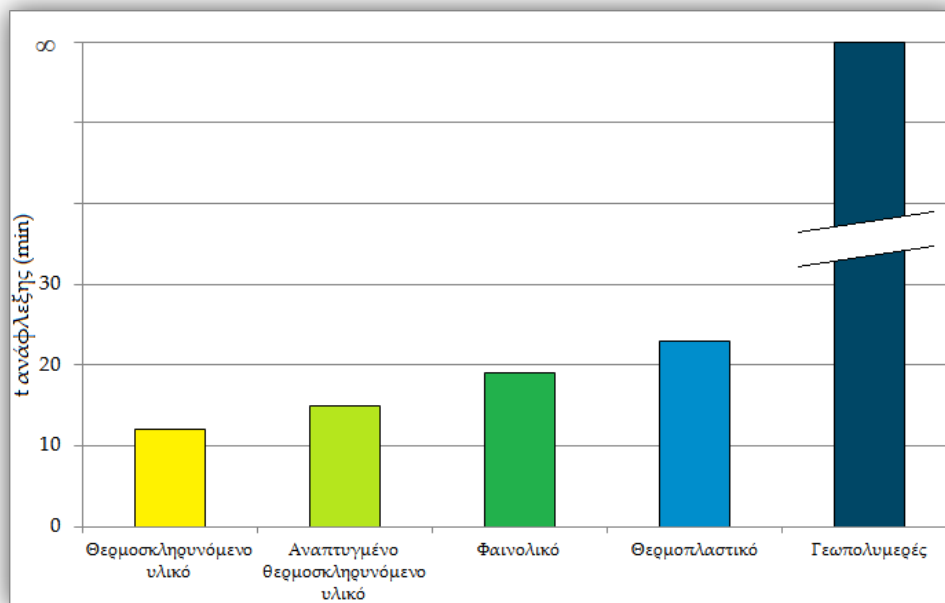
Η εταιρεία κατασκευής αυτοκινήτων Porsche κατασκευάζει σωλήνες εξάτμισης (Σχήμα 1.16) από γεωπολυμερή σύνθετα υλικά από το 2004 [31].



Σχήμα 1.16: Εξάτμιση αυτοκινήτου Πόρσε

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 ένα γεωπολυμερές. Το γεωπολυμερές αυτό, καθώς 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, τα οποία πρέπει να είναι λειτουργικά για ώρες εφόσον πιάσουν φωτιά κατά τη διάρκεια επιχείρησης. Διαγραμματικά, ο χρόνος ανάφλεξης σύμφωνα με το ISO 9705, για διάφορα υλικά, αναφορικά με φωτιά σε δωμάτιο, φαίνεται στο Σχήμα 1.17 [30] :

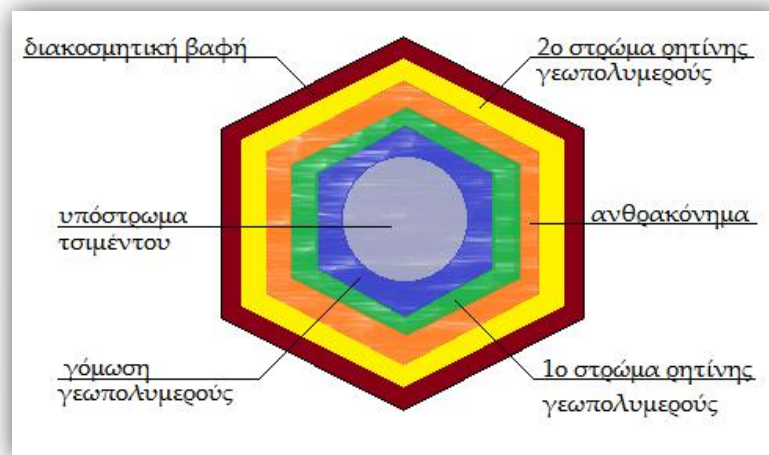


Σχήμα 1.17: Χρόνος ανάφλεξης υλικών

Ο εθνικός επιστημονικός οργανισμός της Αυστραλίας (CSIRO) μάλιστα ανέπτυξε ένα υλικό αποτελούμενο από ανόργανη γεωπολυμερική ρητίνη και μικρές ποσότητες πολυμερικών προσθέτων. Το υλικό αυτό ονομάζεται HIPS (hybrid inorganic polymer system) είναι ισχυρό και πυροπροστατευτικό και όταν επικαλύψει κάποιο άλλο υλικό μπορεί να αντέξει θερμοκρασίες πάνω από 1000°C[32].

1.6.4 Υλικά για τη επισκευή και την ανοικοδόμηση κτιρίων

Κατασκευές οι οποίες έχουν συνεχή επαφή με θαλασσινό νερό, διαβρώνονται λόγω της επίδρασης του αλμυρού νερού στο σπλισμένο 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 κολώνας με τέτοιου είδους ενίσχυση φαίνεται στο Σχήμα 1.18 [30]:



Σχήμα 1.18: Διατομή κολώνας με ενίσχυση από ίνες και γεωπολυμερικό υλικό

Από το 1980, έχει ανακαλυφθεί μία μέθοδος κατασκευής τούβλων (τούβλα LTGT), χρησιμοποιώντας πολύ απλά υλικά, αντοχής αντίστοιχης των συμβατικών τούβλων. Παρέχει επίσης το πλεονέκτημα του πολύ χαμηλού κόστους και της μικρής απαίτησης σε ενέργεια (8 φορές λιγότερη από τα συμβατικά για την ίδια αντοχή) για την παρασκευή τους, καθώς επίσης και την ιδιότητα να αερίζεται φυσικά το σπίτι που θα έχει φτιαχτεί από τέτοια τούβλα. Ανάλογα με την θερμοκρασία που θερμαίνονται μπορούν να μεταβληθεί η ανθεκτικότητά τους σε διάφορους παράγοντες, όπως αντοχή σε ψύξη και υδατοαπορροφητικότητα[33].

1.6.5 Τσιμέντο από γεωπολυμερές

Πρώτη φορά που χρησιμοποιήθηκε τσιμέντο από γεωπολυμερές σε μεγάλη κλίμακα, 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. Πλέον υπάρχουν εταιρίες ειδικά καταρτισμένες στην ταχεία επιδιόρθωση και κατασκευή δρόμων, κτιρίων και άλλων κατασκευών, με ακόμα καλύτερα και γρήγορα αποτελέσματα από την πρώτη εφαρμογή, επιτυγχάνοντας σε χρόνο 1-2 min την επιδιόρθωση τμήματος δρόμου ο οποίος θα είναι έτοιμος σε 2 ώρες[34].

Στο Σχήμα 1.19 απεικονίζεται η εφαρμογή τσιμέντου από γεωπολυμερές για **επιδιόρθωση τμήματος δρόμου**, εγχέοντάς το κάτω από το τμήμα του δρόμου που έχει υποχωρήσει:



Σχήμα 1.19: Επιδιόρθωση δρόμου με έγχυση γεωπολυμερικού τσιμέντου

Σε αρκετές περιπτώσεις πλέον, έχουν κατασκευαστεί τμήματα σπιτιού ή ολόκληρα σπίτια, χρησιμοποιώντας ως κύριο δομικό υλικό τσιμέντο από γεωπολυμερές. Συγκεκριμένα, σπίτια κατασκευασμένα μέσα στη γη (earth houses) ή καταφύγια έχουν κατασκευαστεί εξ ολοκλήρου με τέτοιου είδους

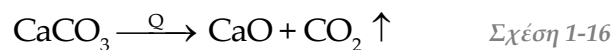
τσιμέντο. Τέτοιο έχει φτιαχτεί στο Dietikon (Ελβετία), με ένα συγκρότημα κατοικιών να είναι φτιαγμένο με αυτό τον τρόπο. Το συγκρότημα φαίνεται στο Σχήμα 1.20.



Σχήμα 1.20: Σπίτια κατασκευασμένα με τσιμέντο από γεωπολυμερή

1.6.6 Τσιμέντο από γεωπολυμερές για αντιμετώπιση του φαινομένου του θερμοκηπίου

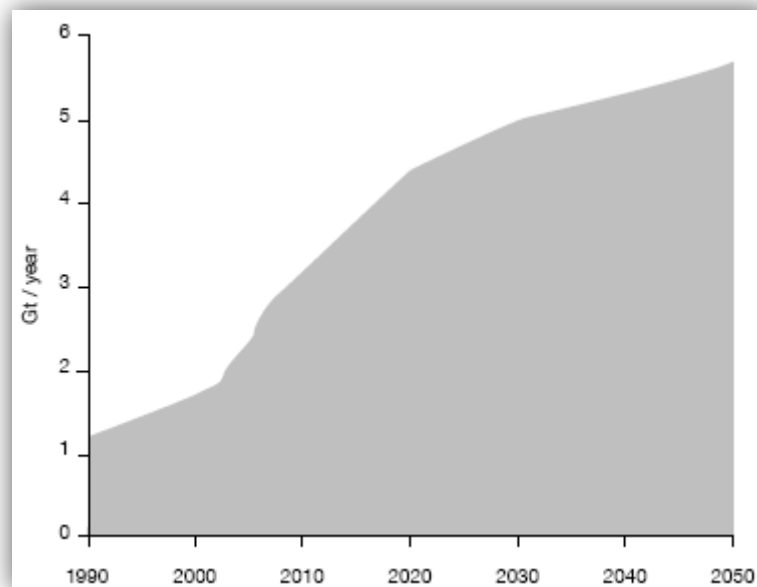
Το συνηθισμένο τσιμέντο (τσιμέντο Portland) αποτελεί ένα σοβαρό ατμοσφαιρικό ρυπαντή. Δεδομένου ότι η κύρια αντίδραση για την παραγωγή του τσιμέντου Πόρτλαντ είναι η αντίδραση ασβεστοποίησης του ασβεστόλιθου σε θερμοκρασίες πάνω από 900 °C, αποδεικνύεται ότι για κάθε έναν μετρικό τόνο τσιμέντου Πόρτλαντ, παράγεται ένας μετρικός τόνος διοξειδίου του άνθρακα. Η αντίδραση ασβεστοποίησης είναι η εξής:



Στην πραγματικότητα, περίπου 900 kg ελευθερώνονται για 1000 τσιμέντου Πόρτλαντ [35]. Θετικό είναι επίσης το γεγονός ότι ένα ήδη υπάρχον εργοστάσιο παραγωγής τσιμέντου μπορεί να γίνει εργοστάσιο παραγωγής γεωπολυμερικού τσιμέντου χωρίς να απαιτείται παραπάνω εξοπλισμός. Όφελος θα προέκυπτε καθώς θα απαιτείτο περίπου το 1/3 των απαιτούμενων καυσίμων, καθώς δεν θα απαιτείτο θερμοκρασία μεγαλύτερη των 750 °C, δημιουργώντας εξοικονόμηση καυσίμου 67% περίπου.

Χωρίς όμως να υπάρχει αντίδραση παραγωγής διοξειδίου του άνθρακα στην παραγωγή γεωπολυμερικού τσιμέντου, το όλο όφελος θα μπορούσε να φτάσει το ποσοστό του 80-90% [9]. Συγκεκριμένα, σύμφωνα με το ερευνητικό πρόγραμμα GEOASH που πραγματοποιήθηκε στην Ε.Ε. την χρονική περίοδο 2004-2007, επιτεύχθηκε μείωση του παραγόμενου ποσοστού στο 90% με την παραγωγή γεωπολυμερικού τσιμέντου από ιπτάμενη τέφρα [6].

Δεδομένου ότι το τσιμέντο είναι ένα υλικό ευρύτατα διαδεδομένο και αποτελεί το κύριο βασικό δομικό υλικό, χώρες που βρίσκονται σε περίοδο ανάπτυξης παρουσιάζουν μεγάλη αύξηση στην παραγωγή και την κατανάλωσή του. Ενδεικτικά, παρατίθεται στο Σχήμα 1.21 η πρόβλεψη για την παραγωγή τσιμέντου τα επόμενα 40 περίπου χρόνια.



Σχήμα 1.21: Πρόβλεψη παγκόσμιας παραγωγής τσιμέντου

Από το Σχήμα 1.21, μπορεί να συνειδητοποιήσει κάποιος τη σημαντικότητα αντικατάστασης του τσιμέντου Πόρτλαντ από κάποιο άλλο υλικό, για την μείωση της παγκόσμιας παραγωγής ρύπων, καθώς η παραγωγή του σχεδόν θα διπλασιαστεί περίπου έως το 2050 [36].

1.6.7 Τσιμέντο από γεωπολυμερές για αδρανοποίηση τοξικών και ραδιενεργών στοιχείων

Ένας άλλος τομέας στον οποίο τα γεωπολυμερή βρίσκουν χρήση, είναι για την αβλαβή σταθεροποίηση τοξικών και ραδιενεργών αποβλήτων. Αυτό επιτυγχάνεται μέσω τριών σταδίων:

- ⊙ Χημική δέσμευση των ρυπαντών, μέσω χημικών αλληλεπιδράσεων μεταξύ των προϊόντων ενυδάτωσης του τσιμέντου και των ρυπαντών
- ⊙ Φυσική προσρόφηση των ρυπαντών στην επιφάνεια των προϊόντων ενυδάτωσης
- ⊙ Φυσικός εγκλωβισμός του αποβλήτου εντός του υλικού

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. Εφαρμογή του προγράμματος έχει γίνει στην Γερμανία, στην περιοχή της Θουριγγίας και της Σαξονίας, όπου για 45 χρόνια, από το 1945 ως το 1990, η Σοβιετική-Γερμανική εταιρεία εξόρυξης ουρανίου WISMUT δραστηριοποιούνταν, όντας το τρίτο μεγαλύτερο μεταλλείο ουρανίου στον κόσμο. Το πρόγραμμα αυτό εφαρμόστηκε από το ευρωπαϊκό ερευνητικό πρόγραμμα GEOCISTEM με τη συνεργασία της WISMUT gmbh®. Μέσω της τεχνολογίας GEOPOLYTECH, επιδιώκεται η αποκατάσταση αυτών των περιοχών και ο καθαρισμός συγκεκριμένων περιοχών. Στο Σχήμα 1.22, φαίνονται οι περιοχές που δραστηριοποιείται το πρόγραμμα GEOCISTEM [6, 30, 37]:



Σχήμα 1.22: Περιοχές δραστηριοποίησης του προγράμματος GEOPOLYTECH στη Γερμανία

Στις επόμενες δύο φωτογραφίες (Σχήμα 1.23) φαίνεται η διαφορά σε ένα τοπίο πριν και μετά την εφαρμογή του προγράμματος GEOCISTEM. Παρατηρείται η έντονη αλλαγή στη βλάστηση αλλά και η αλλαγή ύψους του βουνού, λόγω της εξόρυξης χώματος από αυτό για την κάλυψη των ορυχείων.

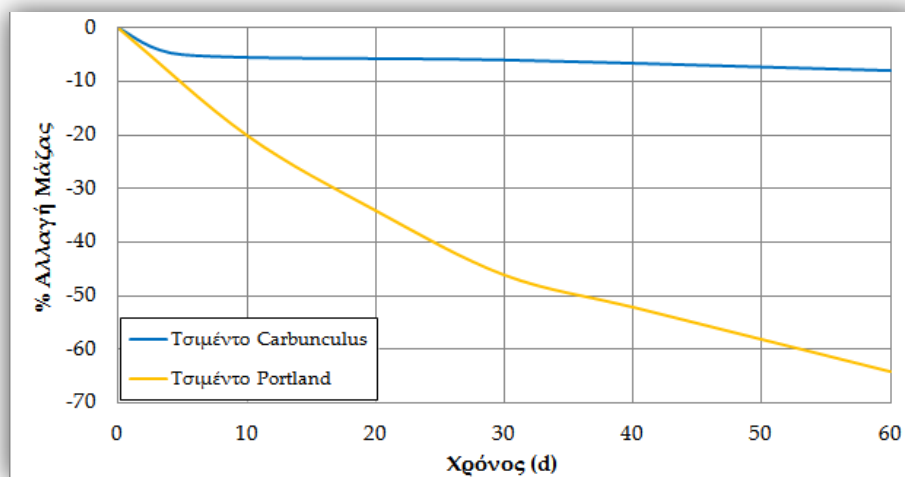


Σχήμα 1.23: Το πριν (αριστερά) και το μετά (δεξιά) μετά την εφαρμογή του προγράμματος GEOCISTEM σε περιοχή της πρώην Ανατολικής Γερμανίας

Είναι ιδανικά για την αποθήκευση και αδρανοποίηση πολλών τοξικών μετάλλων, βαρέων μετάλλων καθώς και υδρογονανθράκων. Επίσης παρουσιάζουν μηδενική κατανάλωση ενέργειας από τη στιγμή που χρησιμοποιηθούν καθώς και δεν χρειάζεται συντήρηση.

1.6.8 Τσιμέντο από γεωπολυμερές με αντοχή στη διάβρωση από οξέα

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 θειικό οξύ το οποίο προκύπτει από την οξείδωση του πυρίτη. Πείραμα, κατά το οποίο τοποθετήθηκαν για 60 μέρες σε ισχυρό διάλυμα θειικού οξέος 5% w/w κονίαμα τύπου Portland και τσιμέντου από γεωπολυμερές «carbunculus», έδειξε ότι στο πρώτο υπήρξε μείωση μάζας κατά 65% ενώ το τσιμέντο από γεωπολυμερές παρέμεινε πρακτικά άθικτο (<10%) [30]. Η ιδιότητα αυτή είναι ιδιαίτερα χρήσιμη σε μεταλλωρυχεία και σε μέρη όπου εξορύσσεται Ουράνιο, λόγω της αυξημένης παραγωγής θειικού οξέος σε αυτά. Το διάγραμμα απώλειας μάζας προς ημέρες για τσιμέντο Πόρτλαντ και τσιμέντο “carbunculus” παρατίθεται στο Σχήμα 1.24:



Σχήμα 1.24: Απώλεια μάζας συγκριτικά με τσιμέντο Πόρτλαντ και τσιμέντο Carbunculus

Χάριν σε αυτή την ιδιότητά τους, είναι δυνατόν να χρησιμοποιηθούν σε υπονόμους ούτως ώστε να καταστεί ασήμαντη η μικροβιολογικά επηρεαζόμενη διάβρωση (Microbiologically Influenced Corrosion, **MIC**) [38].

2 ΚΑΟΛΙΝΗΣ

2.1 Ιστορικά

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. Στο Σχήμα 2.1 παρουσιάζεται εικόνα από εξαγωγή καολίνη τον 19^ο αιώνα στην Κίνα [39]:



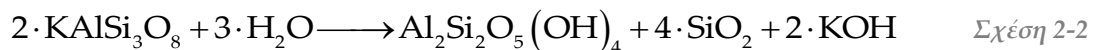
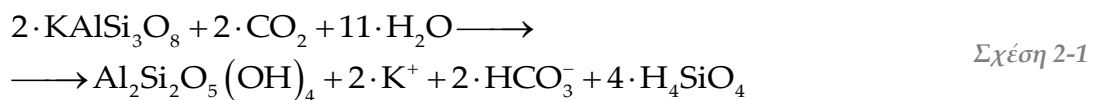
Σχήμα 2.1: Αναπαράσταση εργοταξίου εξαγωγής καολίνη στην Κίνα (1825 Μ.Χ.)

2.2 Σχηματισμός – Ορυκτολογία - Ιδιότητες

Καολίνες είναι πετρώματα που αποτελούνται από ένυδρα αργιλοπηριτικά 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 [40].

2.2.1 Σχηματισμός

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 επόμενες αντιδράσεις [41]:

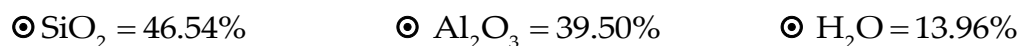


Η εξαλλοίωση των πετρωμάτων εξαρτάται ανάλογα με την επικρατούσες συνθήκες, καθώς έντονη βροχόπτωση, απόπλυση και όξινο pH, αυξάνουν το σχηματισμό του. Θεωρείται ότι σχηματίζεται κάτω από υγρές τροπικές και υποτροπικές συνθήκες, αν και έχει αποδειχθεί ότι μπορεί να σχηματιστεί και σε ψυχρά, εύκρατα κλίματα 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 [42].

2.2.2 Ορυκτολογία

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 [40].

2.2.3 Ιδιότητες

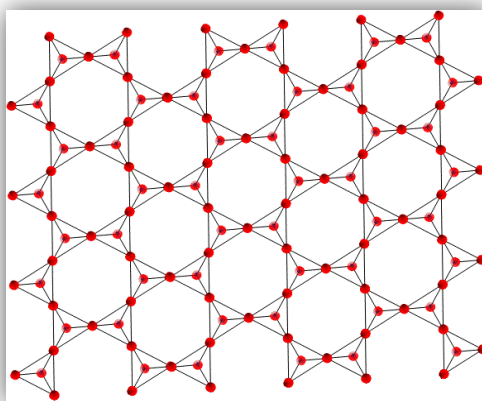
Αναλυτικά, οι φυσικές και οπτικές ιδιότητες του καολινίτη παρατίθενται στον παρακάτω πίνακα (Πίνακας 2.1) [43]:

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 ³
κρυσταλλικό σχήμα	μονοκλινές
σχισμός	τέλειος [001]
θραυσμός	εύθρυπτο
οπτικές ιδιότητες	άχρους, διάξων αρνητικός $2V = 24 - 50^\circ$

2.3 Δομή

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 Si^{+4} το οποίο καταλαμβάνει το κέντρο, και τέσσερα ανιόντα τα οποία καταλαμβάνουν τις κορυφές του τετραέδρου. Έξι όμοια τετράεδρα ενώνονται μεταξύ τους, δημιουργώντας εξαμελείς δακτυλίους, οι οποίοι με τη σειρά τους αναπτύσσονται δημιουργώντας πυριτικά φύλλα (Σχήμα 2.2). Η σύνδεση των τετραέδρων γίνεται με ομοιοπολικούς δεσμούς [41, 44, 45].

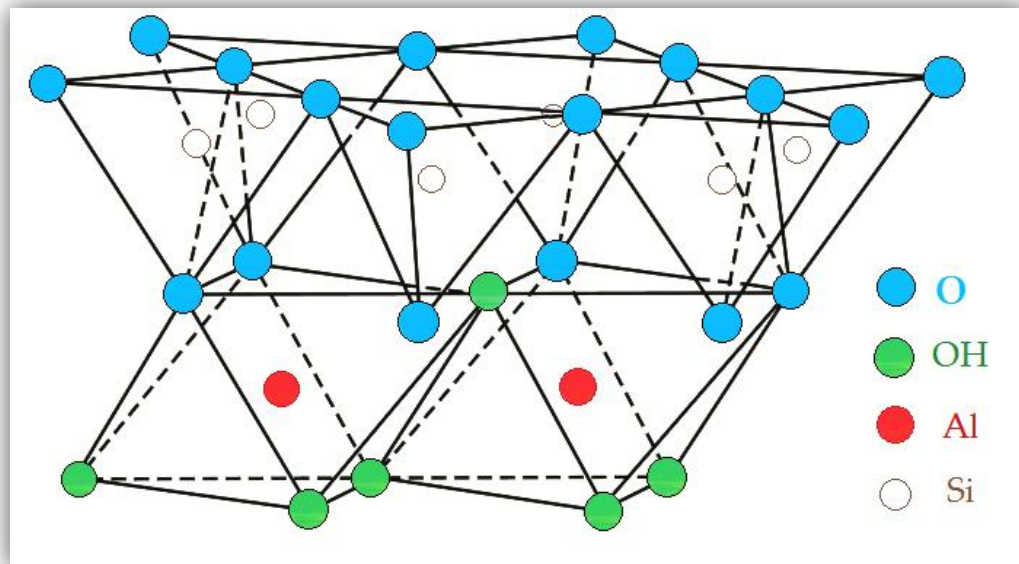


Σχήμα 2.2: Απεικόνιση πυριτικού φύλλου

Στον εξαμελή δακτύλιο σχηματίζονται ανά δύο τετράεδρα, ένα ελεύθερο ζεύγος ηλεκτρονίων. Συνολικά σχηματίζονται 3 οκταεδρικά κενά, των οποίων το κέντρο καταλαμβάνεται συνήθως από Al^{+3} ενώ στις κορυφές τους τοποθετούνται οξυγόνα ή υδροξύλια. Έτσι δημιουργούνται φύλλα οκτάεδρων 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 [41, 44].

Επομένως, στη δομή του καολινίτη ένα φύλλο τετραέδρων $[\text{SiO}_4]^{-4}$ και ένα φύλλο οκταέδρων 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 [41]. Η δομή του καολινίτη φαίνεται στο Σχήμα 2.3:



Σχήμα 2.3: Δομή Καολινίτη

Τα φορτία μέσα στη δομική μονάδα είναι ισοδύναμα. Ο καολινίτης κρυσταλλώνεται στο τρικλινές σύστημα. Συχνή υποκατάσταση υπάρχει από Fe^{2+} , Mg^{2+} , Ti^{2+} και σπανιότερα από Cr^{3+} , Zn^{2+} , Li^{+} , Ni^{2+} [45].

2.4 Εφαρμογές

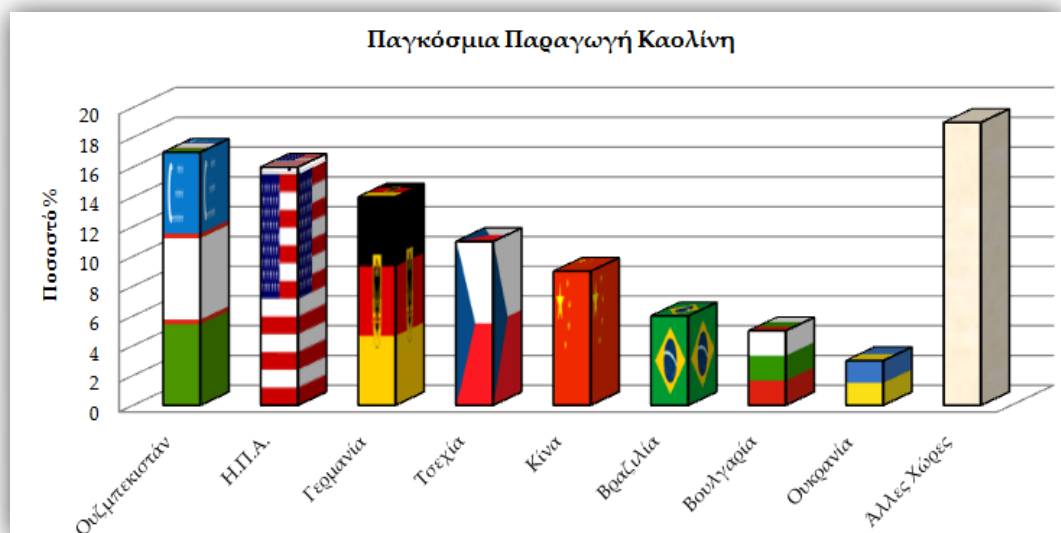
Οι κυριότερες **χρήσεις των καολινών** είναι στη βιομηχανία χαρτιού, στα κεραμικά και στη βιομηχανία ελαστικών. Αναλυτικά [43]:

- ⊙ 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.

Η παγκόσμια παραγωγή καολίνη κατά το έτος 2011 παρατίθεται διαγραμματικά στο Σχήμα 2.4 [46]:



Σχήμα 2.4: Παγκόσμια παραγωγή καολίνη το 2011

Η Ελλάδα το 2011 βρισκόταν στην 30^η θέση παγκοσμίως στην παραγωγή καολίνη. Υπάρχουν αξιόλογα κοιτάσματα καολίνη κατάλληλα για τσιμέντα, κεραμικά και για πλήρωση χαρτιού στην Μήλο, ενώ μέτριας ποιότητας καολίνης υπάρχει στην Λέσβο, στην Κίμωλο, στη Σαντορίνη, στις Σάππες Ροδόπης, στα Λευκόμενα Δράμας και στον Γρίβα Κιλκίς [42, 43].

Εξόρυξη καολίνη όμως πραγματοποιείται μόνο στην Μήλο (κατά 90% στη τσιμεντοβιομηχανία) και τα Λευκόμενα (όλος ο καολίνης για παραγωγή πλακιδίων δαπέδου και τοίχου) [43].

2.5 Μετακαολίνης

2.5.1 Γενικά

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. Ο μετακαολίνης αντιδρώντας με $Ca(OH)_2$, παράγει gel ένυδρων ασβεσταργλικών 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 [41, 47].

Στο Σχήμα 2.5 απεικονίζεται σκόνη μετακαολίνης:



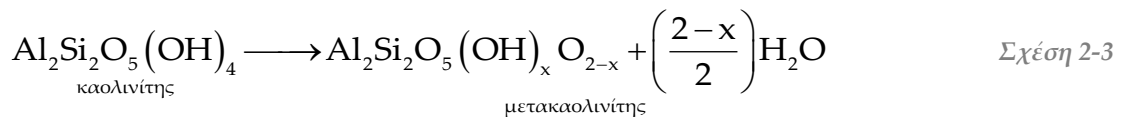
Σχήμα 2.5: Σκόνη μετακαολίνης

2.5.2 Μετατροπή καολίνης σε Μετακαολίνης

Η θερμική αποσύνθεση του καολινίτη διακρίνεται στα στάδια:

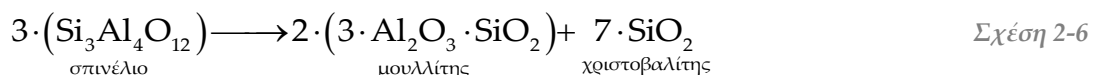
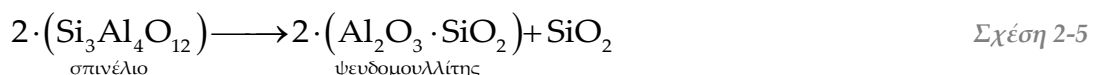
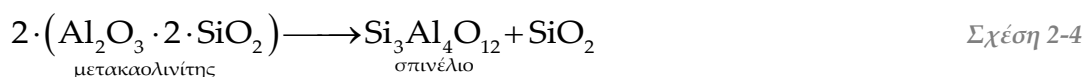
- 1ο. $T \leq 100 \text{ } ^\circ\text{C}$: απελευθέρωση του υγροσκοπικού νερού
- 2ο. $100 \text{ } ^\circ\text{C} \leq T \leq 400 \text{ } ^\circ\text{C}$: αφυδροξυλίωση ως αποτέλεσμα της αναδιοργάνωσης του κρυσταλλικού πλέγματος του καολινίτη και της αρχικής απομάκρυνσης των OH της επιφανείας
- 3ο. $400 \text{ } ^\circ\text{C} \leq T \leq 700 \text{ } ^\circ\text{C}$: 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. [41, 47]

- 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 A_3S_2 σύμφωνα με τις τρεις παρακάτω αντιδράσεις [41]:



2.5.3 Εφαρμογές

Η χρήση μετακαολίνη τη δεδομένη χρονική στιγμή είναι περιορισμένη, κυρίως λόγω του κόστους, το οποίο οφείλεται στην εξαγωγή, την ασβεστοποίηση, την ξήρανση και την μεταφορά του υλικού, ιδιαίτερος συγκριτικά με την ιπτάμενη τέφρα [48, 49].

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

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

3 ΑΝΘΕΚΤΙΚΟΤΗΤΑ ΚΑΙ ΙΔΙΟΤΗΤΕΣ ΔΟΜΙΚΩΝ ΥΛΙΚΩΝ

3.1 Γενικά

Η ανθεκτικότητα (durability) εκφράζει τη δυνατότητα των δομικών υλικών να διατηρούν την αντοχή και τη λειτουργικότητά τους στην κατασκευή στο βάθος του χρόνου. Συγκεκριμένα, αναφέρεται στην ικανότητα του υλικού να μη φθείρεται από το περιβάλλον (φυσικό ή τεχνητό) στο οποίο εκτίθεται.

Γενικά, μπορεί να θεωρηθεί ότι η ανθεκτικότητα ενός δομικού υλικού σχετίζεται με τα τρία παρακάτω ρευστά, που εισέρχονται σε αυτό και προκαλούν τη φθορά του:

- ⊙ το νερό (με τα διαβρωτικά μέσα που περιέχει)
- ⊙ ο ατμοσφαιρικός αέρας (CO_2 , O_2)
- ⊙ το ειδικό περιβάλλον (SO_4^{2-} , Cl^- και αλκάλια)

Η αντοχή στο χρόνο και στο περιβάλλον, καθώς και οι προκύπτουσες φθορές μιας κατασκευής εξαρτώνται άμεσα από τις ιδιότητες των δομικών υλικών, από τις περιβαλλοντικές συνθήκες και από τις μηχανικές, τις φυσικές και τις χημικές επιδράσεις [50].

Στις επόμενες υποενότητες θα αναλυθούν περαιτέρω οι ιδιότητες και διάφοροι παράμετροι ανθεκτικότητας που εξετάστηκαν στην παρούσα εργασία.

3.2 Αντοχές

Οι μηχανικές αντοχές για ένα δομικό υλικό είναι από τις σημαντικότερες ιδιότητές του και μετρούνται κυρίως οι αντοχές σε θλίψη. Βασικοί παράγοντες

που επιδρούν στην ανάπτυξη των αντοχών του είναι η χημική και ορυκτολογική του σύσταση και η λεπτότητά του.

3.3 Ψύξη – Απόψυξη

Όταν το νερό ψύχεται, μεγαλώνει περίπου κατά 9% σε όγκο. Όταν το νερό παγώνει στους πόρους ενός υλικού, αναπτύσσεται μία πίεση λόγω της διόγκωσης αυτής. Αν η πίεση υπερβεί την αντοχή σε εφελκυσμό του υλικού, ο πόρος διαστέλλεται και τελικά παθαίνει ρήξη. Το συνολικό φαινόμενο από διαδοχικούς κύκλους ψύξης – απόψυξης προκαλεί τελικά διόγκωση και ρωγμές μέχρι την τελική πλήρη αστοχία του υλικού (ενδεχομένως) [51].

Οι δοκιμές προσομοιάζουν κύκλους ψύξης-απόψυξης και καθορίζουν την ανθεκτικότητα του υλικού σε παγετό σε συνδυασμό με τη υδατοαπορροφητικότητα του με την πετρογραφική του δομή καθώς και με τις κλιματολογικές συνθήκες της περιοχής. Είναι αναγκαίες προκειμένου για υλικά εκτεθειμένα σε έντονες ατμοσφαιρικές επιδράσεις (εναλλαγές ακραίων υγροθερμομετρικών συνθηκών). Η δοκιμή ψύξης – απόψυξης έχει εφαρμογή σε όλα τα αδρανή. Ο έλεγχος επιβάλλεται όταν η υδατοαπορροφητικότητα είναι μεγαλύτερη από όρια που επιβάλλουν οι προδιαγραφές των αντίστοιχων υλικών στις τοπικές συνθήκες.

3.4 Ξήρανση-Εμβάπτιση

Οι κύκλοι ξήρανσης-εμβάπτισης (cyclic wetting-drying) προκαλούν μία συνεχή κίνηση της υγρασίας διαμέσου των πόρων ενός υλικού. Η κυκλική εναλλαγή μεταξύ των δύο καταστάσεων επιταχύνει τα προβλήματα στην ανθεκτικότητα των υλικών, καθώς το υλικό υπόκειται στην κίνηση και συσσώρευση επιβλαβών υλικών, όπως ιόντα χλωρίου και θείου.

Οι δοκιμές ξήρανσης-εμβάπτισης είναι πολύ σημαντικές για κτίρια που είναι εκτεθειμένα σε περιβάλλον χλωριόντων και τα αποτελέσματά του είναι περισσότερο εμφανή σε:

1. θαλάσσιες περιοχές, ιδιαίτερος αν υπάρχει παλίρροια
2. σε κατασκευές που χρησιμοποιείται αντιπαγωτικό αλάτι συχνά
3. σε γέφυρες

Όταν το υλικό είναι στεγνό ή μερικώς στεγνό και μετά εκτεθεί σε νερό, προσροφά το νερό με τριχοειδή αναρρόχιση. Αυτό θα συνεχιστεί μέχρι να υπάρξει κορεσμός. Όταν το εξωτερικό περιβάλλον γίνει πάλι στεγνό, τότε καθαρό νερό θα εξατμιστεί από τους πόρους χωρίς όμως να εξατμιστούν και όλα τα άλατα που υπήρχαν στους πόρους. Με την επανάληψη αυτή συνεχίζεται η συσσώρευση αλάτων στο εσωτερικό του εκάστοτε υλικού [52].

3.5 Ανθεκτικότητα σε περιβάλλον SO_4^{2-}

Προϊόντα από τσιμέντο και σκυρόδεμα κατασκευασμένα από OPC και από παράγωγά του, είναι πολύ ευαίσθητα σε προσβολή από οξέα. Αυτό οφείλεται στο ότι κανένα από τα υδατικά τους προϊόντα δεν είναι σταθερά σε pH μικρότερα από 8.8. Αντιθέτως, πλήθος δημοσιεύσεων δείχνει ότι τσιμέντα από γεωπολυμερή παρουσιάζουν πολύ καλύτερο προφίλ σε διάβρωση από οξέα. Πειραματικές μετρήσεις με νιτρικό οξύ, έδειξαν ότι φορτισμένα κατιόντα του αργιλοπυριτικού πλέγματος καταστρέφονται και αντικαθίστανται με κατιόντα υδρογόνου H^+ ή οξώνια H_3O^+ από το οξύ. Τα πλεγματικά κενά πληρώνονται από άτομα πυριτίου σχηματίζοντας έτσι ένα υλικό ατελές, με υψηλά πυριτική δομή το οποίο είναι αρκετά σκληρό αλλά και εύθραυστο. Η παρουσία ενός τέτοιου επιπέδου (φιλμ) πάνω στο γεωπολυμερές, το οποίο είναι πολύ ανθεκτικό στα οξέα, είναι ικανή να αναστείλει την διαδικασία της διάβρωσης λειτουργώντας σαν φράγμα για την μεταφορά ελεύθερων ριζών από το οξύ αλλά και διαλυτοποιημένων συστατικών με την προϋπόθεση όμως ότι οι ρωγμές συρρίκνωσης είναι μικρές [53].

3.6 Διάχυση Χλωριόντων

Γενικά, τα γεωπολυμερή έχουν μικροπορώδη δομή η οποία αντικατοπτρίζεται από την μικρή φαινόμενη πυκνότητά τους συγκριτικά με την πραγματική. Τα ιόντα χλωρίου δεν έχουν άμεσα κάποια βλαπτική συμπεριφορά στα γεωπολυμερή και τη δομή τους ή τις ιδιότητές τους. Είναι επίσης γνωστό ότι είναι δυνατό να κατασκευαστεί τσιμέντο από γεωπολυμερές με τη χρήση θαλασσινού νερού.

Σε ένα άλλο δομικό υλικό, στο σκυρόδεμα, όταν εκπληρούνται οι κατάλληλες προϋποθέσεις για την ύπαρξη διάβρωσης, αυτό μπορεί να οδηγήσει σε :

- ⊙ Σε μείωση της διατομής του οπλισμού με βλαπτική επίδραση στην στατική ικανότητα της κατασκευής.
- ⊙ Σε δημιουργία ρωγμών από την παραγωγή των προϊόντων διάβρωσης όταν παρεμποδίζεται η ανάπτυξη τους, με αποτέλεσμα τη δημιουργία τάσεων [50].

Η κατανομή των χλωριόντων παρουσιάζει ένα μέγιστο κοντά στην επιφάνεια και ελαττώνεται καθώς αυξάνεται το βάθος.

3.7 Ενανθράκωση

Η ενανθράκωση στο τσιμέντο προκαλείται από την αντίδραση του ατμοσφαιρικού διοξειδίου του άνθρακα με το ασβέστιο, προκαλώντας τη δημιουργία ανθρακικού ασβεστίου. Το διοξείδιο του άνθρακα ενδέχεται να διεισδύσει και να διαχυθεί στο εσωτερικό του υλικού. Η διείσδυση αυτή δεν είναι γραμμική λόγω της ανομορφολογίας του υλικού.

Σε περίπτωση που η ενανθράκωση είναι αρκετά έντονη, το pH μειώνεται, διευκολύνοντας με αυτό τον τρόπο τη διάβρωση. Η ενανθράκωση στα γεωπολυμερή δεν είναι όμως ιδιαίτερα επιβλαβής λόγω του ότι δεν

πραγματοποιείται αντίδραση μεταξύ του διοξειδίου του άνθρακα και του ποζολανικού υλικού, επομένως δεν εμφανίζεται και μείωση του pH [54].

3.8 Υδατοαπορροφητικότητα

Η διαπερατότητα των δομικών υλικών επηρεάζεται από την σύσταση του τσιμέντου, από τον λόγο w/c, από το βαθμό συμπύκνωσης, από την συντήρηση και από την ύπαρξη ρωγμών. Συνήθως, η ανθεκτικότητα σε φυσικές και χημικές επιδράσεις μειώνεται όσο αυξάνεται η περιεκτικότητα σε τριχοειδείς πόρους. Η συντήρηση συνίσταται στη διατήρηση ευνοϊκών συνθηκών υγρασίας και θερμοκρασίας, ώστε να προχωρήσουν οι αντιδράσεις ενυδάτωσης. Η ύπαρξη ρωγμών διευκολύνει τη διείσδυση βλαβερών ουσιών στο εσωτερικό της κατασκευής. Οι ρωγμές μπορούν να δημιουργηθούν από διάφορες αιτίες, όπως φυσικές, χημικές, θερμικές και κατασκευαστικές.

Ο J. R. Philip απέδειξε το 1969 ότι είναι δυνατό να ευρεθεί η απορρόφηση νερού ανά μονάδα επιφάνειας του σκυροδέματος από τη σχέση [55, 56]:

$$I = S \cdot \sqrt{t} \quad \text{Σχέση 3-1}$$

Όπου:

$I \equiv$ συνολική αύξηση μάζας δοκιμίου ανά επιφάνεια προσρόφησης $\left(\frac{\text{g}}{\text{mm}^2}\right)$

$t \equiv$ χρόνος μέτρησης (min)

$S \equiv$ υδατοαπορροφητικότητα $\left(\frac{\text{mm}}{\text{min}^{0.5}}\right)$

Η σχέση αυτή δείχνει ότι η απορρόφηση νερού ανά μονάδα επιφάνειας απορρόφησης είναι ανάλογη της τετραγωνικής ρίζας του χρόνου απορροφήσεως. Επομένως, το S, προσδιορίζεται από την κλίση της συνάρτησης με τη χρήση ανάλυσης παλινδρόμησης.

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 βρίσκεται αρκετές εφαρμογές σε διάφορους τομείς.

Τα γεωπολυμερή είναι ανόργανα πολυμερή υλικά που προκύπτουν από το γεωπολυμερισμό αργιλοπυριτικών υλικών κι αποτελούν μία νέα κατηγορία ανόργανων δομικών υλικών με αρκετά ικανοποιητικές μηχανικές ιδιότητες. Ο γεωπολυμερισμός περιλαμβάνει μια χημική αντίδραση μεταξύ των αργιλοπυριτικών υλικών με αλκαλικά πυριτικά μέταλλα κάτω από ισχυρές αλκαλικές συνθήκες με αποτέλεσμα το σχηματισμό πολυμερικών δεσμών ($-\text{Si}-\text{O}-\text{Al}-\text{O}-$) και τη μετατροπή των υλικών αυτών σε άμορφες ή ημικρυσταλλικές τρισδιάστατες αργιλοπυριτικές δομές.

Τα γεωπολυμερή 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. Ένα τέτοιο συμβατικό δομικό υλικό είναι το σκυρόδεμα το οποίο αποτελεί το κυρίαρχο υλικό που χρησιμοποιείται στο σύνολο σχεδόν των κατασκευαστικών έργων. Καθώς όμως η παραγωγή τσιμέντου -το οποίο είναι και η βασική πρώτη ύλη του σκυροδέματος- απαιτεί μία διαδικασία με μεγάλη κατανάλωση ενέργειας και με αποτέλεσμα την εκπομπή μεγάλων ποσοτήτων CO_2 . Το γεγονός αυτό οδήγησε τους ερευνητές στην αναζήτηση νέων, εναλλακτικών

δομικών υλικών που να έχουν ιδιότητες ανταγωνιστικές του σκυροδέματος. Τέτοια υλικά μπορούν να θεωρηθούν τα γεωπολυμερή.

Σκοπός της παρούσης εργασίας είναι η διερεύνηση των ιδιοτήτων των γεωπολυμερών ώστε να διαπιστωθεί σε ποιο βαθμό μπορούν να αξιοποιηθούν ως δομικά υλικά. Πραγματοποιήθηκε η σύνθεση κονιαμάτων γεωπολυμερών από μετακαολίνη και ασβεστολιθική άμμο. Η άμμος σαν αδρανές υλικό δε συμμετέχει στην αντίδραση του γεωπολυμερισμού, όμως αλλάζει ορισμένες ιδιότητες του υλικού, μειώνοντας παράλληλα και το κόστος παρασκευής του.

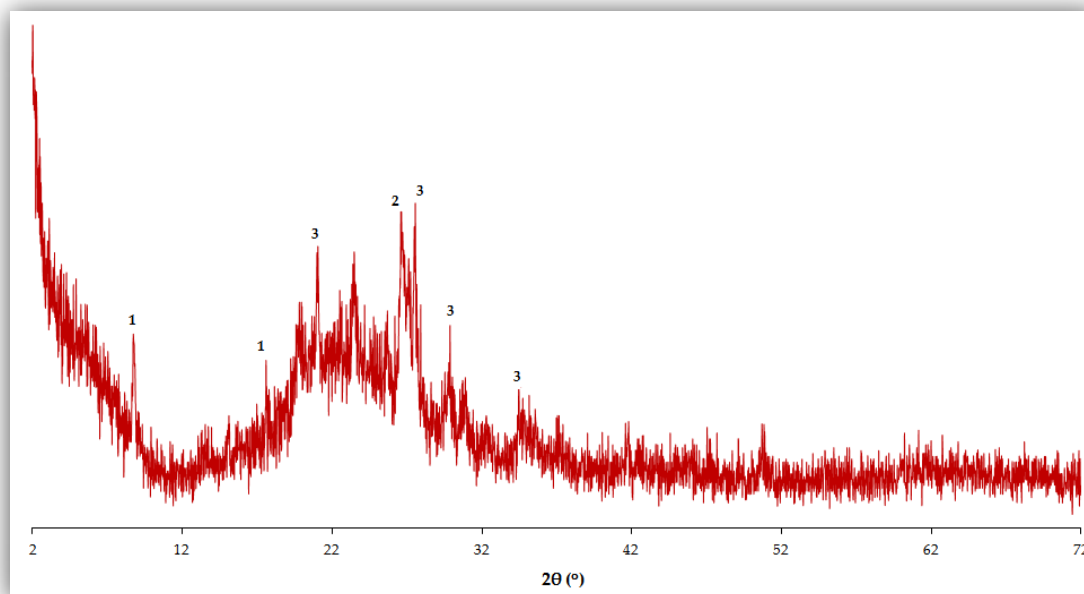
Συνοπτικά, μελετήθηκε η σύνθεση γεωπολυμερικών κονιαμάτων από μετακαολίνη και άμμο, η επίδραση της άμμου στις μηχανικές αντοχές των γεωπολυμερών, η ανθεκτικότητά τους σε διάφορες συνθήκες και η σύγκρισή τους.

5 ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ

Στην παρούσα εργασία, πραγματοποιήθηκε η σύνθεση κονιαμάτων γεωπολυμερών από μετακαολίνη και ασβεστολιθική άμμο, η οποία συμμετείχε σε διαφορετικές αναλογίες. Η άμμος σαν αδρανές υλικό δε συμμετέχει στην αντίδραση του γεωπολυμερισμού, όμως αλλάζει ορισμένες ιδιότητες του υλικού, μειώνοντας παράλληλα και το κόστος παρασκευής του.

5.1 Υλικά

Στην παρούσα εργασία, μελετήθηκε ο γεωπολυμερισμός μετακαολίνη. Πριν τη χρήση του υλικού, πραγματοποιήθηκε χαρακτηρισμός του με περίθλαση ακτινών Χ (XRD). Το ακτινοδιάγραμμα XRD του μετακαολίνη φαίνεται στο Σχήμα 5.1:



Σχήμα 5.1: Ακτινοδιάγραμμα XRD για τον μετακαολίνη

1: Ιλλίτης 2: Χαλαζίας 3: Άστριοι

Όπως φαίνεται και στο διάγραμμα, οι μόνες φάσεις που εμφανίζονται στον μετακαολίνη είναι ο ιλλίτης, ο χαλαζίας και άστριοι. Ο θόρυβος του

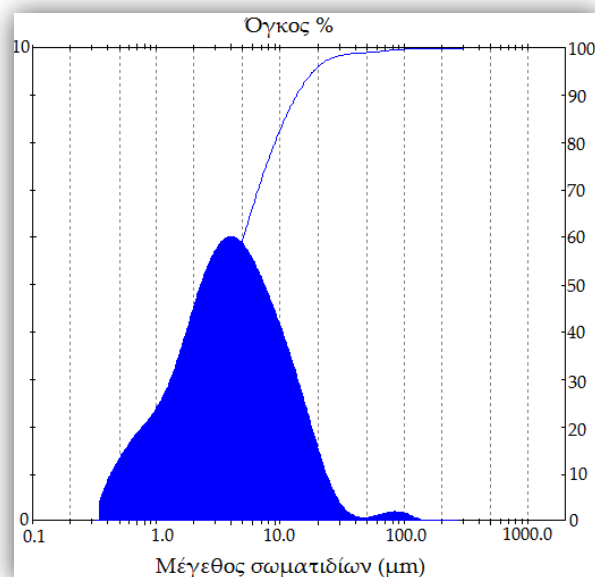
ακτινοδιαγράμματος είναι αρκετά μεγάλος, καθώς δεν υπάρχει μία κύρια επικρατούσα κορυφή.

Η κοκκομετρική κατανομή του μετακαολίνης, παρατίθεται στον επόμενο πίνακα (Πίνακας 5.1), από τον οποίο προκύπτει ότι το 50% του όλου υλικού έχει μέγεθος κάτω από 4 μm περίπου.

Πίνακας 5.1: Κοκκομετρική κατανομή μετακαολίνης

Sampler: Internal Presentation: 40HD Modifications: None		Analysis: Polydisperse		Measured Beam Obscuration: 13.5 % Residual: 0.186 %			
Conc. = 0.0061 %Vol Distribution: Volume D(v, 0.1) = 0.94 μm Span = 3.236		Density = 2.400 g/cm ³ D[4, 3] = 6.50 μm D(v, 0.5) = 3.89 μm Uniformity = 1.161E+00		S.S.A. = 1.0097 m ² /g D[3, 2] = 2.29 μm D(v, 0.9) = 13.52 μm			
Size (μm)	Volume Under%	Size (μm)	Volume Under%	Size (μm)	Volume Under%	Size (μm)	Volume Under%
0.31	0.00	1.95	25.44	12.21	87.81	76.32	99.39
0.36	0.41	2.28	30.17	14.22	90.99	88.91	99.60
0.42	1.22	2.65	35.41	16.57	93.59	103.58	99.79
0.49	2.37	3.09	41.05	19.31	95.58	120.67	99.94
0.58	3.82	3.60	46.95	22.49	97.00	140.58	100.00
0.67	5.52	4.19	52.95	26.20	97.91		
0.78	7.44	4.88	58.90	30.53	98.44		
0.91	9.57	5.69	64.67	35.56	98.72		
1.06	11.94	6.63	70.14	41.43	98.87		
1.24	14.61	7.72	75.23	48.27	98.96		
1.44	17.69	9.00	79.90	56.23	99.07		
1.68	21.28	10.48	84.10	65.51	99.21		

Η αντίστοιχη καμπύλη της κοκκομετρικής κατανομής παρουσιάζεται στο Σχήμα 5.2:



Σχήμα 5.2: Διάγραμμα κοκκομετρικής κατανομής μετακαολίνης

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 SiO₂ 50 % w/w
- ⊙ απιονισμένο νερό

Τα χαρακτηριστικά των παρασκευαζόμενων γεωπολυμερών έγινε βάσει προηγούμενων εργαστηριακών μετρήσεων [57, 58, 59]. Ο μόνος λόγος που άλλαζε ήταν ο λόγος άμμος προς μετακαολίνη (A/M), παίρνοντας τιμές από 1, 2 και 3. Παρασκευάστηκαν και δοκίμια χωρίς άμμο για σύγκριση όπου κρίθηκε σημαντικό.

Αναλυτικά:

- ⊙ Η άμμος είναι ένα κονίαμα το οποίο βρίσκει μεγάλη εφαρμογή, όπως στο σκυρόδεμα, όπου είναι ένα από τα κύρια συστατικά του. Μειώνει γενικά το συνολικό κόστος της όλης παραγωγής, κάνοντας όμως ένα τελικό υλικό με μεγαλύτερη πυκνότητα, επηρεάζοντας παράλληλα και άλλες ιδιότητες. Καθώς προστίθεται άμμος, προστίθεται και μία ποσότητα νερού, καθώς η άμμος απορροφά ένα ποσοστό του νερού. Αυτό γίνεται ούτως ώστε να επιτυγχάνεται η εργασιμότητα του μείγματος. Ο λόγος **A/M** δείχνει την αναλογία που υπάρχει μεταξύ των δύο υλικών στο κονίαμα.
- ⊙ Ο λόγος μέταλλο προς αργίλιο **M/AI** 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. Θεωρητικά

επομένως αντιστοιχεί ένα αλκαλικό ιόν για κάθε ιόν αργιλίου που συμμετέχει στον γεωπολυμερισμό.

- ⊙ Ο λόγος νάτριο προς νάτριο και κάλιο $\text{Na}/(\text{Na}+\text{K})$ σχετίζεται με το είδος του αλκαλίου που συμμετέχει στο διάλυμα ενεργοποίησης. Το μέγεθος του ιόντος σχετίζεται με τη δραστηκότητά του και με την ικανότητά του να προσανατολίζει τα υπόλοιπα ιόντα που βρίσκονται μέσα στο διάλυμα.
- ⊙ Ο λόγος $[\text{Si}]/\text{M}_2\text{O}$ έχει σχέση με την πολυσυμπύκνωση του αντιδρώντος μείγματος και με την αντίδραση μεταξύ των ιόντων AlOH_4^- και του πυριτίου.
- ⊙ 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.

Τα γεωπολυμερή που παρασκευάστηκαν είχαν τα χαρακτηριστικά που παρατίθενται στον παρακάτω πίνακα (Πίνακας 5.2):

Πίνακας 5.2: Χαρακτηριστικά γεωπολυμερών

Παράμετρος	A/M	M/Al	[Si]/M ₂ O	Na/(Na+K)	s/w
Τιμή/ Εύρος Τιμών	1-3	0.75	1.50	0.50	2.52

Όταν το υλικό έχει λόγο άμμο προς μετακαολίνη διάφορο του μηδενός, προστίθεται μία ποσότητα νερού για να αντισταθμίσει την ποσότητα που απορροφά η άμμος. Συγκεκριμένα:

Πίνακας 5.3: Πρόσθετο νερό ανάλογα με τον λόγο Α/Μ

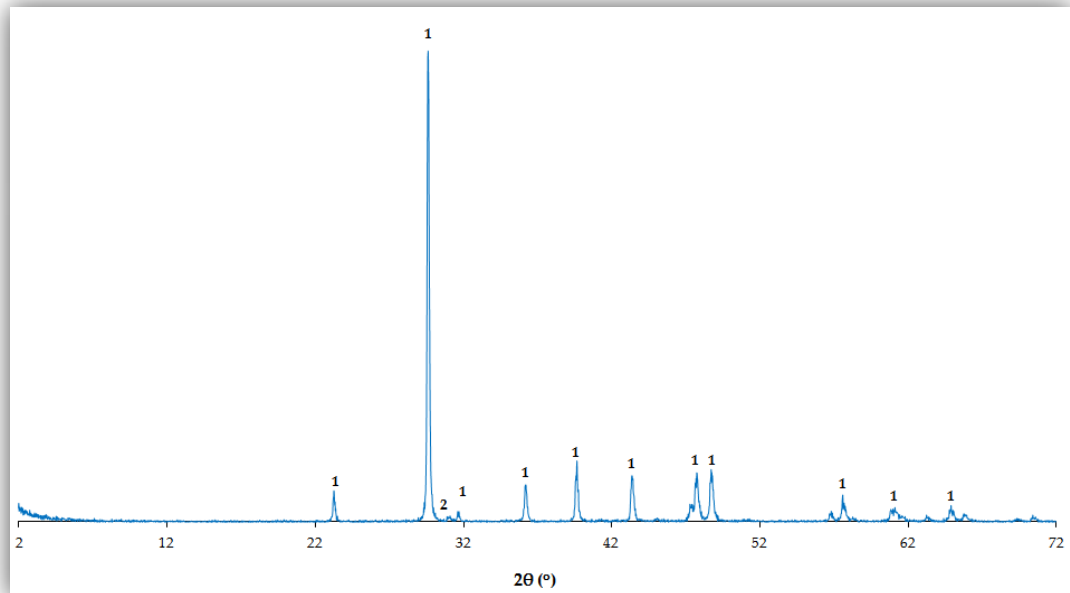
A / M	0	1	2	3
Επιπλέον Νερό %	0	20	40	60

Αναλυτικά, η κωδικοποίηση που ακολουθείται και οι συνθέσεις των δοκιμών παρατίθενται στον παρακάτω πίνακα (Πίνακας 5.4):

Πίνακας 5.4: Κωδικοποίηση και σύνθεση δοκιμών

Δείγμα	A1	A2	A3
A/M	1	2	3
Μετακαολίνης (g)	88	66	64
Άμμος (g)	88	132	192
Διάλυμα SiO ₂ 50% (ml)	36.2	27.2	26.4
NaOH (g)	11.3	8.5	8.2
KOH (g)	15.8	11.8	11.5
νερό (ml)	41.6	39.6	46.5

Το ακτινοδιάγραμμα XRD της άμμου παρατίθεται στο Σχήμα 5.3:



Σχήμα 5.3: Ακτινοδιάγραμμα XRD της άμμου

1: ασβεστίτης 2: δολομίτης

Από το παραπάνω διάγραμμα διαπιστώνεται ότι η μόνη κρυσταλλική φάση στην άμμο είναι ο ασβεστίτης. Υπάρχει και σε πολύ μικρό ποσοστό δολομίτης (~3% της κύριας κορυφής).

5.2 Περιγραφή διαδικασίας παρασκευής γεωπολυμερών

Στη συγκεκριμένη εργασία εξετάζεται η σύνθεση γεωπολυμερών από μετακαολίνη και άμμο σε διαφορετικές αναλογίες.

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 [59] :

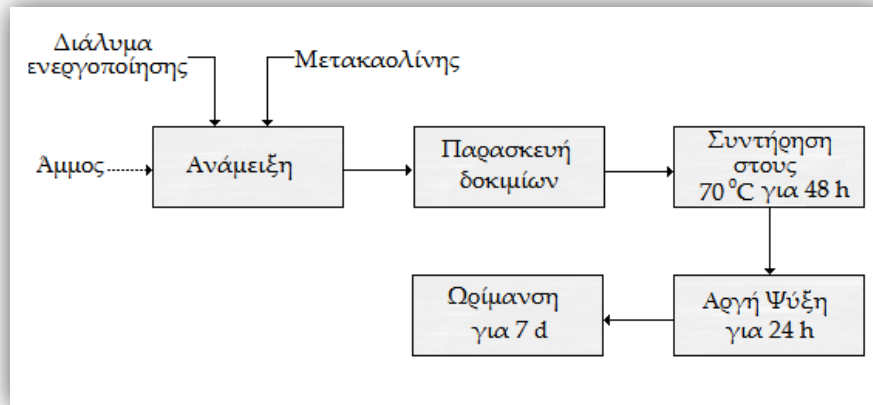
$$\text{NaOH} : \frac{109 \text{ g}_{\text{NaOH}}}{100 \text{ g}_{\text{H}_2\text{O}}} (20^\circ\text{C}), \frac{119 \text{ g}_{\text{NaOH}}}{100 \text{ g}_{\text{H}_2\text{O}}} (30^\circ\text{C})$$

$$\text{➤ KOH} : \frac{112 \text{ g}_{\text{KOH}}}{100 \text{ g}_{\text{H}_2\text{O}}} (20 \text{ }^\circ\text{C}) , \frac{136 \text{ g}_{\text{KOH}}}{100 \text{ g}_{\text{H}_2\text{O}}} (30 \text{ }^\circ\text{C})$$

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 έχει επέλθει στην θερμοκρασία περιβάλλοντος. Το υδατικό διάλυμα πυριτίου προστίθεται σταδιακά επίσης ώστε να μην σχηματιστεί κρυσταλλική δυσδιάλυτη φάση κατά τη διάρκεια της παρασκευής του διαλύματος.

Το στάδιο της σύνθεσης του γεωπολυμερούς, περιλαμβάνει αρχικά την σταδιακή προσθήκη του μετακαολίνης σε ειδικό αναδευτήρα που βρίσκεται σε λειτουργία, στον οποίο περιέχεται το εκάστοτε διάλυμα ενεργοποίησης, μέχρι να επιτευχθεί κατά το δυνατόν η ομογενοποίηση του διαλύματος. Έπειτα από την προσθήκη του μετακαολίνης προστίθεται -εφόσον προβλέπεται- και η άμμος. Το παραγόμενο προϊόν εισάγεται σε ανοξείδωτες μήτρες χωρητικότητας τριών δοκιμίων, έκαστο διαστάσεων (50·50·50)mm. Οι μήτρες ανακινούνται προσεκτικά ώστε να απομακρυνθεί ο εγκλωβισμένος αέρας από το εσωτερικό του γεωπολυμερούς και παραμένουν σε θερμοκρασία περιβάλλοντος για 2 h. Τέλος, εισάγονται καλυμμένες από ειδικό περιτύλιγμα ανθεκτικό σε θερμοκρασίες στο πυριατήριο, όπου παραμένουν για 48 h στους 70 °C καθώς προκύπτει από τη βιβλιογραφία ότι αποκτούνται έτσι οι βέλτιστες ιδιότητες [5]. Από το πυριατήριο 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 έπειτα από την παρασκευή τους χρησιμοποιούνται έκαστο στη δοκιμή ανθεκτικότητας του.

Διαγραμματικά, τα παραπάνω μεταφράζονται στο Σχήμα 5.4 :



Σχήμα 5.4: Διάγραμμα ροής παρασκευής γεωπολυμερών

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

- ⊙ Όργανο κοκκομετρικής ανάλυσης Laser Malvern Mastersizer Micro 2000
- ⊙ Μαγνητικοί αναδευτήρες με θερμαινόμενη πλάκα
- ⊙ Ανοξειδωτες μήτρες
- ⊙ Πυριατήριο
- ⊙ Διάταξη μέτρησης αντοχών μονοαξονικής θλίψης Tonipact 3000
- ⊙ Διατάξεις ανάμειξης, ψύξης, ξήρανσης
- ⊙ Ηλεκτρονικό πεχάμετρο

5.3 Μετρήσεις

Στις επόμενες υποενότητες αναλύονται ξεχωριστά οι μετρήσεις ανθεκτικότητας, η προετοιμασία που απαιτήθηκε για την κάθε μία καθώς και η ακριβής πειραματική πορεία.

5.3.1 Μετρήσεις αντοχής σε μονοαξονική θλίψη

Οι αντοχές σε μονοαξονική ανεμπόδιστη θλίψη μετρήθηκαν σε κατάλληλη πρέσα σύμφωνα με το πρότυπο ΕΛΟΤ EN 196-1 και η ταχύτητα επιβολής δύναμης ήταν μέσα στα επιτρεπτά από το πρότυπο όρια, συγκεκριμένα 1 kN/s. Για κάθε έναν λόγο άμμο/μετακαολίνη εξετάστηκαν 3 δοκίμια.

5.3.2 Δοκιμή Ψύξης - Απόψυξης

Για τη δοκιμή ψύξης-απόψυξης (Freezing-Thawing), χρησιμοποιήθηκαν συνολικά 18 δοκίμια γεωπολυμερών, 6 για κάθε διαφορετικό λόγο άμμος/μετακαολίνη. Τα δοκίμια υποβλήθηκαν συνολικά σε 11 (μέγιστο) κύκλους ψύξης-απόψυξης.

Το σχετικό πρότυπο, ASTM C-666, προβλέπει ότι τα δοκίμια υποβάλλονται στους κύκλους ψύξης-απόψυξης σε αυτοματοποιημένες συνθήκες, στις οποίες ο εξοπλισμός λειτουργεί συνεχώς. Προβλέπει όμως ότι αν δεν υπάρχει αυτοματοποιημένο σύστημα και οι λειτουργίες γίνονται χειροκίνητα, τα δοκίμια πρέπει να αποθηκεύονται μέχρι την έναρξη του επόμενου κύκλου ψύξης-απόψυξης σε συνθήκες κατάψυξης. Σύμφωνα με το πρότυπο η θερμοκρασία κατάψυξης πρέπει να προσεγγίζει τους -18°C και η θερμοκρασία απόψυξης τους $+4^{\circ}\text{C}$. [60]

Η κατάψυξη των δοκιμίων λάμβανε χώρα σε ξηρό περιβάλλον ενώ η απόψυξη σε υγρό περιβάλλον. Η κατάψυξη των δοκιμίων διαρκούσε 4 h για κάθε κύκλο καθώς επίσης 4 h διαρκούσε και η απόψυξη. Οι 4 h θεωρήθηκαν επαρκής χρόνος τόσο για την πλήρη ψύξη του δοκιμίου όσο και για την πλήρη απόψυξή τους δεδομένων των διαστάσεών τους. Σε κάθε διακοπή των κύκλων, λόγω χρονικών περιορισμών, τα δοκίμια παρέμεναν σε κατάσταση ψύξης, σύμφωνα με το πρότυπο ASTM C-666/C.

Η διαδικασία που ακολουθήθηκε είναι η εξής:

1. Μέτρηση αρχικών μαζών των δοκιμίων
2. Τοποθέτηση σε νερό για 2 μέρες ώστε τα δοκίμια να είναι κορεσμένα σε νερό
3. Νέα ζύγιση των δοκιμίων
4. Έναρξη των κύκλων

Περιοδικά τα δοκίμια ζυγίστηκαν ώστε να διερευνηθεί η συμπεριφορά τους, δηλαδή η πιθανή απώλεια μάζας τους. Οι μετρήσεις της μάζας των δοκιμίων γινόταν πάντα στο στάδιο της απόψυξης και μετά την παραμονή τους σε θερμοκρασία περιβάλλοντος για διάρκεια 2 ημερών τουλάχιστον. Μετρήσεις μαζών έγιναν για όλα τα δοκίμια κατά τη διάρκεια της δοκιμής, έως ότου απολέσουν το 50% της αρχικής τους μάζας. Για κάποια δοκίμια, τα οποία επηρεάστηκαν εμφανώς από τη δοκιμή Freezing-Thawing και απορρίφθηκαν από τη συνέχιση της δοκιμής λόγω έντονης φθοράς, τραβήχτηκαν ενδεικτικές φωτογραφίες.

5.3.3 Δοκιμή Ξήρανσης-Εμβάπτισης

Για τη δοκιμή ξήρανσης-εμβάπτισης (Wet-Dry), χρησιμοποιήθηκαν συνολικά 12 δοκίμια γεωπολυμερών, 3 για κάθε διαφορετικό λόγο άμμος/μετακαολίνη. Τα δοκίμια υποβλήθηκαν συνολικά σε 50 κύκλους ξήρανσης-εμβάπτισης.

Οι συνθήκες κάθε κύκλου δοκιμής ξήρανσης – εμβάπτισης ήταν οι εξής:

1. 2 h στους 70°C σε πυριατήριο και
2. 2 h σε απιονισμένο νερό σε θερμοκρασία περιβάλλοντος.
3. Στο τέλος των ημερήσιων κύκλων τα δοκίμια παραμένουν σε υγρό περιβάλλον (απιονισμένο νερό), σε θερμοκρασία περιβάλλοντος.

Αναλυτικά η πειραματική διαδικασία είναι η ακόλουθη:

1. Μέτρηση των αρχικών μαζών των δοκιμίων
2. Τοποθέτηση σε απιονισμένο νερό για 2 μέρες έτσι ώστε τα δοκίμια να είναι κορεσμένα σε νερό
3. Νέα ζύγιση των κορεσμένων σε νερό δοκιμίων
4. Αρχή κύκλων ξήρανσης – εμβάπτισης

Μετά από τους 50 κύκλους της δοκιμής, τα δοκίμια ζυγίστηκαν και υποβλήθηκαν σε δοκιμή μονοαξονικής θλίψης ώστε να διερευνηθεί η συμπεριφορά τους, δηλαδή η πιθανή απώλεια μάζας τους συνοδευόμενη από

μείωση των αντοχών τους. Οι μετρήσεις της μάζας των δοκιμίων έγιναν σε θερμοκρασία περιβάλλοντος μετά την παραμονή των δοκιμίων σε υγρό περιβάλλον για 2 ημέρες. Τα δοκίμια τα οποία δεν είχαν καταστραφεί εξετάστηκαν στην αντοχή μονοαξονικής θλίψης για σύγκριση με τα δοκίμια αναφοράς (χωρίς τη δοκιμή ξήρανσης-εμβάπτισης).

5.3.4 Ανθεκτικότητα σε περιβάλλον SO_4^{2-}

Για τη δοκιμή χρησιμοποιήθηκαν 15 δοκίμια συνολικά, 5 για κάθε λόγο άμμο/μετακαολίνη. Τα 9 από τα δοκίμια αυτά τοποθετήθηκαν σε πυκνό διάλυμα θεικών συγκέντρωσης 20 g/L χρησιμοποιώντας νερό βρύσης και τα υπόλοιπα 6 χρησιμοποιήθηκαν ως δοκίμια αναφοράς και τοποθετήθηκαν σε λεκάνες με απιονισμένο νερό έτσι ώστε να καλύπτονται πλήρως από αυτό. Ως πηγή θεικών αλάτων χρησιμοποιήθηκε εμπορικό $MgSO_4 \cdot 7H_2O$. Η ποσότητα του νερού που προστέθηκε ήταν τέτοια ώστε ο όγκος του νερού να είναι 3 έως 6 φορές μεγαλύτερος από τον όγκο των δοκιμίων και σε κάθε περίπτωση να καλύπτεται πλήρως η επιφάνεια των δοκιμίων έχοντας το λιγότερο 1 cm επιπλέον νερό ώστε να εξαλειφθούν πιθανές απώλειες είτε λόγω εξατμίσης είτε λόγω απορρόφησης από τη μάζα των δοκιμίων. Ο όγκος του διαλύματος ήταν συνολικά 6 l. Στα δοκίμια περιοδικά κάθε 15 ημέρες έγινε ζύγιση μαζών.

5.3.5 Διάχυση Χλωριόντων

Για τη δοκιμή της διάχυσης χλωριόντων χρησιμοποιήθηκαν 6 δοκίμια γεωπολυμερών, 2 για κάθε διαφορετικό λόγο άμμο/μετακαολίνη. Τα δοκίμια μονώθηκαν σε όλες τις πλευρές χρησιμοποιώντας στεγανοποιητικό υλικό (τσιμεντοκονίαμα D-1 της Durostick και διαλυτικό MasterSeal 550). Συνολικά περάστηκαν τρία χέρια από το υλικό αυτό για σίγουρη στεγανοποίηση. Στη συνέχεια τα δοκίμια τοποθετήθηκαν σε διάλυμα NaCl 16.5% το οποίο παρασκευάστηκε αναμειγνύοντας 11.1 L απιονισμένο νερό και 1870 g αλατιού σύμφωνα με το πρότυπο nordest test build 443. Ο όγκος αυτός (4 φορές ο όγκος των δοκιμίων τουλάχιστον) επιλέχτηκε ώστε να καλυφθούν πλήρως τα δοκίμια

και να υπάρχει και περισσότερη ποσότητα διαλύματος. Τα δοκίμια παρέμειναν στο διάλυμα για χρονικό διάστημα 3 μηνών προκειμένου να μελετηθεί η μονοδιάστατη διάχυση Cl^- .

Μετά τη συμπλήρωση 3 μηνών από την τοποθέτηση των δοκιμίων στο διάλυμα χλωριόντων τα δοκίμια βγήκαν από το διαβρωτικό διάλυμα και αφέθηκαν να στεγνώσουν στο περιβάλλον για 2 ημέρες.

Αρχικά τρίφτηκαν οι πλευρές τους για την απομάκρυνση των επιφανειακών αλάτων, και στη συνέχεια, για τον προσδιορισμό των χλωριόντων τα δοκίμια τρυπήθηκαν σε τέσσερα σημεία, σε 6 διαφορετικά βάθη με διαφορετική διάμετρο τρυπανιού για κάθε δύο βάθη. Αναλυτικά:

Πίνακας 5.5: Χαρακτηριστικά οπών για την μέτρηση των Cl^-

Βάθος οπής (mm)	Διάμετρος οπής (mm)
0-5	10
5-10	10
10-15	8
15-20	8
20-25	6
25-30	6

Στο τέλος, συγκεντρώθηκαν τα δείγματα των δοκιμίων από κάθε βάθος και έγιναν οι αναλύσεις προσδιορισμού χλωριόντων.

Για τη μέτρηση των συνολικών χλωριόντων χρησιμοποιήθηκε η μέθοδος του προτύπου ΕΛΟΤ-ΕΝ 196-02:2005, ενώ για τον προσδιορισμό των ελεύθερων χλωριόντων ακολουθήθηκε ένας συνδυασμός της παραπάνω μεθόδου με τη μέθοδο του προτύπου ASTM C128/C 1218M-99.

5.3.5.1 Προσδιορισμός συνολικών χλωριόντων

Ο προσδιορισμός των συνολικών χλωριόντων βάσει του προτύπου ΕΛΟΤ-ΕΝ 196-02 έγινε ακολουθώντας την παρακάτω πειραματική διαδικασία.

1. ζυγίζεται με ακρίβεια μια ποσότητα γεωπολυμερούς (~1 g)
2. ρίχνεται σε ποτήρι ζέσεως των 250 ml
3. προστίθενται σε αυτό 50 ml απιονισμένο νερό
4. υπό σύγχρονη ανάδευση με μαγνητικό αναδευτήρα, προστίθενται 50 ml αραιό νιτρικό οξύ 1:2
5. θερμαίνεται το μείγμα μέχρι βρασμού, υπό ανάδευση, και αφήνεται σε βρασμό για 1-2 min αποφεύγοντας απώλεια υγρού
6. αφού απομακρυνθεί από την πηγή θερμότητας, προστίθεται ανάλογα με το δείγμα, μια ποσότητα διαλύματος AgNO_3 0.1 M (για τα 2 πρώτα βάθη 15 ml AgNO_3 , ενώ για τα υπόλοιπα 4 βάθη γίνεται προσθήκη 10 ml AgNO_3)
7. συνεχίζεται ο βρασμός για 1 (ελάχιστο) έως 2 (μέγιστο) min ακόμα και το διάλυμα διηθείται σε ποτήρι ζέσεως των 500 ml με ηθμό, ο οποίος προηγουμένως έχει πλυθεί με αραιό νιτρικό οξύ 1:100.
8. πλένεται το ποτήρι, η υάλινη ράβδος και ο ηθμός με αραιό νιτρικό οξύ 1:100 μέχρι τα υγρά διήθησης και έκπλυσης να φθάσουν τον όγκο των 200 ml
9. ψύχεται το διάλυμα σε θερμοκρασία μικρότερη των 25 °C
10. προστίθενται 5 ml διαλύματος δείκτη στυπτηρίας ($\text{H}_4\text{FeNO}_8\text{S}_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$)
11. ογκομέτρηση με διάλυμα NH_4SCN 0.1 M υπό ισχυρή ανάδευση μέχρι να επέλθει χρωματική αλλαγή (διάφανο → πορτοκαλί).

Ο υπολογισμός των περιεχόμενων χλωριόντων γίνεται βάσει της ακόλουθης εξίσωσης:

$$\% \text{Cl}^- = \Delta V \cdot 0.01 \cdot \left(\frac{M_{\text{B}_{\text{Cl}}}}{m_{\text{δείγματος}}} \right) \quad \text{Σχέση 5-1}$$

όπου:

$$\Delta V = V_{\text{AgNO}_3} - V_{\text{NH}_4\text{SCN}}$$

$$MB_{\text{Cl}} = 35.5 \text{ g}$$

$m_{\text{δείγματος}}$: η μάζα του δείγματος

5.3.5.2 Προσδιορισμός ελεύθερων χλωριόντων

Όπως αναφέρθηκε, ο προσδιορισμός των ελεύθερων χλωριόντων έγινε χρησιμοποιώντας ένα συνδυασμό των μεθόδων από τα πρότυπα ASTM C128/C 1218M-99 και ΕΛΟΤ-EN 196-02. Πιο συγκεκριμένα, η διαλυτοποίηση των χλωριόντων πραγματοποιήθηκε βάσει της μεθόδου του προτύπου ASTM C128/C 1218M-99 και ο προσδιορισμός τους έγινε βάσει της μεθόδου του προτύπου ΕΛΟΤ-EN 196-02. Για τον προσδιορισμό αυτό χρησιμοποιήθηκε ενδεικτικά δείγμα από το βάθος 10-15 mm των δοκιμίων.

Η διαδικασία που ακολουθήθηκε είναι η εξής:

1. τοποθετείται το δείγμα (~1 g) σε ποτήρι ζέσεως των 250 ml
2. προστίθενται 50 ml απιονισμένο νερό και το παραγόμενο διάλυμα τοποθετείται πάνω σε θερμομαντική πλάκα και αναδεύεται με μαγνητικό αναδευτήρα
3. αφήνεται σε βρασμό για 5 min
4. το διάλυμα αφήνεται να ψυχθεί σε ηρεμία για 24 h
5. ακολουθεί διήθηση και στο διήθημα προστίθενται 3 ml διαλύματος HNO_3 1:1 καθώς και 3 ml διαλύματος H_2O_3 (30%)
6. το προκύπτον διάλυμα σκεπάζεται με ύαλο ωρολογίου και αφήνεται για περίπου 2 min σε ηρεμία
7. τοποθετείται σε θερμομαντική πλάκα με ανάδευση και παραμένει μέχρι βρασμού
8. προστίθεται στο διάλυμα ποσότητα 10 ml διαλύματος AgNO_3 0.1 M. Και αφήνεται να συνεχίσει ο βρασμός για 1 min ακόμα το πολύ

9. το διάλυμα διηθείται σε ποτήρι ζέσεως των 500 ml με χάρτινο ηθμό, ο οποίος προηγουμένως έχει πλυθεί με αραιό νιτρικό οξύ 1:100. Έπειτα πλένεται το ποτήρι, η υάλινη ράβδος και ο ηθμός με αραιό νιτρικό οξύ 1:100 μέχρι τα υγρά διήθησης και έκπλυσης να φθάσουν των όγκο των 200 ml.
10. το διάλυμα ψύχεται σε θερμοκρασία μικρότερη των 25⁰C και ακολουθεί προσθήκη 5 ml διαλύματος δείκτη στυπτηρίας (H₄FeNO₈S₂ · 12H₂O)
11. Πραγματοποιείται ογκομέτρηση με διάλυμα NH₄SCN 0.1 M υπό ισχυρή ανάδευση μέχρι το διάλυμα να υπάρξει χρωματική αλλαγή.

Ο υπολογισμός των περιεχόμενων ελεύθερων χλωριόντων γίνεται βάσει της σχέσης:

$$\%Cl^- = \Delta V \cdot 0.01 \cdot \left(\frac{MB_{Cl}}{m_{\text{δείγματος}}} \right) \quad \text{Σχέση 5-1}$$

5.3.6 Ενανθράκωση

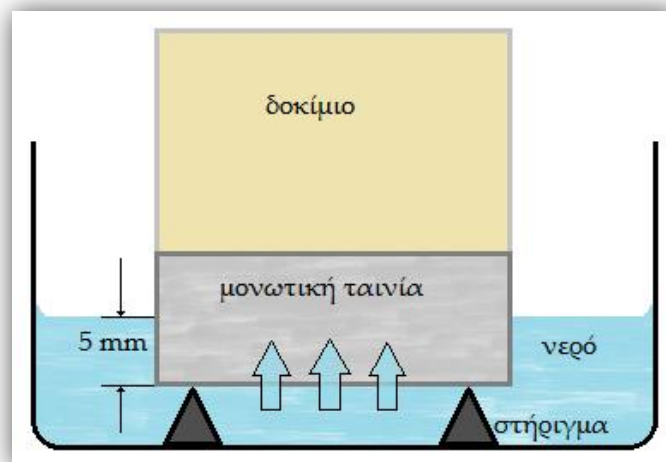
Κατά τη δοκιμή της ενανθράκωσης, μελετήθηκαν 6 δοκίμια συνολικά, 2 για κάθε λόγο άμμου προς μετακαολίνη, τα οποία είχαν παραμείνει στο περιβάλλον για χρονικό διάστημα 4 μηνών. Η δοκιμή συνίσταται στον ψεκασμό πάνω στο δοκίμιο ποσότητας φαινολοφθαλεΐνης.

Η φαινολοφθαλεΐνη είναι δείκτης ο οποίος έχει χρώμα ροζ σε πορφυρούν για 8.2 > pH > 12.0 Εάν το δοκίμιο χρωματιστεί, σημαίνει ότι δεν έχει επέλθει ενανθράκωση. Για μεγαλύτερη ακρίβεια, φαινολοφθαλεΐνη ψεκάζεται και στο εξωτερικό αλλά και στο εσωτερικό του δοκιμίου για να διαπιστωθεί αν έχει επέλθει ενανθράκωση εξωτερικά και εσωτερικά. Η τομή σε κάθε δοκίμιο έγινε με τροχό.

5.3.7 Μέτρηση Υδατοαπορροφητικότητας

Στη δοκιμή της υδατοαπορροφητικότητας υποβλήθηκαν 6 δοκίμια γεωπολυμερών, 2 δοκίμια για κάθε διαφορετικό λόγο άμμο προς μετακαολίνη.

Τα δοκίμια αρχικά υπέστησαν ξήρανση και έπειτα, αφού αφέθηκαν ώστε να αποκτήσουν θερμοκρασία περιβάλλοντος, ζυγίστηκαν εκ νέου και μονώθηκαν στις πλευρικές τους επιφάνειες με μονωτική ταινία. Αυτό έγινε ώστε να επιτευχθεί προσρόφηση του νερού μόνο από την μία μεριά. Τέλος, τα δοκίμια, άρχισαν να τοποθετούνται περιοδικά σε κατάλληλα δοχεία με νερό. Ένα σκαρίφημα της διάταξης μέτρησης δίνεται στο Σχήμα 5.5. Το δοκίμιο τοποθετείται σε ειδικά στηρίγματα έτσι ώστε να είναι βυθισμένο στο νερό σε βάθος περίπου 5mm. Οι χρόνοι μέτρησης κυμάνθηκαν από 5 έως 60 min με ρυθμό: 5, 10, 15, 20, 30, 45 και 60 min. Στο τέλος κάθε προκαθορισμένου χρόνου παραμονής τους στο νερό, τα δοκίμια ζυγίζονταν και καταγράφονταν η διαφορά μάζας τους.



Σχήμα 5.5: Πειραματική διάταξη μέτρησης υδατοαπορροφητικότητας

6 ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ ΚΑΙ ΣΥΖΗΤΗΣΗ ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΩΝ

Στα επόμενα κεφάλαια παρουσιάζονται τα αποτελέσματα των μετρήσεων καθώς και ο σχολιασμός τους.

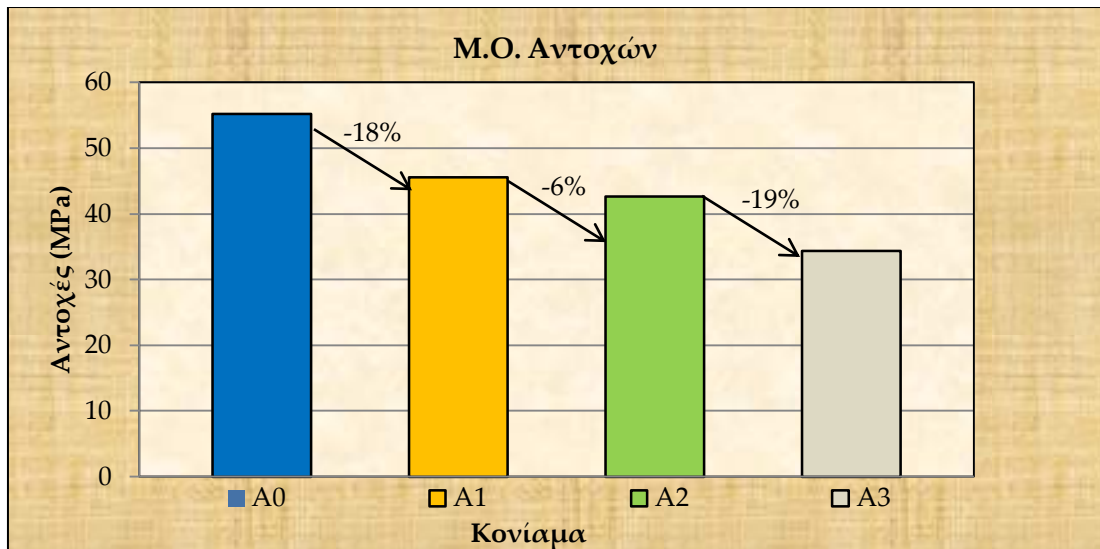
6.1 Αντοχές σε Μονοαξονική Θλίψη

Έγιναν μετρήσεις στην αντοχή σε μονοαξονική θλίψη, σε τρία δοκίμια για κάθε έναν λόγο άμμο προς μετακαολίνη, ενώ παράλληλα χρησιμοποιήθηκαν και δοκίμια χωρίς άμμο για σύγκριση. Οι αντοχές που μετρήθηκαν ήταν οι αντοχές σε χρονικό διάστημα 2 μηνών. Οι μετρήσεις παρατίθενται στον παρακάτω πίνακα (Πίνακας 6.1):

Πίνακας 6.1: Αποτελέσματα αντοχών σε μονοαξονική θλίψη

Δείγμα	Αντοχές (MPa)	Μ.Ο. Αντοχών (MPa)
A0	56.4	55.2
	59.5	
	49.7	
A1	43.8	45.6
	45.0	
	47.8	
A2	42.6	42.6
	41.2	
	44.1	
A3	36.1	34.4
	34.2	
	32.9	

Τα παραπάνω αποτελέσματα σε μορφή διαγράμματος παρουσιάζονται στο Σχήμα 6.1:



Σχήμα 6.1: Αντοχές σε μονοαξονική θλίψη ανάλογα με τον λόγο άμμο/μετακαολίνη

Από τα παραπάνω, επαληθεύεται ότι με αυξημένο λόγο άμμο προς μετακαολίνη, οι αντοχές σε μονοαξονική θλίψη είναι μειωμένες, καθώς η άμμος, όντας αδρανής, δεν συμμετέχει στην αντίδραση του γεωπολυμερισμού. Η μείωση αυτή γίνεται πιο εμφανής σε μεγαλύτερες συγκεντρώσεις. Συγκεκριμένα, για το κονίαμα A1, οι αντοχές είναι μειωμένες κατά 18% συγκριτικά με κονίαμα χωρίς άμμο. Μεγαλύτεροι λόγοι A/M μειώνουν τις αντοχές κατά 6% και 19% αντίστοιχα συγκριτικά με τον αμέσως προηγούμενο λόγο. Η μεγάλη μείωση αντοχών για το A3 οφείλεται ότι πλέον το υλικό έχει σε μικρή αναλογία το συνδετικό υλικό το οποίο και προσδίδει αντοχές, επομένως δοκίμια με μεγαλύτερο ποσοστό άμμου θα είχαν πολύ μικρές αντοχές.

6.2 Δοκιμή Ψύξης- Απόψυξης

Κατά τη δοκιμή ψύξης-απόψυξης, μελετήθηκαν 6 δοκίμια για κάθε λόγο άμμο προς μετακαολίνη. Το κριτήριο, σύμφωνα με το οποίο τα δοκίμια μπορούσαν να θεωρηθούν μη απορριφθέντα από τη δοκιμή, ήταν οι μάζες τους, μετά το πέρας των προκαθορισμένων κύκλων, να μην είχαν μειωθεί σε ποσοστό κάτω από 50% των αρχικών τους μαζών. Πρέπει να σημειωθεί ότι οι ζυγίσεις των μαζών των δοκιμίων γίνονταν σε κορεσμένα σε νερό δοκίμια σε θερμοκρασία περιβάλλοντος.

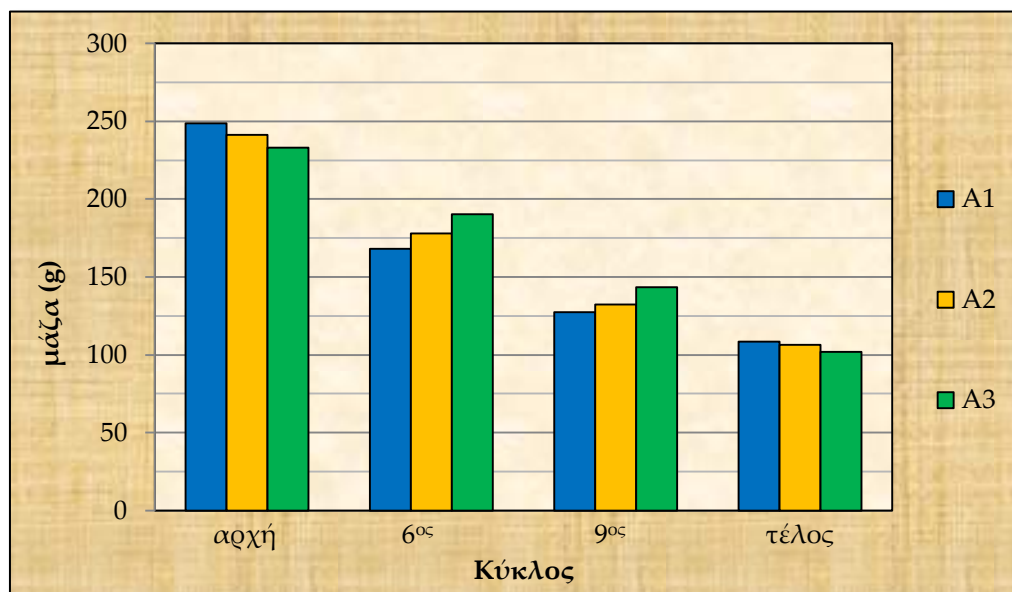
Για τις τρεις ομάδες πραγματοποιήθηκαν οι δοκιμές, προσέχοντας η μάζα να μην μειωθεί κάτω από το 50% πριν τις μετρήσεις παίρνοντας παράλληλα και φωτογραφίες για να σημειωθεί και οπτικά η πορεία τους. Σε όλα τα δοκίμια αρχικά εμφανίστηκαν σταδιακά ρωγμές στην επιφάνειά τους η οποία ακολουθήθηκε από απώλεια τμημάτων και συνεπακόλουθα, και μάζας.

Τα δεδομένα ελήφθησαν από τον μέσο όρο των 6 δοκιμίων για κάθε έναν λόγο. Τα αποτελέσματα των ζυγίσεων παρατίθενται στον παρακάτω πίνακα (Πίνακας 6.2):

Πίνακας 6.2: Μάζα δοκιμίων κατά τη δοκιμή ψύξης-απόψυξης

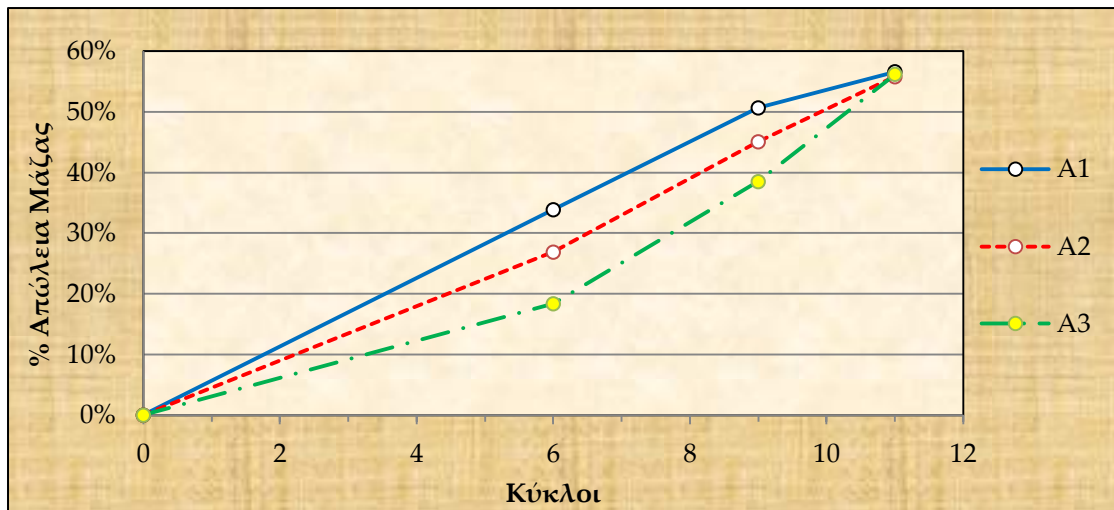
Δείγμα	m (g)				Απώλεια Μάζας %
	αρχή	6 ^ο κύκλος	9 ^ο κύκλος	11 ^ο ς κύκλος	
A1	245.7	163.4	121.9	108.3	55.9
A2	241.0	176.9	132.3	106.5	55.8
A3	232.9	190.1	143.2	101.9	56.2

Από αυτά τα δεδομένα κατασκευάζεται το Σχήμα 6.2:



Σχήμα 6.2: Μάζα δοκιμίων κατά τη δοκιμή ψύξης-απόψυξης

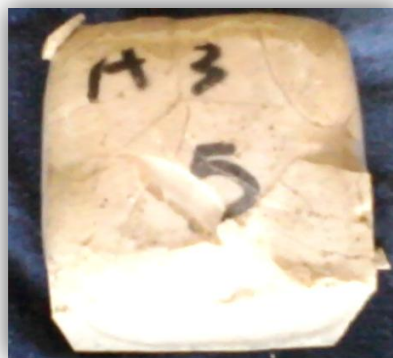
Και το αντίστοιχο διάγραμμα με την % απώλεια μάζας κατά την πορεία της μέτρησης:



Σχήμα 6.3: Απώλεια μάζας κατά τη δοκιμή ψύξης-απόψυξης

Συμπεραίνεται από το Σχήμα 6.2 και το Σχήμα 6.3 ότι η απώλεια μάζας κατά τη δοκιμή ψύξης-απόψυξης είναι εντονότερη για δοκίμια με μικρότερο λόγο άμμου προς γεωπολυμερές. Η άμμος βελτίωσε τη συνεκτικότητα των δοκιμίων κάτι που φαίνεται από το γεγονός ότι η απώλεια μάζας ήταν εντονότερη για μικρότερο λόγο Α/Μ. Στη δοκιμή ψύξης-απόψυξης, ο παράγοντας που παίζει τον σημαντικότερο ρόλο στην αντοχή των δοκιμίων είναι το πορώδες. Το νερό που προσροφάται κατά την απόψυξη σε υγρό περιβάλλον παγώνει κατά το στάδιο της ψύξης, με αποτέλεσμα την αύξηση του όγκου των δοκιμίων, τη δημιουργία τάσεων και τελικά την εμφάνιση ρωγμών.

Στις επόμενες φωτογραφίες απεικονίζονται τα δοκίμια κατά τη διάρκεια των δοκιμών:



Σχήμα 6.4: Δοκίμιο μετά τον 2^ο κύκλο ψύξης-απόψυξης

Το δοκίμιο που απεικονίζεται στο Σχήμα 6.4 απορρίφθηκε με την μέθοδο του Q-test (με ακρίβεια 95%) καθώς εμφάνισε σημαντικές διαφορές συγκριτικά με τα υπόλοιπα της ομάδας του, αστοχώντας πολύ γρηγορότερα.

Στην επόμενη φωτογραφία (Σχήμα 6.5) γίνεται η σύγκριση μεταξύ δοκιμίων μετά τον τρίτο κύκλο. Οι καταπόνηση του υλικού είναι πιο έντονη στο δοκίμιο A3 παρότι συνολικά εμφάνισε καλύτερο προφίλ στην δοκιμή. Παρόλα αυτά σημειώνεται ότι και στα δύο είναι εμφανείς ρωγμές στο υλικό.



Σχήμα 6.5: Δοκίμια μετά τον τρίτο κύκλο δοκιμών ψύξης-απόψυξης



Σχήμα 6.6: Δοκίμια μετά τον 6^ο κύκλο ψύξης-απόψυξης
Από πάνω προς τα κάτω: A3, A1, A2

Όπως επιβεβαιώνεται και από το Σχήμα 6.6, μετά τον 6^ο κύκλο της δοκιμής ψύξης-απόψυξης σε όλα τα δοκίμια πλέον ήταν εμφανείς οι ρωγμές και ιδιαίτερα εμφανής είναι πλέον η απώλεια μάζας από όλες τις πλευρές των

δοκιμίων. Στα δοκίμια A3, γενικά ήταν πιο έντονα τα σημάδια της καταπόνησης και της απώλειας υλικού, κάτι που συνοδεύτηκε με τελείως ανομοιόμορφη επιφάνεια. Οπτικά, τα δοκίμια A2 και A1 εμφάνισαν καλύτερο προφίλ.

Στο Σχήμα 6.7 απεικονίζονται τα δοκίμια μετά το τέλος της δοκιμής (όσα ήταν μέχρι τον τελευταίο κύκλο).



Σχήμα 6.7: Δοκίμια μετά τον 11^ο κύκλο (τελευταίος). Από πάνω προς τα κάτω: A1, A2 A3

Από το Σχήμα 6.7 είναι πλέον εμφανής η συρρίκνωση στον όγκο που έχουν υποστεί τα δοκίμια η οποία συνοδεύεται με απώλεια μάζας. Πλέον τα δοκίμια δεν είχαν κυβικό σχήμα, αλλά όσο προχωρούσαν οι κύκλοι έπαιρναν την μορφή σφαίρας, χάνοντας υλικό εξωτερικά, διατηρώντας έναν ανθεκτικότερο πυρήνα.

Η απώλεια της μάζας συνέβαινε κατά τη διάρκεια της απόψυξης. Καθώς κατά τη διάρκεια της ψύξης το δοκίμιο βρισκόταν σε πολύ χαμηλή θερμοκρασία, όταν βρισκόταν στην απόψυξη, η χαμηλή θερμοκρασία του δοκιμίου, οδηγούσε στον σχηματισμό επικάλυψης πάγου πάνω από όλο το δοκίμιο. Για να ζυγιστούν τα δοκίμια, έμεναν σε κατάσταση ψύξης για δύο ημέρες ώστε να έχει σταθεροποιηθεί η θερμοκρασία. Κατά το λιώσιμο του πάγου παρατηρούνταν ταυτόχρονη αποκόλληση των επιφανειακών τμημάτων του εκάστοτε δοκιμίου.

6.3 Δοκιμή Ξήρανσης-Εμβάπτισης

6.3.1 Μέτρηση Μάζας

Για τη δοκιμή ξήρανσης-εμβάπτισης χρησιμοποιήθηκαν συνολικά τρία δοκίμια για κάθε σύνθεση τα οποία αφού υποβλήθηκαν στη δοκιμή για 50 κύκλους ζυγίστηκαν. Στον επόμενο πίνακα (Πίνακας 6.3) παρατίθενται οι μάζες τους πριν και μετά τη δοκιμή και ο μέσος όρος των μαζών τους.

Πίνακας 6.3: Αποτελέσματα μέτρησης μαζών δοκιμής ξήρανσης-εμβάπτισης

Δείγμα		I	II	III	Μ.Ο.	% Διαφορά Μάζας
A1	μ _{αρχή} (g)	233.87	235.28	239.59	236.25	+ 0.03
	μ _{τέλος} (g)	234.16	235.36	239.44	236.32	
A2	μ _{αρχή} (g)	237.98	237.14	239.25	238.12	+ 0.06
	μ _{τέλος} (g)	238.07	237.09	239.62	238.26	
A3	μ _{αρχή} (g)	242.67	247.49	250.82	246.99	- 0.02
	μ _{τέλος} (g)	243.30	247.09	250.46	246.95	

Παρατηρείται ότι ουσιαστικά, δεν υπάρχει διαφορά μάζας συγκριτικά με την αρχή και με το τέλος των 50 κύκλων ξήρανσης-εμβάπτισης. Οι διαφορές που παρατηρήθηκαν είναι στα όρια του πειραματικού σφάλματος, καθώς η ζύγιση έγινε ενώ τα δοκίμια ήταν βρεγμένα ακόμη. Κάτι τέτοιο δείχνει ότι τόσο τα γεωπολυμερικά κονιάματα όσο και τα τσιμεντοκονιάματα παρουσιάζουν ικανοποιητική ανθεκτικότητα όσον αφορά τη δοκιμή ξήρανσης-εμβάπτισης.

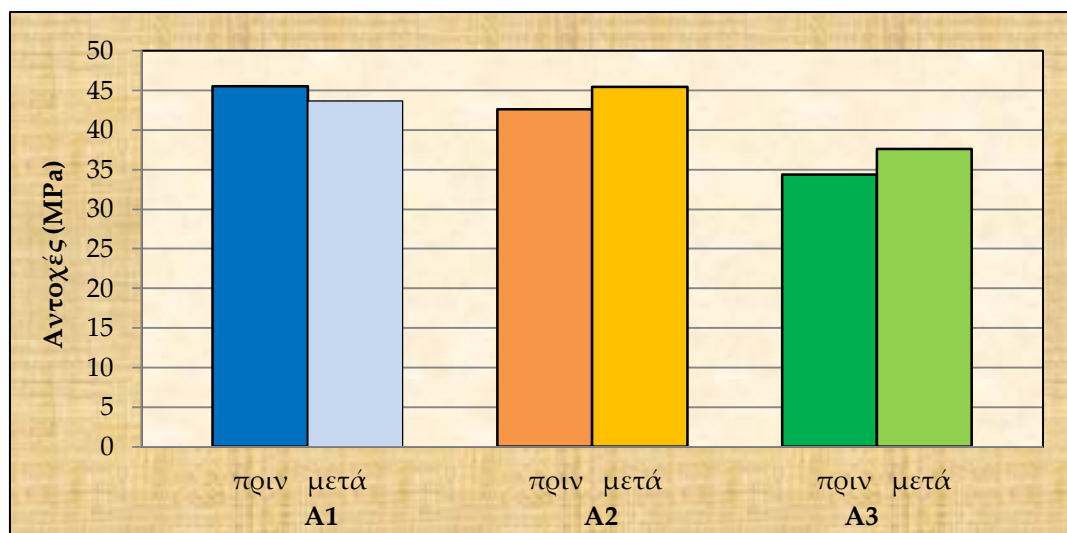
6.3.2 Μέτρηση Αντοχών σε Θλίψη

Μετά το πέρας 50 κύκλων ξήρανσης-εμβάπτισης, και αφού είχαν παρθεί οι μετρήσεις της μάζας, τα δοκίμια οδηγήθηκαν σε συσκευή μέτρησης της αντοχής τους σε μονοαξονική θλίψη. Τα αποτελέσματα των μετρήσεων παρατίθενται μαζί με τα αντίστοιχα αποτελέσματα της δοκιμής μέτρησης αντοχών των δοκιμίων αναφοράς στο επόμενο πίνακα (Πίνακας 6.4):

Πίνακας 6.4: Αντοχές σε θλίψη δοκιμίων μετά από 50 κύκλους δοκιμής ξήρανσης-εμβάπτισης

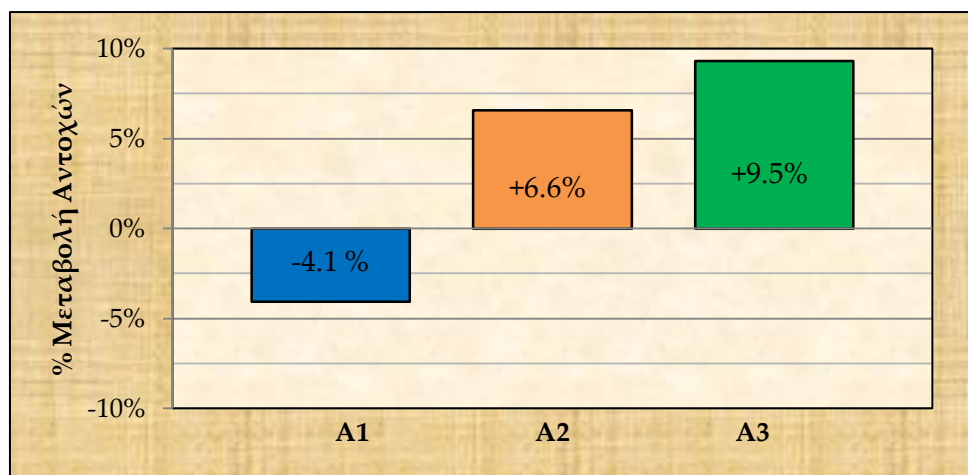
Δείγμα		I	II	III	Μ.Ο.	% Διαφορά
A1	control				45.6	- 4.1
	Ξ-E	43.8	43.1	44.2	43.7	
A2	control				42.6	+ 6.6
	Ξ-E	45.2	45.9	45.2	45.4	
A3	control				34.4	+ 9.5
	Ξ-E	36.7	38.1	38.1	37.6	

Τα παραπάνω, και σε μορφή διαγράμματος παρατίθενται στο Σχήμα 6.8:



Σχήμα 6.8 Αντοχές σε θλίψη πριν και μετά τη δοκιμή ξήρανσης-εμβάπτισης

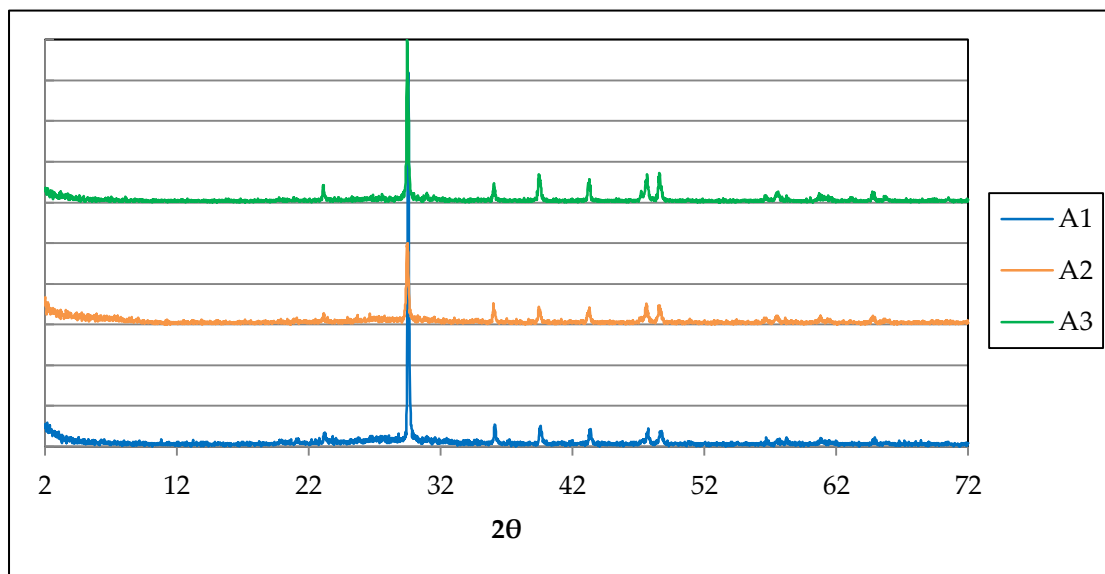
Ενώ η ποσοστιαία διαφορά φαίνεται στο Σχήμα 6.9:



Σχήμα 6.9: Ποσοστιαία μεταβολή των αντοχών θλίψης μετά τη δοκιμή ξήρανσης-εμβάπτισης

Από τα παραπάνω, διαπιστώνεται ότι οι αντοχές έχουν αυξηθεί για τα δοκίμια A2 και A3, κατά 6.6% και 9.3% αντίστοιχα, ενώ αντιθέτως, έχουν μειωθεί κατά 4.1% για τα δοκίμια με λόγο A1. Τα δοκίμια A2 και A3 είχαν μεγαλύτερο ποσοστό μη γεωπολυμερισμένου μετακαολίνης, ο οποίος μετά την παραμονή σε υψηλές θερμοκρασίες γεωπολυμερίστηκε, επομένως εμφανίζεται αυτή η αύξηση των αντοχών, η οποία είναι μεγαλύτερη για το δοκίμιο με την περισσότερη άμμο. Γενικά πάντως, οι διαφορές που παρατηρήθηκαν δεν ήταν μεγάλες και μπορεί να οφείλονται σε μεγάλο ποσοστό σε αποκλίσεις μεταξύ των ίδιων των δοκιμίων.

Μετά την μέτρηση των αντοχών των δοκιμίων, σκόνη του υλικού μελετήθηκε με την μέθοδο της φασματοσκοπίας XRD. Τα διαγράμματα που πάρθηκαν παρατίθενται στο Σχήμα 6.10:



Σχήμα 6.10: Ακτινοδιάγραμμα XRD μετά τη δοκιμή ξήρανσης-εμβάπτισης

Παρατηρείται ότι και τα τρία διαφορετικά δοκίμια έχουν παρόμοιο ακτινοδιάγραμμα XRD, έχοντας μία μόνο κύρια κορυφή, για $2\theta=29^\circ$ αυτή του χαλαζία, δείγμα ότι έχει υπάρξει πλήρης γεωπολυμερισμός. Οι υπόλοιπες κορυφές που εμφανίζονται με μικρότερη ένταση, είναι δευτερεύοντες κορυφές του χαλαζία.

6.4 Ανθεκτικότητα σε περιβάλλον SO_4^{2-}

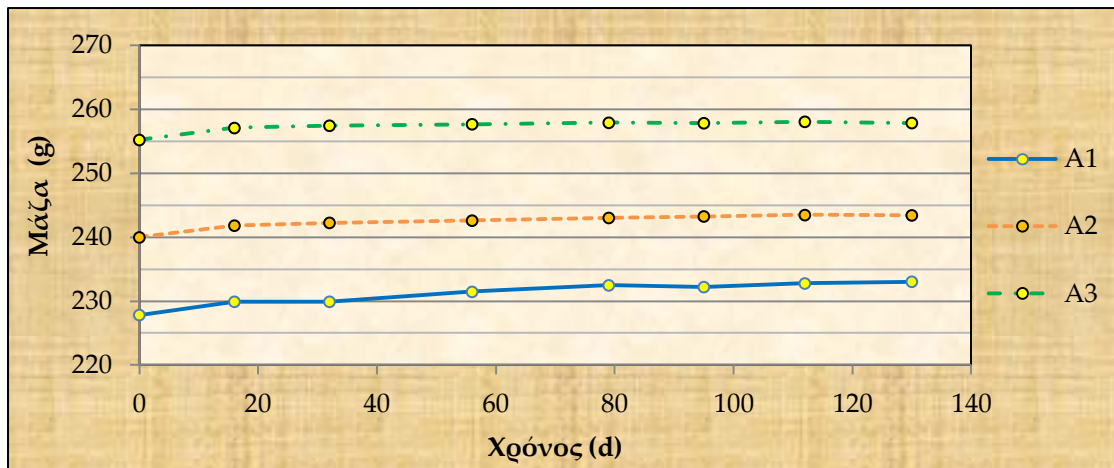
6.4.1 Μέτρηση Μαζών

Τα δοκίμια παρέμειναν σε υγρό περιβάλλον περιεκτικότητας MgSO_4 20 g/l για χρονικό διάστημα 5 μηνών, ενώ ενδιάμεσα υπήρχε κάθε 15 περίπου μέρες περίπου μέτρηση της μάζας των δοκιμίων. Οι τιμές που ελήφθησαν κατά τη διάρκεια της δοκιμής παρατίθενται στον παρακάτω πίνακα (Πίνακας 6.5):

Πίνακας 6.5: Μάζα δοκιμίων μετά τη συντήρηση για 5 μήνες σε νερό και σε περιβάλλον θεικών ιόντων

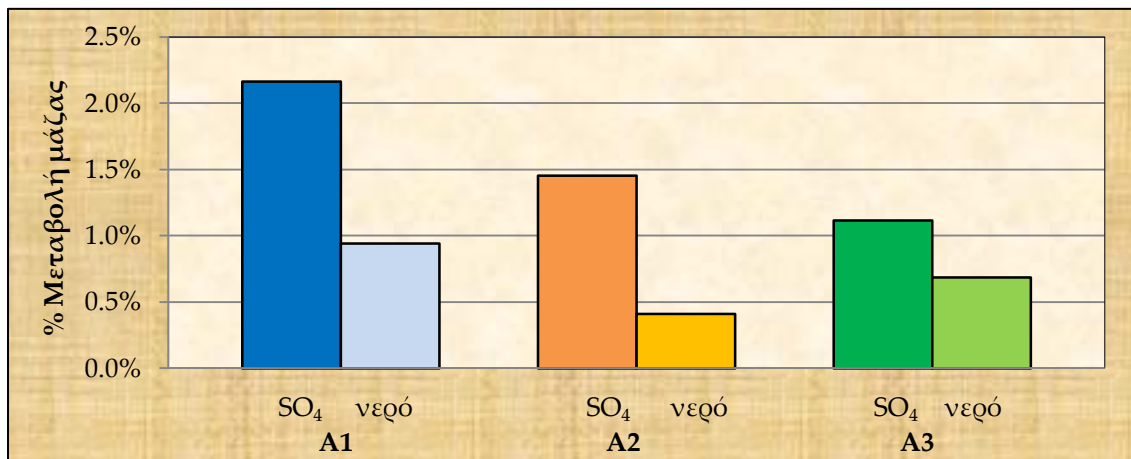
Δείγμα	Διάλυμα		I	II	III	Μ.Ο.	% Διαφορά
A1	θειικά ιόντα	μαρχή (g)	226.70	228.85	227.96	227.84	2.28%
		μτέλος (g)	232.81	234.04	232.27	233.04	
	νερό	μαρχή (g)	235.37	236.93		236.15	0.95%
		μτέλος (g)	238.56	238.24		238.40	
A2	θειικά ιόντα	μαρχή (g)	242.42	239.30	238.16	239.96	1.44%
		μτέλος (g)	246.11	243.27	240.84	243.41	
	νερό	μαρχή (g)	243.74	249.80		246.77	0.53%
		μτέλος (g)	244.79	251.36		248.08	
A3	θειικά ιόντα	μαρχή (g)	256.88	254.65	254.03	255.19	1.04%
		μτέλος (g)	259.72	256.82	256.96	257.83	
	νερό	μαρχή (g)	250.20	249.40		249.80	0.76%
		μτέλος (g)	252.21	251.19		251.70	

Διαγραμματικά, οι μάζες των δοκιμίων κατά τη δοκιμή ανθεκτικότητας σε περιβάλλον θεικών φαίνονται στο Σχήμα 6.11:



Σχήμα 6.11: Μάζα δοκιμίων σε περιβάλλον θεικών ιόντων συναρτήσει του χρόνου

Οι μικρές αυξομειώσεις που παρατηρούνται οφείλονται στο ότι η ζύγιση των δοκιμίων γινόταν ενώ τα δοκίμια ήταν βρεγμένα, οπότε η ζύγισή τους δε ήταν δυνατό να έχει πολύ μεγάλη ακρίβεια. Οι ποσοστιαίες μεταβολές της μάζας για τα δοκίμια σε περιβάλλον θεικών και των δοκιμίων σε απιονισμένο νερό συγκριτικά με τα δοκίμια αναφοράς, φαίνονται στο Σχήμα 6.12:



Σχήμα 6.12: Μεταβολές μάζας κατά συντήρηση των δοκιμίων σε περιβάλλον θεικών ιόντων (5 μήνες) και των δοκιμίων αναφοράς τους στο τέλος της δοκιμής

Βάσει της διαφοράς μάζας που εμφανίστηκε, διαπιστώνεται ότι τα δοκίμια είχαν ικανοποιητική ανθεκτικότητα σε περιβάλλον θεικών, καθώς δεν εμφανίστηκε μείωσή της.

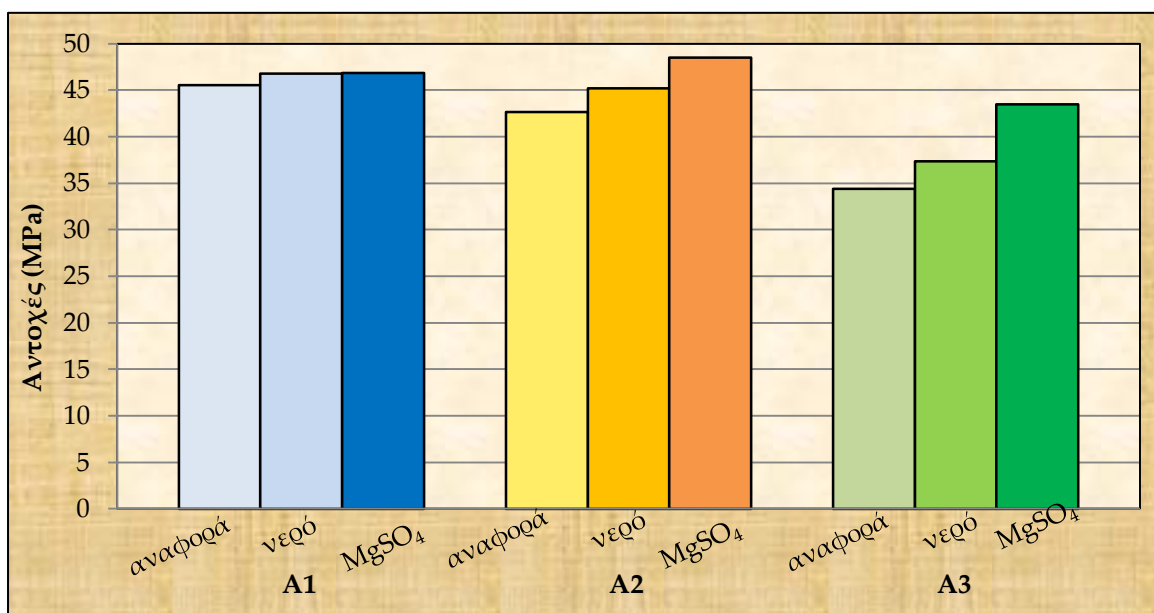
6.4.2 Μέτρηση Αντοχών

Τα αποτελέσματα μέτρησης αντοχών των δοκιμίων που έλαβαν μέρος στη δοκιμή ανθεκτικότητας σε περιβάλλον θεικών παρατίθενται στον επόμενο πίνακα (Πίνακας 6.6). Στην τελευταία στήλη δίνονται οι αντοχές που είχαν τα δοκίμια αναφοράς.

Πίνακας 6.6: Αντοχές σε θλίψη των δοκιμίων μετά τη συντήρηση για 5 μήνες σε νερό και σε περιβάλλον θεικών ιόντων

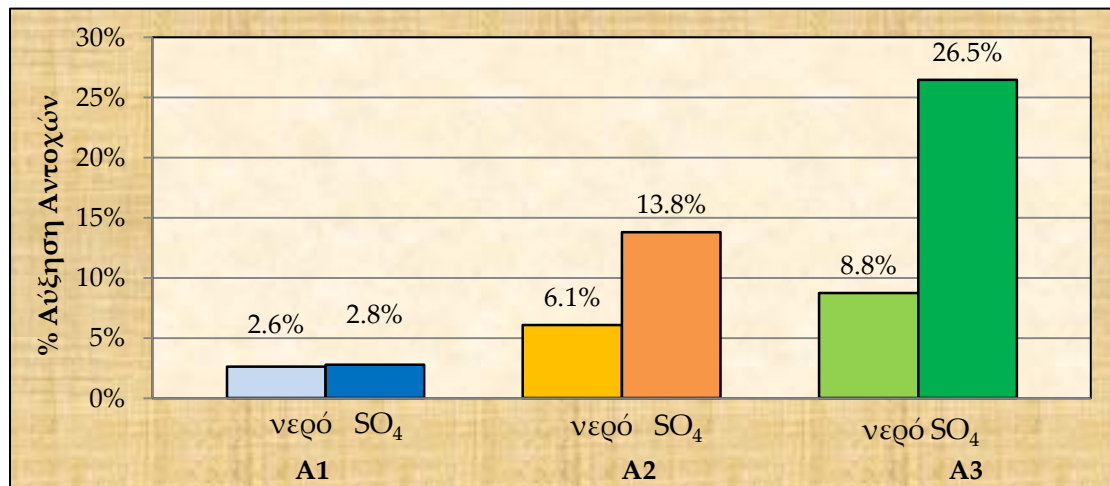
Δείγμα	Αντοχές (MPa)							
	σε SO ₄				σε Νερό			Δοκίμια Αναφοράς
	I	II	III	M.O.	I	II	M.O.	M.O.
A1	46.8	48.0	45.7	46.8	46.3	47.2	46.8	45.6
A2	49.0	45.9	50.6	48.5	43.3	47.1	45.2	42.3
A3	45.6	41.6	43.2	43.5	36.8	38.0	37.4	34.4

Τα δεδομένα του παραπάνω πίνακα δίνουν το διάγραμμα που φαίνεται στο Σχήμα 6.13:



Σχήμα 6.13: Αντοχές σε θλίψη για δοκιμή ανθεκτικότητας σε θεικά μετά από χρόνο συντήρησης 5 μηνών

Από το Σχήμα 6.13, διαπιστώνεται ότι υπάρχει αύξηση των αντοχών όταν τα δοκίμια βρίσκονται είτε σε νερό είτε σε διάλυμα θεικών. Η αύξηση που αναφέρεται συγκρίνεται με την αντοχή που είχαν τα δοκίμια πριν την εμφάνισή τους σε νερό και σε περιβάλλον θεικών ιόντων αντίστοιχα. Η ποσοστιαία αύξηση που παρουσιάζουν φαίνεται στο Σχήμα 6.14:



Σχήμα 6.14: Ποσοστιαία αύξηση των αντοχών σε θλίψη των δοκιμίων μετά τη συντήρηση για 5 μήνες σε νερό και σε περιβάλλον θεικών ιόντων

Η αύξηση που πραγματοποιείται λόγω του απιονισμένου νερού μπορεί να αποδοθεί στην ωρίμανση. Γενικά πάντως, οι διαφορές στα δοκίμια που συντηρήθηκαν σε νερό είναι μικρές και ενδεχομένως οφείλεται σε αποκλίσεις μεταξύ των δοκιμίων. Παρατηρείται ότι η αύξηση των αντοχών είναι μεγαλύτερη για μεγαλύτερο ποσοστό άμμου και για τα δοκίμια σε νερό και για τα δοκίμια σε διάλυμα θεικού μαγνησίου.

Η αύξηση των αντοχών για τα δοκίμια A2 και 3 ήταν πολύ μεγάλη και πιθανόν οφείλεται στην μείωση του πορώδους λόγω δημιουργίας ενός πυριτικού φιλμ πάνω στο δοκίμιο, το οποίο μειώνει το πορώδες. Αρχικά, αντικαθίστανται κατιόντα μετάλλων του αργιλοπυριτικού πλέγματος του γεωπολυμερούς από H⁺ ή H₃O⁺ που υπάρχουν στο διάλυμα. Τα πλεγματικά κενά πληρώνονται από άτομα πυριτίου, τα οποία τελικά δημιουργούν ένα σκληρό πλέγμα στο εξωτερικό του δοκιμίου. Το ποσοστό της αντικατάστασης είναι μεγαλύτερο όταν συμμετέχει περισσότερη άμμος στο δοκίμιο. Το φαινόμενο αυτό πάντως αξίζει περαιτέρω παρατήρησης και διερεύνησης για την πλήρη κατανόησή του, καθώς

ενδέχεται να παρουσιάζονται μεταβολές ανάλογα με το χρονικό διάστημα που διαρκεί η εμφάνισή τους ή ανάλογα και με το είδος του διαλύματος.

6.5 Διάχυση Χλωριόντων

6.5.1 Μέτρηση Συνολικών Χλωριόντων

Ο υπολογισμός των ελεύθερων χλωριόντων έγινε βάσει της σχέσης 5.1 η οποία δόθηκε στο πειραματικό μέρος:

Κατά τη διάρκεια της ογκομέτρησης, το διάλυμα αρχικά ήταν διάφανο και με προσθήκη του θειοκυανιούχου αμμωνίου γινόταν αδιαφανές λευκό. Η τιτλοδότηση τελείωνε όταν το διάλυμα χρωματιζόταν πορτοκαλί. Στο Σχήμα 6.15 παρατίθενται εικόνες από τα τρία αυτά στάδια.



Σχήμα 6.15 Πορεία χρωματισμού του διαλύματος κατά την ογκομέτρησή του για τον προσδιορισμό των χλωριόντων

Τα αποτελέσματα των μετρήσεων παρατίθενται στον παρακάτω πίνακα (Πίνακας 6.7):

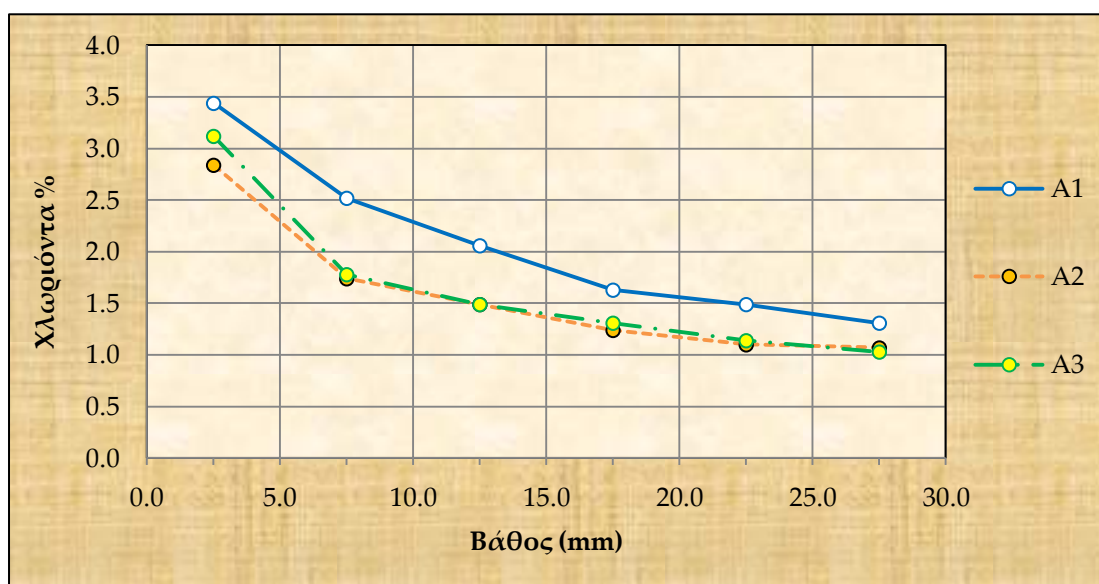
Πίνακας 6.7: Συνολικά χλωριόντα δοκιμίων σε διάφορα βάρη

A1						
Βάθος	0-5 mm	5-10 mm	10-15 mm	15-20 mm	20-25 mm	25-30 mm
m (g)	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00
V _{NH₄SCN}	5.3	7.9	4.2	5.4	5.8	6.3
Cl ⁻ %	3.44	2.52	2.06	1.63	1.49	1.31

Πίνακας 6.7: (Συνέχεια)

A2						
Βάθος	0-5 mm	5-10 mm	10-15 mm	15-20 mm	20-25 mm	25-30 mm
m (g)	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00
V _{NH₄SCN}	7.0	10.1	5.8	6.5	6.9	7.0
Cl ⁻ %	2.84	1.74	1.49	1.24	1.10	1.07
A3						
Βάθος	0-5 mm	5-10 mm	10-15 mm	15-20 mm	20-25 mm	25-30 mm
m (g)	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00
V _{NH₄SCN}	6.2	10.0	5.8	6.3	6.8	7.1
Cl ⁻ %	3.12	1.78	1.49	1.31	1.14	1.03

Ο Πίνακας 6.7 δίνει το εξής διάγραμμα, το οποίο φαίνεται στο Σχήμα 6.16:



Σχήμα 6.16: Περιεκτικότητα σε συνολικά χλωριόντα ανά βάθος και είδος δοκιμίου

Παρατηρείται, όπως είναι αναμενόμενο, ότι μέγιστη συγκέντρωση χλωριόντων εμφανίζεται πιο κοντά στην επιφάνεια του δοκιμίου, και σταδιακά μειώνεται. Σημειώνεται επίσης ότι μεγαλύτερη συγκέντρωση χλωριόντων υπάρχει για το δοκίμιο με A1. Η σύγκριση μεταξύ των δοκιμίων A2 και A3 αντίστοιχα, δείχνει ότι τα δοκίμια με A3 εμφανίζουν οριακά μεγαλύτερη συγκέντρωση χλωριόντων.

6.5.2 Μέτρηση Ελεύθερων Χλωριόντων

Η μέτρηση των ελεύθερων χλωριόντων πραγματοποιείται όπως αναφέρθηκε στο υποκεφάλαιο 5.3.5.2. Ο υπολογισμός των ελεύθερων χλωριόντων (ο οποίος έγινε μόνο για το βάθος 10-15 mm για ένα δοκίμιο), γίνεται βάσει της σχέσης 5.1 του Κεφαλαίου 5.

Ο Πίνακας 6.8 παρουσιάζει τα αποτελέσματα της μέτρησης των ελεύθερων χλωριόντων:

Πίνακας 6.8: Ελεύθερα χλωριόντα σε βάθος 10-15 mm

Δείγμα	A1	A2	A3
V _{NH₄SCN} (ml)	4.2	5.9	6.0
m (g)	1.00	1.00	1.00
Συνολικά Cl ⁻ %	2.06	1.49	1.49
ελεύθερα Cl ⁻ %	100	95.2	97.6
δεσμευμένα Cl ⁻ %	0	4.8	2.4

Από τα παραπάνω, διαπιστώνεται ότι τα χλωριόντα που υπάρχουν στα κονιάματα είναι σχεδόν όλα ελεύθερα και υπάρχουν μικρές αποκλίσεις μεταξύ των επιμέρους τμημάτων.

6.5.3 Υπολογισμός συντελεστή διάχυσης

Όσον αφορά την εύρεση του συντελεστή διάχυσης, της ταχύτητας δηλαδή με την οποία τα χλωριόντα διαχέονται μέσα στη μάζα των δοκιμίων, ακολουθήθηκε μια μοντελοποίηση της εξίσωσης η οποία εκφράζει το μαθηματικό μοντέλο που διέπει το φαινόμενο διάχυσης. Η εξίσωση αυτή έχει την παρακάτω μορφή:

$$C(x, t) = C_s \cdot \left(1 - \operatorname{erf}^2 \sqrt{D \cdot t}\right) \quad \text{Σχέση 6-1}$$

Όπου:

$C(x, t)$: η % περιεκτικότητα χλωριόντων σε βάθος x , μετά από χρόνο t

C_s : η % περιεκτικότητα χλωριόντων στην επιφάνεια του δοκιμίου

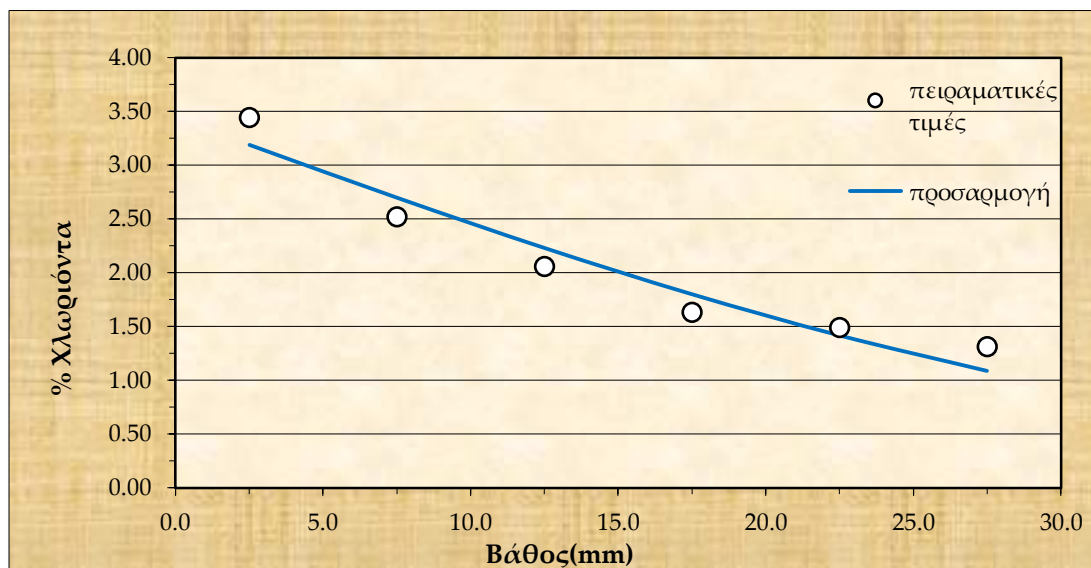
x : το βάθος σε m

erf : συνάρτηση σφάλματος

D : συντελεστής διάχυσης (m^2 / s)

t : ο χρόνος διατήρησης του δοκιμίου στο διάλυμα

Η παραπάνω σχέση προκύπτει από το 2^ο νόμο του Fick για συνθήκες μόνιμης κατάστασης και η λύση της έγινε με χρήση της ρουτίνας Solver του προγράμματος Excel. Με τον τρόπο αυτό υπολογίστηκε η % συγκέντρωση των χλωριόντων στην επιφάνεια των δοκιμίων (C_s) και η τιμή του συντελεστή διάχυσης για το κάθε δοκίμιο (D). Η προσαρμογή των πειραματικών δεδομένων στο νόμο του Fick είναι πολύ ικανοποιητική όπως φαίνεται από τις τιμές του συντελεστή προσδιορισμού R^2 (όσο τείνει στο 1, τόσο καλύτερη προσαρμογή υπάρχει στα δεδομένα). Ενδεικτικά στο Σχήμα 6.17 φαίνεται το διάγραμμα που υπολογίζει η ρουτίνα Solver του προγράμματος MS Excel™ και παρουσιάζει την % συγκέντρωση των χλωριόντων ανά βάθος.



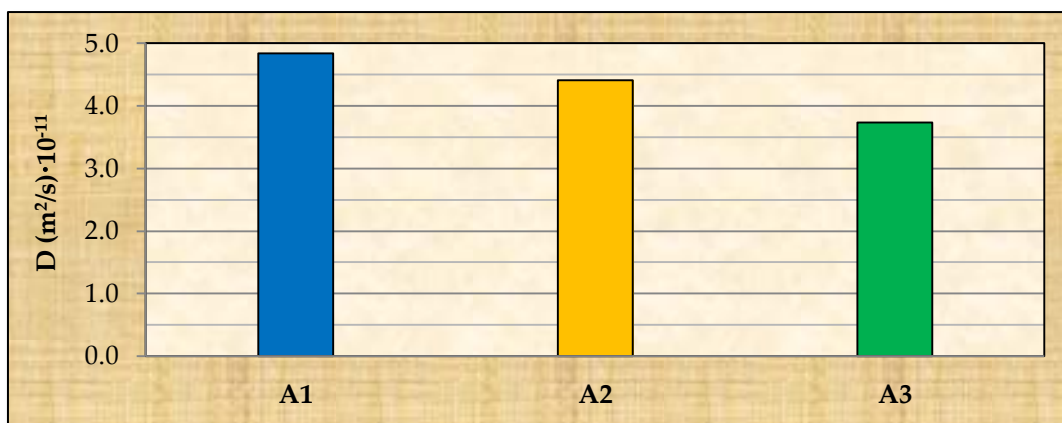
Σχήμα 6.17: Περιεκτικότητα δοκιμίου A1 σε χλωριόντα σε συνάρτηση του βάθους

Τα C_s , D και R^2 παρουσιάζονται στον επόμενο πίνακα (Πίνακας 6.9):

Πίνακας 6.9: Προσδιορισμός C_s , D και R^2 με βάση τις δοκιμές διάχυσης χλωριόντων

Δείγμα	C_s %	D (m^2/s)· 10^{-11}	R^2
A1	3.44	4.84	0.935
A2	2.68	4.41	0.832
A3	2.92	3.74	0.815

Στο Σχήμα 6.18 απεικονίζεται σχηματικά ο Συντελεστής Διάχυσης D (m^2/s) για όλα τα δοκίμια. Ο συντελεστής διάχυσης αποτελεί το μέτρο της ταχύτητας με την οποία διαχέονται τα χλωριόντα στις μάζες των δοκιμίων.



Σχήμα 6.18: Συντελεστές διάχυσης χλωριόντων στα εξετασθέντα δοκίμια

Παρατηρείται ότι ο συντελεστής διάχυσης μειώνεται για μεγαλύτερο λόγο A/M , δηλαδή για μικρότερα ποσοστά άμμου, είναι ταχύτερη η διάχυση χλωριόντων στο δοκίμιο.

6.6 Ενανθράκωση

Μετά την παρασκευή τους, τα δοκίμια παρέμειναν για τέσσερις μήνες σε συνθήκες δωματίου, ώστε έπειτα να εξεταστεί το αν είχαν υποστεί ενανθράκωση. Κατά τη δοκιμή της ενανθράκωσης, ψεκάστηκε φαινολοφθαλεΐνη πάνω στα δοκίμια. Σε περίπτωση χρωματικής αλλαγής σε χρώμα ροζ προς πορφυρούν, δεν υπάρχει ενανθράκωση.

Σε όλα τα δοκίμια παρατηρήθηκε χρωματική μεταβολή, επομένως δεν έχει υπάρξει ενανθράκωση στο εσωτερικό. Παράλληλα έγινε δοκιμή και στις εξωτερικές επιφάνειες, οι οποίες επίσης χρωματίστηκαν, επομένως δεν έχουν υποστεί τα δοκίμια ενανθράκωση ούτε εξωτερικά. Στις επόμενες φωτογραφίες (Σχήμα 6.19, Σχήμα 6.20, Σχήμα 6.21)



Σχήμα 6.19: Δοκίμιο A1 πριν και μετά τη δοκιμή ελέγχου ενανθράκωσης με φαινολοφθαλεΐνη



Σχήμα 6.20: Δοκίμιο A2 πριν και μετά τη δοκιμή ελέγχου ενανθράκωσης με φαινολοφθαλεΐνη



Σχήμα 6.21: Δοκίμιο A3 πριν και μετά τη δοκιμή ελέγχου ενανθράκωσης με φαινολοφθαλεΐνη

6.7 Υδατοαπορροφητικότητα

Η δοκιμή της υδατοαπορροφητικότητας βασίζεται στην μέτρηση του ρυθμού απορρόφησης νερού, που αποδίδεται στους τριχοειδείς πόρους, σε ένα δοκίμιο. Ο υπολογισμός γίνεται με βάση τη σχέση 3.1 του κεφαλαίου 3.

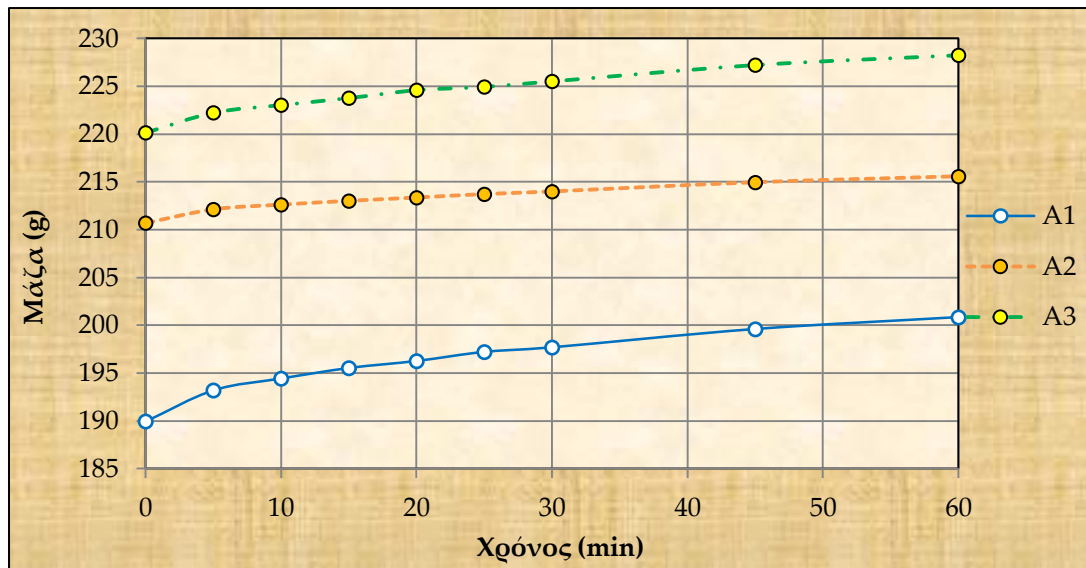
Η απορρόφηση νερού ανά επιφάνεια απορρόφησης είναι ανάλογη της τετραγωνικής ρίζας του χρόνου. Επομένως το S προσδιορίζεται από την κλίση της συνάρτησης $I=f(t^{0.5})$ με τη χρήση ανάλυσης παλινδρόμησης (regression analysis).

Κατά τη δοκιμή της υδατοαπορροφητικότητας αυτό που μετρούταν ήταν η μάζα των δοκιμίων συναρτήσει του χρόνου. Στον επόμενο πίνακα (Πίνακας 6.10) παρουσιάζεται ο μέσος όρος της διαφοράς μάζας των δοκιμίων που συμμετείχαν στην δοκιμή.

Πίνακας 6.10: Μάζα δοκιμίων κατά τη δοκιμή

t (min)	m _{A1} (g)	m _{A2} (g)	m _{A3} (g)
0	189.95	210.70	220.15
5	193.19	212.12	222.24
10	194.43	212.61	223.04
15	195.52	213.01	223.78
20	196.26	213.35	224.61
25	197.21	213.71	224.95
30	197.68	213.99	225.53
45	199.59	214.94	227.23
60	200.83	215.57	228.26
Δm (g)	10.89	4.86	8.11
Δm (%)	5.42	2.26	3.55

Η πορεία αλλαγής της μάζας των δοκιμίων στο χρόνο φαίνεται στο Σχήμα 6.22:



Σχήμα 6.22: Μάζα δοκιμίων κατά τη δοκιμή υδατοαπορροφητικότητας

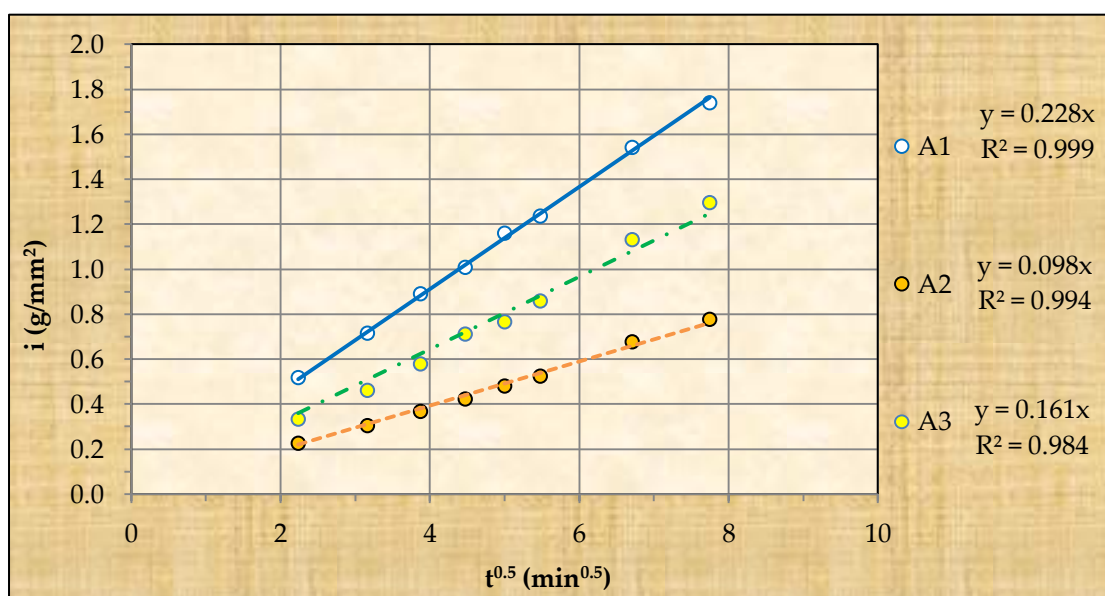
Από το Σχήμα 6.22, διαπιστώνεται ότι ο ρυθμός μεταβολής της μάζας μειώνεται σταθερά με τον χρόνο, όντας όμως πάντα θετικός. Από την μορφή του διαγράμματος, φαίνεται ότι η άνοδος θα συνεχιστεί για λίγο ακόμα μέχρι να κορεστεί πλήρως σε νερό το δοκίμιο. Παρόλα αυτά, αν τα δοκίμια υποβληθούν σε ξήρανση το προσροφημένο νερό απομακρύνεται, κάτι που διαπιστώθηκε και πειραματικά. Αυτό δείχνει ότι η προσρόφηση οφείλεται στο πορώδες. Μεγαλύτερη αύξηση μάζας σημαίνει μεγαλύτερη προσροφητική ικανότητα και επομένως μεγαλύτερο πορώδες του υλικού.

Η υδατοαπορροφητικότητα μπορεί να βρεθεί είτε με τον μέσο όρο για κάθε μία μέτρηση, ή μέσω της ανάλυσης παλινδρόμησης όπως ειπώθηκε. Τα αποτελέσματα και με τους δύο τρόπους παρατίθενται στον επόμενο πίνακα (Πίνακας 6.11):

Πίνακας 6.11: Υδατοαπορροφητικότητα (S) δοκιμίων κατά την εξέλιξη της δοκιμής

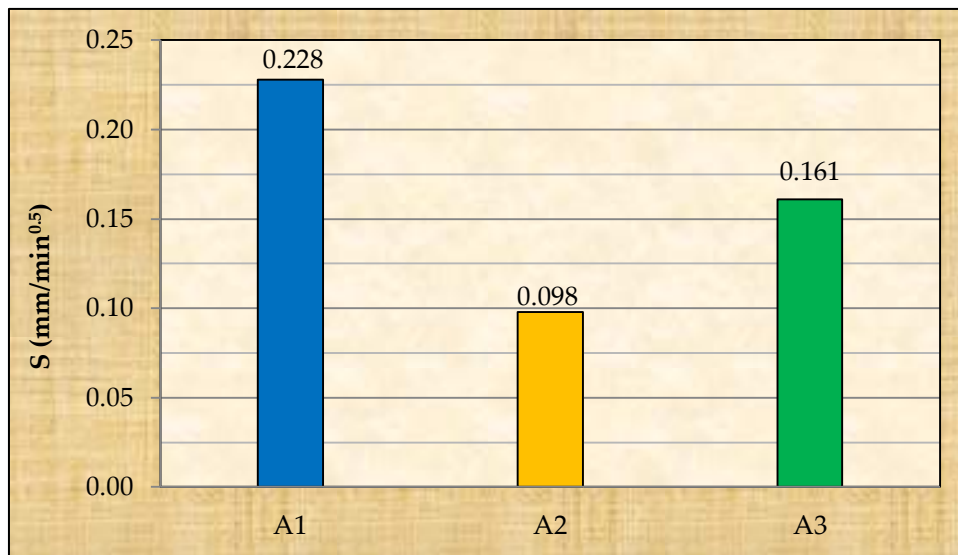
t (min)	S _{A1} (mm/min ^{0.5})	S _{A2} (mm/min ^{0.5})	S _{A3} (mm/min ^{0.5})
0	-	-	-
5	0.232	0.102	0.150
10	0.227	0.097	0.146
15	0.230	0.095	0.150
20	0.226	0.095	0.159
25	0.232	0.096	0.153
30	0.226	0.096	0.157
45	0.230	0.101	0.169
60	0.225	0.100	0.168
M.O.	0.229	0.098	0.156
Ανάλυση παλινδρόμησης	0.228	0.098	0.161
	R ² =0.999	R ² =0.994	R ² = 0.984

Με επεξεργασία των μετρήσεων με ανάλυση παλινδρόμησης, παρατηρούνται (με πολύ μικρή απόκλιση) τα ίδια αποτελέσματα. Στο Σχήμα 6.23 παρατίθενται οι αναλύσεις παλινδρόμησης για κάθε ένα δοκίμιο. Ο συντελεστής a στην εξίσωση $y=ax$ είναι η υδατοαπορροφητικότητα S (mm/min^{0.5}) και το R² είναι ο συντελεστής προσδιορισμού, ο οποίος συγκλίνει στο 1 όσο συμπίπτει η βέλτιστη ευθεία με τα δεδομένα.



Σχήμα 6.23: Ανάλυση παλινδρόμησης για τον προσδιορισμό της υδατοαπορροφητικότητας

Επομένως για το A1, $S=0.228$ ($\text{mm}/\text{min}^{0.5}$), το οποίο αποκλίνει κατά 0.4% από την υπολογισθείσα τιμή από τους μέσους όρους της υδατοαπορροφητικότητας. Οι αποκλίσεις για το A2 είναι 0.6 % και για το A3, 3%. Οι τιμές της υδατοαπορροφητικότητας με την μέθοδο της ανάλυσης παλινδρόμησης είναι (Σχήμα 6.24):



Σχήμα 6.24: Υδατοαπορροφητικότητα δοκιμίων

Ο λόγος που προστίθεται η άμμος στη σύνθεση των κονιαμάτων γεωπολυμερών είναι η βελτίωση της συνεκτικότητας των δοκιμίων. Έτσι το πορώδες μειώνεται με την αύξηση του λόγου A/M και κάτι τέτοιο φαίνεται και από το Σχήμα 6.24, καθώς το κονίαμα A2 παρουσιάζει μικρότερη υδατοαπορροφητικότητα από το κονίαμα A1. Μεγάλη ποσότητα όμως άμμου με ταυτόχρονη μείωση του μετακαολίνης, ο οποίος δρα σαν συνδετικό υλικό, προκαλεί το αντίθετο φαινόμενο, διευκολύνοντας την εισροή νερού. Για αυτό τον λόγο η υδατοαπορροφητικότητα του A3 είναι μεγαλύτερη του A2.

6.8 Συνολική αξιολόγηση των επιμέρους συνθέσεων

Όπως διαπιστώθηκε στα υποκεφάλαια 6.1-6.7, ανάλογα με το ποσοστό της άμμου, μεταβάλλονται οι ιδιότητες των παραγόμενων κονιαμάτων, με αποτέλεσμα την δημιουργία υλικών με διαφορετικές ιδιότητες, κάτι το οποίο είχε αντίκτυπο και στις δοκιμές ανθεκτικότητας οι οποίες μελετήθηκαν.

Στον επόμενο πίνακα (Πίνακας 6.12) παρατίθεται μία ποιοτική συνοπτική αξιολόγηση των επιμέρους συνθέσεων. Οι τιμές 1,2 και 3 είναι μία ποιοτική βαθμολογία της συμπεριφοράς των κονιαμάτων σε εκάστοτε δοκιμή, με το 1 να είναι το καλύτερο. Καθώς σε μερικές δοκιμές τα δοκίμια εμφάνισαν παρόμοια συμπεριφορά, χρησιμοποιείται το σύμβολο (+) για ομοιόμορφα καλή συμπεριφορά, ενώ το (-) για ομοιόμορφα κακή.

Πίνακας 6.12: Αξιολόγηση γεωπολυμερών

Κριτήριο	A1	A2	A3
Αντοχές θλίψης	1	2	3
Ψύξη-απόψυξη	-	-	-
Ξήρανση - Εμβάπτιση	+	+	+
Περιβάλλον SO ₄ ⁻	+	+	+
Διάχυση Cl ⁻	3	2	1
Ενανθράκωση	+	+	+
Υδατοαπορροφητικότητα	3	1	2
Σύνολο	7	5	6

* με 1 αξιολογείται η βέλτιστη συμπεριφορά

+ καλή συμπεριφορά

- κακή συμπεριφορά

Από τον πίνακα 6.12, διαπιστώνεται ότι η συνάρτηση των αντοχών θλίψης με την περιεχόμενη άμμο είναι γνησίως φθίνουσα, παρουσιάζοντας μικρότερες τιμές για μεγαλύτερα ποσοστά άμμου. Ως αποτέλεσμα, τα δοκίμια A1 είχαν το βέλτιστο προφίλ.

Στη δοκιμή ψύξης-απόψυξης, τα δοκίμια εμφάνισαν παρόμοια κακή συμπεριφορά, αστοχώντας στους 11 κύκλους το μέγιστο.

Στη δοκιμή ξήρανσης-εμβάπτισης, τα κονιάματα έδειξαν ομοιόμορφα καλή συμπεριφορά, μην εμφανίζοντας απώλεια μάζας ή ελάττωση των αντοχών σε θλίψη.

Σε περιβάλλον θεικών, τα δοκίμια είχαν καλή συμπεριφορά, χωρίς να έχουν απώλεια στην μάζα τους ή ελάττωση στις αντοχές τους. Μάλιστα, για μεγαλύτερα ποσοστά άμμου, υπήρχε αύξηση των αντοχών των δοκιμίων.

Η συνάρτηση της ταχύτητας διάχυσης των χλωριόντων συναρτήσει του ποσοστού άμμου είναι γνησίως φθίνουσα, καθώς μεγαλύτερα ποσοστά άμμου συνεισφέρουν στην μικρότερη διάχυση των χλωριόντων, με αποτέλεσμα τα δοκίμια Α3 να έχουν συνολικά την βέλτιστη συμπεριφορά.

Κατά τον έλεγχο της ενανθράκωσης, διαπιστώθηκε ότι σε κανένα από τα δοκίμια δεν υπήρξε ενανθράκωση, εσωτερικά ή εξωτερικά. Όλα τα δοκίμια είχαν παρόμοια καλή συμπεριφορά.

Η μέτρηση της υδατοαπορροφητικότητας έδειξε τα δοκίμια Α1 είχαν τη χειρότερη συμπεριφορά, επιτρέποντας μεγαλύτερη προσρόφηση νερού. Μεγαλύτερα ποσοστά άμμου εμφανίζουν μικρότερη υδατοαπορροφητικότητα, με τα δοκίμια Α2 όμως να έχουν αρκετά μικρότερη υδατοαπορροφητικότητα από τα δοκίμια Α3 τα οποία έχουν μεγαλύτερη τιμή.

Πάντως, η αριστοποίηση της σύνθεσης των γεωπολυμερών θα πρέπει να γίνεται ανάλογα με τις απαιτήσεις ανθεκτικότητας και την εφαρμογή που θα χρησιμοποιηθεί. Συνίσταται αξιολόγηση των συνθέσεων με θέσπιση συντελεστών βαρύτητας για τα διάφορα κριτήρια και οι οποίοι θα διαφοροποιούνται ανάλογα με την εφαρμογή.

7 ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ

Αντικείμενο της μεταπτυχιακής εργασίας ήταν η μελέτη της ανθεκτικότητας κονιαμάτων γεωπολυμερών από μετακαολίνη (M) και ασβεστολιθική άμμο (A) σε διάφορες αναλογίες. Προέκυψαν τα παρακάτω συμπεράσματα.

- ⊙ Η αύξηση του λόγου A/M οδηγεί σε μείωση των αντοχών των κονιαμάτων των γεωπολυμερών.
- ⊙ Τα γεωπολυμερή με άμμο παρουσιάζουν ικανοποιητικές αντοχές σε θλίψη συγκριτικά με τα γεωπολυμερή χωρίς άμμο, έχοντας αντοχές της τάξης των 45 MPa για A/M=1, δηλαδή περίπου το 80% των αντοχών που έχουν τα γεωπολυμερή χωρίς άμμο. Για A/M=2 οι αντοχές είναι ελάχιστα μικρότερες ενώ για A/M=3 φτάνουν το 65% των αντοχών του A/M=0.
- ⊙ Στη δοκιμή ψύξης-απόψυξης (freezing-thawing), για μεγαλύτερους λόγους A/M τα δοκίμια εμφανίζουν καλύτερη συμπεριφορά, έχοντας μικρότερο ρυθμό μείωσης της μάζας τους, παρότι εμφανίζονται πιο γρήγορα ρωγμές και απώλεια τμημάτων. Πάντως, τα μελετηθέντα γεωπολυμερή δεν επιδεικνύουν ανθεκτικότητα σε συνθήκες ψύξης-απόψυξης.
- ⊙ Στη δοκιμή ξήρανσης-εμβάπτισης (wet-dry), οι μάζες και οι αντοχές σε θλίψη των γεωπολυμερικών κονιαμάτων παραμένουν πρακτικά σταθερές μετά το τέλος των 50 κύκλων της δοκιμής.
- ⊙ Τα γεωπολυμερικά δοκίμια εμφάνισαν ικανοποιητική συμπεριφορά σε περιβάλλον θεικών ιόντων, διατηρώντας την μάζα τους πρακτικά σταθερή. Παράλληλα, εμφανίστηκε μεγάλη αύξηση των αντοχών θλίψης για τα δοκίμια με αυξημένη συμμετοχή της άμμου (A/M: 2 και 3).
- ⊙ Η ταχύτητα διάχυσης χλωριόντων είναι μεγαλύτερη όσο λιγότερη άμμος συμμετέχει στο γεωπολυμερές υλικό, κάτι το οποίο επιβεβαιώνει την μεγαλύτερη συνεκτικότητα του υλικού για μεγαλύτερα ποσοστά άμμου.

Τα χλωριόντα που διαχέονται στα δοκίμια, παραμένουν σχεδόν αποκλειστικά υδατοδιαλυτά (ελεύθερα).

- ⊙ Κατά τη δοκιμή της ενανθράκωσης, δεν παρουσιάστηκε κανένα σημάδι ενανθράκωσης τόσο στο εσωτερικό όσο και στο εξωτερικό όλων των δοκιμίων
- ⊙ Το γεωπολυμερές με μέση συμμετοχή άμμου ($A/M=2$) παρουσιάζει τη μικρότερη υδατοαπορροφητικότητα, ενώ τη χειρότερη συμπεριφορά έχει το γεωπολυμερές με $A/M=1$.

Η αριστοποίηση της σύνθεσης των γεωπολυμερών θα πρέπει να γίνεται ανάλογα με τις απαιτήσεις ανθεκτικότητας και την εφαρμογή που θα χρησιμοποιηθεί. Συνίσταται αξιολόγηση των συνθέσεων με θέσπιση συντελεστών βαρύτητας για τα διάφορα κριτήρια και οι οποίοι θα διαφοροποιούνται ανάλογα με την εφαρμογή.

8 ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

- [1] V. Glukhovsky, *Soil Silicates*, Kiev, Ukraine: Gosstroyizdat Ukrainy Publishing, (1959).
- [2] M. Brito, E. Case and W. Kriven, *Development in Porous, Biological, and Geopolymer Ceramics*, New Jersey, U.S.A.: Wiley & Sons, (2008).
- [3] Δ. Ζαχαράκη, Συμβολή στη διερεύνηση των μηχανισμών γεωπολυμερισμού μεταλλουργικών αποβλήτων με έμφαση στις σκωρίες ηλεκτροκεραμικών, Διδακτορική Διατριβή, Χανιά, Ελλάδα: Πολυτεχνείο Κρήτης, (2009).
- [4] J. Davidovits, «Geopolymers: Inorganic Polymeric New Materials,» *Journal of Thermal Analysis*, 37, 1633-1656 (1991).
- [5] Χ. Παναγιωτοπούλου, Σύνθεση και Ιδιότητες Γεωπολυμερών από βιομηχανικά πετρώματα και παραπροϊόντα, Διδακτορική Διατριβή, Αθήνα, Ελλάδα: Τμήμα Χημικών Μηχανικών Εθνικού Μετσόβιου Πολυτεχνείου, (2009).
- [6] J. Davidovits, *Geopolymer, Chemistry & Applications*, Saint Quentin, France: Institut Geopolymere, (2008).
- [7] J. Phair και J. van Deventer, *Compositional Effects and Microstructure of fly ash-based geopolymers*, Melbourne, Australia: University of Melbourne, (2001).
- [8] H. Xu, Q. Li, L. Shen, W. Wang και J. Zhai, *Synthesis of thermostable geopolymer from circulating fluidized bed combustion (CFBC) bottom ashes*, Nanjing, China: Nanjing University, (2009).
- [9] J. Davidovits, *Geopolymer, Green chemistry and sustainable development*, Saint Quentin, France: Institute Geopolymere, (2005).
- [10] J. Davidovits, «Proceedings of the 2nd International Conference on Geopolymer '99,» *2nd International Conference on Geopolymere*, Saint Quentin, France, 253-267, (1999).

- [11] J. Kotz, P. Treichel και J. Townsend, Chemistry and Chemical reactivity, Belmont, U.S.A.: Thomson Brook/Cole, (2009).
- [12] K. Ikeda, «Consolidation of mineral powders by the geopolymer binder technique for material use,» *Journal of the Mining and Materials Processing*, 114, 497-500, (1998).
- [13] J. van Jaarsveld, J. van Deventer και L. Lorenzen, «The potential use of geopolymeric materials to immobilise toxic metals: Part II. Material and leaching characteristics,» *Minerals Engineering*, pp. Melbourne, Australia, 12,1, 75-91, (1999).
- [14] J. Provis, S. Jannie και J. van Deventer, «Geopolymerisation kinetics. 1. In situ energy-dispersive X-ray diffractometry,» *Chemical Engineering Science*, 62, 9, 2309–2317, (2007).
- [15] J. Provis, S. Jannie και J. van Deventer, «Geopolymerisation kinetics. 2. Reaction kinetic modelling,» *Chemical Engineering Science*, 62, 9, 2318–2329, (2007).
- [16] J. Provis, P. Walls και J. van Deventer, «Geopolymerisation kinetics. 3. Effects of Cs and Sr salts,» *Chemical Engineering Science*, 63, 18, 4480–4489, (2008).
- [17] A. McCormick, A. Bell και C. Radke, «Influence of alkali-metal cations on silicon exchange and silicon-29 spin relaxation in alkaline silicate solutions,» *Journal of Physical Chemistry*, 93, 5, 1737–1741, (1989).
- [18] K. Weng, K. Sagoe-Crensil, T. Brown και S. Song, «Effects of aluminates on the formation of geopolymers,» *Materials Science and Engineering: B*, 117,2, 163-168, (2005).
- [19] H. Xu και J. van Deventer, The geopolymerisation of aluminosilicate minerals, τόμ. 59, Melbourne, Australia: University of Melbourne, (2002).
- [20] P. de Silva, K. Sagoe-Crensil και V. Sirivivatnanon, Kinetics of geopolymerisation: Role of SiO₂ and Al₂O₃, *Cement and Concrete Research*, 37, 4, 512–518, (2007).
- [21] R. Fletcher, K. MacKenzie, C. Nicholson και S. Shimada, «The composition range of aluminosilicate geopolymers,» *Journal of the European Ceramic Society*, 25, 9,

- 1471–1477, (2005).
- [22] P. Duxson, J. Provis, G. Lukey, S. Mallicoat, Kriven, W.M. and J. van Deventer, "Understanding the relationship between geopolymer composition, microstructure and mechanical properties," *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 269, 1-3, 47-58, (2005).
- [23] M. Schmucker και K. MacKenzie, «Microstructure of sodium polysialate siloxo geopolymer,» *Ceramics International*, 31, 3, 433-437, (2005).
- [24] Δ. Πάνιας και Ι. Γιαννοπούλου, «Γεωπολυμερή δομικά υλικά από στερεά αργιλοπυριτικά παραπροϊόντα,» *1ο Πανελλήνιο Συνέδριο Δομικών Υλικών και Στοιχείων, ΤΕΕ, Αθήνα, Ελλάδα, 1-12, (2008).*
- [25] D. Panias και I. Giannopoulou, «Effect of synthesis parameters on the mechanical properties of fly-ash based geopolymers,» *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 301, 1-3, 246-254, (2007).
- [26] J. Davidovits, *They Built the Pyramids*, Saint Quentin, France: Institut Geopolymere, (2008).
- [27] J. Davidovits, «Ancient and Modern concretes: What is the real difference?,» *Concrete International*, 9, 12, 23-28, (1987).
- [28] K. MacKenzie, M. Smith, A. Wong, J. Hanna, B. Barry και M. Barsoum, «Were the casing stones of Senefru's Bent Pyramid in Dahshour cast or carved?: Multinuclear NMR evidence,» *Materials Letters*, 65, 2, 350-352 ,(2011).
- [29] R. Hooper, «First images from Great Pyramid's chamber of secrets,» *New Scientist*, 2814, 14-15, (2011).
- [30] «Geopolymere Institut,» (2012). [Ηλεκτρονικό]. Available: www.geopolymer.org.
- [31] A. Sterner, «Turbocharger turbine casing having variable geometry turbine». Stuttgart, Germany Ευρεσιτεχνία EP1707755, 4 10 2006.
- [32] C. M. S. a. Engineering, «CSIRO,» 25 June 2009. [Ηλεκτρονικό]. Available: www.sciro.au.
- [33] Cordi-Géopolymère, «The geopolymer brick L.T.G.S.». France, Saint-Quentin

- Ευρεσιτεχνία 80 20386, 23 9 1980.
- [34] Transtechengg, «Transtechengg,» 7 December 2008. [Ηλεκτρονικό]. Available: <http://www.transtechengg.com>.
- [35] N. Mahasenana, S. Smith και K. Humphreys, «The Cement Industry and Global Climate Change: Current and Potential Future Cement Industry CO2 Emissions,» *6th International Conference on Greenhouse Gas Control Technologies*, Oxford, 995-1000, (2002).
- [36] W. International, «How to Turn Around the Trend of Cement Related Emissions in the Developing World,» WWF, Gland, Switzerland, (2008).
- [37] WISMUT, «WISMUT.de,» WISMUT, 22 8 2012. [Ηλεκτρονικό]. Available: www.wismut.de.
- [38] F. Jirasit, C. Rüscher και L. Lohaus, «A study on the substantial improvement of fly ash-based geopolymeric cement with the addition of metakaolin,» *International conference on pozzolan, concrete and geopolymer*, Khon Kaen, Thailand, 1-15, (2006).
- [39] P.-Y. Chen, L.-M. Lin και Z. Zheng, «On the origin of the name kaolin and the kaolin deposits of the Kauling and Dazhou areas,» *Clay Science*, 12, 1-2, 1-25, (1997).
- [40] Α. Κατερινόπουλος και Μ. Σταματάκης, Εφαρμοσμένη πετρολογία - Βιομηχανικά Ορυκτά, Αθήνα, Ελλάδα: Τμήμα Γεωλογίας Εθνικού και Καποδιστριακού Πανεπιστημίου Αθηνών, (2005).
- [41] Ε. Μπαδογιάννης, Αξιοποίηση Καολινών στη τεχνολογία Σκυροδέματος, Διδακτορική Διατριβή, Αθήνα, Ελλάδα: Τμήμα Χημικών Μηχανικών Εθνικού Μετσόβιου Πολυτεχνείου, (2002).
- [42] Α. Τσιραμπίδης, Ιζηματογενή Πετρώματα, Θεσσαλονίκη, Αθήνα: εκδ. Γαχούδη, (2008).
- [43] Α. Κατερινόπουλος, Ο κόσμος των Ορυκτών, Αθήνα, Ελλάδα: εκδ. Συμμετρία, (2007).
- [44] Α. Κελεπερτζής, Γεωχημεία, Αθήνα, Ελλάδα: εκδ. Συμμετρία, (2007).

- [45] J. Miranda-Trevino και A. Coles, «Kaolinite properties, structure and influence of metal retention on pH,» *Applied Clay Science*, 23, 1-4, 133-139, (2003).
- [46] F. G. Inc, «World Kaolin Market,» Freedonia Group Inc, Cleveland, U.S.A., (2012).
- [47] R. Siddique και J. Klaus, «Influence of metakaolin on the properties of mortar and concrete: A review,» *Applied Clay Science*, 43, 3-4, 392–400, (2009).
- [48] «EcoSmart Concrete,» EcoSmart, (2012). [Ηλεκτρονικό]. Available: www.ecosmartconcrete.com.
- [49] «Advanced Cement Technologies,» Advanced Cement Technologies, (2012). [Ηλεκτρονικό]. Available: www.metakaolin.com.
- [50] Σ. Τσιβιλής και Σ. Τσίμας, *Επιστήμη και Τεχνολογία Τσιμέντου*, Αθήνα: εκδ. ΕΜΠ, (2004).
- [51] P. C. Association, «Portland Cement Association,» Portland Cement Association, (2013). [Ηλεκτρονικό]. Available: www.cement.org.
- [52] K. Hong, *Cycling Wetting and Drying and its Effects on Chloride Ingress in Concrete*, Toronto, Canada: University of Toronto, (1998).
- [53] A. Allahverdi και F. Škvára, «Sulfuric acid attack on hardened paste of geopolymer cements,» *Ceramics-Silikáty*, 50, 1, 1-4, (2005).
- [54] N. Salleh και M. Bin Hussin, «Carbonation of Geopolymer Concrete,» Faculty of Civil Engineering Universiti Teknologi Malaysia, Kuala Lumpur, Malaysia, (2011).
- [55] C. Hall και W. Hoff, *Water transport in brick, stone and concrete*, New York, U.S.A.: Taylor & Francis, (2002).
- [56] A. Neville, *Properties of Concrete*, New Jersey, U.S.A.: J.Wiley & Sons, (1996).
- [57] A. Tsitouras, T. Perraki, M. Perraki, S. Tsivilis και G. Kakali, «The effect of synthesis parameters on the structure and properties of metakaolin based geopolymers,» *Materials Science Forum*, 636-637, 149-254, (2010).
- [58] Α. Τσιτούρας, Σ. Τσιβιλής και Γ. Κακάλη, «Διερεύνηση παραμέτρων σύνθεσης γεωπολυμερών μετακαολίνη με την μέθοδο πολυπαραγοντικού

σχεδιασμού Taguchi,» 8ο Πανελλήνιο Συνέδριο Χημικής Μηχανικής, Θεσσαλονίκη, Ελλάδα, 1-9, (2011).

- [59] A. Κουτέλια, «Ανθεκτικότητα Γεωπολυμερών Ιπτάμενης Τέφρας,» Μεταπτυχιακή Εργασία, Αθήνα, (2010).
- [60] D. Green και R. Perry, Perry's Chemical Engineers' Handbook, 8th Edition, McGraw-Hill, (2008).
- [61] A. Standard, «Designation: C 666/C 666M- 2003 (2008), Standard Test Method for Resistance of Concrete to Rapid Freezing and Thawing, ASTM International, West Conshohocken, PA, (2008),».

Βιογραφικό Σημείωμα

Όνοματεπώνυμο : Σωκράτης-Κωνσταντίνος Τεκίδης
Οικογενειακή Κατάσταση : Άγαμος
Ημερομηνία Γέννησης : 11/07/1988
Τόπος Γέννησης : Μαρούσι Αττικής
Κινητό : 6981357043
E-mail : soktek88@gmail.com

Σπουδές

- **2011-2013**: Διατμηματικό πρόγραμμα μεταπτυχιακών σπουδών Ε.Μ.Π. «Επιστήμη και Τεχνολογία των Υλικών»
- **2006-2011**: Σχολή Χημικών Μηχανικών Ε.Μ.Π. (Βαθμός 7.73)
- Απολυτήριο Λυκείου από το 2^ο Ενιαίο Λύκειο Ηρακλείου Αττικής (Βαθμός Απολυτηρίου: 18.6)

Επαγγελματική εμπειρία:

- Πρακτική άσκηση στο ΕΘ.Ι.ΑΓ.Ε. (2010)

Εργασίες

- Εργασία για το μάθημα Ειδικά κεφάλαια Οργανικής Χημείας - «Αντικαταθλιπτικά» (Βαθμός 10)
- Εργασία για το μάθημα Περιβαλλοντική Επιστήμη - «Όρια των αερίων ρύπων στην Ε.Ε. και διεθνώς» (Βαθμός 10)
- Διπλωματική Εργασία - «Αριστοποίηση σύνθεσης γεωπολυμερών από μετακαολίνη» (Βαθμός 10)
- Μεταπτυχιακή Εργασία - « Ανθεκτικότητα κονιαμάτων γεωπολυμερών από μετακαολίνη και ασβεστολιθική άμμο»

Ξένες Γλώσσες

- Αγγλικά - First Certificate in English (University of Cambridge), 2002
- Ισπανικά – Nivel Inicial B1, 2012

Γνώσεις Η/Υ

- MS Office, Aspen Plus, COMSOL Multiphysics , Fortran 90/95, MathCAD, MATLAB, NVU HTML editor
- Βεβαίωση γνώσης Η/Υ από τη Σχολή Χημικών Μηχανικών του ΕΜΠ

Συστατικές Επιστολές

- Διαθέσιμες εφόσον ζητηθούν