



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

---

ΔΙΔΑΚΤΟΡΙΚΗ ΔΙΑΤΡΙΒΗ

**ΣΥΓΚΡΙΤΙΚΗ ΑΞΙΟΛΟΓΗΣΗ ΑΝΘΕΚΤΙΚΟΤΗΤΑΣ  
ΓΕΩΠΟΛΥΜΕΡΩΝ ΑΠΟ ΠΤΑΜΕΝΗ ΤΕΦΡΑ ΚΑΙ  
ΤΣΙΜΕΝΤΟΚΟΝΙΑΜΑΤΩΝ**

**ΑΡΙΣΤΕΙΔΗΣ Π. ΑΣΠΡΟΓΕΡΑΚΑΣ**

*Διπλ. Χημικός Μηχανικός Ε.Μ.Π.*

**ΑΘΗΝΑ 2013**

## **ΣΥΜΒΟΥΛΕΥΤΙΚΗ ΕΠΙΤΡΟΠΗ**

Σ. Τσιβιλής, Καθ. Ε.Μ.Π., Σχολή Χημ. Μηχ.

Γ. Μπατής, Καθ. Ε.Μ.Π., Σχολή Χημ. Μηχ.

Γ. Κακάλη, Αν. Καθ. Ε.Μ.Π., Σχολή Χημ. Μηχ.

## **ΕΞΕΤΑΣΤΙΚΗ ΕΠΙΤΡΟΠΗ**

Γ. Μπατής, Καθ. Ε.Μ.Π., Σχολή Χημ. Μηχ.

Θ. Περράκη, Καθ. Ε.Μ.Π., Σχολή Μ. Μ.– Μ.

Κ. Τσακαλάκης, Καθ. Ε.Μ.Π., Σχολή Μ. Μ.– Μ.

Σ. Τσιβιλής, Καθ. Ε.Μ.Π., Σχολή Χημ. Μηχ.

Σ. Τσίμας, Καθ. Ε.Μ.Π., Σχολή Χημ. Μηχ.

Γ. Κακάλη, Αν. Καθ. Ε.Μ.Π., Σχολή Χημ. Μηχ.

Ε. Μπαδογιάννης, Λέκτορας Ε.Μ.Π., Σχολή Πολ. Μηχ.

**«Η έγκριση της διδακτορικής διατριβής από την Ανωτάτη Σχολή Χημικών Μηχανικών του Ε. Μ. Πολυτεχνείου δεν υποδηλώνει αποδοχή των γνώμων του συγγραφέα. (Ν.5343/1932, Άρθρο 202)»**

*Στην κορούλα μου,  
Αποστολία - Δήμητρα*



## Π Ρ Ο Λ Ο Γ Ο Σ

Η παρούσα διδακτορική διατριβή πραγματοποιήθηκε στο Εργαστήριο Ανόργανης και Αναλυτικής Χημείας της Σχολής Χημικών Μηχανικών του Εθνικού Μετσόβιου Πολυτεχνείου με τη χορήγηση εκπαιδευτικής άδειας από τη Γενική Γραμματεία Δημοσίων Έργων.

Αντικείμενο της εργασίας ήταν η συγκριτική αξιολόγηση της ανθεκτικότητας γεωπολυμερών από ιπτάμενη τέφρα και τσιμεντοκονιαμάτων. Χρησιμοποιώντας την ίδια σύνθεση και μεταβάλλοντας την ποσότητα της προστιθέμενης ασβεστολιθικής άμμου κατά την παρασκευή των κονιαμάτων ιπτάμενης τέφρας Μεγαλόπολης, εξετάστηκε η επίδραση της άμμου στη συμπεριφορά αυτή.

Η διδακτορική διατριβή αποτελείται από 5 ενότητες:

Το *Θεωρητικό Μέρος* (κεφάλαια 1-3), όπου γίνεται εισαγωγή στην τεχνολογία των γεωπολυμερών, στα συμβατικά δομικά υλικά από τσιμέντο τύπου Portland ενώ παρατίθεται και βιβλιογραφική ανασκόπηση σε σχέση με την ανθεκτικότητα που έχουν επιδείξει μέχρι σήμερα τα δύο αυτά υλικά σε διάφορα περιβάλλοντα.

Συγκεκριμένα στο Κεφάλαιο 1 γίνεται μια αναφορά στη γεωσύνθεση, στους παράγοντες εκείνους που επιδρούν σε αυτή όπως π.χ. το είδος της πρώτης ύλης, η σύσταση του διαλύματος ενεργοποίησης, οι συνθήκες θερμικής ωρίμανσης, στις ιδιότητες και τις εφαρμογές των υλικών αυτών. Το κεφάλαιο αυτό ολοκληρώνεται με την περιγραφή στα σημαντικά περιβαλλοντικά οφέλη που έχει ο γεωπολυμερισμός σε σχέση με ανταγωνιστικά δομικά υλικά από τσιμέντο Portland αλλά και τα προβλήματα που δεν επιτρέπουν μέχρι σήμερα τη χρησιμοποίηση των υλικών αυτών σε ευρεία κλίμακα.

Στο Κεφάλαιο 2 και συγκεκριμένα στην πρώτη ενότητα αναφέρονται ο ορισμός, η σύσταση, η κωδικοποίηση και οι σημαντικότερες μηχανικές, φυσικές και χημικές ιδιότητες του τσιμέντου τύπου Portland. Στις ενότητες που ακολουθούν γίνεται μια σύντομη περιγραφή των παραγόμενων υλικών που βασίζονται στο τσιμέντο τύπου Portland δηλαδή των τσιμεντοκονιαμάτων και των σκυροδεμάτων και το Κεφάλαιο 3 ολοκληρώνεται με τα σημαντικά περιβαλλοντικά προβλήματα που επιφέρει η παραγωγή του τσιμέντου αλλά και τα εν δυνάμει προβλήματα ανθεκτικότητα που συναντώνται κατά τη χρήση των υλικών αυτών σε διάφορα διαβρωτικά περιβάλλοντα.

Στο τρίτο και τελευταίο κεφάλαιο του θεωρητικού μέρους όπως αναφέρθηκε παρατίθεται τα αποτελέσματα εργασιών που έχουν δημοσιευτεί στη διεθνή βιβλιογραφία και αναφέρονται στην ανθεκτικότητα που έχουν επιδείξει μέχρι σήμερα τα δύο αυτά υλικά σε διάφορα περιβάλλοντα.

Την *Τοποθέτηση του θέματος* (κεφάλαιο 4) όπου τοποθετείται το αντικείμενο της διατριβής.

Το *Πειραματικό Μέρος* (κεφάλαια 5-8), όπου παρουσιάζεται η παρασκευή των υλικών και των δοκιμίων, όπως, επίσης, και τα αποτελέσματα των πειραματικών μετρήσεων. Εκτός από την παράθεση των αποτελεσμάτων αυτών επιχειρείται και η ερμηνεία της συμπεριφοράς των δοκιμίων στις διάφορες δοκιμές που εκτέθηκαν.

Τα σημαντικότερα *συμπεράσματα* που προέκυψαν παρακολουθώντας και ερμηνεύοντας τη συμπεριφορά των γεωπολυμερών και των τσιμεντοκονιαμάτων στις διάφορες δοκιμές παρουσιάζονται στο *Κεφάλαιο 9*.

Η διατριβή ολοκληρώνεται με τη *Βιβλιογραφία*.

Από τη θέση αυτή θα ήθελα μέσα από την καρδιά μου να ευχαριστήσω:

- Τον κ. Σωτήριο Τσιβιλή, Καθηγητή του Ε.Μ.Π., για την τιμή που μου έκανε να μου αναθέσει την εκπόνηση της συγκεκριμένης διατριβής. Τον ευχαριστώ θερμά όχι μόνο για την άψογη, ευχάριστη συνεργασία που είχαμε όλα αυτά τα χρόνια, αλλά κυρίως για την ανθρώπινη συμπαράσταση που μου έδειξε στις δύσκολες στιγμές.
- Την κ. Γλυκερία Κακάλη, Αναπληρώτρια Καθηγήτρια του Ε.Μ.Π., για τη άψογη και εποικοδομητική συνεργασία. Με τις γνώσεις και την εμπειρία της βοήθησε καθοριστικά στη διεκπεραίωση της παρούσας διατριβής.
- Τον κ. Γεώργιο Μπατή, Καθηγητή του Ε.Μ.Π., μέλος της συμβουλευτικής επιτροπής για τις χρήσιμες συμβουλές του.
- Την πρώην διευθύντρια του Κεντρικού Εργαστηρίου Δημοσίων Έργων κ. Ελένη Μαρούδα για τη συμβολή της στη χορήγηση εκπαιδευτικής αδείας καθώς και τον κ. Δημήτρη Θεοδώρου προϊστάμενο του τμήματος «Δομικών Υλικών και Στοιχείων» του ΚΕΔΕ για την κατανόηση που μου προσέφερε σε όλη τη διάρκεια της συγγραφής.
- Τη Γενική Γραμματεία Δημοσίων Έργων για τη χορήγηση της εκπαιδευτικής αδείας για διάστημα 3 ετών, γεγονός που ενίσχυσε ουσιαστικά την προσπάθειά μου.
- Την κ. Θεοδώρα Περράκη, Καθηγήτρια του Ε.Μ.Π., τον κ. Κωνσταντίνο Τσακαλάκη, Καθηγητή του Ε.Μ.Π., τον κ. Σταμάτιο Τσίμα, Καθηγητή του Ε.Μ.Π. και τον κ. Ευστράτιο Μπαδογιάννη Λέκτορα του Ε.Μ.Π. για την τιμή που μου έκαναν να αποτελέσουν μέλη της εξεταστικής επιτροπής.

Επίσης θα ήθελα να ευχαριστήσω όλους τους συναδέλφους του Εργαστηρίου Ανόργανης και Αναλυτικής Χημείας του Ε.Μ.Π. για τη συμπαράστασή τους όλο αυτό το διάστημα και ιδιαίτερος την κ. Χρυσάνθη Παναγιωτοπούλου και την κ. Αριστέα Κουτελιά με τις οποίες συνεργάστηκα κατά την εκπόνηση των μεταπτυχιακών εργασιών τους γεγονός το οποίο διευκόλυνε σημαντικά τη διεξαγωγή σημαντικού τμήματος της πειραματικής διαδικασίας.

Καθοριστική ήταν επίσης η συμβολή του προσωπικού του εργαστηρίου τεχνολογίας τσιμέντου του εργοστασίου της ΤΙΤΑΝ Α.Ε. στο Καμάρι Βοιωτίας και του αντίστοιχου εργαστηρίου του ΚΕΔΕ, οι οποίοι με υποστήριξαν με κάθε τρόπο σε όλο το χρονικό διάστημα που διήρκεσε η εκπόνηση της παρούσας διατριβής.

Ιδιαίτερος θα ήθελα να ευχαριστήσω τον αδελφικό φίλο μου Κώστα Σωτηριάδη Δρ. Χημικό Μηχανικό χωρίς την πολύτιμη υποστήριξη και βοήθεια του οποίου δεν θα ήταν εφικτή η ολοκλήρωση του παρόντος πονήματος.

Θα ήθελα να αναφερθώ με ιδιαίτερες ευχαριστίες σε όλους τους φίλους μου, τα ονόματα των οποίων ίσως είναι πάρα πολλά για να παρατεθούν ένα ένα οι οποία συνέβαλλαν ποικιλοτρόπως στη διεκπεραίωση της παρούσας εργασίας.

Εν τέλει θα ήθελα να ευχαριστήσω από την καρδιά μου την οικογένεια μου, η οποία μου συμπαραστάθηκε και με στήριξε στην προσπάθειά μου αυτή με κάθε υλικό και άυλο μέσο, όπως άλλωστε έχει κάνει όλα αυτά τα χρόνια.

Αθήνα, Φεβρουάριος 2013

Αριστείδης Ασπρογέρακας

## Π Ε Ρ Ι Λ Η Ψ Η

Αντικείμενο της διδακτορικής διατριβής είναι η συγκριτική αξιολόγηση της ανθεκτικότητας γεωπολυμερών από ιπτάμενη τέφρα και τσιμεντοκονιαμάτων. Το τσιμέντο είναι το κύριο συστατικό του σκυροδέματος το οποίο αποτελεί παγκοσμίως το πιο ευρέως χρησιμοποιούμενο κατασκευαστικό υλικό. Κατά την παραγωγή του τσιμέντου καταναλώνονται μεγάλες ποσότητες φυσικών πόρων και καυσίμων, ενώ απελευθερώνεται και μεγάλη ποσότητα αερίων θερμοκηπίου στην ατμόσφαιρα. Τα γεωπολυμερή μπορούν να συμβάλλουν στη βελτίωση της οικολογικής εικόνας των δομικών υλικών, ειδικά όταν παράγονται με χρησιμοποίηση βιομηχανικών παραπροϊόντων, όπως είναι η ιπτάμενη τέφρα. Φυσικά, για να εφαρμοσθούν σε κατασκευαστικά έργα θα πρέπει να έχουν και ανταγωνιστικές ιδιότητες με τα συμβατικά δομικά υλικά.

Στα πλαίσια των πειραματικών μετρήσεων, παρασκευάστηκαν 3 σειρές γεωπολυμερικών κονιαμάτων ιπτάμενης τέφρας με λόγο ασβεστολιθικής άμμου προς ιπτάμενη τέφρα (A/IT) 0.5-2 και 2 σειρές τσιμεντοκονιαμάτων (EN 196-1) με CEM II 32.5 N και CEM I 42.5 N. Η σύνθεση (R/Al, Na/(Na+K), [Si]/R<sub>2</sub>O) των γεωπολυμερών, με στόχο τις βέλτιστες αντοχές σε θλίψη, προσδιορίστηκε με το πολυπαραγοντικό μοντέλου Taguchi. Στα δοκίμια έγιναν δοκιμές αντοχής σε θλίψη, ψύξης – απόψυξης, ξήρανσης – εμβάπτισης, ανθεκτικότητας σε περιβάλλον θεικών ιόντων, ανθεκτικότητας σε περιβάλλον ασθενών και ισχυρών οξέων, διάχυσης χλωριόντων, ενανθράκωσης, υδατοαπορροφητικότητας και ανθεκτικότητας στην έκθεση σε υψηλές θερμοκρασίες.

Πρόεκυψε ότι η ιπτάμενη τέφρα μπορεί να χρησιμοποιηθεί αποτελεσματικά για την παραγωγή κονιαμάτων γεωπολυμερών με ασβεστολιθική άμμο, οι ιδιότητες των οποίων διαφοροποιούνται ανάλογα με τη σύνθεση τους και την περιεχόμενη άμμο. Επιβεβαιώθηκε ότι το πολυπαραγοντικό μοντέλο Taguchi είναι σημαντικό εργαλείο για την αριστοποίηση της σύνθεσης των γεωπολυμερών ως προς συγκεκριμένη ιδιότητα. Τα γεωπολυμερή εμφανίζουν αντοχές σε θλίψη 7 ημερών στην περιοχή 29-47 MPa, ανάλογα με το λόγο A/IT. Τα τσιμεντοκονιάματα έχουν αντοχές θλίψης 28 ημερών 40 και 60 MPa, για τα CEM II 32.5 και CEM I 42.5 αντίστοιχα. Σημαντικό πάντως χαρακτηριστικό των γεωπολυμερών είναι ότι παρουσιάζουν τις μέγιστες αντοχές τους λίγες μόνο μέρες μετά τη χύτευσή τους. Τόσο τα γεωπολυμερή όσο και τα τσιμεντοκονιάματα έχουν πολύ καλή συμπεριφορά (με μικρές διαφοροποιήσεις) στις δοκιμές ξήρανσης-εμβάπτισης, ενανθράκωσης και ανθεκτικότητας σε περιβάλλον θεικών ιόντων. Τα τσιμεντοκονιάματα δείχνουν γενικά καλύτερη συμπεριφορά από τα γεωπολυμερή στις δοκιμές υδατοαπορροφητικότητας, ψύξης – απόψυξης, διάχυσης χλωριόντων και έκθεσης σε υψηλές θερμοκρασίες. Ακόμη όμως και σε αυτές τις δοκιμές υπάρχουν κάποιες συνθέσεις γεωπολυμερών (κριτήριο ο λόγος A/IT) που υπερτερούν κάποιων συνθέσεων τσιμέντων (κριτήριο η κλάση αντοχών). Τέλος, τα γεωπολυμερή

εμφανίζουν γενικά καλύτερη συμπεριφορά από τα τσιμεντοκονιάματα κατά την έκθεση τους σε περιβάλλον οξέων.

Συνολικά, με βάση όλες τις δοκιμές ανθεκτικότητας, το κονίαμα CEM I 42.5 παρουσιάζει την καλύτερη συμπεριφορά, ακολουθούμενο από το CEM II 32.5 και τα γεωπολυμερή με αυξημένη συμμετοχή άμμου (Α/Τ: 1 και 2). Η μέση περιεκτικότητα σε άμμο (Α/Τ=1) οδηγεί συνολικά σε μια μέση συμπεριφορά του γεωπολυμερούς, χωρίς ακραία χαρακτηριστικά (πολύ κακή ή πολύ καλή συμπεριφορά). Τα πολλά δεδομένα για διάφορες παραμέτρους της ανθεκτικότητας, που προέκυψαν από τις εργαστηριακές δοκιμές, είναι πολύ χρήσιμα τόσο για την εμβάθυνση και την αξιολόγηση της συμπεριφοράς των υλικών όσο και για την επιλογή των κατάλληλων υλικών για συγκεκριμένες εφαρμογές. Η αριστοποίηση της σύνθεσης των γεωπολυμερών θα πρέπει να γίνεται ανάλογα με τις απαιτήσεις ανθεκτικότητας και την εφαρμογή που θα χρησιμοποιηθούν. Τα αποτελέσματα της παρούσας διατριβής έδειξαν ότι δεν υπάρχει μια μονοσήμαντη φόρμουλα που να μπορεί να παράγει γεωπολυμερή που να εμφανίζουν ικανοποιητική συμπεριφορά ταυτόχρονα σε όλες τις δοκιμές. Επομένως θα πρέπει η γεωσύνθεση να προσαρμόζεται κατάλληλα ανάλογα με το πεδίο εφαρμογής έτσι ώστε τα παραγόμενα γεωπολυμερή να εμφανίζουν ικανοποιητικές ιδιότητες. Αναγκαία προϋπόθεση για να συμβεί αυτό είναι η επαρκής γνώση και κατανόηση της δραστηριότητας των πρώτων υλών και της χημείας της αντίδρασης του γεωπολυμερισμού. Συνίσταται αξιολόγηση των συνθέσεων με θέσπιση συντελεστών βαρύτητας για τα διάφορα κριτήρια και οι οποίοι θα διαφοροποιούνται ανάλογα με την εφαρμογή. Κλείνοντας, με την παρούσα διδακτορική διατριβή πιστοποιείται ότι είναι εφικτή η αξιοποίηση της ιπτάμενης τέφρας στην παραγωγή γεωπολυμερικών κονιαμάτων και τίθενται οι βάσεις για την ορθολογική χρησιμοποίησή τους ως εναλλακτικά δομικά υλικά με βάση τις απαιτήσεις μιας κατασκευής.



## S U M M A R Y

In the present PhD thesis the durability of fly ash based geopolymer mortars compared to that of cement mortars is investigated. Cement is the main constituent of concrete, which is the most widely used material in the world. Manufacturing of cement requires significant amounts of natural resources and fuels, whilst it is responsible for the emission of large amounts of greenhouse gases. Geopolymers can improve the ecological image of building materials, especially when their production is based on industrial by-products such as fly ash. However, geopolymer have to possess competitive properties to conventional building materials, in order to be used in construction works.

Three series of fly ash based geopolymer mortars were prepared using calcareous sand to fly ash ratio (S/FA) varying from 0.5 to 2. In addition, cement mortar specimens were prepared (according to EN 196-1) using cements CEM I 42.5 N and CEM II 32.5 N. The geopolymers' synthesis (R/Al, Na/(Na+K), [Si]/R<sub>2</sub>O) was optimized using Taguchi experimental designing model in order to achieve the maximum compressive strength. Durability of geopolymer and cement mortars was evaluated by means of compressive strength development, sorptivity, carbonation, resistance to wet-dry cycles, resistance to freezing-thawing cycles, acid resistance, chloride diffusion, sulfate resistance and thermal stability at elevated temperatures.

It was found that fly ash can be effectively used to produce geopolymer mortars with calcareous sand. The geopolymer properties are affected by its composition and sand content. It was also confirmed that the Taguchi experimental designing model is a useful tool for determining the geopolymers' synthesis, in order to optimize a specific property of the geopolymer. Geopolymers exhibit 7-days compressive strength 29-47 MPa, depending on the sand to fly ash ratio. The 28-days compressive strength of cement mortars was 42 and 60 MPa, for CEM II 32.5 and CEM I 42.5, respectively. Geopolymer mortars develop their maximum compressive strength a few days after their casting and it is of great technological interest. Geopolymer and cement mortars exhibit satisfactory resistance (with minor variations) to wet – dry cycles, carbonation and sulphate attack. Cement mortars, generally, show better behavior (compared to geopolymers) in sorptivity, freezing–thawing, chloride diffusion and thermal stability (at elevated temperatures). It must be noted, that even in these tests specific geopolymers (depending on the sand to fly ash ratio) present better behavior than specific cement mortars (depending on cement type and strength class). Finally, geopolymers indicate improved performance against acid attack, compared to that of cement mortars.

Based on all durability tests, it is seen that the CEM I 42.5 presents the best performance, followed by the CEM II 32.5 and the geopolymers samples made with increased sand content (S/FA: 1 and 2). Geopolymers with a median sand content (S/FA=1) show an overall average

behavior without extreme characteristics (very bad or very good behavior). The durability data, which have been derived from this thesis, are very useful for the behavior evaluation of the materials and their selection for specific applications. In any case, the optimization of the geopolymeric synthesis should be based on the durability requirements and the application to be used. The results of this study showed that there is not a unique formula that can produce geopolymers with good performance in all durability tests. Synthesis parameters should be adjusted so that the produced geopolymers exhibit satisfactory properties depending on the application. It is highly recommended to evaluate the geopolymers' synthesis using multi-criteria analysis and introducing weighting factors for the various criteria, depending on the application.

## ΠΙΝΑΚΑΣ ΠΕΡΙΕΧΟΜΕΝΩΝ

<b>1. ΓΕΩΠΟΛΥΜΕΡΗ.....</b>	<b>1</b>
<b>1.1. Γενικά περί γεωπολυμερών .....</b>	<b>1</b>
1.1.1. Ορισμός .....	1
1.1.2. Ιστορική αναδρομή .....	1
1.1.3. Πρώτες ύλες των γεωπολυμερών .....	2
1.1.4. Διαλύματα ενεργοποίησης που χρησιμοποιούνται στη γεωσύνθεση.....	3
1.1.5. Συνθήκες σύνθεσης των γεωπολυμερών .....	3
1.1.6. Προϊόντα του γεωπολυμερισμού .....	3
1.1.7. Η δομή των γεωπολυμερών και η αντίδραση του γεωπολυμερισμού.....	4
1.1.8. Διαφορές γεωπολυμερών και ζεολίθων.....	6
<b>1.2. Η ιπτάμενη τέφρα ως πρώτη ύλη των γεωπολυμερών .....</b>	<b>6</b>
1.2.1. Γενικά.....	6
1.2.2. Περιεκτικότητα της ιπτάμενης τέφρας σε οξείδιο του ασβεστίου.....	9
1.2.3. Ορυκτολογία ιπτάμενης τέφρας.....	12
1.2.4. Χαρακτηριστικά των κόκκων της ιπτάμενης τέφρας .....	13
1.2.5. Συνάλυση διαφορετικών πρώτων υλών.....	14
<b>1.3. Επίδραση του διαλύματος ενεργοποίησης στο γεωπολυμερισμό.....</b>	<b>15</b>
1.3.1. Επίδραση της περιεκτικότητας του διαλύματος ενεργοποίησης σε υδροξείδιο του νατρίου ή/και καλίου.....	16
1.3.2. Επίδραση της περιεκτικότητας του διαλύματος ενεργοποίησης σε διαλυτό πυρίτιο .	17
1.3.3. Επίδραση της περιεκτικότητας του διαλύματος ενεργοποίησης σε νερό .....	18
1.3.4. Επίδραση του τύπου του αλκαλίου .....	19
1.3.5. Επίδραση του λόγου $SiO_2/Al_2O_3$ .....	20
1.3.6. Επίδραση της προσθήκης $CaO$ .....	21
1.3.7. Επίδραση διαφόρων διαλυμάτων ενεργοποίησης.....	22
1.3.8. Επίδραση της προσθήκης υπερρευστοποιητή .....	23
<b>1.4. Συνθήκες συντήρησης των γεωπολυμερών.....</b>	<b>23</b>
1.4.1. Θερμοκρασία ωρίμανσης.....	23
1.4.2. Χρόνος υστέρησης (delay time).....	24
1.4.3. Συνθήκες υγρασίας – ενανθράκωση.....	25
1.4.4. Προσθήκη ασβεστίου .....	26
<b>1.5. Χρήση συμπληρωματικών υλικών ως κύριων συστατικών στην παρασκευή των γεωπολυμερών .....</b>	<b>26</b>
1.5.1. Γενικά.....	26
1.5.2. Ασβεστολιθικά υλικά ως κύρια συστατικά των γεωπολυμερών.....	27

1.5.3. Άλλα υλικά (μη ασβεστολιθικά) ως κύρια συστατικά των γεωπολυμερών.....	28
1.5.4. Συνάφεια συμπληρωματικών υλικών (αδρανών) και γεωπολυμερικών παστών .....	29
1.5.5. Επίδραση των συμπληρωματικών υλικών στα γεωπολυμερή .....	30
1.5.6. Δευτερεύοντα συστατικά (πρόσθετα) κατά την παρασκευή των γεωπολυμερών .....	31
1.5.7. Επίδραση των συμπληρωματικών υλικών (αδρανών) στη θερμική καταπόνηση των γεωπολυμερών .....	32
1.5.8. Επίδραση των συμπληρωματικών υλικών (αδρανών) στην ανθεκτικότητα των γεωπολυμερών έναντι των οξέων και των θειικών ιόντων .....	33
1.5.9. Αντίδραση αλκαλίων – αδρανών στα γεωπολυμερή .....	33
<b>1.6. Ιδιότητες των γεωπολυμερών.....</b>	<b>33</b>
1.6.1. Γενικά .....	33
1.6.2. Παράγοντες που επηρεάζουν τις ιδιότητες των γεωπολυμερών.....	35
1.6.3. Μηχανικές ιδιότητες.....	35
1.6.4. Φυσικές ιδιότητες.....	37
1.6.5. Συμπεριφορά σε υψηλές θερμοκρασίες .....	38
1.6.6. Συμπεριφορά έναντι της διάβρωσης του οπλισμού.....	38
1.6.7. Χημικές ιδιότητες.....	38
1.6.8. Συμπεριφορά σε θερμοκρασιακές μεταβολές .....	39
<b>1.7. Εφαρμογές των γεωπολυμερών.....</b>	<b>40</b>
1.7.1. Δομικές εφαρμογές.....	40
1.7.2. Εφαρμογές σε υψηλές θερμοκρασίες .....	41
1.7.3. Εφαρμογές σε όξινες συνθήκες .....	41
1.7.4. Εφαρμογές στην εξουδετέρωση αποβλήτων και στην κατάλυση.....	42
1.7.5. Εφαρμογές στην παραγωγή αδρανών.....	42
<b>1.8. Περιβαλλοντικά οφέλη από τη χρήση των γεωπολυμερών .....</b>	<b>43</b>
<b>1.9. Προβληματισμοί για τη χρήση των γεωπολυμερών.....</b>	<b>45</b>
<b>1.10. Η ιπτάμενη τέφρα.....</b>	<b>46</b>
1.10.1. Γενικά .....	46
1.10.2. Δομή της ιπτάμενης τέφρας .....	46
1.10.3. Κατηγοριοποίηση της ιπτάμενης τέφρας .....	47
1.10.4. Χρήσεις της ιπτάμενης τέφρας.....	48
<b>2. ΣΥΜΒΑΤΙΚΑ ΔΟΜΙΚΑ ΥΛΙΚΑ.....</b>	<b>50</b>
<b>2.1. Τσιμέντο .....</b>	<b>50</b>
2.1.1. Ορισμός του τσιμέντου.....	50
2.1.2. Σύσταση του τσιμέντου.....	50
2.1.3. Κωδικοποίηση του τσιμέντου .....	52
2.1.4. Μηχανικές, φυσικές και χημικές ιδιότητες του τσιμέντου.....	54
<b>2.2. Κονιάματα .....</b>	<b>55</b>

2.2.1. Διάκριση των κονιαμάτων .....	55
2.2.2. Πρώτες ύλες των κονιαμάτων.....	55
<b>2.3. Σκυρόδεμα.....</b>	<b>56</b>
2.3.1. Ορισμός του σκυροδέματος.....	56
2.3.2. Πρώτες ύλες σκυροδέματος.....	56
2.3.3. Ταξινόμηση των σκυροδεμάτων.....	58
2.3.4. Ιδιότητες του σκυροδέματος.....	60
<b>2.4. Προβληματισμοί σχετικά με τη χρήση των συμβατικών δομικών υλικών.....</b>	<b>63</b>
2.4.1. Περιβαλλοντικά προβλήματα .....	63
2.4.2. Προβλήματα ανθεκτικότητας .....	65
<b>3. ΑΝΘΕΚΤΙΚΟΤΗΤΑ ΔΟΜΙΚΩΝ ΥΛΙΚΩΝ.....</b>	<b>66</b>
<b>3.1. Ανθεκτικότητα του σκυροδέματος .....</b>	<b>66</b>
3.1.1. Αντοχή σε θλίψη σκυροδέματος .....	67
3.1.2. Διαπερατότητα σκυροδέματος .....	67
3.1.3. Συμπεριφορά σκυροδέματος σε συνθήκες ψύξης-απόψυξης.....	67
3.1.4. Ενανθράκωση σκυροδέματος.....	69
3.1.5. Συμπεριφορά σκυροδέματος σε περιβάλλον θεικών ιόντων.....	69
3.1.5.1. Τυπική προσβολή από τα θειικά ιόντα .....	70
3.1.5.2. Σχηματισμός ταουμασίτη λόγω προσβολής από τα θειικά ιόντα .....	71
3.1.6. Συμπεριφορά σκυροδέματος σε περιβάλλον οξέων .....	72
3.1.7. Συμπεριφορά σκυροδέματος σε περιβάλλον χλωριόντων.....	73
3.1.8. Συμπεριφορά σκυροδέματος σε υψηλές θερμοκρασίες .....	75
<b>3.2. Ανθεκτικότητα των γεωπολυμερών.....</b>	<b>78</b>
3.2.1. Αντοχή σε θλίψη γεωπολυμερών συναρτήσει του χρόνου και των συνθηκών ωρίμανσης.....	79
3.2.2. Διαπερατότητα γεωπολυμερών.....	83
3.2.3. Συμπεριφορά γεωπολυμερών σε θερμοκρασιακές μεταβολές.....	84
3.2.4. Ενανθράκωση γεωπολυμερών .....	86
3.2.4.1. Ενανθράκωση κατά τη γεωσύνθεση .....	86
3.2.4.2. Ενανθράκωση σε σκληρυμένα δοκίμια.....	86
3.2.5. Συμπεριφορά γεωπολυμερών σε περιβάλλον θεικών ιόντων.....	87
3.2.6. Συμπεριφορά γεωπολυμερών σε περιβάλλον οξέων.....	90
3.2.6.1. Οξίνα περιβάλλοντα.....	90
3.2.6.2. Μηχανισμός φθοράς .....	91
3.2.6.3. Τρόποι μετρήσεων για την εκτίμηση της προσβολής των γεωπολυμερών από τα οξέα.....	92
3.2.6.4. Παράγοντες που επηρεάζουν την όξινη προσβολή .....	93

3.2.6.5. Ερευνητικές εργασίες σχετικά με τη μελέτη της επίδρασης των οξέων στα γεωπολυμερή.....	96
3.2.7. Συμπεριφορά γεωπολυμερών σε περιβάλλον χλωριόντων.....	98
3.2.7.1. Η αλκαλικότητα του διαλύματος των πόρων.....	99
3.2.7.2. Διάχυση των χλωριόντων και διάβρωση του σπλισμού.....	99
3.2.7.3. Επίδραση χλωριόντων στην αντίδραση του γεωπολυμερισμού.....	100
3.2.8. Συμπεριφορά των γεωπολυμερών σε υψηλές θερμοκρασίες.....	101
3.2.8.1. Επίδραση του τύπου του κατιόντος εξισορρόπησης φορτίου .....	103
3.2.8.2. Επίδραση αρχικών θλιπτικών αντοχών.....	104
3.2.8.3. Επίδραση της αργιλοπυριτικής πρώτης ύλης στην ανθεκτικότητα του γεωπολυμερούς σε υψηλές θερμοκρασίες.....	105
3.2.8.4. Επίδραση μεγέθους δοκιμίου στην συμπεριφορά του σε υψηλές θερμοκρασίες.....	106
3.2.8.5. Επίδραση του λόγου Si/Al .....	106
3.2.8.6. Επίδραση του λόγου στερεά προς υγρά.....	106
3.2.8.7. Επίδραση της προσθήκης αδρανών.....	107
3.2.8.8. Επίδραση της προσθήκης φύλλερ.....	109
3.2.8.9. Απώλεια νερού, και συνέπειες αυτής, κατά τη θερμική καταπόνηση.....	110
<b>4. ΤΟΠΟΘΕΤΗΣΗ ΤΟΥ ΘΕΜΑΤΟΣ.....</b>	<b>112</b>
<b>5. ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΗ ΔΙΑΔΙΚΑΣΙΑ.....</b>	<b>115</b>
<b>5.1. Γενική περιγραφή των πειραμάτων.....</b>	<b>115</b>
<b>5.2. Υλικά.....</b>	<b>117</b>
<b>5.3. Παρασκευή και συντήρηση των δοκιμίων.....</b>	<b>121</b>
5.3.1. Παρασκευή και συντήρηση τσιμεντοκονιαμάτων.....	121
5.3.2. Παρασκευή και συντήρηση γεωπολυμερών.....	122
5.3.2.1. Παρασκευή και συντήρηση παστών ιπτάμενης τέφρας.....	123
5.3.2.2. Παρασκευή και συντήρηση κονιαμάτων ιπτάμενης τέφρας.....	124
<b>5.4. Μετρήσεις ανθεκτικότητας.....</b>	<b>125</b>
5.4.1. Ανάπτυξη των θλιπτικών αντοχών σε σχέση με το χρόνο και τις συνθήκες ωρίμανσης.....	125
5.4.2. Υδατοαπορροφητικότητα – Πορώδες.....	126
5.4.3. Ανθεκτικότητα σε επαναλαμβανόμενους κύκλους ψύξης – απόψυξης, ξήρανσης – εμβάπτισης.....	127
5.4.4. Δοκιμή ενανθράκωσης.....	129
5.4.5. Ανθεκτικότητα σε περιβάλλον θεικών ιόντων.....	130
5.4.6. Ανθεκτικότητα σε οξέα.....	131
5.4.6.1. Ανθεκτικότητα σε οξικό οξύ.....	132
5.4.6.2. Ανθεκτικότητα σε θειικό οξύ.....	132

5.4.7. Διάχυση χλωριόντων.....	133
5.4.8. Ανθεκτικότητα σε υψηλές θερμοκρασίες .....	137
<b>5.5. Αναλυτικές τεχνικές – απαιτήσεις σε εξοπλισμό, αντιδραστήρια.....</b>	<b>138</b>
<b>6. ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ ΚΑΙ ΣΥΖΗΤΗΣΗ ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΩΝ .....</b>	<b>141</b>
<b>6.1. Σύνθεση δοκιμίων και χαρακτηρισμός προϊόντων.....</b>	<b>141</b>
6.1.1. Γενικά .....	141
6.1.2. Παράμετροι σύνθεσης γεωπολυμερών .....	142
6.1.2.1. Πρώτη ύλη .....	142
6.1.2.2. Άλεση της ιπτάμενης τέφρας.....	143
6.1.2.3. Διαλύματα ενεργοποίησης .....	144
6.1.2.4. Προσθήκη αδρανών.....	144
6.1.2.5. Συνθήκες θερμικής ωρίμανσης .....	145
6.1.2.6. Συνθήκες υγρασίας.....	146
6.1.3. Προσδιορισμός της βέλτιστης σύνθεσης γεωπολυμερικής πάστας με το πολυπαραγοντικό μοντέλο Taguchi.....	146
6.1.4. Παρασκευή δοκιμίων και χαρακτηρισμός .....	154
6.1.5. Συμπεράσματα .....	157
<b>6.2. Ανάπτυξη των θλιπτικών αντοχών σε σχέση με το χρόνο και τις συνθήκες ωρίμανσης .....</b>	<b>159</b>
6.2.1. Μακροχρόνιες θλιπτικές αντοχές τσιμεντοκονιαμάτων και γεωπολυμερών με θερμική ωρίμανση.....	159
6.2.2. Πρώιμες θλιπτικές αντοχές τσιμεντοκονιαμάτων και γεωπολυμερών με θερμική ωρίμανση .....	163
6.2.3. Θλιπτικές αντοχές γεωπολυμερών χωρίς θερμική ωρίμανση .....	165
6.2.4. Συμπεράσματα .....	168
<b>6.3. Υδατοαπορροφητικότητα – Πορώδες .....</b>	<b>169</b>
6.3.1. Γενικά.....	169
6.3.2. Παράμετροι που επιδρούν στην υδατοαπορροφητικότητα.....	170
6.3.3. Αποτελέσματα .....	171
6.3.4. Συμπεράσματα .....	178
<b>6.4. Συμπεριφορά σε θερμοκρασιακούς κύκλους .....</b>	<b>180</b>
6.4.1. Δοκιμή Ξήρανσης – Εμβάπτισης.....	180
6.4.2. Δοκιμή Ψύξης – Απόψυξης .....	182
6.4.3. Συμπεράσματα .....	191
<b>6.5. Ενανθράκωση .....</b>	<b>193</b>
6.5.1. Γενικά.....	193
6.5.2. Παράμετροι ενανθράκωσης .....	193

6.5.3. Αποτελέσματα .....	194
6.5.4. Συμπεράσματα .....	196
<b>6.6. Ανθεκτικότητα σε περιβάλλον θεικών ιόντων.....</b>	<b>197</b>
6.6.1. Γενικά.....	197
6.6.2. Παράμετροι ανθεκτικότητας σε περιβάλλον θεικών ιόντων.....	198
6.6.3. Αποτελέσματα .....	200
6.6.3.1. Ανθεκτικότητα σε διάλυμα θεικού μαγνησίου στους 25°C.....	200
6.6.3.2. Ανθεκτικότητα σε διάλυμα θεικού μαγνησίου στους 5°C.....	220
6.6.4. Συμπεράσματα .....	237
<b>6.7. Ανθεκτικότητα σε περιβάλλον οξέων .....</b>	<b>239</b>
6.7.1. Γενικά.....	239
6.7.2. Παράμετροι ανθεκτικότητας σε οξέα .....	239
6.7.3. Αποτελέσματα .....	241
6.7.3.1. Ανθεκτικότητα σε διάλυμα οξικού οξέος.....	241
6.7.3.2. Ανθεκτικότητα σε διάλυμα θεικού οξέος.....	259
6.7.4. Συμπεράσματα .....	276
<b>6.8. Διάχυση χλωριόντων .....</b>	<b>278</b>
6.8.1. Προσδιορισμός των συνολικών χλωριόντων και των συντελεστών διάχυσης.....	278
6.8.2. Προσδιορισμός των ελεύθερων χλωριόντων και σύγκρισή τους με τα συνολικά χλωριόντα .....	281
6.8.3. Συμπεράσματα .....	283
<b>6.9. Ανθεκτικότητα σε υψηλές θερμοκρασίες.....</b>	<b>285</b>
6.9.1. Γενικά.....	285
6.9.2. Παράμετροι ανθεκτικότητας σε υψηλές θερμοκρασίες.....	285
6.9.3. Αποτελέσματα .....	288
6.9.4. Συμπεράσματα .....	319
<b>6.10. Συνολική αποτίμηση συμπεριφοράς κονιαμάτων .....</b>	<b>321</b>
6.10.1. Αξιολόγηση κονιαμάτων .....	321
6.10.2 Συμπεράσματα .....	325
<b>7. ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ.....</b>	<b>326</b>
<b>ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ.....</b>	<b>328</b>
<b>ΒΙΟΓΡΑΦΙΚΟ ΣΗΜΕΙΩΜΑ.....</b>	<b>338</b>



## ΕΥΡΕΤΗΡΙΟ ΣΧΗΜΑΤΩΝ

Σχήμα 1-1: Δομή γεωπολυμερούς.....	4
Σχήμα 1-2: Οι τρεις κατηγορίες polysialates .....	4
Σχήμα 1-3: Μηχανισμός κατά van Deventer [31] .....	5
Σχήμα 2-1: Συσχέτιση αντοχών θλίψης και διαπερατότητας με το πορώδες .....	61
Σχήμα 2-2: Επίδραση της ποιότητας του τσιμέντου και του χρόνου συντήρησης στη διαπερατότητα του σκυροδέματος .....	62
Σχήμα 2-3: Επίδραση της διάρκειας συντήρησης στη διαπερατότητα .....	62
Σχήμα 2-4: Εκτίμηση ισοδύναμης ζήτησης σε τσιμέντο .....	64
Σχήμα 3-1: Συνολική παρουσίαση της φθοράς του σκυροδέματος .....	66
Σχήμα 5-1: Σκιαγράφιση της πειραματικής διαδικασίας .....	116
Σχήμα 5-2: Διάγραμμα XRD ιπτάμενης τέφρας πριν την αλκαλική ενεργοποίησή της.....	119
Σχήμα 5-3: Κοκκομετρική κατανομή ιπτάμενης τέφρας .....	120
Σχήμα 5-4 : Ακτινογράφημα XRD της ασβεστολιθικής άμμου.....	121
Σχήμα 5-5: Πειραματική διάταξη μέτρησης υδατοαπορροφητικότητας .....	127
Σχήμα 6-1: Αντοχές σε θλίψη των γεωπολυμερών σε συνάρτηση με τους χαρακτηριστικούς λόγους R/Al, Na/Na+K και [Si]R <sub>2</sub> O .....	148
Σχήμα 6-2: Διαγράμματα XRD των παστών ιπτάμενης τέφρας όλων των συνθέσεων που προέκυψαν με βάση το πολυπαραγοντικό μοντέλο Taguchi .....	153
Σχήμα 6-3: Διαγράμματα XRD της ιπτάμενης τέφρας και των γεωπολυμερών, παστών και κονιαμάτων, όλων των συνθέσεων με τις βέλτιστες τιμές.....	156
Σχήμα 6-4: Διαγράμματα XRD των κονιαμάτων των συνθέσεων CEM II 32.5 και CEM I 42.5 .....	157
Σχήμα 6-5: Μακροχρόνιες θλιπτικές αντοχές γεωπολυμερών με θερμική ωρίμανση.....	160
Σχήμα 6-6: Συσχέτιση των θλιπτικών αντοχών των γεωπολυμερικών κονιαμάτων ιπτάμενης τέφρας με την αντίστοιχη γεωπολυμερική πάστα στην ηλικία των 7 ημερών.....	161
Σχήμα 6-7: Μακροχρόνιες θλιπτικές αντοχές των τσιμεντοκονιαμάτων.....	162
Σχήμα 6-8: Πρώιμες θλιπτικές αντοχές γεωπολυμερών με θερμική ωρίμανση.....	164
Σχήμα 6-9: Πρώιμες θλιπτικές αντοχές των τσιμεντοκονιαμάτων .....	165
Σχήμα 6-10: Ανάπτυξη θλιπτικών αντοχών μη θερμικά ωριμασμένων γεωπολυμερών .....	166
Σχήμα 6-11: Απορρόφηση νερού (%) συναρτήσει του χρόνου κατά τη δοκιμή της υδατοαπορροφητικότητας .....	173

Σχήμα 6-12: Διαδικασία υπολογισμού της υδατοαπορροφητικότητας με τη βοήθεια του Excel .....	175
Σχήμα 6-13: Σύγκριση υδατοαπορροφητικότητας (S) γεωπολυμερών και τσιμεντοκονιαμάτων .....	177
Σχήμα 6-14: Πορώδες (%) δοκιμίων.....	178
Σχήμα 6-15: Μάζες δοκιμίων μετά από 0 (δοκίμια αναφοράς), 50 και 100 κύκλους ξήρανσης-εμβάπτισης .....	181
Σχήμα 6-16: Αντοχές σε θλίψη δοκιμίων μετά από 0 (δοκίμια αναφοράς), 50 και 100 κύκλους ξήρανσης - εμβάπτισης.....	182
Σχήμα 6-17: Φωτογραφίες δοκιμίων της σύνθεσης FA-0.5 στο τέλος του 1 <sup>ου</sup> κύκλου ψύξης - απόψυξης.....	183
Σχήμα 6-18: Φωτογραφίες δοκιμίων της σύνθεσης FA-1 μετά από διάφορους κύκλους ψύξης - απόψυξης.....	183
Σχήμα 6-19: Χαρακτηριστικά φθοράς των δοκιμίων όλων των συνθέσεων μετά από διάφορους κύκλους ψύξης - απόψυξης .....	185
Σχήμα 6-20: Φθορά του δοκιμίου FA-1/5 μετά τη συμπλήρωση 17 κύκλων ψύξης - απόψυξης .....	185
Σχήμα 6-21: Φωτογραφίες δοκιμίων μετά τη συμπλήρωση 21 κύκλων ψύξης - απόψυξης. 186	
Σχήμα 6-22: Δοκίμιο της σύνθεσης CEM I 42.5 μετά τη συμπλήρωση 42 κύκλων.....	188
Σχήμα 6-23: Μάζες δοκιμίων κατά τη δοκιμή ψύξης - απόψυξης .....	189
Σχήμα 6-24: Αντοχή σε θλίψη δοκιμίων μετά από 0 (δοκίμια αναφοράς), 14, 42 επαναλαμβανόμενους κύκλους ψύξης - απόψυξης .....	190
Σχήμα 6-25: Φωτογραφίες των δοκιμίων μετά από 10 μήνες παραμονής σε περιβάλλον εργαστηρίου και έπειτα από διαβροχή με δείκτη φαινολοφθαλεΐνης .....	196
Σχήμα 6-26: Μάζα δοκιμίων σε συνάρτηση με το χρόνο παραμονής στο δ. MgSO <sub>4</sub> στους 25°C.....	202
Σχήμα 6-27: % Μεταβολή μάζας δοκιμίων σε συνάρτηση με το χρόνο παραμονής στο δ. MgSO <sub>4</sub> στους 25°C .....	204
Σχήμα 6-28: Φωτογραφίες δοκιμίων μετά τη συμπλήρωση 6 μηνών στο δ. MgSO <sub>4</sub> , στους 25°C.....	208
Σχήμα 6-29: Φωτογραφίες δοκιμίων μετά τη συμπλήρωση 12 μηνών στο MgSO <sub>4</sub> , στους 25°C.....	208
Σχήμα 6-30: Διάγραμμα XRD από την επιφάνεια των γεωπολυμερικών κονιαμάτων ιπτάμενης τέφρας της σύνθεσης FA-0.5 μετά από 6 μήνες παραμονής στο δ. MgSO <sub>4</sub> , στους 25°C.....	209

Σχήμα 6-31: Διάγραμμα XRD από το εσωτερικό των κονιαμάτων ιπτάμενης τέφρας της σύνθεσης FA-0.5 μετά από 6 μήνες παραμονής στο δ. MgSO <sub>4</sub> , στους 25°C .....	211
Σχήμα 6-32: Διαγράμματα XRD από την επιφάνεια των γεωπολυμερών ιπτάμενης τέφρας πριν (ref) και μετά από 12 μήνες παραμονής (1y) στο δ. MgSO <sub>4</sub> , στους 25°C .....	212
Σχήμα 6-33: Διαγράμματα XRD από την επιφάνεια των τσιμεντοκονιαμάτων πριν (ref) και μετά από 12 μήνες παραμονής (1y) στο δ. MgSO <sub>4</sub> , στους 25°C.....	213
Σχήμα 6-34: Αντοχές σε θλίψη δοκιμίων μετά από 0 (δοκίμια αναφοράς), 6, 9 και 12 μήνες στο δ. MgSO <sub>4</sub> στους 25°C.....	215
Σχήμα 6-35: Αντοχές σε θλίψη δοκιμίων ως ποσοστό των αντοχών αναφοράς τους μετά από 6, 9 και 12 μήνες παραμονής στο δ. MgSO <sub>4</sub> στους 25°C .....	216
Σχήμα 6-36: Μάζα δοκιμίων σε συνάρτηση με το χρόνο παραμονής στο δ. MgSO <sub>4</sub> στους 5°C .....	222
Σχήμα 6-37: % Μεταβολή μάζας δοκιμίων σε συνάρτηση με το χρόνο παραμονής στο δ. MgSO <sub>4</sub> στους 5°C .....	224
Σχήμα 6-38: Φωτογραφίες δοκιμίων μετά τη συμπλήρωση 12 μηνών στο δ. MgSO <sub>4</sub> , στους 5°C.....	228
Σχήμα 6-39: Διαγράμματα XRD από την επιφάνεια των γεωπολυμερών ιπτάμενης τέφρας πριν (ref) και μετά από 12 μήνες παραμονής (1y) στο δ. MgSO <sub>4</sub> , στους 5°C .....	230
Σχήμα 6-40: Διαγράμματα XRD από την επιφάνεια των τσιμεντοκονιαμάτων πριν (ref) και μετά από 12 μήνες παραμονής (1y) στο δ. MgSO <sub>4</sub> , στους 5°C .....	230
Σχήμα 6-41: Αντοχή σε θλίψη δοκιμίων μετά από 0 (δοκίμια αναφοράς) και 12 μήνες στο δ. MgSO <sub>4</sub> στους 5°C .....	233
Σχήμα 6-42: Αντοχές σε θλίψη δοκιμίων ως ποσοστό των αντοχών αναφοράς τους μετά από 12 μήνες παραμονής στο δ. MgSO <sub>4</sub> στους 5°C .....	235
Σχήμα 6-43: Μάζα δοκιμίων σε συνάρτηση με τη διάρκεια παραμονής στο διάλυμα οξικού οξέος.....	243
Σχήμα 6-44: % Μεταβολή μάζας δοκιμίων σε συνάρτηση με το χρόνο παραμονής στο δ. CH <sub>3</sub> COOH.....	246
Σχήμα 6-45: Φωτογραφίες δοκιμίων μετά τη συμπλήρωση 2 μηνών παραμονής στο διάλυμα οξικού οξέος.....	249
Σχήμα 6-46: Φωτογραφίες δοκιμίων μετά τη συμπλήρωση 4 μηνών στο διάλυμα οξικού οξέος .....	250
Σχήμα 6-47: Διαγράμματα XRD των γεωπολυμερών ιπτάμενης τέφρας πριν (ref) και μετά από 4 μήνες (4 months) έκθεσης στο δ. CH <sub>3</sub> COOH .....	251
Σχήμα 6-48: Διάγραμμα XRD του αιωρήματος που παρατηρήθηκε στο διάλυμα οξικού οξέος κατά τη συντήρηση των γεωπολυμερών ιπτάμενης τέφρας.....	252

Σχήμα 6-49: Διαγράμματα XRD των τσιμεντοκονιαμάτων πριν (ref) και μετά από 4 μήνες (4 months) έκθεσης στο δ. CH <sub>3</sub> COOH.....	253
Σχήμα 6-50: Διάγραμμα XRD του ιζήματος που παρατηρήθηκε στο διάλυμα οξικού οξέος κατά τη συντήρηση των τσιμεντοκονιαμάτων.....	254
Σχήμα 6-51: Αντοχή σε θλίψη δοκιμίων μετά από 0 ημέρες (δοκίμια αναφοράς) 28 ημέρες, 2 μήνες και 4 μήνες στο δ. CH <sub>3</sub> COOH.....	255
Σχήμα 6-52: Μείωση θλιπτικών αντοχών (%) των δοκιμίων μετά από 28 ημέρες, 2 μήνες και 4 μήνες παραμονής στο δ. CH <sub>3</sub> COOH.....	257
Σχήμα 6-53: Μάζα δοκιμίων σε συνάρτηση με τη διάρκεια παραμονής στο δ. H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> .....	260
Σχήμα 6-54: % Μεταβολή μάζας δοκιμίων σε συνάρτηση με τη διάρκεια παραμονής στο δ. H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> .....	263
Σχήμα 6-55: Φωτογραφίες των δοκιμίων μετά τη συμπλήρωση 14 ημερών στο δ. H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> ...	266
Σχήμα 6-56: Φωτογραφίες των δοκιμίων μετά τη συμπλήρωση 2 μηνών στο δ. H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> .....	267
Σχήμα 6-57: Διαγράμματα XRD των ιζημάτων που παρατηρήθηκαν στα δ. H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> κατά τη συντήρηση των γεωπολυμερών ιπτάμενης τέφρας (FA) και των τσιμεντοκονιαμάτων (CEM) για 3 ημέρες (3d).....	268
Σχήμα 6-58: Διαγράμματα XRD των γεωπολυμερών ιπτάμενης τέφρας πριν (ref) και μετά από 2 μήνες (2m) έκθεσης στο δ. H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> .....	269
Σχήμα 6-59: Διαγράμματα XRD των τσιμεντοκονιαμάτων πριν (ref) και μετά από 2 μήνες (2m) έκθεσης στο δ. H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> .....	270
Σχήμα 6-60: Διάγραμμα XRD του αιωρήματος που παρατηρήθηκε στο δ. H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> κατά τη συντήρηση των γεωπολυμερών ιπτάμενης τέφρας για 2 μήνες.....	271
Σχήμα 6-61: Διαγράμματα XRD των ιζημάτων που παρατηρήθηκαν στα δ. H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> κατά τη συντήρηση των γεωπολυμερών ιπτάμενης τέφρας (FA) και τσιμεντοκονιαμάτων (CEM) για 2 μήνες (2m).....	272
Σχήμα 6-62: Αντοχές σε θλίψη δοκιμίων μετά από 0 (δοκίμια αναφοράς), 14 ημέρες, 28 ημέρες και 2 μήνες παραμονής στο δ. H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> .....	274
Σχήμα 6-63: Μείωση θλιπτικών αντοχών (%) των δοκιμίων μετά από 28 ημέρες, 1 μήνα και 2 μήνες παραμονής στο δ. H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> .....	275
Σχήμα 6-64: Συγκέντρωση συνολικών Cl <sup>-</sup> συναρτήσει του μέσου βάθους για τα γεωπολυμερή και προσαρμογή στο 2 <sup>ο</sup> νόμο του Fick (meas: μέτρηση, est: προσαρμογή).....	279
Σχήμα 6-65: Συγκέντρωση συνολικών Cl <sup>-</sup> συναρτήσει του μέσου βάθους για τα τσιμεντοκονιάματα και προσαρμογή στο 2 <sup>ο</sup> νόμο του Fick (meas: μέτρηση, est: προσαρμογή).....	280
Σχήμα 6-66: Ελεύθερα και δεσμευμένα χλωριόντα για τα γεωπολυμερή.....	282

Σχήμα 6-67: Ελεύθερα και δεσμευμένα χλωριόντα για τα τσιμεντοκονιάματα .....	282
Σχήμα 6-68: Απώλεια μάζας (%) των δοκιμίων σε διάφορες θερμοκρασίες έκθεσης .....	290
Σχήμα 6-69: Μεταβολή του όγκου (%) των δοκιμίων σε διάφορες θερμοκρασίες έκθεσης .	294
Σχήμα 6-70: Φωτογραφίες γεωπολυμερικών κονιαμάτων της σύνθεσης FA-0.5 πριν (ref) και μετά από έκθεση σε διάφορες θερμοκρασίες .....	299
Σχήμα 6-71: Φωτογραφίες γεωπολυμερικών κονιαμάτων της σύνθεσης FA-1 πριν (ref) και μετά από έκθεση σε διάφορες θερμοκρασίες .....	299
Σχήμα 6-72: Φωτογραφίες γεωπολυμερικών κονιαμάτων της σύνθεσης FA-2 πριν (ref) και μετά από έκθεση σε διάφορες θερμοκρασίες .....	300
Σχήμα 6-73: Φωτογραφίες τσιμεντοκονιαμάτων της σύνθεσης CEM II 32.5 πριν (ref) και μετά από έκθεση σε διάφορες θερμοκρασίες .....	302
Σχήμα 6-74: Φωτογραφίες τσιμεντοκονιαμάτων της σύνθεσης CEM I 42.5 πριν (ref) και μετά από έκθεση σε διάφορες θερμοκρασίες .....	302
Σχήμα 6-75: Ταχύτητα υπερήχων των δοκιμίων μετά από έκθεση σε διάφορες θερμοκρασίες .....	304
Σχήμα 6-76: Διαγράμματα XRD των γεωπολυμερικών κονιαμάτων της σύνθεσης FA-1 πριν (ref) και μετά από έκθεση σε διάφορες θερμοκρασίες .....	307
Σχήμα 6-77: Διαγράμματα XRD των τσιμεντοκονιαμάτων της σύνθεσης CEM II 32.5 πριν (ref) και μετά από έκθεση σε διάφορες θερμοκρασίες .....	309
Σχήμα 6-78: Διαγράμματα XRD των τσιμεντοκονιαμάτων της σύνθεσης CEM I 42. πριν (ref) και μετά από έκθεση σε διάφορες θερμοκρασίες .....	309
Σχήμα 6-79: Αντοχή σε θλίψη δοκιμίων πριν και μετά από έκθεση σε διάφορες θερμοκρασίες .....	311



## ΕΥΡΕΤΗΡΙΟ ΠΙΝΑΚΩΝ

Πίνακας 1-1: Σταθμοί στην μελέτη των γεωπολυμερών [3] .....	2
Πίνακας 2-1: Τύποι τσιμέντου σύμφωνα με το Ευρωπαϊκό πρότυπο ΕΛΟΤ EN 197-1 .....	53
Πίνακας 2-2: Μηχανικές και φυσικές απαιτήσεις τσιμέντων στο ΕΛΟΤ EN 197-1 .....	54
Πίνακας 2-3: Προβλεπόμενες χημικές απαιτήσεις προτύπου ΕΛΟΤ EN 197-1 .....	54
Πίνακας 2-4: Κατηγορίες θλιπτικής αντοχής για κανονικού βάρους και βαρύ σκυρόδεμα σύμφωνα με τον Κ.Τ.Σ.-97.....	59
Πίνακας 2-5: Προβλεπόμενες κατηγορίες κάθισης.....	59
Πίνακας 5-1: Χημική σύσταση των πρώτων υλών (% w/w). .....	118
Πίνακας 5-2: Χαρακτηριστικά κοκκομετρικής κατανομής ιπτάμενης τέφρας.....	119
Πίνακας 5-3: Κοκκομετρική κατανομή της ασβεστολιθικής άμμου .....	120
Πίνακας 5-4: Χαρακτηριστικά παραγόμενων τσιμεντοκονιαμάτων.....	122
Πίνακας 5-5: Χαρακτηριστικά παραγόμενων γεωπολυμερών.....	125
Πίνακας 6-1: Παράμετροι και επίπεδα τιμών που μελετήθηκαν με το μοντέλο Taguchi.....	147
Πίνακας 6-2: Τιμές παραμέτρων ανά σύνθεση όπως αυτές προέκυψαν από το μοντέλο Taguchi.....	147
Πίνακας 6-3: Τιμές θλιπτικών αντοχών ανά σύνθεση .....	147
Πίνακας 6-4: Συμβολή διαφόρων παραμέτρων στη διαμόρφωση των αντοχών των δοκιμίων .....	148
Πίνακας 6-5: Θλιπτικές αντοχές αναφοράς γεωπολυμερών και τσιμεντοκονιαμάτων.....	157
Πίνακας 6-6: Μακροχρόνιες θλιπτικές αντοχές γεωπολυμερών με θερμική ωρίμανση.....	159
Πίνακας 6-7: Μακροχρόνιες θλιπτικές αντοχές τσιμεντοκονιαμάτων .....	162
Πίνακας 6-8: Θλιπτικές αντοχές αναφοράς γεωπολυμερών και τσιμεντοκονιαμάτων.....	163
Πίνακας 6-9: Πρώιμες θλιπτικές αντοχές γεωπολυμερών με θερμική ωρίμανση .....	163
Πίνακας 6-10: Πρώιμες θλιπτικές αντοχές τσιμεντοκονιαμάτων .....	165
Πίνακας 6-11: Θλιπτικές αντοχές μη θερμικά ωριμασμένων γεωπολυμερών και γεωπολυμερών αναφοράς.....	166
Πίνακας 6-12: Αντοχές σε θλίψη γεωπολυμερών χωρίς θερμική ωρίμανση συγκριτικά με τις αντοχές αναφοράς (7 ημερών) γεωπολυμερών με θερμική ωρίμανση .....	167
Πίνακας 6-13: Απορρόφηση νερού (%) των δοκιμίων κατά τη δοκιμή της υδατοαπορροφητικότητας .....	172

Πίνακας 6-14: Υδατοαπορροφητικότητα δοκιμίων και συντελεστές προσδιορισμού ( $R^2$ ) γραμμικής παλινδρόμησης .....	176
Πίνακας 6-15: Μάζες δοκιμίων μετά από 0 (δοκίμια αναφοράς), 50 και 100 κύκλους ξήρανσης - εμβάπτισης .....	180
Πίνακας 6-16: Αντοχές σε θλίψη δοκιμίων μετά από 0 (δοκίμια αναφοράς), 50 και 100 κύκλους ξήρανσης $\rightarrow$ εμβάπτισης .....	181
Πίνακας 6-17: Μάζες αναφοράς δοκιμίων που υποβλήθηκαν σε κύκλους ψύξης $\rightarrow$ απόψυξης .....	183
Πίνακας 6-18: Μάζες δοκιμίων μετά τη συμπλήρωση 14 κύκλων ψύξης $\rightarrow$ απόψυξης.....	184
Πίνακας 6-19: Αντοχές σε θλίψη των δοκιμίων των συνθέσεων FA-2, CEM II 32.5 και CEM I 42.5 μετά τη συμπλήρωση 14 κύκλων ψύξης $\rightarrow$ απόψυξης .....	184
Πίνακας 6-20: Μάζες δοκιμίων μετά τη συμπλήρωση 21 κύκλων ψύξης $\rightarrow$ απόψυξης.....	186
Πίνακας 6-21: Μάζες δοκιμίων μετά τη συμπλήρωση 28 κύκλων ψύξης $\rightarrow$ απόψυξης.....	187
Πίνακας 6-22: Μάζες των δοκιμίων μετά τη συμπλήρωση 42 κύκλων ψύξης $\rightarrow$ απόψυξης..	187
Πίνακας 6-23: Αντοχές σε θλίψη των τσιμεντοκονιαμάτων CEM I 42.5 μετά τη συμπλήρωση 42 κύκλων ψύξης $\rightarrow$ απόψυξης .....	187
Πίνακας 6-24: Συμπεριφορά των δοκιμίων σε κύκλους ψύξης $\rightarrow$ απόψυξης.....	188
Πίνακας 6-25: Υπολογισμός του βάθους ενανθράκωσης για κάθε σύνθεση.....	194
Πίνακας 6-26: Μάζα δοκιμίων για διάφορους χρόνους έκθεσης σε διάλυμα θειικού μαγνησίου (20g/L) στους 25°C .....	200
Πίνακας 6-27: Αντοχές σε θλίψη μετά από 0 (δοκίμια αναφοράς), 6, 9 και 12 μήνες έκθεσης στο διάλυμα θειικού μαγνησίου στους 25°C .....	214
Πίνακας 6-28: % Αντοχές/Αντοχές αναφοράς (%) των δοκιμίων μετά από 6, 9 και 12 μήνες παραμονής στο διάλυμα θειικού μαγνησίου στους 25°C.....	215
Πίνακας 6-29: Μάζα δοκιμίων για διάφορους χρόνους έκθεσης στο διάλυμα θειικού μαγνησίου στους 5°C .....	220
Πίνακας 6-30: Αντοχές σε θλίψη των δοκιμίων μετά από 0 (δοκίμια αναφοράς) και 12 μήνες στο διάλυμα θειικού μαγνησίου στους 5°C .....	233
Πίνακας 6-31: Αντοχές/Αντοχές αναφοράς (%) των δοκιμίων μετά από 12 μήνες παραμονής στο θειικό μαγνήσιο στους 5°C.....	234
Πίνακας 6-32: Μάζα δοκιμίων για διάφορους χρόνους έκθεσης σε οξικό οξύ 5% κ.β.....	242
Πίνακας 6-33: Αντοχή σε θλίψη των δοκιμίων μετά από 0 ημέρες (δοκίμια αναφοράς) 28 ημέρες, 2 μήνες και 4 μήνες στο διάλυμα οξικού οξέος.....	255
Πίνακας 6-34: Μείωση των θλιπτικών αντοχών (%) των δοκιμίων μετά από 28 ημέρες, 2 μήνες και 4 μήνες παραμονής στο διάλυμα οξικού οξέος .....	256



Πίνακας 6-35: Μάζα δοκιμίων για διάφορους χρόνους έκθεσης σε θειικό οξύ 5% κ.β.....	259
Πίνακας 6-36: Αντοχή σε θλίψη των δοκιμίων μετά από 0 (δοκίμια αναφοράς), 14 ημέρες, 28 ημέρες και 2 μήνες παραμονής στο θειικό οξύ 5% κ.β.....	273
Πίνακας 6-37: Μείωση (%) των θλιπτικών αντοχών των δοκιμίων μετά από 14 ημέρες, 28 ημέρες και 2 μήνες παραμονής στο θειικό οξύ 5% κ.β.....	275
Πίνακας 6-38: Περιεκτικότητα των γεωπολυμερών σε συνολικά χλωριόντα μετά από 3 μήνες παραμονής στο δ. NaCl (16.5% κ.β.). Εφαρμογή του 2 <sup>ου</sup> νόμου του Fick .....	278
Πίνακας 6-39: Περιεκτικότητα των τσιμεντοκονιαμάτων σε συνολικά χλωριόντα μετά από 3 μήνες στο διάλυμα 16.5% κ.β. NaCl. Εφαρμογή του 2 <sup>ου</sup> νόμου του Fick .....	280
Πίνακας 6-40: Περιεκτικότητα των γεωπολυμερών σε συνολικά και ελεύθερα χλωριόντα για βάθος 0-15 mm, μετά από 3 μήνες παραμονής στο διάλυμα NaCl (16.5% κ.β.) .....	281
Πίνακας 6-41: Περιεκτικότητα των τσιμεντοκονιαμάτων σε συνολικά και ελεύθερα χλωριόντα για βάθος 0-15 mm, μετά από 3 μήνες παραμονής στο διάλυμα NaCl (16.5% κ.β.) .....	281
Πίνακας 6-42: Απώλεια (%)μάζας των δοκιμίων μετά από παραμονή 2 h σε διάφορες θερμοκρασίες έκθεσης .....	289
Πίνακας 6-43: Μεταβολή όγκου (%) των δοκιμίων μετά από παραμονή 2 h σε διάφορες θερμοκρασίες έκθεσης .....	294
Πίνακας 6-44: Ταχύτητα υπερήχων (km/s) των δοκιμίων πριν (δοκίμια αναφοράς) και μετά από έκθεση σε διάφορες θερμοκρασίες .....	303
Πίνακας 6-45: Αντοχές σε θλίψη (MPa) δοκιμίων πριν (δοκίμια αναφοράς) και μετά από έκθεση σε διάφορες θερμοκρασίες.....	311
Πίνακας 6-46: Συνολικά αποτελέσματα ιδιοτήτων κονιαμάτων γεωπολυμερών και τσιμέντων .....	321
Πίνακας 6-47: Επιλεγμένες (1 ανά κατηγορία) ιδιότητες κονιαμάτων γεωπολυμερών και τσιμέντων .....	322
Πίνακας 6-48: Ταξινόμηση (αξιολόγηση) ιδιοτήτων κονιαμάτων γεωπολυμερών και τσιμέντων .....	323
Πίνακας 6-49: Αξιολόγηση ιδιοτήτων κονιαμάτων γεωπολυμερών και τσιμέντων .....	324
Πίνακας 6-50: Συντελεστές βαρύτητας.....	325



# 1. ΓΕΩΠΟΛΥΜΕΡΗ

## 1.1. Γενικά περί γεωπολυμερών

### 1.1.1. Ορισμός

Με τον όρο γεωπολυμερή χαρακτηρίζονται τα τρισδιάστατα, άμορφα έως ημικρυσταλλικά αργιλοπυριτικά προϊόντα της αντίδρασης ισχυρών αλκαλικών διαλυμάτων με αργιλοπυριτικές πρώτες ύλες. Το πρώτο συνθετικό του όρου περιγράφει την ανόργανη προέλευσή τους (και κυρίως την απουσία ενώσεων άνθρακα), ενώ το δεύτερο συνθετικό περιγράφει, κατά αναλογία με τα οργανικά πολυμερή, τη μετατροπή και πολυσυμπύκνωση των ανόργανων πρώτων υλών σε μια τρισδιάστατη δομή μεγάλου μήκους. Η δομική μονάδα του γεωπολυμερούς θεωρείται ότι αποτελείται από τετράεδρα πυριτίου και αργιλίου, τα οποία συνδέονται με «γέφυρες» οξυγόνου, του τύπου (-O-Si-O-Al-). Η γεωσύνθεση πραγματοποιείται σε περιβάλλον υψηλού pH και σε υδροθερμικές συνθήκες σε σχετικά χαμηλές θερμοκρασίες ( $T \leq 120^\circ\text{C}$ ) [1,2,3].

Εναλλακτικά τα γεωπολυμερή συναντώνται και με άλλες ονομασίες, όπως αλκαλικά ενεργοποιημένα υλικά, αλκαλικά ανόργανα πολυμερή, αλκαλικά συνδεδεμένα κεραμικά, γεωτσιμέντα, ζεοκεραμικά και ζεοτσιμέντα [4]. Τα γεωπολυμερή συναντώνται ευρέως στη βιβλιογραφία και με τον όρο ανόργανα πολυμερή [5].

### 1.1.2. Ιστορική αναδρομή

Η βασική τεχνολογία που χρησιμοποιείται για την παρασκευή των γεωπολυμερών δεν είναι καινούρια. Τα αλκαλικά ενεργοποιημένα συνδετικά υλικά πιθανόν να είχαν χρησιμοποιηθεί ήδη στην αρχαία Μεσοποταμία, στην Αίγυπτο και στη Ρώμη, αλλά στη σύγχρονη εποχή η ανάπτυξή τους ξεκίνησε τη δεκαετία του 1940 με την πρωτοποριακή εργασία του Purdon [6].

Ο Purdon ενεργοποίησε σκωρίες υψικαμίνων με αλκαλικά διαλύματα και ασβέστη και διαπίστωσε ότι τα παραγόμενα προϊόντα εμφάνισαν καλές τιμές αρχικών και τελικών αντοχών, βελτιωμένη αντοχή σε κάμψη, χαμηλή διαλυτότητα και μειωμένη εκλυόμενη θερμότητα κατά την παραγωγή τους. Επίσης, συμπέρανε ότι η παρασκευή αλκαλικά ενεργοποιημένου σκυροδέματος θα μπορούσε να χρησιμοποιηθεί για την παραγωγή προκατασκευασμένων δομικών στοιχείων. Παρά τις ικανοποιητικές ιδιότητες των αλκαλικά ενεργοποιημένων σκυροτσιμέντων, η παρασκευή τους είχε αρκετά προβλήματα με κυριότερο τη δυσκολία χειρισμού των καυστικών διαλυμάτων. Η εμπειρία των επόμενων 70 χρόνων επιβεβαίωσε τους προβληματισμούς του Purdon. Πλέον, τα προβλήματα αυτά έχουν αντιμετωπιστεί με την πρόοδο της τεχνολογίας. Το κόστος των διαλυμάτων ενεργοποίησης έχει, επίσης, αναγνωριστεί ως ένα δυνάμει ζήτημα, το οποίο οξύνεται από την έλλειψη οικονομικών κλίμακας, αφού η τεχνολογία αλκαλικής ενεργοποίησης εφαρμόζεται κυρίως σε μικρές δραστηριότητες προς το παρόν [7].

Εκτός από τον Purdon, και άλλοι ερευνητές ασχολήθηκαν με την παρασκευή τσιμέντων και σκυροδεμάτων αλκαλικά ενεργοποιημένης σκωρίας (AAS – alkali-activated slag) στην πρώην Σοβιετική Ένωση, στη Σκανδιναβία και στην Ανατολική Ευρώπη [8]. Το 1959 ο Gluchovskij περιέγραψε στο βιβλίο του «Grunt silikatny» τις δυνατότητες παραγωγής νέων κατασκευαστικών υλικών από την αντίδραση αργιλοπυριτικών υλικών με αλκαλικές ενώσεις (ανθρακικά και πυριτικά αλάτια και υδροξείδια αλκαλίων). Κατά την περίοδο 1976-1979 ο Davidovits επινόησε τον όρο «γεωπολυμερές». Σύμφωνα με αυτόν, ως γεωπολυμερή χαρακτηρίζονται τα αργιλοπυριτικά υλικά, που σχηματίζονται κατά την αλκαλική

ενεργοποίηση αργιλοπυριτικών πρώτων υλών με πυριτικά αλκάλια. Η διαδικασία παρασκευής τους ονομάζεται γεωπολυμερισμός [9,10]. Στο σημείο αυτό αξίζει να σημειωθεί, ότι η ερευνητική ομάδα του van Deventer διαχωρίζει τα γεωπολυμερή από τα προϊόντα της αλκαλικής ενεργοποίησης της σκωρίας, διότι η σκωρία περιέχει υψηλές ποσότητες ασβεστίου, που της δίνουν υδραυλικές ιδιότητες [11].

Ο Πίνακας 1-1 παρουσιάζει τους σημαντικότερους σταθμούς στην ανάπτυξη των αλκαλικά ενεργοποιημένων υλικών.

Πίνακας 1-1: Σταθμοί στην μελέτη των γεωπολυμερών [3]

Έτος	Συγγραφέας	Συνοπτική περιγραφή της μελέτης
1940	Purdon	Συνδυασμοί αλκαλίων – σκωρίας
1959	Gluchovskij	Θεωρητικό υπόβαθρο και ανάπτυξη των αλκαλικών τσιμέντων
1965	Gluchovskij	Τα πρώτα αλκαλικά τσιμέντα
1979	Davidovits	Εισαγωγή όρου γεωπολυμερή
1979	Malinowski	Χαρακτηρισμός αρχαίων υδραγωγείων
1983	Forss	Τσιμέντο – F (σκωρία, αλκάλια, υπερπλαστικοποιητής)
1984	Langton και Roy	Χαρακτηρισμός αρχαίων δομικών υλικών
1985	Davidovits και Sawyer	Πατέντα τσιμέντων Pyrament
1986	Krivenko	DSc thesis, R <sub>2</sub> O-RO-SiO <sub>2</sub> -H <sub>2</sub> O
1986	Malolepsy και Petri	Ενεργοποίηση μελιτιτικών σκωριών
1986	Malek et al	Σκωριοτσιμέντα
1987	Davidovits	Σύγκριση αρχαίων και σύγχρονων σκυροδεμάτων
1989	Déjà και Malolepsy	Αντοχή στη προσβολή από χλωριόντα
1989	Kaushal et al	Σχηματισμός αδιαβατικών επεξεργασμένων πυρηνικών αποβλήτων από αλκαλικά μείγματα
1989	Roy και Langton	Ανάλογα των αρχαίων σκυροδεμάτων
1989	Majundar et al	Ενεργοποίηση C <sub>12</sub> A <sub>7</sub> -σκωρίας
1989	Talling και Brandstetr	Αλκαλική ενεργοποίηση σκωρίας
1990	Wu et al	Ενεργοποίηση σκωριοτσιμέντων
1991	Roy et al	Αλκαλικά ενεργοποιημένα τσιμέντα ταχείας πήξεως
1992	Roy και Silsbee	Ανασκόπηση αλκαλικής ενεργοποίησης τσιμέντων
1992	Palomo και Glasser	CBC με μετακαολίνη
1993	Roy και Malek	Σκωριοτσιμέντα
1994	Gluchovskij	Αρχαία, σύγχρονα και μελλοντικά τσιμέντα
1994	Krivenko	Αλκαλικά τσιμέντα
1995	Wang και Scrivener	Μικροδομή σκωρίας και αλκαλικά ενεργοποιημένης σκωρίας

### 1.1.3. Πρώτες ύλες των γεωπολυμερών

Οι πρώτες ύλες που χρησιμοποιούνται για τη σύνθεση των γεωπολυμερών είναι διάφορα βιομηχανικά παραπροϊόντα αργιλοπυριτικής σύστασης, όπως η ιπτάμενη τέφρα (υψηλού και χαμηλού ασβεστίου), η σκωρία υψικαμίνων ή οι θερμικά επεξεργασμένες άργιλοι (π.χ. μετακαολίνης) [2,4,7,12,13,14,15,16,17,18]. Ωστόσο, μόνο τα άμορφα συστατικά της πρώτης ύλης είναι δραστικά και σε αυτά θα πρέπει να βασίζεται η γεωσύνθεση. Ο προσδιορισμός και

η ποσοτικοποίηση των άμορφων συστατικών της αργιλοπυριτικής πρώτης ύλης αποτελεί πρόκληση για τους ερευνητές [19].

Η παρασκευή γεωπολυμερών από μετακαολίνη δεν είναι πολύ δημοφιλής. Το γεγονός αυτό οφείλεται στο σχετικά υψηλό κόστος του σε σύγκριση με τα άλλα αργιλοπυριτικά υλικά [20].

#### 1.1.4. Διαλύματα ενεργοποίησης που χρησιμοποιούνται στη γεωσύνθεση

Τα γεωπολυμερή παρασκευάζονται, συνήθως, χρησιμοποιώντας διαλύματα ενεργοποίησης, τα οποία περιλαμβάνουν ενώσεις του νατρίου ή/και του καλίου. Αυτά τα δύο στοιχεία είναι ικανά να σχηματίσουν υδατικά διαλύματα υψηλής συγκέντρωσης και να διαλυτοποιήσουν μεγάλες ποσότητες πυριτίου και αργιλίου από την αργιλοπυριτική πρώτη ύλη. Τα διαλύματα ενεργοποίησης που χρησιμοποιούνται είναι κυρίως πυριτικά αλκάλια, υδροξείδια αλκαλίων, ανθρακικά αλκάλια ή μίγματα αυτών, αλλά και άλλα πρόσθετα μπορούν να χρησιμοποιηθούν, όπως το αργιλικό νάτριο [7,8,12,17,21,22].

#### 1.1.5. Συνθήκες σύνθεσης των γεωπολυμερών

Η σύνθεση και η σκλήρυνση των γεωπολυμερών πραγματοποιείται σε ατμοσφαιρική πίεση. Σε χαμηλές θερμοκρασίες δημιουργούνται άμορφες ή υαλώδεις δομές με φτωχές, όμως, μηχανικές ιδιότητες. Σε μεσαίες θερμοκρασίες (35°C-85°C) δημιουργούνται άμορφες ή ημικρυσταλλικές δομές με καλές φυσικές, θερμικές και μηχανικές ιδιότητες, ενώ τα κρυσταλλικά γεωπολυμερή σχηματίζονται σε αυτόκλειστο στους 150-200°C [2,9,21,23,24,25]. Βέβαια, έχει αναφερθεί ότι τα γεωπολυμερή, σε κάποιες περιπτώσεις, μπορούν παρασκευαστούν ακόμα και σε θερμοκρασία περιβάλλοντος, παρουσιάζοντας ικανοποιητικές ιδιότητες.

#### 1.1.6. Προϊόντα του γεωπολυμερισμού

Ανεξάρτητα από τα φυσικά χαρακτηριστικά της αργιλοπυριτικής πρώτης ύλης, καθώς και από τη σύσταση και τη συγκέντρωση του διαλύματος ενεργοποίησης, τα προϊόντα της αλκαλικής ενεργοποίησης είναι κυρίως άμορφα. Σε μερικές μόνο περιπτώσεις, και ανάλογα με τις συνθήκες της αντίδρασης, μπορεί να παρατηρηθεί και σχηματισμός ζεολιθικών κρυσταλλικών φάσεων. Η πιθανότητα εμφάνισής τους μειώνεται με την αύξηση των ιόντων πυριτίου στο διάλυμα. Η παρουσία κρυσταλλικών φάσεων οδηγεί σε μειωμένες θλιπτικές αντοχές [1,11,13,26].

Στην περίπτωση παρασκευής γεωπολυμερών από σκωρία υψικαμίνων υπάρχουν αντικρουόμενες απόψεις ως προς το ποιές είναι οι κυρίαρχες φάσεις της αντίδρασης του γεωπολυμερισμού, με αποτέλεσμα οι ερευνητές να έχουν χωριστεί σε δύο μεγάλες ομάδες. Η πρώτη ομάδα πιστεύει ότι κατά την αλκαλική ενεργοποίηση της σκωρίας σχηματίζονται προϊόντα όμοια με την ενυδάτωση του τσιμέντου Portland, όπως το ένυδρο πυριτικό ασβέστιο (C-S-H), και ότι τα αλκαλικά ιόντα δεν συμμετέχουν με οποιονδήποτε τρόπο στη δομή. Η δεύτερη ομάδα, αντίθετα, πιστεύει ότι τα αλκαλικά ιόντα παίζουν ουσιαστικό ρόλο στη δημιουργία του τρισδιάστατου αργιλοπυριτικού πλέγματος και στην εξουδετέρωση του αρνητικού φορτίου των τετραέδρων αργιλίου. Και οι δύο διαφορετικές απόψεις έχουν δόση αληθείας [8].

### 1.1.7. Η δομή των γεωπολυμερών και η αντίδραση του γεωπολυμερισμού

#### Δομή των γεωπολυμερών

Για τη χημική ονομασία των πολυμερών, που βασίζονται στα αργιλοπυριτικά ορυκτά, έχει προταθεί ο όρος polysialate, όπου sialate είναι μια σύντμηση για το silicon-oxo-aluminate (-Si-O-Al-O-). Το δίκτυο sialate αποτελείται από τετράεδρα SiO<sub>4</sub> και AlO<sub>4</sub>, που είναι συνδεδεμένα εναλλάξ μοιραζόμενα τα ιόντα οξυγόνου. Η παρουσία Al<sup>3+</sup> στο δίκτυο sialate επιβάλλει την παρουσία των κατιόντων (Na<sup>+</sup>, K<sup>+</sup>, Ca<sup>2+</sup>, Ba<sup>2+</sup>, NH<sub>4</sub><sup>+</sup>, H<sub>3</sub>O<sup>+</sup>) στις κοιλότητες του δικτύου, για να διατηρηθεί η ηλεκτρική ουδετερότητα του υλικού. Ο εμπειρικός τύπος των γεωπολυμερών είναι ο εξής:

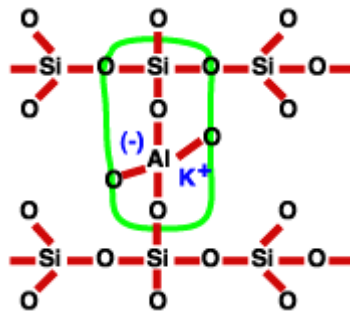


όπου το M αντιπροσωπεύει τα αλκαλικά κατιόντα, το z το μοριακό λόγο Si/Al (1, 2 ή 3), και το n το βαθμό της πολυσυμπύκνωσης [20,22,27,28,29].

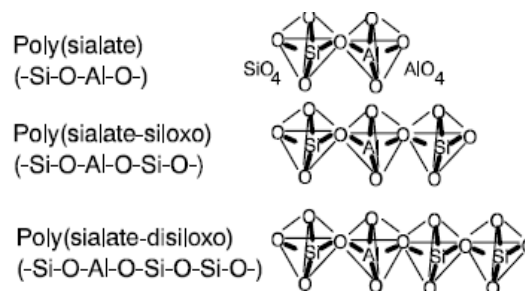
Ανάλογα με το λόγο Si /Al στη βασική αργιλοπυριτική μονάδα της δομής του γεωπολυμερούς, τα polysialates διακρίνονται σε 3 κατηγορίες, όπως φαίνεται στο Σχήμα 1-1 και στο Σχήμα 1-2. Οι κατηγορίες αυτές είναι:

- poly(sialate), PS, τα οποία βασίζονται στο μονομερές sialate (-Si-O-Al-O-) και έχουν λόγο Si/Al ίσο με 1
- poly(sialate-siloxo), PSS, τα οποία έχουν το sialate siloxo (-Si-O-Al-O-Si-O-) ως βασική μονάδα και λόγο Si/Al ίσο με 2:1
- poly(sialate-disiloxo), PSDS, που έχουν το sialate-disiloxo (-Si-O-Al-O-Si-O-Si-O-) ως βασική μονάδα και λόγο Si/Al ίσο με 3:1.

Το γεωπολυμερικό πλέγμα αποτελείται από τρισδιάστατες συνδεδεμένες αλυσίδες οποιασδήποτε μορφής [9,25,30].



Σχήμα 1-1: Δομή γεωπολυμερούς

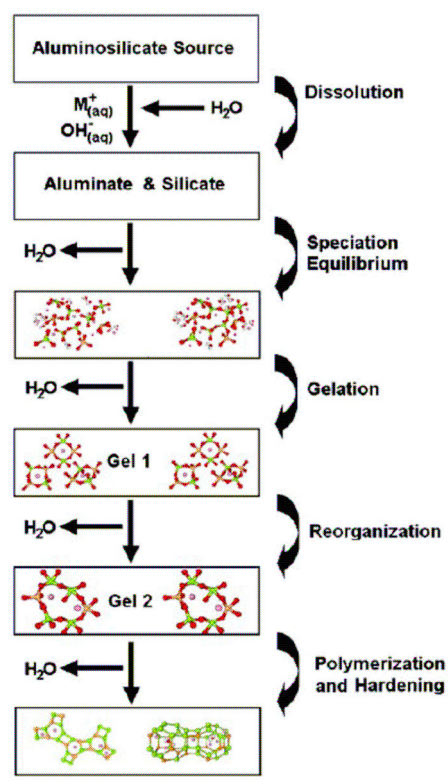


Σχήμα 1-2: Οι τρεις κατηγορίες polysialates

### Αντίδραση γεωπολυμερισμού

Ο Gluchovskij (1959) πρότεινε ένα μηχανισμό για την αλκαλική ενεργοποίηση των αργιλοπυριτικών πρώτων υλών, ο οποίος αποτελείται από τρία στάδια: (α) διαλυτοποίηση-πήξη, (β) πήξη-συμπύκνωση, και (γ) συμπύκνωση-κρυσταλλοποίηση.

Ένας άλλος μηχανισμός (Σχήμα 1-3) για το γεωπολυμερισμό έχει προταθεί από την επιστημονική ομάδα του van Deventer, ο οποίος αποτελείται από: (α) τη διαλυτοποίηση, (β) το στάδιο της ισορροπίας του συστήματος, (γ) τη γελοποίηση, (δ) την αναδιοργάνωση, και (ε) τον πολυμερισμό και την πήξη.



Σχήμα 1-3: Μηχανισμός κατά van Deventer [31]

Αρχικά, λαμβάνει χώρα διαλυτοποίηση της αργιλοπυριτικής πρώτης ύλης και δημιουργούνται οι πρόδρομες ενώσεις του γεωπολυμερισμού. Τα πρόδρομα γεωπολυμερή βρίσκονται με τη μορφή μιας υψηλά ενεργής ενδιάμεσης φάσης (τζελ). Μετά το στάδιο της γελοποίησης, λαμβάνει χώρα μετασχηματισμός, εξαιτίας της συνεχιζόμενης αντίδρασης ή της δομικής αναδιοργάνωσης, η οποία επιφέρει την αποβολή του νερού από τα διάκενα της δομής προς το κύριο τμήμα του γεωπολυμερούς. Αυτή η διεργασία είναι γνωστή ως συναίρεση – αναδόμηση. Έχει αποδειχτεί ότι οι χαμηλότεροι λόγοι  $SiO_2/Na_2O$  διευκολύνουν τη συναίρεση στα αργιλοπυριτικά υλικά. Ως εκ τούτου, οι μικρότερες και πιο ασταθείς ενώσεις, που είναι παρούσες στη φάση του διαλύματος και στη δομή του τζελ του γεωπολυμερούς, με τους χαμηλότερους λόγους  $SiO_2/Na_2O$  στο διάλυμα ενεργοποίησης, επιτρέπουν μεγαλύτερο βαθμό δομικής αναδιοργάνωσης και πολυμερισμού του τζελ πριν από τη σκλήρυνση. Στα δοκίμια με υψηλότερες συγκεντρώσεις διαλυτών πυριτικών η αναδιοργάνωση της δομής του τζελ παρεμποδίζεται με αποτέλεσμα στα γεωπολυμερή αυτά να σχηματίζονται κατά το στάδιο της σκλήρυνσης μόνο μικρές και ίσως όχι πλήρως συμπυκνωμένες και διασταυρούμενες αλυσίδες τετραέδρων πυριτίου και αργιλίου. Προκειμένου να επιτευχθούν γεωπολυμερή με ικανοποιητικές ιδιότητες, θα πρέπει ο λόγος  $SiO_2/Na_2O$  να κινείται στην περιοχή

$0.5 < \text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O} < 1.0$ , όπου η μικρή ποσότητα των πυριτικών ενώσεων μειώνεται ταχέως προς όφελος των μεγαλύτερων πυριτικών ολιγομερών [11].

Ο γεωπολυμερισμός έχει ως αποτέλεσμα το σχηματισμό ένας άμορφου έως ημικρυσταλλικού αργιλοπυριτικού πλέγματος. Γενικά, η αντίδραση του γεωπολυμερισμού είναι μια σύνθετη διαδικασία συντελούμενη σε διάφορα στάδια, τα οποία συμβαίνουν ταυτόχρονα και για το λόγο αυτό απαιτείται περαιτέρω διερεύνηση για την κατανόηση του μηχανισμού της [5,14,17,18,21,26,29,32,33,34]. Ωστόσο, η γεωσύνθεση είναι μια αρκετά ευέλικτη διαδικασία και, ως εκ τούτου, τα παραγόμενα γεωπολυμερή μπορούν να χρησιμοποιηθούν σε ένα ευρύ φάσμα διαφορετικών εφαρμογών. Σε κάθε περίπτωση, ανάλογα με την εφαρμογή που θα χρησιμοποιηθούν, απαιτείται διαφορετική σύνθεση. Η σύσταση των πρώτων υλών, που χρησιμοποιούνται, επιδρά σημαντικά στον καθορισμό των παραμέτρων της σύνθεσης, ώστε να παραχθούν γεωπολυμερή με επιθυμητές ιδιότητες [19].

### 1.1.8. Διαφορές γεωπολυμερών και ζεολίθων

Σύμφωνα με τον Davidovits, τα γεωπολυμερή αποτελούν τα άμορφα ανάλογα των ζεολίθων. Η αντίδραση του γεωπολυμερισμού και η ζεολιθική σύνθεση αποτελούνται από τα ίδια βασικά στάδια. Ωστόσο, τα προϊόντα της γεωσύνθεσης είναι άμορφα, ενώ οι ζεόλιθοι είναι κρυσταλλικές ενώσεις. Είναι αξιοσημείωτο το γεγονός ότι ενώ και τα δύο υλικά παρασκευάζονται με παρόμοιο τρόπο, εμφανίζουν διαφορετική δομή. Αιτία αυτού είναι ότι κατά τη σύνθεση των γεωπολυμερών χρησιμοποιείται πολύ μικρότερη ποσότητα νερού σε σχέση με τη ζεολιθική σύνθεση, και, επιπλέον, η αλκαλικότητα του διαλύματος ενεργοποίησης είναι πολύ υψηλότερη στην περίπτωση της γεωσύνθεσης. Σημαντική επίδραση στη διαφορετικότητα των δύο υλικών έχουν και οι διαφορετικές συνθήκες θερμικής ωρίμανσης. Τα γεωπολυμερή παρασκευάζονται, συνήθως, σε χαμηλές θερμοκρασίες έως τους  $100^\circ\text{C}$  σε ατμοσφαιρική πίεση, ενώ η ζεολιθική σύνθεση απαιτεί υψηλές θερμοκρασίες και μεγάλη πίεση [4,29,35,36].

## 1.2. Η ιπτάμενη τέφρα ως πρώτη ύλη των γεωπολυμερών

### 1.2.1. Γενικά

Θεωρητικά, οποιοδήποτε αργιλοπυριτικό υλικό μπορεί να αποτελέσει πρώτη ύλη για την παρασκευή γεωπολυμερών. Τα πρώτα γεωπολυμερή είχαν ως πρώτη ύλη καολίνη ή θερμικά επεξεργασμένο καολίνη (μετακαολίνη). Ο λόγος για την επιλογή των συγκεκριμένων υλικών είναι προφανής. Ο γεωπολυμερισμός είναι μια αντίδραση μεταξύ των ιόντων πυριτίου και αργιλίου και τα υλικά αυτά αποτελούν πλούσια πηγή τέτοιων ιόντων. Μετέπειτα, και άλλα αργιλοπυριτικά υλικά, όπως η ιπτάμενη τέφρα και η σκωρία υψικαμίνων, αποτέλεσαν πρώτες ύλες για τη σύνθεση των γεωπολυμερών [3].

Για την παρασκευή γεωπολυμερών με ικανοποιητικές ιδιότητες δεν αρκεί μόνο οι αργιλοπυριτικές πρώτες ύλες να έχουν κατάλληλη χημική σύσταση, δηλαδή ικανοποιητική περιεκτικότητα σε ενώσεις του πυριτίου και του αργιλίου. Άλλοι, επίσης, σημαντικοί παράγοντες, που επιδρούν στο γεωπολυμερισμό, είναι η ορυκτολογική σύσταση των πρώτων υλών, το μέγεθος των σωματιδίων τους, η κοκκομετρική τους διαβάθμιση και η κρυσταλλική τους κατάσταση. Με βάση τα παραπάνω, συνεπάγεται ότι η αργιλοπυριτική πρώτη ύλη πρέπει να συλλέγεται με προσοχή και να χαρακτηρίζεται με ακρίβεια, για να βελτιστοποιηθεί η δραστηριότητα και να παρασκευαστούν γεωπολυμερή με ικανοποιητικές ιδιότητες [1,14]. Σύμφωνα με τους Hui Xu et al., το θερμικό ιστορικό των πρώτων υλών παίζει, επίσης,



σημαντικό ρόλο στη συμπεριφορά της πρώτης ύλης κατά το γεωπολυμερισμό, και ως εκ τούτου επιδρά στις τελικές ιδιότητες των παραγόμενων προϊόντων [28].

Τα παραπάνω χαρακτηριστικά των πρώτων υλών όχι μόνο μεταβάλλονται ανάλογα με το είδος της πρώτης ύλης, π.χ. τέφρα ή μετακαολίνη, όπως είναι αναμενόμενο, αλλά ενδέχεται να διαφοροποιούνται σημαντικά ακόμα και για την ίδια πρώτη ύλη, όπως στην περίπτωση της ιπτάμενης τέφρας.

Δεδομένου ότι η αργιλοπυριτική πρώτη ύλη που χρησιμοποιήθηκε στην παρούσα διατριβή για την παρασκευή γεωπολυμερών ήταν η ιπτάμενη τέφρα στη συνέχεια γίνεται λεπτομερής αναφορά σε αυτή.

Η ιπτάμενη τέφρα είναι ένα παραπροϊόν της βιομηχανίας παραγωγής ενέργειας, και παράγεται σε εκατομμύρια τόνους στις αναπτυγμένες χώρες, αλλά μόνο το 20% αυτής χρησιμοποιείται σε διάφορες εφαρμογές. Σε σύγκριση με το μετακαολίνη, η ιπτάμενη τέφρα έχει χαμηλότερο κόστος και σημαντικά περιβαλλοντικά οφέλη, αφού δεν απαιτείται η δαπανηρή και ενεργειοβόρα διαδικασία έψησης του καολίνης για την παρασκευή του μετακαολίνης. Όμως, η ιπτάμενη τέφρα μπορεί να περιέχει σημαντικές ποσότητες ακαθαρσιών, όπως το οξείδιο του σιδήρου στις μορφές του αιματίτη και του μαγνητίτη, ενώ είναι και λιγότερο δραστική από το μετακαολίνη [1].

Η χημική σύσταση της ιπτάμενης τέφρας εξαρτάται από την αρχική σύσταση του άνθρακα, ενώ η ορυκτολογική της σύσταση εξαρτάται από το σχεδιασμό της μονάδας παραγωγής ισχύος, καθώς και από τις συνθήκες λειτουργίας της. Η ιπτάμενη τέφρα είναι τυπικά αργιλοπυριτική με κάποιες ποσότητες οξειδίων του σιδήρου ή/και του ασβεστίου, και με μικρότερες συγκεντρώσεις των Na, Mg, P, S, K, Ti, Sr και Ba. Η δομή με την οποία συναντώνται τα στοιχεία μπορεί να ποικίλλει. Τυπικά, οι ιπτάμενες τέφρες περιέχουν χαλαζία και μουλίτη ως κύριες κρυσταλλικές φάσεις, ενώ ένα μεγάλο ποσοστό της τάξης του 40-80 wt.% είναι σε άμορφη (μη κρυσταλλική) φάση. Ο χαλαζίας στην ιπτάμενη τέφρα προέρχεται τόσο από την πηγή άνθρακα (πρωτογενής χαλαζίας), όσο και από το σχηματισμό του κατά την καύση (δευτερογενής χαλαζίας) [19].

Τα χαρακτηριστικά της ιπτάμενης τέφρας δεν μπορούν να θεωρηθούν σταθερά για την κάθε μονάδα παραγωγής ηλεκτρικού ρεύματος, αφού εξαρτώνται σε μεγάλο βαθμό από την πηγή του γαιάνθρακα και από τις συνθήκες καύσης. Γενικά, η ιπτάμενη τέφρα αποτελεί ένα πολύ ετερογενές υλικό. Αν και υπάρχουν πολλές εργασίες σχετικά με τη σύνθεση των γεωπολυμερών από ιπτάμενη τέφρα, η ανομοιομορφία της καθιστά αναγκαία τη διεξαγωγή περαιτέρω ερευνών, ώστε να διερευνηθεί η επίδραση της ανομοιομορφίας αυτής στις ιδιότητες των τελικών προϊόντων. Ανάλογα με το εργοστάσιο παραγωγής ηλεκτρικής ισχύος, οι ιπτάμενες τέφρες διαφοροποιούνται ως προς τη χημική τους σύσταση, τη δομή τους, το ποσοστό της άμορφης ή κρυσταλλικής φάσης που περιέχουν, το μέσο μέγεθος των κόκκων τους, αλλά και ως προς την κοκκομετρική τους διαβάθμιση, την πυκνότητα και τέλος ως προς τη μορφολογία τους [14,26].

Το μέγεθος των σωματιδίων της ιπτάμενης τέφρας, η μορφολογία τους και η παρουσία κρυσταλλικών φάσεων επηρεάζουν σε μεγάλο βαθμό τα χαρακτηριστικά του παραγόμενου γεωπολυμερούς. Ιπτάμενες τέφρες με μεγαλύτερο ποσοστό λεπτόκοκκων σωματιδίων ενδείκνυνται για τη σύνθεση γεωπολυμερών με μεγάλη θλιπτική αντοχή, τα οποία, όμως, πρόκειται να χρησιμοποιηθούν για εφαρμογές σε συνθήκες περιβάλλοντος. Η σφαιρική μορφολογία είναι, επίσης, προτιμητέα για μίγματα γεωπολυμερών με χαμηλή περιεκτικότητα σε νερό (εξαιτίας της καλύτερης εργασιμότητας), η οποία είναι επωφελής για τη μείωση της συρρίκνωσης σε υψηλές θερμοκρασίες. Αντίθετα, η παρουσία σωματιδίων ελεύθερου χαλαζία, ο οποίος βρίσκεται σε κρυσταλλική φάση και δεν συμμετέχει στις αντιδράσεις γεωπολυμερισμού, στις ιπτάμενες τέφρες ελαττώνει την εργασιμότητα και μπορεί να προκαλέσει διόγκωση με ρωγμές κατά την έκθεση σε υψηλές θερμοκρασίες. Το φαινόμενο

της πρόκλησης ρωγμών μπορεί, επίσης, να προκληθεί όταν η ιπτάμενη τέφρα έχει μεγάλη περιεκτικότητα σε οξείδιο του σιδήρου [14].

Σύμφωνα με τους Winnefeld et al., το ποσοστό της άμορφης φάσης και η περιεκτικότητα σε οξείδιο του ασβεστίου είναι σημαντικοί παράγοντες, οι οποίοι καθορίζουν τη δραστικότητα της ιπτάμενης τέφρας και την απόδοση της γεωσύνθεσης. Συγκεκριμένα, οι ερευνητές αυτοί ισχυρίζονται ότι η δραστικότητα των ιπταμένων τεφρών είναι μεγαλύτερη όσο αυξάνεται η περιεκτικότητά τους σε υαλώδη φάση και σε δραστικό οξείδιο του πυριτίου, και όσο μειώνεται η περιεκτικότητά τους σε οξείδιο του σιδήρου και οξείδιο του ασβεστίου. Έτσι, η βιβλιογραφία επικεντρώνεται, γενικά, στην ενεργοποίηση ιπταμένων τεφρών χαμηλού ασβεστίου, ενώ ο ρόλος του ασβεστίου θεωρείται μάλλον ως επιμολυντικός, οδηγώντας στο σχηματισμό ένυδρων ενώσεων, που μπορεί να ελαττώσουν τη μηχανική αντοχή και να επιβραδύνουν το ρυθμό της αντίδρασης [12]. Η τελευταία, ωστόσο, πεποίθηση σχετικά με το ρόλο του ασβεστίου αποτελεί σημείο αντιπαράθεσης μεταξύ των ερευνητών. Περαιτέρω ανάλυση σχετικά με αυτό το θέμα γίνεται στην ενότητα 1.5.2.

Ο ρυθμός της αντίδρασης γεωπολυμερισμού της ιπτάμενης τέφρας είναι αρκετά χαμηλός σε θερμοκρασία περιβάλλοντος, με αποτέλεσμα τα παραγόμενα γεωπολυμερή να εμφανίζουν χαμηλές πρώιμες αντοχές και προβλήματα ανθεκτικότητας. Αυτό οφείλεται στη χαμηλή δραστικότητα της ιπτάμενης τέφρας σε σχέση με άλλες αργιλοπυτικές πρώτες ύλες, όπως ο μετακαολίνη και η σκωρία υψικαμίνων. Συγκεκριμένα, τα γεωπολυμερή αλκαλικά ενεργοποιημένης σκωρίας παρουσιάζουν, γενικά, καλές μηχανικές ιδιότητες όταν συντηρούνται σε θερμοκρασίες περιβάλλοντος. Αντίθετα, για να επιταχυνθεί η πήξη και η ανάπτυξη των αντοχών των γεωπολυμερών ιπτάμενης τέφρας απαιτείται η θερμική τους επεξεργασία σε θερμοκρασίες μεταξύ των 60°C και 90°C [12,37].

Το είδος της πρώτης ύλης καθορίζει, επίσης, την ποσότητα του νερού που προστίθεται κατά τη γεωσύνθεση, σύμφωνα με τους Kong et al. Ο μετακαολίνη έχει υψηλότερη απαίτηση σε νερό, σε σύγκριση με την ιπτάμενη τέφρα, λόγω του λεπτότερου μεγέθους και του πλακοειδούς σχήματος των σωματιδίων του. Αντίθετα, η ιπτάμενη τέφρα, λόγω του σφαιρικού σχήματος των σωματιδίων της, εμφανίζει μεγαλύτερη εργασιμότητα. Σαν αποτέλεσμα, επιτυγχάνονται υψηλότεροι λόγοι στερεών/υγρά στα μίγματα με ιπτάμενη τέφρα, σε σχέση με τα μίγματα με μετακαολίνη [38].

Επιπλέον, η ιπτάμενη τέφρα περιέχει σε σημαντικό ποσοστό σωματίδια με μορφή κενόσφαιρας. Όταν τα σωματίδια αυτά διαλυτοποιηθούν, δημιουργούν πορώδες. Οι πόροι αυτοί κατανέμονται σε όλη τη μήτρα των γεωπολυμερών και έχουν αρκετά μικρό μέγεθος. Η κύρια διαφορά μεταξύ των γεωπολυμερών ιπτάμενης τέφρας και μετακαολίνη είναι ότι οι πόροι του γεωπολυμερούς του μετακαολίνη αποτελούνται κατά κύριο λόγο από μεσοπόρους, ενώ οι πόροι εκείνου της ιπτάμενης τέφρας έχουν υψηλότερη αναλογία μικροπόρων, σε σχέση με το γεωπολυμερές του μετακαολίνη. Το πορώδες σύστημα των γεωπολυμερών ιπτάμενης τέφρας παρέχει διαδρομές διαφυγής για την υγρασία, στην περίπτωση θερμικής καταπόνησης, χωρίς να καταστρέφεται σημαντικά η γεωπολυμερική μήτρα [38,39].

Τα γεωπολυμερή που παρασκευάστηκαν από ασβεστοποιημένες (αποτεφρωμένες) πρώτες ύλες, π.χ. από ιπτάμενες τέφρες, σκωρίες υψικαμίνων, μετακαολίνες και τέφρες πυθμένα, δείχνουν, γενικά, υψηλότερη θλιπτική αντοχή, σε σχέση με εκείνα που προκύπτουν από τις κλασικές μη ασβεστοποιημένες (μη αποτεφρωμένες) πρώτες ύλες, όπως οι καολινίτες, οι αλβίτες, οι σιλβίτες και τα παραπροϊόντα ορυχείων. Αυτό υποδηλώνει ότι οι ασβεστοποιημένες (αποτεφρωμένες) πρώτες ύλες οδηγούν σε υψηλότερους βαθμούς γεωπολυμερισμού [28].

### 1.2.2. Περιεκτικότητα της ιπτάμενης τέφρας σε οξειδίο του ασβεστίου

Από άποψη χημικής σύστασης, η κύρια διαφορά μεταξύ της τέφρας κλάσης C και της τέφρας κλάσης F είναι η περιεκτικότητά τους σε ασβέστιο, ενώ τυπικά και οι δύο περιέχουν αρκετές ποσότητες οξειδίου του πυριτίου και αλούμινας. Με βάση τη χημική της σύσταση η ιπτάμενη τέφρα κλάσης C μπορεί να θεωρηθεί ότι βρίσκεται κάπου μεταξύ της ιπτάμενης τέφρας κλάσης F και της σκωρίας υψικαμίνων [13]. Προηγούμενες μελέτες έχουν δείξει, ότι η περιεκτικότητα της πρώτης ύλης σε CaO ή η προσθήκη διαφόρων ενώσεων ασβεστίου (CaO ή Ca(OH)<sub>2</sub>) στο γεωπολυμερές έχει σημαντική επίδραση στη δομή και στις ιδιότητές του [27].

Η επίδραση του οξειδίου του ασβεστίου στη γεωσύνθεση και στις ιδιότητες των παραγόμενων γεωπολυμερών αποτελεί σημείο έριδας μεταξύ των διαφόρων ερευνητών. Κάποιοι από αυτούς αναφέρουν ότι η υψηλή συγκέντρωση σε CaO είναι ευεργετική, ενώ άλλοι προτείνουν τη χρησιμοποίηση αργιλοπυριτικών πρώτων υλών χαμηλού ασβεστίου προκειμένου να επιτευχθούν γεωπολυμερή με ικανοποιητικές ιδιότητες.

Η ερευνητική ομάδα του van Deventer παρατήρησε ότι τα γεωπολυμερή ιπτάμενης τέφρας κλάσης C (υψηλού ασβεστίου) ήταν σημαντικά πιο ανθεκτικά έναντι της προσβολής απόθειικό οξύ (pH= 1), σε σχέση με εκείνα τεφρών χαμηλού ασβεστίου. Η βελτιωμένη αυτή συμπεριφορά αποδόθηκε στο γεγονός ότι το πορώδες και η διαπερατότητα των γεωπολυμερών υψηλού ασβεστίου είναι μικρότερα από τα αντίστοιχα των γεωπολυμερών με λίγο ή καθόλου ασβέστιο. Ωστόσο, η αιτία της χαμηλότερης διαπερατότητας δεν διασαφηνίζεται [40].

Αντίθετα, οι Winnefeld et al. ισχυρίζονται, ότι στις ιπτάμενες τέφρες υψηλού ασβεστίου σχηματίζεται μια πολύ πιο πορώδης μικροδομή, εν συγκρίσει με την ιπτάμενη τέφρα χαμηλού ασβεστίου, και κατέληξαν στο συμπέρασμα ότι η ιπτάμενη τέφρα χαμηλού ασβεστίου είναι η πιο κατάλληλη για την παραγωγή δομικών υλικών. Σύμφωνα με αυτούς, η αυξημένη ποσότητα σε ελευθέρα άσβεστο και το χαμηλό ποσοστό σε άμορφη φάση των ιπτάμενων τεφρών υψηλού ασβεστίου είναι υπεύθυνα για την πορώδη μικροδομή. Πράγματι, η περίθλαση ακτίνων X δείχνει ότι στις ιπτάμενες τέφρες υψηλού ασβεστίου το ποσοστό της άμορφης φάσης είναι χαμηλότερο (περιεκτικότητα ~10-30%), σε σύγκριση με τις ιπτάμενες τέφρες χαμηλού ασβεστίου, στις οποίες κυμαίνεται σε ποσοστά άνω του 60%. Δεδομένου ότι η δραστηριότητα των ιπταμένων τεφρών στα αλκαλικά ενεργοποιημένα συστήματα επηρεάζεται θετικά από τις υψηλές περιεκτικότητες σε υαλώδη φάση, προκύπτει ότι η ιπτάμενη τέφρα χαμηλού ασβεστίου είναι πιο δραστική σε σχέση με τις ιπτάμενες τέφρες υψηλού ασβεστίου.

Αναλυτικά, όσον αφορά στην επίδραση της ελευθέρως ασβέστου παρατηρήθηκαν τα εξής. Οι ιπτάμενες τέφρες υψηλού ασβεστίου περιέχουν μεγάλες ποσότητες ελευθέρως άσβεστου με αποτέλεσμα την εκδήλωση προβλημάτων εργασιμότητας, εξαιτίας της ενυδάτωσης του οξειδίου του ασβεστίου. Η ταχεία απώλεια της εργασιμότητας, που παρατηρήθηκε κατά την πειραματική διαδικασία της εργασίας των Winnefeld et al., στα κονιάματα της ιπτάμενης τέφρας υψηλού ασβεστίου συνοδεύτηκε από μια αύξηση στη θερμοκρασία κατά περίπου 40°C. Η γρήγορη σκλήρυνση των κονιαμάτων των ιπτάμενων τεφρών υψηλού ασβεστίου έκανε απαραίτητη τη χρησιμοποίηση ενός σημαντικά υψηλότερου λόγου νερού προς συνδετικό υλικό, σε σύγκριση με τα κονιάματα της ιπτάμενης τέφρας χαμηλού ασβεστίου. Για το λόγο αυτό, οι τελικές αντοχές των γεωπολυμερών των ιπτάμενων τεφρών υψηλού ασβεστίου ήταν σημαντικά χαμηλότερες. Σύμφωνα με τους Winnefeld et al., όσον αφορά στη χρησιμοποίηση των ιπτάμενων τεφρών υψηλού ασβεστίου στα τσιμεντοειδή συστήματα, φαίνεται ότι η αλκαλική τους ενεργοποίηση δεν ο κατάλληλος τρόπος. Έτσι, άλλες επιλογές, όπως η χρήση δυαδικών και τριαδικών συστημάτων με σκωρία υψικαμίνων και αμιγές

τσιμέντο Portland ή κλίνκερ, φαίνεται να είναι περισσότερο υποσχόμενες για αυτό το είδος τεφρών [12].

Στη βιβλιογραφική ανασκόπηση, που πραγματοποίησε η ερευνητική ομάδα των Temuujin et al., επιβεβαιώνεται η ύπαρξη αντικρουόμενων αποτελεσμάτων. Σε άλλες εργασίες επισημαίνεται ότι τα γεωπολυμερή που παρασκευάζονται χρησιμοποιώντας ιπτάμενη τέφρα χαμηλού ασβεστίου ως πρώτη ύλη παρουσιάζουν υψηλή θλιπτική αντοχή, εξαιρετική αντίσταση στα θεϊκά ιόντα, καλή αντίσταση στα οξέα, χαμηλό ερπυσμό και ελάχιστη συρρίκνωση λόγω ξήρανσης. Επομένως, θα πρέπει να προτιμάται η παρασκευή γεωπολυμερών από ιπτάμενη τέφρα χαμηλού ασβεστίου.

Αντιθέτως, σε άλλες εργασίες αναφέρεται ότι η προσθήκη 4% wt. σκωρίας υψηλού ασβεστίου μπορεί να βελτιώσει κατά πολύ τη θλιπτική αντοχή γεωπολυμερών ιπτάμενης τέφρας. Η συνύπαρξη ασβεστοπυριτικών ενώσεων και ένυδρων φάσεων C-S-H (λόγω ενυδάτωσης του ασβεστίου) με τις κύριες αργιλοπυριτικές φάσεις, που συνθέτουν το αργιλοπυριτικό πλέγμα, έχει επισημανθεί σε αρκετές μελέτες, όπου παρασκευάστηκαν γεωπολυμερή κατά την αλκαλική ενεργοποίηση μετακαολίνη ή κοκκοποιημένης σκωρίας υψικαμίνων. Τα παραγόμενα γεωπολυμερή εμφάνισαν ικανοποιητικές ιδιότητες, ενισχύοντας την πεποίθηση ότι οι ενώσεις ασβεστίου δεν προκαλούν κατά ανάγκη την υποβάθμιση των τελικών προϊόντων [41].

Στην πραγματικότητα, ένας από τους πιο σημαντικούς λόγους της προσθήκης ασβεστίου σε ένα γεωπολυμερικό σύστημα είναι η ικανότητά του να σκληρύνεται σε θερμοκρασία περιβάλλοντος. Πράγματι, τα αποτελέσματα της συγκεκριμένης εργασίας των Temuujin et al. έδειξαν ότι η προσθήκη ασβεστίου βελτίωσε τη μηχανική αντοχή των δοκιμίων που συντηρήθηκαν σε θερμοκρασία περιβάλλοντος, ενώ μείωσε την αντοχή των εκείνων που συντηρήθηκαν στους 70°C, υποδεικνύοντας την πιθανότητα διαφορετικών μηχανισμών σκλήρυνσης. Πιθανή εξήγηση της συμπεριφοράς αυτής είναι ότι η προσθήκη  $Ca^{2+}$  αυξάνει το ρυθμό του γεωπολυμερισμού, με αποτέλεσμα την εμφάνιση υψηλότερης θλιπτικής αντοχής σε δοκίμια που συντηρήθηκαν σε θερμοκρασία περιβάλλοντος. Ο μηχανισμός σκλήρυνσης, για τα δοκίμια στα οποία έγινε προσθήκη ασβεστίου και συντηρήθηκαν σε θερμοκρασία περιβάλλοντος, μπορεί να είναι ο εξής. Εφόσον η ποσότητα του υδροξειδίου του ασβεστίου δεν είναι υψηλή, το ασβέστιο θα αντιδράσει προθύμως με το πυριτικό νάτριο ή με το υδροξείδιο του νατρίου, με αποτέλεσμα την καταβύθιση των ενώσεων ένυδρου πυριτικού ασβεστίου ή ένυδρου αργιλοπυριτικού ασβεστίου, τα οποία βρίσκονται σε άμορφη ή ημικρυσταλλική φάση. Η παραπάνω αντίδραση προκαλεί έλλειψη νερού στο αλκαλικό μίγμα, αυξάνοντας την αλκαλικότητά του. Η υψηλότερη αλκαλικότητα του μέσου διαλυτοποίησης επιτρέπει την υψηλότερη διαλυτοποίηση των υπαρχόντων αργιλοπυριτικών ενώσεων. Όπως είναι γνωστό, η αντίδραση του γεωπολυμερισμού αποτελείται από τα ακόλουθα στάδια: (α) διαλυτοποίηση του αργιλίου και του πυριτίου της ιπτάμενης τέφρας, (β) πολυμερισμός του αργιλίου και του πυριτίου, (γ) σχηματισμός του γεωπολυμερικού τζελ και (δ) σκλήρυνση του γεωπολυμερούς. Η βελτίωση ενός σταδίου της αντίδρασης επιφέρει αύξηση της απόδοσής της και, επομένως, παράγοντα προϊόντα με βελτιωμένες ιδιότητες [41].

Σε ενίσχυση των αποτελεσμάτων των Temuujin et al., έχει αναφερθεί και από άλλους ερευνητές ότι η παρουσία ασβεστίου σε ένα γεωπολυμερικό σύστημα έχει ως αποτέλεσμα το σχηματισμό ένυδρων ασβεστοπυριτικών φάσεων (C-S-H), οι οποίες ενισχύουν τη γεωπολυμερική δομή και αυξάνουν τις θλιπτικές αντοχές των γεωπολυμερών [27]. Την παραπάνω άποψη συμμερίζονται και οι Juenger et al., οι οποίοι παρασκεύασαν γεωπολυμερή από ιπτάμενη τέφρα κλάσης C. Στα τελικά προϊόντα, που προέκυψαν, συνυπήρχαν και οι δύο τύποι πλέγματος, με αποτέλεσμα να συνδυάζονται οι ευεργετικές ιδιότητες του καθενός. Η ακριβής φύση του πλέγματος αυτού εξαρτάται σε μεγάλο βαθμό από το επίπεδο του διαθέσιμου προς αντίδραση ασβεστίου, που περιέχεται στις πρώτες ύλες. Οι ερευνητές αυτοί

τονίζουν ότι η ποσότητα του ασβεστίου, που περιέχεται και η ποσότητα του ασβεστίου, που πραγματικά μπορεί να αντιδράσει, συχνά διαφέρουν, οπότε η απλή γνώση της χημικής σύστασης του μίγματος δεν παρέχει πάντα μια ακριβή πρόβλεψη των αντιδρώντων συστατικών [7].

Η ερευνητική ομάδα του van Deventer μελέτησε την επίδραση των ιόντων ασβεστίου στο γεωπολυμερισμό, και κατέληξε στο ότι τα ιόντα δεν φαίνεται να παίρνουν ενεργό μέρος στη σύνθεση του γεωπολυμερικού συνδετικού υλικού. Δεδομένου ότι δεν υπάρχουν νέες κρυσταλλικές φάσεις, που να ταυτοποιήθηκαν στο τελικό προϊόν, είναι πιθανόν ότι το ασβέστιο είτε (α) βρίσκεται σε άμορφη μορφή στο τελικό προϊόν της γεωσύνθεσης (π.χ. θα αντιδράσει με τα πυριτικά προς σχηματισμό του άμορφου C-S-H, ή θα ενσωματωθεί στο τζελ του γεωπολυμερούς) ή (β) θα σχηματίσει κρυσταλλικές ενώσεις, π.χ.  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ , το οποίο μπορεί στη συνέχεια να αντιδράσει με τα  $\text{CO}_3^{2-}$  προς σχηματισμό και πάλι  $\text{CaCO}_3$  σε μια συγκέντρωση κάτω από τα όρια ανίχνευσης του XRD. Και στην εργασία των Yip et al. δεν επιβεβαιώθηκε η πεποίθηση ότι το ασβέστιο συμμετέχει στο γεωπολυμερισμό και ότι ενσωματώνεται στο γεωπολυμερικό πλέγμα δρώντας ως κατιόν εξισορρόπησης φορτίου των τετραέδρων αργιλίου. Από καθαρά εντροπική άποψη, είναι απίθανο το  $\text{Ca}^{2+}$  να μη δεσμεύεται στο γεωπολυμερές, ωστόσο κάτι τέτοιο δεν επιβεβαιώθηκε πειραματικά [27]. Στην εργασία των Temujin et al., η εξέταση της δομής με ακτίνες X και SEM δεν επιβεβαίωσαν την ύπαρξη C-S-H φάσεων. Πιθανά, το ασβέστιο διανεμήθηκε ομογενώς μέσα στη γεωπολυμερική μήτρα [41].

Ωστόσο, σε άλλη τους εργασία [42], οι Lee και van Deventer αναφέρουν ότι τα διαλυτοποιημένα ιόντα Ca, μπορούν να ενταχθούν στη γεωπολυμερική δομή ως κατιόντα εξισορρόπησης ηλεκτρικού φορτίου. Όπως είναι γνωστό, το γεωπολυμερικό τζελ είναι ένα άμορφο δίκτυο αποτελούμενο από τετράεδρα πυριτίου, τα οποία συνδέονται μέσω γεφυρών οξυγόνου με τετράεδρα αργιλίου. Τα τετράεδρα αργιλίου ( $\text{AlO}_4$ ) είναι φορτισμένα αρνητικά και η εξουδετέρωση του φορτίου τους μπορεί να γίνει, εκτός από τα κατιόντα καλίου ή νατρίου, και από τα ιόντα ασβεστίου. Την ίδια άποψη, ότι τα ιόντα ασβεστίου δεσμεύονται στο γεωπολυμερικό πλέγμα, συμπεριφέρονται και οι Skvara et al. σε δύο εργασίες τους. Οι συγκεκριμένοι ερευνητές υποστηρίζουν ότι τα ιόντα  $\text{Ca}^{2+}$  εισέρχονται στη δομή Si-O-Al-O, όπου εξουδετερώνουν τα αρνητικά φορτία των τετράδρων Al. Συνήθως, αυτά τα φορτία αντισταθμίζονται από τα ιόντα  $\text{Na}^+$ , που βρίσκονται στο διάλυμα ενεργοποίησης. Αξιοσημείωτο είναι το γεγονός ότι το ιόν  $\text{Ca}^{2+}$  μπορεί να εξισορροπήσει το αρνητικό φορτίο δύο ατόμων Al στις τετραεδρικές αλυσίδες Si-O-Al, κι έτσι μπορεί να διασυνδέσει δύο από αυτά. Αντίθετα, το ιόν  $\text{Na}^+$  συνήθως εξισορροπεί μόνο ένα άτομο Al σε μία αλυσίδα Si-O-Al. Το γεγονός αυτό μπορεί να εξηγήσει τις υψηλότερες τιμές της θλιπτικής αντοχής, που παρατηρούνται σε ιπτάμενης τέφρας κλάσης C. Εκτός από την περιγραφείσα χημική δράση τους, τα ιόντα ασβεστίου ενώνονται με το πυρίτιο και σχηματίζουν τις ένυδρες C-S-H φάσεις. Η παρουσία των ένυδρων ασβεστοπυριτικών φάσεων στο γεωπολυμερικό πλέγμα μειώνει το τριχοειδές πορώδες των γεωπολυμερών, βελτιώνοντας την ανθεκτικότητά τους [10,43].

Οι Temujin et al. διαπίστωσαν ότι η προσθήκη ασβεστούχων ενώσεων στα γεωπολυμερή έχει ως αποτέλεσμα τη δημιουργία ένυδρων ασβεστοπυριτικών φάσεων (C-S-H), οι οποίες συνυπάρχουν με τις ένυδρες αργιλοπυριτικές φάσεις του ασβεστίου Ca-A-S-(H). Ο συνδυασμός των φάσεων αυτών οδηγεί σε τελικά προϊόντα με βελτιωμένες ιδιότητες. Ακόμα, σύμφωνα με τους εν λόγω ερευνητές, τα ιόντα ασβεστίου βελτιώνουν τη διαλυτοποίηση της ιπτάμενης τέφρας, παρουσία ισχυρών αλκαλικών διαλυμάτων [41].

Η περιεκτικότητα της πρώτης ύλης σε οξείδιο του ασβεστίου έχει, επίσης, πολύ σημαντική επίδραση στο πορώδες του τελικού προϊόντος και, επομένως, στη διάχυση των αλκαλίων. Αύξηση της περιεκτικότητας της πρώτης ύλης σε οξείδιο του ασβεστίου προκαλεί μείωση

των συντελεστών διάχυσης κατά περίπου 10 φορές, σε σχέση με τους αντίστοιχους συντελεστές των πρώτων υλών χαμηλού ασβεστίου [44].

Οι Diaz et al. παρατήρησαν ότι η περιεκτικότητα της ιπτάμενης τέφρας σε CaO επιδρά και σε μια άλλη φυσική ιδιότητα των γεωπολυμερών και, συγκεκριμένα, στο χρόνο πήξης τους. Σύμφωνα με τα αποτελέσματα της μελέτης τους, ο χρόνος πήξης των παραγόμενων παστών αυξήθηκε εκθετικά, καθώς η περιεκτικότητά τους σε CaO μειώθηκε κάτω από 20%. Επιπλέον, η μείωση του CaO συνοδεύτηκε από πτώση των θλιπτικών αντοχών των παραγόμενων γεωπολυμερών. Συνεπώς, θεωρήθηκε ότι η περιεκτικότητα της ιπτάμενης τέφρας σε CaO σε ποσοστό από 5 έως 15% είναι επιθυμητή για πολλές εφαρμογές [45].

### 1.2.3. Ορυκτολογία ιπτάμενης τέφρας

Η φάση στην οποία βρίσκονται τα σωματίδια της ιπτάμενης τέφρας, κρυσταλλική ή άμορφη, επηρεάζει τη διαλυτοποίησή της και τη δυναμική της ικανότητα να γεωπολυμεριστεί [14].

Η ερευνητική εργασία των Chen-Tan et al., έδειξε ότι μόνο το ποσοστό της ιπτάμενης τέφρας που βρίσκεται σε άμορφη φάση είναι χημικά δραστικό κατά την αντίδραση του γεωπολυμερισμού. Επομένως, προκειμένου να εκτιμηθεί το μέρος της ιπτάμενης τέφρας που αντιδρά κατά το γεωπολυμερισμό απαιτείται ο προσδιορισμός της άμορφης φάσης. Η ερευνητική ομάδα παρατήρησε ότι υπάρχουν δύο διαφορετικά είδη χαλαζία με διαφορετικό μέγεθος κρυστάλλων. Το πρώτο είδος εμφανίζει μεγάλο μέγεθος κρυστάλλων (>100 nm) και αποτελεί τον πρωταρχικό χαλαζία, δηλαδή προϋπάρχει της διεργασίας καύσης του γαιάνθρακα και εξακολουθεί να υπάρχει και μετά την καύση με τη μορφή διακριτών σωματιδίων μέσα στην ιπτάμενη τέφρα. Το δεύτερο είδος, που βρέθηκε στην ιπτάμενη τέφρα, είχε πολύ μικρότερο μέγεθος κρυστάλλων (<100 nm). Η συγκεκριμένη κατηγορία χαλαζία θεωρείται ότι έχει σχηματιστεί κατά τη διάρκεια της καύσης ή μετά από αυτήν, κι έτσι αποτελεί το δευτερεύοντα χαλαζία, ενώ πιστεύεται ότι βρίσκεται μέσα στις σφαίρες της ιπτάμενης τέφρας [46].

Η παρουσία του χαλαζία στο αρχικό υλικό είναι ανεπιθύμητη για τα γεωπολυμερή που σχεδιάζονται για εφαρμογές σε υψηλές θερμοκρασίες, εξαιτίας της διόγκωσης που προκαλεί κατά τη θέρμανση. Το φαινόμενο της διόγκωσης είναι υπεύθυνο για την πρόκληση μικρορωγμών και τη μείωση της αντοχής των γεωπολυμερών. Η διόγκωση μάλιστα είναι εντονότερη όσο μεγαλώνει το μέγεθος των σωματιδίων του χαλαζία. Αντίθετα, ο δευτερεύων χαλαζίας δεν επηρεάζει αρνητικά τη συμπεριφορά των γεωπολυμερών σε υψηλές θερμοκρασίες, εξαιτίας του μικρού μεγέθους των σωματιδίων του [14].

Το γεγονός ότι η κινητική της αντίδρασης γεωπολυμερισμού εξαρτάται σημαντικά όχι μόνο από τη χημική, αλλά και από την ορυκτολογική σύσταση της ιπτάμενης τέφρας, επισημαίνεται και στην εργασία των Skvara et al. Αυτοί απέδειξαν ότι τόσο το μεταλλικό (πλούσιο σε Fe) όσο και το κρυσταλλικό (SiO<sub>2</sub>) μέρος της ιπτάμενης τέφρας είναι δυσδιάλυτα σε ισχυρά αλκαλικό περιβάλλον. Τα σωματίδια αυτά δεν διαλυτοποιούνται από τα αλκάλια και πρακτικά παραμένουν άθικτα στην ετερογενή γεωπολυμερική μήτρα. Αντίθετα, το άμορφο οξειδίο του πυριτίου συμμετέχει ενεργά στην αντίδραση γεωπολυμερισμού και αποτελεί απαραίτητο στοιχείο για το σχηματισμό του αργιλοπυριτικού πλέγματος [10].

Οι Diaz et al. μελέτησαν την επίδραση της ορυκτολογικής σύστασης της ιπτάμενης τέφρας στη γεωσύνθεση με σκοπό την παρασκευή παστών. Τα ευρήματά τους, που συμφωνούν με αυτά των παραπάνω συγγραφέων, έδειξαν ότι, όταν το μεγαλύτερο ποσοστό της ιπτάμενης τέφρας βρίσκεται σε άμορφη φάση, επιτυγχάνεται μεγαλύτερος βαθμός γεωπολυμερισμού, με αποτέλεσμα την επίτευξη υψηλότερων θλιπτικών αντοχών. Συνεπώς, ο βαθμός υαλοποίησης της ιπτάμενης τέφρας παίζει σημαντικό ρόλο στο γεωπολυμερισμό. Όπως είναι γνωστό, κατά το στάδιο της ψύξης η ιπτάμενη τέφρα υαλοποιείται. Επομένως, ο ρυθμός ψύξης της μπορεί

να ελεγχθεί στη μονάδα παραγωγής ισχύος, αυξάνοντας έτσι την καταλληλότητά της για γεωπολυμερισμό [45].

Τα άμορφα συστατικά της αργιλοπυριτικής πρώτης ύλης μπορούν εκτιμηθούν με συνδυασμό των φασματογραφικών αναλύσεων XRD και XRF. Ωστόσο, οι δύο αυτές αναλυτικές μέθοδοι δεν αποκαλύπτουν το πόσο πρόθυμα είναι διαθέσιμα να διαλυτοποιηθούν αυτά τα συστατικά [28].

#### 1.2.4. Χαρακτηριστικά των κόκκων της ιπτάμενης τέφρας

Η μορφολογία της ιπτάμενης τέφρας επηρεάζει τα χαρακτηριστικά των γεωπολυμερών, που παρασκευάζονται από αυτή. Συγκεκριμένα, όταν τα σωματίδιά της έχουν σφαιρική μορφή, παρασκευάζονται γεωπολυμερή με ικανοποιητικές ιδιότητες, δεδομένου ότι η σφαιρική μορφολογία είναι επωφελής στη σύνθεση των γεωπολυμερών, αφού επιτρέπει την καλή εργασιμότητα για χαμηλούς λόγους ανάμιξης υγρών/στερεά. Η χαμηλή περιεκτικότητα σε νερό είναι συχνά επιθυμητή σε εφαρμογές υψηλών θερμοκρασιών, εφόσον ελαττώνει τη συρρίκνωση λόγω αφυδάτωσης κατά τη θέρμανση [14].

Το μέγεθος των κόκκων της ιπτάμενης τέφρας είναι, επίσης, μια σημαντική παράμετρος για τη σύνθεση των γεωπολυμερών, εφόσον καθορίζει την ειδική επιφάνεια που είναι αρχικά διαθέσιμη για διαλυτοποίηση από το αλκαλικό διάλυμα και, επομένως τη δραστικότητα της πρώτης ύλης [1,14,26]. Τα λεπτόκοκκα σωματίδια είναι περισσότερο δραστικά μιας και έχουν μεγαλύτερη ειδική επιφάνεια. Επιπλέον, είναι γνωστό ότι τα μικρότερα σωματίδια της ιπτάμενης τέφρας (<20μm) είναι πιθανότερο να έχουν περισσότερο υαλώδη μορφή, σε σχέση με τα πιο χονδρόκοκκα, η οποία ευνοεί την αντίδραση γεωπολυμερισμού [14]. Ομοίως, σε εργασία της Bakharev αναφέρεται ότι οι ιπτάμενες τέφρες με μεγάλο ποσοστό λεπτών κόκκων παράγουν γεωπολυμερή με βελτιωμένες ιδιότητες [1]. Στο ίδιο συμπέρασμα έχουν καταλήξει και οι Komljenović et al., σύμφωνα με τους οποίους η παράμετρος κλειδί, που καθόρισε σε μεγάλο βαθμό την ικανότητα διαλυτοποίησης των ιπτάμενων τεφρών και, επομένως, τις ιδιότητες των παραγόμενων γεωπολυμερών, ήταν η λεπτότητα. Συγκεκριμένα, τα γεωπολυμερή που παρασκευάστηκαν από την ιπτάμενη τέφρα με τη μεγαλύτερη περιεκτικότητα σε λεπτά σωματίδια (<43 μm), είχαν την υψηλότερη θλιπτική αντοχή, ανεξάρτητα από τη σύσταση του διαλύματος ενεργοποίησης. Όσο αυξανόταν η περιεκτικότητα της ιπτάμενης τέφρας σε σωματίδια μεγαλύτερα των 43 μm, τόσο μειώνονταν και οι θλιπτικές αντοχές των προϊόντων της γεωσύνθεσης [26].

Η ερευνητική ομάδα των Temujin et al. έφτασε ένα βήμα παραπέρα. Δεν επεσήμανε μόνο τη σημασία της λεπτότητας στην παραγωγή γεωπολυμερών με βελτιωμένες ιδιότητες, αλλά πρότεινε, επίσης, να γίνεται άλεση των χονδρόκοκκων πρώτων υλών προκειμένου να αυξηθεί η λεπτότητά τους. Επιπρόσθετα, με βάση τα αποτελέσματα της εργασίας της, η άλεση που πραγματοποιήθηκε σε ιπτάμενη τέφρα επέτρεψε την παρασκευή γεωπολυμερών ακόμα και σε θερμοκρασία περιβάλλοντος. Αν και δεν οδήγησε σε καμία αξιοσημείωτη μεταβολή της δομής της ιπτάμενης τέφρας, ωστόσο είχε ως αποτέλεσμα την αύξηση των θλιπτικών αντοχών κατά 80% σε σχέση με το αρχικό υλικό. Η αύξηση των θλιπτικών αντοχών, εξαιτίας της άλεσης, δεν σχετίζεται με αλλαγές στο φαινόμενο πορώδες ή στην πυκνότητα των δοκιμίων, αλλά με την αύξηση της διαλυτοποίησης της ιπτάμενης τέφρας, η οποία συνεπάγεται βελτιωμένη γεωσύνθεση [47].

Σε μια άλλη εργασία παρασκευάστηκαν γεωπολυμερή από την αλκαλική ενεργοποίηση ιπτάμενης τέφρας με NaOH. Η πρώτη ύλη είχε μέσο μέγεθος σωματιδίων ίσο με 10.5 μm, ενώ η συντήρηση των δοκιμίων έγινε σε θερμοκρασία δωματίου. Τα αποτελέσματα έδειξαν ότι η χρήση της εν λόγω ιπτάμενης τέφρας οδήγησε σε γεωπολυμερική πάστα με μεγαλύτερη θλιπτική αντοχή, σε σχέση με εκείνη της πρότυπης ιπτάμενης τέφρας. Η σημαντικότερη αιτία

της παρατηρούμενης αύξησης της αντοχής ήταν, και σε αυτή την περίπτωση, η αυξημένη δραστηριότητα της πρώτης ύλης, λόγω της μεγαλύτερης ειδικής επιφάνειάς της [21].

Τέλος, και οι Diaz et al. έχουν επιβεβαιώσει την άποψη ότι η κατανομή μεγέθους των σωματιδίων έχει σημαντική επίδραση στη δραστηριότητα της ιπτάμενης τέφρας. Σύμφωνα με αυτούς, συνιστάται η χρήση υψηλότερων θερμοκρασιών καύσης των γαιανθράκων ή των λιγνιτών, καθώς οδηγεί σε λεπτότερη κατανομή των σωματιδίων [45].

Η επιστημονική ομάδα των Chen-Tan et al., θεώρησε ότι δεν αρκούν, μονοσήμαντα, ούτε το μέγεθος των κόκκων και η κοκκομετρική διαβάθμιση, ούτε το ποσοστό που αυτά βρίσκονται σε άμορφη φάση, για μια πλήρη εκτίμηση – χαρακτηρισμό της δραστηριότητας της ιπτάμενης τέφρας κατά το γεωπολυμερισμό ή για την εργασιμότητά της κατά τη χύτευση. Έτσι, εισήγαγε και έναν επιπλέον παράγοντα, που επηρεάζει την ικανότητα μιας ιπτάμενης τέφρας να γεωπολυμεριστεί. Αυτός είναι το ενδεχόμενο οι κόκκοι της ιπτάμενης τέφρας, οι οποίοι βρίσκονται σε υαλώδη φάση, να συνδέονται με μη δραστικό κρυσταλλικό υλικό, με αποτέλεσμα οι άμορφοι κόκκοι να μην είναι πλέον διαθέσιμοι για διαλυτοποίηση κατά το γεωπολυμερισμό [14].

Οι Diaz et al., έρχονται να προσθέσουν έναν ακόμα παράγοντα, που καθορίζει τη συμπεριφορά των ιπτάμενων τεφρών κατά το γεωπολυμερισμό, και, συγκεκριμένα, την ύπαρξη υπολειμμάτων άκαυστου άνθρακα. Η παρουσία άκαυστου άνθρακα στην ιπτάμενη τέφρα, ακόμα και σε σχετικά μικρές ποσότητες, αυξάνει την ποσότητα του διαλύματος ενεργοποίησης που απαιτείται για τη διαλυτοποίησή της. Το γεγονός αυτό επιδρά αρνητικά στη θλιπτική αντοχή της σκληρυμένης γεωπολυμερικής πάστας, ενώ αποτελεί και σημαντικό οικονομικό μειονέκτημα στην παραγωγή γεωπολυμερικού σκυροδέματος, δεδομένου ότι το διάλυμα ενεργοποίησης αποτελεί ένα σημαντικό έξοδο για την παραγωγή του γεωπολυμερικού σκυροδέματος [45].

### 1.2.5. Συνάλυση διαφορετικών πρώτων υλών

Κάποιοι ερευνητές προτείνουν, εναλλακτικά, την ανάμειξη διαφόρων αργιλοπυριτικών πρώτων υλών προκειμένου να παραχθούν γεωπολυμερή με βελτιωμένες ιδιότητες. Στην ενότητα αυτή περιγράφονται διάφοροι συνδυασμοί πρώτων υλών, όπως ιπτάμενη τέφρα με σκωρία ή σκωρία με μετακαολίνη, και η επίδραση των συνδυασμών αυτών στις ιδιότητες των τελικών προϊόντων.

Στην εργασία της ερευνητικής ομάδας του van Deventer παρατηρήθηκε, ότι τα γεωπολυμερή που παρασκευάστηκαν από μίγμα ιπτάμενης τέφρας και σκωρίας υψικαμίνου εμφάνισαν βελτιωμένη συμπεριφορά κατά την έκθεσή τους σε οξέα. Η διάβρωση, που παρατηρήθηκε, περιορίστηκε σημαντικά εξαιτίας του σχηματισμού της γύψου, η οποία προκαλεί μείωση της διαπερατότητας, δυσχεραίνοντας κατά αυτό τον τρόπο τη διάχυση των υδρογονοκατιόντων των οξέων. Η προσθήκη της σκωρίας στην ιπτάμενη τέφρα αυξάνει την περιεκτικότητα του μείγματος σε  $Ca^{2+}$  διευκολύνοντας το σχηματισμό της γύψου [40].

Οι Wongpra et al., προκειμένου να επιτύχουν κατάλληλη χημική σύσταση για την ιπτάμενη τέφρα, ώστε να χρησιμοποιηθεί για την παραγωγή γεωπολυμερών, πρότειναν την ανάμειξη της με ένα άλλο υλικό υψηλού πυριτίου, όπως είναι η τέφρα από το φλοιό ρυζιού (RHBA – rice husk-bark). Η τέφρα αυτή είναι ένα στερεό απόβλητο, που παράγεται στους σταθμούς παραγωγής ηλεκτρικής ενέργειας κατά την καύση βιομάζας. Αυτοί οι σταθμοί χρησιμοποιούν ως καύσιμα το φλοιό του ρυζιού και το φλοιό του ευκαλύπτου. Το κύριο χημικό συστατικό στοιχείο της RHBA είναι το  $SiO_2$  (~75%). Επομένως, η ανάμειξη της ιπτάμενης τέφρας και της RHBA μπορεί να ρυθμίσει το λόγο Si/Al με αποτέλεσμα τη δημιουργία γεωπολυμερών με ικανοποιητικές ιδιότητες [48]. Ομοίως, και οι Songpiriyakij et al. πρότειναν την ανάμειξη της ιπτάμενης τέφρας με την τέφρα από το φλοιό ρυζιού (RHBA) και υποστήριξαν, πως η



προσθήκη της ειδικής αυτής τέφρας προκαλεί βελτίωση των ιδιοτήτων των τελικών προϊόντων. Όπως αναφέρθηκε προηγουμένως, η συγκεκριμένη τέφρα είναι πλούσια πηγή  $\text{SiO}_2$  και η χρησιμοποίησή της οδηγεί σε αύξηση του λόγου  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ . Ο εμπλουτισμός της γεωπολυμερικής μήτρας με πυρίτιο ευνοεί το σχηματισμό των ισχυρότερων δεσμών Si-O-Si προκαλώντας αύξηση των αντοχών. Απαιτείται, ωστόσο, βελτιστοποίηση της σύνθεσης, δηλαδή υπάρχει μια μέγιστη τιμή της ποσότητας της RHBA που μπορεί να προστεθεί. Ενδεικτικά, σύμφωνα με τα αποτελέσματα της συγκεκριμένης μελέτης, η μεγαλύτερη θλιπτική αντοχή της τάξης των 73 MPa σημειώθηκε για τιμή του λόγου  $\text{Si}/\text{Al} = 8$ , δηλαδή  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 15.9$  [30].

Σε μια άλλη εργασία παρασκευάστηκαν γεωπολυμερή σκωρίας υνικαμίνων (GGBS), ενεργοποιώντας την με διάλυμα μείγματος KOH και πυριτικού νατρίου. Στη σκωρία προστέθηκε, κατά τη γεωσύνθεση, και μετακαολίνη ως δευτερεύουσα πηγή αργιλοπυριτικών ιόντων. Η προσθήκη του μετακαολίνης αύξησε το βαθμό της γεωπολυμερικής αντίδρασης με αποτέλεσμα την αύξηση της αντοχής σε θλίψη των σύνθετων παστών, η οποία άγγιξε τα 79 MPa [16].

### 1.3. Επίδραση του διαλύματος ενεργοποίησης στο γεωπολυμερισμό

Όπως έχει ήδη αναφερθεί στην ενότητα 1.1, με τον όρο γεωπολυμερή περιγράφονται τα τρισδιάστατα, άμορφα έως ημικρυσταλλικά, αργιλοπυριτικά προϊόντα της αντίδρασης ισχυρών αλκαλικών διαλυμάτων με αργιλοπυριτικές πρώτες ύλες.

Όπως είναι προφανές, με βάση τον παραπάνω ορισμό, το αλκαλικό διάλυμα ενεργοποίησης είναι απαραίτητο για την παρασκευή των γεωπολυμερών. Το διάλυμα ενεργοποίησης συμβάλλει στη διαλυτοποίηση των ατόμων Si και Al, που εμπεριέχονται στην αργιλοπυριτική πρώτη ύλη, τα οποία θα σχηματίσουν τις γεωπολυμερικές πρόδρομες ενώσεις και, τελικά, το αργιλοπυριτικό υλικό. Συνήθως, για την αλκαλική ενεργοποίηση χρησιμοποιούνται διαλύματα NaOH και KOH ή/και διάλυμα πυριτίας ή μείγμα των παραπάνω. Η χημική σύσταση και η συγκέντρωση του διαλύματος ενεργοποίησης επηρεάζει σημαντικά τόσο τις ιδιότητες (π.χ. χρόνος πήξης, ρεολογικές ιδιότητες, θλιπτικές αντοχές) όσο και τη δομή των γεωπολυμερών [21,43].

Πιο συγκεκριμένα, η συγκέντρωση και το είδος του αλκαλίου, η περιεκτικότητα σε διαλυτό πυρίτιο, καθώς, επίσης, και η περιεκτικότητα του διαλύματος ενεργοποίησης σε νερό επιδρούν συνδυαστικά στις τελικές ιδιότητες των προϊόντων.

Στην παρούσα ενότητα αναλύονται οι παραπάνω παράμετροι σύνθεσης με τη βοήθεια βιβλιογραφικών πηγών. Επίσης, στην παρούσα ενότητα περιγράφεται και η επίδραση του λόγου  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ , μιας και αποτελεί ίσως την πιο καθοριστική παράμετρο σύνθεσης γεωπολυμερών. Βέβαια, πρέπει να τονιστεί ότι οι τιμές του λόγου αυτού δεν καθορίζονται μονομερώς από το διάλυμα ενεργοποίησης (προσθήκη διαλυτής πυριτίας), αλλά και από τα ιόντα πυριτίου και αργιλίου που εμπεριέχονται στην πρώτη ύλη. Άλλοι παράγοντες στους οποίους γίνεται, επίσης, αναφορά σε αυτή την ενότητα είναι η προσθήκη CaO, η χρήση υπερευστοποιητή, καθώς και η χρήση συνδυασμένων διαλυμάτων ενεργοποίησης.

Για την παραγωγή γεωπολυμερών με ικανοποιητικές ιδιότητες, απαιτείται βελτιστοποίηση των τιμών των παραμέτρων αυτών, οι οποίες δεν είναι ανεξάρτητες μεταξύ τους. Μελετώντας την επίδραση της κάθε παραμέτρου χωριστά, γίνεται πιο κατανοητός ο ρόλος της στο γεωπολυμερισμό και με αυτό τον τρόπο είναι εφικτή η βελτιστοποίηση της σύνθεσης.

### 1.3.1. Επίδραση της περιεκτικότητας του διαλύματος ενεργοποίησης σε υδροξείδιο του νατρίου ή/και καλίου

Το πρώτο στάδιο της γεωσύνθεσης είναι η διαλυτοποίηση της αργιλοπυριτικής πρώτης ύλης, η οποία απαιτεί την παρουσία ισχυρών αλκαλικών διαλυμάτων. Κατά το στάδιο αυτό λαμβάνει χώρα μερική ή συνολική διάλυση της υαλώδους δομής της πρώτης ύλης και, στη συνέχεια, μετασχηματισμός της σε ένα πολύ συμπαγές σύνθετο υλικό. Είναι προφανές ότι αυξάνοντας τη συγκέντρωση σε NaOH ή/και KOH (αύξηση του pH) διευκολύνεται η διαλυτοποίηση των φάσεων Si και Si-Al της πρώτης ύλης. Οι αυξημένες περιεκτικότητες σε Si και Al, στην υδατική φάση των γεωπολυμερικών συστημάτων, είναι απαραίτητες για την έναρξη του σχηματισμού των ολιγομερικών πρόδρομων ενώσεων, οι οποίες με τη σειρά τους πολυσυμπυκνώνονται και σχηματίζουν τα γεωπολυμερικά προϊόντα. Συνεπώς, αυξάνοντας τις συγκεντρώσεις των καυστικών αλκαλίων βελτιώνεται ο γεωπολυμερισμός (καλύτερη απόδοση της αντίδρασης γεωπολυμερισμού), και προκύπτουν γεωπολυμερή με καλύτερες ιδιότητες (π.χ. υψηλή θλιπτική αντοχή μικρό πορώδες) [13,16,21,44,49]. Η βελτιωμένη αυτή συμπεριφορά αποδίδεται, σύμφωνα με τους Lloyd et al., στη μείωση του πορώδους του συνδετικού υλικού, εξαιτίας της αύξησης της συγκέντρωσης των αλκαλικών κατιόντων [40,50]. Ωστόσο, η συνάρτηση των αντοχών με την περιεκτικότητα σε Na<sub>2</sub>O δεν είναι γνησίως αύξουσα. Ενδεικτικά, αναφέρεται στην εργασία των Guo et al. ότι για τιμές του λόγου Na<sub>2</sub>O προς την πρώτη ύλη μεγαλύτερες από 10% οι αντοχές άρχιζαν να μειώνονται [13]. Ένα ακόμα στοιχείο το οποίο πρέπει να λαμβάνεται υπόψη είναι ότι η αύξηση της συγκέντρωσης του διαλύματος ενεργοποίησης σε NaOH μειώνει την εργασιμότητα των γεωπολυμερικών μιγμάτων, αφού αυξάνεται το ιξώδες του διαλύματος κι έτσι ελαττώνεται η ροή του κονιάματος. Για να επιτευχθούν μίγματα με κατάλληλη ροή, απαιτείται επιπλέον νερό ή υπερευστοποιητής (SP – superplasticizer). Η προσθήκη του νερού ωστόσο υποβαθμίζει τις ιδιότητες των παραγόμενων προϊόντων [51].

Με βάση τα παραπάνω, είναι προφανές ότι η συνεχής αύξηση της συγκέντρωσης του NaOH ή/και του KOH δεν οδηγεί σε αυξανόμενες αντοχές. Το συμπέρασμα αυτό επιβεβαιώνεται σε μια σειρά από εργασίες όπου αποδείχτηκε ότι όταν η συγκέντρωσή σε NaOH ή/και KOH γίνει μεγαλύτερη από τη βέλτιστη, το σχηματιζόμενο γεωπολυμερικό πλέγμα είναι πορώδες με αποτέλεσμα να παρατηρούνται μειωμένες θλιπτικές αντοχές [16,49,52,53].

Πιθανή εξήγηση για τη μείωση αυτή των αντοχών είναι η εξής: όταν η συγκέντρωση των OH<sup>-</sup> είναι αρκετά υψηλή (μοριακότητα του NaOH της τάξης των 12M), η διαλυτοποίηση και η υδρόλυση της ιπτάμενης τέφρας επιταχύνονται, αλλά η πολυσυμπύκνωση παρεμποδίζεται, οδηγώντας σε γεωπολυμερή χαμηλότερων αντοχών. Τα πλεονάζοντα ιόντα νατρίου μπορούν να αντιδράσουν με το διοξείδιο του άνθρακα και να σχηματίσουν κρυστάλλους ανθρακικού νατρίου, οι οποίοι καθιστούν τη δομή ασταθή [21,48]. Στη συγκεκριμένη περίπτωση, όπου η συγκέντρωση του καυστικού αλκαλίου έχει τιμή μεγαλύτερη από τη βέλτιστη, ο ρυθμός σχηματισμού του τζελ ελέγχεται έντονα από την κινητική των αντιδράσεων που περιλαμβάνουν μονομερή πυριτίου, αφού τα διαλύματα ενεργοποίησης χαμηλού οξειδίου του πυριτίου περιέχουν πολύ υψηλή συγκέντρωση αυτών των ουσιών [52]. Ειδικότερα, τα ολιγομερή των πυριτικών ενώσεων, όπως το Si<sub>4</sub>O<sub>8</sub>(OH)<sub>6</sub><sup>2-</sup> και το Si<sub>4</sub>O<sub>8</sub>(OH)<sub>4</sub><sup>4-</sup>, χάνουν τη σταθερότητά τους υπέρ των μονοπύρηνων πυριτικών ενώσεων, όπως το SiO(OH)<sup>3-</sup> και το SiO<sub>2</sub>(OH)<sub>2</sub><sup>2-</sup>, όταν βρίσκονται σε πάρα πολύ έντονες αλκαλικές συνθήκες. Αυτό σημαίνει ότι το ισοζύγιο των χημικών ενώσεων, στις συνθήκες αυτές, μετατοπίζεται προς το σχηματισμό μονοπύρηνων χημικών ενώσεων, ελαχιστοποιώντας τη συγκέντρωση των ολιγομερικών πυριτικών ενώσεων στην υδατική φάση. Με αυτό τον τρόπο επιβραδύνεται η διεργασία της πολυσυμπύκνωσης και οι τιμές των θλιπτικών αντοχών των γεωπολυμερικών υλικών μειώνονται δραματικά [49].

Για μεγαλύτερες τιμές του λόγου  $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}$  από τις βέλτιστες (δηλαδή μικρή συγκέντρωση  $\text{NaOH}$  και μεγάλη συγκέντρωση διαλυτού πυριτίου), διαπιστώνεται ότι μέρος της αργιλοπυριτικής πρώτης ύλης δεν αντιδρά με αποτέλεσμα οι αντοχές των δοκιμίων να ελαττώνονται. Αυτό αποδίδεται στο γεγονός ότι, όταν το διάλυμα ενεργοποίησης περιέχει μεγάλη ποσότητα σε διαλυτό πυρίτιο, υπάρχουν παρόντα λίγα πυριτικά μονομερή και έτσι η διάλυση της ιπτάμενης τέφρας είναι σχετικά αργή, με αποτέλεσμα μέρος της αργιλοπυριτικής πρώτης ύλης να μην αντιδρά [52].

### 1.3.2. Επίδραση της περιεκτικότητας του διαλύματος ενεργοποίησης σε διαλυτό πυρίτιο

Είναι γνωστό, ότι η ενεργοποίηση της ιπτάμενης τέφρας με διαλύματα υδροξειδίων καλίου ή/και νατρίου, χωρίς την προσθήκη πυριτικού διαλύματος, οδηγεί στο σχηματισμό περισσότερο κρυσταλλικών προϊόντων, πρωτίστως ζεολίθων, σε βάρος του άμορφου τζελ που είναι το κύριο προϊόν της αντίδρασης γεωπολυμερισμού [7,23,29,40]. Η παρουσία κρυσταλλικών φάσεων στα γεωπολυμερή έχει ως αποτέλεσμα τις μειωμένες θλιπτικές αντοχές τους, αλλά και την πιο σταθερή ισυμπεριφορά τους σε όξινα διαβρωτικά περιβάλλοντα, σε σχέση με τα γεωπολυμερή που περιέχουν πυριτικό νάτριο [23,26,29].

Οποιαδήποτε μεταβολή της συγκέντρωσης του διαλύματος ενεργοποίησης σε διαλυτό πυρίτιο παίζει σημαντικό ρόλο στη δομή των παραγόμενων γεωπολυμερών [39]. Η προσθήκη διαλυτού πυριτίου αυξάνει το λόγο πυριτίου/αργίλιο, βελτιώνει τη δομή του αργιλοπυριτικού πλέγματος και μειώνει την πιθανότητα εμφάνισης ζεολίθων, οδηγώντας σε πυκνότερο και πιο συμπαγές γεωπολυμερικό πλέγμα με μειωμένο πορώδες [22,26,40,54,55]. Άμεση συνέπεια των παραπάνω είναι αυτό που έχουν βρει διάφοροι ερευνητές, σύμφωνα με τους οποίους όσο αυξάνεται η περιεκτικότητα του διαλύματος ενεργοποίησης σε διαλυτό πυρίτιο, τόσο αυξάνονται οι θλιπτικές αντοχές των παραγόμενων γεωπολυμερών ιπτάμενης τέφρας (σχεδόν γραμμική αύξηση) [12,16,22,26,28,49]. Η βέλτιστη τιμή της ποσότητας της πηγής πυριτίου αποτελεί αντικείμενο διερεύνησης, εφόσον υπάρχει μια μέγιστη τιμή συγκέντρωσης πέραν της οποίας παρατηρείται σημαντική μείωση των θλιπτικών αντοχών [26,49]. Η υπερβολική ποσότητα πυριτικών εμποδίζει την εξάτμιση του νερού, μειώνει την εργασιμότητα των γεωπολυμερών και, ως εκ τούτου, δυσκολεύει το σχηματισμό του αργιλοπυριτικού πλέγματος [16,51]. Το διάλυμα πυριτικού νατρίου είναι από μόνο του ένα διάλυμα με πολύ υψηλό ιξώδες, και, συνεπώς, μια αύξηση στην ποσότητά του ελαττώνει τη ροή του γεωπολυμερούς, προκαλώντας δυσκολίες κατά τη χύτευσή του. Για να επιτευχθούν μίγματα με κατάλληλη ροή, απαιτείται επιπλέον νερό ή υπερευστοποιητής (SP – superplasticizer) [49,51]. Για αυτό, μόνο η παρουσία κατάλληλης ποσότητας διαλυτού  $\text{Si}$  στο διάλυμα ενεργοποίησης ωφελεί την ανάπτυξη της θλιπτικής αντοχής [28].

Η διαφορετική μικροδομή των τελικών προϊόντων της γεωσύνθεσης κατά την προσθήκη διαλυτού πυριτίου επηρεάζει, επίσης, τη θερμική τους συμπεριφορά [4], καθώς και διείδυση των χλωριόντων και του ατμοσφαιρικού  $\text{CO}_2$  από το περιβάλλον στο εσωτερικό των γεωπολυμερών, λόγω μειωμένης διαπερατότητας [54]. Ενδεικτικός της περιεκτικότητας σε διαλυτό πυρίτιο είναι και ο λόγος  $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}$ , ο οποίος για τιμή του ίση με 1.5 οδήγησε στις υψηλότερες αντοχές σε θλίψη για γεωπολυμερικά δοκίμια αλκαλικά ενεργοποιημένης ιπτάμενης τέφρας τύπου C [13].

Αναλυτικά, ο χημικός ρόλος του διαλυτού πυριτίου στο γεωπολυμερισμό περιγράφεται παρακάτω. Το πυριτικό νάτριο παρέχει στην υδατική φάση του γεωπολυμερικού συστήματος διαλυτές πυριτικές ενώσεις, οι οποίες είναι απαραίτητες για την έναρξη του σχηματισμού των ολιγομερών (μονομερή, διμερή, τριμερή και τετραμερή πυριτίου), τα οποία, ακολούθως, πολυσυμπυκνώνονται και σχηματίζουν το αργιλοπυριτικό πλέγμα. Επομένως, αύξηση της ποσότητας σε διαλυτό πυρίτιο του διαλύματος ενεργοποίησης συνεπάγεται αύξηση της

απόδοσης της αντίδρασης του γεωπολυμερισμού. Η αύξηση του λόγου  $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}$ , που προκαλείται από την προσθήκη διαλυτού πυριτικού νατρίου στην υδατική φάση του γεωπολυμερικού συστήματος, έχει σαν αποτέλεσμα τη βαθμιαία μετατόπιση του χημικού συστήματος από τις μονοπυριτικές αλυσίδες και από τα μονοπυριτικά κυκλικά τριμερή σε ενώσεις με μεγαλύτερους δακτυλίους και, έπειτα, σε πολύπλοκες δομές και πολυμερή, σχηματίζοντας ένα τρισδιάστατο πολυμερικό δίκτυο [49]. Έχει παρατηρηθεί, επίσης, ότι η προσθήκη του διαλύματος πυριτίας, το οποίο είναι πλούσιο σε διαλυτά ιόντα πυριτίου, έχει δύο επιπλέον δράσεις. Αρχικά, τα διαλυτά πυριτικά ιόντα μειώνουν τα αλκάλια κορεσμού στο διάλυμα των πόρων του υλικού, ακόμα και στην περίπτωση που χρησιμοποιείται διάλυμα ενεργοποίησης με υψηλή συγκέντρωση αλκαλίου. Επιπρόσθετα, τα διαλυτά πυριτικά ιόντα βελτιώνουν το χημικό δεσμό ανάμεσα στο γεωπολυμερικό συνδετικό υλικό και τις επιφάνειες των αδρανών. Η αύξηση της συγκέντρωσης του διαλύματος ενεργοποίησης σε πυριτικά ιόντα οδηγεί, επομένως, σε πυκνότερα συνδετικά υλικά και βελτιώνει τη συνάφεια μεταξύ των αδρανών και του συνδετικού υλικού, επιτρέποντας την παρασκευή παστών, κονιαμάτων και σκυροδεμάτων με ικανοποιητικές ιδιότητες [56].

Θα πρέπει να σημειωθεί, ότι ο τύπος του κατιόντος του πυριτικού διαλύματος παίζει ρόλο στις ιδιότητες του προκύπτοντος γεωπολυμερούς. Πράγματι, έχει βρεθεί ότι το γεωπολυμερές που παρασκευάστηκε με πυριτικό νάτριο εμφανίζει μεγαλύτερη αντοχή και πήζει ταχύτερα με ταχύτερο ρυθμό, σε σύγκριση με αντίστοιχο γεωπολυμερές στο οποίο προστέθηκε πυριτικό κάλιο. Συνεπώς, είναι πιθανόν ότι τα γεωπολυμερή, που παρασκευάζονται με  $\text{Na}_2\text{SiO}_3$ , να υφίστανται περαιτέρω πρόοδο της αντίδρασης του γεωπολυμερισμού, οδηγώντας σε υψηλότερη αντοχή [15].

### 1.3.3. Επίδραση της περιεκτικότητας του διαλύματος ενεργοποίησης σε νερό

Το νερό έχει τριπλή δράση κατά τη γεωσύνθεση. Συγκεκριμένα, δρα ως παράγοντας υγροποίησης των πρώτων υλών που συμμετέχουν στο γεωπολυμερισμό, ως μεταφορέας ιόντων ( $\text{NaOH}$ , διαλυτή υδρύαλος), και ως δότης ιόντων  $\text{H}^+$  και  $\text{H}^-$ , καθώς διαλυτοποιεί το αργιλοπυριτικό μέρος της ιπτάμενης τέφρας [10]. Πρέπει να σημειωθεί, όμως, ότι το νερό δεν παίρνει μέρος στη χημική αντίδραση του γεωπολυμερισμού, όπως στην περίπτωση του τσιμέντου Portland. Ωστόσο, καθορίζει την εργασιμότητα του υλικού και, συνεπώς, τη θλιπτική του αντοχή [26]. Ένα μέρος του νερού επιστρέφει κατά το στάδιο της πολυσυμπύκνωσης και δημιουργίας του αργιλοπυριτικού πλέγματος, στους πόρους του οποίου και παραμένει (μεγέθους μικρότερου από 1  $\mu\text{m}$ ). Όταν συνυπάρχουν ιόντα  $\text{Ca}$ , τα οποία πιθανόν να προήλθαν από κάποια πρώτη ύλη με σημαντική περιεκτικότητα σε  $\text{CaO}$ , όπως σκωρία υψικαμίνου ή ιπτάμενη τέφρας κλάσης C, ένα μέρος του τριχοειδούς νερού δεσμεύεται φυσικά και χημικά μέσα στις ασβεστοπυριτικές ένυδρες φάσεις C-S-H. Αυτό δεν συμβαίνει, ωστόσο, στην ιπτάμενη τέφρα κλάσης F, όπου το νερό εισέρχεται και εξέρχεται κατά το στάδιο της πολυσυμπύκνωσης χωρίς να συμμετέχει σε μεγάλο βαθμό κατά τη διάρκεια του γεωπολυμερισμού [10].

Το νερό είναι απαραίτητο για τη διατήρηση της αντοχής και της σταθερότητας του όγκου του γεωπολυμερούς, και για το λόγο αυτό θα πρέπει να παρεμποδίζεται η εξάτμισή του [48]. Όπως ο λόγος νερού προς τσιμέντο αποτελεί καθοριστικό παράγοντα για την ανθεκτικότητα των κατασκευών σκυροδέματος τσιμέντου Portland, έτσι και ο λόγος νερού προς αργιλοπυριτική πρώτη ύλη επηρεάζει την ανθεκτικότητα των γεωπολυμερών. Πιο συγκεκριμένα, επηρεάζει σημαντικά το πορώδες και, ως εκ τούτου, τις αντοχές των παραγόμενων γεωπολυμερών. Η μείωσή του οδηγεί σε ελάττωση του πορώδους, λόγω της χαμηλότερης περιεκτικότητάς τους σε νερό, και σε αύξηση της αντοχής, ενώ οι υψηλές τιμές του λόγου οδηγούν σε περισσότερα κενά, σε χαμηλότερη θλιπτική αντοχή [10,26,40,44,48,57] και στην παρουσία κρυσταλλικών ζεολιθικών φάσεων σε αυτά [7]. Έχει

παρατηρηθεί, επίσης, ότι ο χαμηλός λόγος νερού προς αργιλοπυριτική πρώτη ύλη παρέχει αξιοσημείωτη σταθερότητα στα γεωπολυμερικά δοκίμια, με τη μεταβολή του μήκους τους να είναι σχεδόν αμελητέα στο θερμοκρασιακό εύρος των 200-1000°C [52]. Αυτό έρχεται σε συμφωνία με την παρατήρηση ότι η χαμηλή ποσότητα νερού, κατά τη σύνθεση των γεωπολυμερών, βελτιώνει την ανθεκτικότητα των δοκιμίων σε φωτιά [1].

Στη συνέχεια περιγράφεται ο τρόπος με τον οποίο η μείωση του νερού στη σύνθεση των γεωπολυμερών βελτιώνει τις προαναφερθείσες ιδιότητές τους. Για μικρότερο λόγο νερού προς αλκαλική πρώτη ύλη, η συγκέντρωση του NaOH στην υδατική φάση είναι αυξημένη σημαντικά, προκαλώντας αύξηση της αλκαλικότητας του διαλύματος ενεργοποίησης. Αυτό έχει σαν αποτέλεσμα τη διαλυτοποίηση σε μεγαλύτερο βαθμό της αργιλοπυριτικής πρώτης ύλης, η οποία αποτελεί το πρώτο στάδιο της αντίδρασης του γεωπολυμερισμού. Η αύξηση των συγκεντρώσεων του Si και του Al στην υδατική φάση, λόγω της διαλυτοποίησης της πρώτης ύλης, συμβάλει στο σχηματισμό των ολιγομερών Si ή/και Si-Al. Με τον τρόπο αυτό βελτιώνεται τόσο η πολυσυμπύκνωση των ολιγομερών, όσο και η σκλήρυνση του γεωπολυμερικού συστήματος. Άλλη μια συνέπεια της χρήσης μικρότερης ποσότητας νερού είναι η αύξηση της αρχικής συγκέντρωσης του Si στην υδατική φάση. Κατά όμοιο τρόπο με την αύξηση του NaOH, η αύξηση της συγκέντρωσης του Si καταλύει την αντίδραση γεωπολυμερισμού.

Με βάση τα παραπάνω, είναι σαφές ότι η μείωση της περιεκτικότητας της σύνθεσης σε νερό συμβάλει σε καλύτερο γεωπολυμερισμό. Υπάρχει, ωστόσο, ένας περιορισμός ως προς αυτό και αφορά στην ελάχιστη δυνατή ποσότητα νερού που πρέπει σε κάθε περίπτωση να προστεθεί, ώστε να εξασφαλιζέται ικανοποιητική εργασιμότητα. Η ανεπαρκής ποσότητα νερού μπορεί να προκαλέσει ανεπαρκή ύγρανση των σωματιδίων της ιπτάμενης τέφρας, επηρεάζοντας αρνητικά την εργασιμότητα της πάστας και κάνοντας τη χύτευσή της πάρα πολύ δύσκολη. Στην περίπτωση αυτή παρατηρούνται μειωμένες θλιπτικές αντοχές [49].

#### 1.3.4. Επίδραση του τύπου του αλκαλίου

Γενικά, θεωρείται, ότι ο τύπος του αλκαλίου έχει μικρή επίδραση στην ανθεκτικότητα των γεωπολυμερών [40]. Παρ' όλα αυτά υπάρχουν κάποιες έρευνες, που έδειξαν ότι το Na είναι πιο αποτελεσματικό όσον αφορά στη διαλυτοποίηση της αργιλοπυριτικής πρώτης ύλης, σε σχέση με το K, με αποτέλεσμα ο γεωπολυμερισμός να είναι καλύτερος, οδηγώντας σε αύξηση των θλιπτικών αντοχών σε θερμοκρασία περιβάλλοντος [15]. Το ίδιο έχουν υποστηρίξει και άλλοι ερευνητές, οι οποίοι θεώρησαν ότι το K δεν θα πρέπει να προτιμάται για την αλκαλική ενεργοποίηση της ιπτάμενης τέφρας, σε σχέση με το Na, εξαιτίας της πιο περιορισμένης αντίδρασής του με την ιπτάμενη τέφρα [10].

Αρκετές, όμως, μελέτες διαψεύδουν την πεποίθηση αυτή. Έχει παρατηρηθεί, ότι αν και πάστες που ενεργοποιήθηκαν από διαλύματα Na εμφάνισαν καλύτερη εργασιμότητα, οι θλιπτικές τους αντοχές ήταν μικρότερες σε σχέση με τις πάστες, των οποίων η αλκαλική ενεργοποίηση έγινε με διάλυμα KOH [15]. Σε άλλη εργασία προέκυψε, ότι τα γεωπολυμερή που παρασκευάστηκαν με KOH συμπεριφέρθηκαν καλύτερα, σε σχέση με εκείνα που παρασκευάστηκαν με NaOH. Η επίδραση του είδους του ιόντος αλκαλίου μειωνόταν όσο η θερμοκρασία ωρίμανσης αυξανόταν και, πρακτικώς, εξαφανίστηκε στους 85°C. Μια πιθανή εξήγηση, που να δικαιολογεί την ευνοϊκή επίδραση του καλίου, είναι ότι εξαιτίας του μεγαλύτερου μεγέθους του, το κατιόν καλίου μπορεί να ευνοεί την πολυσυμπύκνωση, αν και η άποψη αυτή απαιτεί περαιτέρω και εις βάθος διερεύνηση [9]. Άλλοι συγγραφείς υποστηρίζουν, ότι τα γεωπολυμερή, που παρασκευάστηκαν χρησιμοποιώντας διαλύματα ενώσεων του K, έχουν καλύτερη θερμική σταθερότητα απ' ό,τι εκείνα, που παρασκευάστηκαν χρησιμοποιώντας διαλύματα ενεργοποίησης ενώσεων του Na [39].

Σε κάθε περίπτωση, η επίδραση της σύστασης του διαλύματος ενεργοποίησης σε NaOH ή/και KOH στην ανάπτυξη των μηχανικών ιδιοτήτων των γεωπολυμερών είναι πιθανό να συνδέεται με πολυάριθμους παράγοντες. Αυτοί σχετίζονται με την ποσότητα της αργιλοπυριτικής πρώτης ύλης, που διαλυτοποιήθηκε και γεωπολυμερίστηκε σε δεύτερο επίπεδο, αλλά και με παράγοντες που αφορούν στο πορώδες του τελικού προϊόντος [22].

Τα γεωπολυμερή που παρασκευάζονται με διαφορετικά αλκαλικά κατιόντα, παρουσιάζουν σημαντικές διαφορές στη θερμική τους σταθερότητα και στις ιδιότητες πήξης τους, σε εξάρτηση από το χρησιμοποιούμενο λόγο Si/Al. Στη συνέχεια αναφέρονται τα αποτελέσματα μιας εργασίας, στην οποία έγινε συσχέτιση του τύπου των αλκαλικών κατιόντων και του λόγου Si/Al με τις ιδιότητες των γεωπολυμερών.

Οποιαδήποτε μεταβολή του λόγου Na/(Na+K) επέδρασε στις μηχανικές ιδιότητες των γεωπολυμερών. Για λόγο Si/Al ίσο με 1.15 τα γεωπολυμερή υπέστησαν μείωση της θλιπτικής τους αντοχής με τη μείωση της περιεκτικότητας σε νάτριο. Στο εύρος  $1.40 \leq \text{Si/Al} \leq 1.90$  παρατηρήθηκε, ότι η σύνθεση των γεωπολυμερών με μείγμα διαλυμάτων KOH ή/και NaOH υπερτερούσε, σε σχέση με τις αντίστοιχες συνθέσεις, όπου χρησιμοποιήθηκαν μόνο KOH ή NaOH, ως προς τις ιδιότητες των τελικών προϊόντων. Για υψηλότερο λόγο Si/Al, η επίδραση του λόγου Na/(Na+K) ήταν μικρή. Συγκρίνοντας τις αντοχές των δοκιμίων που ενεργοποιήθηκαν μόνο με NaOH, με τα δοκίμια που ενεργοποιήθηκαν με KOH προκύπτει ότι τα δοκίμια με NaOH εμφάνισαν μεγαλύτερες θλιπτικές αντοχές για λόγους Si/Al ίσους με 1.15 και 2.15, αλλά υστέρησαν ως προς τα δοκίμια με KOH για τις ενδιάμεσες τιμές. Το γεγονός αυτό υποδεικνύει ότι η επίδραση του αλκαλίου στη θλιπτική αντοχή ποικίλλει σε σχέση με τους λόγους Si/Al. Τα δοκίμια, στα οποία χρησιμοποιήθηκε μείγμα διαλυμάτων KOH και NaOH, παρουσίασαν υψηλότερες αντοχές από τις αντίστοιχες των δοκιμίων, στα οποία χρησιμοποιήθηκε μόνο NaOH ή KOH, εξαιτίας της «επίδρασης του μεικτού αλκαλίου» (MAE – mixed-alkali effect).

Το κάλιο προάγει μια δομή αργιλοπυριτικού πλέγματος με περισσότερη αταξία και με μεγαλύτερη αναλογία σε Al-O-Al, η οποία αποδυναμώνει το πλέγμα. Η επίδραση των αλκαλικών κατιόντων στη δομή του γεωπολυμερούς μειώνεται όσο αυξάνεται ο λόγος Si/Al. Για πολύ μεγάλο λόγους Si/Al η επίδραση του είδους του αλκαλικού ιόντος είναι αμελητέα. Η μείωση της θλιπτικής αντοχής που παρατηρείται στα δοκίμια με πολύ υψηλούς λόγους Si/Al (>1.90) έχει συνδεθεί με την αύξηση του υλικού που δεν έχει αντιδράσει. Η αυξημένη αντοχή των δοκιμίων με μείγμα αλκαλίων, για τη μέση περιοχή  $1.40 \leq \text{Si/Al} \leq 1.90$ , δεν μπορεί να γίνει κατανοητή βάσει της υπάρχουσας γνώσης για τη γεωπολυμερική δομή. Πιθανά, η επίδραση του αλκαλίου στη δομή των γεωπολυμερικών υλικών εκτείνεται πάνω από τη μοριακή δομή και τις θεωρήσεις της τάξης του πλέγματος σε σχέση με το λόγο Si/Al [22].

### 1.3.5. Επίδραση του λόγου SiO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

Η επίδραση του λόγου SiO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> στις ιδιότητες των γεωπολυμερών έχει εξεταστεί από πολλούς ερευνητές και έχει βρεθεί ότι επηρεάζει καθοριστικά τις μηχανικές τους ιδιότητες [15]. Στις συνήθεις αργιλοπυριτικές πρώτες ύλες, όπως είναι η ιπτάμενη τέφρα και ο καολίνης, ο λόγος SiO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> μεταβάλλεται στο στενό εύρος των τιμών 1-4 [30]. Υπάρχουν, όμως, διάφορες εργασίες όπου έχει μελετηθεί η επίδραση διαφόρων τιμών του λόγου αυτού, οι οποίες βρίσκονται εκτός των παραπάνω ορίων.

Σε μια εργασία, όπου μελετήθηκε η επίδραση του λόγου SiO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> στις ιδιότητες της πήξης και της σκλήρυνσης του γεωπολυμερούς, όταν αυτός κυμάνθηκε σε ένα ευρύ φάσμα τιμών από 0.5 έως 300, προέκυψε ότι η μεγαλύτερη θλιπτική αντοχή επιτεύχθηκε για SiO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>=16. Πάνω από αυτή την τιμή, η θλιπτική αντοχή μειώνεται ταχέως και το

γεωπολυμερές γίνεται αρκετά ελαστικό [30]. Η ακαμψία και η ευκαμψία (πλαστικότητα) των γεωπολυμερών θεωρείται ότι εξαρτάται σε μεγάλο βαθμό από το μοριακό λόγο  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ . Αν αυτός αυξηθεί πάνω από την τιμή  $\sim 3:1$ , το γεωπολυμερές γίνεται πιο εύκαμπτο. Αν η τιμή του είναι κάτω από  $\sim 3:1$ , σχηματίζεται η τρισδιάστατη δομή του δικτύου και το γεωπολυμερές είναι κατάλληλο ως δομικό υλικό, καθώς επίσης και ως δομή για την ενσωμάτωση απόβλητων ιόντων. Αν ο λόγος είναι πάνω από  $3:1$  και έως  $35:1$ , η παραγόμενη δισδιάστατη δομή καθιστά το γεωπολυμερές περισσότερο κατάλληλο για χρήση ως συγκολλητικό, ή ως ρητίνη εμποτισμού για το σχηματισμό σύνθετων υλικών της μορφής ινών ψάθας (πολυστρωματικών) [17].

Άλλοι ερευνητές έχουν βρει ότι οι τιμές των θλιπτικών αντοχών των γεωπολυμερών ιπτάμενης τέφρας είναι βέλτιστες για τιμές του λόγου  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$  ίσες περίπου με  $3.5-4.0$ . Έχει παρατηρηθεί, επίσης, ότι σε δοκίμια μετακαολίνη, που είχαν ενεργοποιηθεί με πυριτικό νάτριο, ο λόγος  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$  επηρεάζει καθοριστικά τη μικροδομή και τη θλιπτική αντοχή των παραγόμενων γεωπολυμερών. Συγκεκριμένα, όταν  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 \leq 1.4$ , στη μικροδομή των γεωπολυμερών, αν και είναι πυκνή, παρατηρούνται μεγάλοι διασυνδεδεμένοι πόροι. Για  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 \geq 1.65$ , αναπτύσσεται μια πυκνή ομοιογενής μικροδομή, που οδηγεί σε σημαντικά υψηλότερες θλιπτικές αντοχές σε σχέση με τους χαμηλότερους λόγους. Τα γεωπολυμερή που παράγονται με τις ενδιάμεσες τιμές  $1.4 \leq \text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 \leq 1.65$  εμφανίζουν μια ενδιάμεση δομή. Σε κάθε περίπτωση, η θλιπτική αντοχή των γεωπολυμερών αυξάνεται όσο μειώνεται το πορώδες τους, το οποίο οδηγεί σε πιο συμπαγή μικροδομή [12].

Σε παρόμοια συμπεράσματα κατέληξε και μια άλλη έρευνα, στην οποία βρέθηκε ότι οι αντοχές γεωπολυμερικών δοκιμίων αυξήθηκαν όταν ο λόγος  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$  αυξήθηκε από  $1.40$  σε  $1.54$ . Αυτό ερμηνεύτηκε βάσει του γεγονότος ότι αυξάνοντας το λόγο  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$  σχηματίζονται περισσότεροι δεσμοί Si-O-Si, οι οποίοι είναι ισχυρότεροι σε σχέση με τους δεσμούς Si-O-Al και Al-O-Al. Αντίθετα, όπως και παραπάνω, για λόγους  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 < 1.40$  η μικροδομή της γεωπολυμερικής μήτρας περιελάμβανε μεγάλους διασυνδεδεμένους πόρους και χαλαρά δομημένα ιζήματα, κάτι που είχε ως αποτέλεσμα τη χαμηλή μηχανική αντοχή. Οι αντοχές των δοκιμίων ελαττώθηκαν για λόγους  $1.54 < \text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 < 2.30$  [15]. Τέλος, σε άλλη εργασία προέκυψε ότι η θλιπτική αντοχή των γεωπολυμερών αυξάνεται με την αύξηση του λόγου  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ , ανεξαρτήτως της σύνθεσης του διαλύματος ενεργοποίησης (NaOH ή/και KOH), και ότι η μείωση στη θλιπτική αντοχή παρατηρείται για λόγο  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$  πάνω από  $1.90$  [22].

Με βάση τα παραπάνω, προκύπτει ότι οι αντοχές των δοκιμίων αυξάνονται, γενικά, με την αύξηση του λόγου  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$  μέχρι μιας μέγιστης τιμής, και, έπειτα, περαιτέρω αύξηση του λόγου αυτού συνοδεύεται από μείωση των αντοχών [15].

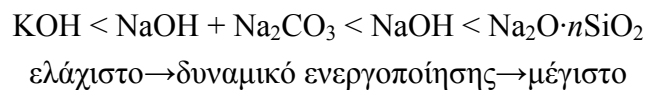
### 1.3.6. Επίδραση της προσθήκης CaO

Η προσθήκη CaO στο διάλυμα ενεργοποίησης βασίζεται στα αποτελέσματα μελετών, που έχουν δείξει ότι η υψηλότερη περιεκτικότητα της ιπτάμενης τέφρας σε CaO (π.χ. κλάσης C), μπορεί να είναι επωφελής για το γεωπολυμερισμό. Αυτό έχει στηριχτεί στο γεγονός ότι η φαινομενική διαλυτοποίηση του ασβεστίου είναι πιθανό να διευκολύνει – αυξάνει τη διαλυτοποίηση της ιπτάμενης τέφρας. Η διαλυτοποίηση είναι το πρώτο στάδιο της αντίδρασης γεωπολυμερισμού και οποιαδήποτε αύξηση του σταδίου αυτού συμβάλλει στην παραγωγή προϊόντων με βελτιωμένες ιδιότητες. Τα αποτελέσματα μιας εργασίας δείχνουν ότι η συγκέντρωση του διαλύματος ενεργοποίησης τόσο σε NaOH όσο και σε CaO παίζει σημαντικό ρόλο στην αντοχή γεωπολυμερούς μίγματος ιπτάμενης τέφρας με ζεόλιθο ή μπεντονίτη [37].

### 1.3.7. Επίδραση διαφόρων διαλυμάτων ενεργοποίησης

Στην παράγραφο αυτή γίνεται αναφορά σε διάφορους τύπους διαλυμάτων ενεργοποίησης, που έχουν χρησιμοποιηθεί για την παραγωγή γεωπολυμερών.

Σε μια μελέτη χρησιμοποιήθηκαν διάφορα διαλύματα με σκοπό την αλκαλική ενεργοποίηση της ιπτάμενης τέφρας. Ειδικότερα, εξετάστηκε η χρήση υδατικών διαλυμάτων  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ ,  $\text{NaOH}$ ,  $\text{NaOH}+\text{Na}_2\text{CO}_3$ ,  $\text{KOH}$  και του πυριτικού νατρίου (υδρύαλος) σε διάφορες συγκεντρώσεις. Τα αποτελέσματα έδειξαν ότι το είδος και η συγκέντρωση του διαλύματος ενεργοποίησης αποτελούν τις πιο σημαντικές παραμέτρους, που πρέπει να λαμβάνονται υπόψη στο σχεδιασμό της διεργασίας παρασκευής γεωπολυμερών. Παρακάτω έχουν τοποθετηθεί τα ανωτέρω διαλύματα ενεργοποίησης σε αύξουσα σειρά, με βάση το δυναμικό ενεργοποίησης που παρέχει το καθένα από αυτά. Για την κατάταξή τους έχουν ληφθεί υπόψη οι ισοδύναμες συγκεντρώσεις.



Το  $\text{KOH}$ , όπως και ο συνδυασμός  $\text{NaOH}+\text{Na}_2\text{CO}_3$ , έδειξαν πολύ μικρή ικανότητα ενεργοποίησης της ιπτάμενης τέφρας. Το αισθητά χαμηλότερο δυναμικό του  $\text{KOH}$ , εν συγκρίσει με εκείνο του  $\text{NaOH}$ , πιθανόν να οφείλεται στη διαφορά της διαμέτρου μεταξύ των ιόντων νατρίου και καλίου. Η παρουσία του  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  είχε αρνητική επίδραση στο δυναμικό ενεργοποίησης του  $\text{NaOH}$ , πιθανόν ως αποτέλεσμα της μείωσης του pH του διαλύματος. Η μείωση του pH, ως γνωστό, επιβραδύνει τη διαλυτοποίηση της ιπτάμενης τέφρας, προκαλώντας χαμηλές τιμές αντοχής. Ενδιαφέρον προξενεί το γεγονός ότι το  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  έδειξε αξιοσημείωτο δυναμικό ενεργοποίησης, το οποίο στις περισσότερες περιπτώσεις ήταν υψηλότερο από εκείνο του  $\text{NaOH}$  [26].

Σε μια άλλη εργασία παρασκευάστηκαν γεωπολυμερή κατά την αλκαλική ενεργοποίηση ιπτάμενης τέφρας με  $\text{NaOH}$ , πυριτικό νάτριο και  $\text{MnO}_2$ . Το  $\text{MnO}_2$ , που είναι γνωστό ως δραστικό οξειδίο, έχει υψηλή δραστικότητα με το πυριτικό νάτριο. Τα μέταλλα μετάπτωσης, όπως το  $\text{Mn}$ , είναι σκληρά και έχουν υψηλές πυκνότητες. Ως εκ τούτου, επιτυγχάνεται ισχυρός δεσμός, επειδή το  $\text{MnO}_2$  αντιδρά με τα μίγματα. Η αντοχή της σκληρυμένης πάστας της ιπτάμενης τέφρας αυξήθηκε με την προσθήκη  $\text{MnO}_2$ . Η χρησιμοποίηση του βιομηχανικού αυτού παραπροϊόντος προσφέρει οικονομικά και περιβαλλοντικά πλεονεκτήματα και μπορεί να ικανοποιήσει τις μηχανικές απαιτήσεις [58].

Ο τύπος του αλκαλικού διαλύματος ενεργοποίησης, που θα χρησιμοποιηθεί, εξαρτάται, πολλές φορές, και από τη διαθεσιμότητά του. Έχει αποδειχτεί, ότι ο μηχανισμός της αλκαλικής ενεργοποίησης της σκωρίας είναι μια αντίδραση διαλυτοποίησης – κατακρήμνισης, η οποία επηρεάζεται από το pH, ιδιαίτερα στα αρχικά της στάδια, ενώ στα μεταγενέστερα στάδια μπορεί να λάβει χώρα μια πιο περίπλοκη αντίδραση στερεάς κατάστασης. Το γεγονός ότι η ενεργοποίηση με  $\text{NaOH}$ /υδρύαλο (pH~13.5) παρέχει υψηλότερες αντοχές απ' ό,τι η ενεργοποίηση με  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  (pH~11.3) δεν προκαλεί έκπληξη, λόγω του γεγονότος ότι το πρώτο διάλυμα ενεργοποίησης περιέχει ένα ισχυρότερο αλκάλιο, διευκολύνοντας τη διαλυτοποίηση της σκωρίας. Ωστόσο, το  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  μπορεί να αποτελεί ένα πιο πρακτικό διάλυμα ενεργοποίησης, ειδικά στις αναπτυσσόμενες περιοχές, αφού είναι ευρέως διαθέσιμο, λιγότερο καυστικό από το  $\text{NaOH}$ , ευκολότερο στο χειρισμό και φθηνότερο από το διάλυμα πυριτικού νατρίου [8].

Η χρήση του DE (πυριτίου σε στερεά κατάσταση) είναι ακόμα μια μέθοδος για την ενεργοποίηση της πρώτης ύλης. Η προσθήκη του έχει οδηγήσει σε ελαφρώς υψηλότερες



θλιπτικές αντοχές μετά από 28 ημέρες. Αυτό πιθανόν να οφείλεται στο ότι το DE παρέχει περισσότερο Si για το σχηματισμό του C-S-H [8].

### 1.3.8. Επίδραση της προσθήκης υπερρυστοποιητή

Η προσθήκη συμβατικού υπερρυστοποιητή, που χρησιμοποιείται, συνήθως, με το τσιμέντο Portland, στο υπό παρασκευή γεωπολυμερικό υλικό, δεν βελτιώνει σημαντικά τη συνολική εργασιμότητα του μίγματος. Επίσης, οι αντοχές γεωπολυμερικών κονιαμάτων χωρίς υπερρυστοποιητή, με την προσθήκη επιπλέον νερού, είναι μεγαλύτερες από τις αντίστοιχες αντοχές εκείνων που περιέχουν υπερρυστοποιητή. Επομένως, δεν ενδείκνυται η χρήση του για τη μείωση της περιεκτικότητας σε νερό, όπως στην περίπτωση του τσιμέντου Portland. Η προσθήκη του προκαλεί μείωση των αντοχών των γεωπολυμερών [32,51].

## 1.4. Συνθήκες συντήρησης των γεωπολυμερών

### 1.4.1. Θερμοκρασία ωρίμανσης

Τα γεωπολυμερή σχηματίζονται μέσω μιας εξώθερμης αντίδρασης, ο ρυθμός της οποίας μειώνεται όσο προχωράει η αντίδραση, με αποτέλεσμα να μειώνεται και η εκλυόμενη θερμότητα [9]. Σε πολλές εργασίες αναφέρεται ότι η θερμική ωρίμανση παίζει θετικό ρόλο στην ανάπτυξη των αντοχών των γεωπολυμερικών κονιαμάτων και σκυροδεμάτων, και ότι επιταχύνει την αντίδραση του γεωπολυμερισμού [1,15,16,58]. Ειδικότερα, έχει βρεθεί, ότι οι αρχικές αντοχές δοκιμίων που συντηρήθηκαν σε χαμηλές θερμοκρασίες (~20-25°C) είναι χαμηλότερες από τις αντίστοιχες δοκιμίων που υποβλήθηκαν σε θερμική ωρίμανση (~60-90°C), και αυξάνονταν με την πάροδο του χρόνου για τα πρώτα, ενώ τα τελευταία έχουν αναπτύξει το μεγαλύτερο μέρος των αντοχών τους μετά το πέρας της θερμικής τους ωρίμανσης [9,10,12,13,37,43,51,57,59,60]. Βάσει των παραπάνω, γίνεται αντιληπτό ότι η θερμοκρασία ωρίμανσης επιδρά στην κινητική της αντίδρασης του γεωπολυμερισμού [9,51].

Παρ' όλα αυτά, φαίνεται ότι η θερμική επεξεργασία των γεωπολυμερικών δοκιμίων σε θερμοκρασίες άνω των ~75-85°C οδηγεί σε μείωση των θλιπτικών αντοχών. Όπως είναι γνωστό, κατά το σχηματισμό του αργιλοπυριτικού πλέγματος στο στάδιο της πολυσυμπύκνωσης της αντίδρασης γεωπολυμερισμού απελευθερώνεται νερό. Το μεγαλύτερο μέρος του νερού αυτού παραμένει μέσα στους κενούς χώρους της γεωπολυμερικής δομής προκαλώντας μικρή συρρίκνωση. Η θερμική ωρίμανση, αν και βελτιώνει τη διαλυτοποίηση των αργιλοπυριτικών πρώτων υλών και επιταχύνει την πολυμερική αντίδραση, μπορεί, επίσης, να οδηγήσει σε εξάτμιση του νερού από τη γεωπολυμερική μήτρα, αυξάνοντας το φαινόμενο πορώδες. Η παρατεταμένη συντήρηση σε αυτές τις υψηλότερες θερμοκρασίες επιφέρει φθορά στη δομή του γεωπολυμερικού πλέγματος και αποδυνάμωσή της, εξαιτίας της αφυδάτωσης, με το σχηματισμό μικρών κοιλοτήτων (μείωση της φαινόμενης πυκνότητας και της αντοχής) και της πρόκλησης συρρίκνωσης του τζελ [9,12,13,41,51].

Η βέλτιστη θερμοκρασία ωρίμανσης εξαρτάται, μεταξύ άλλων, και από το μέγεθος του δοκιμίου το οποίο υποβάλλεται σε θερμική ωρίμανση. Το μικρό δοκίμιο έχει υψηλό λόγο επιφάνειας/όγκο και είναι πιο ευάλωτο στη θερμική συντήρηση και στην απώλεια της υγρασίας, σε σύγκριση με το μεγάλο δοκίμιο. Επομένως το μικρό δοκίμιο απαιτεί μικρότερη θερμοκρασία ωρίμανσης για λιγότερο χρόνο προκειμένου να αναπτύξει τις μέγιστες αντοχές του [51].

Σύμφωνα με τα παραπάνω, είναι προφανές ότι η θερμική ωρίμανση των γεωπολυμερών, που είναι ουσιώδης για την επίτευξη ικανοποιητικών αντοχών, εξαιρεί το υλικό από την

πλειονότητα των πιθανών δομικών εφαρμογών. Η χρησιμοποίησή του ενδείκνυται, όμως, για τη βιομηχανία προκατασκευασμένου σκυροδέματος [12].

Στο σημείο αυτό πρέπει να σημειωθεί, ότι τα κονιάματα και τα σκυροδέματα αλκαλικά ενεργοποιημένης σκωρίας παρουσιάζουν, γενικά, καλές μηχανικές ιδιότητες όταν συντηρούνται σε θερμοκρασίες περιβάλλοντος, σε αντίθεση με τα γεωπολυμερή αλκαλικά ενεργοποιημένης ιπτάμενης τέφρας που παρουσιάζουν, συνήθως, πιο αργή πήξη και ανάπτυξη αντοχών [12]. Για τα γεωπολυμερή ιπτάμενης τέφρας απαιτείται θερμική ωρίμανση σε υψηλότερες θερμοκρασίες, ώστε να σχηματιστεί ένα επαρκώς διασυνδεδεμένο γεωπολυμερικό δίκτυο [21,43]. Η θέρμανση αποτελεί έναν σημαντικό παράγοντα για την ενεργοποίηση της ιπτάμενης τέφρας, λόγω του φράγματος ενεργοποίησης το οποίο πρέπει να υπερκεραστεί, για να λάβει χώρα η αντίδραση. Γενικά, η θερμική ωρίμανση είναι σημαντικότερη για την ιπτάμενη τέφρα σε σχέση με άλλες αργιλοπυριτικές πρώτες ύλες, που χρησιμοποιούνται για τη σύνθεση γεωπολυμερών [23]. Έχει παρατηρηθεί, όμως, ότι η χρησιμοποίηση μηχανικά ενεργοποιημένης (λεπτοαλεσμένης) ιπτάμενης τέφρας επιτρέπει την παρασκευή γεωπολυμερών σε θερμοκρασία περιβάλλοντος, εξαιτίας της υψηλής δραστηριότητας της και του βελτιωμένου ρυθμού γεωπολυμερισμού [47]. Ακόμα, σε μια εργασία όπου παρασκευάστηκε γεωπολυμερές αλκαλικά ενεργοποιημένου μετακαολίνη, προέκυψε ότι η αντίδραση του γεωπολυμερισμού συνεχίστηκε ακόμα και μετά από 270 ημέρες. Αυτό αποδόθηκε στο γεγονός ότι η συντήρηση των δοκιμίων έγινε σε θερμοκρασία περιβάλλοντος. Η ενεργοποίηση του μετακαολίνη είναι ταχεία όταν διεγείρεται θερμικά. Όμως, όταν η συντήρηση γίνεται σε θερμοκρασίες περιβάλλοντος, η γεωσύνθεση είναι αρκετή αργή και συνεχίζεται για μεγάλα χρονικά διαστήματα [20]. Αναφέρεται, επίσης ότι η θερμική ωρίμανση στους 40°C δεν προκαλεί καμία συρρίκνωση σε όλα τα δοκίμια, πάστες και σύνθετα μετακαολίνη [4]. Σε μια ακόμη εργασία, όπου παρασκευάστηκε γεωπολυμερές από μετακαολίνη, προέκυψε, ότι η αντοχές του γεωπολυμερούς ήταν χαμηλές και το πορώδες του υψηλό, κατά τη θερμική ωρίμανση στους 30 και 90°C. Οι παρατηρήσεις αυτές αιτιολογήθηκαν ως εξής: η κινητική της αντίδρασης στους 90°C είναι υψηλή και πιστεύεται ότι σχηματίζεται μεγάλος αριθμός ενώσεων  $Si^{4+}$  και  $Al^{3+}$ , οι οποίες γελοποιούνται ταχέως καλύπτοντας την επιφάνεια του μετακαολίνη και εμποδίζοντας τη μεταγενέστερη διαλυτοποίησή του. Αντίθετα στους 30°C η κινητική της αντίδρασης είναι πολύ αργή, με αποτέλεσμα να παρατηρείται ανεπαρκής, μικρή διαλυτοποίηση του μετακαολίνη. Εκτός αυτού, το εγκλωβισμένο στους πόρους νερό εμποδίζει το σχηματισμό τόσο του τζελ όσο και του δικτύου, ενισχύοντας τη δημιουργία μεγαλύτερης ποσότητας μεγαλοπόρων [5].

Σε αντίθεση με τους ανωτέρω ισχυρισμούς, έχει επίσης, υποστηριχθεί η άποψη ότι δεν απαιτείται θερμική ωρίμανση των γεωπολυμερών προκειμένου να επιτευχθούν υψηλές αντοχές. Σύμφωνα με αυτή, βελτιστοποιώντας τη σύνθεση, το αλκαλικά ενεργοποιημένο συνδετικό υλικό μπορεί να πήξει και να σκληρυνθεί σε θερμοκρασία δωματίου ή ακόμα και κάτω από αυτή. Πράγματι, στην Αυστραλία παρασκευάζονται, σε μεγάλη κλίμακα, αλκαλικά ενεργοποιημένα σκυροδέματα σε θερμοκρασία δωματίου και χρησιμοποιούνται ήδη για την κατασκευή υποδομών [7].

#### 1.4.2. Χρόνος υστέρησης (delay time)

Εκτός από τη χρονική διάρκεια και τη θερμοκρασία της θερμικής ωρίμανσης, ο χρόνος παραμονής σε θερμοκρασία περιβάλλοντος πριν την τοποθέτηση των δοκιμίων στο φούρνο (χρόνος υστέρησης – delay time) έχει διαπιστωθεί ότι επιδρά στις ιδιότητες των παραγόμενων γεωπολυμερών.

Όπως και το αν απαιτείται ή όχι θερμική ωρίμανση, έτσι και η πεποίθηση αυτή συναντά αντιρρήσεις. Σύμφωνα με τους Chindaprasirt et al. [51], ο χρόνος που μεσολαβεί μεταξύ της

παρασκευής και της θερμικής ωρίμανσης των δοκιμίων δεν έχει μεγάλη επίδραση στην αντοχή της ενεργοποιημένης ιπτάμενης τέφρας κλάσης C. Αντιθέτως, η Bakharev επεσήμανε ότι μια καθυστέρηση 24 h ήταν ευεργετική για την ανάπτυξη της αντοχής της ενεργοποιημένης ιπτάμενης τέφρας κλάσης F. Συγκρίνοντας τις αντοχές των δοκιμίων που παρέμειναν σε θερμοκρασία περιβάλλοντος για 24 h με τις αντίστοιχες δοκιμίων των οποίων η αρχική συντήρηση διέρκησε μόνο 2 h, παρατηρήθηκαν σημαντικά μεγαλύτερες αντοχές των πρώτων σε σχέση με εκείνες των τελευταίων, οι οποίες σε κάποιες περιπτώσεις ήταν έως και 300% υψηλότερες. Είναι προφανές ότι παρατεταμένη παραμονή των γεωπολυμερών στους 25 °C, πριν τη θερμική τους ωρίμανση σε ήπιες θερμοκρασίες, βελτιώνει σημαντικά τις μηχανικές τους ιδιότητες. Σε κάθε περίπτωση, η αρχική συντήρηση δεν μεταβάλλει τη δομή των παραγόμενων γεωπολυμερών. Το κύριο προϊόν της αντίδρασης γεωπολυμερισμού εξακολουθεί να είναι το άμορφο αλκαλικό αργιλοπυριτικό τζελ. Γενικά, πάντως, προκύπτει ότι τόσο το χρονικό διάστημα παραμονής των γεωπολυμερών σε κάθε στάδιο ωρίμανσης, όσο και η θερμοκρασία κατεργασίας αποτελούν κρίσιμους παράγοντες που πρέπει να μελετώνται εκτενώς, ώστε να προκύψουν προϊόντα με τις επιθυμητές ιδιότητες [23].

Σε παρόμοια συμπεράσματα με την Bakharev έχουν καταλήξει και άλλοι ερευνητές. Έχει αποδειχτεί ότι μια αρχική συντήρηση σε θερμοκρασία δωματίου σε πρώτο στάδιο, πριν από την τοποθέτηση των γεωπολυμερών σε φούρνο (δεύτερο στάδιο συντήρησης – ωρίμανσης), ήταν επωφελής για την ανάπτυξη της αντοχής σε γεωπολυμερή που παρασκευάστηκαν από ιπτάμενη τέφρα [1]. Σε άλλη εργασία προέκυψε, ότι για το γεωπολυμερικό σκυρόδεμα ιπτάμενης τέφρας, ο χρόνος παραμονής σε θερμοκρασία περιβάλλοντος μέχρι 60 min, πριν από την τοποθέτησή του σε φούρνο για τη θερμική ωρίμανση, βρέθηκε ότι δεν έχει επίδραση στη θλιπτική αντοχή. Αντιθέτως, η παραμονή σε θερμοκρασία περιβάλλοντος για χρονικό διάστημα 24 h είναι επωφελής για την ανάπτυξη της αντοχής σε πάστες ιπτάμενης τέφρας κλάσης F. Αυτό αποδόθηκε στο γεγονός ότι ο χρόνος υστέρησης επιτρέπει τη διαλυτοποίηση της πυριτίας και της αλούμινας, οι οποίες είναι τα κύρια συστατικά για την παρασκευή του αργιλοπυριτικού πλέγματος. Η παραμονή των γεωπολυμερών σε θερμοκρασία περιβάλλοντος έχει και πρακτικό ενδιαφέρον, αφού χρειάζεται, γενικά, κάποιος χρόνος υστέρησης, πριν από την εφαρμογή της θέρμανσης, κατά τη διεργασία της παρασκευής [51].

#### 1.4.3. Συνθήκες υγρασίας – ενανθράκωση

Οι συνθήκες της υγρασίας επηρεάζουν σημαντικά τις ιδιότητες των παραγόμενων γεωπολυμερών καθώς από αυτές εξαρτάται η πιθανότητα ενανθράκωσής τους.

Όπως έχει προκύψει από πειραματικά δεδομένα, για σχετική υγρασία 45-75%, κατά την ωρίμανση των γεωπολυμερών, ευνοείται η διεργασία ενανθράκωσης, η οποία έχει αρνητική επίδραση στην ανάπτυξη της μηχανικής αντοχής τους. Η αρχική ενανθράκωση (κατά τη σύνθεση των δοκιμίων) μπορεί να αποφευχθεί ελέγχοντας τις συνθήκες του περιβάλλοντος συντήρησης, δηλαδή διατηρώντας υψηλές τιμές σχετικής υγρασίας [35]. Στην περίπτωση της παρασκευής των γεωπολυμερών, η ενανθράκωσή τους ενδέχεται να λάβει χώρα κατά τη σύνθεση των δοκιμίων και όχι να είναι το αποτέλεσμα της μακρόχρονης διάχυσης CO<sub>2</sub> διαμέσου των πόρων του σκληρυμένου συνδετικού υλικού. Ειδικότερα, τα καυστικά διαλύματα, που χρησιμοποιούνται για την αλκαλική ενεργοποίηση της αργιλοπυριτικής πρώτης ύλης, μπορούν να αντιδράσουν με το CO<sub>2</sub>, ιδιαίτερα όταν η σύνθεση δεν είναι βέλτιστη και υπάρχουν ελεύθερα αλκάλια.

Αξιοσημείωτο είναι, επίσης, το γεγονός ότι οι σκληρυμένες πάστες ιπτάμενης τέφρας που συντηρούνται σε νερό έχουν χαμηλότερη αντοχή από τις πάστες που συντηρούνται σε περιβάλλον υψηλής σχετικής υγρασίας, εξαιτίας της διαλυτοποίησης των συνδετικών υλικών [58].

#### 1.4.4. Προσθήκη ασβεστίου

Η προσθήκη ασβεστίου στην αργιλοπυριτική πρώτη ύλη μπορεί να μην αποτελεί συνθήκη συντήρησης των γεωπολυμερών, αλλά θεωρείται ότι επηρεάζει κατά κάποιον τρόπο τις συνθήκες συντήρησης που επιλέγονται. Σε μια εργασία προτείνεται η προσθήκη CaO στην αργιλοπυριτική πρώτη ύλη, ώστε να βελτιωθούν οι μηχανικές ιδιότητες των γεωπολυμερών ιπτάμενης τέφρας, που συντηρήθηκαν σε θερμοκρασία περιβάλλοντος. Πράγματι, οι θλιπτικές αντοχές στις περισσότερες συνθέσεις της εν λόγω εργασίας ήταν της τάξης των 20 MPa στην ηλικία των 28 ημερών, αν και τα δοκίμια συντηρήθηκαν σε θερμοκρασία περιβάλλοντος [37].

Ένας από τους σημαντικότερους λόγους της προσθήκης ασβεστίου σε ένα γεωπολυμερικό σύστημα είναι η ικανότητά του να σκληρύνεται σε θερμοκρασία περιβάλλοντος. Η προσθήκη ασβεστίου βελτίωσε τη μηχανική αντοχή δοκιμίων που συντηρήθηκαν σε θερμοκρασία περιβάλλοντος, ενώ μείωσε την αντοχή δοκιμίων που συντηρήθηκαν στους 70°C, υποδεικνύοντας την πιθανότητα διαφορετικών μηχανισμών σκλήρυνσης [41].

### 1.5. Χρήση συμπληρωματικών υλικών ως κύριων συστατικών στην παρασκευή των γεωπολυμερών

#### 1.5.1. Γενικά

Όπως είναι γνωστό, για την αλκαλική ενεργοποίηση της αργιλοπυριτικής πρώτης ύλης και την παρασκευή των γεωπολυμερών, χρησιμοποιούνται διαλύματα ενεργοποίησης, που περιέχουν πυριτικό κάλιο ή πυριτικό νάτριο, υδροξείδιο του καλίου ή του νατρίου ή/και οποιονδήποτε συνδυασμό αυτών. Ωστόσο, τα παραγόμενα γεωπολυμερή της ιπτάμενης τέφρας εμφανίζουν χαμηλές πρώιμες αντοχές και προβλήματα ανθεκτικότητας, εξαιτίας της χαμηλής της δραστηριότητας, η οποία, σε κάθε περίπτωση, είναι χαμηλότερη από την αντίστοιχη δραστηριότητα του μετακαολίνης [37]. Με βάση τα παραπάνω είναι απαραίτητο να αναζητηθούν τρόποι που να βελτιώνουν τις ιδιότητες των γεωπολυμερών από ιπτάμενη τέφρα.

Προκειμένου να δοθεί λύση στο πρόβλημα αυτό, η ερευνητική κοινότητα στράφηκε στη χρησιμοποίηση διαφόρων ανόργανων υλικών, όπως είναι το CaCO<sub>3</sub>, η χαλαζιακή άμμος κ.α. Τα υλικά αυτά ήδη χρησιμοποιούνται με επιτυχία στην παρασκευή των συμβατικών δομικών υλικών και πιθανά να έχουν την ίδια ευεργετική δράση και στην περίπτωση της παρασκευής των γεωπολυμερών. Εναλλακτικά, κάποιοι ερευνητές χρησιμοποίησαν μείγμα αργιλοπυριτικών πρώτων υλών, όπως π.χ. τέφρα με σκωρία, με σκοπό τη βελτίωση των ιδιοτήτων των παραγόμενων γεωπολυμερών (δες 1.2.7.). Πράγματι, στις περισσότερες περιπτώσεις, η προσθήκη αδρανών – συμπληρωματικών υλικών επιφέρει σημαντική βελτίωση στη συμπεριφορά των γεωπολυμερών, αν και μειώνει τις αρχικές μηχανικές αντοχές των σύνθετων υλικών σε σχέση με τις πάστες. Αυτό οφείλεται στη μείωση του περιεχομένου της αργιλοπυριτικής πρώτης ύλης, που αποτελεί το συνδετικό υλικό του γεωπολυμερικού πλέγματος.

Αξίζει να σημειωθεί ότι η δυνάμει χρησιμοποίηση συμπληρωματικών υλικών, στις περισσότερες περιπτώσεις, συνεπάγεται σημαντικά οικονομικά οφέλη για τον παραγωγό των γεωπολυμερών, διότι με τον τρόπο αυτό αυξάνεται η δυναμικότητα των εργοστασίων παραγωγής δομικών υλικών, μειώνοντας, παράλληλα, και το κόστος, αφού τα αδρανή είναι φθηνότερα από την πάστα. Στις ενότητες, που ακολουθούν, γίνεται αναφορά στα αποτελέσματα διαφόρων εργασιών, που σχετίζονται με τη χρήση και την επίδραση των συμπληρωματικών υλικών στα γεωπολυμερή.

### 1.5.2. Ασβεστολιθικά υλικά ως κύρια συστατικά των γεωπολυμερών

Όπως αναφέρθηκε στην προηγούμενη παράγραφο, η χρησιμοποίηση συμπληρωματικών υλικών – αδρανών κατά την παρασκευή γεωπολυμερικών κονιαμάτων και σκυροδεμάτων έχει σημαντικά οικονομικά οφέλη. Αν, όμως, η προσθήκη τους είχε ως αποτέλεσμα τη σημαντική υποβάθμιση των ιδιοτήτων των παραγόμενων προϊόντων, τα οφέλη αυτά θα ήταν εκ των ουκ άνευ. Αντιθέτως, σύμφωνα με τη βιβλιογραφία, η χρησιμοποίηση συμπληρωματικών υλικών, στις περισσότερες περιπτώσεις, φαίνεται να βελτιώνει τη συμπεριφορά των γεωπολυμερών.

Σύμφωνα με τους Temuujin et al., η χρησιμοποίηση διαφόρων φυσικών υλικών στη γεωπολυμερική πάστα, όπως είναι ο χαλαζίας, ο βασάλτης, ο γρανίτης, ο αμμόλιθος και ο ασβεστόλιθος, επιφέρει μείωση στο σχηματισμό ρωγμών, μείωση του πορώδους και βελτίωση της ανθεκτικότητας των παραγόμενων προϊόντων. Τα αποτελέσματα της συγκεκριμένης μελέτης τους έδειξαν ότι όσο αυξανόταν η ποσότητα των αδρανών, τόσο μειωνόταν το ανοιχτό πορώδες. Η μείωση του ανοιχτού πορώδους μεταξύ της πάστας και του κονιάματος με 50% wt. αδρανή ήταν 37.8%, και συνοδεύτηκε από αύξησης της πυκνότητας κατά 14.5%. Βέβαια, η αύξηση της πυκνότητας του κονιάματος, εκτός από τη μείωση του ανοιχτού πορώδους, οφείλεται και στο γεγονός ότι ο χαλαζίας, που είναι το κύριο συστατικό της αδρανούς άμμου, έχει μεγαλύτερη πυκνότητα από την ιπτάμενη τέφρα ( $2.65 \text{ g/cm}^3$ ), αυξάνοντας με αυτό τον τρόπο τη συνολική πυκνότητα του κονιάματος. Τέλος, όπως τονίζεται και σε αυτή την εργασία, τα κονιάματα από ιπτάμενη τέφρα δεν είναι ευάλωτα ως προς την αντίδραση αλκαλίων – αδρανών, εξαιτίας της χαμηλότερης περιεκτικότητας της ιπτάμενης τέφρας σε ασβέστιο, το οποίο «ενοχοποιείται» για τη διόγκωση και φθορά των δοκιμίων συμβατικού τσιμέντου [61]. Σε άλλη εργασία τους, οι ίδιοι ερευνητές επισημαίνουν, ότι η προσθήκη  $\text{CaO}$  και  $\text{Ca(OH)}_2$  βελτιώνει τις μηχανικές ιδιότητες των γεωπολυμερών ιπτάμενης τέφρας και επιτρέπει τη σύνθεσή τους ακόμα και σε θερμοκρασία περιβάλλοντος, παρά τη χαμηλή δραστηριότητα της ιπτάμενης τέφρας σε χαμηλές θερμοκρασίες [41].

Τα αποτελέσματα της παραπάνω εργασίας έχουν αποδοθεί στο γεγονός ότι η παρουσία  $\text{CaO}$  ή  $\text{Ca(OH)}_2$  έχει ως αποτέλεσμα το σχηματισμό ένυδρων ασβεστοπυριτικών φάσεων (C-S-H), οι οποίες ενισχύουν τη γεωπολυμερική δομή και αυξάνουν τις θλιπτικές αντοχές των γεωπολυμερών. Εύλογα, οι Lee και van Deventer θεώρησαν ότι και άλλες ασβεστούχες ενώσεις, όπως ο ασβεστίτης και ο δολομίτης, πιθανά θα βελτιώναν τις ιδιότητες των παραγόμενων προϊόντων. Όπως είναι γνωστό, το ανθρακικό ασβέστιο είναι άφθονο στη φύση και συναντάται είτε ως ασβεστίτης ( $\text{CaCO}_3$ ), είτε ως δολομίτης ( $\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$ ). Επομένως, το ενδεχόμενο τα ορυκτά αυτά να βελτιώνουν τις μηχανικές ιδιότητες των γεωπολυμερών αποκτά μεγάλο ενδιαφέρον.

Πράγματι, τα αποτελέσματα της μελέτης τους έδειξαν ότι η προσθήκη μέτριας ποσότητας (20% κ.β.) ασβεστίτη ή δολομίτη έχει θετική επίδραση στις μηχανικές ιδιότητες των γεωπολυμερών. Όταν, όμως, η προστιθέμενη ποσότητα υπερέβη το 20% κ.β., οι αντοχές των δοκιμίων μειώθηκαν, εξαιτίας της σημαντικής μείωσης του δραστικού αργιλοπυριτικού περιεχομένου, που είναι απαραίτητο για την παρασκευή του γεωπολυμερικού πλέγματος. Το γεγονός αυτό είναι, επίσης, υπεύθυνο για το σημαντικό βαθμό συρρίκνωσης, που παρατηρήθηκε σε αυτά τα συστήματα. Πρέπει να αναφερθεί, επίσης, ότι δεν παρατηρήθηκε σχηματισμός ένυδρου πυριτικού ασβεστίου σε κανένα γεωπολυμερές. Τα σωματίδια του ορυκτού φαίνεται να αλληλεπιδρούν με το τζελ του γεωπολυμερούς (μέσω επιφανειακών δεσμών) και η αλληλεπίδραση αυτή είναι κάπως ισχυρότερη στην περίπτωση του ασβεστίτη σε σχέση με το δολομίτη. Οι χαμηλότερες θλιπτικές αντοχές, που επιτεύχθηκαν στα γεωπολυμερή που περιείχαν δολομίτη, αποδίδεται πιθανά είτε (α) στο χαμηλότερη περιεκτικότητά τους σε ασβέστιο, ή (β) στις διαφορές των επιφανειακών ιδιοτήτων του ασβεστίτη και του δολομίτη, οι οποίες μπορεί να επηρεάζουν τη συνάφεια –δέσμευση των

ορυκτών αυτών στο γεωπολυμερικό τζελ. Αξίζει να σημειωθεί, ότι ακόμα και στην περίπτωση 100% αντικατάστασης του μετακαολίνη από τον ασβεστίτη (δηλαδή σύνθεση δοκιμίων από ασβεστίτη με διάλυμα NaOH και πυριτικού νατρίου), αν και η θλιπτική αντοχή των δοκιμίων είναι συγκριτικά χαμηλή (~10 MPa), παρόλα αυτά είναι σταθερή ακόμα και μετά από 560 ημέρες. Συνεπώς, προκύπτει ότι ο ασβεστίτης δεν είναι χημικά αδρανής σε ισχυρά αλκαλικά διαλύματα [27]. Η προσθήκη, επομένως, ασβεστολιθικών ορυκτών σε γεωπολυμερή αποκτά διαφορετικό νόημα, αφού δεν συμπεριφέρονται ως αδρανή, όπως συμβαίνει στα συμβατικά τσιμεντοειδή υλικά. Σε άλλη τους εργασία, οι ίδιοι ερευνητές επιβεβαίωσαν τα παραπάνω, μόνο που αυτή τη φορά πρόσθεσαν σε γεωπολυμερή ιπτάμενης τέφρας και άλλα ανόργανα άλατα, όπως  $K_2CO_3$ ,  $CaCO_3$  και  $MgCO_3$ . Τα αποτελέσματα έδειξαν ότι μια μικρή ποσότητα αρκετά λεπτόκοκκου ανθρακικού ασβεστίου, αν και μείωσε το χρόνο πήξης, αύξησε το ρυθμό ανάπτυξης της αντοχής, καθώς επίσης και τις τελικές αντοχές που επιτεύχθηκαν [53].

Την άποψη ότι η προσθήκη ασβεστούχων ενώσεων είναι ωφέλιμη για τις ιδιότητες των παραγόμενων γεωπολυμερικών υλικών έρχεται να επιβεβαιώσει και η εργασία των Skvara et al. Τα γεωπολυμερή ιπτάμενης τέφρας, στα οποία προστέθηκε θραυστός ασβεστόλιθος ως αδρανές αντί της πυριτικής άμμου, χαρακτηρίζονταν από ουσιωδώς υψηλότερες τιμές της αντοχής εν συγκρίσει με τα μίγματα, στα οποία είχε προστεθεί «πρότυπη» άμμος. Η καλύτερη συμπεριφορά των ασβεστολιθικών αδρανών, έναντι των πυριτικών, αποδίδεται στην ύπαρξη των ιόντων ασβεστίου. Όπως είναι γνωστό, τα ιόντα  $Ca^{2+}$  παίζουν σημαντικό ρόλο στις ιδιότητες των προϊόντων γεωπολυμερισμού. Αφενός, εισέρχονται στη δομή Si-O-Al-O, όπου εξουδετερώνουν το αρνητικό φορτίο των τετράδρων Al και, αφετέρου, τα ιόντα  $Ca^{2+}$  είναι υπεύθυνα για τη διασύνδεση των μεμονωμένων αλυσίδων Si-O-Al-O, δίνοντας με αυτό τον τρόπο ώθηση για την ανάπτυξη μιας πιο ισχυρής γεωπολυμερικής δομής, η οποία χαρακτηρίζεται από υψηλότερες τιμές θλιπτικής αντοχής [43].

### 1.5.3. Άλλα υλικά (μη ασβεστολιθικά) ως κύρια συστατικά των γεωπολυμερών

Στην εργασία των Hu Mingyu et al., παρασκευάστηκαν γεωπολυμερή κατά την αλκαλική ενεργοποίηση μίγματος ιπτάμενης τέφρας με ζεόλιθο ή μπεντονίτη. Το διάλυμα ενεργοποίησης αποτελούνταν από μίγμα NaOH με CaO. Η προσθήκη ζεολίθου και μπεντονίτη έγινε με σκοπό την αύξηση της απόδοσης της αντίδρασης του γεωπολυμερισμού, δεδομένου ότι τα γεωπολυμερή είναι τα άμορφα ανάλογα των ζεολίθων. Από την άλλη μεριά, ο μπεντονίτης είναι ένα αργιλοπυριτικό υλικό με καλά σχηματισμένη δομή. Τα λεπτά σωματίδιά του, όταν έρθουν σε επαφή με ένα ισχυρό αλκαλικό διάλυμα, διαλυτοποιούνται και μπορούν να πολυμεριστούν. Επομένως, η προσθήκη μπεντονίτη στην ιπτάμενη τέφρα θα μπορούσε να βελτιώσει τις ιδιότητες του παραγόμενου γεωπολυμερούς. Η προσθήκη CaO στο διάλυμα ενεργοποίησης και η ανάμειξή του με NaOH βασίστηκε, επίσης, σε προηγούμενες μελέτες, οι οποίες έχουν δείξει ότι η υψηλότερη περιεκτικότητα της ιπτάμενης τέφρας σε CaO μπορεί να είναι επωφελής για τον γεωπολυμερισμό. Τα αποτελέσματα έδειξαν ότι ο ζεόλιθος λαμβάνει μέρος στη γεωσύνθεση, σχηματίζοντας μια σταθερή ζεολιθική δομή με αποτέλεσμα τη βελτίωση των ιδιοτήτων και της ανθεκτικότητας του γεωπολυμερούς. Ο μπεντονίτης, αντίθετα, δρα απλώς ως φίλερ κάνοντας το γεωπολυμερές πιο συμπαγές, αλλά δεν βελτιώνει τις ιδιότητες και τη μικροδομή του παραγόμενου προϊόντος. Ειδικότερα, βάσει των μετρήσεων θλιπτικής αντοχής προέκυψε, ότι υπό προϋποθέσεις, είναι δυνατή η παρασκευή γεωπολυμερών σε θερμοκρασία περιβάλλοντος παρά την εν γένει χαμηλή δραστηριότητα της ιπτάμενης τέφρας. Επίσης, παρατηρήθηκε ότι η ανθεκτικότητα των εν λόγω γεωπολυμερών έναντι των θεικών ιόντων εξαρτάται σε μεγάλο βαθμό από την προσθήκη ή μη του ζεολίθου και του μπεντονίτη στην ιπτάμενη τέφρα κατά τη σύνθεση των δοκιμίων. Τα γεωπολυμερή με μπεντονίτη κατέρρευσαν και είχαν τη χειρότερη συμπεριφορά

σε θειικά ιόντα. Αντίθετα τα γεωπολυμερή με ζεόλιθο ήταν άθικτα, η επιφάνεια τους ήταν λεία ενώ δεν εμφάνισαν καμία ρωγμή [37].

Οι Barbosa et al. μελέτησαν την επίδραση που έχει η προσθήκη διαφόρων υλικών κατά τη σύνθεση των γεωπολυμερών. Κατέληξαν στο συμπέρασμα ότι η θλιπτική αντοχή όλων των σύνθετων υλικών ήταν μικρότερη από την αντίστοιχη τιμή που ελήφθη για πάστα μετακαολίνη, που δεν περιείχε φίλερ, ανεξαρτήτως από το είδος του προστιθέμενου υλικού (αργιλοπυριτικά αδρανή από θραυσμένο βράχο, αλούμινα, β-sialon, σιδηρούχα άμμος με μεγάλο ποσοστό σε  $TiO_2$  (>7.0%)). Η ελάττωση της αντοχής ήταν σημαντικότερη στα σύνθετα υλικά που περιείχαν αλούμινα και β-sialon διότι και τα δύο αυτά υλικά είναι μη δραστικά σε θερμοκρασίες περιβάλλοντος, οπότε είναι μάλλον απίθανο να συσσωματωθούν ή να σχηματίσουν οποιοδήποτε δεσμό με τη γεωπολυμερική μήτρα [2].

Σε μια άλλη εργασία, σημειώθηκαν, επίσης, μειωμένες αντοχές στα σύνθετα υλικά σε σχέση με τις πάστες. Σύμφωνα με τα αποτελέσματα, η θλιπτική αντοχή των 28 ημερών της πάστας από αλκαλικά ενεργοποιημένη ιπτάμενη τέφρα κυμάνθηκε μεταξύ των 50-80 MPa και ήταν μεγαλύτερη σε σχέση με την αντίστοιχη αντοχή του κονιάματος και του σκυροδέματος, η οποία βρίσκεται μεταξύ των 35-70 MPa. Στη βιβλιογραφία συναντώνται ακόμα υψηλότερες τιμές θλιπτικών αντοχών σε γεωπολυμερή σκωρίας, οι οποίες έφτασαν τα 120 MPa για το κονίαμα, και τα 160 MPa για την πάστα [10].

Και στην εργασία των Kong et al. παρατηρήθηκε ότι η εισαγωγή αδρανών, τόσο των χονδρόκοκκων όσο και των λεπτόκοκκων, για την παρασκευή γεωπολυμερικού σκυροδέματος ιπτάμενης τέφρας είχε ως αποτέλεσμα το υλικό αυτό να έχει μικρότερες αντοχές σε σχέση με την πάστα. Όμως, στην μελέτη αυτή δεν έγινε αριστοποίηση της σύνθεσης και πιθανά για μικρότερη ποσότητα αδρανών (βασαλτικών και σκωρίας) η θλιπτική αντοχή του σκυροδέματος να ήταν εφάμιλλη της αντίστοιχης αντοχής της πάστας [32].

Οι Buchwald et al. έρχονται να προσθέσουν άλλη μια παράμετρο, που καθορίζει αν η προσθήκη αδρανών σε πάστες γεωπολυμερών θα επηρεάσει θετικά ή αρνητικά τις ιδιότητες των παραγόμενων σύνθετων υλικών. Σύμφωνα με αυτούς, το είδος του προστιθέμενου αδρανούς και όχι μονοσήμαντα το ποσοστό προσθήκης του είναι υπεύθυνο για τη συμπεριφορά των γεωπολυμερικών κονιαμάτων ή σκυροδεμάτων. Στη συγκεκριμένη εργασία τους παρατηρήθηκε ότι η προσθήκη αργίλου σε γεωπολυμερή μετακαολίνη προκάλεσε σημαντική μείωση των αντοχών συνοδευόμενη από αύξηση του πορώδους, ενώ η προσθήκη χαλαζία ή πυρίμαχου πλίνθου σε ποσοστό έως 20% κ.β. είχε θετική επίδραση μειώνοντας το πορώδες και αυξάνοντας τις θλιπτικές αντοχές [4]. Οι Rees et al. διαπίστωσαν, ότι κατά την προσθήκη νανοσωματίδιων  $Al_2O_3$  μεγάλης ειδικής επιφάνειας κατά τη σύνθεση γεωπολυμερών, προκαλούνται σημαντικές αλλαγές τόσο στην κινητική της αντίδρασης, όσο και στις δομές των σχηματιζόμενων προϊόντων [62]. Ομοίως, και σε άλλη εργασία συμπεραίνεται ότι η επιλογή των αδρανών και η συνάφειά τους με το γεωπολυμερικό συνδετικό υλικό παίζει, σαφέστατα, κρίσιμο ρόλο στις ιδιοτήτων του ανόργανου γεωπολυμερικού σκυροδέματος [33].

#### **1.5.4. Συνάφεια συμπληρωματικών υλικών (αδρανών) και γεωπολυμερικών παστών**

Όπως είναι γνωστό, η προσθήκη των αδρανών (συμπληρωματικών υλικών) σε πάστα τσιμέντου Portland έχει ως αποτέλεσμα το σχηματισμό μεταβατικής ζώνης στη διεπιφάνεια των δύο υλικών. Στη διεπιφανειακή μεταβατική ζώνη (ITZ – interfacial transition zone) έχει αποδοθεί η υποβάθμιση των ιδιοτήτων των σκυροδεμάτων από τσιμέντο Portland σε διάφορα διαβρωτικά περιβάλλοντα. Αυτό οφείλεται στο ότι η ITZ αποτελείται από υψηλότερη συγκέντρωση κρυστάλλων πορτλαντίτη (CH), καθώς και από μικρότερη συγκέντρωση ένυδρου πυριτικού ασβεστίου (C-S-H) (κύρια συνδετική φάση του ενυδατωμένου τσιμέντου

Portland), σε σχέση με την τσιμεντόπαστα. Επιπλέον, το πορώδες της ITZ είναι σημαντικά μεγαλύτερο από το πορώδες της τσιμεντόπαστας. Ως εκ τούτου, η ITZ θεωρείται, γενικά, ως η πιο αδύναμη περιοχή μέσα στη δομή του σκυροδέματος και/ή του κονιάματος. Το υψηλό πορώδες της ITZ επιτρέπει, επίσης, την ευκολότερη διείσδυση επιβλαβών ειδών, όπως τα χλωριόντα, μέσα στη δομή του υλικού [56].

Αντίθετα, τα γεωπολυμερή εμφανίζουν μικρή ή και καθόλου ITZ, και για το λόγο αυτό πιστεύεται, ότι η συμπεριφορά των γεωπολυμερικών κονιαμάτων και σκυροδεμάτων θα πρέπει να είναι βελτιωμένη σε σχέση με την αντίστοιχη των συμβατικών δομικών υλικών από τσιμέντο Portland. Πράγματι, σε μια εργασία της ερευνητικής ομάδας του van Deventer διερευνήθηκε αν σχηματίζεται διεπιφανειακή μεταβατική ζώνη μεταξύ των αδρανών και του γεωπολυμερικού συνδετικού υλικού, καθώς και οι πιθανές επιπτώσεις αυτής στη συμπεριφορά των γεωπολυμερών σε οξεία. Για το λόγο αυτό έγινε προσθήκη λεπτόκοκκης άμμου σε πάστα αλκαλικά ενεργοποιημένης ιπτάμενης τέφρας και σκωρίας υψικαμίνου. Τα αποτελέσματα της μελέτης αυτής επιβεβαίωσαν την απουσία μεταβατικής ζώνης [40]. Το γεγονός ότι τα γεωπολυμερή δεν εμφανίζουν ITZ μπορεί να αποδοθεί στην έλλειψη, που παρουσιάζουν, σε CH. Πιο συγκεκριμένα, το κύριο προϊόν της αντίδρασης γεωπολυμερισμού είναι το αργιλοπυριτικό πλέγμα. Το πλέγμα αυτό έχει τη δυνατότητα να δεσμεύει το ασβέστιο, που μπορεί να υπάρξει κατά τη σύνθεσή του. Είναι, επίσης, γνωστό, ότι μπορούν να συνυπάρξουν οι C-S-H φάσεις μαζί με τις άμορφες αργιλοπυριτικές φάσεις, όταν για την παρασκευή των γεωπολυμερών χρησιμοποιηθεί ως πρώτη ύλη η, πλούσια σε ασβέστιο, σκωρία υψικαμίνου. Με βάση τα παραπάνω, το ασβέστιο «δεσμεύεται» στο αργιλοπυριτικό πλέγμα, κατά τη γεωσύνθεση και, επομένως, δεν παρατηρείται σχηματισμός κρυσταλλικού πορτλαντίτη (CH), ο οποίος ευθύνεται για τη δημιουργία της ITZ, η οποία, με τη σειρά της, προκαλεί την υποβάθμιση των ιδιοτήτων των τελικών προϊόντων [56]. Αυτό έχει επιβεβαιωθεί και από τους Fu et al., οι οποίοι βρήκαν ότι το σκυρόδεμα αλκαλικά ενεργοποιημένης σκωρίας (ενεργοποίηση με σύνθετο διάλυμα  $\text{Na}_2\text{SiO}_3$  και  $\text{NaOH}$ ) δεν περιείχε  $\text{Ca(OH)}_2$  και δεν εμφάνισε μεταβατική ζώνη [63].

Τέλος, οι Lee και van Deventer παρατήρησαν, ότι η συνάφεια μεταξύ των αδρανών και του συνδετικού υλικού βελτιώνεται με την αύξηση της συγκέντρωσης του διαλύματος ενεργοποίησης σε πυριτικά ιόντα. Αντίθετα, η ύπαρξη διαφόρων αλάτων, όπως π.χ. το  $\text{KCl}$ , επιφέρει εξασθένηση του διεπιφανειακού δεσμού μεταξύ των αδρανών και του γεωπολυμερικού συνδετικού υλικού, προκαλώντας εστίες κρυστάλλωσης στο αργιλοπυριτικό πλέγμα κοντά στις επιφάνειες των αδρανών. Ως αποτέλεσμα, υφίσταται αποκόλληση μεταξύ των αδρανών και του γεωπολυμερικού συνδετικού υλικού, η οποία προκαλεί σημαντική μείωση στις θλιπτικές αντοχές των παραγόμενων κονιαμάτων και σκυροδεμάτων. Κατά την απουσία χλωριόντων, εξαιτίας της αυξημένης συνάφειας μεταξύ των αδρανών και της γεωπολυμερικής πάστας, δεν παρατηρήθηκε μεταξύ τους διεπιφανειακή ζώνη μετάβασης [56].

### 1.5.5. Επίδραση των συμπληρωματικών υλικών στα γεωπολυμερή

Οι Temujin et al. [61], σε μια εργασία τους, διερεύνησαν την υποβάθμιση των ιδιοτήτων των γεωπολυμερών, εξαιτίας της προσθήκης αδρανών, αλλά πήγαν και ένα ακόμα βήμα παραπέρα προτείνοντας σε ποια βάση θα πρέπει να γίνεται η βελτιστοποίηση της σύνθεσης, ώστε να μην μειώνονται σημαντικά οι αντοχές των κονιαμάτων σε σχέση με εκείνες των αμιγών παστών.

Οι ερευνητές αυτοί παρατήρησαν ότι η προσθήκη της πυριτικής άμμου, για την παρασκευή κονιάματος ιπτάμενης τέφρας, προκάλεσε ξεκάθαρη αύξηση του αριθμού των ατόμων Al σε οκταεδρική σύνταξη (στη συγκεκριμένη εργασία το ποσοστό αυτό άγγιξε περίπου το 22%



από 8%). Λαμβάνοντας υπόψη ότι στο γεωπολυμερές το Al αναμένεται να βρίσκεται σε τετραεδρική σύνταξη, η αύξηση που παρατηρήθηκε στην οκταεδρική σύνταξη υποδηλώνει ότι όσο αυξάνεται η ποσότητα των αδρανών τόσο ο γεωπολυμερισμός γίνεται πιο ατελής. Πιθανή εξήγηση για τον ατελή γεωπολυμερισμό είναι η μείωση της συγκέντρωσης των αλκαλίων, που είναι διαθέσιμα για τη διαλυτοποίηση των αργιλοπυριτικών οξειδίων της ιπτάμενης τέφρας, εξαιτίας της αντίδρασής τους με τα αδρανή.

Συνήθως, κατά τη σύνθεση των γεωπολυμερών η περιεκτικότητα σε αλκάλια στο κονίαμα της ιπτάμενης τέφρας υπολογίζεται με βάση την ποσότητα της ιπτάμενης τέφρας, χωρίς να συνυπολογίζεται η επίδραση της αντίδρασης των αλκαλίων με την άμμο. Αποτέλεσμα αυτού είναι η συγκέντρωση σε αλκάλια του διαλύματος ενεργοποίησης να μην επαρκεί για την ολοκλήρωση του γεωπολυμερισμού της διαθέσιμης ιπτάμενης τέφρας. Αυτή η παρατήρηση υποδηλώνει, σαφώς, ότι η αύξηση της περιεκτικότητας τους διαλύματος ενεργοποίησης σε αλκάλια είναι αναγκαία για την εξασφάλιση της πλήρους διαλυτοποίησης των διαθέσιμων δραστικών αργιλοπυριτικών κατά την παρασκευή κονιαμάτων από ιπτάμενη τέφρα. Σε αυτή τη βάση θα πρέπει να γίνεται η βελτιστοποίηση της σύνθεσης έτσι, ώστε η περιεκτικότητα του διαλύματος ενεργοποίησης σε αλκάλια να είναι τέτοια που να επιτρέπει τη διαλυτοποίηση όλου του αργιλοπυριτικού υλικού, ανεξαρτήτως της ποσότητας των αδρανών. Ταυτόχρονα η περιεκτικότητα αυτή δεν θα πρέπει να είναι πολύ μεγάλη, διότι, αν είναι μεγαλύτερη από την απαιτούμενη, τότε προκαλεί αύξηση του πορώδους και μειωμένες αντοχές.

Επιπρόσθετα, και η μειωμένη εργασιμότητα, εξαιτίας της προσθήκης της άμμου, συμβάλλει έμμεσα στη μείωση των αντοχών. Προκειμένου να επιλυθεί το πρόβλημα της μειωμένης εργασιμότητας συνήθως γίνεται προσθήκη νερού. Η αύξηση, όμως, της ποσότητας του νερού συνεπάγεται τη μείωση του pH του διαλύματος ενεργοποίησης, ελαττώνοντας τη διαλυτοποίηση της αργιλοπυριτικής πρώτης ύλης. Το τελευταίο οδηγεί σε μείωση των αντοχών [61].

Όπως και οι Lee και van Deventer [27], έτσι και στην παρούσα εργασία οι Temuujin et al. προτείνουν ένα άνω όριο προσθήκης αδρανών στην πάστα της ιπτάμενης τέφρας, προκειμένου οι αντοχές των τελικών προϊόντων να μην υποβαθμιστούν σημαντικά. Σύμφωνα με τους ερευνητές αυτούς, η προστιθέμενη ποσότητα των αδρανών δεν θα πρέπει σε καμία περίπτωση να υπερβαίνει το 50% κ.β. Στο όριο αυτό, αν και προκαλείται ατελής γεωπολυμερισμός, δεν επηρεάζεται σημαντικά η θλιπτική αντοχή. Για την προσθήκη αδρανών σε μεγαλύτερο ποσοστό, απαιτείται αριστοποίηση της συγκέντρωσης του διαλύματος ενεργοποίησης σε αλκάλια, ώστε να παραχθούν γεωπολυμερικά κονιάματα με ικανοποιητικές θλιπτικές αντοχές [61].

#### **1.5.6. Δευτερεύοντα συστατικά (πρόσθετα) κατά την παρασκευή των γεωπολυμερών**

Υπάρχουν διάφορες ενώσεις οι οποίες είναι δυνατό να προστεθούν στο γεωπολυμερικό μείγμα κατά την παρασκευή των γεωπολυμερών. Σε κάποιες περιπτώσεις η προσθήκη τους επιφέρει σημαντικές διαφοροποιήσεις τόσο στη διαδικασία παρασκευής του μείγματος και στη διαχείρισή του, όσο και στις ιδιότητες του παραγόμενου τελικού προϊόντος.

Σε μια εργασία παρασκευάστηκαν σκυροδέματα, τα οποία προέκυψαν από την ανάμειξη αλκαλικά ενεργοποιημένης σκυριάς με λεπτά ασβεστολιθικά αδρανή. Τα παραγόμενα σκυροδέματα, παρότι συντηρήθηκαν μόνο σε θερμοκρασία δωματίου, είχαν καλές θλιπτικές αντοχές (~45 MPa). Κατά την παρασκευή τους έγινε προσθήκη NaCl στο διάλυμα ενεργοποίησης. Το NaCl δρα ως επιβραδυντής ο οποίος ελαττώνει το pH του διαλύματος, παρεμποδίζοντας με αυτό τον τρόπο την αντίδραση της αλκαλικής ενεργοποίησης. Η δυνατότητα χρησιμοποίησης του NaCl ως επιβραδυντή, αντί για τους εμπορικούς

επιβραδυντές, είναι μια θετική εξέλιξη, αν ληφθεί υπόψη ότι το NaCl είναι διαθέσιμο σε όλο τον κόσμο και θα μπορούσε να χρησιμοποιηθεί για κατασκευές σε υπό ανάπτυξη περιοχές. Ωστόσο, θέλει προσοχή η χρήση του θαλασσινού νερού στο διάλυμα ενεργοποίησης, δεδομένου ότι μπορεί να περιέχει διάφορα οργανικά υλικά που έχουν επιβλαβείς επιπτώσεις. Αν και η ύπαρξη χλωριόντων προκαλεί διάβρωση του οπλισμού, το γεγονός αυτό δεν αποτελεί πρόβλημα, καθώς δεν είναι όλες οι κατασκευές οπλισμένες με χάλυβα, ιδιαίτερα στον τρίτο κόσμο [8].

Σε μια άλλη μελέτη διαλυτοποιήθηκαν ανόργανα άλατα στο νερό ανάμιξης και προστέθηκαν στις πρώιμες πάστες πριν από την πήξη τους, για να προσομοιωθεί η διεργασία επιμόλυνσης των διαλυμάτων ενεργοποίησης. Η ανθεκτικότητα των παραγόμενων προϊόντων προσδιορίστηκε με βάση τις θλιπτικές τους αντοχές. Παρατηρήθηκε, ότι η παρουσία χλωριούχων αλάτων, όπως το KCl, το CaCl<sub>2</sub> και το MgCl<sub>2</sub>, ήταν επιβλαβής. Συγκεκριμένα, τα άλατα αυτά μείωσαν την ανθεκτικότητα του προϊόντος, προκαλώντας κατακρήμνιση και κρυστάλλωση του αργιλοπυριτικού πλέγματος, το οποίο αποτελεί τη συνδετική φάση του γεωπολυμερούς. Αντιθέτως, η προσθήκη των ανθρακικών αλάτων K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, CaCO<sub>3</sub> και MgCO<sub>3</sub> βελτίωσε τις τελικές αντοχές των γεωπολυμερών, ενώ το ίδιο έκανε και η προσθήκη Ca(OH)<sub>2</sub> και Mg(OH)<sub>2</sub> [53].

Οι Criado et al. μελέτησαν την επίδραση μικρών ποσοτήτων SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> στη φύση και στη χημική σύσταση του παραγόμενου αργιλοπυριτικού πλέγματος N-A-S-H και των ζεολίθων, τα οποία αποτελούν τα κύρια προϊόντα της αντίδρασης της αλκαλικής ενεργοποίησης των ιπταμένων τεφρών. Τα αποτελέσματά τους έδειξαν ότι η παρουσία των θειϊκών ιόντων (στη μορφή του Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>) κατά την αλκαλική ενεργοποίηση της ιπτάμενης τέφρας, ευνοεί την κρυστάλλωση των ζεολίθων και εμποδίζει το σχηματισμό του άμορφου αργιλοπυριτικού πλέγματος. Σε καμία περίπτωση η προσθήκη των θειϊκών ιόντων δεν ευνοεί τη διαλυτοποίηση της ιπτάμενης τέφρας και τη συμπύκνωση των SiO<sub>2</sub> και Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Αντίθετα, με την προσθήκη του θειϊκού νατρίου στο διάλυμα ενεργοποίησης ο ρυθμός της αντίδρασης της αλκαλικής ενεργοποίησης της ιπτάμενης τέφρας μειώθηκε, με αποτέλεσμα την υποβάθμιση των μηχανικών ιδιοτήτων των τελικών γεωπολυμερικών προϊόντων [60].

Τέλος, έχει προκύψει ότι δεν ενδείκνυται η χρήση υπερρευστοποιητή, κατά τη σύνθεση των γεωπολυμερών, για τη μείωση της περιεκτικότητας του μείγματος σε νερό, όπως στην περίπτωση του τσιμέντου Portland. Η προσθήκη υπερρευστοποιητή προκαλεί τη μείωση των αντοχών των γεωπολυμερικών κονιαμάτων [51].

### **1.5.7. Επίδραση των συμπληρωματικών υλικών (αδρανών) στη θερμική καταπόνηση των γεωπολυμερών**

Ο τύπος των αδρανών, που χρησιμοποιούνται για την παρασκευή γεωπολυμερικών κονιαμάτων ή σκυροδεμάτων, καθορίζει σε μεγάλο βαθμό τη συμπεριφορά των υλικών αυτών κατά την έκθεσή τους σε υψηλές θερμοκρασίες. Αν και, γενικά, η προσθήκη αδρανών σε γεωπολυμερή, στις περισσότερες μελέτες, μειώνει την ανθεκτικότητα των σύνθετων αυτών υλικών σε υψηλές θερμοκρασίες, εντούτοις η χρήση θερμοανθεκτικών αδρανών μπορεί να προκαλέσει ακόμα και βελτίωση της συμπεριφοράς τους. Αναλυτικά η επίδραση των αδρανών στη ανθεκτικότητα των γεωπολυμερών σε θερμική καταπόνηση περιγράφεται στο Κεφάλαιο 3.

### 1.5.8. Επίδραση των συμπληρωματικών υλικών (αδρανών) στην ανθεκτικότητα των γεωπολυμερών έναντι των οξέων και των θειικών ιόντων

Η επιλογή των αδρανών είναι κρίσιμη για την παρασκευή γεωπολυμερικών κονιαμάτων και σκυροδεμάτων με αντοχή στα οξέα. Οι Song et al. συνιστούν τη χρήση πυριτικών αδρανών υψηλής καθαρότητας προκειμένου να επιτευχθεί ικανοποιητική ανθεκτικότητα σε οξέα [59]. Αντίθετα, σε εργασία της ερευνητικής ομάδας του van Deventer η προσθήκη πυριτικής άμμου δεν επέφερε καμία βελτίωση στην ανθεκτικότητα των γεωπολυμερικών δοκιμίων ιπτάμενης τέφρας σε οξέα. Θα πρέπει να σημειωθεί ότι τα αδρανή που χρησιμοποιήθηκαν ήταν αδιαπέραστα. Η παρουσία διαπερατών, πορώδων ή/και δραστικών αδρανών θα μπορούσε να διαφοροποιήσει σημαντικά τα αποτελέσματα αυτά [40]. Σύμφωνα με τη Bakharev, η ανθεκτικότητα των γεωπολυμερών σε διαλύματα θειικών αλάτων, όπου παρατηρούνται ρωγμές, μπορεί να βελτιωθεί σε μεγάλο βαθμό με την εισαγωγή αδρανών [34].

Στο Κεφάλαιο 3 αναλύεται η ανθεκτικότητα των γεωπολυμερών σε διαβρωτικά περιβάλλοντα, ενώ περιγράφεται, επίσης, και η επίπτωση της παρουσίας αδρανών σε αυτή.

### 1.5.9. Αντίδραση αλκαλίων – αδρανών στα γεωπολυμερή

Ως γνωστόν, η ανθεκτικότητα του σκυροδέματος από τσιμέντο Portland μπορεί να επηρεαστεί από διάφορους παράγοντες ένας εκ των οποίων είναι η αντίδραση αλκαλίων – αδρανών (AAR –alkali – aggregate reaction). Η αντίδραση αλκαλίων – αδρανών είναι μια χημική αντίδραση που λαμβάνει χώρα μεταξύ των  $\text{Na}_2\text{O}$  και  $\text{K}_2\text{O}$  του τσιμέντου, και συγκεκριμένων μορφών της δραστικής πυριτίας, που είναι παρούσα στα αδρανή. Η αντίδραση AAR προκαλεί διόγκωση και καταστροφή των αδρανών. Ένα μέτρο, που έχει χρησιμοποιηθεί με επιτυχία για τον έλεγχο της προκαλούμενης διόγκωσης από την AAR, είναι η μερική αντικατάσταση του τσιμέντου Portland με ιπτάμενη τέφρα.

Όσον αφορά στα γεωπολυμερικά τσιμέντα και σκυροδέματα είναι γνωστό ότι, αν και έχουν υψηλή περιεκτικότητα σε αλκάλια, χαρακτηρίζονται από χαμηλή περιεκτικότητα σε ασβέστιο. Ως εκ τούτου, αυτά τα υλικά αναμένεται να παρουσιάζουν βελτιωμένη συμπεριφορά σε σχέση με τα αντίστοιχα προϊόντα του τσιμέντου Portland, όσον αφορά στην αντίδραση AAR. Στην εργασία των Garcia-Lodeiro et al. έγινε σύγκριση, σύμφωνα με το πρότυπο ASTM C1260, μεταξύ κονιαμάτων αλκαλικά ενεργοποιημένης τέφρας και κονιαμάτων τσιμέντου τύπου Portland, χρησιμοποιώντας διάφορα αδρανή, τα οποία διαφοροποιούνταν ως προς την δραστικότητα τους σε AAR. Όπως προέκυψε από την ανάλυση XRD, ένα μέρος του χαλαζία, που περιέχεται στα αδρανή, καταναλώθηκε λόγω της αντίδρασης AAR. Όμως, εξαιτίας της έλλειψης ασβεστίου σε αυτά τα συστήματα, το προϊόν της AAR δεν προκαλεί διόγκωση και καταστροφή των γεωπολυμερών, σε αντίθεση με ότι συμβαίνει στα συμβατικά υλικά του τσιμέντου Portland [64].

## 1.6. Ιδιότητες των γεωπολυμερών

### 1.6.1. Γενικά

Γενικά, τα γεωπολυμερή είναι αρκετά ενδιαφέροντα υλικά, επειδή παρουσιάζουν εξαιρετικές μηχανικές ιδιότητες [9,58]. Συγκεκριμένα, τα γεωπολυμερή εμφανίζουν υψηλές πρώιμες [33], αλλά και τελικές θλιπτικές αντοχές [28,33], οι οποίες δεν φθίνουν με την πάροδο του χρόνου, καθώς, επίσης, και ικανοποιητική αντοχή σε τριβή, ιδιαίτερα όταν γίνεται ανάμιξη με φίλερ PTFE [33]. Όσον αφορά στις φυσικές τους ιδιότητες, παρουσιάζουν ταχεία ελεγχόμενη πήξη

και σκλήρυνση, μικρή συρρίκνωση και χαμηλή θερμική αγωγιμότητα. Η ελεγχόμενη πήξη και σκλήρυνση εξασφαλίζουν τη δυνατότητα ακριβούς καλουπώματος [28,33].

Εξαιρετική είναι η ανθεκτικότητα των γεωπολυμερών σε φωτιά έως τους 1000°C. Η θερμική τους καταπόνηση σε τέτοιες θερμοκρασίες δεν συνοδεύεται, μάλιστα, από εκπομπή τοξικών αναθυμιάσεων. Η ικανοποιητική αυτή συμπεριφορά συναντάται τόσο σε σύνθετα υλικά από ίνες άνθρακα με γεωπολυμερικό συνδετικό υλικό, όσο και σε αμιγή γεωπολυμερή (π.χ. γεωπολυμερική επικάλυψη πάνω σε μια εκτιθέμενη επιφάνεια). Ειδικά, τα γεωπολυμερή εμφανίζουν σαφές προβάδισμα έναντι των ανταγωνιστικών τους υλικών. Συγκεκριμένα, ενώ τα περισσότερα οργανικά πολυμερή αναφλέγονται στους 400-600°C, και το τσιμέντο Portland υφίσταται αποσύνθεση του περιεχομένου του  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  στους περίπου 500°C, τα γεωπολυμερή είναι ανθεκτικά και μη εύφλεκτα για υψηλές θερμοκρασίες έως και τους 1000°C.

Όσον αφορά στη χημική προσβολή των γεωπολυμερών, αυτά παρουσιάζουν υψηλό επίπεδο αντοχής σε ένα εύρος διαφορετικών διαβρωτικών διαλυμάτων οξέων ή/και αλάτων, ενώ δεν υφίστανται τις επιβλαβείς αντιδράσεις αλκαλίων – αδρανών [28,33].

Κάποια, ακόμα, αξιοσημείωτα χαρακτηριστικά των γεωπολυμερών είναι η καλή συνάφεια, που παρουσιάζουν, με υποστρώματα φρέσκου και σκληρυμένου σκυροδέματος, με το χάλυβα, με το γυαλί και με τα κεραμικά. Επίσης, προσφέρουν προστασία στο χαλύβδινο οπλισμό εξαιτίας του υψηλού pH, καθώς, επίσης, και των χαμηλών ρυθμών διάχυσης των χλωριόντων σε αυτά. Αρκετά ενδιαφέρον είναι το γεγονός ότι το γεωπολυμερικό άμορφο πλέγμα επιτρέπει τη δέσμευση διαφόρων ραδιενεργών αποβλήτων, όπως του κεσίου και του στροντίου. Ακόμα, τα γεωπολυμερή εμφανίζουν πολύ καλή ανθεκτικότητα σε επαναλαμβανόμενους κύκλους ψύξης – απόψυξης. Το γεγονός αυτό καθιστά δυνατή την εφαρμογή τους σε αυτοκινητόδρομους σε κρύες περιοχές, όπου λαμβάνουν χώρα κύκλοι ψύξης – απόψυξης, οι οποίοι σε συνδυασμό με τη ρίψη άλατος έναντι του πάγου συχνά οδηγούν σε φθορά του τσιμέντου Portland [33].

Τέλος, η χρήση των γεωπολυμερών είναι σημαντική, αν αναλογιστούμε ότι η υψηλή θερμότητα ενυδάτωσης των συμβατικών σκυροδεμάτων από τσιμέντο Portland έχει ενοχοποιηθεί για την πρόκληση ρωγμών σε μεγάλα κατασκευαστικά έργα (π.χ. φράγματα). Η αντίδραση γεωπολυμερισμού, αν και είναι εξώθερμη, δεν εκλύει τόση θερμότητα, όσο η αντίδραση ενυδάτωσης του τσιμέντου Portland και, επιπλέον, δεν απαιτείται συνεχής ενυδάτωση του γεωπολυμερικού σκυροδέματος, όπως στο συμβατικό. Ο λόγος είναι ότι το νερό ανάμιξης δεν είναι χημικά δεσμευμένο στη γεωπολυμερική μήτρα (σε αντίθεση με το ρόλο του ως αναπόσπαστο συστατικό των δομών C-S-H του σκληρυμένου τσιμεντοπολτού), και, επομένως, η όποια απώλεια νερού, που λαμβάνει χώρα κατά το στάδιο της σκλήρυνσης, δεν προκαλεί φθορά στη δομή της γεωπολυμερικής μήτρας [33].

Είναι σημαντικό να αναφερθεί ότι δεν κατέχουν όλα τα γεωπολυμερικά προϊόντα αυτές τις ιδιότητες, δηλαδή δεν υπάρχει μια μονοσήμαντη φόρμουλα που να μπορεί να παράγει υλικά που να ικανοποιούν ταυτόχρονα όλες τις προαναφερθείσες ιδιότητες. Ωστόσο, με επαρκή γνώση και κατανόηση της δραστηριότητας των πρώτων υλών και της χημείας της αντίδρασης του γεωπολυμερισμού είναι δυνατή η βελτιστοποίηση της σύνθεσης, ώστε να παράγονται γεωπολυμερή τα οποία να ικανοποιούν συνδυασμό των παραπάνω ιδιοτήτων με το μικρότερο δυνατό κόστος. Αρκετές ιδιότητες, γενικά όχι αυτές που σχετίζονται με δομικές εφαρμογές, επιτυγχάνονται σε μεγαλύτερο βαθμό με τη χρήση μετακαολίνη ή συνθετικών αργιλοπυριτικών πρώτων υλών ως πρώτη ύλη γεωπολυμερισμού, παρά με ιπτάμενη τέφρα [33].

Βάσει των παραπάνω έγινε αντιληπτό ότι τα γεωπολυμερή κατέχουν πολλές ιδιότητες, οι οποίες τα καθιστούν αρκετά ανταγωνιστικά σε σχέση με τα συμβατικά δομικά υλικά. Παρ' όλα αυτά, όπως περιγράφεται και στη βιβλιογραφική ανασκόπηση (βλ. Κεφάλαιο 3), σε

αρκετές μελέτες αντικρούονται οι απόψεις για πολλές από τις ιδιότητες που περιγράφηκαν προηγουμένως.

### 1.6.2. Παράγοντες που επηρεάζουν τις ιδιότητες των γεωπολυμερών

Οι ιδιότητες των τελικών γεωπολυμερικών προϊόντων εξαρτώνται από έναν αριθμό μεταβλητών, όπως η σύνθεση του αρχικού μίγματος, το είδος του ιόντος του αλκαλίου που χρησιμοποιείται, καθώς και οι συνθήκες συντήρησης (θερμοκρασία, χρόνος) [9]. Έχει ανακοινωθεί ότι η μικροδομή και οι ιδιότητες των γεωπολυμερών εξαρτώνται σε μεγάλο βαθμό από τη φύση των αρχικών πρώτων υλών, ακόμα και αν τα μακροσκοπικά χαρακτηριστικά φαίνεται να είναι παρόμοια. Εκτός από τη χημική σύσταση, το θερμικό ιστορικό των πρώτων υλών παίζει, επίσης, σημαντικό ρόλο στον προσδιορισμό της συμπεριφοράς του γεωπολυμερισμού, καθώς και των τελικών ιδιοτήτων των προϊόντων [28]. Οι ιδιότητες γεωπολυμερών ιπτάμενης τέφρας, όπως είναι ο χρόνος πήξης, οι ρεολογικές ιδιότητες και οι τιμές των θλιπτικών αντοχών, εξαρτώνται από την ποσότητα του προστιθέμενου νερού, το λόγο  $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}$ , καθώς και από την περιεκτικότητα του διαλύματος ενεργοποίησης σε  $\text{Na}_2\text{O}$  [43].

Οι ιδιότητες των γεωπολυμερών εξαρτώνται, επίσης, σε μεγάλο βαθμό από την τιμή του λόγου  $\text{Si}/\text{Al}$ . Όπως είναι γνωστό, είναι δυνατός ο σχηματισμός γεωπολυμερικών προϊόντων για ένα μεγάλο εύρος του λόγου αυτού, το οποίο κυμαίνεται μεταξύ των τιμών  $0.5 < \text{Si}/\text{Al} < 300$ . Η γεωσύνθεση μπορεί να χρησιμοποιηθεί για τη παραγωγή είτε σκυροδεμάτων είτε κεραμικών ανάλογα με την τιμή του λόγου  $\text{Si}/\text{Al}$ . Η ακαμψία και η ευκαμψία (πλαστικότητα) των γεωπολυμερών εξαρτάται σε μεγάλο βαθμό από το μοριακό λόγο  $\text{Si}/\text{Al}$ . Αν αυτός ο λόγος αυξηθεί πάνω από την τιμή  $\sim 3:1$ , το γεωπολυμερές γίνεται πιο εύκαμπτο. Αν ο λόγος είναι κάτω από  $\sim 3:1$ , σχηματίζεται η τρισδιάστατη δομή του δικτύου και το γεωπολυμερές καθίσταται κατάλληλο για χρήση ως δομικό υλικό, καθώς επίσης και ως δομή για την ενσωμάτωση απόβλητων ιόντων. Αν ο λόγος  $\text{Si}/\text{Al}$  είναι πάνω από  $3:1$  και έως  $35:1$ , η παραγόμενη δισδιάστατη δομή του γεωπολυμερούς αρμόζει περισσότερο για χρήση του ως συγκολλητικό ή ως ρητίνη εμποτισμού για το σχηματισμό σύνθετων υλικών με μορφή ινών ψάθας (πολυστρωματικών υλικών) [17]. Τα προϊόντα που σχηματίζονται με μικρό λόγο  $\text{Si}/\text{Al} < 1$  ή για λόγο  $\text{Si}/\text{Al} > 5$  δεν μπορούν σε καμία περίπτωση να αποτελέσουν δομικά υλικά και να αντικαταστήσουν το τσιμέντο στις κατασκευές. Αυτό οφείλεται στο ότι για τέτοιες τιμές του λόγου  $\text{Si}/\text{Al}$  τα γεωπολυμερή εμφανίζουν χαμηλή αντοχή, χαμηλή θερμική σταθερότητα, σχεδόν αμελητέα ανθεκτικότητα σε διαβρωτικά περιβάλλοντα, ενώ έχουν την τάση να διαλυτοποιούνται στο νερό, λόγω των υπερβολικά μεγάλων λόγων  $\text{Na}/\text{Al}$  ή/και των παρατηρούμενων ανθρακικών κρυστάλλων, που σχηματίζονται μέσα στη γεωπολυμερική μήτρα. Το τελευταίο είναι ενδεικτικό των πολύ μεγάλων ποσοτήτων ελεύθερου αλκαλίου μέσα στο προϊόν. Προκειμένου να σχηματιστούν γεωπολυμερή με ικανοποιητικές ιδιότητες, θα πρέπει κατά τη σύνθεση ο λόγος  $\text{Si}/\text{Al}$  να περιοριστεί στο εύρος  $1 < \text{Si}/\text{Al} < 5$  και ο λόγος  $\text{Na}/\text{Al}$  να μην διαφέρει πολύ από 1 [33].

Στη συνέχεια γίνεται λεπτομερέστερη αναφορά σε ιδιότητες των γεωπολυμερών και στη συμπεριφορά τους σε διάφορες συνθήκες χρησιμοποίησής τους.

### 1.6.3. Μηχανικές ιδιότητες

Τα τελευταία χρόνια η επιστημονική κοινότητα έχει στρέψει το ενδιαφέρον της στην παρασκευή αλκαλικά ενεργοποιημένων συνδετικών υλικών, τα οποία είναι αρκετά ανταγωνιστικά σε σχέση τόσο με τα συμβατικά προϊόντα του τσιμέντου Portland (OPC), όσο και με άλλα ευρέως χρησιμοποιούμενα υλικά, όπως τα πλαστικά, λόγω της υψηλής θλιπτικής τους αντοχής [2,7,10,15,17,23]. Τα υλικά αυτά, όταν επεξεργαστούν θερμικά, επιτυγχάνουν

αξιοσημείωτες τιμές θλιπτικής αντοχής έως και 50 ή 60 MPa μόλις 20 h μετά από τη παρασκευή τους. Μπορούν, επομένως, να παραχθούν δομικά στοιχεία από γεωπολυμερή, τα οποία είναι δυνατόν να αποθηκεύονται και να είναι διαθέσιμα προς πώληση [54].

Πράγματι, έχει προκύψει, ότι οι μηχανικές ιδιότητες κονιαμάτων και σκυροδεμάτων που παρασκευάστηκαν από αλκαλικά ενεργοποιημένες πρώτες ύλες είναι ίσες ή ακόμα και ανώτερες από εκείνων που παρασκευάστηκαν από τσιμέντα Portland [12]. Ενδεικτικά, μπορούν να αναφερθούν τα αποτελέσματα διαφόρων εργασιών. Για παράδειγμα, σε μια εργασία βρέθηκε, ότι οι μηχανικές ιδιότητες γεωπολυμερικού σκυροδέματος, που παρασκευάστηκε από την αλκαλική ενεργοποίηση ιπτάμενης τέφρας από διάλυμα πυριτικού νατρίου και υδροξειδίου του νατρίου, ήταν όμοιες με εκείνες του συμβατικού σκυροδέματος από OPC [15]. Τα γεωπολυμερή ιπτάμενης τέφρας χαμηλού ασβεστίου έχουν παρουσιάσει υψηλή θλιπτική αντοχή [41], ενώ και η ιπτάμενη τέφρα υψηλού ασβεστίου, που προέρχεται από την καύση του λιγνίτη, μπορεί να χρησιμοποιηθεί για την παραγωγή γεωπολυμερικού κονιάματος με θλιπτική αντοχή έως και τα 65.0 MPa [21]. Σε μια άλλη μελέτη, όπου τα γεωπολυμερή παρασκευάστηκαν με αλκαλική ενεργοποίηση μείγματος σκωρίας υψικαμίνων και μετακαολίνη με KOH και πυριτικό νάτριο, εμφάνισαν εξαιρετική θλιπτική αντοχή φτάνοντας την τιμή των 79 MPa [16]. Επίσης, μπορούν να αναφερθούν τα αποτελέσματα μιας εργασίας, όπου η θλιπτική αντοχή των 28 ημερών πάστας αλκαλικά ενεργοποιημένης ιπτάμενης τέφρας κυμαινόταν μεταξύ των 50 MPa και 80 MPa, όντας μεγαλύτερη σε σχέση με την αντίστοιχη αντοχή του κονιάματος και του σκυροδέματος από συμβατικό τσιμέντο, η οποία βρισκόταν μεταξύ των 35 MPa και 70 MPa. Στη βιβλιογραφία συναντώνται ακόμα υψηλότερες τιμές θλιπτικών αντοχών σε γεωπολυμερή σκωρίας, οι οποίες έφτασαν τα 120 MPa για το κονίαμα, και τα 160 MPa για την πάστα [10].

Οι τελικές τιμές θλιπτικών αντοχών επηρεάζονται ουσιαστικά από τις συνθήκες συντήρησης, δηλαδή από τη θερμοκρασία ωρίμανσης, αλλά και από τη χρονική διάρκεια της συντήρησης μετά την αλκαλική ενεργοποίηση. Στην βιβλιογραφία αναφέρεται ότι οι μέγιστες τιμές της αντοχής θα μπορούσαν να επιτευχθούν μετά από 6-12 h σε θερμοκρασία 60-80°C [43]. Έχει βρεθεί, ακόμα, ότι η θλιπτική αντοχή κύβων ακμής 50 mm στην ηλικία των 28 ημερών εκτεινόταν από τα 53 MPa για ωρίμανση σε θερμοκρασία περιβάλλοντος έως τα 62 MPa για ωρίμανση στους 70°C [59]. Επιπλέον, αξιοσημείωτο είναι το γεγονός ότι τα γεωπολυμερή αναπτύσσουν αρκετά σύντομα τις αντοχές τους. Μπορεί να αναφερθεί η περίπτωση, όπου οι θλιπτικές αντοχές 3 ημερών γεωπολυμερών, που παρασκευάστηκαν με αλκαλική ενεργοποίηση ιπτάμενης τέφρας με πυριτικό νάτριο και καυστικό κάλιο, αντιστοιχούν στην τυπική αντοχή του OPC μετά από 28 ημέρες [32]. Τα αποτελέσματα άλλης εργασίας έχουν δείξει, ότι οι θλιπτικές αντοχές δοκιμίων από αλκαλικά ενεργοποιημένη ιπτάμενη τέφρα, 24 h μετά τη σύνθεσή τους, είναι μεγαλύτερες από τις χαρακτηριστικές αντοχές δοκιμίων από τσιμέντο Portland μετά από 28 ημέρες ενυδάτωσης [43]. Επίσης, γεωπολυμερή που παρασκευάστηκαν από την αλκαλική ενεργοποίηση μετακαολίνη με διάλυμα πυριτικού νατρίου και υδροξειδίου του νατρίου και συντηρήθηκαν για 1 ώρα στους 65°C εμφάνισαν αντοχή σε θλίψη της τάξης των 48 MPa [2].

Υπάρχουν, όμως, και εργασίες στις οποίες φαίνεται ότι οι αντοχές των γεωπολυμερών δεν είναι τόσο υψηλές. Σε συγκεκριμένη μελέτη βρέθηκε, ότι οι αντοχές των παραγόμενων γεωπολυμερών ήταν αρκετά μικρές (<18 MPa), ανεξάρτητα από τη θερμοκρασία και το χρόνο ωρίμανσης των δοκιμίων. Επίσης, τα μέτρα ελαστικότητας των γεωπολυμερών ιπτάμενης τέφρας, στη συγκεκριμένη εργασία, είχαν αρκετά χαμηλότερες τιμές σε σχέση με τις αντίστοιχες τιμές των παστών αμιγούς τσιμέντου (όπου το μέτρο ελαστικότητας είναι της τάξης των 20-30 GPa). Το γεγονός αυτό αποτελεί εμπόδιο για τη χρήση των γεωπολυμερών σε δομικές εφαρμογές [9]. Αντίθετα αποτελέσματα έχουν παρατηρηθεί και ως προς το χρόνο ανάπτυξης των αντοχών των γεωπολυμερών. Ειδικότερα, έχει βρεθεί, ότι δοκίμια που

παρασκευάστηκαν από FBC-BA ανέπτυξαν θλιπτική αντοχή ~50 MPa ύστερα από 90 ημέρες σκλήρυνσης [24].

Πολλοί ερευνητές έχουν εξετάσει την επίδραση του λόγου  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$  στις ιδιότητες των γεωπολυμερών. Αυτό έγινε και σε μια έρευνα, όπου εξετάστηκε η δυνατότητα αξιοποίησης της τέφρας από φλοιό ρυζιού, η οποία είναι πλούσια πηγή πυριτίου, ως πρώτη ύλη για την παρασκευή γεωπολυμερών. Παρατηρήθηκε ότι η ανάμειξη της με λιγνιτική ιπτάμενη τέφρα έχει ως αποτέλεσμα το σχηματισμό γεωπολυμερών με εξαιρετικές θλιπτικές αντοχές. Συγκεκριμένα για τιμή λόγου  $\text{Si}/\text{Al}=8$  παρατηρήθηκε η μεγαλύτερη θλιπτική αντοχή της τάξης των 73 MPa του γεωπολυμερούς από FA–RHBA [30]. Σε μια μελέτη, τα γεωπολυμερή παρασκευάστηκαν κατά την αλκαλική ενεργοποίηση ιπτάμενης τέφρας τύπου C (CFA) με διάλυμα υδροξειδίου του νατρίου και πυριτικού νατρίου. Οι μεγαλύτερες θλιπτικές αντοχές επιτεύχθηκαν για λόγους  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3=1.5$  και  $\text{Na}_2\text{O}/\text{CFA}=10\%$  κ.β και ήταν της τάξης των 63.4 MPa [13].

Τέλος, η χρήση αδρανών στα γεωπολυμερή δε φαίνεται να επηρεάζει αρνητικά την ανάπτυξη των αντοχών τους. Σκυροδέματα σκωρίας με λεπτόκοκκα ασβεστολιθικά αδρανή, παρότι συντηρήθηκαν μόνο σε θερμοκρασία δωματίου, έδειξαν καλές θλιπτικές αντοχές (~45 MPa) [8]. Ακόμα, έχει προκύψει, ότι η θλιπτική αντοχή γεωπολυμερικών κονιάματων παραμένει πρακτικά σταθερή για προσθήκη αδρανών έως 50% κ.β [61].

#### 1.6.4. Φυσικές ιδιότητες

Οι φυσικές ιδιότητες, που κατέχουν τα γεωπολυμερή, τα καθιστούν ανταγωνιστικά έναντι διαφόρων παραδοσιακών υλικών, όπως το τσιμέντο και τα πλαστικά. Ειδικότερα, έχει βρεθεί, ότι το γεωπολυμερικό σκυρόδεμα εμφανίζει εξαιρετικές φυσικές ιδιότητες, οι οποίες είναι συγκρίσιμες ή ακόμα καλύτερες από τις αντίστοιχες ιδιότητες του σκυροδέματος από τσιμέντο Portland [7]. Στην παράγραφο αυτή γίνεται μια σύντομη αναφορά σε χαρακτηριστικές φυσικές ιδιότητες των γεωπολυμερών.

Τα γεωπολυμερή παρουσιάζουν χαμηλή συρρίκνωση λόγω ξήρανσης [12,41] κατά την πήξη τους και, επομένως, υψηλή σταθερότητα όγκου, καθώς και εξαιρετική συνάφεια με το χαλύβδινο οπλισμό [54]. Γενικά, η συρρίκνωση των γεωπολυμερών δεν είναι επιθυμητή, γιατί προκαλεί ρωγμές, κάτι που πρέπει να αποφεύγεται για την αξιοποίηση των γεωπολυμερών ως δομικά υλικά [8]. Επίσης, τόσο η πήξη τους όσο και η σκλήρυνσή τους είναι ταχείες αλλά ελεγχόμενες, επιτρέποντας την παρασκευή δοκιμίων οποιοδήποτε σχήματος [28]. Ο χρόνος πήξης των γεωπολυμερών διαφοροποιείται ανάλογα με τη σύνθεση και τη διαδικασία συντήρησης και μπορεί να διαρκέσει από μερικά λεπτά μέχρι και 3 ημέρες [43].

Τα γεωπολυμερή, που έχουν παρασκευαστεί χρησιμοποιώντας ιπτάμενη τέφρα χαμηλού ασβεστίου ως πρώτη ύλη, έχουν παρουσιάσει χαμηλό ερπυσμό [41]. Επίσης, σε μια εργασία έχει προκύψει, ότι τα γεωπολυμερή ιπτάμενης τέφρας έχουν τιμές φαινόμενης πυκνότητας μικρότερες από  $1740 \text{ kg/m}^3$ , κάτι που κατατάσσει τα γεωπολυμερή ανήκουν στην κατηγορία των ελαφροβαρών δομικών υλικών [9]. Αξίζει, επίσης, να αναφερθεί, ότι η εργασιμότητα του φρέσκου ανόργανου πολυμερικού σκυροδέματος (IPC – inorganic polymer concrete) δεν θα πρέπει να συγκρίνεται με το φρέσκο σκυρόδεμα, που παρασκευάζεται από το τσιμέντο Portland, διότι το φρέσκο IPC είχε πολύ υψηλό ιξώδες [48].

Τα γεωπολυμερή εμφανίζουν πολλές ομοιότητες με τους ζεόλιθους, αλλά έχουν αρκετά ομαλή επιφάνεια, καθώς και υψηλή επιφανειακή σκληρότητα [23]. Γεωπολυμερή, που παρασκευάστηκαν από την αλκαλική ενεργοποίηση μετακαολίνη με διάλυμα πυριτικού νατρίου και υδροξειδίου του νατρίου και συντηρήθηκαν για 1 ώρα στους  $65^\circ\text{C}$ , εμφάνισαν σκληρότητα κατά Mohs  $>7$  και σκληρότητα κατά Vickers περίπου 54 [2].

Σχετικά με τη χρήση αδρανών στα γεωπολυμερή, έχει παρατηρηθεί ότι κονιάματα ιπτάμενης τέφρας, τα οποία παρασκευάστηκαν με προσθήκη αδρανών 10 έως 30% κ.β., παρουσίασαν αποδεκτή ρευστότητα, ενώ τα κονιάματα που περιείχαν 40 και 50% κ.β. αδρανή ήταν πιο παχύρρευστα και λιγότερο εργάσιμα, καθιστώντας δύσκολη τη χύτευσή τους σε πλαστικές μήτρες. Επομένως η προσθήκη της άμμου συνεπάγεται μείωση της εργασιμότητας. Η χρήση των αδρανών επηρεάζει και το πορώδες των γεωπολυμερών. Σε μια εργασία έχει προκύψει, ότι καθώς το επίπεδο των αδρανών αυξανόταν, μειωνόταν το ανοιχτό πορώδες. Η μείωση του ανοιχτού πορώδους μεταξύ της πάστας και του κονιάματος με 50% wt. αδρανή ήταν 37.8%, και συνοδευόταν από αύξηση στην πυκνότητα κατά 14.5% [61].

Σύμφωνα με τον Davidovits, το γεωπολυμερικό πλέγμα περιέχει πολύ χαμηλό επίπεδο χημικά συνδεδεμένου νερού, το οποίο αποτελεί τόσο πλεονέκτημα όσο και μειονέκτημα, αφού η διαπερατότητά του μπορεί να γίνει υψηλή [7]. Η διαπερατότητα σε νερό των ανόργανων πολυμερικών σκυροδεμάτων (IPCs) είναι πολύ υψηλή συγκρινόμενη με εκείνη του συμβατικού σκυροδέματος. Σε μια μελέτη παρατηρήθηκε ότι η διαπερατότητα σε νερό των IPCs ήταν υψηλότερη από εκείνη του συμβατικού σκυροδέματος κατά περίπου 2390 φορές. Για ίδιες τιμές θλιπτικής αντοχής, ο συντελεστής διαπερατότητας σε νερό των IPCs είναι πολύ υψηλότερος από εκείνον του συμβατικού σκυροδέματος [48]. Όσον αφορά στο πορώδες των γεωπολυμερών, έχει βρεθεί ότι κυμαίνεται μεταξύ του 20%-40% [10].

#### 1.6.5. Συμπεριφορά σε υψηλές θερμοκρασίες

Σε αρκετές εργασίες αναφέρεται ότι τα γεωπολυμερή παρουσιάζουν εξαιρετική ανθεκτικότητα σε υψηλές θερμοκρασίες [7,9,12,14,54]. Αυτό αποδίδεται στο γεγονός, ότι τα γεωπολυμερή ανήκουν στην ευρύτερη οικογένεια των κεραμικών, τα οποία είναι γνωστά για την εξαιρετική θερμική τους σταθερότητα. Ωστόσο, υπάρχουν αντικρουόμενα αποτελέσματα όσον αφορά την ανθεκτικότητά τους σε υψηλές θερμοκρασίες [6,57]. Σε σύγκριση με το συμβατικό τσιμέντο Portland (OPC), τα γεωπολυμερή επιδεικνύουν καλύτερη συμπεριφορά σε φωτιά και σε υψηλές θερμοκρασίες, η οποία, μάλιστα, δεν συνοδεύεται από εκπομπή τοξικών καπνών [17,23,28]. Στο Κεφάλαιο 3 περιγράφεται αναλυτικά η συμπεριφορά των γεωπολυμερών σε υψηλές θερμοκρασίες και οι παράγοντες που την επηρεάζουν.

#### 1.6.6. Συμπεριφορά έναντι της διάβρωσης του οπλισμού

Το διάλυμα των πόρων των γεωπολυμερών περιέχει υψηλή συγκέντρωση αλκαλικών μεταλλικών κατιόντων, κάτι που εξηγεί τις υψηλές τιμές του pH του ( $\text{pH} > 13$ ). Αυτές οι τιμές είναι, προφανέστατα, ικανές να παθητικοποιήσουν το χάλυβα. Στο γεγονός αυτό αποδίδεται η καλή αντίσταση σε διάβρωση που παρατηρείται, γενικά, στη βιβλιογραφία. Ωστόσο, η ικανότητα των γεωπολυμερών να προστατεύουν το χάλυβα μπορεί να χαθεί, είτε εξαιτίας της απώλειας της αλκαλικότητας ή λόγω της εισόδου άλλων χημικών ειδών, όπως τα χλωριόντα. Η ικανότητα της γεωπολυμερικής πάστας να διατηρεί ή όχι τα αλκάλια στο πλέγμα της έχει αναγνωριστεί ως ένα δυνάμει πρόβλημα για τα γεωπολυμερή που εκτίθενται στο νερό. Η απώλεια των αλκαλίων είναι ένας περιοριστικός παράγοντας για τη χρήση τους ως συνδετικά υλικά σε εφαρμογές οπλισμένων κατασκευών [44,54,59].

#### 1.6.7. Χημικές ιδιότητες

##### Αντίδραση αλκαλίων – πυριτικών αδρανών

Η βλαβερή αντίδραση αλκαλίων – αδρανών, η οποία οδηγεί σε υποβαθμισμένα προϊόντα, είναι αρκετά περιορισμένη στα γεωπολυμερή [28], με αποτέλεσμα αυτά να μη διογκώνονται όσο τα συμβατικά συστήματα του τσιμέντου Portland [64]. Ο Davidovits έχει δημοσιεύσει ότι



τα προϊόντα αλκαλικής ενεργοποίησης δεν παρουσιάζουν την επιβλαβή αντίδραση αλκαλίου-αδρανών ακόμα και σε ισχυρά αλκαλικά περιβάλλοντα [58].

### Χημική προσβολή

Τα ανόργανα πολυμερικά τσιμέντα (IPC – inorganic polymer cements) ή γεωπολυμερή θεωρούνται ως ιδιαίτερα ανθεκτικά υλικά έναντι των οξέων, και ότι είναι πολύ πιο ανθεκτικά από τα ανταγωνιστικά τους υλικά που βασίζονται στο τσιμέντο Portland. Αυτό πιστεύεται ότι οφείλεται στην πολύ χαμηλότερη περιεκτικότητά τους σε ασβέστιο. Ωστόσο, δεν έχουν γίνει λεπτομερείς και σε βάθος χρόνου δοκιμές, ώστε να επιβεβαιωθεί ότι είναι δυνατή η χρήση τους σε εφαρμογές, όπου απαιτείται μακροχρόνια καλή απόδοση [7,9,12,15,28,40,54].

Υπάρχουν πολλές μελέτες, που δείχνουν την καλή συμπεριφορά των γεωπολυμερών έναντι των οξέων και των θεικών ιόντων. Το γεωπολυμερικό σκυρόδεμα ιπτάμενης τέφρας κλάσης F έδειξε ότι υπερτερεί έναντι του σκυροδέματος του τσιμέντου Portland, κατά τη διατήρηση σε διάλυμα θεικού οξέος [59], ενώ η πολύ καλή αντίσταση γεωπολυμερών ιπτάμενης τέφρας χαμηλού ασβεστίου έχει παρατηρηθεί και σε άλλες εργασίες [17,41]. Πάντως, πρέπει να σημειωθεί ότι έχουν υπάρξει και αποτελέσματα, που δείχνουν ότι γεωπολυμερή ιπτάμενης τέφρας κλάσης C (υψηλού ασβεστίου) ήταν σημαντικά πιο ανθεκτικά έναντι της προσβολής από θεικό οξύ (pH= 1), σε σχέση με γεωπολυμερή τεφρών χαμηλού ασβεστίου. Μια πιθανή εξήγηση είναι ότι το πορώδες και, επομένως, η διαπερατότητα των γεωπολυμερών υψηλού ασβεστίου, είναι μικρότερη από την αντίστοιχη των γεωπολυμερών με λίγο ή καθόλου ασβέστιο. Ωστόσο, η αιτία της χαμηλότερης διαπερατότητας δεν είναι εντελώς σαφής [40]. Τα γεωπολυμερή αλκαλικά ενεργοποιημένης ιπτάμενης τέφρας έχουν παρουσιάσει, επίσης, εξαιρετική ανθεκτικότητα στα διαβρωτικά διαλύματα των Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, MgSO<sub>4</sub>, NaCl [43]. Ακόμα, από τον Davidovits έχει δημοσιευτεί ότι τα προϊόντα αλκαλικής ενεργοποίησης δεν διαλύονται σε όξινα περιβάλλοντα [58]. Ωστόσο, η συμπεριφορά των γεωπολυμερών FBC-BA σε οξέα παρατηρήθηκε ότι ήταν προβληματική [24].

### Δέσμευση ιόντων

Μια εξαιρετικά χρήσιμη ιδιότητα των γεωπολυμερών είναι η ικανότητα τους να δεσμεύουν και να εξουδετερώνουν ραδιενεργά στοιχεία, όπως τα Cs και Sr, καθώς και άλλα επικίνδυνα τοξικά στοιχεία, όπως τα μη μεταλλικά στοιχεία και τα βαρέα μέταλλα. Σαν παράδειγμα μπορεί να αναφερθεί, επίσης, η δέσμευση των ιόντων Zn<sup>2+</sup>, Cu<sup>2+</sup>, Cd<sup>2+</sup> και Cr<sup>3+</sup> από γεωπολυμερική μήτρα, όπως έχει αποδειχτεί πειραματικά. Συνεπώς, τα γεωπολυμερή μπορούν να χρησιμοποιηθούν για τη σταθεροποίηση επικίνδυνων αποβλήτων [10,17,65].

#### **1.6.8. Συμπεριφορά σε θερμοκρασιακές μεταβολές**

Έχει βρεθεί πειραματικά ότι τα γεωπολυμερή αλκαλικά ενεργοποιημένης ιπτάμενης τέφρας εμφανίζουν πολύ καλή αντοχή σε κύκλους ψύξης – απόψυξης [43]. Επίσης, η συμπεριφορά γεωπολυμερών FBC-BA φάνηκε ότι ήταν αρκετά ικανοποιητική σε δοκιμές ψύξης – απόψυξης και ύγρανσης – ξήρανσης [24]. Σε μια άλλη εργασία προέκυψε, ότι η υψηλή θλιπτική αντοχή (90 MPa) γεωπολυμερικού σκυροδέματος αλκαλικά ενεργοποιημένης σκωρίας συνέβαλε στη μεγάλη του ανθεκτικότητα σε δοκιμές ψύξης – απόψυξης [63].

## 1.7. Εφαρμογές των γεωπολυμερών

Σε αντίθεση με τις αναπτυγμένες χώρες, όπου οι κατασκευές βασίζονται στο οπλισμένο σκυρόδεμα, οι αναπτυσσόμενες χώρες, και ειδικά η Κίνα, είναι πιο πρόθυμες να χρησιμοποιήσουν νέα, πρωτοποριακά υλικά σε δομικές εφαρμογές [33]. Επίσης, στην Αυστραλία, καθώς και σε άλλα μέρη του κόσμου έχει ήδη ξεκινήσει η εμπορική χρήση των γεωπολυμερών [44].

Είναι γνωστό ότι οι ιδιότητες που πρέπει να έχει ένα υλικό καθορίζονται από τις εφαρμογές στις οποίες θα χρησιμοποιηθεί. Τα γεωπολυμερή, γενικά, εμφανίζουν αυτό το πλεονέκτημα, δηλαδή μεταβάλλοντας τη σύνθεση τους προκύπτουν προϊόντα με τις επιθυμητές ιδιότητες ανάλογα με την τελική χρήση. Με βάση τα παραπάνω, βελτιστοποιώντας τη σύνθεση ανάλογα με την τελική χρήση του προϊόντος, τα γεωπολυμερή μπορούν να χρησιμοποιηθούν σε διάφορες εφαρμογές. Η βιβλιογραφία αναφέρει ότι οι εφαρμογές των γεωπολυμερών επεκτείνονται στα πεδία των νέων κεραμικών, των τσιμέντων (κατασκευή δομικών στοιχείων), των ανθεκτικών στη φωτιά υλικών, των αδιάβροχων επικαλύψεων, ενώ, επίσης, μπορούν να χρησιμοποιηθούν για τη δέσμευση επικίνδυνων τοξικών αποβλήτων και βαρέων μετάλλων [9,14]. Οι φυσικές και οι μηχανικές τους ιδιότητες τα καθιστούν ανταγωνιστικά έναντι διαφόρων παραδοσιακών υλικών όπως το τσιμέντο και τα πλαστικά [2].

### 1.7.1. Δομικές εφαρμογές

Όπως ορίζουν οι γενικοί οικοδομικοί κανονισμοί, προκειμένου ένα υλικό να χρησιμοποιηθεί ως δομικό στοιχείο θα πρέπει να συμμορφώνεται με μια σειρά από απαιτήσεις, τόσο όσον αφορά στις μηχανικές (π.χ. θλιπτική αντοχή, όριο ελαστικότητας) όσο και στις φυσικές του ιδιότητες (π.χ. χρόνος πήξης). Τα τελευταία χρόνια το ενδιαφέρον της επιστημονικής κοινότητας έχει στραφεί στην παραγωγή αλκαλικά ενεργοποιημένων αργιλοπυριτικών υλικών. Ο νέος αυτός τύπος τσιμέντων μπορεί να χρησιμοποιηθεί στη βιομηχανία προκατασκευασμένων δομικών στοιχείων για την κατασκευή σπιτιών [54].

Στη βιβλιογραφία αναφέρεται ότι, αν και τα γεωπολυμερή εμφανίζουν εξαιρετικές θλιπτικές αντοχές, για την παρασκευή τους συνήθως απαιτείται η θερμική τους ωρίμανση. Το γεγονός αυτό περιορίζει την κατασκευή μεγάλων δομικών στοιχείων επί τόπου στο έργο, αφού είναι απαραίτητη η παραμονή σε φούρνο για συγκεκριμένο χρονικό διάστημα. Για παράδειγμα, σύμφωνα με τα αποτελέσματα μιας μελέτης, απαιτείται θερμική επεξεργασία στους 80 °C για 24 h προκειμένου να επιτευχθούν ικανοποιητικές θλιπτικές αντοχές σε κονιάματα ιπτάμενης τέφρας [12]. Είναι προφανές, λοιπόν, ότι η θερμική ωρίμανση εξαιρεί τη χρήση των γεωπολυμερών από την πλειονότητα των πιθανών δομικών εφαρμογών και την περιορίζει στην παρασκευή προκατασκευασμένων δομικών στοιχείων.

Παρ' όλα αυτά, θα πρέπει να σημειωθεί ότι, σε αντίθεση με τους ισχυρισμούς διαφόρων ερευνητών, δεν απαιτείται πάντα θερμική ωρίμανση των γεωπολυμερών προκειμένου να επιτευχθούν υψηλές αντοχές. Πράγματι, στην Αυστραλία παρασκευάζονται, σε μεγάλη κλίμακα, αλκαλικά ενεργοποιημένα σκυροδέματα σε θερμοκρασία δωματίου και χρησιμοποιούνται ήδη για την κατασκευή υποδομών [7]. Επίσης, ενδεικτικά αναφέρεται μια εργασία στην οποία παρασκευάστηκαν σκυροδέματα από την ανάμειξη αλκαλικά ενεργοποιημένης σκωρίας με λεπτά ασβεστολιθικά αδρανή. Τα παραγόμενα σκυροδέματα, παρότι συντηρήθηκαν σε θερμοκρασία δωματίου, παρουσίασαν καλές θλιπτικές αντοχές (~45 MPa). Το γεγονός ότι η συντήρηση των δοκιμίων έγινε σε θερμοκρασία δωματίου αποφεύγοντας περίπλοκες τεχνικές για την παρασκευή τους (αυτόκλειστη συντήρηση, συντήρηση σε υγρό θάλαμο κ.λπ.), καθιστά εφικτή την παρασκευή γεωπολυμερών σκωρίας ακόμα και στις αναπτυσσόμενες χώρες [8].

Σε μια εργασία, όπου χρησιμοποιήθηκε ιπτάμενη τέφρα γαιάνθρακα για τη σύνθεση γεωπολυμερών προέκυψε, ότι τα εν λόγω γεωπολυμερή είναι κατάλληλα για εφαρμογές στις οποίες απαιτείται σκυρόδεμα κλάσης C12/15 και ίσως και C16/20. Επίσης, θα μπορούσαν να χρησιμοποιηθούν και αλλού, όπως για παράδειγμα ως τούβλα για την κατασκευή εσωτερικών τοίχων. Στην Ιταλία τα υλικά που χρησιμοποιούνται για την κατασκευή τοίχων θα πρέπει να έχουν θλιπτική αντοχή και φαινόμενη πυκνότητα μεγαλύτερες από 8 MPa και  $2200 \text{ kgm}^{-3}$ , αντίστοιχα, και, επομένως, τα υλικά της παρούσας εργασίας θα μπορούσαν να βρουν εφαρμογή. Η ίδια εργασία έδειξε ότι οι τιμές του μέτρου ελαστικότητας των γεωπολυμερών ιπτάμενης τέφρας είναι αρκετά χαμηλότερες από τις αντίστοιχες τιμές παστών αμιγούς τσιμέντου (οι τελευταίες είναι της τάξης των 20-30 GPa). Το γεγονός αυτό αποτελεί εμπόδιο για τη χρήση τους σε δομικές εφαρμογές. Επομένως, τα ελαφροβαρή γεωπολυμερή ιπτάμενης τέφρας, που εξετάστηκαν σε αυτή την εργασία, θα μπορούσαν να χρησιμοποιηθούν ως δομικά υλικά μόνο σε προκατασκευασμένες κατασκευές, και, σε κάθε περίπτωση σε περιοχές, όπου δεν απαιτούνται υψηλές θλιπτικές αντοχές [9].

### 1.7.2. Εφαρμογές σε υψηλές θερμοκρασίες

Σε σύγκριση με τα παραδοσιακά δομικά υλικά, έχει βρεθεί ότι τα γεωπολυμερή εμφανίζουν σαφές προβάδισμα και παρουσιάζουν ικανοποιητική αντοχή κατά τη έκθεσή τους σε υψηλές θερμοκρασίες έως και τους  $1000^\circ\text{C}$ . Το γεγονός αυτό τα καθιστά πολλά υποσχόμενα υλικά για διάφορες εφαρμογές, όπως στα εμπορικά αεροσκάφη, στα πλοία και στις θαλάσσιες πλατφόρμες, στις επίγειες μεταφορές κ.λπ., όπου ο κίνδυνος πυρκαγιάς και η ανθεκτικότητα σε υψηλές θερμοκρασίες είναι σημαντικοί παράγοντες σχεδιασμού [28].

Τα αποτελέσματα μιας μελέτης έδειξαν ότι τα γεωπολυμερή από CBA (combustion bottom ashes) μπορούν να αντικαταστήσουν προϊόντα του συμβατικού τσιμέντου ή/και προϊόντα των οργανικών πολυμερών σε διάφορες εφαρμογές, όπου η θερμική σταθερότητα αποτελεί ύψιστη απαίτηση [28]. Τα γεωπολυμερή μπορούν να χρησιμοποιηθούν, επίσης, ως πυροπροστατευτικές επικαλύψεις για την προστασία από τη φωτιά των συμβατικών κατασκευών από τσιμέντο Portland. Βέβαια, θα πρέπει να τονιστεί, ότι απαιτείται η ύπαρξη συνάφειας ανάμεσα στο γεωπολυμερικό προστατευτικό στρώμα και στο υπόστρωμα [6]. Σε άλλη εργασία έχει προταθεί η ανάμιξη ανόργανων πολυμερών με άνθρακα. Τα παραγόμενα προϊόντα μπορούν να χρησιμοποιηθούν σε εφαρμογές όπου απαιτείται υψηλή αντοχή σε φωτιά, όπως είναι το εσωτερικό των αεροσκαφών [66].

Βέβαια, η ανθεκτικότητα των γεωπολυμερών κατά τη θερμική καταπόνησή τους αμφισβητείται σε αρκετές εργασίες και, επομένως, η εφαρμογή τους σε συνθήκες υψηλών θερμοκρασιών χρήζει περαιτέρω μελέτης [28]. Σαν παράδειγμα μπορεί να αναφερθεί μια μελέτη κατά την οποία τα γεωπολυμερή, που παρασκευάστηκαν από ιπτάμενη τέφρα κλάσης F και διαλύματα ενεργοποίησης νατρίου και καλίου, αποδείχτηκαν ακατάλληλα για την κατασκευή πυρίμαχων τούβλων, λόγω της σημαντικής μείωσης των θλιπτικών αντοχών τους ύστερα από έκθεση σε υψηλές θερμοκρασίες, καθώς επίσης και λόγω της έντονης συρρίκνωσής τους, η οποία στις περισσότερες των περιπτώσεων υπερέβη το 1.5% [1].

### 1.7.3. Εφαρμογές σε όξινες συνθήκες

Τα αποτελέσματα μιας εργασίας έδειξαν ότι τα γεωπολυμερή ιπτάμενης τέφρας παρουσίασαν καλύτερη συμπεριφορά, σε διαβρωτικό περιβάλλον θειικού οξέος, σε σύγκριση με τα δοκίμια τσιμέντου Portland. Ωστόσο, ο χαλύβδινος οπλισμός, που περιείχαν τα δοκίμια, δεν φάνηκε να προστατεύεται σε περιβάλλον τόσο χαμηλού pH. Ως εκ τούτου θεωρήθηκε ότι η διαπερατότητα των γεωπολυμερικών υλικών θα έπρεπε να βελτιωθεί ουσιαστικά [59]. Από μια άλλη μελέτη προέκυψε, ότι η εφαρμογή γεωπολυμερών ιπτάμενης τέφρας ως δομικών υλικών

σε διαβρωτικά περιβάλλοντα οξικού οξέος και θεικού οξέος περιεκτικότητας 5% είναι μάλλον προβληματική και χρήζει προσεκτικής μελέτης [29].

#### 1.7.4. Εφαρμογές στην εξουδετέρωση αποβλήτων και στην κατάλυση

Τα γεωπολυμερή μπορούν να χρησιμοποιηθούν για την εξουδετέρωση ραδιενεργών και επικίνδυνων αποβλήτων. Όπως είναι γνωστό, τα ραδιενεργά στοιχεία Cs και Sr αποτελούν επικίνδυνα τοξικά υλικά, η αδρανοποίηση των οποίων είναι αρκετά δύσκολη. Κατά το παρελθόν έχουν γίνει προσπάθειες δέσμευσης και αδρανοποίησης των στοιχείων αυτών από γεωπολυμερή χρησιμοποιώντας τη δοκιμή MCC-1. Η συμπεριφορά τους κρίθηκε μη ικανοποιητική για την εξουδετέρωση πυρηνικών αποβλήτων υψηλού επιπέδου. Αντίθετα, γεωπολυμερή τα οποία παρασκευάστηκαν από την αλκαλική ενεργοποίηση μετακαολίνη, χρησιμοποιώντας διάλυμα πυριτικού νατρίου του εμπορίου ή πυριτία σε στερεή μορφή και διάλυμα NaOH, εμφάνισαν ικανοποιητική συμπεριφορά για την αδρανοποίηση πυρηνικών αποβλήτων μέσου και χαμηλού επιπέδου. Σε μερικές ευρωπαϊκές χώρες, όπως στη Σλοβακία, τα γεωπολυμερή χρησιμοποιούνται ήδη από το 2003 για τη διαχείριση ραδιενεργών αποβλήτων [17].

Η βάση για την εφαρμογή των γεωπολυμερών σε καταλυτικές δράσεις, είναι η δυνατότητα δέσμευσης διαφόρων κατιόντων των μετάλλων μετάβασης στο αργιλοπυριτικό πλέγμα. Τα ιόντα αυτά αποτελούν, με τη σειρά τους, τα ενεργά κέντρα για τις καταλυτικές αντιδράσεις. Η καταλυτική δραστηριότητα των γεωπολυμερικών καταλυτών, με την ενσωμάτωση των ιόντων Fe, Co και Cu και των ιόντων του Pt στο άμορφο δίκτυο τους, αποδεικνύεται από την επιλεκτική καταλυτική αναγωγή των οξειδίων του αζώτου από την αμμωνία και από τη συνολική οξειδωση των πτητικών υδρογονανθράκων. Αυτά τα ευρήματα δίνουν τη δυνατότητα για τη σύνθεση νέων τύπων καταλυτών για ετερογενώς καταλυόμενες αντιδράσεις [36].

#### 1.7.5. Εφαρμογές στην παραγωγή αδρανών

Παλαιότερα τα ελαφροβαρή αδρανή προέρχονταν από φυσικά υλικά που εξάγονταν από τη γη, αλλά καθώς αυξανόταν η ζήτηση για αυτά, οι φυσικοί πόροι εξαντλήθηκαν. Πλέον για την παραγωγή σκυροδέματος μειωμένου βάρους χρησιμοποιούνται εναλλακτικά ελαφροβαρή αδρανή, τα οποία παράγονται από τη θερμική κατεργασία διαφόρων κοινών πετρωμάτων, όπως π.χ. θερμαίνοντας άργιλο ή σχιστόλιθους σε περιστροφική κάμινο σε θερμοκρασίες που υπερβαίνουν τους 1000-1200°C. Αυτή η διεργασία παράγει αδρανή υψηλής ποιότητας, τα οποία είναι δομικώς ισχυρά, φυσικώς σταθερά, ανθεκτικά, περιβαλλοντικώς αδρανή, υψηλώς μονωτικά, καθώς και ελαφροβαρή. Τα ελαφροβαρή σκυροδέματα χρησιμοποιούνται συνήθως στην κατασκευή κτηρίων, στα δάπεδα του καταστρώματος των γεφυρών, και, σε πιο περιορισμένο ρόλο, για ολόκληρα τα εποικοδομήματα των γεφυρών. Όμως, η θερμική διεργασία, που απαιτείται για την παραγωγή των συμβατικών ελαφροβαρών αδρανών, έχει κόστος και επιφέρει μεγάλη κατανάλωση ενέργειας. Το γεγονός αυτό καθιστά σημαντική την εφαρμογή εναλλακτικών αδρανών. Το ρόλο αυτό ενδεχομένως θα μπορούσαν να παίξουν τα κονιο-ρτοποιημένα γεωπολυμερή.

Η δυνατότητα χρησιμοποίησης γεωπολυμερών για την παραγωγή ελαφροβαρών αδρανών είναι μια πολύ ενδιαφέρουσα εφαρμογή. Όπως είναι γνωστό, η χρησιμοποίηση ελαφροβαρών αδρανών για την παρασκευή σκυροδέματος πλεονεκτεί έναντι των αδρανών κανονικού βάρους, διότι βελτιώνει τις φυσικές ιδιότητες των παραγόμενων υλικών. Συγκεκριμένα επιφέρει μείωση του νεκρού φορτίου λόγω μείωσης του βάρους, συνεισφέρει στην επίτευξη υψηλότερων μονωτικών συντελεστών, ενώ τέλος βελτιώνει και τις ηχομονωτικές τους ιδιότητες.

Στην παρούσα εργασία, πάστα αλκαλικά ενεργοποιημένης ιπτάμενης τέφρας χρησιμοποιήθηκε για την παραγωγή ελαφροβαρών αδρανών. Πιο συγκεκριμένα, η σκληρυμένη πάστα κονιορτοποιήθηκε για να παραχθούν AFLA (ελαφροβαρή αδρανή από αλκαλικά ενεργοποιημένη ιπτάμενη τέφρα – alkali-activated fly ash lightweight aggregate). Το σκυρόδεμα, που παρασκευάστηκε χρησιμοποιώντας τα εν λόγω αδρανή, εμφάνισε ικανοποιητική θλιπτική αντοχή της τάξης των 26.7 MPa ενώ είχε και καλή συμπεριφορά σε κύκλους ψύξης-απόψυξης για 6.0% πορώδες [58].

### 1.8. Περιβαλλοντικά οφέλη από τη χρήση των γεωπολυμερών

Ως γνωστόν, το σκυρόδεμα από τσιμέντο Portland αποτελεί παγκοσμίως το πιο ευρέως χρησιμοποιούμενο κατασκευαστικό υλικό, με παραγωγή που φτάνει περίπου τους  $1.7 \cdot 10^9$  τόνους το χρόνο [12]. Η παραγωγή του τσιμέντου Portland είναι μια ενεργειακά διεργασία, κατά την οποία, όχι μόνο καταναλώνονται μεγάλες ποσότητες ορυκτών καυσίμων, αλλά απελευθερώνεται, επίσης, μεγάλη ποσότητα αερίων του θερμοκηπίου (π.χ. CO<sub>2</sub>) στην ατμόσφαιρα [33]. Έχει δημοσιευτεί, ότι από αυτή τη διεργασία παράγονται 13500 εκατομμύρια τόνοι τέτοιων αερίων παγκοσμίως, οι οποίοι αποτελούν περίπου το 7% των αερίων του θερμοκηπίου που παράγονται ετησίως. Για να αντιμετωπιστεί το πρόβλημα αυτό, έχουν γίνει αρκετές προσπάθειες με χαρακτηριστικότερη τη χρησιμοποίηση ποζολανών οι οποίες αντικαθιστούν μερικώς το κλίνκερ κατά την παρασκευή του τσιμέντου Portland [51].

Ένας τρόπος για την παραγωγή ενός περιβαλλοντικά πιο φιλικού συνδετικού υλικού είναι η χρήση βιομηχανικών παραπροϊόντων, που είναι πλούσια σε οξείδια του αργιλίου και του πυριτίου. Τα υλικά αυτά, όπως η σκωρία υψικαμίνων (παραπροϊόν της χαλυβουργίας), η ιπτάμενη τέφρα (παραπροϊόν της καύσης γαιάνθρακα ή λιγνίτη στα εργοστάσια παραγωγής ηλεκτρικής ενέργειας) ή οι θερμικά επεξεργασμένες άργιλοι, όπως π.χ. ο μετακαολίνη, μπορούν να ενεργοποιηθούν με την προσθήκη αλκαλίων και να παραχθούν τα αλκαλικά ενεργοποιημένα συνδετικά υλικά, τα οποία αναφέρονται στη βιβλιογραφία ως «γεωπολυμερή» [2,12,14].

Ένα από τα πρωταρχικά πλεονεκτήματα των γεωπολυμερών έναντι των παραδοσιακών τσιμέντων, από περιβαλλοντική άποψη, είναι η πολύ χαμηλότερη εκπομπή CO<sub>2</sub> που παρατηρείται κατά την παρασκευή τους σε σχέση με την παραγωγή του τσιμέντου Portland. Αυτό οφείλεται στο γεγονός, ότι δεν απαιτείται έψηση σε υψηλές θερμοκρασίες κατά τη διαδικασία της σύνθεσης των γεωπολυμερών από τέφρες ή/και σκωρίες. Βέβαια, κατά τη γεωσύνθεση γίνεται χρήση διαλύματος ενεργοποίησης, το οποίο περιλαμβάνει κάποιο υδροξείδιο αλκαλίου ή/και πυριτικό αλκάλιο, το οποίο σε σχέση με το νερό, που απλώς απαιτείται για την ενυδάτωση του τσιμέντου, επανεισάγει κάποια περιβαλλοντική επιβάρυνση. Σε κάθε περίπτωση το συνολικό περιβαλλοντικό όφελος εξαιτίας της μη έκλυσης CO<sub>2</sub> κατά τη σύνθεση των γεωπολυμερών είναι πολύ σημαντικότερο. Η χρησιμοποίηση του μετακαολίνης ως πρώτη ύλη των γεωπολυμερών αυξάνει τις εκπομπές CO<sub>2</sub> ανά τόνο προϊόντος, εξαιτίας της απαιτούμενης έψησης του καολίνης για το σχηματισμό του μετακαολίνης. Το γεγονός αυτό σε συνδυασμό με το υψηλό κόστος παραγωγής του μετακαολίνης και την υψηλή απαίτηση σε νερό των γεωπολυμερών από το συγκεκριμένο υλικό καθιστά μη βιώσιμη την παρασκευή τους για κατασκευαστικές εφαρμογές. [7,8,33].

Γενικά, η παρασκευή των γεωπολυμερών έχει ως αποτέλεσμα μια μείωση κατά 80% ή παραπάνω των εκπομπών CO<sub>2</sub> σε σχέση με την παραγωγή του τσιμέντου Portland [7,33,39]. Μεγάλο περιβαλλοντικό ενδιαφέρον πηγάζει και από τη μειωμένη ενέργεια που απαιτείται για την παρασκευή των γεωπολυμερών σε σχέση με τα συμβατικά ανταγωνιστικά δομικά υλικά. Συγκεκριμένα, η γεωσύνθεση απαιτεί μόλις το 40% της αντίστοιχης ενέργειας που

απαιτεί η διαδικασία παραγωγής του τσιμέντου Portland [9,15,32,38,39]. Εξίσου σημαντικό είναι και το γεγονός ότι τα γεωπολυμερικά σκυροδέματα έχουν πολύ χαμηλότερη απαίτηση σε νερό εν συγκρίσει με το συμβατικό σκυροδέμα. Αυτό έχει ιδιαίτερο ενδιαφέρον όταν ένα δομικό έργο κατασκευάζεται σε φυσικώς ξηρά περιβάλλοντα, όπως είναι περιοχές της Αυστραλίας, της Μέσης Ανατολής, και τμημάτων της Ινδίας και της Κίνας. Επιπλέον, στην περίπτωση του γεωπολυμερικού σκυροδέματος δεν απαιτείται προσθήκη χημικών υπερρρευστοποιητών, οι οποίοι είναι ακριβοί σε σχέση με την τιμή του σκυροδέματος, και συνεισφέρουν επίσης στην περαιτέρω έκλυση CO<sub>2</sub> [33]. Επιπροσθέτως, η τεχνολογία των γεωπολυμερών παρέχει την ευκαιρία για επαναχρησιμοποίηση – ανακύκλωση των προαναφερθέντων βιομηχανικών παραπροϊόντων. Τα οφέλη που προκύπτουν είναι διπλά. Αφενός δίνεται προστιθέμενη αξία στα βιομηχανικά παραπροϊόντα, αφετέρου επιλύεται το πρόβλημα εναπόθεσής τους [7,32,33].

Μέχρι σήμερα ένα μικρό μέρος των υλικών αυτών μπορούσε να χρησιμοποιηθεί στη βιομηχανία για την παρασκευή σύνθετου τσιμέντου. Ενδεικτικά αναφέρεται η περίπτωση της ιπτάμενης τέφρας. Όπως αναφέρθηκε, η ιπτάμενη τέφρα είναι το κύριο στερεό απόβλητο που προέρχεται από την καύση του άνθρακα στις μονάδες παραγωγής ηλεκτρικής ενέργειας. Υπολογιζόταν ότι η παγκόσμια παραγωγή της θα είχε φτάσει τους 800 Mt το έτος 2010. Σύμφωνα με έρευνα της Αμερικανικής Εταιρίας Ανθρακικής Τέφρας (ACAA – American Coal Ash Association), η παραγωγή της ιπτάμενης τέφρας στις Η.Π.Α. έφτασε περίπου τους 71.7 εκατομμύρια τόνους το 2006 [45]. Εκτός από ένα μικρό ποσοστό της (20-30%), που χρησιμοποιείται κυρίως στη βιομηχανία τσιμέντου, η παραγόμενη ιπτάμενη τέφρα, δυστυχώς, αποτίθεται προκαλώντας περιβαλλοντικά προβλήματα τόσο στον αέρα όσο και στο έδαφος, ενώ συμβάλει και στη ρύπανση των επιφανειακών και των υπογείων υδάτων [1,49]. Εκτός από την ιπτάμενη τέφρα και τη σκωρία υψικαμίνων, για την παρασκευή γεωπολυμερών χρησιμοποιούνται, επίσης, και άλλα παραπροϊόντα, όπως οι τέφρες CBA (combustion bottom ashes) [28], οι σκωρίες μαγνησίας-σιδήρου, οι σκωρίες σιδηρονικελίου και τα παραπροϊόντα εξόρυξης από τα ορυχεία βολφραμίου. Τα υλικά αυτά δεν μπορούσαν να χρησιμοποιηθούν στη βιομηχανία τσιμέντου [33].

Τα τελευταία χρόνια έχουν γίνει μελέτες αναφορικά με τη δυνατότητα των γεωπολυμερών να αντιμετωπίσουν το πρόβλημα της απόθεσης των παραγόμενων αποβλήτων από διάφορες δραστηριότητες. Όπως είναι γνωστό, εκατομμύρια τόνοι αποβλήτων υλικών παράγονται κάθε χρόνο σε ολόκληρο τον κόσμο. Συχνά, αυτά τα απόβλητα περιέχουν χαμηλά επίπεδα βαρέων μετάλλων, τα οποία αποτελούν απειλή για το περιβάλλον. Φαίνεται ότι αυτά τα βαρέα μέταλλα μπορούν να εξαχθούν ή να εξουδετερωθούν – δεσμευθούν πριν από την απόθεση των αποβλήτων. Λαμβάνοντας υπόψη τον τεράστιο όγκο των παραγόμενων αποβλήτων, είναι ευκολότερο να εξουδετερωθούν τα βαρέα μέταλλα μέσα στα απόβλητα, παρά να εξαχθούν από αυτά ή να εφαρμοστούν άλλες μέθοδοι, όπως η εγκατάσταση γεωχημικής υποδομής για την επεξεργασία τους. Με την τεχνική της εξουδετέρωσης μπορούν να υποστούν επεξεργασία μεγάλες ποσότητες αποβλήτων και να παρεμποδιστεί η αλληλεπίδρασή τους με το περιβάλλον. Τα γεωπολυμερή έχουν χρησιμοποιηθεί για την εξουδετέρωση και τη σταθεροποίηση επικίνδυνων αποβλήτων, όπως είναι τα ραδιενεργά απόβλητα, τα μη μεταλλικά στοιχεία και τα βαρέα μέταλλα. Η τεχνική του γεωπολυμερισμού είναι ένα αναπτυσσόμενο πεδίο για την εξουδετέρωση των βαρέων μετάλλων δίνοντας λύση στο πρόβλημα απόθεσης των αποβλήτων και για το λόγο αυτό υπάρχει έντονο ενδιαφέρον της επιστημονικής κοινότητας [65].

## 1.9. Προβληματισμοί για τη χρήση των γεωπολυμερών

Κατά τη διάρκεια της τελευταίας δεκαετίας ο γεωπολυμερισμός έχει γίνει θέμα έντονου ερευνητικού ενδιαφέροντος. Παρά τις ικανοποιητικές ιδιότητες των γεωπολυμερών, η παραγωγή τους εξακολουθεί να περιορίζεται σε εργαστηριακή κλίμακα, όπου γίνεται απλά εμπειρική ανάμιξη των υλών. Τροχοπέδη στην παραγωγή τους σε ευρεία κλίμακα αποτελεί η δυσκολία κατανόησης και ελέγχου της πήξης, και η επίτευξη ικανοποιητικής επαναληψιμότητας εξαιτίας των μεταβαλλόμενων πηγών των πρώτων υλών [33].

Πιο συγκεκριμένα, τα γεωπολυμερή παρασκευάζονται, συνήθως, από τέφρες ή/και από μεταλλουργικές σκωρίες. Η σύσταση των υλικών αυτών ποικίλει βάσει της πηγής προέλευσής τους, με αποτέλεσμα να απαιτούνται μεγάλες επενδύσεις για τον χαρακτηρισμό της κάθε πηγής. Το γεγονός αυτό αποτελεί σημαντικό οικονομικό και χρονικό εμπόδιο δεδομένου ότι αυτή η μεταβλητότητα των πρώτων υλών θα πρέπει να συνυπολογίζεται για το σχεδιασμό ενός σωστού μίγματος. Υπάρχουν, όμως, και κάποια επιπλέον εμπόδια όπως:

- η έλλειψη προτυποποιημένης ονοματολογίας για τα γεωπολυμερικά/ανόργανα πολυμερικά συστήματα,
- οι εδραιωμένες απόψεις στη βιομηχανία τσιμέντου (π.χ. ότι τα αλκάλια είναι βλαβερά για όλα τα συστήματα, και ότι τα υλικά που περιέχουν ιπτάμενη τέφρα έχουν πτωχή αντίσταση σε ψύξη – απόψυξη κατά την παρουσία αλάτων),
- το γεγονός ότι στα ήδη υπάρχοντα πρότυπα, που αναφέρονται στη δόμηση, υπάρχουν περιορισμοί όσον αφορά στην ελάχιστη περιεχόμενη ποσότητα σε κλίνκερ. Τα γεωπολυμερή δεν περιέχουν τσιμέντο Portland κι έτσι δεν συμμορφώνονται με τα πρότυπα που καθορίζουν τη μέγιστη επιτρεπόμενη περιεκτικότητα συμπληρωματικού μη τσιμεντοειδούς υλικού,
- η έλλειψη πειραματικών δεδομένων ανθεκτικότητας των υλικών αυτών για μεγάλα χρονικά διαστήματα και η συντηρητική φύση της βιομηχανίας κατασκευών και δομικών προϊόντων όσον αφορά σε νέα προϊόντα (π.χ. αν ένα προϊόν αποτύχει, υπάρχει πιθανότητα για ανθρώπινες απώλειες) [33].

Εκτός από τις προαναφερθείσες τεχνικές προκλήσεις, που συναντά η παραγωγή γεωπολυμερών, υπάρχουν και πρακτικές δυσκολίες, όπως η θερμική ωρίμανση που απαιτείται για την επίτευξη προϊόντων με ικανοποιητικές ιδιότητες, ειδικά στην περίπτωση που χρησιμοποιείται ιπτάμενη τέφρα ως πρώτη ύλη γεωπολυμερισμού. Ωστόσο, όπως αναφέρθηκε και προηγουμένως, υπάρχουν περιπτώσεις [7] όπου βελτιστοποιώντας τη σύνθεση, το αλκαλικά ενεργοποιημένο συνδετικό υλικό μπορεί να πήξει και να σκληρυνθεί σε θερμοκρασία δωματίου ή ακόμα και κάτω από αυτή. Πράγματι, στην Αυστραλία παρασκευάζονται, σε μεγάλη κλίμακα, αλκαλικά ενεργοποιημένα σκυροδέματα σε θερμοκρασία δωματίου και χρησιμοποιούνται ήδη για την κατασκευή υποδομών.

Η ενανθράκωση μπορεί, επίσης, να αποτελέσει ένα δυνάμει πρόβλημα των κατασκευών από αλκαλικά ενεργοποιημένο συνδετικό υλικό, αφού δεν υπάρχει απόθεμα διαθέσιμου ασβεστίου που να παρέχει ρύθμιση του pH. Προς το παρόν, το μόνο που μπορεί να γίνει είναι η βελτιστοποίηση της γεωσύνθεσης, ώστε να παραχθεί μια συμπαγής δομή με πολύ μικρό πορώδες, που να παρεμποδίζει την εισχώρηση του CO<sub>2</sub> στο εσωτερικό των δοκιμίων [7].

Ακόμα, η συρρίκνωση, που παρατηρείται κατά την πήξη των δοκιμίων και η οποία προκαλεί ρωγμές, αποτελεί σημαντικό εμπόδιο που πρέπει να ξεπεραστεί για την αξιοποίηση των γεωπολυμερών σκωρίας ως δομικά υλικά [8].

Ένα επιπλέον πρόβλημα είναι το ακόλουθο. Όπως είναι γνωστό, σε μερικές εφαρμογές απαιτείται το συνδετικό υλικό να είναι αρκετά ρευστό. Για το λόγο αυτό συνηθίζεται η

χρησιμοποίηση υπερρευστοποιητών (superplasticizers), οι οποίοι αυξάνουν την εργασιμότητα των σκυροδεμάτων από τσιμέντο Portland. Όμως, η χρήση υπερρευστοποιητών δεν αποτελεί αποτελεσματική μέθοδο στην περίπτωση του γεωπολυμερικού σκυροδέματος [25,67]. Αυτό σημαίνει, ότι δεν μπορεί να μειωθεί η ποσότητα του νερού που προστίθεται κατά τη γεωσύνθεση, όπως θα αναμενόταν εξαιτίας της προσθήκης των υπερρευστοποιητών, και, επομένως, απαιτούνται υψηλότεροι λόγοι νερού προς συνδετικό υλικό, για να επιτευχθεί η επιθυμητή εργασιμότητα. Οι αυξημένοι λόγοι νερού προς συνδετικό υλικό επιφέρουν μείωση των θλιπτικών αντοχών των παραγόμενων δοκιμίων [7].

## 1.10. Η ιπτάμενη τέφρα

### 1.10.1. Γενικά

Όπως αναφέρθηκε και στην ενότητα 1.1.3., η ιπτάμενη τέφρα λόγω της χημικής της σύστασης αποτελεί αξιόλογη πρώτη ύλη για τη παρασκευή γεωπολυμερικών παστών, κονιαμάτων και σκυροδεμάτων. Στην παρούσα ενότητα γίνεται αναφορά στην ελληνική ιπτάμενη τέφρα όσον αφορά τη δομή της, την κατηγοριοποίησή της με βάση τη χημική της σύσταση και τις δυνατές χρήσεις της.

Η ελληνική ιπτάμενη τέφρα (ΙΤ) προέρχεται από την καύση λιγνίτη, δηλαδή γαιάνθρακα χαμηλής θερμογόνου δύναμης, στους ατμοηλεκτρικούς σταθμούς της ΔΕΗ Α.Ε. Γενικά, τα ελληνικά κοιτάσματα λιγνίτη χαρακτηρίζονται ως χαμηλής ποιότητας, με θερμογόνο δύναμη της τάξης των 4300-8600 kJ/kg, υγρασία 41-59% και ποσοστό τέφρας 15-19%. Η ετήσια παραγωγή λιγνίτη στην Ελλάδα ανέρχεται, σύμφωνα με τα στατιστικά δεδομένα του έτους 2008, σε 65.6 Mt, ενώ η παραγωγή ηλεκτρικής ενέργειας βασίζεται κατά 53% στην καύση του [68]. Συνολικά υπάρχουν 6 ατμοηλεκτρικοί σταθμοί παραγωγής στην Ελλάδα στις περιοχές Αγίου Δημητρίου, Αμυνταίου – Φιλώτα, Καρδιάς, Πτολεμαΐδας, Μελίτη και Μεγαλόπολης. Η συνολική ετήσια παραγωγή ιπτάμενης τέφρας λιγνίτη, και από τους έξι ατμοηλεκτρικούς σταθμούς, για το έτος 2007 ανήλθε σε 11 Mt [69].

Η ιπτάμενη τέφρα παράγεται, γενικά, κατά την καύση γαιάνθρακα, και ειδικά στην Ελλάδα κατά την καύση λιγνίτη, εντός φλογοθαλάμου και αποτελείται από τα μη καύσιμα ανόργανα συστατικά του, καθώς και άκαυστο άνθρακα. Η συλλογή της ιπτάμενης τέφρας γίνεται με μηχανικά μέσα (σακκόφιλτρα), είτε με ηλεκτροστατικά φίλτρα. Η ονομασία της οφείλεται στην μεταφορά της μέσω των απαγόμενων καυσαερίων [70]. Τα γενικότερα χαρακτηριστικά της ιπτάμενης τέφρας εξαρτώνται από τις συνθήκες καύσης (θερμοκρασία φλογοθαλάμων, ατμόσφαιρα μέσα στο χώρο καύσης κ.λπ.), τη λειτουργική κατάσταση των διατιθέμενων μέσων συλλογής τους (φίλτρα) καθώς και από άλλους παράγοντες, που σχετίζονται με τη λειτουργία των μονάδων και είναι δεδομένοι για κάθε περίπτωση [71].

### 1.10.2. Δομή της ιπτάμενης τέφρας

Εξετάζοντας τη δομή της ιπτάμενης τέφρας παρατηρούνται υαλώδεις και κρυσταλλικές φάσεις. Η ύπαρξη και των δύο φάσεων είναι αποτέλεσμα της τήξης πολλών ορυκτών περιεχομένων στο λιγνίτη κατά την καύση του εντός του φλογοθαλάμου. Η θερμοκρασία εντός του φλογοθαλάμου κυμαίνεται μεταξύ 900 και 1200°C [72]. Σε ένα τέτοιο εύρος θερμοκρασιών, οι οποίες υπερβαίνουν το σημείο τήξης πολλών ορυκτών συστατικών που περιέχονται στο λιγνίτη, λαμβάνουν χώρα μια σειρά από φυσικές και χημικές μεταβολές με αποτέλεσμα το σχηματισμό τόσο υαλωδών όσο και κρυσταλλικών φάσεων [73].



Οι κυριότερες ορυκτολογικές φάσεις των ελληνικών ιπτάμενων τεφρών είναι οι: χαλαζίας, άσβεστος, πορτλαντίτης, ανυδρίτης, ασβεστίτης, γκελενίτης, γισμονδίνης, ετρινγκίτης, ανορθίτης, λαβραδόριο, αλβίτης, μεργουινίτης, διοψίδιος και ακερμανίτης. Στο σημείο αυτό πρέπει να τονιστεί, ότι οι παραπάνω ορυκτολογικές φάσεις δεν είναι κοινές για όλες τις ιπτάμενες τέφρες, αλλά εξαρτώνται από το εργοστάσιο παραγωγής.

Αναφορικά με την ιπτάμενη τέφρα Μεγαλόπολης, που αποτέλεσε την πρώτη ύλη για την παρασκευή γεωπολυμερών στην παρούσα διδακτορική διατριβή, οι σημαντικότερες ορυκτολογικές φάσεις της είναι ο χαλαζίας, ο ανυδρίτης και ο αλβίτης. Ο χαλαζίας προϋπάρχει στο λιγνίτη και ένα μεγάλο μέρος του παραμένει και μετά την καύση του. Ο ανυδρίτης σχηματίζεται με δύο διαφορετικούς τρόπους: αφενός, από τον περιεχόμενο στο λιγνίτη ασβεστίτη (calcite,  $\text{CaCO}_3$ ), ο οποίος παρουσία θείου και οξυγόνου μετατρέπεται σε ανυδρίτη (anhydrite,  $\text{CaSO}_4$ ), και αφετέρου κατά την αφυδάτωση σε θερμοκρασία 400-500°C της γύψου (gypsum,  $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ) και του βασσανίτη (bassanite,  $\text{CaSO}_4 \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$ ) που, επίσης, περιέχονται στο λιγνίτη [72].

Η πλειονότητα των σωματιδίων της ΙΤ είναι υαλώδη συμπαγή ή κοίλα και σφαιρικού σχήματος. Οι ΙΤ συνίστανται από απλές και συνθετότερες σφαίρες, που περιέχουν μικρότερους σφαιρικούς κόκκους μέσα τους. Οι άδειες κοίλες σφαίρες ονομάζονται κενόσφαιρες, ενώ οι σφαίρες που περιέχουν μικρότερα σωματίδια ονομάζονται πλερόσφαιρες. Περίπου το 20% των σωματιδίων ΙΤ έχουν οπές (κενόσφαιρα). Αν και το μέγεθός τους είναι μικρότερο από μερικές εκατοντάδες μικρά ( $\mu\text{m}$ ), υπάρχουν μεμονωμένα σωματίδια τεφρών με μεγέθη μεγαλύτερα του 1 mm, όπως και με μεγέθη μικρότερα του 1  $\mu\text{m}$  [71].

### 1.10.3. Κατηγοριοποίηση της ιπτάμενης τέφρας

Γενικά, οι ιπτάμενες τέφρες διακρίνονται σε δύο μεγάλες κατηγορίες, τα χαρακτηριστικά των οποίων περιγράφονται παρακάτω.

#### Πυριτική ιπτάμενη τέφρα

Η πυριτική ιπτάμενη τέφρα (γνωστή και ως κανονική ιπτάμενη τέφρα) (siliceous fly ash) είναι μία λεπτή σκόνη από σφαιρικά κυρίως σωματίδια, που έχουν ποζολανικές ιδιότητες, και προέρχεται από την καύση ανθρακίτων ή γαιανθράκων πλούσιων σε οργανικό μέρος. Αποτελείται κυρίως από δραστικό οξείδιο του πυριτίου ( $\text{SiO}_2$ ) και οξείδιο του αργιλίου ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) (επικρατούν ενώσεις αργιλοπυριτικής σύστασης, κυρίως  $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2$  και  $3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$ ). Το υπόλοιπο περιέχει οξείδιο του σιδήρου ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ) και άλλες ενώσεις. Το ποσοστό του δραστικού οξειδίου του ασβεστίου πρέπει να είναι μικρότερο από 10.0% κατά μάζα, η δε περιεκτικότητα σε ελεύθερα άσβεστο, όπως προσδιορίζεται από τη μέθοδο που περιγράφεται στο EN 451-1, δεν πρέπει να υπερβαίνει το 1.0% κατά μάζα.

#### Ασβεστούχος ιπτάμενη τέφρα

Η ασβεστούχος ιπτάμενη τέφρα (γνωστή και ως τέφρα υψηλού περιεχομένου σε ασβέστιο – ΤΥΑ) (calcareous fly ash) είναι μία λεπτή κονία με υδραυλικές ή/και ποζολανικές ιδιότητες και προέρχεται από την καύση ανθράκων και λιγνιτών κατώτερης γεωλογικής περιόδου. Οι υδραυλικές τους ιδιότητες αποδίδονται στο ελεύθερο  $\text{CaO}$ , που περιέχουν. Αποτελείται κυρίως από δραστικό οξείδιο του ασβεστίου ( $\text{CaO}$ ), δραστικό οξείδιο του πυριτίου ( $\text{SiO}_2$ ) και οξείδιο του αργιλίου ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) (επικρατούν ενώσεις ασβεσταργλικής και ασβεστοπυριτικής σύστασης ( $3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$ ,  $4\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2$ ) ή ενίοτε και θειοασβεσταργλικής σύστασης). Το υπόλοιπο περιέχει οξείδιο του σιδήρου ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ) και άλλες ενώσεις. Η

περιεκτικότητα σε δραστικό οξείδιο του ασβεστίου δεν πρέπει να είναι χαμηλότερη από 10.0% κατά μάζα [71].

Οι ελληνικές ιπτάμενες τέφρες είναι, γενικά, ασβεστούχες, με εξαίρεση την ιπτάμενη τέφρα Μεγαλόπολης (ITM) που έχει αρκετά χαμηλότερη περιεκτικότητα σε Ca. Στην παρούσα διδακτορική διατριβή χρησιμοποιήθηκε ιπτάμενη τέφρα από τον ΑΗΣ της Μεγαλόπολης. Η υψηλή περιεκτικότητά της σε πυρίτιο εξασφαλίζει ικανοποιητικές συνθήκες για το γεωπολυμερισμό, ενώ η χαμηλή περιεκτικότητα σε ασβέστιο βελτιώνει την εργασιμότητα των δειγμάτων. Άλλα χαρακτηριστικά της συγκεκριμένης τέφρας είναι τα εξής: pH=11,71, ειδικό βάρος=2,5 g/cm<sup>3</sup>. Επίσης, η ITM είναι περισσότερο χονδρόκοκκη σε σχέση τις υπόλοιπες ιπτάμενες τέφρες, που παράγονται στην Ελλάδα, και συγκεκριμένα μόνο το 25% έχει διάμετρο μικρότερη από 40-50 μm, ενώ το d<sub>50</sub> είναι μικρότερο από 90 μm [71].

#### 1.10.4. Χρήσεις της ιπτάμενης τέφρας

Όπως αναφέρθηκε, η ετήσια παραγωγή ιπτάμενης τέφρας στην Ελλάδα εκτιμάται σε 11 Mt. Ωστόσο, λόγω της ιδιομορφίας της, η αξιοποίησή της ανέρχεται μόλις σε 25-30% εκ του οποίου περίπου το 8-11% στη βιομηχανία τσιμέντου και περίπου το 17-20% στην κατασκευή υποστρωμάτων για τη διάστρωση δαπέδου ορυχείων. Το υπόλοιπο 70-75% αποτίθεται ή διατίθεται για την αποκατάσταση εδαφών [70,74]. Τα προβλήματα που σχετίζονται με τη χρήση της είναι η ανομοιογένεια στη σύστασή της λόγω της ανομοιογένειας των κοιτασμάτων λιγνίτη, των συνθηκών καύσης και των μέσων συλλογής, η έντονη διακύμανση του περιεχόμενου S, και, τέλος, το υψηλό ποσοστό της σε ελεύθερο CaO που υπάρχει σε μερικές ιπτάμενες τέφρες [71,75].

#### Τσιμέντο – σκυρόδεμα

Οι ελληνικές ιπτάμενες τέφρες πληρούν τις προδιαγραφές του ευρωπαϊκού προτύπου EN 197-1 για τη χρήση τους ως πρόσθετα στα σύνθετα τσιμέντου τύπου CEM II και στα ποζολανικά τσιμέντα τύπου CEM IV. Η αξιοποίησή τους στη βιομηχανία τσιμέντου ανέρχεται σε 8-11%. Η χρήση της απευθείας στο έτοιμο σκυρόδεμα συναντά προβλήματα, λόγω του ενίοτε υψηλού περιεχομένου της σε S, με αποτέλεσμα, βάσει των κανονισμών, να επιτρέπεται η χρήση της μόνο στο άοπλο σκυρόδεμα.

Η προσθήκη ιπτάμενης τέφρας επιφέρει βελτίωση των ιδιοτήτων τόσο του νωπού όσο και του σκληρυμένου σκυροδέματος. Συγκεκριμένα, βελτιώνεται η εργασιμότητα του νωπού σκυροδέματος, μειώνεται η εξίδρωσή του και επιβραδύνεται η πήξη του, ενώ, τέλος, παρατηρείται σημαντική μείωση της θερμοκρασίας ενυδάτωσης. Όσον αφορά στις ιδιότητες του σκληρυμένου σκυροδέματος, παρατηρείται μείωση των αρχικών αντοχών, αλλά αύξηση των τελικών αντοχών, μείωση του πορώδους και, επομένως, βελτίωση της ανθεκτικότητάς του. Τέλος, λόγω του περιορισμού της εξίδρωσης, βελτιώνεται η συνάφεια μεταξύ του οπλισμού και του σκυροδέματος [71].

#### Οδοποιία

Η πλειονότητα των ελληνικών ιπτάμενων τεφρών πληροί τις προδιαγραφές του Ευρωπαϊκού προτύπου EN 13282 για εφαρμογή τους στην οδοποιία. Συγκεκριμένα, αυτό αφορά στην κατασκευή βάσεων και υποβάσεων οδοστρωμάτων, επιχωμάτων και στη σταθεροποίηση εδαφών στην περίπτωση που δεν τίθενται περιορισμοί ως προς τη λεπτότητα της τέφρας και την περιεκτικότητά της σε S και CaO [70].

### Σύνθεση νέων υλικών

Οι ελληνικές ιπτάμενες τέφρες μπορούν επίσης να χρησιμοποιηθούν για τη σύνθεση νέων υλικών όπως π.χ. γεωπολυμερών.

### Περιβαλλοντικές εφαρμογές

Υπάρχουν αρκετές μελέτες που αφορούν στη χρήση των ελληνικών ιπτάμενων τεφρών για την προσρόφιση ανόργανων και οργανικών ρύπων από λύματα, καθώς και στην αποκατάσταση εδαφών. Ωστόσο, η χρησιμοποίησή τους στη δεύτερη περίπτωση εγκυμονεί κινδύνους δεδομένου ότι η ιπτάμενη τέφρα περιέχει διάφορα επιβλαβή ιχνοστοιχεία. Η απελευθέρωση ορισμένων από αυτά ενδέχεται να μολύνει τον υδροφόρο ορίζοντα με αρνητικές συνέπειες για το περιβάλλον και τη δημόσια υγεία [70].

## 2. ΣΥΜΒΑΤΙΚΑ ΔΟΜΙΚΑ ΥΛΙΚΑ

### 2.1. Τσιμέντο

#### 2.1.1. Ορισμός του τσιμέντου

Ο ορισμός του τσιμέντου βάσει του Ευρωπαϊκού προτύπου EN 197-1 είναι ο εξής:

Το τσιμέντο είναι μια υδραυλική κονία, δηλαδή ένα λεπτότατα αλεσμένο ανόργανο υλικό το οποίο, όταν αναμειχθεί με νερό, σχηματίζει έναν πολτό που πήζει και σκληρύνεται διαμέσου αντιδράσεων και μηχανισμών ενυδάτωσης και το οποίο, μετά από τη σκλήρυνση, διατηρεί την αντοχή και τη σταθερότητά του ακόμα και μέσα στο νερό.

Το τσιμέντο που συμμορφώνεται με το πρότυπο EN 197-1 ονομάζεται CEM και πρέπει, όταν αναμειχθεί με κατάλληλες αναλογίες αδρανών υλικών και νερού, να μπορεί να παράγει σκυρόδεμα ή κονίαμα, το οποίο να διατηρεί την εργασιμότητά του για επαρκές χρονικό διάστημα και μετά από ορισμένο χρόνο να αποκτά καθορισμένα επίπεδα αντοχής, ενώ παράλληλα να έχει μακροχρόνια σταθερότητα όγκου.

Ως τσιμέντο Portland ορίζεται το προϊόν που προκύπτει μετά από έψηση σε θερμοκρασία κλινκεροποίησης (1380-1420 °C) ενός κατάλληλα αλεσμένου και πλήρως ομογενοποιημένου μίγματος, που αποτελείται περίπου από 75% ασβεστολιθικά και 25% αργιλοπυριτικά υλικά και συνάλεση του προκύπτοντος προϊόντος, που καλείται κλίνκερ, με την κατάλληλη ποσότητα γύψου. Σημειώνεται ότι ως τσιμέντα Portland χαρακτηρίζονται αυτά των δύο πρώτων τύπων CEM I και II (Πίνακας 2-1), στα οποία το κλίνκερ συμμετέχει σε ποσοστό υψηλότερο από 65%.

Υδραυλικές ιδιότητες, είναι οι ιδιότητες ορισμένων υλικών να σχηματίζουν, κάτω από την επίδραση νερού, σταθερές ένυδρες ενώσεις οι οποίες είναι ελάχιστα υδατοδιαλυτές και έχουν μεγάλη συνάφεια μεταξύ τους. Οι ενώσεις αυτές με την πάροδο του χρόνου αυξάνουν τη συνοχή των πολτών και των κονιαμάτων που προέρχονται από αυτές, με αποτέλεσμα την ανάπτυξη αντοχών.

Ο υδραυλικός χαρακτήρας του τσιμέντου Portland αποδίδεται κυρίως στα προϊόντα ενυδάτωσης του πυριτικού τριασβεστίου ( $C_3S$ ) και του πυριτικού διασβεστίου ( $C_2S$ ), που είναι τα κύρια ορυκτολογικά συστατικά του κλίνκερ και αποτελούν τα 2/3 της μάζας του, και δευτερευόντως στα προϊόντα ενυδάτωσης των δύο άλλων συστατικών του, που είναι το αργιλικό τριασβεστίο ( $C_3A$ ) και το σιδηραργιλικό τετρασβεστίο ( $C_4AF$ ).

Τα κύρια συστατικά του τσιμέντου Portland είναι οι ασβεστοπυριτικές ενώσεις, για αυτό και οι πρώτες ύλες για την παρασκευή τσιμέντου πρέπει να εξασφαλίζουν κυρίως  $CaO$  και  $SiO_2$  στις κατάλληλες μορφές και αναλογίες. Όμως, αυτά τα συστατικά σπάνια ευρίσκονται με την απαιτούμενη αναλογία σε μία πρώτη ύλη. Συνήθως χρησιμοποιούνται δύο πρώτες ύλες, μία με μεγάλη περιεκτικότητα σε  $CaO$ , όπως ο ασβεστόλιθος, η κιμωλία καθώς και διάφορες μάργες, και μία με μεγάλη περιεκτικότητα σε  $SiO_2$ , όπως είναι οι διάφοροι άργιλοι που προτιμώνται από τον χαλαζία, καθόσον ο τελευταίος αντιδρά πολύ δύσκολα με το  $CaO$  [71,76].

#### 2.1.2. Σύσταση του τσιμέντου

Το τσιμέντο αποτελείται από τα κύρια (main constituents) και από τα δευτερεύοντα (minor additional components – mac) συστατικά του, από το θεικό ασβέστιο και από τα πρόσθετα (additives). Στη συνέχεια γίνεται μια αναλυτικότερη αναφορά σε αυτά.

### Κύρια συστατικά

Τα κύρια συστατικά του τσιμέντου είναι ειδικά επιλεγμένα ανόργανα υλικά, τα οποία προστίθενται σε κάποια φάση της παραγωγικής διαδικασίας του (συνήθως κατά την τελική άλεση) σε ποσοστό που ξεπερνά το 5% κ.β. της συνολικής ποσότητας κυρίων και δευτερευόντων συστατικών. Εκτός από το κλίνκερ του τσιμέντου Portland (clinker, K), το οποίο έχει δεσπόζοντα ρόλο, στα κύρια συστατικά του περιλαμβάνεται η σκωρία υψικαμίνων (blastfurnace slag, S), διάφορα ποζολανικά υλικά (pozzolanic materials), φυσικά (P) ή τεχνητά (Q), διάφορες ιπτάμενες τέφρες (fly ashes), πυριτικές (V) ή ασβεστούχες (W), ο ψημένος σχιστόλιθος (burnt shale, T), ο ασβεστόλιθος (limestone, L, LL) και η πυριτική παιπάλη (silica fume, D).

### Δευτερεύοντα συστατικά

Τα δευτερεύοντα συστατικά είναι ειδικά επιλεγμένα ανόργανα φυσικά ορυκτά υλικά, τα οποία προκύπτουν κατά τη διαδικασία παραγωγής του κλίνκερ, ή συστατικά, που ορίστηκαν παραπάνω ως κύρια, εκτός και αν χρησιμοποιούνται πράγματι σαν κύρια συστατικά του τσιμέντου. Τα συστατικά αυτά προστίθενται σε κάποια φάση της παραγωγικής διαδικασίας στο τσιμέντο (συνήθως κατά την τελική άλεση) σε ποσοστό που δεν ξεπερνά το 5% κ.β. της συνολικής ποσότητας κυρίων και δευτερευόντων συστατικών. Στα δευτερεύοντα συστατικά περιλαμβάνονται και τα υλικά που είναι γνωστά ως γεμιστικά (fillers). Αυτά είναι ειδικά επιλεγμένα λεπτόκοκκα ανόργανα υλικά, αδρανή ή μη, που στοχεύουν στη βελτίωση των φυσικών ιδιοτήτων του τσιμέντου.

Τα δευτερεύοντα συστατικά, ύστερα από κατάλληλη προετοιμασία και λόγω της κοκκομετρικής τους κατανομής, βελτιώνουν τις φυσικές ιδιότητες του τσιμέντου, όπως την εργασιμότητα ή τη συγκράτηση νερού. Τα υλικά αυτά μπορεί να είναι αδρανή ή να έχουν ελαφρώς υδραυλικές, λανθάνουσες υδραυλικές ή ποζολανικές ιδιότητες. Δεν τίθενται, όμως, για αυτά τέτοιες απαιτήσεις. Η σωστή προετοιμασία των δευτερευόντων συστατικών συνίσταται από την επιλογή τους, την ομογενοποίηση και την ξήρανσή τους, καθώς και από την άλεσή τους ανάλογα με τη μορφή κατά την παραγωγή ή την παράδοσή τους. Επιπλέον, δεν πρέπει να αυξάνουν αισθητά την απαίτηση του τσιμέντου σε νερό ή να προκαλούν την καταστροφή του σκυροδέματος και/ή του κονιάματος με οποιονδήποτε τρόπο ή να μειώνουν την προστασία του οπλισμού από τη διάβρωση.

### Θεικό ασβέστιο

Το θεικό ασβέστιο προστίθεται στα προαναφερθέντα συστατικά του τσιμέντου κατά την τελική άλεση του κλίνκερ, με σκοπό τη ρύθμιση της πήξης του τσιμέντου. Το θεικό ασβέστιο μπορεί να είναι φυσική γύψος (συνηθέστερη περίπτωση), διυδρίτης ( $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ), ημιυδρίτης ( $\text{CaSO}_4 \cdot \frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$ ) ή ανυδρίτης (άνυδρο θεικό ασβέστιο,  $\text{CaSO}_4$ ) ή οποιοδήποτε μείγμα αυτών. Η γύψος και ο ανυδρίτης υπάρχουν στη φύση. Το θεικό ασβέστιο διατίθεται, επίσης, ως παραπροϊόν ορισμένων βιομηχανικών διεργασιών.

### Πρόσθετα

Τα πρόσθετα είναι υλικά τα οποία δεν ανήκουν ούτε στα κύρια μήτε στα δευτερεύοντα συστατικά του τσιμέντου. Προστίθενται για τη βελτίωση είτε της παραγωγικής διαδικασίας του τσιμέντου είτε των ιδιοτήτων του. Η συνολική ποσότητα των προσθέτων δεν πρέπει να υπερβαίνει, σε ξηρή βάση, το 1.0% της μάζας του τσιμέντου (εξαιρούνται οι χρωστικές). Η ποσότητα των οργανικών προσθέτων, επίσης σε ξηρή βάση, δεν πρέπει να υπερβαίνει το 0.5% της μάζας του τσιμέντου. Τα συγκεκριμένα πρόσθετα δεν πρέπει να συμβάλλουν στη

διάβρωση του οπλισμού ή να βλάπτουν τις ιδιότητες του τσιμέντου και του σκυροδέματος ή του κονιάματος που παράγονται από το τσιμέντο [71,76].

### **2.1.3. Κωδικοποίηση του τσιμέντου**

Τα τελευταία χρόνια και στο πλαίσιο της έκδοσης κοινών Ευρωπαϊκών κανονισμών για όλες τις χώρες της CEN (Comité Européen de Normalisation), στην οποία μετέχει και η Ελλάδα, έχουν διαμορφωθεί σειρές προτύπων, που αφορούν στο τσιμέντο και στο σκυρόδεμα. Στο σχετικό πρότυπο EN 197-1 προδιαγράφονται οι παρακάτω τύποι κοινών τσιμέντων με πολλές υποδιαίρεσεις:

- CEM I – τσιμέντα Portland,
- CEM II – σύνθετα τσιμέντα Portland,
- CEM III – σκωριοτσιμέντα,
- CEM IV – ποζολανικά τσιμέντα,
- CEM V – σύνθετα τσιμέντα.

Στο εν λόγω πρότυπο κάθε χώρα έχει συμπεριλάβει εκτός από το κλίνκερ, τα δικά της κύρια συστατικά, τα οποία είναι παραπροϊόντα βασικών βιομηχανικών δραστηριοτήτων της ή αποτελούν μέρος του ορυκτού της πλούτου και τα οποία συμβάλλουν, κατά περίπτωση, στη βελτίωση ορισμένων από τις ιδιότητες του τσιμέντου [71]. Ο Πίνακας 2-1 παρουσιάζει τα 27 προϊόντα της οικογένειας των κοινών τσιμέντων, όπως αυτά προδιαγράφονται από το πρότυπο ΕΛΟΤ EN 197-1.

Πίνακας 2-1: Τύποι τσιμέντου σύμφωνα με το Ευρωπαϊκό πρότυπο ΕΛΟΤ EN 197-1

Τύπος	Όνομασία	Κύρια συστατικά*									Δευτ συστ
		K	S	D	P	Q	V	W	T	L	
<b>ΤΣΙΜΕΝΤΑ PORTLAND**</b>											
CEM I	I	95-100	-	-	-	-	-	-	-	-	0-5
<b>ΣΥΝΘΕΤΑ ΤΣΙΜΕΝΤΑ PORTLAND</b>											
CEM II	II/A-S	80-94	6-20	-	-	-	-	-	-	-	0-5
	II/B-S	65-79	21-35	-	-	-	-	-	-	-	0-5
	II/A-D	90-94	-	6-10	-	-	-	-	-	-	0-5
	II/A-P	80-90	-	-	6-20	-	-	-	-	-	0-5
	II/B-P	65-79	-	-	21-35	-	-	-	-	-	0-5
CEM II	II/A-Q	80-94	-	-	-	6-20	-	-	-	-	0-5
	II/B-Q	65-79	-	-	-	21-35	-	-	-	-	0-5
	II/A-V	80-94	-	-	-	-	6-20	-	-	-	0-5
	II/B-V	65-79	-	-	-	-	21-35	-	-	-	0-5
	II/A-W	80-94	-	-	-	-	-	6-20	-	-	0-5
	II/B-W	65-79	-	-	-	-	-	21-35	-	-	0-5
	II/A-T	80-94	-	-	-	-	-	-	6-20	-	0-5
	II/B-T	65-79	-	-	-	-	-	-	21-35	-	0-5
	II/A-L	80-94	-	-	-	-	-	-	-	6-20	0-5
	II/B-L	65-79	-	-	-	-	-	-	-	21-35	0-5
	II/A-LL	80-94	-	-	-	-	-	-	-	6-20	0-5
	II/B-LL	65-79	-	-	-	-	-	-	-	21-35	0-5
II/A-M	80-94	6-20									0-5
II/B-M	65-79	21-35									0-5
<b>ΣΚΩΡΙΟΤΣΙΜΕΝΤΑ</b>											
CEM III	III/A	35-64	36-65	-	-	-	-	-	-	-	0-5
	III/B	20-34	66-80	-	-	-	-	-	-	-	0-5
	III/C	5-19	81-95	-	-	-	-	-	-	-	0-5
<b>ΠΟΖΟΛΑΝΙΚΑ ΤΣΙΜΕΝΤΑ</b>											
CEM IV	IV/A	65-89	-	11-35			-	-	-	-	0-5
	IV/B	45-64	-	36-55			-	-	-	-	0-5
<b>ΣΥΝΘΕΤΑ ΤΣΙΜΕΝΤΑ</b>											
CEM V	V/A	40-64	18-30	-	18-30		-	-	-	-	0-5
	V/B	20-39	31-50	-	31-50		-	-	-	-	0-5

\* Οι συμβολισμοί δίνονται στην παράγραφο 2.1.2.

\*\* Η σύνθεση είναι % κ.β. χωρίς να λαμβάνεται υπόψη η γύψος

### 2.1.4. Μηχανικές, φυσικές και χημικές ιδιότητες του τσιμέντου

Οι κανονικές αντοχές του τσιμέντου είναι οι θλιπτικές αντοχές που προσδιορίζονται σύμφωνα με το πρότυπο EN 196-1 στις 28 ημέρες και περιλαμβάνουν τρεις κατηγορίες αντοχών: 32.5, 42.5 και 52.5 N/mm<sup>2</sup>. Οι πρώιμες αντοχές μετρώνται στις 2 ημέρες εκτός από την κατηγορία των 32.5 N/mm<sup>2</sup>, για την οποία μετρώνται στις 7 ημέρες. Για κάθε κατηγορία προβλέπονται δύο τάξεις πρώιμων αντοχών. Η πρώτη κατηγορία αναφέρεται στις κανονικές πρώιμες αντοχές, και συμβολίζεται με N, ενώ η δεύτερη, που συμβολίζεται με το R, αναφέρεται στα τσιμέντα ταχείας ανάπτυξης αντοχών.

Όσον αφορά στις φυσικές ιδιότητες, προβλέπεται έλεγχος της αρχής του χρόνου πήξης και της σταθερότητας του όγκου. Και τα δύο αυτά μεγέθη πρέπει να καλύπτουν τις απαιτήσεις που εμφανίζει ο Πίνακας 2-2. [71].

Πίνακας 2-2: Μηχανικές και φυσικές απαιτήσεις τσιμέντων στο ΕΛΟΤ EN 197-1

Κατηγορία αντοχών (ονομαστική)	Αντοχή σε θλίψη (MPa)			Αρχή πήξης (min)	Διόγκωση (mm)
	2 ημέρες	7 ημέρες	28 ημέρες		
32.5 N	-	≥16	32.5-52.5	≥75	≤10
32.5 R	≥10	-	32.5-52.5		
42.5 N	≥10	-	42.5-62.5	≥60	
42.5 R	≥20	-	42.5-62.5		
52.5 N	≥20	-	≥52.5	≥45	≤10
52.5 R	≥30	-	≥52.5		

Σχετικά με τις χημικές απαιτήσεις, προβλέπεται μόνο ο έλεγχος της απώλειας πύρωσης, του αδιάλυτου υπολείμματος, τα SO<sub>3</sub>, τα χλωριόντα και η ποζολανικότητα. Οι προβλεπόμενες χημικές απαιτήσεις παρουσιάζονται στον παρακάτω πίνακα (Πίνακας 2-3).

Πίνακας 2-3: Προβλεπόμενες χημικές απαιτήσεις προτύπου ΕΛΟΤ EN 197-1

Ιδιότητα	Πρότυπο	Τύπος τσιμέντου	Κατηγορία αντοχών	Απαιτήση % w/w
Απώλεια πύρωσης	EN 196-2	CEM I CEM II	Όλες	≤5,0%
Αδιάλυτο υπόλειμμα	EN 196-2	CEM I CEM II	Όλες	≤5,0%
Θειικά (SO <sub>3</sub> )	EN 196-2	CEM I CEM II CEM IV CEM V	32,5N 32,5R 42,5N	≤3,5%
			42,5R 52,5N 52,5R	≤4,0%
		CEM III	Όλες	
Χλωριόντα	EN 196-2	Όλοι οι τύποι	Όλες	≤0,10%
Ποζολανικότητα	EN 196-5	Όλοι	Όλες	Πρέπει να ικανοποιεί τη δοκιμή ποζολανικότητας



## 2.2. Κονιάματα

### 2.2.1. Διάκριση των κονιαμάτων

Τα κονιάματα είναι μίγματα μίας ή περισσοτέρων συνδετικών υλών (κονιών), νερού, λεπτόκοκκων αδρανών (<4 mm) και, ενδεχομένως, ειδικών πρόσθετων, τα οποία έχουν αξιόλογη ρευστότητα και πλαστικότητα όταν είναι νωπά. Μετά δε από την πήξη και τη σκλήρυνση της συνδετικής ύλης, αποκτούν μηχανική αντοχή και άλλες φυσικές και χημικές ιδιότητες. Οι ιδιότητες του νωπού και του σκληρυμένου κονιάματος εξαρτώνται από το είδος και τις αναλογίες των πρώτων υλών, από τον τρόπο ανάμιξης και μορφοποίησης και από τις συνθήκες που επικρατούν και εφαρμόζονται κατά τη διάρκεια της σκλήρυνσης.

Τα κονιάματα μπορούν να διακριθούν:

- ανάλογα με τον τρόπο πήξης και σκλήρυνσης, που εξαρτάται από το είδος της κονιάς, σε υδραυλικά και αερικά,
- ανάλογα με το φαινόμενο βάρος τους σε ελαφρά (<1500 kg/m<sup>3</sup>) και σε βαρέα (>1500 kg/m<sup>3</sup>),
- ανάλογα με το είδος της κονιάς ή των αδρανών σε τσιμεντοκονιάματα, ασβεστοκονιάματα, τσιμεντοασβεστοκονιάματα, ποζολανικά κονιάματα, μαρμαροκονιάματα και γυψοκονιάματα.
- ανάλογα με τη χρήση τους σε κονιάματα δόμησης ή κονιάματα τοιχοποιίας, κονιάματα επιχρισμάτων, ισοπεδωτικά ή κονιάματα εξίσωσης δαπέδων, κονιάματα αποκατάστασης, συγκολλητικά κονιάματα και ειδικά κονιάματα.

Οι επιμέρους κατηγορίες κονιαμάτων, όπως τα θερμομονωτικά, ηχομονωτικά, πυράντοχα κλπ., είναι υποπεριπτώσεις των παραπάνω γενικών διαιρέσεων.

Η σύνθεση των μικτών κονιαμάτων εκφράζεται με τρεις αριθμούς, οι οποίοι αναφέρονται με τη σειρά, σε μέρη όγκου τσιμέντου προς ασβέστη προς άμμο. Όταν γίνεται αναφορά σε απλά κονιάματα (με μία κονία) προτίθεται ο όγκος της κονιάς σε σχέση με τον όγκο της άμμου [77].

### 2.2.2. Πρώτες ύλες των κονιαμάτων

Οι πρώτες ύλες που χρησιμοποιούνται για την παρασκευή κονιαμάτων είναι η άσβεστος, το τσιμέντο, το νερό και η άμμος.

Η φυσική υδραυλική άσβεστος προέρχεται από έψηση ειδικών μαργαϊκών ασβεστόλιθων, που περιέχουν 5-20% αργίλιο. Βάσει της περιεκτικότητας της άσβεστου σε MgCO<sub>3</sub>, αυτή διακρίνεται σε κανονική άσβεστο (MgCO<sub>3</sub>≤5%), σε μαγνησιακή άσβεστο (5≤MgCO<sub>3</sub>≤20%) και σε δολιμιτική άσβεστο (20≤MgCO<sub>3</sub>≤40%). Τα κονιάματα μπορούν επίσης να περιέχουν και κάποιες αερικές κονίες, οι συνηθέστερες από τις οποίες είναι η άργιλος, ο πηλός, οι δομικοί γύψοι, οι κονίες ανυδρίτη, οι ποζολάνες και οι ιπτάμενες τέφρες.

Όσον αφορά στο τσιμέντο, μπορούν να χρησιμοποιηθούν οι τύποι CEM I και CEM II κατά το EN 197-1. Στα κονιάματα πολλές φορές χρησιμοποιούνται τσιμέντα τοιχοποιίας, τα οποία καλύπτονται από την προδιαγραφή EN 413.

Το νερό που θα χρησιμοποιηθεί πρέπει να είναι απαλλαγμένο από επιβλαβείς προσμίξεις, όπως οργανικά και ανόργανα οξέα, λίπη και λάδια, διαλυτά σάκχαρα, αιωρούμενες ουσίες και υπερβολικά ποσά διαλυμένων αλάτων, κυρίως θεικών και χλωριούχων.

Η άμμος είναι το συνηθέστερο αδρανές υλικό που χρησιμοποιείται στα κονιάματα. Η απαίτηση που σχετίζεται με την άμμο είναι ότι δεν πρέπει να περιέχει προσμίξεις που (i) να

είναι ικανές να προκαλέσουν μείωση της αντοχής και της σταθερότητας των κονιαμάτων, (ii) να επηρεάζουν δυσμενώς άλλες ιδιότητες και (iii) να μπορούν να προκαλέσουν επιβλαβείς χημικές αντιδράσεις με την εκάστοτε συνδετική ύλη.

Ειδικότερα, κατά την επιλογή και τη χρήση της άμμου δίνεται έμφαση: (α) στην κοκκομετρική διαβάθμιση, όπου προτιμάται η χρήση αδρανών με σχετικά μεγάλο εύρος προκειμένου να καλύπτουν οι μικροί κόκκοι τα κενά που αφήνουν οι μεγαλύτεροι, (β) στην παρουσία αλάτων και άλλων προσμίξεων, καθώς και χωματοειδών υλικών, που καθιστούν δύσκολη την πρόσφυση μεταξύ της άμμου και του συνδετικού υλικού, και (γ) στην υγρασία, όπου οι αναλογίες ανάμιξης των συστατικών των κονιαμάτων, με βάση τα διάφορα πρότυπα, ισχύουν με την προϋπόθεση ότι η άμμος περιέχει υγρασία περίπου 3%. Ιδιαίτερα ξηρές ή πολύ υγρές άμμοι καταλαμβάνουν διαφορετικό χώρο. Για το λόγο αυτό, κατά τον καθορισμό των αναλογιών ενός κονιάματος, η ποσότητα της άμμου πρέπει να διορθώνεται ανάλογα με την περιεχόμενη υγρασία της [77].

## 2.3. Σκυρόδεμα

### 2.3.1. Ορισμός του σκυροδέματος

Το σκυρόδεμα είναι ένα τεχνητό δομικό υλικό, που παρασκευάζεται με την ανάμιξη τσιμέντου, χονδρόκοκκων και λεπτόκοκκων αδρανών και νερού και το οποίο στερεοποιείται με τη χημική ένωση του νερού με το τσιμέντο (ενυδάτωση), εγκλωβίζοντας μέσα στη μάζα του τα αδρανή υλικά.

Στον όρο αδρανή περιλαμβάνονται γενικά ή άμμος, το γαρμπίλι και τα σκύρα (χαλίκια). Εκτός αυτών, το νέο Ευρωπαϊκό πρότυπο (EN 206) προβλέπει την προσθήκη και άλλων συστατικών (βελτιωτικά πρόσθετα-admixtures και πρόσθετα συστατικά-additions), τα οποία τροποποιούν συγκεκριμένες ιδιότητες του σκυροδέματος.

Για την παρασκευή σκυροδέματος καλής ποιότητας απαιτείται η καλή διαλογή και σύνθεση των συστατικών του καθώς, επίσης, και η παρασκευή, διάστρωση και συντήρηση αυτού σύμφωνα με τις ισχύουσες προδιαγραφές. Στην Ελλάδα, σχετικές οδηγίες υπάρχουν στον Κανονισμό Τεχνολογίας Σκυροδέματος (ΚΤΣ-97), όπου επίσης δίνονται πολλές πληροφορίες για τον έλεγχο της ποιότητας του σκυροδέματος [71,76,78].

### 2.3.2. Πρώτες ύλες σκυροδέματος

Εκτός από το τσιμέντο, στις πρώτες ύλες περιλαμβάνονται, όπως αναφέρθηκε και προηγουμένως, τα αδρανή, το νερό ανάμιξης, τα βελτιωτικά πρόσθετα (χημικά) και τα πρόσθετα συστατικά.

#### Αδρανή υλικά

Τα αδρανή υλικά (aggregates) συνίστανται από άθραυστες ή θραυστές φυσικές ή τεχνητές ορυκτές ύλες κατάλληλες για χρήση στο σκυρόδεμα. Διακρίνονται, βάσει του προτύπου EN 1097-6, σε κανονικού βάρους με πυκνότητα σωματιδίων μεταξύ 2000 και 3000 kg/m<sup>3</sup>, σε ελαφροβαρή αδρανή, όταν η πυκνότητα είναι μικρότερη των 2000 kg/m<sup>3</sup>, και σε βαρέα αδρανή όταν η πυκνότητα είναι μεγαλύτερη από τα 3000 kg/m<sup>3</sup>.

Η ονομασία των αδρανών υλικών οφείλεται στο γεγονός ότι παραμένουν χημικά αδρανή, σε αντίθεση με το τσιμέντο και το νερό, στη χημική δράση των οποίων οφείλεται η σκλήρυνση

του σκυροδέματος. Τα αδρανή υλικά συνδέονται και συγκολλούνται μεταξύ τους και συμβάλλουν, μηχανικά μόνο, στην αντοχή του τελικού προϊόντος.

Ως αδρανή υλικά μπορούν να χρησιμοποιηθούν, θεωρητικά, οποιαδήποτε υλικά συγκεντρώνουν τις τρεις βασικές απαιτήσεις: επαρκή αντοχή, επαρκή πρόσφυση και χημική ανεκτικότητα με την τσιμεντοκονία. Τα καταλληλότερα πετρώματα είναι τα ασβεστολιθικά ή τα πυριτικά.

Τα κύρια χαρακτηριστικά των αδρανών, που επηρεάζουν την ποιότητα του τελικού προϊόντος, είναι: η αντοχή τους (αντοχή του μητρικού πετρώματος), η καθαρότητα (η ύπαρξη δηλαδή ή όχι πρόσμικτων ουσιών οι κυριότερες εκ των οποίων είναι η παιπάλη, οι οργανικές προσμίξεις και οι θειούχες ενώσεις), η πρόσφυση με την κονία, η χημική συμπεριφορά τους με άλλα συστατικά του σκυροδέματος, η κοκκομετρική τους διαβάθμιση (σχήμα και μέγεθος των κόκκων) κ.α. [71].

### Νερό ανάμιξης

Το νερό αποτελεί ένα από τα δύο ενεργά συστατικά του σκυροδέματος. Μαζί με το τσιμέντο παίρνει μέρος σε σειρά χημικών αντιδράσεων, που οδηγούν, με τη δημιουργία ένυδρων κρυστάλλων, στην πήξη και τη σκλήρυνση του μείγματος. Η βασική απαίτηση έναντι του νερού είναι να μην περιέχει συστατικά που μπορούν να βλάψουν ή να επηρεάσουν τις αντιδράσεις ενυδάτωσης. Οι κυριότερες χημικές ουσίες με δυσμενή επίδραση στην εξέλιξη των χημικών αντιδράσεων, με αποτέλεσμα τη μείωση της τελικής αντοχής ή την καθυστέρηση της πήξης είναι οι παρακάτω: η ζάχαρη, τα οξέα (π.χ.  $H_2CO_3$  ή άλλα οργανικής προέλευσης), τα λάδια και τα λίπη, οι οργανικές ουσίες.

Το χρησιμοποιούμενο νερό πρέπει να ανταποκρίνεται στην προδιαγραφή EN 1008, ενώ αν γίνεται χρήση νερού από ανακύκλωση, αυτή πρέπει να υπακούει στο παράρτημα Α της ίδιας προδιαγραφής [71].

### Βελτιωτικά ή χημικά πρόσμικτα (admixtures)

Τα υλικά αυτά προστίθενται, σε μικρές ποσότητες σε σχέση με τη μάζα του τσιμέντου, κατά τη διάρκεια της ανάμιξης του σκυροδέματος, με σκοπό την τροποποίηση των ιδιοτήτων κυρίως του νωπού, αλλά και του σκληρυμένου σκυροδέματος.

Βάσει τη κυρίας δράσης τους, τα πρόσμικτα κατατάσσονται στις εξής κατηγορίες:

- Ρευστοποιητικά (αυξάνουν τη ρευστότητα του σκυροδέματος μειώνοντας την επιφανειακή τάση του νερού και τις δυνάμεις συνοχής μεταξύ των κόκκων του τσιμέντου)
- Αερακτικά (αυξάνουν τον περιεχόμενο αέρα του σκυροδέματος και την ρευστότητά του)
- Επιβραδυντικά (απομονώνουν τις ταχύπηκτες αργυλικές ενώσεις και κυρίως το C3A)
- Επιταχυντικά (διευκολύνουν την ενυδάτωση του C3A ή/και των πυριτικών ενώσεων)
- Στεγανωτικά

Εκτός από τα παραπάνω, υπάρχουν και άλλα πρόσμικτα, όπως αντιπαγετικά, διογκωτικά και αντιδιαβρωτικά [71,79].

### Πρόσθετα συστατικά (additions)

Τα συγκεκριμένα υλικά είναι λεπτομερώς διαμερισμένα ανόργανα υλικά, τα οποία χρησιμοποιούνται στο σκυρόδεμα στοχεύοντας είτε στη βελτίωση κάποιων ιδιοτήτων του είτε στην επίτευξη συγκεκριμένων ιδιοτήτων. Σύμφωνα με το EN 206 διακρίνονται δύο κατηγορίες προσθέτων: τα σχεδόν αδρανή πρόσθετα (τύπου I, όπου υπάγονται τα φίλλερ αδρανών με προδιαγραφές σύμφωνες με το EN 12620 και τα χρώματα) και τα πρόσθετα που έχουν ποζολανικές ή λανθάνουσες υδραυλικές ιδιότητες. Τα τελευταία (τύπου II) περιλαμβάνουν τις ιπτάμενες τέφρες, σύμφωνα με το EN 450, και την πυριτική παιπάλη, κατά το EN 13263 [71,79].

### **2.3.3. Ταξινόμηση των σκυροδεμάτων**

Τα σκυροδέματα ταξινομούνται βάσει του κριτηρίου των αντοχών θλίψης 28 ημερών για τα σκληρυμένα σκυροδέματα και του κριτηρίου της κατηγορίας κάθισης για τα νωπά σκυροδέματα. Η ταξινόμηση των σκυροδεμάτων βάσει των ανωτέρω κριτηρίων παρουσιάζεται στους πίνακες που ακολουθούν (Πίνακας 2-4 και Πίνακας 2-5), αντίστοιχα.

Η μετάβαση από τη μια κατηγορία στην ανώτερή της προϋποθέτει αύξηση της ποσότητας του περιεχόμενου τσιμέντου (εφ' όσον υπάρχει διαθέσιμος ένας τύπος), που εκφράζεται σε kg τσιμέντου ανά  $m^3$  σκυροδέματος. Επίσης, τα σκυροδέματα διακρίνονται, ανάλογα με τις απαιτήσεις κάθε έργου και τις περιβαλλοντικές συνθήκες, στις εξής κατηγορίες:

- Σκυρόδεμα χωρίς ειδικές απαιτήσεις
- Σκυρόδεμα ανθεκτικό σε επιφανειακή φθορά
- Σκυρόδεμα μειωμένης υδατοπερατότητας
- Σκυρόδεμα μέσα σε νερό (όχι διαβρωτικό)
- Σκυρόδεμα στη θάλασσα
- Σκυρόδεμα εκτεθειμένο σε αέρα κορεσμένο με θαλάσσια άλατα (παραθαλάσσιο περιβάλλον)
- Σκυρόδεμα ανθεκτικό σε χημικές προσβολές [77].

Πίνακας 2-4: Κατηγορίες θλιπτικής αντοχής για κανονικού βάρους και βαρύ σκυρόδεμα σύμφωνα με τον Κ.Τ.Σ.-97

Κατηγορία σκυροδέματος	Ελάχιστη χαρακτηριστική αντοχή κυλινδρικού δοκιμίου (N/mm <sup>2</sup> )	Ελάχιστη χαρακτηριστική αντοχή κυβικού δοκιμίου (N/mm <sup>2</sup> )
C8/10	8	10
C12/15	12	15
C16/20	16	20
C20/25	20	25
C25/30	25	30
C30/37	30	37
C35/45	35	45
C40/50	40	50
C45/55	45	55
C50/60	50	60
C55/67	55	67
C60/75	60	75
C70/85	70	85
C80/95	80	95
C90/105	90	105
C100/115	100	115

Πίνακας 2-5: Προβλεπόμενες κατηγορίες κάθισης

Κατηγορία κάθισης	Κάθιση (mm)
S1	10-40
S2	50-90
S3	100-150
S4	160-210
S5	≥220

### 2.3.4. Ιδιότητες του σκυροδέματος

#### Εργασιμότητα

Ως εργασιμότητα (workability) χαρακτηρίζεται, γενικά, η ευκολία με την οποία είναι δυνατόν να μεταφερθεί, να διαστρωθεί και να συμπυκνωθεί το σκυρόδεμα. Σύμφωνα με άλλον ορισμό, η εργασιμότητα ορίζεται ως το έργο που απαιτείται για να υπερνικηθούν οι εσωτερικές τριβές και να επιτευχθεί πλήρης συμπίκνωση.

Η εργασιμότητα είναι μια σύνθετη ιδιότητα και συνδέεται με άλλες ρεολογικές ιδιότητες, όπως οι παρακάτω:

- Η ρευστότητα, που σημαίνει η ευκολία ροής ενός υλικού. Η ρευστότητα εξαρτάται κυρίως από την ποσότητα του νερού ανάμιξης.
- Η πλαστικότητα, δηλαδή η ικανότητα του υλικού να παραμορφώνεται χωρίς διακοπή της συνέχειάς του.
- Η συνοχή, που εκφράζει το αποτέλεσμα των δυνάμεων που έλκουν τα μόρια μεταξύ τους και επομένως συντελεί στην πλαστικότητα.
- Η συμπυκνωσιμότητα, που εκφράζει τη δυνατότητα του υλικού να συμπυκνωθεί και εξαρτάται από τον αρχικό βαθμό συμπίκνωσης.

Πολλές φορές χρησιμοποιείται ο όρος συνεκτικότητα για να εκφραστεί άλλοτε το εργάσιμο και άλλοτε η ρευστότητα. Η εργασιμότητα δεν μπορεί να μετρηθεί άμεσα. Για το σκοπό αυτό έχουν προταθεί μέθοδοι με τις οποίες μετριέται μία ή περισσότερες από τις παραπάνω ιδιότητες. Η κυριότερη χρησιμοποιούμενη μέθοδος είναι η κάθιση (slump) [71,77].

#### Αντοχή

Η αντοχή (strength) του σκυροδέματος σε μηχανική καταπόνηση θεωρείται ως η σημαντικότερη ιδιότητά του, παρόλο που σε μερικές περιπτώσεις άλλα χαρακτηριστικά του, όπως η ανθεκτικότητα (durability) και η διαπερατότητα (permeability), μπορεί να είναι πιο σημαντικά. Παρόλα αυτά, η αντοχή δίνει μια συνολική εικόνα της ποιότητας του σκυροδέματος, επειδή συνδέεται άμεσα με τη δομή της ενυδατωμένης τσιμεντόπαστας.

Η αντοχή του σκυροδέματος σε συγκεκριμένη ηλικία, συντήρηση και θερμοκρασία θεωρείται ότι εξαρτάται κατά βάση από δύο παράγοντες: το λόγο νερού προς τσιμέντο (w/c) και το βαθμό συμπίκνωσης (degree of compaction). Και οι δύο αυτοί παράγοντες επιδρούν στο πορώδες του σκυροδέματος και σε καλά συμπυκνωμένα σκυροδέματα το ποσοστό των κενών μειώνεται σημαντικά. Επομένως, η αντοχή του σκυροδέματος είναι συνάρτηση του όγκου των κενών χώρων του (voids) [71].

#### Πορώδες

Το σκυρόδεμα, όπως και οι φυσικοί λίθοι, δεν είναι υλικό απόλυτα συμπαγές και πλήρες, αλλά περιέχει πλήθος από εσωτερικές κοιλότητες. Οι κοιλότητες αυτές είναι κενές από στερεό υλικό και το σύνολό τους αποτελεί το πορώδες του σκυροδέματος. Οι κοιλότητες αυτές μπορεί να περιέχουν αέρα ή να είναι γεμάτες με νερό.

Το ολικό πορώδες, που χαρακτηρίζει την έκταση του πορώδους, εκφράζει το % ποσοστό ή το κλάσμα του όγκου ενός υλικού που καταλαμβάνουν οι πόροι του και δίνεται από την ακόλουθη εξίσωση:

$$\rho = \frac{V_k}{V} = \frac{\rho - \rho_\phi}{\rho}$$

όπου:  $\rho$ : ολικό πορώδες του υλικού,

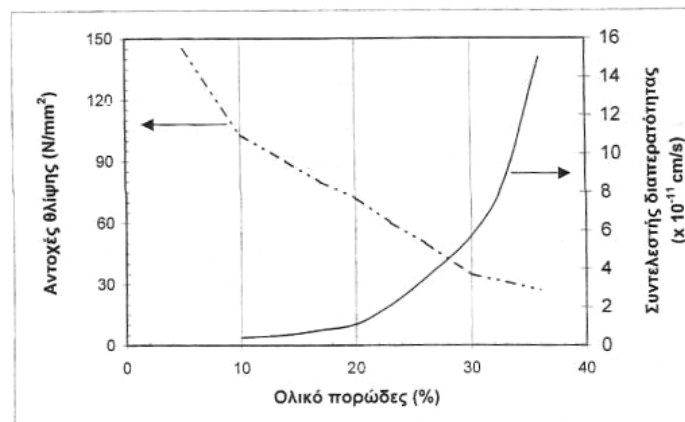
$V_k$ : ο όγκος των πόρων (κενών),

$V$ : ο φαινόμενος όγκος του υλικού,

$\rho_\phi$ : το φαινόμενο ειδικό βάρος του υλικού,

$\rho$ : το ειδικό βάρος του υλικού.

Στο σκυρόδεμα το ολικό πορώδες κυμαίνεται μεταξύ 8 και 25%, όμως, ως ιδιότητα, δε δίνει πληροφορίες για τη μορφή, το σχήμα, το μέγεθος και την κατανομή των κοιλοτήτων. Το πορώδες του σκυροδέματος επηρεάζει τις ιδιότητές του, κυρίως επιδρώντας στις αντοχές και στη διαπερατότητά του. Η επίδραση αυτή φαίνεται στο Σχήμα 2-1.



Σχήμα 2-1: Συσχέτιση αντοχών θλίψης και διαπερατότητας με το πορώδες

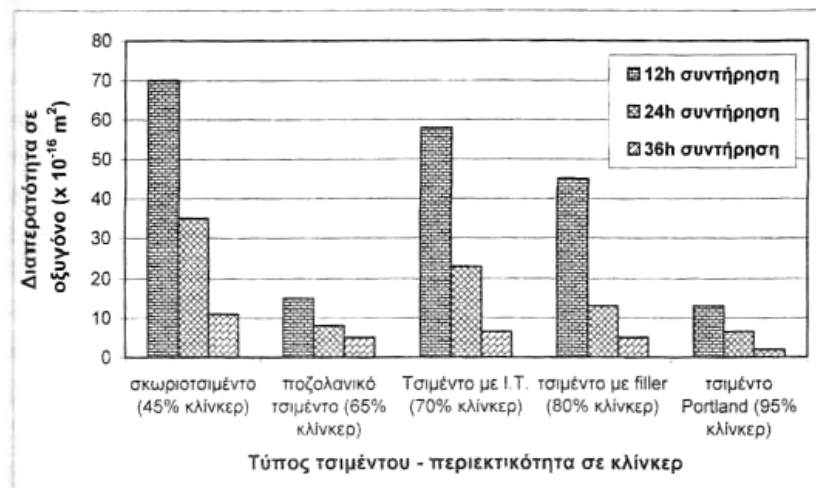
Επιπλέον, το πορώδες επηρεάζει τη χρόνια συστολή, τον ερπυσμό, την υδατοαπορροφητικότητα, την υδατοστεγανότητα, καθώς και την ανθεκτικότητα του υλικού στον παγετό.

Οι περισσότερες από τις ιδιότητες του σκυροδέματος βελτιώνονται όταν, για το ίδιο ολικό πορώδες, το μέγεθος των πόρων είναι μικρότερο (επομένως το πλήθος των πόρων, για τον ίδιο όγκο, είναι μεγαλύτερο), είναι περισσότερο ομοιόμορφα κατανομημένοι μέσα στο υλικό και το σχήμα τους πλησιάζει το σφαιρικό [71].

### Διαπερατότητα

Η διαπερατότητα του σκυροδέματος και μέσω αυτής, η ανθεκτικότητά του επηρεάζεται από τη σύσταση του τσιμέντου, από τον λόγο  $w/c$ , από το πορώδες, από το βαθμό συμπίκνωσης, από τη συντήρηση και από την ύπαρξη ρωγμών. Αναλυτικότερα για τον κάθε έναν από αυτούς τους παράγοντες μπορούν να αναφερθούν τα εξής:

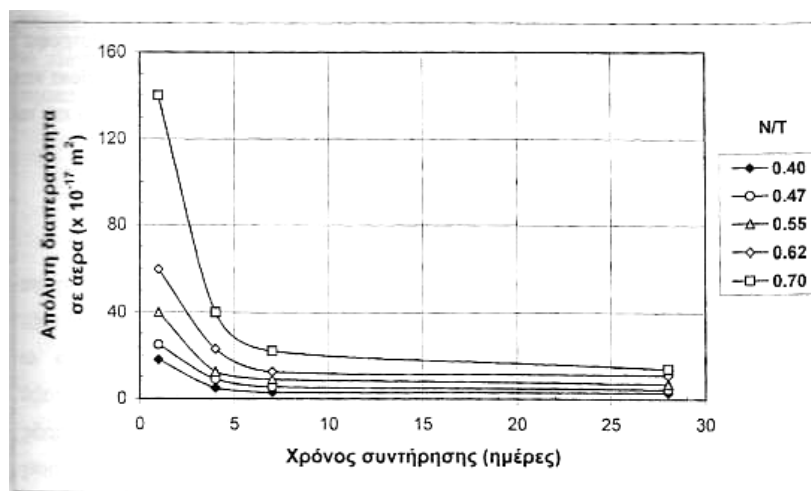
Όταν η περιεκτικότητα του τσιμέντου στο σκυρόδεμα είναι μεγαλύτερη από  $300 \text{ kg/m}^3$ , ο λόγος  $w/c$  είναι μικρός και έχει γίνει προσεκτική συντήρηση, τότε το σκυρόδεμα θα έχει μικρή διαπερατότητα. Στο Σχήμα 2-2 παρουσιάζεται η επίδραση διαφόρων τύπων τσιμέντου στη διαπερατότητα, για διάφορους χρόνους συντήρησης.



Σχήμα 2-2: Επίδραση της ποιότητας του τσιμέντου και του χρόνου συντήρησης στη διαπερατότητα του σκυροδέματος

Όταν ο λόγος w/c υπερβεί την τιμή 0.6, τότε υπάρχει δυσανάλογη αύξηση της διαπερατότητας, επειδή αυξάνεται το μέγεθος και ο αριθμός των τριχοειδών πόρων. Το πορώδες (μέγεθος και κατανομή των πόρων), καθώς και η ποσότητα του νερού που περιέχεται στους πόρους, επηρεάζουν σε μεγάλο βαθμό τη διαπερατότητα του σκυροδέματος. Συνήθως, η ανθεκτικότητα του σκυροδέματος σε φυσικές και χημικές επιδράσεις μειώνεται όσο αυξάνεται η περιεκτικότητα σε τριχοειδείς πόρους. Με τη συμπύκνωση γίνεται προσπάθεια μείωσης των κενών του αέρα στο σκυρόδεμα σε περιεκτικότητα μικρότερη από 1%. Για την επίτευξη της συμπύκνωσης εφαρμόζεται δόνηση κατά τη χύτευση.

Η συντήρηση του σκυροδέματος συνίσταται στη διατήρηση ευνοϊκών συνθηκών υγρασίας και θερμοκρασίας, ώστε να προχωρήσουν οι αντιδράσεις ενυδάτωσης. Η συντήρηση γίνεται με σκοπό αφενός για να συγκρατήσει το σκυρόδεμα τη σωστή υγρασία, ώστε να γίνει η ενυδάτωση του τσιμέντου, και αφετέρου για να προστατευθεί το σκυρόδεμα από τις απότομες αλλαγές θερμοκρασίας. Στο Σχήμα 2-3 φαίνεται ενδεικτικά η επίδραση που έχει η χρονική διάρκεια της συντήρησης στη διαπερατότητα, συναρτήσει του λόγου w/c.



Σχήμα 2-3: Επίδραση της διάρκειας συντήρησης στη διαπερατότητα



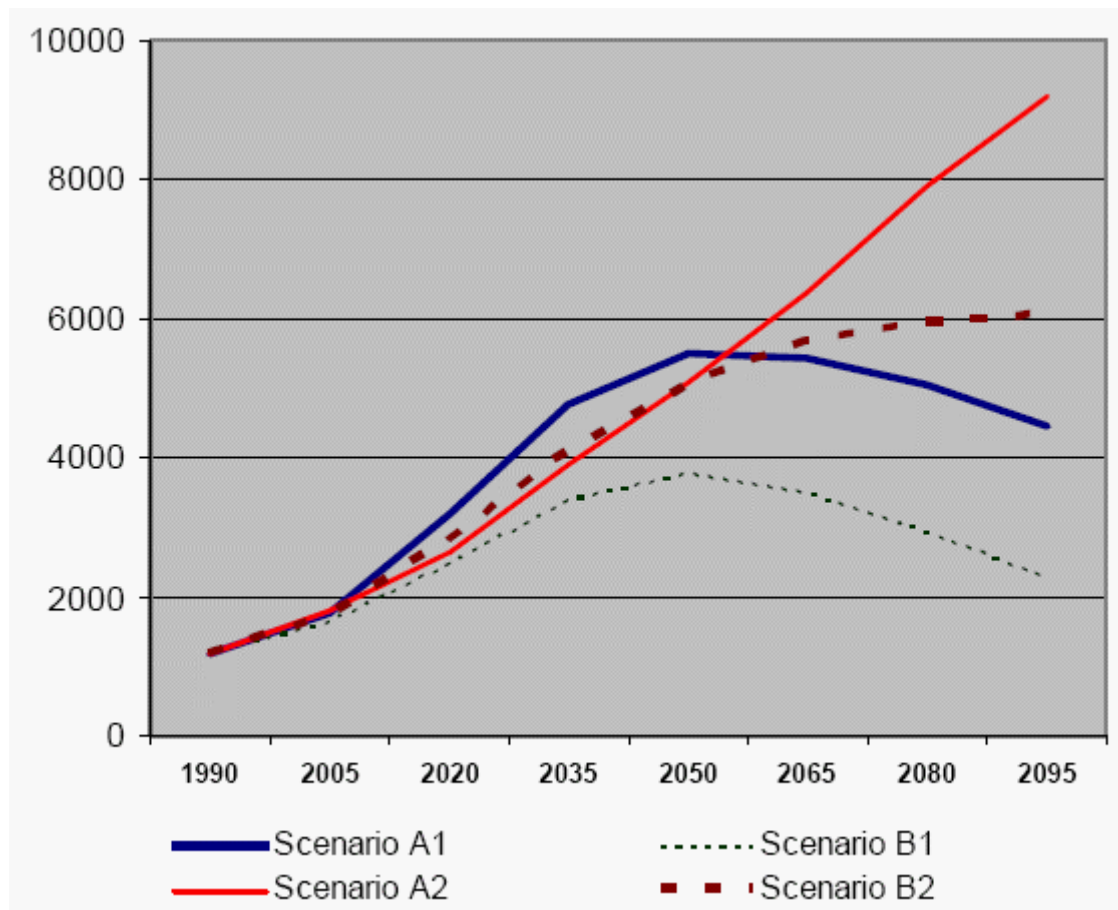
Η ύπαρξη ρωγμών διευκολύνει τη διείσδυση βλαβερών ουσιών στο εσωτερικό της κατασκευής και προς τον οπλισμό του σκυροδέματος. Οι ρωγμές μπορούν να δημιουργηθούν από διάφορες αιτίες, όπως φυσικές (συστελλόμενα αδρανή, καθίζηση σκυροδέματος), χημικές (διάβρωση οπλισμού, αντίδραση αλκαλίων-αδρανών), θερμικές (ψύξη-απόψυξη, εποχιακές μεταβολές της θερμοκρασίας, πρόωρη θερμική μεταβολή) και κατασκευαστικές (υπερφόρτιση ερπυσμός) [71].

## **2.4. Προβληματισμοί σχετικά με τη χρήση των συμβατικών δομικών υλικών**

### **2.4.1. Περιβαλλοντικά προβλήματα**

Το σκυρόδεμα αποτελεί το πιο ευρέως χρησιμοποιούμενο κατασκευαστικό υλικό και, ως εκ τούτου, το τσιμέντο Portland, που είναι το κύριο συστατικό του σκυροδέματος, είναι το κατασκευαστικό υλικό με τη μεγαλύτερη παγκόσμια παραγωγή. Η Διακυβερνητική Επιτροπή για την Κλιματική Αλλαγή (IPCC) έχει αναπτύξει τέσσερα σενάρια για την πρόβλεψη των μελλοντικών απαιτήσεων σε τσιμέντο. Τα πιθανά αυτά σενάρια, που έχουν χρονικό ορίζοντα το τέλος του 21<sup>ου</sup> αιώνα, αναπτύσσονται παρακάτω:

- Σενάριο A1: εξάλειψη του εισοδηματικού χάσματος μεταξύ των ανεπτυγμένων και των αναπτυσσόμενων χωρών, ταχεία παγκόσμια οικονομική ανάπτυξη και χαμηλή αύξηση του παγκόσμιου πληθυσμού, ταχεία εισαγωγή νέων και αποτελεσματικότερων τεχνολογιών, υψηλή παγκόσμια κατά κεφαλή χρήση ενέργειας.
- Σενάριο B1: το εισοδηματικό χάσμα μεταξύ των ανεπτυγμένων και των αναπτυσσόμενων χωρών ελαττώνεται αλλά δεν εξαλείφεται, οι υλικοί δείκτες φθίνουν, χαμηλή αύξηση του παγκόσμιου πληθυσμού και στροφή της οικονομίας προς τους τομείς των υπηρεσιών και της πληροφορίας, χαμηλή παγκόσμια κατά κεφαλή χρήση ενέργειας.
- Σενάριο A2: το εισοδηματικό χάσμα μεταξύ των ανεπτυγμένων και των αναπτυσσόμενων χωρών δεν τείνει προς εξάλειψη, το επίπεδο οικονομικής ανάπτυξης διαφέρει μεταξύ των χωρών και ο παγκόσμιος πληθυσμός παρουσιάζει έντονη αύξηση.
- Σενάριο B2: το εισοδηματικό χάσμα μεταξύ των ανεπτυγμένων και των αναπτυσσόμενων χωρών δεν εξαλείφεται, μέσα επίπεδα παγκόσμιας οικονομικής ανάπτυξης και μέτρια πληθυσμιακή αύξηση.



Σχήμα 2-4: Εκτίμηση ισοδύναμης ζήτησης σε τσιμέντο

Όπως φαίνεται στο Σχήμα 2-4, μέχρι το 2050, τα τρία από τα τέσσερα σενάρια προβλέπουν προσεγγιστικά ισοδύναμη ζήτηση σε τσιμέντο, η οποία είναι περίπου τριπλάσια εκείνης για το έτος 2005. Η αυξανόμενη ζήτηση σε τσιμέντο θα οδηγήσει σε περιβαλλοντικά προβλήματα. Αυτά αφορούν τόσο στη διαθεσιμότητα των πρώτων υλών (π.χ. του ασβεστόλιθου), όσο και στις εκπομπές διοξειδίου του άνθρακα, καθώς και στην ενεργοβόρα διαδικασία παραγωγής του τσιμέντου Portland.

Η παραγωγή του τσιμέντου Portland απαιτεί την κατανάλωση μεγάλης ποσότητας ενέργειας, ενώ ταυτόχρονα παράγεται μεγάλη ποσότητα διοξειδίου του άνθρακα, σαν αποτέλεσμα της διεργασίας της κλινκεροποίησης, που αποτελεί τμήμα της διαδικασίας παραγωγής του τσιμέντου. Πιο συγκεκριμένα, για την παραγωγή 1 τόνου τσιμέντου Portland απελευθερώνεται στην ατμόσφαιρα περίπου 1 τόνος διοξειδίου του άνθρακα [31].

Με βάση τα παραπάνω, το ζητούμενο είναι η χρήση εναλλακτικών δομικών υλικών με ιδιότητες αντίστοιχες του συμβατικού τσιμέντου, η οποία, όμως, να μην οδηγεί σε επιβάρυνση του περιβάλλοντος. Προς την κατεύθυνση αυτή έχει στραφεί το ερευνητικό ενδιαφέρον της επιστημονικής κοινότητας και τα γεωπολυμερή κατέχουν υψηλή θέση στη λίστα των υπό μελέτη υλικών. Ως γνωστόν, τα γεωπολυμερή εμφανίζουν ιδιότητες ανταγωνιστικές με τις ιδιότητες του σκληρυμένου τσιμέντου και, επομένως, μπορούν να αποτελέσουν εναλλακτικά δομικά υλικά. Παράλληλα, για την παραγωγή των γεωπολυμερών δεν απαιτείται έγνηση σε υψηλές θερμοκρασίες το οποίο έχει σαν συνέπεια τη σημαντική μείωση των αερίων του θερμοκηπίου κατά 80 με 90%, σε σχέση την παραγωγή του τσιμέντου Portland.

#### 2.4.2. Προβλήματα ανθεκτικότητας

Το σκυρόδεμα από τσιμέντο Portland αποτελεί ένα ανθεκτικό δομικό υλικό, όταν χρησιμοποιηθεί σε ένα ήπιο περιβάλλον και εφόσον έχει γίνει ο κατάλληλος σχεδιασμός για την παραγωγή του. Ωστόσο, είναι ευρέως γνωστό ότι το παραδοσιακό σκυρόδεμα μπορεί να υποστεί φθορά κατά την προσβολή του από διαβρωτικούς παράγοντες, όπως είναι τα χλωριόντα, τα θειικά ιόντα και τα οξέα. Αν και στις περισσότερες περιπτώσεις η χημική προσβολή του σκυροδέματος οφείλεται στην αντίδραση μεταξύ των διαβρωτικών παραγόντων και της πάστας του τσιμέντου, μπορούν επίσης, να υπάρξουν αντιδράσεις με τα αδρανή π.χ. η αντίδραση αλκαλίων – αδρανών. Έχουν προταθεί δύο διεργασίες, οι οποίες ελέγχουν τη χημική υποβάθμιση των υλικών που βασίζονται στο τσιμέντο. Η μία διεργασία είναι η διαλυτοποίηση των διαφόρων ένυδρων φάσεων, και η άλλη είναι η διάχυση χημικών ειδών μέσω του ρευστού των πόρων του υλικού. Στο σκυρόδεμα που παράγεται από αμιγές τσιμέντο Portland ή από σύνθετα τσιμέντα, τα κύρια προϊόντα της ενυδάτωσης που παρέχουν την αντοχή και τις συνδετικές ιδιότητες είναι ο πορτλαντίτης ( $\text{Ca}(\text{OH})_2$ ) και το ένυδρο πυριτικό ασβέστιο (C-S-H). Τα προϊόντα αυτά είναι ευάλωτα κατά τη χημική προσβολή. Οι διάφορες κατηγορίες χημικής προσβολής με τους μηχανισμούς φθοράς τους, που οδηγούν σε υποβάθμιση των ιδιοτήτων του σκυροδέματος, αναλύονται στο Κεφάλαιο 3. Η υποβάθμιση των ιδιοτήτων του σκυροδέματος μπορεί να οδηγήσει, σε μερικές περιπτώσεις, σε σοβαρή φθορά, αλλά ακόμα και στην αστοχία της κατασκευής, αν δεν γίνουν έγκαιρα εργασίες αποκατάστασης επιφέροντας σημαντική οικονομική επιβάρυνση.

Στη διεθνή βιβλιογραφία υπάρχουν αρκετές εργασίες που έχουν μελετήσει τη συμπεριφορά των γεωπολυμερών σε διαβρωτικά περιβάλλοντα. Ανάλογα με τη χρήση, η σύνθεση της παρασκευής γεωπολυμερών μπορεί να μεταβληθεί και να παραχθούν προϊόντα με ιδιότητες ισάξιες ή και καλύτερες των συμβατικών υλικών από τσιμέντο Portland.

### 3. ΑΝΘΕΚΤΙΚΟΤΗΤΑ ΔΟΜΙΚΩΝ ΥΛΙΚΩΝ

#### 3.1. Ανθεκτικότητα του σκυροδέματος

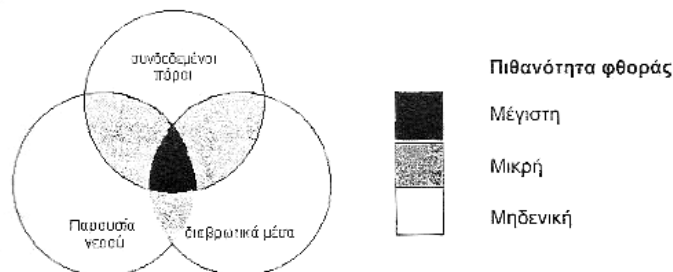
Η ανθεκτικότητα (durability) αποτελεί γενική έννοια, η οποία εκφράζει τη δυνατότητα του σκυροδέματος, και γενικά όλων των δομικών υλικών, να διατηρεί την αντοχή και τη λειτουργικότητά του στην κατασκευή, στη μέγιστη δυνατή διάρκεια. Πιο συγκεκριμένα, αναφέρεται στην ικανότητα του υλικού να μη φθείρεται από το περιβάλλον (φυσικό ή μη) στο οποίο εκτίθεται. Η φθορά του σκυροδέματος εκδηλώνεται με ρωγμές και διογκώσεις της επιφάνειάς του, με ελάττωση της μηχανικής του αντοχής, και με απώλεια της μάζας του.

Οι βασικότερες αιτίες φθοράς του σκυροδέματος είναι η διάβρωση του σιδηροπλισμού, η ψύξη-απόψυξη στα ψυχρά κλίματα, οι χημικές αντιδράσεις μεταξύ του ενυδατωμένου τσιμέντου και των διαφόρων διαβρωτικών μέσων και οι φυσικοχημικές δράσεις, που συμβαίνουν στο εσωτερικό του σκυροδέματος μεταξύ των συστατικών του.

Οι βασικοί παράγοντες που ρυθμίζουν την ανθεκτικότητα του σκυροδέματος είναι:

- Η παρουσία συνδεδεμένων πόρων.
- Η έκθεση σε διαβρωτικό περιβάλλον.
- Η παρουσία νερού.

Στο Σχήμα 3-1 παρουσιάζεται μια ποιοτική συσχέτιση των παραπάνω παραγόντων, που καθορίζουν τη φθορά του σκυροδέματος [71].



Σχήμα 3-1: Συνολική παρουσίαση της φθοράς του σκυροδέματος

Βάσει των προαναφερθέντων παραγόντων μπορεί να θεωρηθεί ότι η ανθεκτικότητα του σκυροδέματος 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 ( $\text{CO}_2$ ,  $\text{O}_2$ ).
- Το ειδικό περιβάλλον ( $\text{SO}_4^{2-}$ ,  $\text{Cl}^-$  και αλκάλια).

Η αντοχή στο χρόνο και στο περιβάλλον, καθώς και οι προκύπτουσες φθορές μιας κατασκευής εξαρτώνται άμεσα από το πορώδες και τη διαπερατότητα του σκυροδέματος, από τις περιβαλλοντικές συνθήκες και από τις μηχανικές, τις φυσικές και τις χημικές επιδράσεις. Ειδικότερα, το πορώδες, αλλά και η διαπερατότητα εξαρτώνται από τη σύσταση του τσιμέντου, από το λόγο w/c, από το βαθμό συμύκνωσης του σκυροδέματος, τη συντήρησή του και την ύπαρξη ρωγμών. Οι περιβαλλοντικές συνθήκες επηρεάζονται από τη διαθέσιμη

υγρασία, την παρουσία διαβρωτικών ουσιών στο νερό και από τη θερμοκρασία. Στις μηχανικές επιδράσεις μπορούν να αναφερθούν τα επιβαλλόμενα φορτία και οι παραμορφώσεις, όπως η διαφορική καθίζηση, η συστολή ξήρανσης, ο ερπυσμός, ο σεισμός και οι θερμοκρασιακές μικροαλλαγές. Στις φυσικές επιδράσεις υπάγονται η μηχανική φθορά (απόρριψη, υδροφθορά) και οι ακραίες θερμοκρασίες (παγετός, πυρκαγιά). Τέλος, στις χημικές ή βιολογικές επιδράσεις αναφέρονται τα οξέα, οι βάσεις, τα άλατα και τα βακτηρίδια [71].

Στις ενότητες που ακολουθούν παρουσιάζονται κάποιες παράμετροι της ανθεκτικότητας του συμβατικού σκυροδέματος.

### 3.1.1. Αντοχή σε θλίψη σκυροδέματος

Η αντοχή (strength) του σκυροδέματος σε μηχανική καταπόνηση θεωρείται ως η πιο σημαντική ιδιότητά του, παρόλο που σε μερικές περιπτώσεις άλλα χαρακτηριστικά του, όπως η ανθεκτικότητα (durability) και η διαπερατότητα (permeability), μπορεί να είναι σημαντικότερα. Η αντοχή δίνει μια συνολική εικόνα της ποιότητας του σκυροδέματος, επειδή συνδέεται άμεσα με τη δομή της ενυδατωμένης τσιμεντόπαστας και για το λόγο αυτό αποτελεί μια αναντικατάστατη μεταβλητή στο σχεδιασμό των κατασκευών.

Ενδεικτικό της σημασίας που έχει η αντοχή για τα σκυροδέματα είναι το γεγονός ότι τα σκληρυμένα σκυροδέματα ταξινομούνται με βάση την αντοχή θλίψης των 28 ημερών [71]. Οι παράγοντες που επηρεάζουν την αντοχή αυτή αναλύονται στο Κεφάλαιο 2.

### 3.1.2. Διαπερατότητα σκυροδέματος

Η διαπερατότητα του σκυροδέματος και μέσω αυτής, η ανθεκτικότητά του επηρεάζεται από τη σύσταση του τσιμέντου, από τον λόγο w/c, από το πορώδες, από το βαθμό συμπίκνωσης, από τη συντήρηση και από την ύπαρξη ρωγμών [71]. Αναλυτικότερα, ο τρόπος με τον οποίο επιδρά ο κάθε παράγοντας από αυτούς στη διαπερατότητα του δομικού αυτού υλικού αναφέρεται στο Κεφάλαιο 2.

### 3.1.3. Συμπεριφορά σκυροδέματος σε συνθήκες ψύξης-απόψυξης

Η διαδικασία της ψύξης-απόψυξης του σκυροδέματος αποτελεί, επίσης, έναν φυσικό τρόπο καταστροφής του. Η ψύξη (πάγωμα) του νερού, που συγκρατείται στους τριχοειδείς πόρους, σε χαμηλές θερμοκρασίες προκαλεί εσωτερική διόγκωση, καθώς ο πάγος καταλαμβάνει μεγαλύτερο όγκο από ότι το νερό. Αν επακολουθήσει απόψυξη και κατόπιν πάλι ψύξη, τότε λαμβάνει χώρα περαιτέρω διόγκωση. Επαναλαμβανόμενοι κύκλοι ψύξης-απόψυξης θα προκαλέσουν, τελικά, τη διάρρηξη των τοιχωμάτων των πόρων.

Η φθορά που προκαλείται από την ψύξη (παγετός) εμφανίζεται με διάφορες μορφές. Οι πιο συνηθισμένες είναι (α) η ρηγμάτωση σε όλη την επιφάνεια του σκυροδέματος, με εύρος και πλάτος ρωγμών έως 0.25 mm και 35 mm, αντίστοιχα, (β) η αποφλοίωση, που χαρακτηρίζεται από την αφαίρεση μεγάλων κομματιών από την επιφάνεια, και (γ) η απολέπιση, που διακρίνεται από την αφαίρεση επιφανειακά μικρών κομματιών μορφής λεπίδων δημιουργώντας μικρές κοιλότητες. Καθώς σχηματίζονται τα στρώματα πάγου, η έκταση της ζημιάς μπορεί να ποικίλει από την απολέπιση της επιφάνειας έως την πλήρη αποσύνθεση.

Στα εύκρατα κλίματα, οι πιο επικίνδυνες συνθήκες υφίστανται σε κατασκευές, όπως τα κράσπεδα των δρόμων και οι πλακόστρωτες επιφάνειες, οι οποίες παραμένουν υγρές για μακρά χρονικά διαστήματα. Στα ψυχρότερα κλίματα οι ζημιές λόγω ψύξης είναι πιο γενικευμένες και πιο σοβαρές, αν δεν ληφθούν οι κατάλληλες προφυλάξεις.

Οι κύριοι παράγοντες που επηρεάζουν την ανθεκτικότητα στην ψύξη (παγετό) είναι ο βαθμός κορεσμού και η δομή των πόρων της τσιμεντόπαστας. Άλλοι παράγοντες είναι το είδος του τσιμέντου, ο λόγος W/C, το μέγεθος των αδρανών και η ηλικία του σκυροδέματος.

Για ένα κλειστό περιέκτη ο κρίσιμος βαθμός κορεσμού είναι 91.7%. Αν το νερό καταλαμβάνει μεγαλύτερο όγκο από αυτό το ποσοστό, τότε, κατά την ψύξη, ο περιέκτης θα πληρωθεί με πάγο και θα υποστεί πίεση που θα οδηγήσει σε διάρρηξη. Για ένα πορώδες στερεό, όπως είναι το σκυρόδεμα, η κατάσταση είναι πιο περίπλοκη. Η φθορά του σχετίζεται με την ταχύτητα με την οποία το νερό παγώνει και με το ρυθμό με τον οποίο μπορεί να απομακρυνθεί μέσω του συστήματος των πόρων. Πιο συγκεκριμένα, η δυσμενής επίδραση του παγετού στον σκληρυμένο τσιμεντοπολλτό οφείλεται στο ότι όταν το νερό γίνεται πάγος ο όγκος του αυξάνεται κατά 9%, με αποτέλεσμα την ανάπτυξη υδραυλικών πιέσεων, το μέγεθος των οποίων εξαρτάται από την απόσταση μέχρι κάποια διαδρομή διαφυγής, από τη διαπερατότητα του γειτονικού τσιμεντοπολλτού και από το ρυθμό ψύξης του νερού. Μια άλλη αιτία αποτελεί η ανάπτυξη ωσμωτικής πίεσης λόγω μερικής ψύξης υδατοδιαλυμάτων (π.χ. διαλυμάτων αλάτων) στους τριχοειδείς πόρους σε θερμοκρασίες χαμηλότερες από το σημείο ψύξης του νερού. Ένα άλλος λόγος διόγκωσης του σκυροδέματος σχετίζεται με τριχοειδή φαινόμενα, που χαρακτηρίζονται από διαφυγή του νερού από τους πολύ μικρούς πόρους προς τους μεγαλύτερους. Επειδή τα μόρια του νερού στους πολύ μικρούς πόρους είναι αρκετά "δυσκίνητα", η αναδιάταξή τους για το σχηματισμό πάγου είναι δύσκολη και έτσι η θερμοκρασία ψύξης είναι αρκετά χαμηλότερη από αυτή του νερού των μεγαλύτερων πόρων. Έτσι το νερό των μεγάλων πόρων παγώνει πριν από αυτό των μικρών πόρων και, συνεπώς, έχει μικρότερη τάση ατμού (χαμηλότερη ενέργεια). Για να υπάρξει ισορροπία πίεσης (θερμοδυναμική ισορροπία), το νερό μετακινείται από τους μικρότερους πόρους προς τους μεγαλύτερους, όπου και παγώνει, αυξάνοντας, με αυτό τον τρόπο, τις εσωτερικές τάσεις στον σκληρυμένο τσιμεντοπολλτό και προκαλώντας θραύση. Η ανακατανομή του νερού για εξισορρόπηση των τάσεων του ατμού μπορεί να γίνει και με εξαέρωση (μετάβαση από τη στερεή στην αέρια κατάσταση). Όταν στα κενά του πάγου, που δημιουργούνται από τη διαφυγή του ατμού, εισχωρήσει νερό και παγώσει, τότε η διαστολή του πάγου θα προκαλέσει θραύση. Τέλος, η διόγκωση μερικών περιοχών λόγω ψύξης αντισταθμίζεται, σε κάποιο βαθμό, από τη συστολή άλλων περιοχών (π.χ. λόγω απώλειας του προσροφώμενου νερού από τη δομή του C-S-H).

Η φθορά που προκαλείται από την ψύξη μπορεί να παρεμποδιστεί με την εισαγωγή αέρα. Η εισαγωγή αέρα στο σκυρόδεμα γίνεται με την ανάμιξη αερακτικού προσθέτου, σε ποσοστό περίπου στο 0.05% κ.β. του τσιμέντου. Με αυτό τον τρόπο επιτυγχάνεται η παρουσία διαδρόμων διαφυγής του νερού ώστε να εκτονώνεται η εσωτερική πίεση. Οι φυσαλίδες αέρα, διαμέτρου περίπου 0.1 mm, διακρίνονται ξεκάθαρα από τις μεγαλύτερες φυσαλίδες αέρα που παγιδεύεται τυχαία. Η εισαγωγή αέρα δεν έχει, συνήθως, σημαντική επίδραση στη διαπερατότητα του σκυροδέματος, εφόσον οι φυσαλίδες δεν συνδέονται μεταξύ τους. Πράγματι, η ιοντική επιμόλυνση μπορεί να παρεμποδιστεί από τις κοιλότητες που είναι γεμάτες με αέρα. Όμως, η αντοχή του σκυροδέματος με αερακτικό πρόσθετο είναι μειωμένη. Για κάθε 1% αύξηση του όγκου των κενών στο σκυρόδεμα, η μείωση της αντοχής είναι κυμαίνεται περίπου στο 5%. Πάντως, λόγω της καλύτερης εργασιμότητας που επιφέρει η χρήση αερακτικών, ένα μικρό ποσοστό μείωσης της αντοχής αντισταθμίζεται από τη μείωση του λόγου W/C. Τέλος, τα αερακτικά σε συνδυασμό με ορισμένα ρευστοποιητικά πρόσμικτα οδηγούν σε χημικές αντιδράσεις, που καταστρέφουν τους τεχνητούς πόρους και, επομένως, πρέπει να αποφεύγεται η χρήση τους.

Για την αντικατάσταση του σκυροδέματος, που έχει υποστεί φθορές από ψύξη, μπορούν να χρησιμοποιηθούν οι συμβατικές τεχνικές τοποθέτησης σκυροδέματος. Σε αυτή την περίπτωση προτείνεται, ότι τα προς χρήση υλικά επισκευής θα πρέπει να είναι ανθεκτικά

στην ψύξη. Επιπλέον, πρέπει να δίνεται περεταίρω προσοχή έτσι, ώστε να ελαχιστοποιείται η είσοδος υγρασίας στο σκυρόδεμα και να περιορίζεται με αυτό τον τρόπο ο κίνδυνος μελλοντικής φθοράς από ψύξη [80,81,82].

### 3.1.4. Ενανθράκωση σκυροδέματος

Η ενανθράκωση είναι το αποτέλεσμα της αλληλεπίδρασης του αέριου διοξειδίου του άνθρακα της ατμόσφαιρας με το υδροξείδιο του ασβεστίου, που περιέχεται στο σκυρόδεμα. Το διοξείδιο του άνθρακα, καθώς διαλύεται στο νερό, που βρίσκεται στους πόρους του σκυροδέματος, σχηματίζει ανθρακικό οξύ, το οποίο, στη συνέχεια, αντιδρά με το υδροξείδιο του ασβεστίου, που υπάρχει στους πόρους, σχηματίζοντας ανθρακικό ασβέστιο. Καθώς λαμβάνει χώρα η διεργασία της ενανθράκωσης, το pH διατηρείται στα συνήθη επίπεδά του γύρω στο 12 με 13. Όσο προχωρά η διεργασία και όλη η διαθέσιμη ποσότητα του υδροξειδίου του ασβεστίου έχει αντιδράσει, το ανθρακικό ασβέστιο που σχηματίζεται αρχίζει να καθιζάνει, με αποτέλεσμα το pH να αρχίζει να ελαττώνεται.

Για να πραγματοποιηθεί αυτή η αντίδραση απαιτείται μικρή ποσότητα νερού. Το μεγαλύτερο ποσοστό ενανθράκωσης παρατηρείται σε αέρα με σχετική υγρασία 50-70%. Σε ξηρό σκυρόδεμα δεν πραγματοποιείται ενανθράκωση γιατί δεν μπορεί να συμβεί διάχυση, ενώ σε κορεσμένο με νερό σκυρόδεμα εμποδίζεται η διάχυση του στους πόρους του. Το νερό που παράγεται από την αντίδραση διαχέεται στο εσωτερικό του σκυροδέματος και η ενανθράκωση συνεχίζεται σε μεγαλύτερα βάθη.

Η ενανθράκωση του σκυροδέματος αποτελεί έμμεση αιτία φθοράς, καθώς όπως ήδη αναφέρθηκε μειώνει την αλκαλικότητα του τσιμεντοπολτού και συνεπώς αυξάνει τον κίνδυνο διάβρωσης του σιδηροπλισμού. Το βάθος της ενανθράκωσης μπορεί να μετρηθεί εύκολα, χρησιμοποιώντας διάλυμα δείκτη φαινολοφθαλεΐνης. Μέσω αυτής της μεθόδου μπορεί να υπολογισθεί σε τι βαθμό έχει πλησιάσει η ενανθράκωση τη χαλύβδινη ράβδο και να εκτιμηθεί ο ρυθμός ενανθράκωσης. Η πειραματική διαδικασία με την οποία προσδιορίζεται το βάθος της ενανθράκωσης περιγράφεται αναλυτικά στο Κεφάλαιο 5.

Τέλος θα πρέπει να τονιστεί ότι υπό προϋποθέσεις η ενανθράκωση των δοκιμών θα μπορούσε να θεωρηθεί ευεργετική. Πράγματι, στην περίπτωση όπου η διεργασία αυτή είναι αρκετά περιορισμένη, ενδέχεται το παραγόμενο ανθρακικό ασβέστιο που σχηματίζεται κατά την αντίδραση αυτή, το οποίο είναι και αδιάλυτο, να πληρώσει τους πόρους και τις μικρορωγμές της δομής του σκυροδέματος με αποτέλεσμα να μειωθεί η διαπερατότητά του. Αντίθετα, υπερβολική ενανθράκωση παρουσία δραστικού CO<sub>2</sub> αυξάνει τη διαπερατότητα γιατί το όξινο ανθρακικό ασβέστιο που σχηματίζεται διευρύνει τους πόρους και τις μικρορωγμές.

Το φαινόμενο της ενανθράκωσης μπορεί να περιοριστεί μέσω της αποτελεσματικής συμπύκνωσης η οποία ευνοεί τη μείωση της διαπερατότητας του σκυροδέματος [71,83].

### 3.1.5. Συμπεριφορά σκυροδέματος σε περιβάλλον θεικών ιόντων

Η προσβολή του σκυροδέματος από τα θειικά ιόντα διακρίνεται σε «εσωτερική» και σε «εξωτερική». Κατά την προσβολή από τα εσωτερικά θειικά ιόντα, τα απαραίτητα συστατικά για να εμφανιστεί η επιβλαβής διόγκωση και το ράγισμα είναι παρόντα στο σκυρόδεμα κατά τη διάρκεια της χύτευσης. Αυτή η μορφή προσβολής συνδέεται, πρωτίστως, με σκυροδέματα που υπόκεινται σε θερμική καταπόνηση. Κατά την προσβολή από εξωτερικά θειικά ιόντα, ένα ή περισσότερα από τα είδη, που συμμετέχουν στην προσβολή, προέρχεται από εξωτερική πηγή. Στις εξωτερικές πηγές θεικών ιόντων περιλαμβάνονται τα υπόγεια ύδατα και συχνά είναι φυσικής προέλευσης, αλλά τα εν λόγω ιόντα μπορούν, επίσης, να προέρχονται από

λιπάσματα (χώματα φορτισμένα με θειικά άλατα) και από βιομηχανικά απόβλητα. Η προσβολή από τα θειικά ιόντα εκδηλώνεται με τη μορφή απώλειας αντοχών, διόγκωσης, επιφανειακής θραύσης, απώλειας μάζας και τελικής αποσύνθεσης [71,84,85,86,87].

Σύμφωνα με τη βιβλιογραφία, οι μορφές προσβολής από τα θειικά ιόντα που έχουν αναγνωρισθεί είναι οι ακόλουθες:

- Η τυπική μορφή προσβολής από τα θειικά ιόντα, που συνδέεται με το σχηματισμό ετρινγκίτη ( $3\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3\cdot 3\text{CaSO}_4\cdot 32\text{H}_2\text{O}$ ) ή/και γύψου ( $\text{CaSO}_4\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ).
- Η φυσική προσβολή από τα θειικά ιόντα, που συνδέεται με την κρυστάλλωση θεικών αλάτων πάνω ή κοντά στην εξωτερική επιφάνεια.
- Ο καθυστερημένος σχηματισμός ετρινγκίτη.
- Η προσβολή από τα θειικά ιόντα, που συνδέεται με το σχηματισμό μονοθεικών (AFm) φάσεων.
- Ο σχηματισμός ταουμασίτη ( $\text{CaCO}_3\cdot\text{CaSO}_4\cdot\text{CaSiO}_3\cdot 15\text{H}_2\text{O}$ ) [88,89].

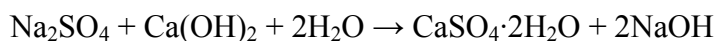
Στις υποενότητες που ακολουθούν δίνονται πιο αναλυτικά κάποια στοιχεία σχετικά με την τυπική μορφή προσβολής από τα θειικά ιόντα, καθώς και για την προσβολή από τα θειικά ιόντα που οδηγεί στο σχηματισμό του ταουμασίτη.

### 3.1.5.1. Τυπική προσβολή από τα θειικά ιόντα

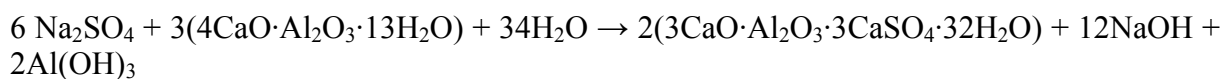
Αυτή η μορφή προσβολής λαμβάνει χώρα όταν η θερμοκρασία του περιβάλλοντος, στο βρίσκεται το σκυρόδεμα, κυμαίνεται γύρω στους  $25^\circ\text{C}$ . Η προσβολή από τα θειικά ιόντα λαμβάνει χώρα όταν τα στερεά ένυδρα (ενυδατωμένα) προϊόντα της σκληρυμένης τσιμεντόπαστας (όπως το υδροξείδιο του ασβεστίου  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  και το ένυδρο αργιλικό ασβέστιο,  $4\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3\cdot 13\text{H}_2\text{O}$ ) αντιδρούν με τα διαλυμένα άλατα, όπως το θειικό νάτριο ( $\text{Na}_2\text{SO}_4$ ), το θειικό μαγνήσιο ( $\text{MgSO}_4$ ) και το θειικό ασβέστιο ( $\text{CaSO}_4$ ). Ανάλογα με τον τύπο των κατιόντων (π.χ.  $\text{Na}^{2+}$ ,  $\text{Ca}^{2+}$  ή  $\text{Mg}^{2+}$ ), οι αντιδράσεις των θεικών ιόντων με τις στερεές φάσεις στη σκληρυμένη τσιμεντόπαστα είναι οι ακόλουθες:

- Αντιδράσεις με το  $\text{Na}_2\text{SO}_4$

Το διάλυμα θεικού νατρίου αντιδρά με το υδροξείδιο του ασβεστίου προς σχηματισμό γύψου και  $\text{NaOH}$ :



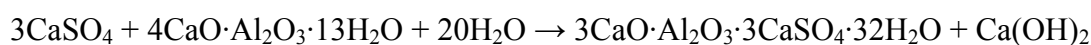
Το θεικό νάτριο αντιδρά, επίσης, με το ένυδρο αργιλικό ασβέστιο ( $4\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3\cdot 13\text{H}_2\text{O}$ ) και οδηγεί στο σχηματισμό του **ετρινγκίτη**:



Ο σχηματισμός του  $\text{NaOH}$  εξασφαλίζει τη συνέχιση της υψηλής αλκαλικότητας στο σύστημα, γεγονός σημαντικό για τη σταθερότητα της κύριας τσιμεντοειδούς φάσης (C-S-H).

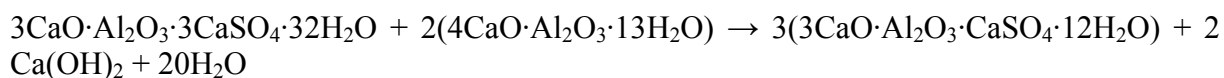
- Αντιδράσεις με το  $\text{CaSO}_4$

Σε υδατικές συνθήκες το θειικό ασβέστιο αντιδρά με το ένυδρο αργιλικό ασβέστιο ( $4\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3\cdot 13\text{H}_2\text{O}$ ) προς σχηματισμό **ετρινγκίτη**:



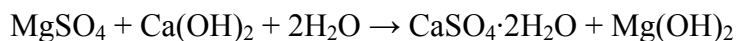


Όταν η ποσότητα του θεικού ασβεστίου γίνει ανεπαρκής για το σχηματισμό επιπρόσθετου ετρινγκίτη, το ένυδρο αργλικό ασβέστιο ( $4\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3\cdot 13\text{H}_2\text{O}$ ) αντιδρά με τον ετρινγκίτη, που έχει ήδη παραχθεί, προς σχηματισμό **μονοθεικού άλατος**:

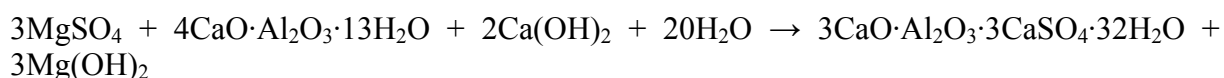


- Αντιδράσεις με το  $\text{MgSO}_4$

Το θεικό μαγνήσιο προσβάλλει το  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  προς σχηματισμό γύψου:



Το θεικό μαγνήσιο αντιδρά, επίσης, με το ένυδρο αργλικό ασβέστιο προς σχηματισμό **ετρινγκίτη**:



Βάσει των παραπάνω αντιδράσεων, σχηματίζεται το, σχετικά αδιάλυτο και ασθενώς αλκαλικό,  $\text{Mg}(\text{OH})_2$ . Έτσι, η σταθερότητα του C-S-H στο σύστημα μειώνεται και επομένως και αυτό προσβάλλεται από το διάλυμα θεικών ιόντων σύμφωνα με την παρακάτω αντίδραση:



Τα προϊόντα των αντιδράσεων αυτών (γύψος, ετρινγκίτης, μονοθεικό άλας) έχουν αξιοσημείωτα μεγαλύτερο όγκο από αυτόν των συστατικών, τα οποία αντικαθιστούν και επομένως ασκούν εσωτερική πίεση στο σκληρυμένο σκυρόδεμα με αποτέλεσμα, τελικά, να προκαλούν αποσύνθεση [71,84,87,90,91].

### 3.1.5.2. Σχηματισμός ταουμασίτη λόγω προσβολής από τα θεικά ιόντα

Ο σχηματισμός ταουμασίτη λόγω προσβολής από θεικά ιόντα (TSA – Thaumassite form of Sulfate Attack) είναι μια μορφή προσβολής, κατά την οποία επηρεάζονται οι φάσεις του ένυδρου πυριτικού ασβεστίου, και συμβαίνει, κυρίως, όταν το σκυρόδεμα βρίσκεται σε περιβάλλον χαμηλών θερμοκρασιών ( $<15^\circ\text{C}$ ). Ο TSA αναφέρεται στις περιπτώσεις, όπου υπάρχει σημαντική ζημία στο κύριο σώμα του σκυροδέματος ή του κονιάματος, ως συνέπεια της αντικατάστασης ενυδατωμένων ενώσεων του τσιμέντου από τον ταουμασίτη. Το επηρεασθέν από TSA σκυρόδεμα μετατρέπεται σε μια μαλακή μάζα με έναν διακριτικό λευκό χρωματισμό.

Ο ταουμασίτης είναι μια ένυδρη ουσία πυριτικού ανθρακικού θεικού ασβεστίου ( $\text{CaSiO}_3\cdot \text{CaCO}_3\cdot \text{CaSO}_4\cdot 15\text{H}_2\text{O}$ ) και μπορεί να βρεθεί παράλληλα με τον ετρινγκίτη, τη γύψο ή και μόνος του. Ο ταουμασίτης είναι δομικά παρόμοιος με τον ετρινγκίτη και λόγω αυτού μπορεί να εμφανιστεί εν μέρει στερεό διάλυμα μεταξύ των συστατικών, έχοντας ως αποτέλεσμα τη δημιουργία μικτών κρυστάλλων ετρινγκίτη/ταουμασίτη [71,84,87,90,91].

Οι παράγοντες που διαδραματίζουν πρωτεύοντα ρόλο στο σχηματισμό του ταουμασίτη είναι οι εξής:

- πηγή θεικών ιόντων,
- υπόγεια ύδατα,
- φάσεις ένυδρου πυριτικού ασβεστίου (C-S-H),
- φάσεις ανθρακικού ιόντος ( $\text{CO}_3^{2-}$  ή  $\text{CO}_2$ )
- και χαμηλή θερμοκρασία, μικρότερη από τους  $15^\circ\text{C}$  [92].

Ως δευτερεύοντες παράγοντες, μπορούν να θεωρηθούν οι παρακάτω [91,93]:

- ο τύπος και η ποσότητα του τσιμέντου, που χρησιμοποιούνται για την παραγωγή του σκυροδέματος,
- η ποιότητα του σκυροδέματος,
- οι αλλαγές στη χημική σύσταση του εδάφους και των υπογείων υδάτων, που έρχεται ως αποτέλεσμα της δόμησης (όταν πρόκειται για θεμέλια),
- η ύπαρξη ποσότητας  $Al_2O_3$ ,
- ο τύπος, το βάθος και η γεωμετρία των θεμελιώσεων.

Εκτός από τους παραπάνω παράγοντες, οι οποίοι συμβάλλουν στην προσβολή του τσιμέντου από τα θειικά ιόντα και τη δημιουργία ταουμασίτη, ενδιαφέρον παρουσιάζει και το pH, καθώς, όταν είναι αλκαλικό, τότε ενισχύει την εν λόγω προσβολή. Αντιθέτως, ο ταουμασίτης σε όξινες συνθήκες είναι ασταθής [94].

### 3.1.6. Συμπεριφορά σκυροδέματος σε περιβάλλον οξέων

Η φθορά του σκυροδέματος λόγω επίδρασης οξέων σε αυτό είναι μια μορφή φθοράς, η οποία δεν παρατηρείται εκτενώς και λαμβάνει χώρα όταν το σκυρόδεμα εκτίθεται σε όξινα αέρια και υγρά.

Η προσβολή από τα οξέα συμβαίνει για τιμές του pH μικρότερες από 5 και έχει ως αποτέλεσμα τη διάλυση της τσιμεντόπαστας – τσιμεντοπολτού. Η προσβολή από όξινα αέρια παρατηρείται σε κατασκευές όπως οι καπνοδόχοι και οι σήραγγες από τις οποίες διέρχονται σιδηροδρομικές ατμομηχανές. Μια περίπτωση κατά την οποία το σκυρόδεμα προσβάλλεται από όξινα υγρά είναι αυτή κατά την οποία οι θεμελιώσεις από σκυρόδεμα προσβάλλονται από βαλτώδη ύδατα, για τα οποία η τιμή του pH τους μπορεί να φτάνει και στην τιμή 4 [80]. Είναι γνωστό ότι το σκυρόδεμα του τσιμέντου Portland δεν έχει ικανοποιητική ανθεκτικότητα σε περιβάλλοντα οξέων, εξαιτίας της χημικής του σύστασης και συγκεκριμένα της υψηλής περιεκτικότητάς του σε ενώσεις του ασβεστίου [95]. Το σκυρόδεμα που παρασκευάζεται από το τσιμέντο Portland είναι ένα υλικό βασικό από τη φύση του, το οποίο καταστρέφονται σε όξινο περιβάλλον. Σε αυτή την περίπτωση, το οξύ προσβάλλει τις ένυδρες ασβεστούχες φάσεις του σκυροδέματος, σχηματίζοντας άλατα ασβεστίου, με αποτέλεσμα το σκυρόδεμα να χάνει την αντοχή του και να καταστρέφεται γρήγορα [29].

Σε μια εργασία, όπου μελετήθηκε η επίδραση οξικού οξέος χαμηλού pH σε σκυρόδεμα αλκαλικά ενεργοποιημένης σκωρίας Αυστραλίας (AAS) και σε συμβατικό σκυρόδεμα OPC προέκυψε, ότι το σκυρόδεμα AAS εμφάνισε καλύτερη συμπεριφορά σε σχέση με το OPC. Το γεγονός αυτό οφείλεται στις διαφορές στη χημική και ορυκτολογική σύσταση μεταξύ της σκωρίας και του τσιμέντου. Η τσιμεντόπαστα στο σκυρόδεμα OPC είναι πλούσια σε ασβέστιο εξαιτίας της παρουσίας τυχόν υπολειμμάτων των κύριων συστατικών του κλίνκερ,  $C_2S$  και  $C_3S$ , αλλά και των προϊόντων ενυδάτωσης δηλαδή του πορτλαντίτη [ $Ca(OH)_2$ ] και των C-S-H φάσεων, οι οποίες έχουν μέσο λόγο Ca/Si ίσο με 1.7. Αυτές οι ενώσεις της τσιμεντόπαστας, που περιέχουν ασβέστιο, αντιδρούν με το οξικό οξύ παράγοντας μια λευκή επικάλυψη που μοιάζει με τζελ, η οποία περιέχει οξικό ασβέστιο, το οποίο είναι το προϊόν της χημικής αντίδρασης της πάστας του OPC με το διάλυμα του οξικού οξέος. Το οξικό ασβέστιο είναι υδατοδιαλυτό και εγκαταλείπει την τσιμεντόπαστα. Το αποασβεστοποιημένο C-S-H, αλλά και το οξικό ασβέστιο δεν έχουν δομικές ιδιότητες. Σαν αποτέλεσμα αυτού, η επιφάνεια του σκυροδέματος OPC γίνεται μαλακή και μπορεί να απομακρυνθεί, εκθέτοντας με αυτόν τον τρόπο τα εσωτερικά στρώματα του σκυροδέματος σε φθορά [95].

### 3.1.7. Συμπεριφορά σκυροδέματος σε περιβάλλον χλωριόντων

Τα χλωριόντα αν και δεν προκαλούν φθορά στο σκυροδέμα, εμφανίζουν μεγάλη διαβρωτική ικανότητα στον οπλισμό. Η διάβρωση του οπλισμού εξαιτίας της παρουσίας χλωριόντων είναι ένα φαινόμενο που παρατηρείται πολύ συχνά στις κατασκευές. Κατά την παρουσία χλωριόντων, η αποπαθητικοποίηση του χάλυβα μπορεί να αρχίσει σε υψηλότερες από τις κανονικές τιμές του pH του διαλύματος των πόρων του σκυροδέματος με τη μορφή βελονισμών (pitting corrosion). Η φθορά στο σκυροδέμα από τη διάβρωση του σιδηροπλισμού εκδηλώνεται με τη μορφή διόγκωσης, ρηγμάτωσης και θρυμματισμού της επικάλυψης του οπλισμού. Επιπροσθέτως, λόγω της απώλειας της επικάλυψης, το στοιχείο οπλισμένου σκυροδέματος μπορεί να υποστεί δομικές φθορές, λόγω απώλειας της συνάφειας μεταξύ οπλισμού και σκυροδέματος και μείωσης της διατομής του οπλισμού.

Τα χλωριόντα, που βρίσκονται στη μάζα του σκυροδέματος, μπορεί να προέρχονται είτε από τα υλικά κατασκευής του (π.χ. ανεπαρκώς κατεργασμένα αδρανή, άμμος θαλάσσης, γλυφό νερό), στα οποία βρίσκονται με τη μορφή αλάτων τους, είτε μπορεί να μεταφέρονται από το περιβάλλον στο εσωτερικό του (διείσδυση θαλασσινού νερού και διαλυμάτων αλάτων από διάλυση του πάγου).

Η μεταφορά των χλωριόντων από το περιβάλλον στο εσωτερικό του σκυροδέματος, μέσω του νερού των πόρων, θεωρείται ότι ακολουθεί το δεύτερο νόμο του Fick. Στο σκυροδέμα δεν παρατηρείται μέτωπο μεταφοράς των χλωριόντων. Αντιθέτως, τα χλωριόντα παρουσιάζουν συνεχή κατανομή στη μάζα του σκυροδέματος. Η διείσδυση των χλωριόντων στη μάζα του σκυροδέματος εξαρτάται από διάφορους παράγοντες, οι σπουδαιότεροι από τους οποίους είναι:

- Το πορώδες και η κατανομή του μεγέθους των πόρων του σκυροδέματος.
- Το είδος του χρησιμοποιηθέντος τσιμέντου.
- Η ποσότητα του νερού των πόρων του σκυροδέματος.
- Οι περιβαλλοντικές συνθήκες.

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

Από το σύνολο των χλωριόντων, που υπάρχουν μέσα στο σκυροδέμα, εκείνα που συμμετέχουν ενεργά στη διάβρωση του οπλισμού του είναι τα διαλυτά ή ελεύθερα χλωριόντα τα οποία είναι δυνατόν να διαλυθούν στο νερό των πόρων του σκυροδέματος και επομένως μπορούν να φτάσουν στην επιφάνεια του οπλισμού, και να προκαλέσουν την αποπαθητικοποίησή του. Στα συνολικά χλωριόντα περιλαμβάνονται, εκτός από τα ελεύθερα (διαλυτά), κι εκείνα (δεσμευμένα) που συμμετέχουν στο σχηματισμό κρυσταλλικών ενώσεων στο σκυροδέμα.

Τα χλωριόντα, που είναι διαλυμένα στο υγρό των πόρων του σκυροδέματος, είναι δυνατόν να δεσμευθούν με φυσικό ή χημικό τρόπο. Ο φυσικός τρόπος συνίσταται στη προσρόφηση τους στην επιφάνεια των πόρων του σκυροδέματος, ενώ ο χημικός στο σχηματισμό διαφόρων ενώσεων η συνηθέστερη από τις οποίες είναι το άλας του Friedel (Friedel's salt:  $3\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3\cdot\text{CaCl}_2\cdot 10\text{H}_2\text{O}$ ). Σημαντικό ρόλο στο σχηματισμό του άλατος αυτού παίζει η περιεκτικότητα του τσιμέντου σε  $\text{C}_3\text{A}$ . Βέβαια, η δέσμευση των χλωριόντων δεν εξαντλείται μόνο με το εν λόγω άλας. Υπάρχει ένα ανώτατο όριο δέσμευσης των χλωριόντων. Όταν η συγκέντρωση χλωριόντων ξεπεράσει το όριο αυτό, τότε καταστρέφεται το παθητικό στρώμα του χάλυβα και η διάβρωση του οπλισμού είναι αναπόφευκτη. Όσον αφορά το τσιμέντο Portland θεωρείται ότι έχει τη δυνατότητα να συγκρατήσει δεσμευμένα 0.4 g Cl<sup>-</sup>/100 g τσιμέντου. Γενικά, στην πράξη έχει επικρατήσει το κριτήριο Ritzard, σύμφωνα με το οποίο ποσότητες χλωριόντων μεγαλύτερες από 0.4 g Cl<sup>-</sup>/100 g τσιμέντου μπορούν να μετατρέψουν

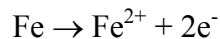
την παθητική κατάσταση του χάλυβα στο σκυρόδεμα σε ενεργή (έστω και για υψηλό pH). Μια άλλη θεώρηση υποστηρίζει ότι είναι ορθότερο να εξετάζεται η τιμή του λόγου των χλωριόντων προς το pH. Βάσει αυτής, κατά την παρουσία χλωριόντων και ανάλογα της αριθμητικής τιμής του λόγου  $[Cl^-]/[OH^-]$ , το προστατευτικό στρώμα του χάλυβα μπορεί να καταστραφεί (έναρξη αποπαθητικοποίησης) ακόμη και αν οι τιμές του pH του διαλύματος των πόρων του σκυροδέματος είναι σημαντικά υψηλότερες από τις κανονικές ( $>12.5$ ). Έτσι, όταν ο λόγος  $[Cl^-]/[OH^-]$  παίρνει τιμές μεγαλύτερες από 0.6, ο χάλυβας δεν προστατεύεται επί μακρόν έναντι της διάβρωσης, πιθανώς επειδή το στρώμα οξειδίου του σιδήρου είτε γίνεται διαπερατό, είτε γίνεται ασταθές υπό αυτές τις συνθήκες. Για τα τυπικά μίγματα σκυροδέματος, που χρησιμοποιούνται στην πράξη, αναφέρεται ότι η περιεκτικότητα σε χλωριόντα για έναρξη της διάβρωσης πρέπει να κυμαίνεται μεταξύ 0.6-0.9 kg  $Cl^-/m^3$  σκυροδέματος.

Τα τσιμέντα, που περιέχουν ποζολανικά πρόσθετα, έχουν τη δυνατότητα δέσμευσης μεγαλύτερης ποσότητας χλωριόντων σε σχέση με τα απλά τσιμέντα, ενώ, επειδή η χρησιμοποίησή τους επιφέρει μείωση του πορώδους, παρεμποδίζουν τη διείσδυση των χλωριόντων στη μάζα του σκυροδέματος. Επιπλέον, τα συγκεκριμένα τσιμέντα μπορούν να περιέχουν σημαντικά μεγαλύτερα ποσοστά χλωριόντων σε σχέση με το αμιγές τσιμέντο Portland, χωρίς τον κίνδυνο διάβρωσης του οπλισμού.

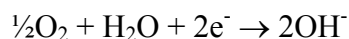
Τα χλωριόντα, που εισέρχονται στο εσωτερικό του σκυροδέματος, μπορούν να οδηγήσουν σε δυο περιπτώσεις διάβρωσης:

- Διάβρωση με δημιουργία τοπικού γαλβανικού στοιχείου (ιδιοδιάβρωση).
- Διάβρωση με δημιουργία γαλβανικού μακροστοιχείου.

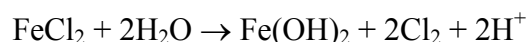
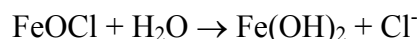
Όταν η συγκέντρωση των χλωριόντων αποκτήσει μια ορισμένη τιμή, τότε υπάρχουν αρκετά ελεύθερα χλωριόντα, τα οποία φθάνουν, λόγω διάχυσης, στην επιφάνεια του οπλισμού και προκαλούν την αποπαθητικοποίησή του. Η διάβρωση του οπλισμού παρουσία χλωριόντων λαμβάνει χώρα με τη λειτουργία ενός τοπικού γαλβανικού στοιχείου. Στην άνοδο πραγματοποιείται διάλυση του σιδήρου κατά την αντίδραση:



και στην κάθοδο η αντίδραση:



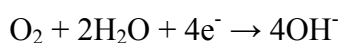
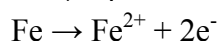
Τα ιόντα σιδήρου, που παράγονται κατά την ανοδική δράση, αντιδρούν αρχικά με τα χλωριόντα, που έχουν φθάσει στην επιφάνεια του οπλισμού, σχηματίζοντας (δι)χλωριούχο σίδηρο ( $FeCl_2$ ). Στη συνέχεια ο χλωριούχος σίδηρος, παρουσία του οξυγόνου, μετατρέπεται σε χλωρίδιο του τρισθενούς σιδήρου ( $FeOCl$  – οξείδωση του σιδήρου σε τρισθενή σίδηρο). Κατόπιν, λόγω της παρουσίας νερού, λαμβάνει χώρα υδρόλυση των προϊόντων της διάβρωσης σύμφωνα με τις αντιδράσεις:



Από τις παραπάνω αντιδράσεις προκύπτει ότι τα χλωριόντα, που είχαν δεσμευθεί στα προϊόντα της διάβρωσης, επιστρέφουν στο διάλυμα των πόρων, λόγω της υδρόλυσης, ενώ ταυτόχρονα γίνεται και τοπική οξίνιση του διαλύματος αυτού. Είναι προφανές, ότι η δράση των χλωριόντων αποτελεί ένα αυτοκαταλυόμενο σύστημα αντιδράσεων, όταν η συγκέντρωσή τους φθάσει σε ένα ορισμένο επίπεδο. Έτσι, ακόμη και αν σταματήσει η περαιτέρω είσοδος τους, η διάβρωση του οπλισμού δεν παρεμποδίζεται και συνεχίζεται, επειδή η συγκέντρωση των χλωριόντων στην επιφάνεια του οπλισμού παραμένει σταθερή. Η αναγκαία ροή ηλεκτρονίων πραγματοποιείται μέσω του χάλυβα, ενώ η μετακίνηση των ιόντων γίνεται μέσα

στους πόρους του σκυροδέματος. Μια τέτοια περίπτωση διάβρωσης χαρακτηρίζεται ως ιδιοδιάβρωση, σε αντίθεση με τη δημιουργία ενός μακροσκοπικού γαλβανικού στοιχείου, που μπορεί να δημιουργηθεί στο οπλισμένο σκυρόδεμα κατά τη διείδυση των χλωριόντων.

Στην περίπτωση του οπλισμένου σκυροδέματος, η δημιουργία μακροστοιχείων οφείλεται σε επιδράσεις του περιβάλλοντος. Στην πράξη (π.χ. σε θαλάσσιο περιβάλλον) συχνά παρουσιάζεται η περίπτωση της διείδυσης των χλωριόντων από τη μία μόνο πλευρά της κατασκευής. Τα χλωριόντα φτάνουν, μετά από ένα χρονικό διάστημα, στις πρώτες ράβδους του οπλισμού, ενώ αυτές που βρίσκονται προς το εσωτερικό τμήμα της κατασκευής δεν έχουν γύρω τους χλωριόντα. Μεταξύ των εσωτερικών και των εξωτερικών ράβδων αναπτύσσεται διαφορά δυναμικού (δημιουργία μακροστοιχείου μέσω των συνδετήρων). Οι ράβδοι, με τη μεγάλη συγκέντρωση χλωριόντων αποτελούν την άνοδο, ενώ οι ράβδοι χωρίς χλωριόντα (ή με μικρή συγκέντρωση χλωριόντων) αποτελούν την κάθοδο του γαλβανικού στοιχείου. Οι ηλεκτροχημικές δράσεις του γαλβανικού μακροστοιχείου είναι:



Στη συνέχεια, σχηματίζεται υδροξείδιο του σιδήρου. Μέσω των πόρων του σκυροδέματος αρχίζει η μεταφορά των ιόντων.

Η ταχύτητα της διάβρωσης εξαρτάται από την ένταση του ρεύματος του γαλβανικού μακροστοιχείου. Η ένταση του ρεύματος, με τη σειρά της, εξαρτάται από το δυναμικό του μακροστοιχείου (δυναμικό μεταξύ ανόδου – καθόδου), από το λόγο της ανοδικής προς την καθοδική επιφάνεια και από την ηλεκτρική αντίσταση του σκυροδέματος. Η ταχύτητα διάβρωσης στην περίπτωση σχηματισμού γαλβανικού μακροστοιχείου είναι, κατά κανόνα, πολύ μεγαλύτερη από αυτήν της ιδιοδιάβρωσης [71,96,97,98,99,100].

Τα αποτελέσματα διαφόρων μελετών αποδεικνύουν ότι το αργλικό τριασβέστιο ( $\text{C}_3\text{A}$ ) του τσιμέντου παίζει σημαντικό ρόλο στη μείωση της διάβρωσης του χάλυβα, όταν το τσιμέντο εκτίθεται σε μέσα, που περιέχουν χλωριόντα ή θειικά ιόντα. Έχει βρεθεί ότι υπάρχει γενικά καλή συσχέτιση μεταξύ της περιεκτικότητας σε  $\text{C}_3\text{A}$  και της ικανότητας δέσμευσης των χλωριόντων [101,102]. Όπως προαναφέρθηκε, η φάση  $\text{C}_3\text{A}$  στα ενυδατωμένα τσιμέντα Portland (PC) δεσμεύει τα χλωριόντα, κατά την αντίδρασή της με αυτά, προς παραγωγή της χλωροαργλικής φάσης  $\text{AFm } \text{C}_3\text{A} \cdot \text{CaCl}_2 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$  (ή  $3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{CaCl}_2 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ ) ή αλλιώς του άλατος του Friedel. [102,103,104,105]. Στη βιβλιογραφία υπάρχει μεγάλος αριθμός εργασιών, οι οποίες ασχολούνται με τη βελτίωση της συμπεριφοράς του τσιμέντου έναντι της διάβρωσης του οπλισμού από τα χλωριόντα, με τη χρήση διαφόρων φυσικών ή τεχνητών ποζολανικών υλικών. Στα υλικά που έχουν χρησιμοποιηθεί για το σκοπό αυτό περιλαμβάνονται η φυσική ποζολάνη, η ιπτάμενη τέφρα, η σκωρία υψικαμίνων, ο μετακαολίνης, η πυριτική παιπάλη και ο φυσικός ζεόλιθος. Γενικά, η ικανότητα δέσμευσης των χλωριόντων στα προϊόντα ενυδάτωσης των σύνθετων τσιμέντων είναι μεγαλύτερη από εκείνη του αμιγούς τσιμέντου Portland, οδηγώντας σε χαμηλότερη περιεκτικότητα σε ελεύθερα χλωριόντα στο διάλυμα των πόρων [106].

### 3.1.8. Συμπεριφορά σκυροδέματος σε υψηλές θερμοκρασίες

Οι πρώτοι ερευνητές που διερεύνησαν την επίδραση των υψηλών θερμοκρασιών στην αντοχή του σκυροδέματος ήταν οι Lea και Stradling στη δεκαετία του 1920. Έκτοτε έχουν πραγματοποιηθεί πολλές εργασίες που σχετίζονται με την ανθεκτικότητα του σκυροδέματος σε πυρκαγιά. Αρχικά, η έρευνα στράφηκε στις χημικές και στις φυσικές αλλαγές που συμβαίνουν στο σκυρόδεμα, όπως είναι η αποσύνθεση του  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ , η ασυμβατότητα μεταξύ

των αδρανών και της τσιμεντόπαστας και ο κρυσταλλικός μετασχηματισμός του χαλαζία ( $\text{SiO}_2$ ) [107].

Η επίδραση των υψηλών θερμοκρασιών στο σκυρόδεμα (π.χ. φθορά από πυρκαγιά) αποτελεί έναν φυσικό τρόπο καταστροφής του [28]. Γενικά, θεωρείται, ότι το συμβατικό σκυρόδεμα παρέχει επαρκή αντίσταση έναντι της πυρκαγιάς στις περισσότερες από τις εφαρμογές του. Ωστόσο, αυτό φθείρεται σε υψηλές θερμοκρασίες, εξαιτίας των χημικών και φυσικών αλλαγών που υφίσταται [38]. Πιο συγκεκριμένα, η αποσύνθεση του  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  στους περίπου  $500^\circ\text{C}$  προκαλεί σημαντική φθορά στο εν λόγω υλικό [39]. Επιπλέον, η κύρια επίδραση της πυρκαγιάς είναι ότι προκαλεί μεγάλες θερμοκρασιακές διαφορές εντός του σκυροδέματος, με αποτέλεσμα να δημιουργούνται περιοχές με διαφορετική θερμική διόγκωση. Η διαφορετική θερμική διόγκωση προκαλεί το θρυμματισμό των επιφανειακών τμημάτων του σκυροδέματος, και είναι υπεύθυνη για την αποκάλυψη του χαλύβδινου οπλισμού [28,38]. Επιπρόσθετα, η απώλεια της υγρασίας εξαιτίας των υψηλών θερμοκρασιών προκαλεί μη αναστρέψιμες μειωμένες τιμές θλιπτικής αντοχής και μέτρου ελαστικότητας του σκυροδέματος. Πρέπει να σημειωθεί, ότι σε περιπτώσεις πυρκαγιάς, το σκυρόδεμα παραμένει δομικά ακέραιο σε πολύ μεγαλύτερο βαθμό απ' ό,τι ο οπλισμός του [28].

Παρά την θεωρούμενη καλή ανθεκτικότητα του σκυροδέματος σε υψηλές θερμοκρασίες, αρκετά ατυχήματα, που συνέβησαν σχετικά πρόσφατα, έδειξαν ότι πρέπει να αναθεωρηθούν οι απόψεις σχετικά με την ανθεκτικότητα του σκυροδέματος σε πυρκαγιά. Ειδικότερα, η πρώτη σημαντική περίπτωση πυρκαγιάς σε κατασκευή οπλισμένου σκυροδέματος υψηλής αντοχής ήταν η φωτιά στο τούνελ της Μάγχης, το 1996. Στην περίπτωση αυτή, η φωτιά εκδηλώθηκε σε αμαξοστοιχεία που κατευθυνόταν από τη Γαλλία στην Αγγλία, σε τμήμα της σήραγγας που είχε κατασκευαστεί από Γαλλικό συνεργείο. Το σκυρόδεμα της τελικής στρώσης στο σημείο εκείνο είχε αναπτύξει αντοχή 28 ημερών μεγαλύτερη από 80 MPa. Η πυρκαγιά διήρκησε για 9 ώρες και επηρέασε συνολικά μια περιοχή πλάτους 500 μέτρων. Το αποτέλεσμα ήταν η πλήρης καταστροφή του σκυροδέματος σε μια περιοχή 50 μέτρων όπου υπολογίστηκε ότι η μέγιστη θερμοκρασία που εκδηλώθηκε ξεπέρασε τους  $1100^\circ\text{C}$ . Ο οπλισμός αποκαλύφθηκε πλήρως ενώ σε πολλά σημεία φάνηκε καθαρά το εκτοξευόμενο σκυρόδεμα της πρώτης στρώσης. Στο σημείο του ατυχήματος η σήραγγα διερχόταν μέσα από υγιή βράχο. Μετά από 300 μόνο μέτρα ο βράχος έδινε τη θέση τους σε άμμο. Εάν η φωτιά είχε εκδηλωθεί μόλις 300 μέτρα μετά από το σημείο του ατυχήματος, η άμμος θα είχε εισχωρήσει στο εσωτερικό της σήραγγας και αυτή θα είχε χαθεί για πάντα. Τα επόμενα χρόνια μια σειρά πυρκαγιών σε σήραγγες της κεντρικής Ευρώπης είχε ως αποτέλεσμα την απώλεια 204 ανθρώπινων ζώων μέσα σε χρονικό διάστημα δύο ετών. Η τραγική αυτή εξέλιξη διέψευσε την επικρατούσα μέχρι τότε άποψη ότι το σκυρόδεμα εμφανίζει υψηλή ανθεκτικότητα σε μεγάλες θερμοκρασίες [108].

Σύμφωνα με τους Pan et al., οι μηχανισμοί που επηρεάζουν την ανθεκτικότητα του συμβατικού σκυροδέματος σε υψηλές θερμοκρασίες είναι η θερμική ασυμβατότητα (μεταξύ διαφορετικών περιοχών του υλικού ή μεταξύ τσιμεντοπολτού και αδρανών), η πίεση στους πόρους του υλικού και η μεταβολή των ενυδατωμένων φάσεων του. Η επίδραση της θερμικής ασυμβατότητας στην ανθεκτικότητα των δοκιμών καθορίζεται, γενικά, από δύο παράγοντες: (1) από την έκταση της θερμικής ασυμβατότητας που υφίσταται το δοκίμιο σε υψηλές θερμοκρασίες, αλλά και (2) από την ικανότητα των δοκιμών να μπορούν να παραμορφωθούν χωρίς να σπάσουν, δηλαδή την πλαστικότητα – ολκιμότητα του υλικού. Τα δοκίμια με υψηλή ολκιμότητα μπορούν να μειώσουν την επίδραση της θερμικής ασυμβατότητας στην αντοχή, εξαιτίας της υψηλότερης ανθεκτικότητάς τους στην ανομοιόμορφη θερμική παραμόρφωση. Το φαινόμενο αυτό μπορεί να ερμηνεύσει τη βελτίωση της ανθεκτικότητας του σκυροδέματος σε θερμική καταπόνηση κατά την προσθήκη διαφόρων τύπων ινών στο συμβατικό σκυρόδεμα. Η προσθήκη των ινών βελτιώνει την ολκιμότητα (ή ελαττώνει την ψαθυρότητα), και,

επομένως, αυξάνει την απομένουσα αντοχή του σκυροδέματος μετά από έκθεση σε υψηλές θερμοκρασίες. Επίσης, είναι ευρέως γνωστό ότι όσο αυξάνεται η θλιπτική αντοχή του σκυροδέματος τόσο μειώνεται η ολκιμότητά του [39]. Μακροσκοπικά, το σκυρόδεμα στο οποίο έχει γίνει προσθήκη ινών χάλυβα, παρουσιάζει λιγότερες ρωγμές λόγω των υψηλών θερμοκρασιών [107].

Στις εργασίες των Σιδέρη και Τριανταφύλλου αναφέρεται ότι η ανθεκτικότητα του σκυροδέματος σε πυρκαγιά εξαρτάται από διάφορους παράγοντες, οι οποίοι σχετίζονται (α) με την ποιότητα του τσιμεντοπολτού και των αδρανών, που αποσυντίθενται σε πολύ υψηλές θερμοκρασίες, (β) με το μέγεθος των δομικών στοιχείων, (γ) με το ρυθμό αύξησης της θερμοκρασίας κατά την πυρκαγιά, (δ) με τη διάρκεια έκθεσης στις υψηλές θερμοκρασίες και (ε) με το βαθμό κορεσμού των εσωτερικών πόρων του σκυροδέματος [82,108]. Ο ρυθμός θέρμανσης και η μέγιστη θερμοκρασία έκθεσης αποτελούν τους σημαντικότερες παράγοντες για τη συμπεριφορά του σκυροδέματος σε θερμική καταπόνηση [107,108].

Η επίδραση της αύξησης της θερμοκρασίας στον ενυδατωμένο τσιμεντοπολτό εξαρτάται από το βαθμό ενυδάτωσης και από το βαθμό κορεσμού των πόρων. Γενικά, όσο περισσότερο είναι το νερό στη μάζα του τσιμεντοπολτού τόσο η αύξηση της θερμοκρασίας σε αυτόν καθυστερεί. Το μόνο πρόβλημα που μπορεί να εμφανιστεί, λόγω ύπαρξης μεγάλου ποσοστού νερού, είναι όταν ο ρυθμός αύξησης της θερμοκρασίας είναι πολύ μεγάλος και ο τσιμεντοπολτός έχει μικρή διαπερατότητα. Στις περιπτώσεις αυτές, η τάση ατμών στο εσωτερικό του υλικού ενδέχεται να αυξάνεται γρηγορότερα από την απελευθέρωση του ατμού στην ατμόσφαιρα, με αποτέλεσμα τη ρηγμάτωση και την αποφλοιώση του σκυροδέματος [82,108]. Το τελευταίο φαινόμενο παρατηρήθηκε σε μια μελέτη, όπου η απώλεια της αντοχής των σκυροδεμάτων (οπλισμένο με 1% ίνες χάλυβα (SFRC – steel fibre reinforced concrete), υψηλής απόδοσης (HPC – High Performance Concrete) ήταν μεγαλύτερη όσο αυξανόταν το αρχικό ποσοστό της περιεχόμενης υγρασίας πριν από τη θέρμανση [107]. Με βάση τα παραπάνω είναι προφανές ότι όταν η κατηγορία αντοχής του σκυροδέματος είναι υψηλή και κυρίως όταν στην παρασκευή του έχουν χρησιμοποιηθεί ποζολανικά υλικά και χαμηλός λόγος W/C (παράγοντες που μειώνουν το πορώδες του), παρατηρείται μεγαλύτερη φθορά τους σε θερμική καταπόνηση εξαιτίας της μικρότερης διαπερατότητάς τους [108].

Σχετικά με το μηχανισμό αστοχίας του τσιμεντοπολτού λόγω πυρκαγιάς, μπορούν να αναφερθούν τα εξής: Μεταξύ των 20 και 80°C τα προϊόντα της ενυδάτωσης του τσιμέντου Portland θεωρούνται γενικώς χημικά σταθερά, στο θερμοκρασιακό εύρος των 60-85°C χάνεται το φυσικά προσροφημένο νερό και σε θερμοκρασίες 80-100°C χάνεται το ελεύθερο νερό του μεσοστρώματος των ένυδρων φάσεων. Μεταξύ των 100 και 200°C αρχίζει να χάνεται η σταθερότητά του τσιμεντοπολτού. Η εξατμιζόμενη υγρασία συμβάλλει στη μείωση των δυνάμεων συνοχής μεταξύ των ένυδρων φάσεων (C-S-H φάσεις), στη συρρίκνωση τους και τελικά την ελάττωση της αντοχής. Παράλληλα αρχίζουν να επηρεάζονται οι χημικοί δεσμοί μεταξύ των ένυδρων φάσεων, το μέγεθος των πόρων, καθώς και η κατανομή τους [108]. Το ενδοστρωσιακό νερό και μέρος του χημικά δεσμευμένου νερού στο C-S-H εξατμίζεται όταν η θερμοκρασία φτάνει τους 300°C περίπου, ενώ γύρω στους 500°C αρχίζει η αποσύνθεση του υδροξειδίου του ασβεστίου, οπότε προχωρά και η αφυδάτωση του τσιμεντοπολτού (η αντίστοιχη μείωση αντοχής του σκυροδέματος είναι της τάξης του 30%). Η διάσπαση του  $\text{Ca(OH)}_2$  σε  $\text{CaO}$  και  $\text{H}_2\text{O}$  δεν είναι κρίσιμη, με την έννοια της απώλειας αντοχής. Μπορεί, όμως, να οδηγήσει σε σοβαρές ζημιές εξαιτίας της διαστολής της ασβέστου μετά από την επαναφορά της θερμοκρασίας σε κανονικά επίπεδα (επανενυδάτωση της ασβέστου και μετατροπή της εκ νέου σε  $\text{Ca(OH)}_2$ ). Στη θερμοκρασιακή περιοχή των 400 – 600°C ολοκληρώνεται η εξάτμιση του χημικά δεσμευμένου νερού των ένυδρων φάσεων και αρχίζει σταδιακά η αποσύνθεση τους και η καταστροφή του τσιμεντοπολτού. Η αποσύνθεση

των C-S-H συνεχίζεται με εντονότερους ρυθμούς στο θερμοκρασιακό εύρος των 600 – 700°C, ενώ η πλήρης αποσύνθεση του C-S-H γίνεται γύρω στους 900°C [82,108]. Αυτό εξηγεί το γεγονός ότι η απώλεια της αντοχής για μέγιστες θερμοκρασίες θέρμανσης του σκυροδέματος κάτω από τους 400°C, είναι σημαντική αλλά όχι καταστροφική. Το πορώδες του σκυροδέματος, μετά από θερμική καταπόνηση, εξαρτάται από το αρχικό επίπεδο της περιεχόμενης υγρασίας, καθώς και από τη μέγιστη θερμοκρασία έκθεσης [107].

Με βάση τα παραπάνω, σαν κατώφλι κινδύνου για την αξιοπιστία του σκυροδέματος έχει χαρακτηριστεί η θερμοκρασιακή περιοχή των 250-300°C. Σε αυτή τη θερμοκρασία το σκυρόδεμα διατηρεί το μεγαλύτερο μέρος των αρχικών μηχανικών αντοχών του διασφαλίζοντας έτσι τη στατική επάρκεια της κατασκευής. Στη θερμοκρασία των 600°C το σκυρόδεμα δεν καταρρέει, αλλά χάνει το μεγαλύτερο μέρος της αντοχής του [108].

Σχετικά με τα αδρανή, τα βασικά χαρακτηριστικά τους που επηρεάζουν τη συμπεριφορά τους σε υψηλές θερμοκρασίες είναι το πορώδες και η ορυκτολογική τους σύσταση. Ανάλογα με το βαθμό θέρμανσης, το μέγεθος των κόκκων, τη διαπερατότητα και την υγρασία τους, τα αδρανή με μεγάλο πορώδες μπορεί να ρηγματωθούν όπως κατά τη δράση της ψύξης (δες 3.1.3), ενώ τα αδρανή μικρού πορώδους είναι ανθεκτικότερα. Επιπλέον, η ορυκτολογική σύσταση των αδρανών είναι καθοριστική για διάφορες διογκώσεις, μεταξύ αυτών και του τσιμεντοπολτού (λόγω αύξησης της θερμοκρασίας), για την αντοχή της μεταβατικής ζώνης και, τέλος, για τυχόν μετασχηματισμούς φάσεων που συνεπάγονται ξαφνικές διογκώσεις [82]. Πιο συγκεκριμένα, τα ασβεστολιθικά αδρανή διασπώνται σε θερμοκρασίες άνω των 800°C σύμφωνα με την αντίδραση:



Το φαινόμενο είναι γνωστό και ως ασβεστοποίηση των αδρανών, η οποία ξεκινάει ήδη από τους 680°C. Αυτή προκαλεί με τη σειρά της διαστολή, ρωγμές και θραύση των ασβεστολιθικών αδρανών, ενώ το αέριο CO<sub>2</sub> διαφεύγει στο περιβάλλον. Τα πυριτικά αδρανή είναι περισσότερο ευάλωτα ήδη από χαμηλές θερμοκρασίες. Αυτό συμβαίνει γιατί ο χαλαζίας αλλάζει μοριακή δομή στους 573°C με αποτέλεσμα να μετατρέπεται από την κρυσταλλική μορφή α στην κρυσταλλική μορφή β. Αυτή η μοριακή αλλαγή συνοδεύεται από μία αύξηση του όγκου του κατά 1%. Τελικό αποτέλεσμα είναι η διαστολή των πυριτικών αδρανών και η επακόλουθη δημιουργία ρωγμών στο τσιμεντοκονίαμα [108].

Όσον αφορά στον προσδιορισμό της θερμοκρασίας, στην οποία έχει εκτεθεί μια κατασκευή σκυροδέματος που υποβλήθηκε σε πραγματική πυρκαγιά, αυτή μπορεί να γίνει με τη βοήθεια του χρώματος του σκυροδέματος. Βάσει της προσδιοριζόμενης θερμοκρασίας μπορεί να γίνει εκτίμηση των απομενουσών μηχανικών του ιδιοτήτων. Αναλυτικότερα, ο γκρι χρωματισμός αντιστοιχεί στις θερμοκρασίες  $T \leq 300^\circ\text{C}$ , το ανοιχτό γκρι στο θερμοκρασιακό εύρος  $400^\circ\text{C} \leq T \leq 600^\circ\text{C}$ , ο ροζ χρωματισμός σε  $T \leq 800^\circ\text{C}$ , ο ερυθροκαστανός στο εύρος  $1000^\circ\text{C} \leq T \leq 1100^\circ\text{C}$ , και, τέλος, ο κιτρινωπός στην επιφάνεια μαζί με χρυσοκαστανό και πορτοκαλοκαστανό χρωματισμό αντιστοιχούν στη θερμοκρασία  $T = 1200^\circ\text{C}$ . Γενικά, το σκυρόδεμα που περνάει το στάδιο του γκρι χρωματισμού είναι εύθραυστο και πορώδες. Το πορώδες αυξάνεται με την αύξηση της μέγιστης θερμοκρασίας θέρμανσης, κάτι που οδηγεί σε ελάττωση των αντοχών [107].

### 3.2. Ανθεκτικότητα των γεωπολυμερών

Η δημιουργία μεγάλων δομικών έργων σήμερα παγκοσμίως απαιτεί υλικά υψηλών προδιαγραφών. Ειδικότερα επιδιώκεται η παραγωγή δομικών υλικών με μεγάλη ανθεκτικότητα στο χρόνο και στο περιβάλλον. Με βάση τα παραπάνω είναι προφανές ότι για



να αποτελέσουν τα γεωπολυμερή αξιόπιστα δομικά υλικά και να αντικαταστήσουν το συμβατικό σκυρόδεμα στον τομέα των κατασκευών θα πρέπει να εμφανίζουν ικανοποιητική ανθεκτικότητα. Στις ενότητες που ακολουθούν, με τη βοήθεια της βιβλιογραφίας, περιγράφονται κάποιες παράμετροι της ανθεκτικότητας των ανόργανων αυτών πολυμερών.

### 3.2.1. Αντοχή σε θλίψη γεωπολυμερών συναρτήσει του χρόνου και των συνθηκών ωρίμανσης

Όπως είναι γνωστό, ένα υλικό προκειμένου να χρησιμοποιηθεί σε δομικές εφαρμογές θα πρέπει όχι μόνο να εμφανίζει ικανοποιητικές μηχανικές ιδιότητες κατά την παρασκευή του, αλλά να διατηρεί σε μεγάλο βαθμό τις ιδιότητες αυτές σε βάθος χρόνου, υπό την επίδραση διαφόρων διαβρωτικών διαλυμάτων. Στην παρούσα ενότητα με βάση την διεθνή βιβλιογραφία μελετάται η ανάπτυξη των αντοχών με το χρόνο ενώ παράλληλα εξετάζεται η δυνατότητα των υλικών αυτών να διατηρούν τις αντοχές τους σε σχετικά μεγάλα χρονικά διαστήματα. Επίσης αναλύονται και οι παράμετροι που μπορούν να επηρεάσουν τη συμπεριφορά αυτή όπως είναι η θερμική ωρίμανση των γεωπολυμερών που λαμβάνει χώρα κατά την παρασκευή τους αλλά και η σύνθεση των δοκιμίων.

Γενικά, στα γεωπολυμερή, η ανάπτυξη των αντοχών με το χρόνο είναι συνυφασμένη με τη θερμοκρασία που χρησιμοποιείται κατά την αρχική συντήρηση των γεωπολυμερικών δοκιμίων. Η θερμική ωρίμανση των δοκιμίων συνεπάγεται μεγάλες αρχικές αντοχές, οι οποίες αγγίζουν το 90 με 100% των τελικών θλιπτικών αντοχών των 7 ή 28 ημερών. Στην εργασία των Kong et al., [57] τονίζεται ότι τα γεωπολυμερή αναπτύσσουν το 70% περίπου της αντοχής τους μέσα στις πρώτες 3-4 h της θερμικής συντήρησης, και ότι η θλιπτική αντοχή δε μεταβάλλεται με την ηλικία, εφόσον τα δοκίμια υπέστησαν θερμική ωρίμανση για 24 h. Σύμφωνα με τα αποτελέσματα άλλης εργασίας [5], οι αντοχές των γεωπολυμερών δεν μεταβάλλονται μετά τις 7 ημέρες από τη σύνθεση τους. Γενικότερα, η ηλικία φαίνεται ότι δεν έχει σημαντική επίδραση στην αντοχή των γεωπολυμερών ύστερα από την ολοκλήρωση του κύκλου της θερμικής ωρίμανσης [32,38].

Αντίθετα, όπως έχει διαπιστωθεί σε διάφορες ερευνητικές ερευνητικές εργασίες [37], η αντίδραση του γεωπολυμερισμού θέλει μεγαλύτερο χρονικό διάστημα για να ολοκληρωθεί, αν δεν προηγηθεί θερμική ωρίμανση των δοκιμίων, με αποτέλεσμα όταν τα γεωπολυμερή διατηρούνται σε θερμοκρασία περιβάλλοντος η θλιπτική αντοχή των γεωπολυμερών να αυξάνεται με το χρόνο. Σύμφωνα με τους Somna et al., η αύξηση των αντοχών είναι αποτέλεσμα της συνέχισης της αντίδρασης μεταξύ της πυριτίας και της αλούμινας παρουσία των αλκαλικών ιόντων [21]. Με βάση τα παραπάνω, στη βιβλιογραφική ανασκόπηση, που ακολουθεί, αναφέρεται πάντα και η θερμοκρασία ωρίμανσης των δοκιμίων.

Ενδιαφέρον παρουσιάζει η εργασία των Škvára et al., στην οποία βρέθηκε ότι οι θλιπτικές αντοχές των γεωπολυμερικών κονιαμάτων ιπτάμενης τέφρας, που συντηρήθηκαν για 12 h στους 80°C και κατόπιν σε περιβάλλον 40-50% RH έως την έναρξη των δοκιμών, αναπτύσσονται συνεχώς με την πάροδο του χρόνου ακόμα για μια περίοδο 4 ετών. Σε αντίθεση με την επικρατούσα άποψη, όπου η αντοχή των γεωπολυμερών φτάνει την τελική της τιμή αμέσως μετά το πέρας της θερμικής ωρίμανσης, με βάση τα αποτελέσματα της παρούσας εργασίας η ανάπτυξη των αντοχών μπορεί να συνεχιστεί και για μεγαλύτερα χρονικά διαστήματα. Οι ερευνητές αποδίδουν την αύξηση των αντοχών ως εξής: Σε μοριακό επίπεδο, η διεργασία της αλκαλικής ενεργοποίησης ξεκινάει με τη δημιουργία μονομερών δομικών μονάδων, που αποτελούνται από τετράεδρα  $\text{SiO}_4\text{-AlO}_4$ , ως αποτέλεσμα της διαλυτοποίησης των σωματιδίων της ιπτάμενης τέφρας από το αλκαλικό διάλυμα. Αυτά τα μονομερή μετασχηματίζονται συνεχώς σε άμορφες γραμμικές αλυσίδες  $\text{Si-O-Al}$  και στη συνέχεια μετατρέπονται σε άμορφο αργιλοπυριτικό δισδιάστατο ή/και τρισδιάστατο δίκτυο.

Ο δομικός μετασχηματισμός των αρχικών ενώσεων σε ένα τρισδιάστατο δίκτυο σχετίζεται άμεσα με την αύξηση της θλιπτικής αντοχής και είναι μια διεργασία που συνεχίζεται σε βάθος χρόνου [10]. Επομένως αν δεν έχει ολοκληρωθεί ο δομικός αυτός μετασχηματισμός μετά την ολοκλήρωση της θερμικής επεξεργασίας οι αντοχές των γεωπολυμερών θα αναπτύσσονται σε βάθος χρόνου.

Οι Winnefeld et al., εξετάζοντας την επίδραση διαφόρων θερμοκρασιών συντήρησης στην καμπτική και στη θλιπτική αντοχή γεωπολυμερών από ιπτάμενη τέφρα, συμπέραναν ότι η θερμοκρασία των 80°C έδωσε τα βέλτιστα αποτελέσματα. Αντίθετα, τα δοκίμια που συντηρήθηκαν στους 20°C (πρακτικά ωρίμανση σε θερμοκρασία περιβάλλοντος) παρουσιάζουν πολύ μικρές αρχικές αντοχές, και ενώ οι αντοχές τους αυξάνονταν με την πάροδο του χρόνου, ακόμα και μετά από 30 ημέρες στη θερμοκρασία αυτή. Αξιοσημείωτο είναι το γεγονός ότι οι αντοχές των γεωπολυμερών που δεν ωρίμασαν θερμικά δεν έφτασαν τις αντίστοιχες τιμές των κονιαμάτων, που υπέστησαν θερμική επεξεργασία στους 60-95°C. Επομένως απαιτείται θερμική ωρίμανση ώστε τα δοκίμια να αναπτύξουν ικανοποιητικές μηχανικές ιδιότητες. Επίσης, βρέθηκε ότι το ποσοστό αύξησης της αντοχής μεταξύ των 2 και 28 ημερών μειώνεται με την αύξηση της θερμοκρασίας συντήρησης [12].

Η αύξηση των αντοχών δοκιμίων γεωπολυμερών με την πάροδο του χρόνου κατά τη συντήρησή τους σε θερμοκρασία περιβάλλοντος έχει διαπιστωθεί και από την ερευνητική ομάδα του Palomo, η οποία παρασκεύασε γεωπολυμερή από μετακαολίνη, ο οποίος ενεργοποιήθηκε αλκαλικά με διάλυμα NaOH ή με συνδυασμένο διάλυμα NaOH με πυριτικό νάτριο. Πιο συγκεκριμένα, επιβεβαιώθηκε πειραματικά ότι η αντίδραση γεωπολυμερισμού συνεχίζεται ακόμα και μετά από 270 ημέρες από τη σύνθεση των γεωπολυμερών [20].

Η σημασία της θερμικής ωρίμανσης στην ανάπτυξη των αντοχών τονίζεται και σε άλλες εργασίες που παρατίθενται παρακάτω. Οι Cheng et al., μελέτησαν την επίδραση της θερμικής ωρίμανσης στις ιδιότητες των παραγόμενων γεωπολυμερών. Για το λόγο αυτό, παρασκευάστηκαν γεωπολυμερή από σκωρία υψικαμίνου. Η αλκαλική ενεργοποίηση της σκωρίας έγινε με διάλυμα KOH και πυριτικό νάτριο, ενώ στην αργιλοπυριτική πρώτη ύλη προστέθηκε και μετακαολίνης ως δευτερεύουσα πηγή αργιλοπυριτικών ιόντων κατά τη γεωσύνθεση. Η ωρίμανση των δοκιμίων έγινε σε δύο στάδια: 3 h στους 60°C και 21 h σε θερμοκρασία περιβάλλοντος. Τα αποτελέσματα έδειξαν τα γεωπολυμερή εμφανίζουν υψηλές πρώιμες αντοχές και ότι ακόμα και μία ημέρα μετά τη θερμική τους ωρίμανση έχουν αναπτύξει αξιοσημείωτες αντοχές. Επιπλέον, προέκυψε ότι η αντοχή των 28 ημερών είναι σχεδόν ίδια με την αντοχή της πρώτης μέρας [16]. Η ταχεία ανάπτυξη των αντοχών επιβεβαιώθηκε και στην έρευνα της Bakharev σε γεωπολυμερή ιπτάμενης τέφρας. Στην εργασία αυτή βρέθηκε ότι ανεξάρτητα από το χρόνο υστέρησης, 2 ή 24 h σε θερμοκρασία περιβάλλοντος πριν τοποθετηθούν σε φούρνο, τη θερμοκρασία ωρίμανσης δηλαδή τους 75°C ή 95°C αλλά και το χρονικό διάστημα παραμονής σε αυτόν δηλαδή τις 6, 24 h ή τον ένα μήνα, τα γεωπολυμερή ανέπτυξαν το μεγαλύτερο μέρος των αντοχών τους από την πρώτη κιόλας μέρα [23]. Αναδεικνύεται, επομένως και σε αυτή την εργασία η ευεργετική δράση της θερμικής ωρίμανσης.

Μάλιστα, σύμφωνα με τους Škvára et al. [43], οι θλιπτικές αντοχές γεωπολυμερών ιπτάμενης τέφρας, μετά το πέρας της θερμικής τους ωρίμανσης και συγκεκριμένα από 24 h από τη σύνθεση τους, είναι μεγαλύτερες από τις χαρακτηριστικές αντοχές δοκιμίων από τσιμέντο Portland μετά από 28 ημέρες ενυδάτωσης.

Σημαντικό ρόλο στην ανάπτυξη των αντοχών των γεωπολυμερών, εκτός της θερμικής ωρίμανσης, φαίνεται ότι παίζει η σύνθεση των γεωπολυμερών. Πράγματι, σε μια εργασία μελετήθηκαν οι θλιπτικές αντοχές δοκιμίων τεσσάρων διαφορετικών συνθέσεων, τα οποία δεν υπέστησαν θερμική ωρίμανση. Αναλυτικότερα, η πρώτη σύνθεση περιείχε σκωρία και ασβεστόλιθο ως πρώτες ύλες και διάλυμα NaOH και πυριτίας ως διάλυμα ενεργοποίησης. Για

τη δεύτερη σύνθεση προστέθηκε επιπλέον πηγή πυριτίας σε στερεά μορφή. Στην τρίτη σύνθεση το διάλυμα ενεργοποίησης αποτελούνταν μόνο από  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ , και τέλος η τέταρτη σύνθεση ήταν όμοια με την τρίτη με μόνη διαφορά την επιπλέον προσθήκη πυριτίας σε στερεά μορφή. Ανάλογα με τη σύνθεση διαφοροποιούνταν η ανάπτυξη των αντοχών των δοκιμίων με το χρόνο. Αναλυτικά: τα δοκίμια της πρώτης σύνθεσης έφτασαν τα 45 MPa μέσα σε μια μέρα και η αντοχή τους σταθεροποιήθηκε. Τα δοκίμια της δεύτερης σύνθεσης ανέπτυξαν τις μεγαλύτερες αντοχές. Η ανάπτυξη των αντοχών τους ήταν η εξής: 30 MPa από την 1 ημέρα και 50 MPa μετά από 1 εβδομάδα. Αντίθετα, τα δοκίμια των δύο άλλων συνθέσεων είχαν ιδιαίτερα χαμηλές πρώιμες αντοχές, καθιστώντας ανέφικτο το ξεκαλούπωμα τους μετά από μια μέρα. Ωστόσο, μετά από ένα μήνα οι τελικές αντοχές τους ήταν περίπου 37 MPa, με το 75% της αντοχής τους να αναπτύσσεται κατά τη διάρκεια της πρώτης εβδομάδας [8].

Σε άλλη εργασία προσδιορίστηκαν οι αντοχές γεωπολυμερών δύο ιπτάμενων τεφρών (ιπτάμενη τέφρα εδάφους: GFA – ground fly ash, κανονική ιπτάμενη τέφρα: OFA – ordinary fly ash), οι οποίες ενεργοποιήθηκαν με NaOH, και συντηρήθηκαν σε θερμοκρασία δωματίου. Η θλιπτική αντοχή των γεωπολυμερών και στις δύο περιπτώσεις αυξήθηκε με την πάροδο του χρόνου. Η ανάπτυξη, όμως, της αντοχής των γεωπολυμερικών παστών της OFA ήταν χαμηλότερη από εκείνη των παστών της GFA. Αυτό οφείλεται στη μεγαλύτερη ειδική (ενεργή) επιφάνεια της GFA εν συγκρίσει με εκείνη της OFA. Πρακτικά, τα δοκίμια της συγκεκριμένης έρευνας ανέπτυξαν μεγαλύτερο ποσοστό των τελικών τους αντοχών στις 14 ημέρες μετά την παρασκευή τους. Μετά από το διάστημα αυτό η αύξηση των αντοχών ήταν μικρή [21].

Η επίδραση τόσο του αλκαλικού κατιόντος του διαλύματος ενεργοποίησης (νάτριο ή/και κάλιο) όσο και του λόγου Si/Al στην ανάπτυξη των θλιπτικών αντοχών γεωπολυμερών από μετακαολίνη έχει, επίσης, μελετηθεί. Για το σκοπό αυτό παρασκευάστηκαν δοκίμια με διαφορετικούς λόγους Si/Al και με διαφορετικά διαλύματα ενεργοποίησης. Όσον αφορά τις συνθήκες συντήρησής τους, τα δοκίμια αρχικά παρέμειναν στους  $40^\circ\text{C}$  για 20 h από την παρασκευή τους και έπειτα συντηρήθηκαν σε θερμοκρασία περιβάλλοντος μέχρι τον έλεγχο τους. Στις 7 και 28 ημέρες υποβλήθηκαν σε μονοαξονική ανεμπόδιστη θλίψη. Με βάση τα αποτελέσματα προέκυψε ότι τα δοκίμια που περιείχαν μίγμα αλκαλίων και υψηλό λόγο Si/Al παρουσίασαν σημαντική αύξηση στις αντοχές τους ενώ τα δοκίμια ενός και μόνο αλκαλίου και υψηλού λόγου Si/Al παρουσίασαν μείωση θλιπτικών αντοχών. Είναι προφανές ότι η αντοχή και η μικροδομή των γεωπολυμερικών υλικών εξαρτώνται θεμελιωδώς από τη σύσταση του διαλύματος ενεργοποίησης. Συμπερασματικά, οι μηχανικές ιδιότητες των τελικών προϊόντων γεωπολυμερισμού διαφοροποιούνται συναρτήσει του χρόνου και του λόγου Si/Al [22].

Η επίδραση του διαλύματος ενεργοποίησης μελετήθηκε και σε μία ακόμα εργασία [53]. Σε αυτήν παρασκευάστηκαν δύο σειρές γεωπολυμερών, ενεργοποιώντας αλκαλικά σε θερμοκρασία δωματίου ιπτάμενη τέφρα και καολίνη. Η πρώτη σειρά δοκιμίων παρασκευάστηκε με διάλυμα πυριτίας και διάλυμα KOH 15M, ενώ για τη δεύτερη σειρά χρησιμοποιήθηκε διάλυμα πυριτίας και διάλυμα KOH 20M. Οι αντοχές των γεωπολυμερών, ανεξάρτητα από τη σύσταση του διαλύματος ενεργοποίησης, αυξάνονταν με το χρόνο. Αν και η συντήρηση των δοκιμίων έγινε σε θερμοκρασία περιβάλλοντος τα γεωπολυμερή εμφανίζουν ικανοποιητικές θλιπτικές αντοχές της τάξης των 50 και 35 MPa στην ηλικία των 90 ημερών για την πρώτη και δεύτερη σύνθεση, αντίστοιχα. Στις 7 ημέρες τα δοκίμια είχαν αναπτύξει μόλις το 52% και 35% της αντοχής των 90 ημερών. Ενδιαφέρον είναι, ότι ακόμα και μετά την ηλικία των 90 ημερών, οι αντοχές εξακολουθούν να αυξάνονται φτάνοντας τα 65,6 και 44,1 MPa μετά τις 270 ημέρες.

Η τέφρα που προέρχεται από την καύση φλοιού ριζιού (RHBA - rice husk bottom ash) είναι ένα ακόμα υλικό που έχει χρησιμοποιηθεί για την παρασκευή γεωπολυμερών. Η RHBA αποτελεί μια πλούσια πηγή πυριτίας και για το λόγο αυτό, η προσθήκη της συμβάλλει στην αύξηση του λόγου  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ . Στη συγκεκριμένη εργασία παρασκευάστηκαν γεωπολυμερή κατά την αλκαλική ενεργοποίηση ιπτάμενης τέφρας με διάλυμα καυστικού νατρίου και πυριτικού νατρίου. Στην ιπτάμενη τέφρα προστέθηκαν διάφορες ποσότητες RHBA. Τα αποτελέσματα έδειξαν ότι η αντοχή των γεωπολυμερών αυξάνεται με την πάροδο του χρόνου σε όλα τα δοκίμια ανεξάρτητα τη σύνθεση του γεωπολυμερών και τις συνθήκες ωρίμανσής τους. Ωστόσο, παρατηρήθηκε ότι τα δοκίμια που υποβλήθηκαν σε θερμική ωρίμανση στους  $60^\circ\text{C}$  για 24 h, είχαν διαφορετική συμπεριφορά σε σχέση με εκείνα που συντηρήθηκαν σε θερμοκρασία περιβάλλοντος. Η θερμική ωρίμανση οδήγησε σε ταχεία αύξηση των αντοχών των γεωπολυμερών [30].

Στις παρακάτω εργασίες μελετήθηκε εκτός από τις συνθήκες συντήρησης και η επίδραση του λόγου  $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}$  στη μεταβολή των αντοχών τους με το χρόνο. Η ερευνητική ομάδα των Guo et al [13] μελέτησε την ανάπτυξη των αντοχών σε γεωπολυμερή από ιπτάμενη τέφρας κλάσης C, τα οποία παρασκευάστηκαν για διάφορες τιμές του λόγου  $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}$  και ωρίμασαν θερμικά στους  $23^\circ\text{C}$  ή στους  $75^\circ\text{C}$  για διάφορους χρόνους. Προέκυψε ότι για  $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}=1.5$  επιτεύχθηκαν οι μεγαλύτερες αντοχές σε θλίψη. Η υψηλή θερμοκρασία ωρίμανσης οδήγησε σε ταχεία ανάπτυξη των αντοχών των γεωπολυμερών. Ενδεικτικά αναφέρεται ότι τα γεωπολυμερή μετά από μόλις 24 h στους  $75^\circ\text{C}$  ξεπέρασαν κατά 12% τις αντοχές των 7 ημερών και, επιπλέον, προσέγγισαν το 65% των αντοχών των 28 ημερών των δοκιμίων που συντηρήθηκαν στους  $23^\circ\text{C}$ . Το γεγονός ότι ο λόγος  $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}$  επηρεάζει την ανάπτυξη των αντοχών των γεωπολυμερών με το χρόνο έχει ανακοινωθεί και από τους Yip et al., οι οποίοι παρασκεύασαν γεωπολυμερή αλκαλικά ενεργοποιημένου μετακαολίνης με ή χωρίς την προσθήκη ασβεστίτη ή δολομίτη. Οι εν λόγω ερευνητές βρήκαν, και αυτοί, ότι ο λόγος  $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}=1.5$  δίνει τις μεγαλύτερες θλιπτικές αντοχές και ότι ανάλογα με την τιμή του λόγου αυτού μεταβάλλονται και οι αντοχές αυτές με το χρόνο. Συγκεκριμένα, για τιμές του λόγου  $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}$  ίσες με 1.2 και 1.5 διαπιστώθηκε ότι τα δοκίμια αναπτύσσουν πρακτικά το σύνολο των αντοχών τους μετά από 2 και 7 ημέρες, αντίστοιχα, από την ημέρα της γεωσύνθεσής τους και έπειτα οι αντοχές αυτές παρέμειναν πρακτικά σταθερές για χρονικό διάστημα 560 ημερών. Αντίθετα, για  $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}=2.0$ , οι αντοχές αυξάνονται σημαντικά με την πάροδο του χρόνου αν και τα δοκίμια εμφανίζουν πολύ μικρές, σχεδόν μηδενικές αρχικές αντοχές [27].

Στην εργασία των Wongpra et al., παρασκευάστηκε γεωπολυμερικό σκυρόδεμα από μείγμα τεφρών. Συγκεκριμένα η αργιλοπυριτική πρώτη ύλη αποτελούνταν από ιπτάμενη τέφρα η οποία αναμειχθηκε με τέφρα, η οποία προερχόταν από την καύση φλοιού ριζιού (RHBA - rice husk bottom ash). Η αλκαλική ενεργοποίηση έγινε με συνδυασμένο διάλυμα πυριτικού νατρίου με υδροξείδιο του νατρίου. Οι μετρήσεις έδειξαν ότι η θλιπτική αντοχή των δοκιμίων του γεωπολυμερικού σκυροδέματος μειώθηκε μετά από την ηλικία των 14 ή των 28 ημερών. Η μείωση των αντοχών εξαρτάται από το λόγο του διαλύματος ενεργοποίησης προς την τέφρα (σε μεγαλύτερο βαθμό) και από τον λόγο της πάστας προς τα αδρανή, ο οποίος όμως είχε μικρότερη επίδραση. Η ελάττωση της αντοχής σε συγκεκριμένες ηλικίες, συνδυάστηκε με το σχηματισμό ρωγμών που προήλθαν από τη συρρίκνωση εξαιτίας της συνεχιζόμενης αντίδρασης του γεωπολυμερισμού. Η συρρίκνωση μπορεί να λάβει χώρα σε μεγαλύτερες ηλικίες λόγω έλλειψης του διαλύματος ενεργοποίησης, το οποίο είναι απαραίτητο για την ανάπτυξη των αντοχών του γεωπολυμερικού σκυροδέματος [48].

Όπως φάνηκε από την προηγούμενη βιβλιογραφική αναφορά, εκτός από τις περιπτώσεις αύξησης ή και διατήρησης των αντοχών, υπάρχει, επίσης, το ενδεχόμενο να ελαττώνεται η θλιπτική αντοχή των δοκιμίων που παρήχθησαν κατά τη γεωπολυμερική σύνθεση. Πιο

συγκεκριμένα, οι Zuhua et al. [48] ανακοίνωσαν ότι η χρήση NaOH υψηλής μοριακότητας (π.χ. 12M) και υψηλού λόγου υγρού προς στερεό αν και επιταχύνει τη διαλυτοποίηση και την υδρόλυση, παρεμποδίζει την πολυσυμπύκνωση. Όταν τα δοκίμια συντηρήθηκαν στον αέρα, τα γεωπολυμερή έδειξαν σημαντική συρρίκνωση εξαιτίας της εξάτμισης του νερού. Στη συρρίκνωση αυτή οφείλεται η μείωση των αντοχών των δοκιμίων με τον χρόνο. Είναι γνωστό ότι το νερό είναι απαραίτητο για τη διατήρηση της αντοχής και της σταθερότητας του όγκου του γεωπολυμερούς και για το λόγο αυτό θα πρέπει να παρεμποδίζεται η εξάτμιση του. Οι Lee και van Deventer [109] συμπέραναν ότι η φύση και η ποσότητα του διαλυμένου νερού μέσα στα τζελ των γεωπολυμερών είναι καθοριστικοί παράγοντες οι οποίοι ελέγχουν τη διατήρηση των αντοχών τους σε βάθος χρόνου. Μια άλλη θεώρηση η οποία ερμηνεύει τη μείωση των αντοχών των γεωπολυμερών σε βάθος χρόνου δόθηκε από τους Pacheco-Torgal et al. [110]. Σύμφωνα με τους ερευνητές αυτούς τα πλεονάζοντα ιόντα νατρίου, υπό προϋποθέσεις μπορούν να αντιδράσουν με το διοξείδιο του άνθρακα και να σχηματίσουν κρυστάλλους ανθρακικού νατρίου. Μέσω της ενανθράκωσης (δες ενότητα 3.2.4) μπορεί να γίνει η δομή των γεωπολυμερών ασταθής και να μειωθούν οι αντοχές τους σε βάθος χρόνου. Οι Duxson et al. [22] ανακοίνωσαν ότι η θλιπτική αντοχή μειώθηκε με το χρόνο όταν ο λόγος  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$  του μίγματος ήταν υψηλότερος από 3.8.

Εν κατακλείδι, απαιτείται βελτιστοποίηση της σύνθεσης προκειμένου να παραχθούν γεωπολυμερή με ικανοποιητικές αντοχές, οι οποίες θα παραμένουν σταθερές σε μεγάλα χρονικά διαστήματα. Ανάλογα με τη θερμοκρασία ωρίμανσης οι αντοχές αυτές αναπτύσσονται ταχέως ή αυξάνονται σταδιακά σε βάθος χρόνου. Το αν θα διατηρήσουν ωστόσο τις τελικές αυτές αντοχές εξαρτάται από μια σειρά παραμέτρους που σχετίζονται με τη σύνθεση των γεωπολυμερών.

### 3.2.2. Διαπερατότητα γεωπολυμερών

Όπως είναι γνωστό, η διαπερατότητα αποτελεί βασική ιδιότητα των γεωπολυμερών και επηρεάζει σε μεγάλο βαθμό την ανθεκτικότητά τους σε διάφορα διαβρωτικά περιβάλλοντα. Η σύσταση της αργιλοπυριτικής πρώτης ύλης, η περιεκτικότητα του διαλύματος ενεργοποίησης σε αλκάλια, η ποσότητα του περιεχόμενου νερού και το πορώδες των υλικών αυτών είναι μερικές από τις παράμετρους που καθορίζουν την τιμή της. Ακολουθώντας, αναλύεται η επίδραση των παραμέτρων αυτών στη διαπερατότητα των υλικών.

Λαμβάνοντας υπόψη τις τιμές του πορώδους που προσδιορίζονται στα γεωπολυμερή, είναι φανερό ότι τα αλκάλια, που είναι παρόντα στο διάλυμα των πόρων, θα μπορούσαν να εκπλυθούν από την πάστα διαμέσου των πόρων. Η διάχυση των αλκαλίων αποτελεί δείκτη για τη διάχυση όλων των ιόντων, π.χ. χλωριόντων, στην τσιμεντόπαστα προς τα μέσα ή προς τα έξω. Σύμφωνα με την ερευνητική ομάδα του van Deventer οι τιμές του συντελεστή διάχυσης των χλωριόντων είναι παρόμοιες με τις αντίστοιχες για το τσιμέντο Portland δηλαδή της τάξης των  $10^{-12} \text{ m}^2/\text{s}$ . Επομένως, τουλάχιστον όσον αφορά τη διαπερατότητα σε διάφορα ιόντα, διαβρωτικά και μη, τα γεωπολυμερή δεν φαίνεται να υπερτερούν έναντι των συμβατικών δομικών υλικών από τσιμέντο Portland.

Η χημική σύσταση της πρώτης ύλης που χρησιμοποιείται για τη σύνθεση των γεωπολυμερών έχει, επίσης, σημαντική επίδραση στη διαπερατότητα του τελικού προϊόντος. Οι αργιλοπυριτικές πρώτες ύλες, που περιέχουν σημαντικά επίπεδα ασβεστίου, φαίνεται να έχουν σημαντικά μικρότερη διαπερατότητα σε σχέση με τις αντίστοιχες χαμηλού ασβεστίου. Ενδεικτικά αναφέρεται ότι οι πρώτες ύλες υψηλού ασβεστίου εμφανίζουν περίπου 10 φορές χαμηλότερους συντελεστές διάχυσης, απ' ό,τι οι αντίστοιχες χαμηλού ασβεστίου.

Η μείωση του περιεχόμενου νερού κατά τη σύνθεση του γεωπολυμερούς, επίσης, ελαττώνει το ρυθμό διάχυσης των αλκαλίων, εξαιτίας του μικρότερου πορώδους. Τέλος, αυξάνοντας την

περιεκτικότητα του διαλύματος ενεργοποίησης σε αλκάλια,  $\text{Na}_2\text{O}$  ή/και  $\text{K}_2\text{O}$ , από 7% σε 11%, μειώνεται ο συντελεστής διάχυσης κατά 10 φορές [44].

Αν και στην περιγραφείσα μελέτη της ομάδας του van Deventer [44], η διαπερατότητα των γεωπολυμερών φαίνεται να είναι της ίδιας τάξης μεγέθους με την διαπερατότητα των τσιμέντων Portland, το συμπέρασμα αυτό αμφισβητείται. Έχουν πραγματοποιηθεί και άλλες έρευνες που συγκρίνουν τη διαπερατότητα των γεωπολυμερών με την αντίστοιχη των τσιμεντοειδών υλικών και τα αποτελέσματα που εμφανίζουν είναι αρκετά αντιφατικά.

Στην εργασία των Wongpra et al., έγινε σύγκριση της διαπερατότητας του συμβατικού σκυροδέματος με γεωπολυμερικό σκυρόδεμα, το οποίο παρασκευάστηκε κατά την αλκαλική ενεργοποίηση μείγματος ιπτάμενης τέφρας με τέφρα καύσης ρυζιού RHBA. Για την ενεργοποίηση της πρώτης ύλη χρησιμοποιήθηκε συνδυασμένο διάλυμα πυριτικού νατρίου με υδροξείδιο του νατρίου. Προέκυψε, ότι η διαπερατότητα σε νερό και των δύο σκυροδεμάτων σχετίζεται με τις θλιπτικές τους αντοχές. Τόσο το συμβατικό όσο και το γεωπολυμερικό σκυρόδεμα δείχνουν ότι όσο υψηλότερη είναι η θλιπτική αντοχή του σκυροδέματος, τόσο χαμηλότερη είναι η διαπερατότητα σε νερό. Με άλλα λόγια, ο συντελεστής διαπερατότητας σε νερό τείνει να μειώνεται συνεχώς όσο η θλιπτική αντοχή αυξάνεται. Ένα δεύτερο συμπέρασμα που εξήχθη με βάση τα αποτελέσματα της παρούσας εργασίας είναι ότι για τις ίδιες τιμές θλιπτικής αντοχής ο συντελεστής διαπερατότητας σε νερό του γεωπολυμερικού σκυροδέματος είναι πολύ υψηλότερος από εκείνον του συμβατικού σκυροδέματος [48].

Στο αντίθετο αποτέλεσμα κατέληξε η εργασία των Bakharev et al. Σύμφωνα με την μελέτη αυτή, η πάστα από AAS έχει μικρότερο μέγεθος πόρων σε σχέση με την πάστα του OPC και, συνεπώς, εν συγκρίσει με την πάστα OPC, η πάστα της AAS έχει μικρότερη διαπερατότητα, η οποία την προστατεύει από την είσοδο σε αυτή επιβλαβών ιόντων [111]. Τέλος, γεωπολυμερή που παρασκευάστηκαν χρησιμοποιώντας ιπτάμενη τέφρα από το Gladstone της Αυστραλίας, η οποία ενεργοποιήθηκε με διαλύματα ενώσεων του νατρίου, έχουν πολύ μικρό μέσο μέγεθος πόρων, της τάξης των 4.5 nm περίπου. Συνεπώς, αυτά τα υλικά έχουν χαμηλή διαπερατότητα [1].

Με βάση τα παραπάνω είναι προφανές ότι δεν μπορεί να εξαχθεί κάποιο ασφαλές συμπέρασμα σχετικά με το αν η διαπερατότητα των γεωπολυμερών είναι μικρότερη ή όχι σε σχέση με την αντίστοιχη των συμβατικών υλικών από τσιμέντο Portland. Η βελτιστοποίηση της γεωσύνθεσης σε κάθε περίπτωση είναι απαραίτητη προκειμένου να προκύψουν προϊόντα με πυκνή και σχετικά αδιαπέραστη δομή που θα παρεμποδίζουν τη διάχυση ιόντων μέσω των πορώδους.

### 3.2.3. Συμπεριφορά γεωπολυμερών σε θερμοκρασιακές μεταβολές

Η φθορά που οφείλεται σε ψύξη-απόψυξη είναι ο κυρίαρχος παράγοντας υποβάθμισης των κατασκευών, οι οποίες βρίσκονται σε ψυχρές περιοχές. Γενικά, επικρατεί η άποψη ότι τα γεωπολυμερή εμφανίζουν πολύ καλή ανθεκτικότητα σε επαναλαμβανόμενους κύκλους ψύξης-απόψυξης. Το γεγονός αυτό καθιστά δυνατή την εφαρμογή τους σε αυτοκινητόδρομους σε κρύες περιοχές, όπου υφίστανται συνθήκες ψύξης-απόψυξης. Τα γεωπολυμερή παρουσιάζουν πλεονέκτημα σε σχέση με το OPC, καθώς υπό αυτές τις συνθήκες και σε συνδυασμό με τη ρίψη άλατος έναντι του πάγου, το τελευταίο συχνά υφίσταται φθορά [33,63].

Σε εργασία, όπου παρασκευάστηκε σκυρόδεμα από αλκαλικά ενεργοποιημένα σκυροδέματα (ASC), παρατηρήθηκε ότι το εν λόγω σκυρόδεμα παρουσίασε εξαιρετική ανθεκτικότητα στην ψύξη-απόψυξη και ότι η υψηλή θλιπτική του αντοχή (90 MPa) συνέβαλλε σε αυτό. Το ASC μετά από 300 κύκλους ψύξης-απόψυξης διατήρησε το 90% του δυναμικού μέτρου ελαστικότητας. Η οπτική επιθεώρηση των δοκιμίων έδειξε μικρή επιφανειακή φθορά, ενώ και η απώλεια

μάζας που προκλήθηκε από την ψύξη-απόψυξη ήταν επίσης πολύ μικρή. Η παρατηρούμενη συμπεριφορά του ASC οφείλεται στη συμμετρική και συμπαγή δομή του, η οποία δυσκολεύει τη διείσδυση του νερού, και επομένως την ψύξη και τον κορεσμό του δοκιμίου κατά το στάδιο της ψύξης. Όσο αυξάνεται η θλιπτική αντοχή του σκυροδέματος, η οποία είναι το αποτέλεσμα της συμπαγούς δομής του ASC, τόσο βελτιώνεται η συμπεριφορά των δοκιμίων σε ψύξη-απόψυξη.

Ο μηχανισμός φθοράς των κατασκευών από ASC, που υποβάλλονται σε επαναλαμβανόμενους κύκλους ψύξης-απόψυξης, μπορεί να θεωρηθεί ότι είναι ο ακόλουθος: κατά το στάδιο της ψύξης λαμβάνει χώρα επαναλαμβανόμενη διόγκωση, εξαιτίας της δημιουργίας πάγου, η οποία προκαλεί εσωτερικές τάσεις στο εσωτερικό του υλικού. Οι τάσεις αυτές προκαλούν ρωγμές, οι οποίες σε συνδυασμό με εσωτερικά ελαττώματα του σκυροδέματος είναι υπεύθυνες για τη φθορά της κατασκευής. Καθώς οι κύκλοι εξελίσσονται, η φθορά που προκαλείται σε κάθε κύκλο ψύξης-απόψυξης βαθμιαία συσσωρεύεται, υποβαθμίζοντας τις κατασκευές από ASC. Αυτή η εξέλιξη αποτυπώνεται από τα ακόλουθα στάδια:

καμία φθορά → φθορά (σχηματισμός μικρορωγμών) → μακροσκοπικές ρωγμές → καταστροφή [63].

Σε άλλη εργασία μελετήθηκε η ανθεκτικότητα γεωπολυμερών ιπτάμενης τέφρας σε διαδοχικούς κύκλους ψύξης-απόψυξης. Προέκυψε, ότι μετά από 150 κύκλους, η μάζα των δοκιμίων δεν μειώθηκε καθόλου. Ωστόσο, η θλιπτική τους αντοχή ελαττώθηκε στο 70% της αντίστοιχης αντοχής αναφοράς, που προσδιορίστηκε μετά από την ίδια χρονική περίοδο. Βάσει των πειραματικών αποτελεσμάτων κρίθηκε ότι τα συγκεκριμένα γεωπολυμερικά υλικά παρουσιάζουν εξαιρετική ανθεκτικότητα σε δοκιμή ψύξης-απόψυξης [58].

Ικανοποιητική συμπεριφορά στη δοκιμή ψύξης-απόψυξης παρουσίασαν και γεωπολυμερή από τέφρα πυθμένα (FBC-BA). Μετά από 50 κύκλους ψύξης-απόψυξης, η θλιπτική αντοχή των δοκιμίων δεν ελαττώθηκε κάτω από το 80% της αντοχής των δοκιμίων αναφοράς.

Στα εν λόγω γεωπολυμερή εξετάστηκε, επίσης, η ανθεκτικότητά τους στη δοκιμή ύγρανσης – ξήρανσης. Τα αποτελέσματα έδειξαν ότι οι κύκλοι ύγρανσης-ξηράνσης προκαλούν αύξηση των τιμών της θλιπτικής αντοχής. Η αύξηση των θλιπτικών αντοχών των δοκιμίων πιθανά προκαλείται από την αυξημένη θερμοκρασία κατά το στάδιο της ξήρανσης, η οποία επιταχύνει την αντίδραση του γεωπολυμερισμού και, συνεπώς, τη σκλήρυνση του δοκιμίου [24]. Σχετικά με τη δοκιμή ύγρανσης-ξηράνσης, έχει βρεθεί, επίσης, ότι η ανάμιξη ανόργανων πολυμερών με άνθρακα έχει ως αποτέλεσμα την παρασκευή σύνθετων υλικών, τα οποία, όταν υποβάλλονται στην εν λόγω δοκιμή, υφίστανται σημαντική υποβάθμιση των ιδιοτήτων τους. Για την αντιμετώπιση του προβλήματος αυτού προτάθηκε η αύξηση της ποσότητας της αλούμινας στη μήτρα, ως ένας αποτελεσματικός τρόπος για την αύξηση της σταθερότητας στο νερό [66].

Συμπερασματικά, οι δημοσιευμένες εργασίες, αν και είναι περιορισμένες, επαληθεύουν την επικρατούσα πεποίθηση ότι τα γεωπολυμερή εμφανίζουν ικανοποιητική συμπεριφορά όταν υποβάλλονται σε θερμικές μεταβολές όπως είναι η ψύξη – απόψυξη και η ύγρανση – ξήρανση. Σε κάθε περίπτωση, ωστόσο, γεωπολυμερή με μειωμένη σταθερότητα σε νερό εμφανίζουν και προβληματική συμπεριφορά στις δοκιμές αυτές. Όπως αναφέρθηκε και στην εργασία του Hammell et al., γεωπολυμερή με πολύ μεγάλους λόγους Si/Al δεν είναι σταθερά στο νερό. Στο ίδιο συμπέρασμα καταλήγει και η ερευνητική ομάδα του van Deventer [53]. Εν κατακλείδι, βελτιστοποιώντας την αντίδραση γεωπολυμερισμού μπορούν να παραχθούν δοκίμια με εφάμιλλη ή και βελτιωμένη συμπεριφορά σε ψύξη – απόψυξη και ύγρανση – ξήρανση με τα συμβατικά δομικά υλικά.

### 3.2.4. Ενανθράκωση γεωπολυμερών

Η υψηλή αλκαλικότητα των γεωπολυμερών, έχει ως αποτέλεσμα την εμφάνιση ισχυρής θερμοδυναμικής τάσης η οποία είναι υπεύθυνη για τη μείωση του pH τους (ένα φαινόμενο που είναι επίσης παρόν στα συστήματα του τσιμέντου Portland) μέσω αντιδράσεων εξουδετέρωσης με το περιβάλλον, όπως είναι π.χ. οι αντιδράσεις ενανθράκωσης. Η ενανθράκωση μπορεί να αποτελέσει ένα ένα δυνάμει πρόβλημα των κατασκευών από αλκαλικά ενεργοποιημένο συνδετικό υλικό και μπορεί να λάβει χώρα τόσο κατά τη γεωσύνθεση καθώς επίσης και σε σκληρυμένα δοκίμια. Η ενανθράκωση κατά τη γεωσύνθεση οδηγεί σε μείωση του pH με συνέπεια να μεταβάλεται η κινητική των αντιδράσεων του γεωπολυμερισμού και να τροποποιείται η φύση των προϊόντων τους. Σε ήδη σκληρυμένα γεωπολυμερή το CO<sub>2</sub> μπορεί να εισχωρήσει διαμέσου των πόρων στο εσωτερικό τους και να προκληθεί ενανθράκωση. Και στις δύο περιπτώσεις, η ενανθράκωση είναι υπεύθυνη για την υποβάθμιση των ιδιοτήτων των γεωπολυμερών. Στις υποενότητες που ακολουθούν περιγράφονται οι δύο διαφορετικές περιπτώσεις ενανθράκωσης σε γεωπολυμερή.

#### 3.2.4.1. Ενανθράκωση κατά τη γεωσύνθεση

Κατά τη διάρκεια των αρχικών σταδίων του γεωπολυμερισμού, το υλικό ανάμιξης (αργιλοπυριτική πρώτη ύλη με το διάλυμα ενεργοποίησης) έρχεται σε επαφή με το CO<sub>2</sub> της ατμόσφαιρας με αποτέλεσμα να λαμβάνει χώρα ενανθράκωση. Ωστόσο, όσο προχωρά ο γεωπολυμερισμός, το υλικό πήζει και το CO<sub>2</sub> δυσκολεύεται να διεισδύσει στη μήτρα και να αντιδράσει. Ως εκ τούτου, ο ρυθμός εξουδετέρωσης ελαττώνεται σημαντικά. Έχει δειχτεί ότι ο ρυθμός ενανθράκωσης είναι ο υψηλότερος όταν η σχετική υγρασία βρίσκεται μεταξύ 45 και 75%. Υπό τέτοιες συνθήκες, το CO<sub>2</sub> διαλύεται και εξαπλώνεται σχετικά εύκολα μέσα στο υλικό. Για τιμές σχετικής υγρασίας πάνω από 80%, οι πόροι πληρώνονται με νερό εμποδίζοντας τη διάχυση του αερίου. Αν, αντιθέτως, η ατμόσφαιρα είναι υπερβολικά ξηρή, με σχετική υγρασία κάτω από 25%, η έλλειψη διαθέσιμου νερού για τη διάλυση του CO<sub>2</sub> το εμποδίζει να εισέλθει στο σύστημα. Με βάση τα παραπάνω είναι προφανές ότι οι συνθήκες ωρίμανσης παίζουν σημαντικό ρόλο όχι μόνο στις ιδιότητες των παραγόμενων γεωπολυμερών, αλλά διαμορφώνουν, επίσης, και τις συνθήκες ενανθράκωσης τους. Αν οι συνθήκες συντήρησης δεν είναι κατάλληλες, τότε μπορεί να ευνοηθεί η ενανθράκωση κατά τη γεωσύνθεση. Σε αυτή την περίπτωση, η αρχική ενανθράκωση του συστήματος περιλαμβάνει τη μείωση των επιπέδων pH και, ως εκ τούτου, μειώνεται σημαντικά η διαλυτοποίηση της τέφρας και επομένως υποβαθμίζονται οι μηχανικές αντοχές των παραγόμενων γεωπολυμερών. Η αρχική ενανθράκωση (κατά τη σύνθεση των δοκιμίων) μπορεί να αποφευχθεί ελέγχοντας τις συνθήκες του περιβάλλοντος συντήρησης, δηλαδή διατηρώντας υψηλές τιμές σχετικής υγρασίας [7,35].

#### 3.2.4.2. Ενανθράκωση σε σκληρυμένα δοκίμια

Η ενανθράκωση ξεκινάει από την επιφάνεια του υλικού και διεισδύει αργά προς το εσωτερικό του. Η διεργασία που καθορίζει την ταχύτητα είναι η διάχυση των HCO<sub>3</sub><sup>3-</sup> και του CO<sub>2</sub> μέσα στο υλικό, μια διεργασία που υπακούει στο δεύτερο νόμο του Fick. Ο ρυθμός της ενανθράκωσης (η αύξηση του βάθους ενανθράκωσης με το χρόνο) ακολουθεί μια συνάρτηση της τετραγωνικής ρίζας του χρόνου. Έτσι, οι καμπύλες του pH έχουν παραβολική μορφή [112]. Πρέπει να σημειωθεί, ότι η ενανθράκωση στα γεωπολυμερή εκτός από τη συνήθη μακροχρόνια αντίδραση του CO<sub>2</sub> της ατμόσφαιρας με τα ελεύθερα ιόντα του καλίου ή του νατρίου που προέρχονται από το διάλυμα ενεργοποίησης μπορεί, επίσης, να προκύψει και από ενώσεις του ασβεστίου, όπως το CaO, που εμπεριέχονται στην πρώτη ύλη είτε προστίθεται κατά τη σύνθεση των γεωπολυμερών [37]. Για να περιοριστεί η ενανθράκωση



πρέπει να βελτιστοποιηθεί ο γεωπολυμερισμός, ώστε να παραχθεί μια συμπαγής δομή με πολύ μικρό πορώδες, που να παρεμποδίζει την εισχώρηση του CO<sub>2</sub> στο εσωτερικό των γεωπολυμερών [7]. Στην εργασία της ερευνητικής ομάδας του Palomo τονίζεται ότι η προσθήκη υδρύαλου συνεισφέρει στη μείωση του πορώδους, κάτι που συνεπάγεται τη μείωση της διείσδυσης του ατμοσφαιρικού CO<sub>2</sub> από το περιβάλλον στο εσωτερικό των γεωπολυμερών [54].

Το βασικό πρόβλημα, που σχετίζεται με την ενανθράκωση, είναι η διάβρωση του οπλισμού, που ενδεχομένως περιέχεται στις κατασκευές. Στις συμβατικές κατασκευές, η διάβρωση του οπλισμού, είναι μια διεργασία που ξεκινάει στις περισσότερες των περιπτώσεων από την ενανθράκωση του Ca(OH)<sub>2</sub>, το οποίο με τη σειρά του οδηγεί σε πτώση του pH της τσιμεντοειδούς μήτρας. Συνεπώς, η χαμηλή περιεκτικότητα σε Ca στα γεωπολυμερή αλκαλικά ενεργοποιημένης ιπτάμενης τέφρας λογικά θα βελτιώνει τη ανθεκτικότητα των υλικών αυτών σε διάφορες προσβολές. Όπως είναι γνωστό, το κύριο προϊόν της αντίδρασης γεωπολυμερισμού είναι το αλκαλικό αργιλοπυριτικό τζελ, το οποίο είναι διακριτά διαφορετικό από το τζελ του C-S-H που σχηματίζεται κατά την ενυδάτωση του OPC [55]. Η παραπάνω όμως πεποίθηση δεν επιβεβαιώνεται πειραματικά. Υπάρχουν αναφορές στη βιβλιογραφία για γεωπολυμερή, τα οποία, μετά από 5 χρόνια, διατηρούν το υψηλό pH των πόρων τους εξαιτίας της απουσίας ενανθράκωσης, ενώ υπάρχουν και αναφορές για γεωπολυμερή τα οποία ενανθρακώθηκαν. Οι συνθήκες συντήρησης φαίνεται ότι είναι κρίσιμες για την εξασφάλιση μακροχρόνιας υψηλής αλκαλικότητας στο σύστημα [44,54].

Σε διάφορες εργασίες, όπου έγινε σύγκριση της ανθεκτικότητας σκυροδέματος αλκαλικά ενεργοποιημένης σκωρίας (AAS) και συμβατικού σκυροδέματος τσιμέντου Portland (OPC) σε ενανθράκωση, βρέθηκε, ότι η αντοχή του σκυροδέματος AAS στην ενανθράκωση ήταν χαμηλότερη από εκείνη του σκυροδέματος OPC και ότι το σκυρόδεμα AAS παρουσίασε μεγαλύτερη απώλεια αντοχής και μεγαλύτερο βάθος ενανθράκωσης απ' ό,τι το σκυρόδεμα OPC [95,112]. Σύμφωνα με τα αποτελέσματα των συγκεκριμένων εργασιών, η καθοριστική παράμετρος για την ποιότητα του σκυροδέματος είναι η διαπερατότητα, η οποία, για δεδομένο περιβάλλον, εξαρτάται από τη πορώδη δομή. Όταν το σκυρόδεμα AAS εκτίθεται στο CO<sub>2</sub>, το C-S-H αντιδρά παράγοντας ανθρακικό ασβέστιο, αποασβεστοποιημένο C-S-H και αργιλοπυριτικό τζελ. Επειδή στο σκυρόδεμα με σκωρία η περιεκτικότητα σε Ca είναι χαμηλή, οι αποθέσεις του CaCO<sub>3</sub> είναι αραιές. Σαν αποτέλεσμα της αντίδρασης ενανθράκωσης, το πορώδες στη μήτρα μπορεί να αυξηθεί. Αυτό με τη σειρά του αυξάνει τη διάχυση στο σκυρόδεμα και την πρόσβαση των HCO<sub>3</sub><sup>3-</sup> και CO<sub>2</sub> στο εσωτερικό του. Επομένως, το μέτωπο της αντίδρασης μπορεί να προχωρήσει πιο γρήγορα προς τα μέσα. Έτσι, το σκυρόδεμα της AAS είναι πιθανόν πιο ευάλωτο στην ενανθράκωση σε σχέση με το σκυρόδεμα του OPC [112].

### 3.2.5. Συμπεριφορά γεωπολυμερών σε περιβάλλον θεικών ιόντων

Γενικά, σε αρκετές εργαστηριακές και βιομηχανικές δοκιμές, έχει αποδειχτεί ότι τα γεωπολυμερή ανεξάρτητα από την αργιλοπυριτική πρώτη ύλη που χρησιμοποιήθηκε για την παρασκευή τους π.χ ιπτάμενη τέφρα, σκωρία, μετακαολίνης, παρουσιάζουν εξαιρετική ανθεκτικότητα έναντι της χημικής προσβολής από τα θειικά ιόντα [33,55,95].

Η Bakharev διερεύνησε την ανθεκτικότητα έναντι των θεικών ιόντων σε γεωπολυμερή που παρασκευάστηκαν κατά την αλκαλική ενεργοποίηση ιπτάμενης τέφρας χαμηλού ασβεστίου (κλάσης F). Για το σκοπό αυτό, τα παραγόμενα γεωπολυμερή τοποθετήθηκαν σε τρία διαφορετικά διαλύματα θεικών ιόντων (5% κ.β. Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, 5% κ.β. MgSO<sub>4</sub>, συνδυασμένο διάλυμα 5% κ.β. Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> + 5% κ.β. MgSO<sub>4</sub>) για χρονικό διάστημα 5 μηνών. Η ενεργοποίηση της ιπτάμενης τέφρας έγινε με τρία διαφορετικά διαλύματα ενεργοποίησης (NaOH, πυριτικό

νάτριο, μίγμα NaOH και KOH). Τα πειραματικά αποτελέσματα έδειξαν ότι τα δοκίμια υπέστησαν τις σημαντικότερες μεταβολές στις θλιπτικές αντοχές και στη μικροδομή τους, όταν συντηρήθηκαν στα μεμονωμένα διαλύματα Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> και MgSO<sub>4</sub>. Στο συνδυασμένο διάλυμα οι μεταβολές ήταν μικρότερες. Επιπλέον, στο διάλυμα Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> παρατηρήθηκε διάχυση των κατιόντων των αλκαλίων (K<sup>+</sup>, Na<sup>+</sup>) από το γεωπολυμερικό πλέγμα προς το διάλυμα επαφής, η οποία προκάλεσε το σχηματισμό βαθέων κάθετων ρωγμών στα δοκίμια με συνέπεια την απώλεια της αντοχής. Στο διάλυμα MgSO<sub>4</sub>, επιπροσθέτως της διάχυσης των αλκαλίων από τα γεωπολυμερή προς το διάλυμα, πραγματοποιήθηκε, επίσης, διάχυση του Ca από το εσωτερικό του δοκιμίου προς την επιφάνεια, και των S και Mg από το διάλυμα προς το εσωτερικό της αργιλοπυριτικής μήτρας. Το μαγνήσιο και το ασβέστιο εναποτέθηκαν στην επιφάνεια των γεωπολυμερών, κάτι που βελτίωσε την θλιπτική αντοχή των δοκιμίων, ανεξάρτητα από την ύπαρξη βαθέων κάθετων ρωγμών, εξαιτίας της μετανάστευσης του Na από τα δοκίμια στο διάλυμα. Η μικρότερη μεταβολή της αντοχής των υλικών, που παρατηρήθηκε στο συνδυασμένο διάλυμα θειϊκού μαγνησίου και θειϊκού νατρίου οφείλεται στη μεγαλύτερη ιοντική ισχύ του διαλύματος εν λόγω διαλύματος, η οποία οδήγησε σε μικρότερη διάχυση των ιόντων K<sup>+</sup> ή/και Na<sup>+</sup> προς το διάλυμα. Όσον αφορά τα γεωπολυμερή που παρασκευάστηκαν με πυριτικό νάτριο, παρατηρήθηκε σχηματισμός ετρινγκίτη, που οδήγησε σε σημαντική απώλεια της θλιπτικής αντοχής.

Σύμφωνα με τα αποτελέσματα της συγκεκριμένης εργασίας προέκυψε ότι η σταθερότητα των συγκεκριμένων δοκιμίων εξαρτάται από το είδος του διαλύματος ενεργοποίησης, καθώς επίσης και από τη συγκέντρωση και τον τύπο του κατιόντος των διαλυμάτων θειϊκών αλάτων. Τέλος η συγκεκριμένη ερευνητρια προτείνει για τη βελτίωση της ανθεκτικότητας των γεωπολυμερών σε διαλύματα θειϊκών αλάτων, στις περιπτώσεις όπου παρατηρούνται ρωγμές, την εισαγωγή αδρανών [34].

Η ερευνητική ομάδα του Palomo, η οποία επίσης μελέτησε την ανθεκτικότητα γεωπολυμερών από ιπτάμενη τέφρα κλάσης F σε διάφορα διαβρωτικά περιβάλλοντα, στα παραπάνω συμπεράσματα έρχεται να προσθέσει ότι: επειδή τα θειϊκά ιόντα προσβάλλουν τις ασβεστούχες φάσεις του τσιμέντου, η χαμηλή περιεκτικότητα της τέφρας σε Ca βελτιώνει τη ανθεκτικότητα των υλικών αυτών έναντι των θειϊκών ιόντων. Πράγματι, σε αυτή την περίπτωση το κύριο προϊόν της αντίδρασης είναι το αλκαλικό αργιλοπυριτικό τζελ με τρισδιάστατη δομή (θεωρείται ότι είναι πρόδρομη ένωση του ζεόλιθου), το οποίο είναι διακριτά διαφορετικό από το τζελ του C-S-H που σχηματίζεται κατά την ενυδάτωση του OPC [55].

Ο Mingyu et al., στην εργασία του προτείνει την προσθήκη ζεολίθου για τη βελτίωση της συμπεριφοράς των γεωπολυμερών έναντι των θειϊκών ιόντων. Για την διεξαγωγή της μελέτης δοκίμια διατηρήθηκαν σε περιβάλλον θειϊκού μαγνησίου 10% κ.β. για 60 ημέρες και παρατηρήθηκε ότι η συμπεριφορά έναντι των θειϊκών ιόντων, εξαρτάται σε μεγάλο βαθμό από την προσθήκη ή μη ζεολίθου και μπετονίτη στην ιπτάμενη τέφρα κατά τη σύνθεση των δοκιμίων. Τα γεωπολυμερή στα οποία προστέθηκε ζεόλιθος παρουσίασαν την καλύτερη συμπεριφορά, έχοντας τη μικρότερη φθορά σε σχέση με τα υπόλοιπα δοκίμια και χωρίς να εμφανίσουν ρωγμές στην επιφάνειά τους. Αντίθετα, τα γεωπολυμερή που περιείχαν μόνο ιπτάμενη τέφρα παρουσίασαν ρωγμές. Τα γεωπολυμερή με μπετονίτη κατέρρευσαν στο τέλος της πειραματικής διαδικασίας, δείχνοντας τη χειρότερη συμπεριφορά. [37].

Ερευνητές από το πανεπιστήμιο της Νότιας Κορέας, Byung-wan Jo et al., [58] παρατήρησαν ότι η συμπεριφορά γεωπολυμερών από αλκαλικά ενεργοποιημένη ιπτάμενη τέφρα (AAFA – alkali-activated fly ash) ήταν βελτιωμένη σε σχέση με τα αντίστοιχα δοκίμια του συμβατικού τσιμέντου, κατά την έκθεσή τους σε διαλύματα θειϊκού νατρίου και θειϊκού μαγνησίου για μεγάλα χρονικά διαστήματα και δεν εμφάνισαν καμία ορατή φθορά. Οι τιμές της θλιπτικής αντοχής των δοκιμίων AAFA αυξάνονταν καθ' όλο το χρονικό διάστημα της παραμονής τους

στα διαλύματα θεικών ιόντων (720 ημέρες), ενώ η συγκέντρωση των θεικών ιόντων στο εσωτερικό τους μειώθηκε με την αύξηση του βάθους διείσδυσης. Σε παρόμοια συμπεράσματα κατέληξαν και άλλοι ερευνητές [55], οι οποίοι μελέτησαν την ανθεκτικότητα γεωπολυμερικών παστών και κονιαμάτων από ΑΑFA κατή την έκθεσή τους σε διαλύματα θεικού νατρίου και θαλασσινού νερού. Επιπροσθέτως, παρατηρήθηκε ότι η αύξηση των θλιπτικών αντοχών είναι μεγαλύτερη στα γεωπολυμερή που ενεργοποιήθηκαν με μείγμα NaOH και διαλυτής πυριτίας, σε σχέση με τα γεωπολυμερή των οποίων το διάλυμα ενεργοποίησης περιελάμβανε μόνο NaOH. Η παρουσία διαλυτών πυριτικών στο διάλυμα ενεργοποίησης συντελεί στη δημιουργία του άμορφου γεωπολυμερικού πλέγματος, μειώνοντας τη πιθανότητα δημιουργίας διαφόρων κρυσταλλικών ζεολιθικών φάσεων, καθώς επίσης και ότι η παρουσία πυριτικών ιόντων οδηγεί στο σχηματισμό πιο συμπαγών δομών (πιο πλούσια τζελ Si). Οι συμπαγείς δομές όπως είναι γνωστό μειώνουν τη διαπερατότητα και επομένως τη διάχυση των θεικών ιόντων βελτιώνοντας με αυτό τον τρόπο την ανθεκτικότητά των γεωπολυμερών έναντι των θεικών ιόντων. Σχετικά με το είδος του διαβρωτικού διαλύματος, βρέθηκε ότι η συγκέντρωση των θεικών ιόντων στο εσωτερικό των δοκιμίων ήταν σημαντικά υψηλότερη κατά την έκθεση στο διάλυμα Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> σε σχέση με την αντίστοιχη κατά την έκθεση στο διάλυμα MgSO<sub>4</sub>. Στα δοκίμια που διατηρήθηκαν στο διάλυμα MgSO<sub>4</sub> παρατηρήθηκε ένα λευκό προϊόν άμορφου χαρακτήρα πάνω στην επιφάνειά τους, που πιθανώς αποτελεί κάποια ένωση αργιλοπυριτικού μαγνησίου. Στο θαλασσινό νερό τα ιόντα Na αντικαθίστανται από ιόντα Mg, κάνοντας τη μικροδομή του τζελ ελαφρώς πιο πορώδη [55,58].

Το είδος του διαβρωτικού διαλύματος βρέθηκε ότι επηρεάζει με διαφορετικό τρόπο και τα γεωπολυμερή αλκαλικά ενεργοποιημένης σκωρίας (AAS) όπως και τα γεωπολυμερή ιπτάμενης τέφρας. Πράγματι, μετά από 12μηνιαία έκθεση σε Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> δεν παρατηρήθηκαν σημάδια υποβάθμισης, ενώ αντίθετα, η 12μηνιαία έκθεση σε MgSO<sub>4</sub> προκάλεσε ρωγμές στις ακμές των δοκιμίων. Αυτό επιβεβαιώθηκε και από τις μετρήσεις της αντοχής τους. Η 2μηνιαία έκθεση του σκυροδέματος από αλκαλικά ενεργοποιημένη σκωρία στο διάλυμα θειικού μαγνησίου οδήγησε στην ανάπτυξη πάνω στην επιφάνεια των δοκιμίων επιμήκων βελονοειδών κρυστάλλων (γύψος), οι οποίοι συγκεντρώθηκαν στους τριχοειδείς πόρους. Κατά τη σύγκριση της συμπεριφοράς του σκυροδέματος AAS με το σκυροδέμα OPC, προέκυψε ότι το πρώτο παρουσίασε καλύτερη συμπεριφορά έναντι της προσβολής από τα θειικά ιόντα σε σχέση με το δεύτερο. Αυτό αποδόθηκε στο ότι η πάστα της AAS έχει μικρότερο μέγεθος πόρων σε σχέση με την πάστα του OPC και, συνεπώς, έχει μικρότερη διαπερατότητα η οποία την προστατεύει από την είσοδο σε αυτή επιβλαβών ιόντων. Γενικά, φάνηκε ότι μεταξύ των ιδιοτήτων που επηρεάζουν την αντοχή έναντι της προσβολής από τα θειικά ιόντα, τον πιο σημαντικό ρόλο διαδραματίζουν η χημική σύσταση και η διαπερατότητα της πάστας [111].

Εκτός από τα γεωπολυμερή ιπτάμενης τέφρας και σκωρίας έχει εξεταστεί και η ανθεκτικότητα γεωπολυμερών μετακαολίνη κατά την έκθεσή τους σε θειικό ιόντα. Για το λόγο αυτό, παρασκευάστηκαν κονιάματα άμμου με αλκαλικά ενεργοποιημένο μετακαολίνη, τα οποία βυθίστηκαν σε διάλυμα θεικού νατρίου (4.4% wt). Τα πρίσματα απομακρύνθηκαν από το διάλυμα του θεικού νατρίου ύστερα από διάφορους χρόνους συντήρησης μεταξύ 7 και 270 ημερών. Τα πειραματικά αποτελέσματα έδειξαν ότι οι θλιπτικές αντοχές των γεωπολυμερικών κονιαμάτων σημείωσαν μικρή μείωση. Επίσης, δεν παρατηρήθηκε καμία αξιολογημένη μεταβολή στη δομή των δοκιμίων εξαιτίας της επίδρασης του διαβρωτικού διαλύματος των θεικών ιόντων. Αντιθέτως, βρέθηκε μικρή αύξηση των καμπτικών αντοχών των δοκιμίων ύστερα από 90 ημέρες έκθεσης στα διαβρωτικά αυτά περιβάλλοντα. Αυτή η συμπεριφορά μπορεί να σχετίζεται με το σχηματισμό του φογιασίτη, που αποτελεί κρυσταλλική ζεολιθική φάση [20].

Ενδιαφέρον παρουσίασε και η μελέτη των Kriado et al., αναφορικά με την επίδραση μικρών ποσοτήτων  $\text{SO}_4^{2-}$  στη φύση και στη χημική σύσταση του παραγόμενου αργιλοπυριτικού πλέγματος N-A-S-H και των ζεολίθων, που αποτελούν τα κύρια προϊόντα της αντίδρασης της αλκαλικής ενεργοποίησης των ιπτάμενων τεφρών. Στη συγκεκριμένη μελέτη, η ιπτάμενη τέφρα ενεργοποιήθηκε με διαφορετικά αλκαλικά διαλύματα, που περιείχαν 2.5% κ.β. θειϊκό νάτριο. Η πάστα συντηρήθηκε σε φούρνο στους 85°C για διαφορετικές χρονικές περιόδους. Παρατηρήθηκε, ότι η παρουσία των θειικών ιόντων επιβράδυνε το σχηματισμό του αργιλοπυριτικού τζελ N-A-S-H, αυξάνοντας το χρόνο συντήρησης που απαιτείται για τη παρασκευή του, ενώ ευνοεί την κρυστάλλωση και, επομένως, την παρασκευή ζεολιθικών φάσεων. Ως πιθανή αιτία της συμπεριφοράς αυτής είναι το αρνητικό φορτίο των θειικών ιόντων, εξαιτίας του οποίου τα θειικά ιόντα απωθούνται από το, επίσης, αρνητικό φορτίο της αργιλοπυριτικής δομής, με αποτέλεσμα την επιβράδυνση των αντιδράσεων συμπίκνωσης. Αποτέλεσμα της δράσης αυτής είναι η μείωση των θλιπτικών αντοχών των γεωπολυμερών. Αξίζει να σημειωθεί ότι τα θειικά ιόντα δεν ενσωματώνονται στη δομή των τελικών προϊόντων. Σε αντίθεση με την παρασκευή τσιμέντου Portland όπου πάντα προστίθεται θειϊκό μαγνήσιο ώστε να αυξηθεί – ελεγχθεί ο χρόνος πήξης κατά την ενυδάτωση του τσιμέντου, με βάση την εργασία αυτή δυστυχώς τα θειικά ιόντα αν και καθυστερούν την πήξη του γεωπολυμερούς είναι υπεύθυνα για τη μείωση των αντοχών. Επομένως θα πρέπει να αναζητηθεί άλλος τρόπος ελέγχου της πήξης των γεωπολυμερών προκειμένου να χρησιμοποιηθεί με μεγαλύτερη ευκολία σε δομικές εφαρμογές [60].

### 3.2.6. Συμπεριφορά γεωπολυμερών σε περιβάλλον οξέων

Τα γεωπολυμερή έχουν θεωρηθεί ως ιδιαίτερα ανθεκτικά υλικά έναντι των οξέων από τις πρώτες κιόλας δημοσιεύσεις που ασχολήθηκαν με την παρασκευή τους. Παρ' όλα αυτά, πολλοί από τους ισχυρισμούς, που έχουν γίνει, δεν έχουν ελεγχθεί λεπτομερώς και δεν έχουν επιβεβαιωθεί πειραματικά σε βάθος χρόνου. Έτσι, δεν είναι ακόμα δυνατή η χρήση των γεωπολυμερών σε εφαρμογές όπου απαιτείται καλή μακροχρόνια απόδοση. Επιπλέον, έχουν δημοσιευτεί και μελέτες με τα ακριβώς αντίθετα αποτελέσματα, όπου προέκυψε ότι τα ανόργανα αυτά πολυμερή προσβάλλονται από τα οξέα, παρουσιάζοντας επιφανειακή διάβρωση, διαψεύδοντας τις επικρατούσες απόψεις σχετικά με την πάρα πολύ υψηλή ανθεκτικότητα αυτών των υλικών έναντι των οξέων.

#### 3.2.6.1. Οξίνα περιβάλλοντα

Τα οξίνα περιβάλλοντα στα οποία μπορούν να εκτεθούν οι διάφορες δομικές κατασκευές, και εν προκειμένω αυτές που βασίζονται στα γεωπολυμερή, είναι δυνατόν να δημιουργηθούν από την όξινη βροχή, από τα πλούσια σε θείο εδάφη, από την κτηνοτροφία και από διάφορες βιομηχανικές διεργασίες. Εκτός από την ενανθράκωση, η οποία αποτελεί ένα είδος χημικής προσβολής και αναλύεται στην ενότητα 3.2.4, η πιο σημαντική αιτία για την πρόκληση φθοράς είναι η διάβρωση από το βιογενές θειϊκό οξύ, το οποίο συναντάται στα αποχετευτικά δίκτυα. Το εν λόγω οξύ παράγεται σύμφωνα με την παρακάτω διαδικασία: Το  $\text{H}_2\text{S}$  που απελευθερώνεται μέσα στους αποχετευτικούς σωλήνες ακολούθως οξειδώνεται σε  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , εξαιτίας της δράσης βακτηρίων που οξειδώνουν το θείο, όπως για παράδειγμα τα βακτήρια *Thiobacillus*. Αυτά τα βακτήρια ζουν στο λασπώδες υλικό που βρίσκεται πάνω από το επίπεδο του νερού μέσα στο σωλήνα ή στην κορυφή της εσωτερικής επιφάνειας, και μπορούν να επιβιώσουν σε τιμές του pH της τάξης του 1.2. Το θειϊκό οξύ, που παράγεται από την βιοχημική δράση τους, αντιδρά με το σκυρόδεμα και προκαλεί σοβαρή φθορά, οδηγώντας σε αστοχία των σωλήνων. Η χρήση εναλλακτικών δομικών υλικών όπως είναι τα γεωπολυμερή θα μπορούσαν να δώσουν λύση στο πρόβλημα αυτό [40].

### 3.2.6.2. Μηχανισμός φθοράς

Η φθορά - διάβρωση των γεωπολυμερών κατά την έκθεση τους σε οξέα συντελείται σε δύο στάδια τα οποία περιγράφονται παρακάτω:

Αρχικά λαμβάνει χώρα άμεση διάβρωση ο ρυθμός της οποίας ελέγχεται από την ταχύτητα της χημικής αντίδρασης ανάμεσα στο διαβρωτικό όξινο περιβάλλον και στο γεωπολυμερικό πλέγμα υψηλού pH ( $\approx 12$ ). Μόλις επέλθει ισορροπία, ο χρόνος της οποίας εξαρτάται από το pH του όξινου διαλύματος, η διάβρωση των γεωπολυμερών συνεχίζεται μέσω διάχυσης του  $H^+$  και των  $K^+$  ή/και  $Na^+$  διαμέσου της υποβαθμισμένης (αλλά όχι πλήρως διαλυμένης) περιοχής του δοκιμίου.

Στο δεύτερο στάδιο όπως αναφέρθηκε παραπάνω η όξινη προσβολή συνεχίζεται μέσω διάχυσης. Τα ιόντα  $H_3O^+$  και  $HSO_4^-$  διαχέονται στο εσωτερικό των δοκιμίων μέσω του ανοιχτού πορώδους και το  $H_3O^+$  προσβάλλει απ' ευθείας το αργιλοπυριτικό δίκτυο (τζελ) προκαλώντας αφαργιλίωση. Αυτή η προσβολή προκαλεί θραύση των δεσμών Si-O-Al, αύξηση του αριθμού των ομάδων Si-OH και Al-OH στα γεωπολυμερή, καθώς και αύξηση της ποσότητας των ιόντων του πυριτικού οξέος και των διμερών στο διάλυμα. Καθώς τα ιόντα  $H_3O^+$  εξαντλούνται, η ισορροπία διαταράσσεται και τα ιόντα  $HSO_4^-$  διαχωρίζονται περαιτέρω σε  $SO_4^{2-}$  και  $H_3O^+$ . Αυτό παρέχει επιπλέον ιόντα  $H_3O^+$  για την προσβολή του αργιλοπυριτικού τρισδιάστατου δικτύου οδηγώντας σε περαιτέρω υποβάθμιση. Με τον τρόπο αυτό, η όξινη προσβολή οδηγεί σε απώλεια μάζας των γεωπολυμερικών υλικών.

Παράλληλα με την άμεση αφαργιλίωση της αργιλοπυριτικής δομής λαμβάνει χώρα και ιοντοεναλλαγή των αλκαλικών ιόντων με τα υδρογονοκατιόντα ως αποτέλεσμα της αλληλεπίδρασης των γεωπολυμερών με τα όξινα διαλύματα η οποία προκαλεί αντικατάσταση των ανταλλάξιμων κατιόντων (Na, K) του γεωπολυμερικού πλέγματος από ιόντα υδρογόνου και από το υδρόνιο (υδατική μορφή του οξονίου) τα οποία βρίσκονται όξινο διάλυμα.

Στο σημείο αυτό αξίζει να σημειωθεί ότι οι γεωπολυμερικές δομές με λόγο Si /Al ίσο με 1 είναι πιο επιρρεπείς στο να υποστούν προσβολή από το οξύ σε σχέση με τα περισσότερα πυριτικά πολυμερή [29,40,55].

Στα παραπάνω συμπεράσματα είχαν καταλήξει και οι Allahverdi και Škvára οι οποίοι είχαν μελετήσει την ανθεκτικότητα των γεωπολυμερικών παστών σε νιτρικό οξύ [113]. Ο ίδιος μηχανισμός φθοράς προτάθηκε και από τους Bernal et al. [114], οι οποίοι μελέτησαν την ενανθράκωση, ένα είδος χημικής προσβολής, σε σκυροδέματα από αλκαλικά ενεργοποιημένη σκυρία υψικαμίνου. Συγκεκριμένα, οι ερευνητές της εργασίας αυτής κατέληξαν στο συμπέρασμα ότι η ενανθράκωση είναι μια διεργασία υποβάθμισης του συνδετικού υλικού, η οποία προκαλείται από τη συνδυασμένη δράση της χημικής αντίδρασης σε πρώτο στάδιο, και της διάχυσης σε δεύτερο στάδιο. Αν και το διαβρωμένο στρώμα του γεωπολυμερούς παρεμποδίζει σε κάποιο βαθμό τη διάχυση του οξέος στη γεωπολυμερική μήτρα, είναι προφανές ότι δεν μπορεί να σταματήσει την υποβάθμιση που προκαλείται από τη διαβρωτική δράση των οξέων.

Τέλος, η Bakharev και η ερευνητική της ομάδα η οποία μελέτησε την συμπεριφορά των γεωπολυμερών σε όξινο περιβάλλον, κατέληξε στο συμπέρασμα ότι ανάλογα με την απόδοση της γεωπολυμερικής αντίδρασης παρατηρείται και διαφορετικό είδος φθοράς. Συγκεκριμένα, τα επαρκώς σχηματισμένα γεωπολυμερή υψηλής απόδοσης φθείρονται με σχηματισμό ρωγμών στην άμορφη πολυμερική μήτρα, ενώ τα γεωπολυμερή χαμηλής απόδοσης φθείρονται μέσω κρυσταλλοποίησης των ζεόλιθων και σχηματισμού εύθραυστων κοκκοειδών δομών. Σε κάθε περίπτωση, για την ανθεκτικότητα του σκυροδέματος σε όξινο περιβάλλον, η παρασκευή ενός καλής ποιότητας, πυκνού, αδιαπέραστου και καλά συμπυκνωμένου σκυροδέματος αποτελεί θέμα υπέρτατης σημασίας [29,95].

### 3.2.6.3. Τρόποι μετρήσεων για την εκτίμηση της προσβολής των γεωπολυμερών από τα οξέα

Με βάση τα παραπάνω είναι προφανές ότι τα γεωπολυμερή προσβάλλονται σε σημαντικό βαθμό από τα οξέα και μάλιστα σε κάποιες περιπτώσεις η συμπεριφορά τους μπορεί να είναι χειρότερη από την αντίστοιχη των συμβατικών δομικών υλικών. Εύλογα γεννιέται το ερώτημα για ποιο λόγο θεωρείτο δεδομένη η άποψη ότι τα γεωπολυμερή είναι ιδιαίτερα ανθεκτικά υλικά έναντι των οξέων. Την απάντηση στο ερώτημα αυτό δίνει η ερευνητική ομάδα του van Deventer σε μια εργασία όπου μελετήθηκε σε βάθος η διάβρωση των γεωπολυμερών ιπτάμενης τέφρας σε περιβάλλον οξέων. Στις προηγούμενες εργασίες η εκτίμηση της συμπεριφοράς των γεωπολυμερών βασιζόταν σε μετρήσεις μάζας και θλιπτικών αντοχών οι οποίες, σύμφωνα με τον van Deventer, τελικά αποδείχτηκε ότι δεν είναι ιδιαίτερος αξιόπιστες για τους λόγους που αναλύονται παρακάτω.

Γενικά, η απώλεια μάζας προτιμάται για την εκτίμηση της ανθεκτικότητας σε οξέα, επειδή η μέτρησή της είναι απλή και μη καταστροφική, και, ως εκ τούτου, απαιτεί λιγότερα δοκίμια σε σχέση με άλλες δοκιμές. Ωστόσο, η μέτρηση της μεταβολής της μάζας αποτελεί μια έμμεση μέτρηση και για το λόγο αυτό είναι πολύ πιθανό να δώσει εσφαλμένα αποτελέσματα κατά τη σύγκριση διαφορετικών συνδετικών υλικών που εκτίθενται σε οξέα, ειδικά αν ο μηχανισμός της αποσύνθεσης ή οι διαλυτότητες των προϊόντων της αποσύνθεσης διαφέρουν. Η περιορισμένη αξιοπιστία των μετρήσεων μεταβολής μάζας για την εκτίμηση της ανθεκτικότητας των γεωπολυμερών σε περιβάλλον οξέων οφείλεται στο γεγονός ότι οι μετρήσεις αυτές είναι ευαίσθητες ως προς οποιαδήποτε διεργασία μεταβάλλει τη μάζα των δοκιμίων. Εκτός της πιθανής απορρόφησης νερού, μεταβολή της μάζας θα μπορούσε να οφείλεται και στην καταβύθιση των αδιάλυτων αλάτων π.χ. στην περίπτωση όπου η αργιλοπυριτική πρώτη ύλη περιέχει ασβέστιο σε σημαντική ποσότητα και το παραγόμενο γεωπολυμερές από αυτή την πρώτη ύλη εκτεθεί σε διάλυμα θειϊκού οξέος, παρατηρείται συχνά σχηματισμός γύψου, με αποτέλεσμα να αυξάνεται η μάζα του δοκιμίου ενώ στην πραγματικότητα λαμβάνει χώρα επιβλαβής διάβρωση. Επιπρόσθετα, είναι γνωστό, ότι τα προϊόντα της αντίδρασης του αργιλοπυριτικού άμορφου πλέγματος των γεωπολυμερών με τα οξέα δεν είναι διαλυτά σε όξινες συνθήκες σε αντίθεση με το τσιμέντο Portland. Τα προϊόντα αυτά ενώ συνεισφέρουν στην αύξηση της μάζας των δοκιμίων, δεν παρέχουν κανένα δομικό όφελος, κι έτσι μπορούν να προκύψουν πολύ παραπλανητικά αποτελέσματα μέσω των μετρήσεων απώλειας μάζας.

Τέλος, πρέπει να τονιστεί ότι η απώλεια μάζας εξαρτάται από το μέγεθος και τη γεωμετρία του δοκιμίου. Για δεδομένο βάθος διάβρωσης, ένας επίπεδος δίσκος θα χάσει πολύ περισσότερη μάζα απ' ό,τι μια στερεή σφαίρα του ίδιου όγκου. Ομοίως, τα μεγαλύτερα δοκίμια χάνουν αναλογικά λιγότερο υλικό απ' ό,τι τα μικρότερα, για το ίδιο βάθος διάβρωσης.

Εναλλακτικά για την εκτίμηση της ανθεκτικότητας των γεωπολυμερών σε οξέα σε αρκετές εργασίες χρησιμοποιήθηκαν μετρήσεις θλιπτικών αντοχών. Οι μεταβολές της θλιπτικής αντοχής είναι μια πιο αξιόπιστη μέτρηση για την εκτίμηση της απόδοσης των δοκιμίων σε σχέση με την μεταβολή μάζας. Όμως, αυτές οι μετρήσεις είναι συγκρίσιμες μόνο για δοκίμια που έχουν την ίδια γεωμετρία και μέγεθος και περιπλέκονται σημαντικά όταν συγκρίνονται δοκίμια με διαφορετικές διαστάσεις.

Εν κατακλείδι, η ερευνητική ομάδα του van Deventer κατέληξε στο συμπέρασμα ότι μόνο το βάθος διάβρωσης παρέχει μια αξιόπιστη και άμεση μέτρηση της συμπεριφοράς των δοκιμίων κατά την έκθεσή τους σε περιβάλλον οξέων [40].

#### 3.2.6.4. Παράγοντες που επηρεάζουν την όξινη προσβολή

Υπάρχουν διάφοροι παράγοντες οι οποίοι δύνανται να επηρεάσουν το ρυθμό προσβολής των γεωπολυμερών από τα οξέα. Τέτοιοι παράγοντες είναι η σύσταση του διαλύματος ενεργοποίησης (δηλαδή η περιεκτικότητα του σε διαλυτοποιημένη πυριτία, σε αλκάλια, σε νερό καθώς επίσης και το είδος του αλκαλίου που χρησιμοποιήθηκε), η χημική και ορυκτολογική σύσταση της πρώτης ύλης, η ποσότητα δευτερεύουσας αργιλοπυριτικής πρώτης ύλης π.χ. σκωρίας, το είδος του όξινου διαλύματος και τέλος η προσθήκη ή μη αδρανών κατά τη παρασκευή των γεωπολυμερών. Στις ενότητες που ακολουθούν γίνεται μια πιο αναλυτική παρουσίαση της επίδρασης του κάθε παράγοντα.

#### Η επίδραση της περιεκτικότητας του διαλύματος ενεργοποίησης σε διαλυτό πυριτίο

Έχει παρατηρηθεί ότι με αύξηση της περιεκτικότητας του διαλύματος ενεργοποίησης σε διαλυτό πυριτίο, αυξάνεται η ανθεκτικότητα των γεωπολυμερών στα οξέα. Η προσθήκη διαλύματος πυριτίας αυξάνει τον λόγο του πυριτίου προς το αργίλιο με αποτέλεσμα το σχηματισμό ενός πυκνότερου και πιο συμπαγούς γεωπολυμερικού πλέγματος με μειωμένο πορώδες. Έτσι, αφενός παρεμποδίζεται η διάχυση των  $H^+$  και αφετέρου μειώνονται τα διαθέσιμα ιόντα αργιλίου στο αργιλοπυριτικό δίκτυο, τα οποία αντικαθίστανται κατά την όξινη προσβολή. Είναι γνωστό ότι η ενεργοποίηση της ιπτάμενης τέφρας με διαλύματα υδροξειδίων καλίου ή/και νατρίου χωρίς την προσθήκη πυριτικού διαλύματος οδηγεί στο σχηματισμό περισσότερο κρυσταλλικών προϊόντων, πρωτίστως ζεολίθων, σε βάρος του άμορφου τζελ, που είναι το κύριο προϊόν της αντίδρασης γεωπολυμερισμού.

Αντίθετα άλλοι ερευνητές έχουν υποστηρίξει ότι η ύπαρξη κρυσταλλικών φάσεων είναι ευεργετική και αυξάνει τη αντίσταση έναντι της όξινης προσβολής. Πιο συγκεκριμένα, θεώρησαν η περισσότερο κρυσταλλική δομή των υπό μελέτη γεωπολυμερών ιπτάμενης τέφρας, που παρασκευάστηκαν με υδροξείδιο του νατρίου, ερμηνεύει το γεγονός ότι τα υλικά αυτά ήταν πιο σταθερά στα διαβρωτικά περιβάλλοντα θειικού οξέος και οξικού οξέος, σε σχέση με τα άμορφα γεωπολυμερή που παρασκευάστηκαν με πυριτικό νάτριο. Αυτά τα ευρήματα αποδόθηκαν στο σχηματισμό μιας πιο σταθερής διασταυρούμενης αργιλοπυριτικής πολυμερικής δομής, όταν για την αλκαλική ενεργοποίηση τους χρησιμοποιείται υδροξείδιο του νατρίου.

Τέλος σε άλλη εργασία φαίνεται ότι η χημική αστάθεια θα μπορούσε, επίσης, να εξαρτάται από την παρουσία ενεργών περιοχών στην επιφάνεια του αργιλοπυριτικού τζελ, η οποία φάνηκε να αυξάνεται κατά την παρουσία των ιόντων K [29,40,55].

#### Η επίδραση της περιεκτικότητας του διαλύματος ενεργοποίησης σε αλκάλια

Σε πειράματα όπου παρασκευάστηκαν γεωπολυμερή ίδιας περιεκτικότητας σε διαλυτή πυριτία, αλλά με διαφορετική περιεκτικότητα σε NaOH προέκυψε, ότι η συγκέντρωση του διαλύματος ενεργοποίησης σε NaOH έχει έντονη επίδραση στη διάβρωση από το θειικό οξύ. Η αύξηση της περιεκτικότητας σε  $Na^+$ , οδήγησε σε πιο εύθραυστα και πιο επιρρεπή στην ανάπτυξη ρωγμών γεωπολυμερή κατά την έκθεσή τους σε οξέα. Οι ρωγμές οφείλονται στη συρρίκνωση του διαβρωμένου στρώματος του γεωπολυμερικού δικτύου εξαιτίας της αντίδρασης διάβρωσης η οποία είναι πιο έντονη εξαιτίας της μεγαλύτερης συγκέντρωσης σε αλκάλια, τα οποία διαχέονται εύκολα. Εξαιτίας των ρωγμών αυτών διευκολύνεται η απελευθέρωση των δεσμευμένων ιόντων ασβεστίου και αργιλίου, που είναι παρόντα στο γεωπολυμερικό πλέγμα, αφού αυτά τα στοιχεία είναι πιο διαλυτά απ' ό,τι η πυριτία υπό όξινες συνθήκες [40]. Σε ανάλογα συμπεράσματα έχει καταλήξει και μια μελέτη όπου παρασκευάστηκαν γεωπολυμερή με αλκαλική ενεργοποίηση μετακαολίνη με διάλυμα NaOH

ή συνδυασμό NaOH με πυριτικό νάτριο. Αν και το μεγαλύτερο μέρος των  $\text{Na}^+$  δεσμεύονται στο αργιλοπυριτικό πλέγμα για την εξουδετέρωση του ηλεκτρικού φορτίου των  $\text{AlO}_4^-$ , μερικά αλκαλικά ιόντα μπορεί να παραμείνουν ελεύθερα. Τα ελεύθερα αυτά αλκάλια είναι αρκετά ευδιάλυτα και διαχέονται μέσω των πόρων στο διαβρωτικό περιβάλλον προκαλώντας αύξηση στο πορώδες των γεωπολυμερών και συνεπώς μείωση των μηχανικών τους ιδιοτήτων [20].

Οι Allahverdi και Škvára [113] παρατήρησαν ότι οι ρωγμές λόγω συρρίκνωσης στο διαβρωμένο στρώμα ελαττώνουν την αποτελεσματικότητά του ως εμποδίου έναντι της διάχυσης, και συμπέραναν ότι μειώνοντας την ποσότητα των ευδιάλυτων στα οξέα ιόντων νατρίου, ασβεστίου και αργιλίου, θα αυξανόταν η ανθεκτικότητα των γεωπολυμερών στα οξέα. Αν και το συμπέρασμά τους είναι αληθοφανές, εντούτοις η αντοχή των γεωπολυμερών σε οξέα φαίνεται να επηρεάζεται και από άλλους παράγοντες. Στην εργασία των Lloyd et al. [50] η αύξηση της συγκέντρωσης σε NaOH του διαλύματος ενεργοποίησης είχε ως αποτέλεσμα την παρασκευή ενός πιο ανθεκτικού συνδετικού υλικού έναντι των οξέων παρά την ύπαρξη των ρωγμών λόγω συρρίκνωσης. Η βελτιωμένη αυτή συμπεριφορά αποδόθηκε στη μείωση του πορώδους του συνδετικού υλικού εξαιτίας της αύξησης της της συγκέντρωσης των αλκαλικών κατιόντων. Όπως είναι γνωστό, το πορώδες και η κατανομή μεγέθους των πόρων έχουν μεγάλη επίδραση στο ρυθμό διάβρωσης του συνδετικού υλικού. Επομένως μείωση του πορώδους συνεπάγεται και μειωμένο ρυθμό διάβρωσης.

#### Επίδραση της σύστασης της πρώτης ύλης

Σε δοκιμές που έγιναν σε γεωπολυμερή παρασκευασμένα με ιπτάμενη τέφρα βρέθηκε, ότι η ιπτάμενη τέφρα κλάσης C (τέφρα υψηλού ασβεστίου), HFA, ήταν σημαντικά πιο ανθεκτική έναντι της προσβολής από το θειικό οξύ ( $\text{pH} = 1.0$ ), σε σχέση με τις τέφρες χαμηλού ασβεστίου. Αυτό έρχεται σε αντίθεση με τα ευρήματα των Allahverdi και Škvára, οι οποίοι υπέδειξαν ότι η παρουσία του ασβεστίου θα αναμενόταν να οδηγήσει στο σχηματισμό ένυδρου πυριτικού ασβεστίου, το οποίο θα είχε χαμηλότερη αντοχή έναντι της προσβολής από τα οξέα, σε σχέση με την αλκαλική αργιλοπυριτική δομή των γεωπολυμερών. Μια πιθανή εξήγηση είναι ότι το πορώδες και, επομένως, η διαπερατότητα των γεωπολυμερών υψηλού ασβεστίου είναι μικρότερη από την αντίστοιχη των γεωπολυμερών με λίγο ή καθόλου ασβέστιο. Ωστόσο, η αιτία της χαμηλότερης διαπερατότητας δεν είναι εντελώς σαφής. Πιθανά, η γύψος που παρατηρήθηκε στα δοκίμια που είχαν υποστεί προσβολή από τα οξέα, η οποία σχηματίστηκε από το  $\text{Ca}^{2+}$  και τα θειικά ιόντα που απελευθερώθηκαν, να παρεμποδίζει τη διάχυση και την προκαλούμενη φθορά κατά την προσβολή από τα οξέα [40,113].

Άλλοι ερευνητές προσεγγίζουν την ανθεκτικότητα των γεωπολυμερών στα θειικά οξέα από διαφορετική οπτική, όσον αφορά στην περιεκτικότητα της τέφρας σε ασβέστιο. Αυτοί υποστηρίζουν ότι τα γεωπολυμερή που παρασκευάζονται με ιπτάμενη τέφρα κλάσης F, χαμηλού ασβεστίου (<3-4% CaO) αναμένεται να έχουν αυξημένη ανθεκτικότητα στο όξινο περιβάλλον [29].

#### Η επίδραση της προσθήκης σκωρίας υψικαμίνου (GGBS) σε ιπτάμενη τέφρα

Σε γεωπολυμερή που παρασκευάστηκαν από μίγμα ιπτάμενης τέφρας και GGBS, η διάβρωση που παρατηρείται κατά την έκθεση τους σε οξέα περιορίζεται σημαντικά λόγω του σχηματισμού της γύψου. Η γύψος μειώνει την διαπερατότητα των δοκιμίων και, επομένως, τη διάχυση των ιόντων. Η προσθήκη της σκωρίας στην ιπτάμενη τέφρα αυξάνει την περιεκτικότητα του αναμίγματος σε  $\text{Ca}^{2+}$  διευκολύνοντας τον σχηματισμό της γύψου [40]. Πιθανά το γεγονός ότι το σκυρόδεμα αλκαλικά ενεργοποιημένης σκωρίας περιέχει λιγότερη ελεύθερα άσβεστο σε σχέση με το σκυρόδεμα του OPC να εξηγεί την βελτιωμένη



συμπεριφορά του στο όξινο περιβάλλον [95]. Στο σημείο αυτό πρέπει να τονιστεί ότι η ερευνητική ομάδα του van Deventer θεωρεί ότι η αλκαλικά ενεργοποιημένη σκωρία υψικαμίνου είναι ξεχωριστό δομικό υλικό από τα υπόλοιπα γεωπολυμερή λόγω της αυξημένης περιεκτικότητας της σε CaO. Η σκωρία εμφανίζει και υδραυλικές ιδιότητες επιπλέον των ποζολανικών και, επομένως, μαζί με τις αργιλοπυριτικές φάσεις συνυπάρχουν και οι φάσεις ενυδάτωσης C-S-H, C-A-H [40].

#### Η επίδραση της περιεκτικότητας του διαλύματος ενεργοποίησης σε νερό

Ως γνωστόν, ο λόγος νερού προς τσιμέντο αποτελεί καθοριστικό παράγοντα για την ανθεκτικότητα των κατασκευών σκυρόδεματος τσιμέντου Portland σε διάφορες διαβρωτικές συνθήκες, όπως είναι η έκθεση σε οξέα. Ομοίως, ο λόγος νερού προς την αργιλοπυριτική πρώτη ύλη επηρεάζει την ανθεκτικότητα των γεωπολυμερών σε περιβάλλον οξέων. Μείωση του λόγου αυτού συνεπάγεται βελτιωμένη συμπεριφορά σε περιβάλλον οξέων. Αυτό οφείλεται στη μείωση του πορώδους των παραγόμενων γεωπολυμερών, λόγω της μειωμένης περιεκτικότητας σε νερό [40].

#### Η επίδραση του είδους του αλκαλίου

Το είδος του αλκαλίου έχει μικρή επίδραση στο ρυθμό διάβρωσης που προκαλείται από τις όξινες συνθήκες, σε αντίθεση με τους παραπάνω παράγοντες που επηρεάζουν σε μεγάλο βαθμό την ανθεκτικότητα των γεωπολυμερών [40]. Πάντως, έχει βρεθεί ότι η αλκαλική ενεργοποίηση ιπτάμενης τέφρας με διάλυμα υδροξειδίου του καλίου προκάλεσε αύξηση της μέσης διαμέτρου των πόρων και μείωσε την ανθεκτικότητά των γεωπολυμερών στο θειικό οξύ σε σχέση με το υδροξείδιο του νατρίου [29].

#### Η επίδραση του είδους του οξέος

Σε γεωπολυμερή ιπτάμενης τέφρας έχει διαπιστωθεί ότι το θειικό οξύ προκάλεσε μεγαλύτερη προσβολή από το οξικό οξύ κατά τη επαφή του με τα εν λόγω γεωπολυμερή, προκαλώντας πιο έντονη αφαργιλίωση και αποπολυμερισμό των γεωπολυμερών. Το γεγονός αυτό οφείλεται στο ότι το διάλυμα του θειικού οξέος είναι ισχυρότερο απ' ό,τι το διάλυμα οξικού οξέος [29].

#### Η επίδραση της προσθήκης των αδρανών

Η προσθήκη των αδρανών σε πάστα τσιμέντου Portland έχει ως αποτέλεσμα το σχηματισμό μεταβατικής ζώνης στη διεπιφάνεια των δύο υλικών, η οποία έχει σε κάθε περίπτωση υψηλό πορώδες. Στη διεπιφανειακή μεταβατική ζώνη (ITZ - interfacial transition zone) έχει αποδοθεί η υποβάθμιση των ιδιοτήτων των σκυροδεμάτων από τσιμέντο Portland σε διάφορα διαβρωτικά περιβάλλοντα. Αντίθετα, σύμφωνα με τους Lee et al. [115,116], τα γεωπολυμερή εμφανίζουν μικρή ή και καθόλου ITZ. Το γεγονός αυτό αναμένεται να βελτιώνει την συμπεριφορά των γεωπολυμερών κατά την έκθεσή τους σε οξέα. Η διερεύνηση της επίδρασης της προσθήκης αδρανών στη ανθεκτικότητα των γεωπολυμερών σε οξέα έχει γίνει παρασκευάζοντας γεωπολυμερή με αρκετά λεπτόκοκκη πυριτική άμμο μεγέθους 100μm. Θεωρητικά, η χρησιμοποίηση τέτοιων αδρανών μεγάλης ειδικής επιφάνειας μεγιστοποιεί την επίδραση της ITZ στα συμβατικά σκυροδέματα τσιμέντων Portland και επομένως εάν υπάρχει μεταβατική ζώνη και στα γεωπολυμερή θα πρέπει να είναι εξίσου έντονη. Ωστόσο, η προσθήκη της λεπτόκοκκης άμμου σε γεωπολυμερή δεν είχε καμία επίδραση στο ρυθμό διάβρωσης των γεωπολυμερών από το θειικό οξύ. Συνεπώς, αν και επιβεβαιώθηκε η άποψη ότι στα γεωπολυμερή δεν υπάρχει μεταβατική ζώνη μεταξύ των αδρανών και της πάστας,

εντούτοις η παρουσία της άμμου δεν βελτιώσε την ανθεκτικότητα των δοκιμίων. Αξίζει να τονιστεί ότι στη συγκεκριμένη μελέτη τα αδρανή που χρησιμοποιήθηκαν ήταν αδιαπέραστα. Η παρουσία διαπερατών, πορώδων και/ή δραστικών αδρανών θα διαφοροποιούσε σημαντικά αυτά τα αποτελέσματα [40].

Στην εργασία του Song et al., όπου χρησιμοποιήθηκαν αδρανή από βασάλτη για την παρασκευή γεωπολυμερικών σκυροδεμάτων από ιπτάμενη τέφρα κλάσης F, τα αποτελέσματα ήταν πράγματι διαφορετικά. Πάνω στην επιφάνεια των δοκιμίων ανιχνεύτηκε γύψος, συγκεκριμένα στις ρωγμές του γεωπολυμερικού σκυροδέματος. Λόγω της χαμηλής περιεκτικότητας της τέφρας σε ασβέστιο, θεωρήθηκε ότι τα ιόντα ασβεστίου, που απαιτούνται για το σχηματισμό γύψου σε περιβάλλον θεικών ιόντων, θα πρέπει να προέρχονται από προσβολή των αδρανών, που χρησιμοποιήθηκαν για τη παρασκευή γεωπολυμερικών σκυροδεμάτων, από το θεικό οξύ. Επομένως, με βάση τα αποτελέσματα της παρούσας εργασίας συμπεραίνεται ότι τα βασάλτικα αδρανή προσβάλλονται από το θεικό οξύ με αποτέλεσμα το σχηματισμό γύψου. Ο σχηματισμός της γύψου συνοδεύεται πάντα από αύξηση όγκου προκαλώντας ρωγμές στα γεωπολυμερικά σκυροδέματα. Με βάση τα παραπάνω είναι προφανές ότι η επιλογή καταλλήλων αδρανών είναι καθοριστική για τη παρασκευή γεωπολυμερών ανθεκτικών στο διαβρωτικό περιβάλλον θειικού οξέως. Γενικά, συνιστάται η χρησιμοποίηση πυριτικών αδρανών υψηλής καθαρότητας [59].

### 3.2.6.5. Ερευνητικές εργασίες σχετικά με τη μελέτη της επίδρασης των οξέων στα γεωπολυμερή

Παρόλο που τα γεωπολυμερή προσβάλλονται από τα οξέα και υφίστανται υποβάθμιση των ιδιοτήτων τους, σε αρκετές εργασίες αποδεικνύεται ότι η εν γένει συμπεριφορά τους είναι ικανοποιητική και μάλιστα και βελτιωμένη σε σχέση με τα συμβατικά δομικά υλικά σε όρους απομένουσων θλιπτικών αντοχών και απώλειας μάζας. Αν και η ερευνητική ομάδα του van Deventer αμφισβητεί την αξιοπιστία των μετρήσεων αυτών όσον αφορά την ικανότητά τους να προσδιορίσουν με ακρίβεια την ανθεκτικότητα των γεωπολυμερών σε οξέα (δες 3.2.4.4), για την πλήρη και σφαιρική μελέτη του φαινομένου παρατίθενται τα αποτελέσματα των εργασιών αυτών.

Σύμφωνα με τον Duxson et al., σε αρκετές εργαστηριακές και βιομηχανικές δοκιμές, τα γεωπολυμερή έχουν παρουσιάσει εξαιρετική ανθεκτικότητα έναντι διαφόρων οξέων [33].

Κατά τη σύγκριση της ανθεκτικότητας έναντι των οξέων κονιαμάτων αλκαλικά ενεργοποιημένης ιπτάμενης τέφρας (AAFA – alkali-activated fly ash) και κονιάματος τσιμέντου OPC, έχει προκύψει ότι τα πρώτα συμπεριφέρθηκαν καλύτερα από τα δεύτερα. Το συμπέρασμα προέκυψε βάσει μετρήσεων μάζας και θλιπτικής αντοχής [55].

Σε άλλη εργασία, όπου εξετάστηκε η ανθεκτικότητα γεωπολυμερικών σκυροδεμάτων ιπτάμενης τέφρας κλάσης F σε διαλύματα θειικού οξέος περιεκτικότητας 10%, για χρονικά διαστήματα 7, 28 και 56 ημερών, βάσει μετρήσεων μεταβολής της μάζας και της θλιπτικής αντοχής, προέκυψε, ότι το γεωπολυμερικό σκυροδέμα έχει υψηλή ανθεκτικότητα έναντι του θειικού οξέος. Συγκεκριμένα, η απώλεια μάζας ήταν πολύ χαμηλή (<3%), ενώ οι απομένουσες θλιπτικές αντοχές των δοκιμίων ήταν ~60% των αρχικών αντοχών τους μετά από έκθεση 56 ημερών στο διαβρωτικό περιβάλλον. Η οπτική επιθεώρηση έδειξε ότι τα δοκίμια του γεωπολυμερούς, ανεξαρτήτως της θερμοκρασίας ωρίμανσής τους, παρέμειναν σχεδόν άθικτα ακόμα και μετά από 56 ημέρες στο διάλυμα θειικού οξέος [59].

Με σκοπό τη διερεύνηση της συμπεριφοράς γεωπολυμερών ιπτάμενης τέφρας κλάσης F σε όξινα διαβρωτικά περιβάλλοντα παρασκευάστηκαν κυλινδρικά δοκίμια διαμέτρου 25 mm και ύψους 50 mm διαφορετικής ωστόσο σύνθεσης και τοποθετήθηκαν σε διαλύματα οξικού οξέος και θειικού οξέος περιεκτικότητας 5%. Η σύνθεση των δοκιμίων διαφοροποιούνταν ως προς τη σύσταση του διαλύματος ενεργοποίησης. Παρασκευάστηκαν τρεις ομάδες δοκιμίων

ως εξής: Η πρώτη ομάδα δοκιμίων κατά την αλκαλική ενεργοποίηση ιπτάμενης τέφρας από διάλυμα υδροξειδίου του νατρίου (FA), η δεύτερη ομάδα από διάλυμα πυριτικού νατρίου (FASS) ενώ για την τρίτη ομάδα χρησιμοποιήθηκε ως διάλυμα ενεργοποίησης μίγμα υδροξειδίων νατρίου και καλίου (FAK). Τα αποτελέσματα έδειξαν ότι τα δοκίμια που παρασκευάστηκαν με υδροξείδιο του νατρίου εμφάνισαν την καλύτερη συμπεριφορά, η οποία μάλιστα υπερτερούσε της αντίστοιχης συμπεριφοράς συμβατικών παστών τσιμέντου Portland. Η σημαντική μείωση των θλιπτικών αντοχών που παρατηρήθηκε σε όλα τα δοκίμια στα όξινα μέσα ανεξαρτήτως της σύστασης του διαλύματος ενεργοποίησης εξηγήθηκε από την Bakharev ως το αποτέλεσμα της αποδόμησης του αργιλοπυριτικού πλέγματος η οποία συνοδεύτηκε με την απελευθέρωση πυριτικού οξέος καθώς επίσης και στην αντικατάσταση των κατιόντων Na και K από το υδρογόνο ή από το υδρόνιο (υδατική μορφή του οξονίου) [29].

Σε άλλη ερευνητική εργασία της ίδιας ερευνήτριας και συνεργατών της [95] μελετήθηκε η συμπεριφορά δοκιμίων (σκυροδέματος, κονιάματος ή παστών) από αλκαλικά ενεργοποιημένης σκωρίας (AAS) που παρασκευάστηκαν από γεωπολυμερή κατά την έκθεσή τους σε διάλυμα οξικού οξέος με pH=4 για 12 μήνες. Έπειτα συγκρίθηκε με την αντίστοιχη συμπεριφορά δοκιμίων που είχαν παρασκευαστεί από τσιμέντο Portland. Σύμφωνα με πειραματικά αποτελέσματα των απομενουσών θλιπτικών αντοχών προέκυψε ότι το σκυρόδεμα από αλκαλικά ενεργοποιημένη σκωρία (AAS) συμπεριφέρθηκε καλύτερα από το αντίστοιχο σκυρόδεμα OPC. Οι βελτιωμένες μηχανικές ιδιότητες του AAS αποδόθηκαν στη χαμηλή του περιεκτικότητα της σκωρίας σε Ca (~40% CaO) σε σχέση με το τσιμέντο Portland (~65% CaO), καθώς και στην υαλώδη κατάσταση της σκωρίας, η οποία είναι ελάχιστα διαλυτή στο διάλυμα του οξέος. Η ανάλυση με EDS έδειξε ότι η φθαρμένη πάστα της AAS έγινε πλούσια σε Si και πολύ πτωχή σε Ca. Αυτό το στοιχείο δείχνει ότι η φθορά σχετίζεται με την απασβέστωση του C-S-H και την αντικατάστασή του από το οξικό ασβέστιο. Επειδή το οξικό ασβέστιο είναι πολύ διαλυτό, οι συνδετικές ιδιότητες του απασβεστοποιημένου C-S-H υποβαθμίστηκαν και η επιφάνεια του σκυροδέματος AAS έγινε μαλακή, παρότι η φθορά του υλικού AAS είχε πολύ πιο αργό ρυθμό από αυτή του σκυροδέματος OPC.

Προκειμένου να διερευνηθεί η επίδραση του είδους του οξέος στη συμπεριφορά των γεωπολυμερών ο Jiang et al., τοποθέτησε κονιάματα αλκαλικά ενεργοποιημένης σκωρίας AAS για 6 μήνες σε διάφορα διαλύματα οξέων της ίδιας όμως περιεκτικότητας 5% κ.β. Στο διάλυμα του κιτρικού οξέος παρατηρήθηκαν μικρές μόνο αλλαγές, στα διαλύματα υδροχλωρικού οξέος και νιτρικού οξέος υπήρξαν μέτριες αλλαγές, ενώ στο διάλυμα του θεικού οξέος παρατηρήθηκε σοβαρή υποβάθμιση. Από το συμπέρασμα αυτό προκύπτει ότι και το είδος του οξέος που εκτίθενται το γεωπολυμερές επηρεάζει την συμπεριφορά του [117].

Στην εργασία του Palomo et al., παρασκευάστηκαν γεωπολυμερικά κονιάματα από άμμο και αλκαλικά ενεργοποιημένο μετακαολίνη και βυθίστηκαν σε διάλυμα θεικού οξέος (0.001 M) για διάφορους χρόνους έκθεσης (7, 28, 56, 90, 180 και 270 ημέρες). Τα εν λόγω γεωπολυμερή επέδειξαν εξαιρετική σταθερότητα υπό αυτές τις συνθήκες συντήρησης, ακόμα για μεγάλα χρονικά διαστήματα έκθεσης π.χ. τις 270 ημέρες. Το διαβρωτικό διάλυμα προκάλεσε μικρές μειώσεις στις θλιπτικές αντοχές των δοκιμίων ενώ δεν παρατηρήθηκε αξιόλογη μεταβολή στη δομή των δοκιμίων. Αντιθέτως, παρατηρήθηκε μικρή αύξηση των καμπτικών αντοχών των δοκιμίων ύστερα από 90 ημέρες έκθεσης στο όξινο περιβάλλον [20].

Τέλος έχει βρεθεί ότι τα γεωπολυμερή που παρασκευάστηκαν με τέφρα πυθμένα FBC-BA (fluidized bed combustion bottom ash), χωρίς καθόλου τροποποιητικά πρόσθετα ή κατάλληλη επιφανειακή επεξεργασία, δεν είναι κατάλληλα για εφαρμογές όπου εκτίθενται σε όξινα περιβάλλοντα [24].

Αντίθετα με τις παραπάνω εργασίες όπου φαίνεται τα γεωπολυμερή να παρουσιάζουν υψηλή ανθεκτικότητα σε οξέα, όταν προσδιορίζεται το βάθος διάβρωσης για την εκτίμηση της ανθεκτικότητας τους τα αποτελέσματα είναι εντελώς διαφορετικά.

Στην εργασία του Song et al., δοκίμια γεωπολυμερικού σκυροδέματος ιπτάμενης τέφρας βυθίστηκαν σε διάλυμα 10% θεικού οξέος με σκοπό τη μελέτη του ρυθμού της διείσδυσης του θεικού οξέος. Μετά από τη βύθισή τους στο οξύ για διαφορετικές χρονικές περιόδους, τα δοκίμια κόπηκαν και προσδιορίστηκαν, με τη βοήθεια δείκτη, οι μεταβολές του pH κατά μήκος των τομών. Παρατηρήθηκαν τρία διακριτά στρώματα, διαφορετικού χρωματισμού. Το στρώμα με το γαλάζιο χρωματισμό (pH~11) αποτελεί την ανεπηρέαστη ζώνη. Το υψηλό pH της ζώνης αυτής οφείλεται στο υπολειμματικό υδροξείδιο του νατρίου, που δεν συμμετείχε στο σχηματισμό των δεσμών Al-O-Si. Ο κίτρινος χρωματισμός οριοθετεί τη ζώνη μετάβασης (pH~7), στην οποία μειώνεται σημαντικά η περιεκτικότητα σε Na, ενώ υφίσταται σημαντική αύξηση της περιεκτικότητας σε S. Ο κίτρινος χρωματισμός οφείλεται στην καθίζηση σιδηρούχων αλάτων, τα οποία είναι αδιάλυτα σε ουδέτερο διάλυμα, αλλά ευδιάλυτα σε όξινο περιβάλλον. Ο ροζ χρωματισμός υποδηλώνει τη ζώνη προσβολής από το οξύ (pH~3). Σε αυτή τη ζώνη η πολύ χαμηλή περιεκτικότητα σε Na έδειξε ότι όχι μόνο αδρανοποιήθηκε το υπολειμματικό υδροξείδιο του νατρίου, αλλά, επίσης, τα περισσότερα κατιόντα Na στις δομές S-O-Al αντικαταστάθηκαν από κατιόντα υδρογόνου μέσω αντιδράσεων ιοντοεναλλαγής. Τα πειραματικά δεδομένα έδειξαν, επίσης, ότι έως και τις 180 ημέρες έκθεσης στο θεικό οξύ το βάθος προσβολής βρέθηκε να ακολουθεί μια σχέση της μορφής:  $D = 1.14\sqrt{t}$ . Η αναφερθείσα ελάττωση της αλκαλικότητας του γεωπολυμερικού σκυροδέματος σε βάθη κάτω από την επιφάνειά του είναι μια σαφής ένδειξη προσβολής από το οξύ. Η μείωση της αλκαλικότητας θα μπορούσε, επίσης, να οδηγήσει σε διάβρωση του χαλύβδινου οπλισμού, αν υπάρχει τέτοιος, στο γεωπολυμερικό σκυρόδεμα. Επομένως τα γεωπολυμερή διαβρώνονται επαρκώς και είναι μάλλον ακατάλληλα για την προστασία του οπλισμού [118].

Στην εργασία του van Deventer et al.[40], γεωπολυμερή ιπτάμενης τέφρας, ασβεσταργλικό τσιμέντο, αλκαλικά ενεργοποιημένα σκυρόδεμα και τσιμέντο Portland υποβλήθηκαν σε θεικό και νιτρικό οξύ και προσδιορίστηκε το βάθος διάβρωσης σε συνάρτηση με τον χρόνο. Σύμφωνα με τις μετρήσεις του βάθους διάβρωσης, οι γεωπολυμερικές πάστες συμπεριφέρθηκαν χειρότερα σε σύγκριση με τα συμβατικά τσιμέντα. Συγκεκριμένα, η πάστα του τσιμέντου Portland είχε την καλύτερη συμπεριφορά, ακολουθούμενη από την αλκαλικά ενεργοποιημένη GGBS, το ασβεσταργλικό τσιμέντο (CAC). Τα γεωπολυμερή εμφάνισαν τη μεγαλύτερη διάβρωση. Στο σημείο αυτό πρέπει να τονιστεί ότι η ερευνητική ομάδα του van Deventer θεωρεί ότι η αλκαλικά ενεργοποιημένα σκυρόδεμα υψικαμίνου είναι ξεχωριστό δομικό υλικό από τα υπόλοιπα γεωπολυμερή λόγω της αυξημένης περιεκτικότητας της σε CaO.

### 3.2.7. Συμπεριφορά γεωπολυμερών σε περιβάλλον χλωριόντων

Η εφαρμογή των γεωπολυμερών σε κατασκευές όπου χρησιμοποιείται οπλισμός, προϋποθέτει ότι το διάλυμα των πόρων τους είναι επαρκώς αλκαλικό, για την παθητικοποίηση του χάλυβα. Έχουν χρησιμοποιηθεί διάφορες ηλεκτροχημικές τεχνικές, για τη διερεύνηση της προστασίας του πακτωμένου χάλυβα από κονιάματα αλκαλικά ενεργοποιημένης ιπτάμενης τέφρας. Χρειάζεται, όμως, περαιτέρω μελέτη για να επιβεβαιωθεί ότι τα γεωπολυμερή μπορούν να προστατεύσουν με ασφάλεια τον οπλισμό σε εφαρμογές οπλισμένου σκυροδέματος. Ο αριθμός των εφαρμογών, στις οποίες έχουν χρησιμοποιηθεί γεωπολυμερή, τα οποία έχουν εξεταστεί ως προς την αλκαλικότητα των πόρων τους, είναι περιορισμένος. Στις περιπτώσεις όπου έχει προστατευθεί αποτελεσματικά ο οπλισμός, η αλκαλική ενεργοποίηση πραγματοποιήθηκε με αρκετά μεγάλες συγκεντρώσεις αλκαλίων (π.χ. 8-10 M NaOH), και με λίγη ή καθόλου διαλυτή πυριτία.

Ωστόσο δεν αρκεί μόνο το διάλυμα των πόρων των γεωπολυμερών να είναι αλκαλικά προκειμένου να προστατευθεί ο χαλύβδινος οπλισμός. Εξίσου σημαντική είναι η ικανότητα των γεωπολυμερών να διατηρούν το αλκαλικό τους περιβάλλον και ως εκ τούτου την παθητική κατάσταση του χάλυβα, κατά τη διάρκεια ζωής της κατασκευής. Η ικανότητα προστασίας του χάλυβα μπορεί να χαθεί, είτε εξαιτίας της απώλειας της αλκαλικότητας ή λόγω της εισόδου άλλων ουσιών, όπως τα χλωριόντα. Η ανθεκτικότητα των γεωπολυμερών σε διάφορα ιόντα εξαρτάται, κυρίως, από τη διαπερατότητα, η οποία εξαρτάται με τη σειρά της από το πορώδες των υλικών αυτών [44].

Στις παρακάτω παραγράφους αναλύονται οι παράμετροι αυτοί που επηρεάζουν τη ικανότητα των γεωπολυμερών να παθητικοποιούν τον χάλυβα δηλαδή η αλκαλικότητα των πόρων τους, και η διάχυση των χλωριόντων διαμέσου των πόρων τους. Τέλος στην τελευταία ενότητα αναλύεται η επιβλαβής επίδραση των χλωριόντων στην αντίδραση του γεωπολυμερισμού.

### 3.2.7.1. Η αλκαλικότητα του διαλύματος των πόρων

Γενικά, το διάλυμα των πόρων των γεωπολυμερών περιέχει υψηλή συγκέντρωση αλκαλικών μεταλλικών κατιόντων. Το γεγονός αυτό εξηγεί τις υψηλές αρχικές τιμές του pH του διαλύματος των πόρων τους ( $\text{pH} > 13$ ), παρότι οι ομάδες  $\text{OH}^-$  απορροφώνται κατά τις αντιδράσεις ενεργοποίησης της πρώτης ύλης του γεωπολυμερούς. Μια τέτοια τιμή του pH προφανέστατα είναι ικανή να παθητικοποιήσει το χάλυβα, και εξηγεί την καλή αντίσταση έναντι της διάβρωσης που παρατηρείται στη βιβλιογραφία. Σχετικά με το ενδεχόμενο να διατηρούν τα γεωπολυμερή το υψηλό pH για μεγάλα χρονικά διαστήματα υπάρχουν αντιφατικές απόψεις στη βιβλιογραφία. Συγκεκριμένα υπάρχουν αναφορές στη βιβλιογραφία για δοκίμια, τα οποία, μετά από 5 χρόνια έκθεσης στα στοιχεία, διατηρούν υψηλή αλκαλικότητα εξαιτίας της απουσίας ενανθράκωσης, ενώ υπάρχουν και αναφορές για γεωπολυμερή τα οποία ενανθρακώθηκαν. Οι συνθήκες συντήρησης φαίνεται ότι είναι κρίσιμες για την εξασφάλιση μακροχρόνιας υψηλής αλκαλικότητας στο σύστημα [44,54].

Η διατήρηση της αλκαλικότητας του διαλύματος των πόρων των γεωπολυμερών εξαρτάται από το πορώδες τους. Σε γεωπολυμερή με μεγάλο πορώδες, τα αλκάλια, που είναι παρόντα στο διάλυμα των πόρων, θα μπορούσαν να εκπλυθούν ταχέως από την πάστα διαμέσου των πόρων. Η διάχυση των αλκαλίων οδηγεί σε μείωση του pH και σε αποπαθητικοποίηση του πακτωμένου χάλυβα με αποτέλεσμα η διάβρωση να είναι αναπόφευκτη. Αντιθέτως, σε μια επαρκώς πυκνή και αδιαπέραστη γεωπολυμερική μήτρα η έκπλυση των αλκαλίων ίσως να μην αποτελέσει πρόβλημα κατά τη διάρκεια ζωής της κατασκευής.

Δεδομένου ότι τα χλωριόντα προκαλούν διάβρωση του οπλισμού όταν η συγκέντρωσή τους υπερβεί ένα συγκεκριμένο όριο, οι παράγοντες που παρεμποδίζουν τη διάχυση του ενός ιόντος είναι πιθανόν να εμποδίζουν τη διάχυση και άλλων ιόντων, οπότε η διάχυση των αλκαλίων αποτελεί δείκτη για τη διάχυση όλων των ιόντων στην τσιμεντόπαστα προς τα μέσα ή προς τα έξω. Πάντως, η απώλεια των αλκαλίων είναι ένας δυνάμει περιοριστικός παράγοντας για την υιοθέτηση των γεωπολυμερών σε εφαρμογές οπλισμένων κατασκευών [44].

### 3.2.7.2. Διάχυση των χλωριόντων και διάβρωση του οπλισμού

Τα γεωπολυμερή έχουν θεωρηθεί ως ιδιαίτερα ανθεκτικά υλικά έναντι της διείσδυσης των χλωριόντων ήδη από τις πρώτες δημοσιεύσεις, που ασχολήθηκαν με την παρασκευή τους. Ωστόσο, πολλοί από τους ισχυρισμούς που έχουν γίνει δεν έχουν δοκιμαστεί λεπτομερώς και σε βάθος χρόνου, ώστε να είναι δυνατή η χρήση των γεωπολυμερών σε εφαρμογές όπου απαιτείται μακροχρόνια καλή απόδοση [40].

Η διάχυση των χλωριόντων διαμέσου του πορώδους του συνδετικού υλικού, σε περιπτώσεις όπου δεν εφαρμόζεται καμία εξωτερική ηλεκτρική δύναμη ώθησης, διέπεται από το δεύτερο νόμο του Fick:

$$\frac{\partial C}{\partial t} = D \frac{\partial^2 C}{\partial x^2}$$

όπου  $C$  είναι η συγκέντρωση των ιόντων με σταθερά διάχυσης  $D$ , ως συνάρτηση της απόστασης  $x$ , για τον κάθε χρόνο  $t$ .

Οι τιμές του συντελεστή διάχυσης  $D_{eff}$  χλωριόντων σε ανόργανο πολυμερικό τσιμέντο (IPC), όπως αυτές υπολογίστηκαν από την επιστημονική ομάδα του van Deventer ήταν της τάξης των  $10^{-12}$  m<sup>2</sup>/s δηλαδή της ίδιας τάξης μεγέθους με τις αντίστοιχες για το τσιμέντο Portland. Οι τιμές αυτές είναι πολλές τάξεις μεγέθους υψηλότερες από εκείνες που προσδιορίστηκαν από τον Muntingh [119], όπου οι μετρήσεις  $D_{eff}$  έγιναν με την εφαρμογή δοκιμών επιταχυνόμενης διάχυσης και κυμαίνονταν από  $10^{-15}$  έως  $10^{-18}$  m<sup>2</sup>/s. Σύμφωνα με την ερευνητική ομάδα του van Deventer η απόκλιση στις μετρούμενες τιμές εξηγείται από το γεγονός ότι στην εργασία του Muntingh εφαρμόστηκε επιταχυνόμενη διάχυση. Πιθανά, εξαιτίας της εφαρμογής ηλεκτρικού πεδίου να προκλήθηκε ιοντική κίνηση (λόγω φορτίου) παρά διάχυση (λόγω διαφορετικής συγκέντρωσης) με αποτέλεσμα να μετρηθούν ασυνήθιστα χαμηλές τιμές του συντελεστή διάχυσης  $D_{eff}$  [44].

Όπως αναμενόταν η διάχυση των χλωριόντων δεν επιφέρει καμία υποβάθμιση στις ιδιότητες των αμιγών γεωπολυμερών. Πράγματι κατά την μελέτη σε γεωπολυμερή ιπτάμενης τέφρας που τοποθετήθηκαν σε διάλυμα NaCl παρατηρήθηκε ότι η διείσδυση των χλωριόντων μειωνόταν όσο αυξανόταν το βάθος διείσδυσης, και, γενικά, η συγκέντρωση των χλωριόντων στο εσωτερικό των δοκιμίων παρέμεινε χαμηλή. Τα παραπάνω αποτελέσματα συνοδεύτηκαν από αύξηση της θλιπτικής αντοχής των δοκιμίων καθ' όλη τη διάρκεια των πειραμάτων (720 ημέρες) και έφτασαν τα 70 MPa. Η μάζα τους αυξανόταν κατά τη διάρκεια του 1ου χρόνου (κατά περίπου 3%) και κατόπιν παρέμεινε σταθερή [43].

Ενώ τα χλωριόντα, όπως αποδείχτηκε παραπάνω, δεν είναι επιβλαβή για τα γεωπολυμερή μπορούν να επιφέρουν διάβρωση του οπλισμού, όπου υπάρχει. Η προσθήκη υδρύαλου βελτιώνει τη συμπεριφορά των γεωπολυμερών έναντι των χλωριόντων όπως αναλύεται παρακάτω. Στη εργασία της ερευνητικής ομάδας του Palomo μελετήθηκε η επίδραση της συγκέντρωσης διαλυτού πυριτίου στη διάχυση των χλωριόντων. Για το λόγο αυτό χρησιμοποιήθηκαν δύο κονιάματα ιπτάμενης τέφρας. Στο ένα από αυτά η ενεργοποίησή της έγινε με διάλυμα NaOH, ενώ στο δεύτερο με συνδυασμένο διάλυμα υδρύαλου (waterglass) και NaOH. Η προσθήκη υδρύαλου συνεισφέρει, γενικά, στη μείωση του πορώδους, το οποίο οδηγεί σε μείωση της διαπερατότητας του κονιάματος και, συνεπώς, της διείσδυσης των χλωριόντων και του ατμοσφαιρικού CO<sub>2</sub> από το περιβάλλον στο εσωτερικό των γεωπολυμερών [54].

Τέλος και σε άλλη εργασία υποστηρίχθηκε η άποψη ότι η συμπεριφορά των γεωπολυμερών ιπτάμενης τέφρας σε διαβρωτικά διαλύματα χλωριόντων είναι πολύ καλή, συγκρινόμενη με την αντίστοιχη δοκιμίων από συμβατικό τσιμέντο [43].

### 3.2.7.3. Επίδραση χλωριόντων στην αντίδραση του γεωπολυμερισμού

Όπως είναι γνωστό, τα χλωριόντα επιφέρουν διάβρωση του χαλύβδινου οπλισμού. Επιπρόσθετα, όπως έχει μελετηθεί σε διάφορες εργασίες, η παρουσία χλωριόντων π.χ. στο διάλυμα ενεργοποίησης, επιδρά στην αντίδραση γεωπολυμερισμού και επομένως στις ιδιότητες των παραγόμενων γεωπολυμερών.

Η προσθήκη NaCl στο διάλυμα ενεργοποίησης, το οποίο χρησιμοποιείται για την αλκαλική ενεργοποίηση της σκωρίας, δρα επιβραδυντικά ελαττώνοντας το pH του διαλύματος και μειώνοντας με αυτό τον τρόπο την ταχύτητα της αντίδρασης της αλκαλικής ενεργοποίησης. Η δυνατότητα χρησιμοποίησης του NaCl ως επιβραδυντή, αντί για τους εμπορικούς επιβραδυντές, αποτελεί μια θετική εξέλιξη αν ληφθεί υπόψη ότι το NaCl είναι διαθέσιμο σε όλο τον κόσμο και θα μπορούσε να χρησιμοποιηθεί για κατασκευές σε υποανάπτυκτες περιοχές. Ωστόσο, απαιτείται προσοχή κατά τη χρήση του θαλασσινού νερού στο διάλυμα ενεργοποίησης, δεδομένου ότι μπορεί να επιφέρει μείωση των αντοχών και διάβρωση του οπλισμού. Το τελευταίο ωστόσο δεν αποτελεί πρόβλημα καθώς δεν είναι όλες οι κατασκευές οπλισμένες με χάλυβα, ιδιαίτερα στον τρίτο κόσμο [8]. Στην επιβλαβή επίδραση των χλωριόντων κατά τη γεωσύνθεση κατέληξε και η επιστημονική ομάδα του van Deventer. Στην εργασία αυτή, ανόργανα άλατα διαλυτοποιήθηκαν στο νερό ανάμιξης και προστέθηκαν στις πρώιμες πάστες πριν από την πήξη, για να προσομοιωθεί η διεργασία επιμόλυνσης των διαλυμάτων ενεργοποίησης. Με βάση τα αποτελέσματα των θλιπτικών αντοχών, εξήχθη το συμπέρασμα ότι τα χλωριούχα άλατα, όπως το KCl, το CaCl<sub>2</sub> και το MgCl<sub>2</sub>, ήταν επιβλαβή για τα γεωπολυμερή [53].

### 3.2.8. Συμπεριφορά των γεωπολυμερών σε υψηλές θερμοκρασίες

Όπως είναι γνωστό, η συμπεριφορά των παραδοσιακών δομικών υλικών κατά την έκθεσή τους σε υψηλές θερμοκρασίες έχει αποδειχτεί προβληματική. Συγκεκριμένα, τα μεν οργανικά πολυμερή μαλακώνουν και αναφλέγονται στους 400-600°C, τα δε τσιμεντοειδή υλικά από αμιγές τσιμέντο Portland (OPC - Ordinary Portland Cement) υφίσταται αποσύνθεση του περιεχόμενου σε αυτά Ca(OH)<sub>2</sub> γύρω στους 500°C (δες ενότητα 3.1.8). Επομένως, η ανάγκη χρησιμοποίησης εναλλακτικών δομικών υλικών με μεγαλύτερη ανθεκτικότητα σε θερμική καταπόνηση είναι επιτακτική. Τα γεωπολυμερή ανήκουν στην οικογένεια των κεραμικών υλικών και για το λόγο αυτό πιστεύεται ότι εμφανίζουν υψηλή ανθεκτικότητα σε θερμική καταπόνηση. Η πεποίθηση αυτή αποτέλεσε την αιτία να στραφεί το ενδιαφέρον της επιστημονικής κοινότητας προς τα γεωπολυμερή.

Οι ήδη δημοσιευμένες εργασίες που αφορούν την θερμική αντίσταση και συμπεριφορά των γεωπολυμερών, έπειτα από έκθεση σε υψηλές θερμοκρασίες, παρουσιάζουν αρκετές διαφοροποιήσεις σε πολλές περιπτώσεις. Σε αντίθεση με τα υλικά που βασίζονται στο τσιμέντο Portland, τα οποία πάντοτε παρουσιάζουν μείωση της αντοχής τους μετά από την έκθεσή τους σε υψηλές θερμοκρασίες, η αντοχή των γεωπολυμερών μερικές φορές αυξάνεται και άλλες φορές μειώνεται κατά την έκθεσή τους σε ανάλογες συνθήκες [39]. Υπάρχουν αρκετές εργασίες όπου τα γεωπολυμερή εμφάνισαν ικανοποιητική αντίσταση σε υψηλές θερμοκρασίες [2,28,52,57,120] και άλλες μελέτες όπου εμφάνισαν μεγάλη μείωση αντοχών και η συμπεριφορά τους δεν ήταν η αναμενόμενη [1,4,14,32,38,39]. Γενικά, η προσθήκη των συνηθισμένων αδρανών (ασβεστολιθικών, χαλαζιακής άμμου) στη γεωπολυμερική πάστα δημιουργεί προβλήματα θερμικής ασυμβατότητας και μειώνει την ανθεκτικότητα των γεωπολυμερικών κονιαμάτων και τσιμέντων. Εξαιρέση αποτελεί η περίπτωση προσθήκης ηλεκτρικής πορσελάνης και βερμικουλίτη, τα οποία είναι θερμοάντοχα αδρανή και δεν διογκώνονται [6].

Με βάση τα παραπάνω είναι προφανές ότι η αρχική πεποίθηση ότι τα γεωπολυμερή εξαιτίας της δομής τους εμφανίζουν υψηλή ανθεκτικότητα σε θερμική καταπόνηση δεν ισχύει πάντα. Επιπρόσθετα, η υποβάθμιση των αντοχών τους σε κάποιες περιπτώσεις είναι σημαντική, εφάμιλλη της αντίστοιχης μείωσης αντοχών των συμβατικών δομικών υλικών που βασίζονται στο τσιμέντο Portland. Επομένως, ακόμα και η άποψη ότι η συμπεριφορά των γεωπολυμερών είναι κάθε περίπτωση βελτιωμένη σε σχέση με τα συμβατικά υλικά, επίσης, αμφισβητείται.

Ενδεικτικά αναφέρονται οι εργασίες των Hui Hu et al., και των Duxson et al., όπου οι ερευνητές αυτοί καταλήγουν στο συμπέρασμα ότι σε σύγκριση με τα παραδοσιακά δομικά υλικά, τα γεωπολυμερή εμφανίζουν μεγαλύτερη ανθεκτικότητα. Σύμφωνα με τα αποτελέσματα των εργασιών αυτών, τα γεωπολυμερή είναι άφλεκτα, η παρατηρούμενη φθορά της δομής τους είναι αρκετά μικρή ακόμα και σε έκθεση στους 800°C και παρουσιάζουν αντοχή στη θέρμανση σε υψηλές θερμοκρασίες έως και τους 1000°C. Μάλιστα, οι ερευνητές αυτοί προτείνουν την αξιοποίηση των γεωπολυμερών σε διάφορες εφαρμογές, όπως στα εμπορικά αεροσκάφη, στα πλοία και στις θαλάσσιες πλατφόρμες, στις επίγειες μεταφορές κ.λπ., όπου ο κίνδυνος πυρκαγιάς και η αντοχή στη θέρμανση είναι σημαντικοί παράγοντες σχεδιασμού [28,33].

Αντίθετα, η Bakharev η οποία διερεύνησε τη θερμική σταθερότητα γεωπολυμερούς από ιπτάμενη τέφρα κατηγορίας F κατά τη θέρμανσή του στους 800-1200°C. κατέληξε στο συμπέρασμα ότι η σταθερότητα του εν λόγω γεωπολυμερούς ήταν αρκετά χαμηλή. Τα εν λόγω γεωπολυμερή υλικά αποδείχτηκαν ακατάλληλα ακόμα και για την κατασκευή πυρίμαχων τούβλων, λόγω των μεγάλων αλλαγών στη θλιπτική τους αντοχή κατά τη θέρμανση τους και λόγω της έντονης συρρίκνωσης, η οποία στις περισσότερες των περιπτώσεων υπερβαίνει το 1.5% [1]. Χαρακτηριστική περίπτωση προβληματικής συμπεριφοράς γεωπολυμερών κατά την έκθεσή τους σε υψηλές θερμοκρασίες, εφάμιλλης ή και χειρότερης σε σχέση με τα προϊόντα τσιμέντου, παρουσιάζεται στην εργασία των Kong et al., όπου τα γεωπολυμερικά κονιάματα ιπτάμενης τέφρας δεν διατήρησαν κάποια έστω υπολειμματική αντοχή αλλά καταστράφηκαν τελείως μετά από έκθεση στους 800°C. Ομοίως, και τα σκυροδέματα ιπτάμενης τέφρας της ίδιας εργασίας εμφάνισαν μεγάλη απώλεια της αντοχής τους [32].

Στο σημείο αυτό πρέπει να τονιστεί ότι ανάλογα με την εφαρμογή που θα έχει ένα υλικό καθορίζονται και οι απαιτήσεις στις οποίες θα πρέπει να συμμορφώνεται το υλικό αυτό. Ο όρος «αντίσταση σε πυρκαγιά – υψηλές θερμοκρασίες» χρησιμοποιείται συχνά για την εκτίμηση της συμπεριφοράς διαφορετικών υλικών σε θερμική καταπόνηση. Όμως, τα κριτήρια, που χρησιμοποιούνται για την εκτίμηση της αντίστασης σε πυρκαγιά, μπορούν να ορίζονται με διάφορους τρόπους ανάλογα με την τελική χρήση του υλικού. Για παράδειγμα, προκειμένου να θεωρηθεί ένα υλικό πυρίμαχο ή μη πυρίμαχο, οι γραμμικές αλλαγές και οι αλλαγές στον όγκο είναι οι σημαντικότεροι δείκτες της ανθεκτικότητας σε πυρκαγιά. Αν το υλικό παρουσιάζει γραμμική συρρίκνωση που υπερβαίνει το όριο του <1.5%, τότε δε θα μπορούσε σε καμία περίπτωση να κατηγοριοποιηθεί ως πυρίμαχο. Αν και η σταθερότητα της αντοχής μετά από θέρμανση είναι, επίσης, ένας δείκτης όταν αναφερόμαστε σε πυρίμαχο υλικό οι μεταβολές του όγκου κατέχουν την πρωτεύουσα θέση. Αντίθετα, για να χρησιμοποιηθεί ένα υλικό σε εφαρμογές πυροπροστασίας, θα πρέπει το υπό εξέταση υλικό να μειώνει αισθητά την θερμότητα που μεταφέρεται με αγωγή όταν εκτίθεται στην πρότυπη φλόγα που ορίζεται από το ISO 834 [1]. Επομένως αν ένα γεωπολυμερές δεν είναι κατάλληλο για πυρίμαχο υλικό δεν το αποκλείει να χρησιμοποιηθεί ως μέσο πυροπροστασίας. Αξίζει να σημειωθεί ότι ένα θερμοάντοχο υλικό δεν έχει κατά ανάγκη υψηλές αρχικές μηχανικές αντοχές. Η πιο σημαντική παράμετρος, που λαμβάνεται υπόψη ώστε ένα υλικό να μπορεί να χρησιμοποιηθεί σε συνθήκες υψηλών θερμοκρασιών, είναι η ικανότητά του να διατηρεί σταθερές τις ιδιότητές του τόσο κατά τη διάρκεια της έκθεσης σε υψηλή θερμοκρασία όσο και μετά από αυτήν [14]. Αν συνυπολογιστεί το γεγονός ότι σε κάποιες περιπτώσεις τα γεωπολυμερή αυξάνουν τις αντοχές τους μετά από θερμική καταπόνηση [39] σε αντίθεση με τα συμβατικά υλικά όπου πάντα μειώνονται οι αντοχές τους, γεωπολυμερή χαμηλών αρχικών αντοχών πιθανά να αποτελούν θερμοάντοχα υλικά.

Όπως αναφέρθηκε, η συμπεριφορά των γεωπολυμερών έπειτα από έκθεση σε υψηλές θερμοκρασίες παρουσιάζει μεγάλες διαφοροποιήσεις. Στο σημείο αυτό, πρέπει να σημειωθεί



πάντως ότι όλοι οι ερευνητές συσχετίζουν τις ιδιότητες των γεωπολυμερών μετά από θερμική καταπόνηση με τη διαδικασία και τις συνθήκες σύνθεσης τους και συνεπώς με την μικροδομή τους. Όπως αναφέρεται στην εργασία των Buchwald et al., οι παράγοντες που επηρεάζουν έντονα τη συμπεριφορά των γεωπολυμερών σε θερμική καταπόνηση είναι ο τύπος του κατιόντος εξισορρόπησης φορτίου, ο λόγος Si/Al, αλλά και οι κρυσταλλικές φάσεις της αργιλοπυριτικής πρώτης ύλης [4]. Έπειτα από βιβλιογραφική ανασκόπηση, στους παράγοντες αυτούς έρχονται να προστεθούν και οι εξής: οι αρχικές θλιπτικές αντοχές των γεωπολυμερών, η ποσότητα του νερού που χρησιμοποιήθηκε για τη σύνθεση τους, η ενδεχόμενη προσθήκη αδρανών ή φίλλερ, ο τύπος των αδρανών που προστίθεται ενώ τέλος όπως τονίζεται στις εργασίες των Kong et al. ακόμα το μέγεθος των δοκιμίων επηρεάζει την συμπεριφορά τους.

Όλοι οι προαναφερθείσες παράμετροι σχετίζονται μονοσήμαντα με το ίδιο το υλικό που υποβάλλεται σε θερμική καταπόνηση. Προφανώς και οι περιβαλλοντικοί παράγοντες που σχετίζονται με την ίδια τη θερμική καταπόνηση επηρεάζουν σε καταλυτικό βαθμό τη ανθεκτικότητα των υπό εξέταση υλικών σε υψηλές θερμοκρασίες. Ενδεικτικά αναφέρονται οι σημαντικότεροι περιβαλλοντικοί παράμετροι όπως: η τελική θερμοκρασία έκθεσης, ο ρυθμός αύξησης της θερμοκρασίας, ο χρόνος παραμονής σε αυτή, ο τρόπος ψύξης, η αρχική υγρασία του υλικού. Στις εργασίες που έχουν δημοσιευτεί οι συνθήκες θερμικής καταπόνησης είναι πανομοιότυπες δηλαδή 1 ή 2 h στην τελική θερμοκρασία έκθεσης και χαμηλός, ήπιος ρυθμός αύξησης της θερμοκρασίας της τάξης των 3-4°C/min. Η εφαρμογή παρόμοιων συνθηκών καταπόνησης ελαχιστοποιεί την επίδραση τους στην τελική συμπεριφορά των γεωπολυμερών. Το γεγονός αυτό επιτρέπει την διερεύνηση της συμπεριφοράς καθεαυτής των γεωπολυμερών ανεξάρτητα από τις συνθήκες καταπόνησης, που είναι και το ζητούμενο.

Αν και δεν μπορεί να προκύψει ασφαλές συμπέρασμα από μια μόνο εργασία, αξίζει να σημειωθεί στην εργασία των Hui Xu et al., διαπιστώθηκε ότι ο τρόπος ψύξης δεν επηρεάζει τα τελικά αποτελέσματα. Για τη διεξαγωγή της πειραματικής διαδικασίας της εργασίας αυτής, παρασκευάστηκαν γεωπολυμερή από τέφρα CBAs – combustion bottom ashes η οποία προερχόταν από CFBC – circulating fluidized bed combustion. Η τέφρα αυτή ενεργοποιήθηκε με τη βοήθεια των αλκαλικών διαλυμάτων NaOH και KOH διαφορετικής συγκέντρωσης με ή χωρίς την προσθήκη διαλύματος πυριτικού νατρίου. Τα γεωπολυμερή των εν λόγω τεφρών εξετάστηκαν ως προς τη θερμική τους σταθερότητα έπειτα από έκθεση στους 800°C ή στους 1050°C και ψύξη με τρεις διαφορετικούς τρόπους: ψύξη στον αέρα, ψύξη στο φούρνο, και βύθιση στο νερό. Τα αποτελέσματα έδειξαν, ότι τα παραγόμενα γεωπολυμερή από CBAs εμφανίζουν μεγάλη θερμική σταθερότητα ανεξάρτητα από τον τρόπο ψύξης τους [28].

Στις ενότητες που ακολουθούν με βάση τη βιβλιογραφία εξετάζεται η επίδραση του κάθε παράγοντα χωριστά στις ιδιότητες των γεωπολυμερών σε υψηλές θερμοκρασίες.

### 3.2.8.1. Επίδραση του τύπου του κατιόντος εξισορρόπησης φορτίου

Ο τύπος του κατιόντος, κάλιο ή νάτριο, που χρησιμοποιείται στο διάλυμα ενεργοποίησης για την διαλυτοποίηση – ενεργοποίηση της αργιλοπυριτικής πρώτης ύλης παίζει σημαντικό ρόλο στη συμπεριφορά του παραγόμενου γεωπολυμερούς σε θερμική καταπόνηση. Η παραπάνω βερμπαλιστική έκφραση επιβεβαιώνεται πειραματικά σε αρκετές μελέτες.

Στην εργασία της Bakharev η θερμική σταθερότητα γεωπολυμερούς από ιπτάμενη τέφρα κατηγορίας F κατά τη θέρμανσή του στους 800-1200°C ήταν αρκετά χαμηλή όταν για την διαλυτοποίηση της χρησιμοποιήθηκε πυριτικό νάτριο και υδροξείδιο του νατρίου. Στην περίπτωση αυτή παρατηρήθηκε ταχεία μείωση της αντοχής των γεωπολυμερών στους 800°C, η οποία συνοδεύτηκε από σημαντική αύξηση του μέσου μεγέθους των πόρων του υλικού. Σημειώθηκαν και δομικές μεταβολές δηλαδή οι άμορφες φάσεις αντικαταστάθηκαν από

κρυσταλλικούς άστριους νατρίου, όπως  $\text{NaAlSiO}_4$  και  $\text{NaAlSi}_2\text{O}_6$ . Προφανώς, η δημιουργία αστρίων, οι οποίοι έχουν κρυσταλλική δομή, συνεισέφερε στην αύξηση του πορώδους και στη μείωση της αντοχής. Η ερευνήτρια αυτή ερμηνεύει τη συμπεριφορά αυτή ως το αποτέλεσμα της παρουσίας ιόντων νατρίου, που δεν αντέδρασαν κατά την αντίδραση γεωπολυμερισμού, τα οποία προκάλεσαν τη δημιουργία των αστρίων νατρίου κατά τη θέρμανση. Αντίθετα, όταν για την παρασκευή των δοκιμών χρησιμοποιήθηκε πυριτικό κάλιο και καυστικό κάλιο, τα δοκίμια παρουσίασαν μειωμένο μέσο μέγεθος πόρων και βελτιωμένη θλιπτική αντοχή. Η δομή τους παρέμεινε άμορφη έως τους  $1200^\circ\text{C}$  παρά την έκθεσή τους σε αυτήν την υψηλή θερμοκρασία [1].

Στο ίδιο συμπέρασμα κατέληξαν και οι Kong et al. στη μελέτη τους για την ανθεκτικότητα γεωπολυμερών μετακαολίνη σε υψηλές θερμοκρασίες. Ομοίως, τα γεωπολυμερή που παρασκευάστηκαν κατά την αλκαλική ενεργοποίηση μετακαολίνη με πυριτικό κάλιο και καυστικό κάλιο εμφάνισαν βελτιωμένη συμπεριφορά κατά την έκθεσή τους σε μεγάλες θερμοκρασίες, σε σύγκριση με τα γεωπολυμερή στα οποία το διάλυμα ενεργοποίησης παρασκευάστηκε από υδροξείδιο του νατρίου ή/και πυριτικό νάτριο [15].

### 3.2.8.2. Επίδραση αρχικών θλιπτικών αντοχών

Οι Pan et al. πραγματοποίησαν μια έρευνα σχετικά με την ανθεκτικότητα γεωπολυμερικών κονιαμάτων ιπτάμενης τέφρας σε υψηλές θερμοκρασίες. Όταν αυτά εκτέθηκαν σε θερμοκρασία  $800^\circ\text{C}$  βρέθηκε, ότι τα κονιάματα υψηλότερης αρχικής αντοχής υπέστησαν απώλεια αντοχής, σε αντίθεση με τα αντίστοιχα κονιάματα χαμηλών αρχικών αντοχών (προ θερμικής καταπόνησης) τα οποία εμφάνισαν αύξηση των θλιπτικών αντοχών τους. Στα γεωπολυμερικά κονιάματα λαμβάνουν χώρα δύο αντιτιθέμενες δράσεις: 1) περαιτέρω γεωπολυμερισμός ή/και συσσωμάτωση, που οδηγούν σε αύξηση της αντοχής, 2) φθορά του κονιαμάτος λόγω της θερμικής ασυμβατότητας, που προέρχεται από τη μη ομοιόμορφη κατανομή της θερμοκρασίας. Οι συγγραφείς συμπέραναν ότι η αύξηση ή η απώλεια της αντοχής εξαρτάται από το ποιά από τις δύο αντιτιθέμενες δράσεις είναι η επικρατούσα. Το γεγονός ότι τα κονιάματα χαμηλής αρχικής αντοχής έχουν τη δυνατότητα να παραμορφώνονται χωρίς να καταστρέφονται και να υπομένουν τις τάσεις λόγω της θερμικής ασυμβατότητας, εξηγεί το γιατί τα συγκεκριμένα κονιάματα έχουν καλύτερη συμπεριφορά στις υψηλές θερμοκρασίες [39].

Το παραπάνω συμπέρασμα της εργασίας των Pan et al. έρχεται σε αντίθεση με τα ευρήματα της μελέτης των Provis et al. Στην συγκεκριμένη εργασία μελετήθηκε η ανθεκτικότητα γεωπολυμερών ιπτάμενης τέφρας σε θερμική καταπόνηση. Τα γεωπολυμερή που είχαν τις μεγαλύτερες θλιπτικές αντοχές παρουσίασαν την καλύτερη συμπεριφορά. Συγκεκριμένα, εμφάνισαν μικρή μόνο διόγκωση κατά τη θερμική τους καταπόνηση στο θερμοκρασιακό εύρος των  $700^\circ\text{C}$ - $800^\circ\text{C}$ , η οποία αποδόθηκε στη διόγκωση διαφόρων πυριτικών φάσεων, που υπάρχουν στη δομή του γεωπολυμερικού τζελ [52].

Στο ίδιο συμπέρασμα με την εργασία των Provis et al., κατέληξαν και οι Barbosa και MacKenzie. Στην εργασία αυτή παρασκευάστηκαν ανόργανα πολυμερή από την αλκαλική ενεργοποίηση μετακαολίνη σε έντονα αλκαλικά συνθήκες με πυριτικό νάτριο και υδροξείδιο του νατρίου. Τα συγκεκριμένα δείγματα εμφάνισαν αξιοσημείωτη θερμική σταθερότητα. Σύμφωνα με τους Barbosa και MacKenzie ικανή και αναγκαία συνθήκη για να υπάρξει υψηλή ανθεκτικότητα σε θερμική καταπόνηση είναι η βελτιστοποίηση της σύνθεσης των γεωπολυμερών και η ιδανική συντήρηση [2].

### 3.2.8.3. Επίδραση της αργιλοπυριτικής πρώτης ύλης στην ανθεκτικότητα του γεωπολυμερούς σε υψηλές θερμοκρασίες

Σύμφωνα με τους Kong et al., διαφορετικά συμπεριφέρονται τα γεωπολυμερή σε υψηλές θερμοκρασίες ανάλογα με την αργιλοπυριτική πρώτη ύλη που χρησιμοποιήθηκε για την παρασκευή τους. Οι ερευνητές αυτοί συνέκριναν γεωπολυμερικές πάστες που παρασκευάστηκαν με μετακαολίνη και ιπτάμενη τέφρα μετά από την έκθεσή τους σε υψηλές θερμοκρασίες. Η αντοχή του γεωπολυμερούς ιπτάμενης τέφρας αυξήθηκε μετά την έκθεση στους 800°C, ενώ η αντοχή του γεωπολυμερούς μετακαολίνη ελαττώθηκε μετά από την έκθεση στην ίδια θερμοκρασία. Η καλύτερη συμπεριφορά των δοκιμίων ιπτάμενης τέφρας οφείλεται στο μεγάλο αριθμό μικρών πόρων που έχουν, οι οποίοι διευκολύνουν τη διαφυγή της υγρασίας κατά τη θέρμανση, προκαλώντας, με αυτό τον τρόπο, ελάχιστη φθορά στη γεωπολυμερική μήτρα. Ο μεγάλος αριθμός των μικρών πόρων δημιουργείται κατά την διαλυτοποίηση της ιπτάμενης τέφρας ως εξής: όπως είναι γνωστό, η ιπτάμενη τέφρα περιέχει σε σημαντικό ποσοστό σωματίδια με μορφή κενόσφαιρας. Όταν τα σωματίδια αυτά διαλυτοποιηθούν, δημιουργούν πορώδες. Οι πόροι αυτοί κατανέμονται σε όλη τη μήτρα των γεωπολυμερών και έχουν αρκετά μικρό μέγεθος. Η αύξηση της αντοχής των δοκιμίων ιπτάμενης τέφρας μπορεί, επίσης, να αποδοθεί μερικώς στην αντίδραση συσσωμάτωσης των σωματιδίων της ιπτάμενης τέφρας που δεν είχαν αντιδράσει. Αντίθετα, στα γεωπολυμερή μετακαολίνη τα σωματίδια έχουν μορφή πλακιδίων, η οποία δεν βοηθά τη διαφυγή των υδρατμών από τη μήτρα των δοκιμίων αυτών, με αποτέλεσμα να εμφανίζουν χαμηλή ανθεκτικότητα σε υψηλές θερμοκρασίες [38].

Οι Richard et al., απέδειξαν ότι οι απομένουσες θλιπτικές αντοχές μετά από τη θερμική καταπόνηση, εκτός από το λόγο Si/Al που χρησιμοποιήθηκε για τη σύνθεσή τους, εξαρτώνται σε μεγάλο βαθμό από τη σύσταση της αργιλοπυριτικής πρώτης ύλης και συγκεκριμένα από την περιεκτικότητα της ιπτάμενης τέφρας σε σίδηρο. Στην εργασία τους διαπιστώθηκε, ότι οι τέφρες Egarng και Tarong (εργοστάσια παραγωγής ισχύος στην Αυστραλία από όπου πήραν και το όνομά τους) εμφάνισαν αύξηση της τελικής αντοχής τους μετά από έκθεση σε υψηλές θερμοκρασίες. Η αύξηση αυτή των αντοχών των συγκεκριμένων γεωπολυμερών οφείλεται αφενός στην χαμηλή περιεκτικότητα των συγκεκριμένων τεφρών σε σίδηρο και αφετέρου στην περαιτέρω αντίδραση γεωπολυμερισμού των σωματιδίων ιπτάμενης τέφρας που δεν είχαν αντιδράσει κατά τη σύνθεση των δοκιμίων. Όπως είναι γνωστό, η ύπαρξη σε μεγάλο ποσοστό άμορφου σιδήρου στην αργιλοπυριτική πρώτη ύλη ενοχοποιείται για τη πρόκληση ρωγμών ως αποτέλεσμα της οξειδωσης και της δημιουργίας κρυστάλλων των οξειδίων πυριτίου π.χ. αιματίτης. Επίσης, η περαιτέρω αντίδραση γεωπολυμερισμού λόγω φαινομένου πυροσυσσωμάτωσης των κόκκων ιπτάμενης τέφρας που δεν είχαν αντιδράσει αρχικά έχει ως αποτέλεσμα τη μείωση του πορώδους και τη δημιουργία μιας πιο συμπαγούς ομογενούς μικροδομής σε όλα τα γεωπολυμερή. Τα παραπάνω δεν παρατηρήθηκαν στα γεωπολυμερή που παρασκευάστηκαν με ιπτάμενη τέφρα από το εργοστάσιο ισχύος στο Collie. Τα δοκίμια αυτά εμφάνισαν μια σημαντική μείωση των αντοχών τους έπειτα από θερμική καταπόνηση. Προφανώς, το φαινόμενο της πρόκλησης ρωγμών εξαιτίας της μεγάλης περιεκτικότητας της συγκεκριμένης τέφρας σε σίδηρο φαίνεται να επικρατεί του φαινομένου της πυροσυσσωμάτωσης.

Επιπρόσθετα, εκτός από τη περιεκτικότητα των πρώτων υλών σε άμορφο σίδηρο, η παρουσία του χαλαζία στο αρχικό υλικό είναι ανεπιθύμητη για τα γεωπολυμερή που σχεδιάζονται για εφαρμογές σε υψηλές θερμοκρασίες, εξαιτίας της διόγκωσης που προκαλεί κατά τη θέρμανση. Το φαινόμενο της διόγκωσης είναι υπεύθυνο για την πρόκληση μικρορωγμών και την μείωση της αντοχής του υλικού. Η διόγκωση μάλιστα είναι εντονότερη όσο μεγαλώνει το μέγεθος των σωματιδίων του χαλαζία [14].

#### 3.2.8.4. Επίδραση μεγέθους δοκιμίου στην συμπεριφορά του σε υψηλές θερμοκρασίες

Οι Kong et al. παρατήρησαν ότι οι αντοχές των παστών ιπτάμενης τέφρας αυξήθηκαν μετά την έκθεση τους στους 800°C. Ωστόσο, η συγκεκριμένη μελέτη έλαβε χώρα σε μικρά κυβικά δοκίμια διαστάσεων 25×25×25mm [38]. Ακολουθώντας, οι ίδιοι συγγραφείς υπέβαλαν τις γεωπολυμερικές πάστες σε θερμική καταπόνηση στις ίδιες συνθήκες, διαφοροποιώντας τις διαστάσεις των εξεταζόμενων δοκιμίων. Για το σκοπό αυτό η χύτευση έγινε σε μήτρες διαφορετικών διαστάσεων. Τα αποτελέσματα ήταν εντελώς διαφορετικά. Τα δοκίμια παστών που χυτεύθηκαν στις μήτρες των 35×70mm και 100×200mm παρουσίασαν απώλεια αντοχής κατά 52.3% και 73.4%, αντίστοιχα. Τα παραπάνω αποτελέσματα δείχνουν ότι η έκθεση σε υψηλές θερμοκρασίες επηρεάζει δυσμενέστερα τα μεγαλύτερα δοκίμια. Το φαινόμενο της αύξησης των αντοχών μετά από έκθεση σε υψηλή θερμοκρασία, όπως παρατηρήθηκε στα μικρά δοκίμια ιπτάμενης τέφρας, δεν εκδηλώθηκε και στα μεγαλύτερα δοκίμια. Η αγωγή της θερμότητας μειώνεται σημαντικά όσο το μέγεθος των δοκιμίων αυξάνεται. Συνεπώς, υπάρχει μεγαλύτερη διαφορά στη βαθμίδα θερμότητας μεταξύ του θερμότερου εξωτερικού τμήματος και του ψυχρότερου εσωτερικού τμήματος αυτών των μεγαλύτερων δοκιμίων. Οι βαθμίδες θερμότητας αυξάνονται με την αύξηση του μεγέθους του δοκιμίου, και προκαλούν ρωγμές στα δοκίμια [32].

#### 3.2.8.5. Επίδραση του λόγου Si/Al

Ο λόγος Si/Al έχει επίσης σημαντική επίδραση στην ανθεκτικότητα των γεωπολυμερών σε θερμική καταπόνηση. Όσο αυξάνεται ο λόγος αυτόν τόσο αυξάνεται η πιθανότητα να υπάρχουν σωματίδια πυριτίου που δεν είχαν αντιδράσει κατά την παρασκευή των γεωπολυμερών. Τα σωματίδια αυτά ενδέχεται να αντιδράσουν σε υψηλές θερμοκρασίες και να δώσουν εκ νέου νέων ισχυρών δεσμών Si-O-Si.

Τα παραπάνω επιβεβαιώθηκαν στην εργασία επίσης των Kong et al., όπου εξετάστηκε η επίδραση των υψηλών θερμοκρασιών σε γεωπολυμερή, τα οποία παρασκευάστηκαν κατά την αλκαλική ενεργοποίηση μετακαολίνη με μίγμα διαλυμάτων πυριτικού νατρίου ή πυριτικού καλίου και υδροξειδίου του νατρίου ή/και υδροξειδίου του καλίου. Τα δοκίμια εκτέθηκαν σε θερμοκρασίες των 800°C. Τα αποτελέσματα έδειξαν ότι ο λόγος Si/Al έχει σημαντική επίδραση στη φθορά που προκαλείται κατά την έκθεση σε μεγάλες θερμοκρασίες. Για υψηλούς λόγους Si/Al (>1.54) παρατηρήθηκε μικρότερη απώλεια της αντοχής κατά την έκθεση τους σε υψηλές θερμοκρασίες. Αυτό αποδόθηκε στο ότι ένα μεγάλο ποσοστό του προστιθέμενου πυριτίου μέσω του διαλύματος ενεργοποίησης παραμένει ανενεργό. Κατά την έκθεση σε υψηλές θερμοκρασίες λαμβάνει χώρα συσσωμάτωση των σωματιδίων που δεν αντέδρασαν. Η εν λόγω πυροσυσσωμάτωση είναι υπεύθυνη για το σχηματισμό νέων ισχυρότερων δεσμών με αποτέλεσμα τα δοκίμια με υψηλό λόγο Si/Al > 1.54 να επιδεικνύουν μικρότερη ελάττωση της αντοχής κατά την έκθεση σε μεγάλες θερμοκρασίες, σε σύγκριση με τα δοκίμια με λόγο Si/Al < 1.54 [15].

#### 3.2.8.6. Επίδραση του λόγου στερεά προς υγρά

Τα αποτελέσματα μιας έρευνας, όπου έγινε μελέτη της ανθεκτικότητας γεωπολυμερών κατά την έκθεσή τους σε υψηλές θερμοκρασίες, έδειξαν ότι οι μικροί λόγοι στερεών/υγρά (ιπτάμενη τέφρα/διάλυμα ενεργοποίησης) προκαλούν μείωση των αντοχών των δοκιμίων σε θερμική καταπόνηση, ενώ για μεγαλύτερες τιμές του λόγου αυτού παρατηρείται βελτιωμένη συμπεριφορά, η οποία συνοδεύεται από αύξηση των αντοχών. Η ξεκάθαρη αύξηση των αντοχών των παστών ιπτάμενης τέφρας μετά από τη θερμική έκθεση οφείλεται πιθανά σε συνδυασμό αντιδράσεων γεωσύνθεσης και συσσωμάτωσης σε υψηλές θερμοκρασίες [57].

Την επίδραση του λόγου στερεά προς υγρά στην ανθεκτικότητα γεωπολυμερών από ιπτάμενη τέφρα κατηγορίας F κατά τη θέρμανσή τους στους 800-1200°C διερεύνησε και η Bakharev. Η ερευνήτρια αυτή επίσης διαπίστωσε ότι η χαμηλή ποσότητα νερού κατά τη σύνθεση γεωπολυμερών βελτίωσε την ανθεκτικότητα των δοκιμίων σε πυρκαγιά. Όπως είναι γνωστό, κατά τη θέρμανση αναπτύσσονται υψηλές τάσεις στα τοιχώματα των πόρων, λόγω της μετακίνησης του ελεύθερου νερού, με αποτέλεσμα την καταστροφή του αργιλοπυριτικού άμορφου πλέγματος και ως εκ τούτου την μείωση των αντοχών τους. Επιπρόσθετα, η αποβολή αυτή νερού από το γεωπολυμερικό πλέγμα συνεπάγεται την πρόκληση ρωγμών λόγω συρρίκνωσης. Εξαιτίας των παραπάνω δράσεων οι αντοχές των γεωπολυμερών που εκτίθενται σε υψηλές θερμοκρασίες ελαττώνονται. Μειώνοντας ωστόσο την αρχική ποσότητα του νερού κατά τη σύνθεση των γεωπολυμερών η επίδραση των δράσεων αυτών εξασθενεί βελτιώνοντας τη συμπεριφορά τους [1].

Με βάση τα παραπάνω είναι φανερό ότι θα πρέπει κατά τη σύνθεση των δοκιμίων να επιλέγεται όσο το δυνατόν μεγαλύτερος λόγος στερεά προς υγρά προκειμένου να επιτευχθούν γεωπολυμερή με ικανοποιητική ανθεκτικότητα σε υψηλές θερμοκρασίες. Η χαμηλή ποσότητα του νερού αφενός διευκολύνει τη συσσωμάτωση των σωματίδιων πυριτίου σε πολύ υψηλές θερμοκρασίες άνω των 800°C δημιουργώντας νέους ισχυρούς δεσμούς Si-O-Si και αφετέρου παρεμποδίζει την εμφάνιση ρωγμών εξαιτίας της συρρίκνωσης και της αποβολής των υδρατμών.

#### 3.2.8.7. Επίδραση της προσθήκης αδρανών

Η ανθεκτικότητα των γεωπολυμερών σε υψηλές θερμοκρασίες εκτός από τη χημική σύσταση της αργιλοπυριτικής πρώτης ύλης, τη σύσταση του διαλύματος ενεργοποίησης (ειδικά από τον τύπο του αλκαλικού ιόντος) επηρεάζεται σε σημαντικό βαθμό και από τον τύπο των αδρανών που χρησιμοποιούνται κατά την παρασκευή γεωπολυμερικών κονιαμάτων και σκυροδέματος. Γενικά, η χρησιμοποίηση αδρανών συμβάλει στην μείωση του πορώδους και στο περιορισμό της συρρίκνωσης του σκληρυμένου υλικού. Ειδικά τα αδρανή με μικρό μέσο μέγεθος κόκκων δύνανται υπό συνθήκες να αντιδράσουν με το συνδετικό υλικό, κατά τη διάρκεια της αλκαλικής ενεργοποίησης αυξάνοντας τη συνάφεια των δύο υλικών [4]. Με βάση τα παραπάνω η προσθήκη αδρανών είναι μάλλον ευεργετική όσον αφορά τις ιδιότητες των γεωπολυμερών σε θερμοκρασία περιβάλλοντος.

Η συμπεριφορά, όμως, του κονιάματος ή του σκυροδέματος από ανόργανο πολυμερικό τσιμέντο κατά την έκθεσή του σε υψηλές θερμοκρασίες χρήζει διερεύνησης. Μια λογική συμπεριφορά δοκιμίων που παρασκευάστηκαν από την ανάμειξη πάστας ιπτάμενης τέφρας και αδρανών, είτε λεπτόκοκκων για τη σύνθεση κονιαμάτων είτε χονδρόκοκκων για τη σύνθεση σκυροδέματος, σε θερμική καταπόνηση θα ήταν η αύξηση της αντοχής των δοκιμίων ως αποτέλεσμα της μείωσης του πορώδους, της παρεμπόδισης του σχηματισμού ρωγμών, καθώς και μέσω της συνεισφοράς στην αντοχή από το ίδιο το αδρανές. Τα αποτελέσματα ωστόσο διαψεύδουν την πεποίθηση αυτή. Η προσθήκη αδρανών σε γεωπολυμερή στις περισσότερες περιπτώσεις μειώνει την ανθεκτικότητα των σύνθετων αυτών υλικών σε υψηλές θερμοκρασίες.

Ο μηχανισμός φθοράς που λαμβάνει χώρα κατά τη θερμική καταπόνηση των γεωπολυμερικών κονιαμάτων και σκυροδεμάτων είναι ο ακόλουθος:

Όπως είναι γνωστό τα αδρανή διογκώνονται σε μεγάλες θερμοκρασίες, σε αντίθεση με την πάστα του γεωπολυμερούς που συρρικνώνεται. Αυτό το φαινόμενο της θερμικής ασυμβατότητας προκαλεί ακτινικές και εφαπτομενικές τάσεις γύρω από τα σωματίδια του αδρανούς. Η συρρίκνωση που προκαλείται από την απώλεια της υγρασίας αυξάνει αυτές τις τάσεις, οδηγώντας στην ανάπτυξη εκτεταμένων ρωγμών. Το μέγεθος των αδρανών είναι ένας

σημαντικός παράγοντας για τον καθορισμό της συμπεριφοράς του σκυροδέματος του γεωπολυμερούς υπό την επίδραση ανεβασμένων θερμοκρασιών. Τα αδρανή μικρότερου μεγέθους (<10 mm) προάγουν το θρυμματισμό και το εκτεταμένο ράγισμα του σκυροδέματος του γεωπολυμερούς, ενώ τα σκυροδέματα γεωπολυμερούς που περιέχουν μεγαλύτερα αδρανή (>10 mm) είναι πιο σταθερά στις υψηλές θερμοκρασίες [15,32].

Έχει βρεθεί ότι ο τύπος των αδρανών, που χρησιμοποιούνται για την παρασκευή κονιαμάτων ή σκυροδέματος από γεωπολυμερή, καθορίζει σε μεγάλο βαθμό τη συμπεριφορά των υλικών αυτών κατά την έκθεση τους σε υψηλές θερμοκρασίες. Για σκυρόδεμα αλκαλικά ενεργοποιημένης σκωρίας με βασάλτικα χονδρόκοκκα αδρανή έχει προκύψει, ότι η απομένουσα θλιπτική αντοχή έπειτα από θερμική καταπόνηση στους 800°C ήταν μόλις το 10% της αντίστοιχης αντοχής αναφοράς σε θερμοκρασία δωματίου και ότι τα δοκίμια θρυμματίστηκαν μετά τη θερμική καταπόνηση. Στην περίπτωση κονιάματος γεωπολυμερούς σκωρίας με χαλαζιακή άμμο, η απομένουσα θλιπτική αντοχή ήταν 20%. Η απομένουσα αντοχή ήταν ακόμα μεγαλύτερη και άγγιξε το 30% όταν χρησιμοποιήθηκε ηλεκτρολογικής πορσελάνη ως αδρανές. Για θέρμανση στο θερμοκρασιακό εύρος των 800-1200°C προέκυψε, ότι το σκυρόδεμα της αλκαλικά ενεργοποιημένης σκωρίας με αδρανή από βασάλτη έχασε εντελώς την θλιπτική αντοχή του στους 1200°C. Αντίθετα, όταν χρησιμοποιήθηκαν ως αδρανή χαλαζίας ή ηλεκτρολογική πορσελάνη παρατηρήθηκε σημαντική αύξηση των αντοχών των δοκιμίων στο εν λόγω εύρος των 800-1200°C, η οποία οφείλεται στην πυριτική και αργιλική δομή αντίστοιχα των συγκεκριμένων αδρανών. Πιθανά σε τόσο υψηλές θερμοκρασίες τα αδρανή αυτά να διασπώνται παρέχοντας ιόντα αργιλίου και πυριτίου με αποτέλεσμα το σχηματισμό κεραμικού δεσμού προκαλώντας αύξηση στις μηχανικές αντοχές.

Ερευνητική ομάδα Τσέχων ερευνητών με επικεφαλής τον Robert Černý προτείνει την χρήση μίγματος διογκωμένου βερμικουλίτη και ηλεκτρικής πορσελάνης για την παρασκευή γεωπολυμερικών σύνθετων υλικών. Η επιλογή των συγκεκριμένων υλικών στηρίχτηκε στο γεγονός ότι ο διογκωμένος βερμικουλίτης έχει χαμηλή ολική πυκνότητα (ελαφροβαρές αδρανές) και παράλληλα είναι αρκετά σταθερός σε υψηλή θερμοκρασία ενώ η ηλεκτρική πορσελάνη παρουσιάζει μικρή θερμική διόγκωση σε ευρύ θερμοκρασιακό εύρος, καθώς και καλές μηχανικές ιδιότητες. Τα πειραματικά αποτελέσματα της συγκεκριμένης εργασίας επιβεβαίωσαν την επιλογή των συγκεκριμένων αδρανών. Πράγματι, το γεωπολυμερικό σκυρόδεμα αλκαλικά ενεργοποιημένης σκωρίας εμφάνισε πολύ καλές ιδιότητες σε υψηλή θερμοκρασία, οι οποίες ήταν αρκετά ανώτερες από τις αντίστοιχες σκυροδέματος από τσιμέντο Portland. Το υλικό διατήρησε το 35% της αρχικής του θλιπτικής αντοχής και το 66% της καμπτικής του αντοχής έπειτα από θερμική καταπόνηση στους 800°C [6].

Σε μια άλλη εργασία των Zuda και Černý, μελετήθηκε η επίδραση των υψηλών θερμοκρασιών (έως 1000°C) στις μεταβολές των διαστάσεων και επομένως του όγκου σε δύο σύνθετα αλκαλικά ενεργοποιημένα αργιλοπυριτικά υλικά. Ως αργιλοπυριτική πρώτη ύλη επιλέχθηκε η σκωρία, ενώ τα δύο σύνθετα υλικά διαφοροποιούνταν ως προς το είδος του προστιθέμενου αδρανούς (χαλαζιακή άμμος ή ηλεκτρολογική πορσελάνη). Και για τα δύο υλικά παρατηρήθηκε θερμική διόγκωση, η οποία αυξάνεται μονότονα σε όλο το μελετούμενο εύρος θερμοκρασιών. Επομένως, είναι προφανές ότι η διόγκωση των αδρανών φαίνεται να επικρατεί της συρρίκνωσης του τζελ (συνδετικού υλικού). Τα αδρανή της ηλεκτρολογικής πορσελάνης αποτελούν μια αξιόλογη λύση για τη παρασκευή αργιλοπυριτικών σύνθετων υλικών με ικανοποιητικές μηχανικές ιδιότητες σε θερμική καταπόνηση. Τα σύνθετα υλικά με ηλεκτρολογική πορσελάνη παρουσίασαν καλύτερη συμπεριφορά κάτι που οφείλεται στη μεγαλύτερη σταθερότητα όγκου που έχει το υλικό αυτό σε υψηλές θερμοκρασίες, και η οποία χαρακτηρίζεται από χαμηλό συντελεστή γραμμικής θερμικής διόγκωσης και από μηδενικές αιφνίδιες μεταβολές του όγκου στο θερμοκρασιακό εύρος έως τους 1000°C.

Αντιθέτως, ο χαλαζίας υπόκειται σε μετατροπή της φάσης υποκατάστασης από το α στο β στους 573°C, οι οποία συνοδεύεται από αλλαγή της δομής τους [120].

Με βάση τα συμπεράσματα των προηγούμενων εργασιών για την παρασκευή γεωπολυμερικών κονιαμάτων και σκυροδεμάτων με ικανοποιητική ανθεκτικότητα σε υψηλές θερμοκρασίες ενδείκνυται η χρησιμοποίηση ηλεκτρικής πορσελάνης ή/και βερμικουλίτη. Αντίθετα, χαλαζιακά ή βασαλτικά αδρανή δημιουργούν προβλήματα στη συμπεριφορά των σύνθετων υλικών και επομένως θα πρέπει να αποφεύγεται σε περιπτώσεις όπου εφαρμόζονται υψηλές θερμοκρασίες. Σε σύγκριση με τα παραδοσιακά δομικά υλικά που έχουν ως συνδετικό υλικό το τσιμέντο Portland, τα γεωπολυμερή με ηλεκτρική πορσελάνη ή/και βερμικουλίτη παρουσιάζουν σημαντικά βελτιωμένη θερμομηχανική συμπεριφορά.

### 3.2.8.8. Επίδραση της προσθήκης φίλλερ

Αρκετοί ερευνητές διερεύνησαν την προσθήκη φίλλερ ή τη χρησιμοποίηση μίγματος αργιλοπυριτικών πρώτων υλών στη συμπεριφορά των γεωπολυμερών σε θερμική καταπόνηση. Σε κάποιες περιπτώσεις προέκυψε ότι η προσθήκη των υλικών αυτών βελτίωσε τη ανθεκτικότητά τους σε υψηλές θερμοκρασίες.

Στην εργασία των Barbosa και MacKenzie παρασκευάστηκαν ανόργανα πολυμερή ή γεωπολυμερή από την αλκαλική ενεργοποίηση μετακαολίνη σε έντονα αλκαλικά συνθήκες με πυριτικό νάτριο και υδροξείδιο του νατρίου. Η σύνθεση και οι συνθήκες συντήρησης έχουν βελτιστοποιηθεί εξασφαλίζοντας στα παραγόμενα δοκίμια αξιοσημείωτη θερμική σταθερότητα κατά την υποβολή τους σε θερμική καταπόνηση. Έπειτα, διερευνήθηκε η επίδραση της προσθήκης διαφόρων προσθέτων στην συμπεριφορά των σύνθετων γεωπολυμερικών υλικών σε θερμική καταπόνηση. Για το λόγο αυτό, παρασκευάστηκαν σύνθετα γεωπολυμερικά υλικά, που περιείχαν 10-20% κ.ο. διάφορα ανόργανα φίλλερ σε μέγεθος κόκκων. Τα φίλλερ προέρχονταν από υλικά κατεδαφίσεων ή αποτελούσαν παραπροϊόντα της βιομηχανίας κεραμικών π.χ. υπολείμματα τούβλων, υπολείμματα γρανίτη, καολίνη, αλούμινα, άμμο από τις δυτικές ακτές της Ν. Ζηλανδίας και β-sialon που αποτελεί παραπροϊόν της βιομηχανίας κεραμικών. Αν και η προσθήκη των παραπάνω παραπροϊόντων στη γεωπολυμερική μήτρα συνοδεύτηκε από μείωση αντοχών σε σχέση με την αντίστοιχη τιμή της θλιπτικής αντοχής που ελήφθη για πάστα μετακαολίνη που δεν περιείχε φίλλερ, σε θερμοκρασία περιβάλλοντος, τα σύνθετα αυτά υλικά παρουσίασαν ικανοποιητική θερμική σταθερότητα εφάμιλλη της πάστας μετακαολίνη [2].

Οι Cheng και Chiu παρασκεύασαν γεωπολυμερή από σκωρία υψικαμίνων (GGBS), που ενεργοποιήθηκε αλκαλικά με διάλυμα KOH και πυριτικό νάτριο, και στην οποία προστέθηκε και μετακαολίνης ως δευτερεύουσα πηγή αργιλοπυριτικών ιόντων κατά τη γεωσύνθεση. Τα γεωπολυμερή υλικά υποβλήθηκαν σε δοκιμές ανθεκτικότητας σε πυρκαγιά. Για το σκοπό αυτό παρασκευάστηκε μια πλάκα από γεωπολυμερές, πάχους 10 mm, η οποία εκτέθηκε σε φλόγα 1100°C στη μια πλευρά της και μετρήθηκαν οι θερμοκρασίες στο πίσω μέρος της. Η θερμοκρασία της σε όλα τα πειράματα ήταν μικρότερη από τους 350°C μετά από 35 min, κάτι που έδειξε ότι τα εν λόγω γεωπολυμερή αποτελούν θερμοάντοχα υλικά και, επομένως, μπορούν να χρησιμοποιηθούν σε σχετικές εφαρμογές [16]. Η χρησιμοποίηση μίγματος αργιλοπυριτικών πρώτων υλών όπως π.χ. σκωρίας με μετακαολίνη είναι επομένως ένα ερευνητικό πεδίο στο οποίο πρέπει να δοθεί προσοχή. Πιθανώς η ανάμιξη πρώτων υλών να βελτιώνει τη συμπεριφορά των παραγόμενων γεωπολυμερών.

Τέλος, μια άλλη γεωπολυμερική σύνθεση που έχει εξεταστεί είναι αυτή στην οποία έχει γίνει ανάμιξη του ανόργανου πολυμερούς με άνθρακα. Το σύνθετο αυτό υλικό εμφανίζει εξαιρετική συμπεριφορά σε θερμική καταπόνηση έως τους 1000°C και επομένως μπορεί να χρησιμοποιηθεί για εφαρμογές όπου απαιτείται υψηλή αντοχή σε φωτιά, όπως είναι το

εσωτερικό των αεροσκαφών. Έπειτα από μια σειρά πειραμάτων ώστε να βρεθεί ο βέλτιστος λόγος πυριτίας/αλούμινα, οι ερευνητές της συγκεκριμένης εργασίας κατέληξαν στο συμπέρασμα ότι ο λόγος  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$  θα πρέπει να κυμαίνεται μεταξύ των τιμών 18 και 20 [66].

### 3.2.8.9. Απώλεια νερού, και συνέπειες αυτής, κατά τη θερμική καταπόνηση

Γενικά, η συμπεριφορά των γεωπολυμερών έπειτα από έκθεση σε υψηλές θερμοκρασίες παρουσιάζει μεγάλες διαφοροποιήσεις και για το λόγο αυτό χρήζει περαιτέρω διερεύνησης. Στις προηγούμενες ενότητες παρουσιάστηκαν διάφοροι παράγοντες που επηρεάζουν τη συμπεριφορά αυτή. Αν και σε πολλές περιπτώσεις τα αποτελέσματα των εργασιών είναι αρκετά αντιφατικά συνοψίζοντας μπορεί να ειπωθεί ότι γενικά η θερμική καταπόνηση συνεπάγεται σε μείωση της μάζας των γεωπολυμερών εξαιτίας της απώλειας νερού. Στην τελευταία αυτή ενότητα περιγράφεται αναλυτικά σε ποιες θερμοκρασιακές περιοχές παρατηρείται η απώλεια του νερού και οι συνέπειες που έχει όσον αφορά τον όγκο των δοκιμίων. Για το σκοπό αυτό περιγράφονται ενδεικτικά τα αποτελέσματα μερικών εργασιών. Αν και το ποσοστό απώλειας της μάζας μπορεί να διαφέρει από εργασία σε εργασία, η θερμοκρασιακή περιοχή στην οποία λαμβάνει χώρα η μεταβολή αυτή δεν αμφισβητείται.

Γενικά, το γεωπολυμερικό πλέγμα περιέχει πολύ χαμηλό επίπεδο χημικά συνδεδεμένου νερού [7]. Όπως είναι γνωστό, το φυσικά δεσμευμένο ή προσροφημένο νερό αποβάλλεται ευκολότερα από το χημικά δεσμευμένο νερό. Η εφαρμογή των αναλυτικών μεθόδων TGA και DSC σε δοκίμια γεωπολυμερών, που εκτέθηκαν σε υψηλές θερμοκρασίες, έχει επιβεβαιώσει την παραπάνω άποψη. Πράγματι, το 65% κ.β. του νερού που περιέχεται στους πόρους του γεωπολυμερικού πλέγματος με μέγεθος άνω από 5 nm εξατμίζεται έως τους 180°C. Το νερό που εξατμίζεται ως τη θερμοκρασία αυτή είναι το «ελεύθερο» νερό και το ελαφρώς προσροφημένο νερό. Ένα 30% κ.β. του νερού παραμένει και εξατμίζεται σε θερμοκρασίες μεγαλύτερες των 180°C και έως τους 600°C. Θεωρείται ότι αυτό το νερό προέρχεται από τους νανοπόρους του γεωπολυμερικού τζελ. Η συνολική αφυδάτωση του αργιλοπυριτικού πλέγματος ολοκληρώνεται έως τους 800°C [10].

Σύμφωνα με τους Skvara et al., η απώλεια του νερού είναι υπεύθυνη για τη δημιουργία ρωγμών. Κατά τη έκθεση των γεωπολυμερών σε υψηλές θερμοκρασίες, το νερό που εμπεριέχεται στο γεωπολυμερικό πλέγμα μετατρέπεται σε υδρατμούς κατά την αντίδραση:



Οι υδρατμοί αυτοί προκαλούν εσωτερική πίεση στους πόρους του γεωπολυμερικού πλέγματος με αποτέλεσμα την εμφάνιση ρωγμών σε υψηλές θερμοκρασίες άνω των 250°C. Βέβαια όπως τονίζεται στην ίδια εργασία, ρωγμές μπορεί να αναπτυχθούν και εξαιτίας πιθανών αλλαγών στην ορυκτολογική σύσταση του γεωπολυμερικού πλέγματος. Ενίοτε οι αλλαγές των κρυσταλλικών φάσεων στις υψηλές θερμοκρασίες προκαλούν αύξηση του όγκου. Η αύξηση όμως του όγκου σε σκληρυμένο στοιχείο είναι υπεύθυνη για τη δημιουργία ρωγμών [28].

Στην εργασία των Barbosa και MacKenzie παρασκευάστηκαν γεωπολυμερή από την αλκαλική ενεργοποίηση μετακαολίνη σε έντονα αλκαλικά συνθήκες με πυριτικό νάτριο και υδροξείδιο του νατρίου. Σύμφωνα με τους ερευνητές αυτούς, το 15% του βάρους των δοκιμίων, μετά το στάδιο της θερμικής ωρίμανσης, ήταν νερό. Το νερό αυτό, όπως ήταν λογικό, αποβλήθηκε κατά τη θερμική καταπόνηση των δοκιμίων. Το μεγαλύτερο ποσοστό του νερού ήταν φυσικά δεσμευμένο και για το λόγο αυτό εύκολα απομακρύνθηκε έως τους 230°C. Το υπόλοιπο νερό ήταν το χημικά δεσμευμένο στο γεωπολυμερικό πλέγμα, δυσχεραίνοντας τη διάχυσή του στην επιφάνεια του δοκιμίου. Επομένως, η απομάκρυνσή του έλαβε χώρα βαθμιαία σε μεγαλύτερες θερμοκρασίες έως και τους 500°C. Όσον αφορά στον



όγκο των γεωπολυμερών παρατηρήθηκε συρρίκνωση εξαιτίας της απώλειας νερού έως τους 250°C περίπου και, ακολούθως, έως τους 800°C ο όγκος των δοκιμίων σταθεροποιήθηκε [2].

Σε παρόμοιο αποτέλεσμα κατέληξαν και οι Mingyu et al., οι οποίοι χρησιμοποίησαν ιπτάμενη τέφρα γαιάνθρακα για τη σύνθεση γεωπολυμερών. Με βάση τα αποτελέσματα παρατηρήθηκε ότι τα γεωπολυμερή απώλεσαν το 15% της μάζας τους έως στους 350°C, το οποίο αποδίδεται στην αφυδάτωση του φυσικά και χημικά δομημένου νερού τους [37].

Σε άλλη εργασία, όπου και εκεί γεωπολυμερή αλκαλικά ενεργοποιημένου μετακαολίνη εκτέθηκαν σε υψηλές θερμοκρασίες, τα δοκίμια υπέστησαν μείωση του όγκου τους ανεξάρτητα από το είδος του προστιθέμενου αδρανούς. Η συρρίκνωση αυτή αποδόθηκε αφενός στην αφυδάτωση των δοκιμίων σε θερμοκρασίες έως τους 400°C και αφετέρου στο σχηματισμό νέων κρυσταλλικών φάσεων όταν η θερμοκρασία έκθεσης ξεπέρασε τους 850°C [4].

Η ερευνητική ομάδα του van Deventer μελέτησε την συμπεριφορά γεωπολυμερών ιπτάμενης τέφρας σε διάφορες θερμοκρασίες και συσχέτισε την απώλεια του νερού με τη μεταβολή του όγκου τους. Σύμφωνα με τους ερευνητές αυτές διακρίνονται, σαφώς, τέσσερις θερμοκρασιακές περιοχές στις οποίες παρατηρήθηκαν τα ακόλουθα:

(α) μικρή συρρίκνωση κάτω από τους 100°C, εξαιτίας της απώλειας του ελεύθερου νερού (Περιοχή I), (β) συρρίκνωση από τους 100 έως τους 250°C καθώς το νερό των πόρων απελευθερώνεται από το τζελ (Περιοχή II), (γ) πολύ βαθμιαία (εάν υπάρχει) συρρίκνωση στην περιοχή 250-600°C που αποδίδεται στην απώλεια των δεσμευμένων υδροξυλίων (Περιοχή III) και τέλος, στις περισσότερες περιπτώσεις, (δ) αύξηση της πυκνότητας των γεωπολυμερών που αποδίδεται σε μια διεργασία που μοιάζει με κολλώδη πυροσυσσωμάτωση (Περιοχή IV) και που ξεκινάει από τους περίπου 600°C [52].

Τέλος, όπως είναι γνωστό, η απώλεια νερού – μάζας από το γεωπολυμερικό πλέγμα εξαιτίας της θερμικής καταπόνησης σχεδόν πάντα συνοδεύεται από μείωση των θλιπτικών αντοχών. Η απώλεια των αντοχών συνδέεται άμεσα με την απώλεια μάζας. Την παραπάνω άποψη επιβεβαιώνουν τα πειραματικά δεδομένα των θλιπτικών αντοχών όπου οι σημαντικότερες μεταβολές συναντώνται στις δύο πρώτες θερμοκρασιακές περιοχές, όπως αυτές ορίστηκαν από τον van Deventer et al. Ενδεικτικά, στο άρθρο των Skvara et al, όπου γεωπολυμερή αλκαλικά ενεργοποιημένης ιπτάμενης τέφρας εκτέθηκαν σε υψηλές θερμοκρασίες από τους 250°C έως τους 1100°C, τα αποτελέσματα έδειξαν σημαντική μείωση της θλιπτικής τους αντοχής από τη θερμοκρασία των 250°C. Στην θερμοκρασία αυτή, η απομένουσα αντοχή έφτασε το 40% της αρχικής αντοχής, ενώ πέρα από τη θερμοκρασία αυτή δεν παρατηρήθηκαν αξιόλογες μεταβολές. Οι ελάχιστες τιμές απομένουσας θλιπτικής αντοχής παρατηρήθηκαν στο θερμοκρασιακό εύρος των 600 έως 700°C [43]. Φαίνεται επομένως ότι η απώλεια του νερού, το μεγαλύτερο ποσοστό της οποίας λαμβάνει χώρα έως τους 250°C, συνοδεύεται από μείωση θλιπτικών αντοχών με το μεγαλύτερο ποσοστό της μείωσης αυτής να σημειώνεται επίσης στο θερμοκρασιακό εύρος μέχρι τους 250°C.

## 4. ΤΟΠΟΘΕΤΗΣΗ ΤΟΥ ΘΕΜΑΤΟΣ

Ως γνωστόν, το σκυρόδεμα από τσιμέντο Portland αποτελεί παγκοσμίως το πιο ευρέως χρησιμοποιούμενο κατασκευαστικό υλικό, με παραγωγή που φτάνει περίπου τους  $1.7 \cdot 10^9$  τόνους το χρόνο. Η παραγωγή του τσιμέντου Portland είναι μια ενεργειακά διεργασία, κατά την οποία, όχι μόνο καταναλώνονται μεγάλες ποσότητες ορυκτών καυσίμων, αλλά απελευθερώνεται, επίσης, μεγάλη ποσότητα αερίων του θερμοκηπίου (π.χ. CO<sub>2</sub>) στην ατμόσφαιρα. Πιο συγκεκριμένα, για την παραγωγή 1 τόνου τσιμέντου Portland απελευθερώνεται στην ατμόσφαιρα περίπου 1 τόνος διοξειδίου του άνθρακα. Έχει δημοσιευτεί, ότι από αυτή τη διεργασία παράγονται συνολικά 13500 εκατομμύρια τόνοι τέτοιων αερίων παγκοσμίως, οι οποίοι αποτελούν περίπου το 7% των αερίων του θερμοκηπίου που παράγονται ετησίως.

Η Διακυβερνητική Επιτροπή για την Κλιματική Αλλαγή (IPCC) έχει αναπτύξει τέσσερα σενάρια για την πρόβλεψη των μελλοντικών απαιτήσεων σε τσιμέντο. Τα τρία από τα τέσσερα σενάρια προβλέπουν ότι προς το τέλος του αιώνα η ζήτηση σε τσιμέντο ενδέχεται να τριπλασιαστεί σε σχέση με την ισοδύναμη ζήτηση για το έτος 2005. Η αυξανόμενη ζήτηση αναμένεται να επιτείνει τα ήδη αναφερθέντα περιβαλλοντικά προβλήματα που προκαλεί η παραγωγή του τσιμέντου.

Για να αντιμετωπιστεί το πρόβλημα αυτό, έχουν γίνει αρκετές προσπάθειες με χαρακτηριστικότερη τη χρησιμοποίηση ποζολανών, οι οποίες αντικαθιστούν μερικώς το κλίνκερ κατά την παρασκευή του τσιμέντου Portland. Οι ενέργειες αυτές, αν και συμβάλλουν στον περιορισμό της κατανάλωσης ορυκτών καυσίμων και των εκπομπών CO<sub>2</sub>, δεν δίνουν λύση στο πρόβλημα. Το ζητούμενο είναι η χρήση εναλλακτικών δομικών υλικών με ιδιότητες αντίστοιχες του συμβατικού τσιμέντου, η οποία, όμως, να μην οδηγεί σε επιβάρυνση του περιβάλλοντος. Προς την κατεύθυνση αυτή έχει στραφεί το ερευνητικό ενδιαφέρον της επιστημονικής κοινότητας και τα γεωπολυμερή κατέχουν υψηλή θέση στη λίστα των υπό μελέτη υλικών.

Ένας τρόπος για την παραγωγή ενός περιβαλλοντικά πιο φιλικού συνδετικού υλικού είναι η χρήση βιομηχανικών παραπροϊόντων, που είναι πλούσια σε οξείδια του αργιλίου και του πυριτίου. Τα υλικά αυτά, όπως η σκωρία υψικαμίνων (παραπροϊόν της χαλυβουργίας) και η ιπτάμενη τέφρα (παραπροϊόν της καύσης γαιάνθρακα ή λιγνίτη στα εργοστάσια παραγωγής ηλεκτρικής ενέργειας) μπορούν να ενεργοποιηθούν με την προσθήκη αλκαλίων και να παραχθούν τα αλκαλικά ενεργοποιημένα συνδετικά υλικά, τα οποία αναφέρονται στη βιβλιογραφία ως «γεωπολυμερή». Εναλλακτικά, για την παραγωγή τέτοιων υλικών μπορούν να χρησιμοποιηθούν και οι θερμικά επεξεργασμένες άργιλοι, όπως π.χ. ο μετακαολίνης, που επίσης περιέχουν υψηλές ποσότητες οξειδίων πυριτίου και αργιλίου. Σύμφωνα με τη βιβλιογραφία, σε αρκετές περιπτώσεις αποδείχτηκε ότι τα γεωπολυμερή εμφανίζουν ιδιότητες ανταγωνιστικές ως προς εκείνες του σκληρυμένου τσιμέντου και, επομένως, μπορούν να αποτελέσουν εναλλακτικά δομικά υλικά.

Σχετικά με τα περιβαλλοντικά οφέλη που προκύπτουν από τη χρήση των γεωπολυμερών, αναφέρεται ότι, γενικά, η παρασκευή τους έχει ως αποτέλεσμα μια μείωση κατά 80% ή παραπάνω των εκπομπών CO<sub>2</sub> σε σχέση με την παραγωγή του τσιμέντου Portland. Μεγάλο περιβαλλοντικό ενδιαφέρον πηγάζει και από τη μειωμένη ενέργεια που απαιτείται για την παρασκευή των γεωπολυμερών σε σχέση με τα συμβατικά ανταγωνιστικά δομικά υλικά. Συγκεκριμένα, η γεωσύνθεση απαιτεί μόλις το 40% της αντίστοιχης ενέργειας που απαιτεί η διαδικασία παραγωγής του τσιμέντου Portland. Εξίσου σημαντικό είναι και το γεγονός ότι τα γεωπολυμερικά σκυροδέματα έχουν πολύ χαμηλότερη απαίτηση σε νερό εν συγκρίσει με το

συμβατικό σκυρόδεμα. Αυτό έχει ιδιαίτερο ενδιαφέρον όταν ένα δομικό έργο κατασκευάζεται σε φυσικώς ξηρά περιβάλλοντα, όπως είναι περιοχές της Αυστραλίας, της Μέσης Ανατολής, και τμημάτων της Ινδίας και της Κίνας. Επιπλέον, στην περίπτωση του γεωπολυμερικού σκυροδέματος δεν απαιτείται προσθήκη χημικών υπερρευστοποιητών, οι οποίοι είναι ακριβοί σε σχέση με την τιμή του σκυροδέματος, και συνεισφέρουν επίσης στην περαιτέρω έκλυση CO<sub>2</sub>. Επιπροσθέτως, η τεχνολογία των γεωπολυμερών παρέχει τη δυνατότητα για επαναχρησιμοποίηση – ανακύκλωση των προαναφερθέντων βιομηχανικών παραπροϊόντων. Τα οφέλη που προκύπτουν είναι διπλά. Αφενός δίνεται προστιθέμενη αξία στα βιομηχανικά παραπροϊόντα, αφετέρου επιλύεται μερικώς το πρόβλημα της εναπόθεσής τους.

Όπως αναφέρθηκε, τα γεωπολυμερή εμφανίζουν ανταγωνιστικές ιδιότητες σε σχέση με τα συμβατικά δομικά υλικά. Λεπτομερέστερα, το σκυρόδεμα από τσιμέντο Portland αποτελεί ένα ανθεκτικό δομικό υλικό, όταν χρησιμοποιείται σε ήπιο περιβάλλον και εφόσον έχει γίνει ο κατάλληλος σχεδιασμός για την παραγωγή του. Ωστόσο, είναι ευρέως γνωστό ότι μπορεί να υποστεί φθορά κατά την προσβολή του από διαβρωτικούς παράγοντες, όπως είναι τα χλωριόντα, τα θειικά ιόντα και τα οξέα. Η υποβάθμιση των ιδιοτήτων του σκυροδέματος μπορεί να οδηγήσει, σε μερικές περιπτώσεις, σε σοβαρή φθορά, αλλά ακόμα και στην αστοχία της κατασκευής, αν δεν γίνουν έγκαιρα εργασίες αποκατάστασης επιφέροντας σημαντική οικονομική επιβάρυνση. Στη βιβλιογραφία αναφέρεται ότι τα γεωπολυμερή, εκτός από τις αποδεδειγμένα εξαιρετικές μηχανικές ιδιότητες, φαίνεται να παρουσιάζουν βελτιωμένη συμπεριφορά σε σχέση με τα προϊόντα του τσιμέντου Portland και σε μια σειρά από άλλες ιδιότητες, όπως είναι η ανθεκτικότητα σε θερμική καταπόνηση και σε διάφορα διαβρωτικά περιβάλλοντα, η προσροφητική τους ικανότητα, καθώς και η ικανότητα τους να αδρανοποιούν βαρέα και τοξικά μέταλλα.

Εκτός από τα παραπάνω, τα γεωπολυμερή έχουν και ένα άλλο πλεονέκτημα, που σχετίζεται με την ευελιξία που παρέχουν στον τρόπο παρασκευής τους, για την προσαρμογή τους σε διάφορες εφαρμογές. Ανάλογα με την προοριζόμενη χρήση τους, η σύνθεση για την παρασκευή των γεωπολυμερών μπορεί να μεταβληθεί και να παραχθούν προϊόντα με ιδιότητες ισάξιες ή και καλύτερες των συμβατικών υλικών από τσιμέντο Portland. Είναι σημαντικό να αναφερθεί, ότι δεν κατέχουν όλα τα γεωπολυμερικά προϊόντα αυτή τη δυνατότητα, δηλαδή δεν υπάρχει μια μονοσήμαντη φόρμουλα που να μπορεί να παράγει υλικά που να ικανοποιούν ταυτόχρονα πολλές ιδιότητες. Ωστόσο, με επαρκή γνώση και κατανόηση της δραστηριότητας των πρώτων υλών και της χημείας της αντίδρασης του γεωπολυμερισμού, είναι δυνατή η βελτιστοποίηση της σύνθεσης, ώστε να παράγονται γεωπολυμερή, τα οποία να ικανοποιούν συνδυασμό ιδιοτήτων με το μικρότερο δυνατό κόστος.

Παρά τις ικανοποιητικές ιδιότητες των γεωπολυμερών, η παραγωγή τους εξακολουθεί να περιορίζεται σε εργαστηριακή κλίμακα, όπου γίνεται απλά εμπειρική ανάμιξη των υλών. Τροχοπέδη στην παραγωγή τους σε ευρεία κλίμακα αποτελεί η δυσκολία κατανόησης και ελέγχου της πήξης, και η επίτευξη ικανοποιητικής επαναληψιμότητας εξαιτίας των μεταβαλλόμενων πηγών των πρώτων υλών. Υπάρχουν, όμως, και κάποια επιπλέον εμπόδια με σημαντικότερα την έλλειψη πειραματικών δεδομένων ανθεκτικότητας των υλικών αυτών για μεγάλα χρονικά διαστήματα και τη συντηρητική φύση της βιομηχανίας κατασκευών και δομικών προϊόντων όσον αφορά σε νέα προϊόντα (π.χ. αν ένα προϊόν αποτύχει, υπάρχει πιθανότητα για ανθρώπινες απώλειες).

Από τις πρώτες ύλες που χρησιμοποιούνται για την παρασκευή γεωπολυμερών ιδιαίτερο ενδιαφέρον παρουσιάζει η ιπτάμενη τέφρα, λόγω των μεγάλων της ποσοτήτων που παράγονται. Όπως αναφέρθηκε, η ιπτάμενη τέφρα είναι το κύριο στερεό απόβλητο που προέρχεται από την καύση του άνθρακα στις μονάδες παραγωγής ηλεκτρικής ενέργειας. Υπολογιζόταν ότι η παγκόσμια παραγωγή της θα είχε φτάσει τους 800 Mt το έτος 2010.

Σύμφωνα με έρευνα της Αμερικανικής Εταιρίας για την Τέφρα από Άνθρακα (ACAA – American Coal Ash Association), η παραγωγή της ιπτάμενης τέφρας στις Η.Π.Α. έφτασε περίπου τους 71.7 εκατομμύρια τόνους το 2006. Εκτός από ένα μικρό ποσοστό της (20-30%), που χρησιμοποιείται κυρίως στη βιομηχανία τσιμέντου, η παραγόμενη ιπτάμενη τέφρα αποτίθεται προκαλώντας περιβαλλοντικά προβλήματα τόσο στον αέρα όσο και στο έδαφος, ενώ συμβάλει και στη ρύπανση των επιφανειακών και των υπογείων υδάτων.

Όσον αφορά στον ελλαδικό χώρο, η ελληνική ιπτάμενη τέφρα προέρχεται από την καύση λιγνίτη, δηλαδή γαιάνθρακα χαμηλής θερμογόνου δύναμης, στους ατμοηλεκτρικούς σταθμούς της ΔΕΗ Α.Ε. Συνολικά υπάρχουν 6 ατμοηλεκτρικοί σταθμοί παραγωγής στην Ελλάδα στις περιοχές Αγίου Δημητρίου, Αμυνταίου – Φιλώτα, Καρδιάς, Πτολεμαΐδας, Μελίτη και Μεγαλόπολης. Η συνολική ετήσια παραγωγή ιπτάμενης τέφρας λιγνίτη, από τους έξι ατμοηλεκτρικούς σταθμούς, για το έτος 2007 ανήλθε σε 11 Mt. Ωστόσο, λόγω της ιδιομορφίας της, η αξιοποίησή της ανέρχεται μόλις σε 25-30% εκ του οποίου περίπου το 8-11% στη βιομηχανία τσιμέντου και περίπου το 17-20% στην κατασκευή υποστρωμάτων για τη διάστρωση δαπέδου ορυχείων. Το υπόλοιπο 70-75% αποτίθεται ή διατίθεται για την αποκατάσταση εδαφών. Τα προβλήματα που σχετίζονται με τη χρήση της είναι η ανομοιογένεια στη σύστασή της λόγω της ανομοιογένειας των κοιτασμάτων λιγνίτη, των συνθηκών καύσης και των μέσων συλλογής. Επίσης, η έντονη διακύμανση του περιεχόμενου S, και το υψηλό ποσοστό σε ελεύθερο CaO, που υπάρχει σε μερικές ιπτάμενες τέφρες, αποτελούν παράγοντες που πρέπει να λαμβάνονται υπόψη.

Η παρούσα διδακτορική διατριβή έχει ως στόχο να διερευνηθεί και να αξιολογηθεί η ανθεκτικότητα γεωπολυμερών από ιπτάμενη τέφρα σε σύγκριση με συμβατικά τσιμεντοκονιαμάτα. Τα γεωπολυμερικά κονιάματα παρασκευάστηκαν με χρήση ασβεστολιθικής άμμου σε διάφορες αναλογίες με την ιπτάμενη τέφρα. Μέσω της πειραματικής διαδικασίας επιδιώκεται να εκτιμηθεί και να τεκμηριωθεί η συμπεριφορά της ελληνικής ιπτάμενη τέφρας Μεγαλόπολης ως αργιλοπυριτικής πρώτης ύλης για τη σύνθεση γεωπολυμερών. Επιπλέον, η συγκεκριμένη μελέτη συμβάλλει στην αντιμετώπιση του προβλήματος της έλλειψης πειραματικών δεδομένων ανθεκτικότητας των γεωπολυμερών, που αναφέρεται ως ένα βασικό πρόβλημα για τη μη χρησιμοποίηση των υλικών αυτών σε ευρεία κλίμακα.

## 5. ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΗ ΔΙΑΔΙΚΑΣΙΑ

### 5.1. Γενική περιγραφή των πειραμάτων

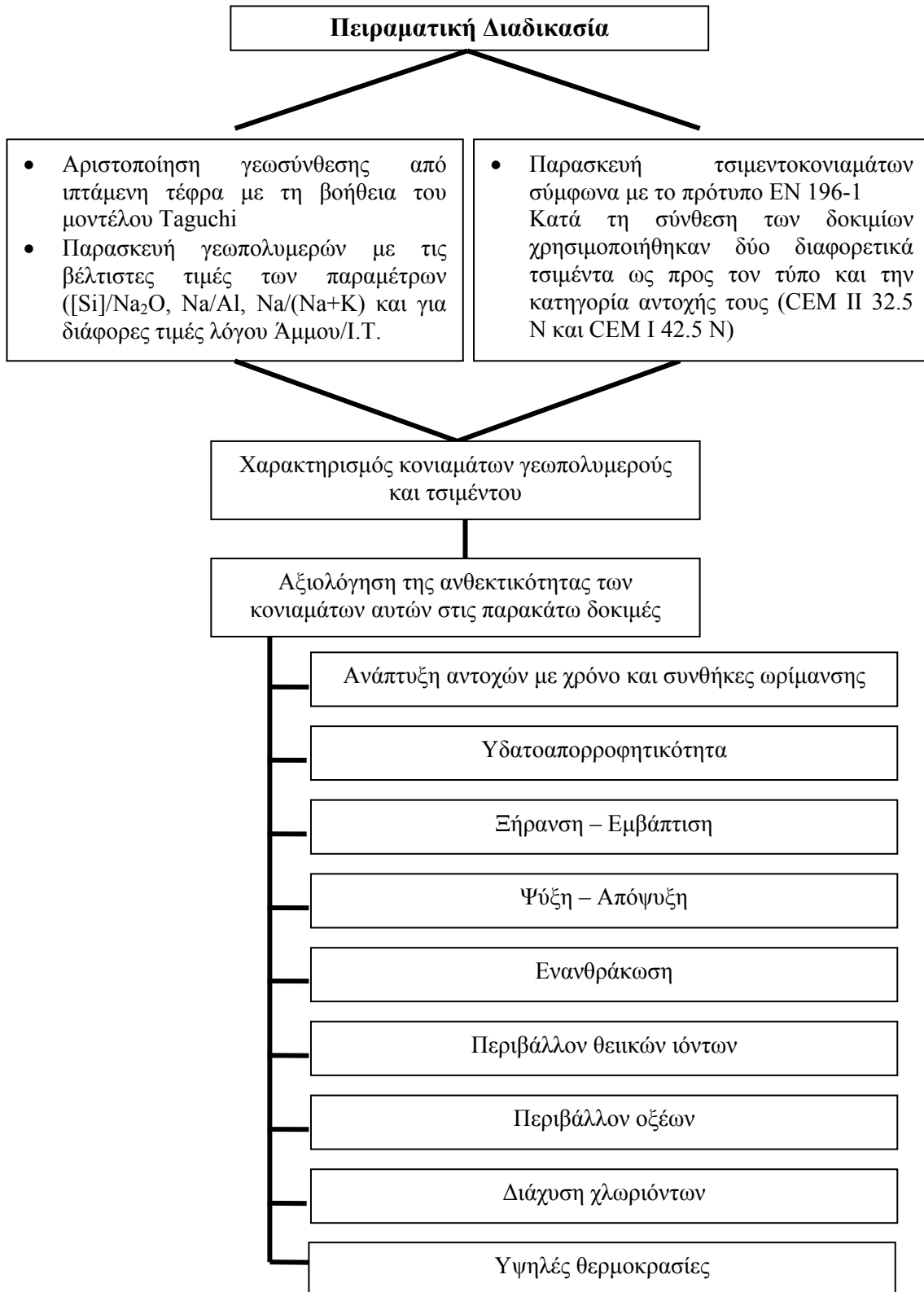
Η παρούσα διδακτορική διατριβή έχει ως στόχο να διερευνηθεί και να αξιολογηθεί η ανθεκτικότητα των γεωπολυμερών από ιπτάμενη τέφρα σε σύγκριση με την αντίστοιχη των συμβατικών τσιμεντοκονιαμάτων. Χρησιμοποιώντας την ίδια σύνθεση και μεταβάλλοντας την ποσότητα της προστιθέμενης άμμου κατά την παρασκευή των κονιαμάτων ιπτάμενης τέφρας, εξετάστηκε η επίδραση της άμμου στη συμπεριφορά αυτή.

Προκειμένου να παρασκευαστούν δοκίμια με καλοσχηματισμένη δομή και άρα ικανοποιητική ανθεκτικότητα, η γεωσύνθεση βελτιστοποιήθηκε με τη βοήθεια του πολυπαραγοντικού μοντέλου Taguchi. Για τον ίδιο λόγο η διαδικασία ανάμειξης και συντήρησης των τσιμεντοκονιαμάτων της παρούσας διατριβής έγινε σύμφωνα με το πρότυπο EN 196-1 [121].

Στη συνέχεια τα παραγόμενα αυτά δοκίμια υποβλήθηκαν σε διαβρωτικά περιβάλλοντα οξέων και θεϊκών ιόντων, σε υψηλές θερμοκρασίες, σε ενανθράκωση και σε επαναλαμβανόμενους κύκλους ψύξης – απόψυξης και ξήρανσης – εμβάπτισης προκειμένου να διαπιστωθεί η ανθεκτικότητα τους στα περιβάλλοντα αυτά. Επιπρόσθετα μελετήθηκε η ανάπτυξη των αντοχών τους με το χρόνο, διερευνήθηκε η επίδραση της θερμικής ωρίμανσης στις αντοχές αυτές στην περίπτωση των γεωπολυμερών καθώς επίσης εκτιμήθηκε το φαινόμενο πορώδες και η υδατοαπορροφητικότητα των δοκιμίων. Τέλος μια σειρά δοκιμίων, συμβατικών και μη, τοποθετήθηκαν σε διάλυμα χλωριούχου νατρίου με σκοπό τον προσδιορισμό της διάχυσης των χλωριόντων στο εσωτερικό τους (μέτρηση ελεύθερων και δεσμευμένων χλωριόντων). Η προσθήκη της ασβεστολιθικής άμμου έγινε σε διάφορα ποσοστά προκειμένου να διερευνηθεί η επίδραση της άμμου στην ανθεκτικότητα των κονιαμάτων στις προαναφερθείσες δοκιμές και στις αρχικές αντοχές των δοκιμίων. Για τον προσδιορισμό της επίδρασης της άμμου στις αντοχές αναφοράς των γεωπολυμερών παρασκευάστηκαν και πάστες ιπτάμενες τέφρας οι οποίες υποβλήθηκαν σε μοναξονική ανεμπόδιση θλίψη σε διάφορες ηλικίες και οι τιμές των θλιπτικών αντοχών που προέκυψαν συγκρίθηκαν με τις αντίστοιχες των γεωπολυμερικών κονιαμάτων.

Η έκθεση των γεωπολυμερών και των τσιμεντοκονιαμάτων στις ίδιες συνθήκες παρείχε τη δυνατότητα για μια αξιόπιστη σύγκριση της συμπεριφοράς των δύο διαφορετικών αυτών δομικών υλικών.

Για να λάβουν χώρα οι προαναφερθείσες συγκρίσεις και να γίνει αντιληπτή η επίδραση του είδους του συνδετικού υλικού στην ανθεκτικότητα των δοκιμίων, πραγματοποιήθηκαν διάφορες μετρήσεις. Ανάλογα πάντα με τη δοκιμή, σε τακτά χρονικά διαστήματα πραγματοποιούνταν οπτική επιθεώρηση των δοκιμίων, γινόταν μέτρηση της μάζας και των αντοχών τους σε θλίψη, καθώς και ορυκτολογική ανάλυση της δομής τους με την αναλυτική μέθοδο XRD. Όσον αφορά τη δοκιμή ανθεκτικότητας σε υψηλές θερμοκρασίες εκτός των προαναφερθέντων μετρήσεων, προσδιορίστηκε και ο όγκος τους ενώ έγινε και εκτίμηση του πορώδους τους. Επιπροσθέτως, σύμφωνα με τα πρότυπα ΕΛΟΤ EN 196-2 [122] και ASTM C1218 [123], προσδιορίστηκε ο συντελεστής διάχυσης των χλωριόντων και ταυτόχρονα υπολογίστηκε η συγκέντρωση των ελεύθερων και δεσμευμένων χλωριόντων σε διάφορα βάθη. Στο Σχήμα 5-1, που ακολουθεί, δίνονται τα βασικά σημεία της πειραματικής διαδικασίας.



Σχήμα 5-1: Σκιαγράφιση της πειραματικής διαδικασίας

Στις επόμενες παραγράφους παρουσιάζονται αναλυτικά τα υλικά που χρησιμοποιήθηκαν, οι αναλογίες τους για την παρασκευή των δοκιμίων και οι διαστάσεις αυτών, οι συνθήκες συντήρησης, οι συστάσεις των διαβρωτικών διαλυμάτων συντήρησης, καθώς και αναλυτική περιγραφή των πειραματικών συνθηκών (για όλες τις δοκιμές) στις οποίες υποβλήθηκαν όλα τα δοκίμια, γεωπολυμερή και τσιμεντοκονιάματα.

## 5.2. Υλικά

Για την παρασκευή των απαραίτητων γεωπολυμερικών δοκιμίων και τη διεξαγωγή των πειραματικών μετρήσεων, χρησιμοποιήθηκαν:

- Ιπτάμενη τέφρα ως αργιλοπυριτική πρώτη ύλη. Η συγκεκριμένη ιπτάμενη τέφρα προερχόταν από τη μονάδα παραγωγής ηλεκτρικής ενέργειας της Μεγαλόπολης.
- Διάλυμα ενεργοποίησης. Το διάλυμα αυτό παρασκευάστηκε σύμφωνα με τις απαιτήσεις της εκάστοτε σύνθεσης, δηλαδή οι ποσότητες σε καυστικά αλκάλια, κolloειδές διάλυμα πυριτίας και απιονισμένο νερό υπολογίστηκαν σύμφωνα με τις βέλτιστες τιμές των μοριακών λόγων  $R/Al$ ,  $[Si]/R^2O$  και  $Na/Na+K$  του πολυπαραγοντικού μοντέλου Taguchi (δες 6-1). Η χρησιμοποίηση του μοντέλου αυτού είχε ως στόχο την αριστοποίηση της σύνθεσης των δοκιμίων έτσι ώστε τα παραγόμενα δοκίμια να εμφανίζουν υψηλές θλιπτικές αντοχές και ικανοποιητική εργασιμότητα.
- Για την παρασκευή των γεωπολυμερικών κονιαμάτων προστέθηκε ασβεστολιθική άμμος.

Για τη σύνθεση των τσιμεντοκονιαμάτων χρησιμοποιήθηκαν:

- Δύο τύποι τσιμέντου Portland, οι οποίοι διαφοροποιούνταν ως προς τον τύπο και την κατηγορία αντοχής τους CEM II/B-M (P-W-LL) 32.5 N και CEM I 42.5 N.
- Ασβεστολιθική άμμος, ίδια με τα γεωπολυμερικά κονιάματα και
- Απιονισμένο νερό.

Πριν την παρασκευή των διαφορετικών αυτών δομικών υλικών πραγματοποιήθηκε ο πλήρης χαρακτηρισμός τους, ο οποίος περιλάμβανε, όσο αφορά τις τσιμεντοκονίες, τον προσδιορισμό της χημικής σύστασης μέσω XRF και της ειδικής επιφάνειάς τους με τη διάταξη Blaine και όσο αφορά για την ιπτάμενη τέφρα τον προσδιορισμό της χημικής της σύστασης (επίσης μέσω XRF), την ταυτοποίηση των ορυκτολογικών της φάσεων με περίθλαση ακτίνων X (XRD) και την κοκκομετρική κατανομή της.

Η ειδική επιφάνεια των τσιμέντων CEM II/B-M (P-W-LL) 32.5 N και CEM I 42.5 N, μετρημένη με τη διάταξη Blaine, ήταν  $4450 \text{ cm}^2/\text{g}$  και  $3720 \text{ cm}^2/\text{g}$  αντίστοιχα. Η χημική σύσταση της ιπτάμενης τέφρας και των τσιμεντοκονιών παρατίθεται στον πίνακα που ακολουθεί (Πίνακας 5-1).

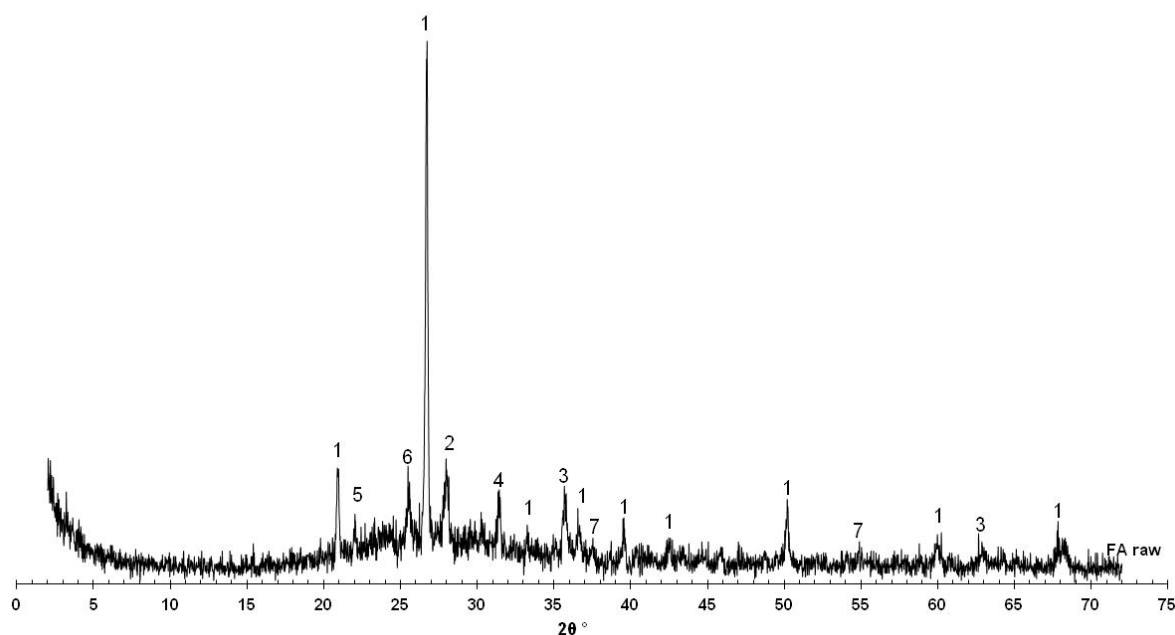
Πίνακας 5-1: Χημική σύσταση των πρώτων υλών (% w/w).

Οξείδιο	Ιπτάμενη Τέφρα	CEM II 32.5	CEM I 42.5
SiO <sub>2</sub>	54.68	26.23	20.34
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	16.42	6.47	4.68
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	7.89	3.96	3.91
CaO	8.28	52.67	63.62
MgO	5.17	3.14	3.44
K <sub>2</sub> O	2.22	0.91	0.55
Na <sub>2</sub> O	0.62	0.41	0.17
SO <sub>3</sub>	0.59	3.02	2.60
Απώλεια Πύρωσης	1.99	5.97	1.97

Η ιπτάμενη τέφρα Μεγαλόπολης που χρησιμοποιήθηκε είναι ένα υλικό το οποίο όπως παρουσιάζει και ο Πίνακας 5-1 εμφανίζει μεγάλη περιεκτικότητα σε οξείδιο του πυριτίου, οξείδιο του αργιλίου και οξείδιο του ασβεστίου ενώ ταυτόχρονα παρουσιάζει σχετική μικρή περιεκτικότητα σε οξείδιο του σιδήρου. Προφανώς η παρουσία ικανοποιητικών ποσοτήτων πυριτίου και αργιλίου καθιστά το υλικό αυτό καλή πρώτη ύλη για τη σύνθεση των γεωπολυμερών. Το γεγονός ότι περιέχει σχετικά μικρές ποσότητες σε οξείδιο του σιδήρου κρίνεται επίσης θετικό δεδομένου ότι η παρουσία μεγάλων ποσοτήτων σιδήρου συμβάλλει στην υποβάθμιση των δοκιμών κατά την έκθεσή τους σε υψηλές θερμοκρασίες [14]. Τέλος η σχετικά μεγάλη περιεκτικότητα της συγκεκριμένης ιπτάμενης τέφρας σε οξείδιο του ασβεστίου είναι επίσης ευεργετική καθώς με βάση τη βιβλιογραφία τα γεωπολυμερή που παράγονται με ιπτάμενη τέφρα υψηλού ασβεστίου εμφανίζουν χαμηλότερη διαπερατότητα σε σχέση με τα γεωπολυμερή που παρασκευάζονται με ιπτάμενη τέφρα χαμηλού ασβεστίου [40,44,113].

Με τη βοήθεια του σχήματος 5-2 είναι φανερό ότι οι κύριες ορυκτολογικές φάσεις που περιέχονται στην ιπτάμενη τέφρα Μεγαλόπολης είναι ο χαλαζίας ( $d=3.33 \text{ \AA}$ ), ο χριστοβαλίτης ( $d=4.04 \text{ \AA}$ ), οι άστριοι ( $d=3.19 \text{ \AA}$ ), ο γκελενίτης ( $d=2.85 \text{ \AA}$ ) και ο μαγγελίτης ( $d=2.52 \text{ \AA}$ ). Εντοπίστηκαν επίσης και οι χαρακτηριστικές ανακλάσεις του ανυδρίτη ( $d=3.49 \text{ \AA}$ ) και της ασβέστου ( $d=2.40 \text{ \AA}$ ). Η ευρεία καμπύλη μεταξύ  $20^\circ$  και  $35^\circ$  υποδεικνύει ότι το συγκεκριμένο υλικό περιέχει μεγάλο ποσοστό άμορφης φάσης.



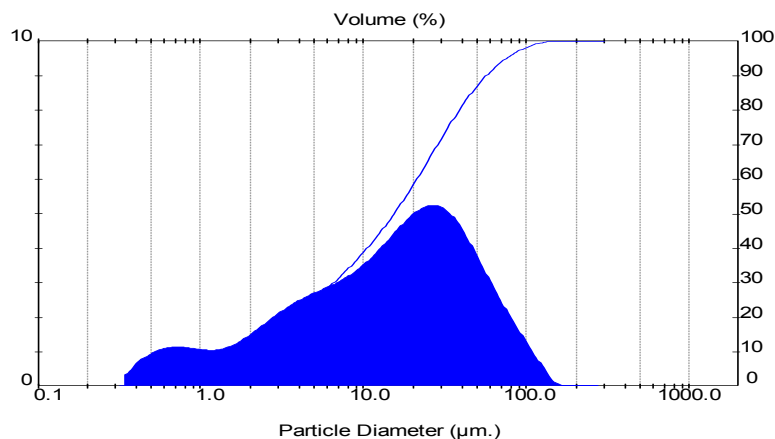


Σχήμα 5-2: Διάγραμμα XRD ιπτάμενης τέφρας πριν την αλκαλική ενεργοποίησή της (1. Χαλαζίας, 2. Αλβίτης (Αστριος), 3. Μαγγελμίτης, 4. Γκελενίτης, 5. Χριστοβαλίτης, 6. Ανυδρίτης, 7. Ασβεστος)

Η ιπτάμενη τέφρα αλέστηκε πριν τη γεωσύνθεση, προκειμένου να αυξηθεί η δραστηκότητά τους και να παραχθούν δοκίμια με βελτιωμένες ιδιότητες. Η άλεση έγινε σε σφαιρόμυλο pro-pilot plant δυναμικότητας 5 kg. Η λεπτότητα της ιπτάμενης τέφρας μετά την άλεση ήταν η ίδια με την αντίστοιχη που απαιτείται για τη χρήση τους στην τεχνολογία τσιμέντου. Η τελική κοκκομετρία προσδιορίστηκε με τη βοήθεια της κοκκομετρικής ανάλυσης με ακτίνες Laser. Ο Πίνακας 5-2 παρουσιάζει τα χαρακτηριστικά της κοκκομετρικής κατανομής της ιπτάμενης τέφρας, σύμφωνα με τα δεδομένα του οποίου το 50% του υλικού έχει μέγεθος κόκκων κάτω από 15.36  $\mu\text{m}$ . Στο Σχήμα 5-3 παρουσιάζεται η καμπύλη της κοκκομετρικής κατανομής της συγκεκριμένης αργιλοπυριτικής πρώτης ύλης.

Πίνακας 5-2: Χαρακτηριστικά κοκκομετρικής κατανομής ιπτάμενης τέφρας.

Ποζολανικό υλικό	$d_{10}$ ( $\mu\text{m}$ )	$d_{50}$ ( $\mu\text{m}$ )	$d_{90}$ ( $\mu\text{m}$ )
Ιπτάμενη τέφρα	1.56	15.36	56.52



Σχήμα 5-3: Κοκκομετρική κατανομή ιπτάμενης τέφρας

Οι δύο τύποι τσιμέντου που χρησιμοποιήθηκαν για τη σύνθεση των τσιμεντοκονιαμάτων φυλάσσονταν μέσα σε αεροστεγείς σακούλες προκειμένου να προστατευτούν από πρόωρη ενυδάτωση ενώ ελήφθη μέριμνα ώστε ο χρόνος μεταξύ της δειγματοληψίας και της παρασκευής των δοκιμίων να είναι όσο το δυνατόν λιγότερος όπως ορίζει το EN 196-1.

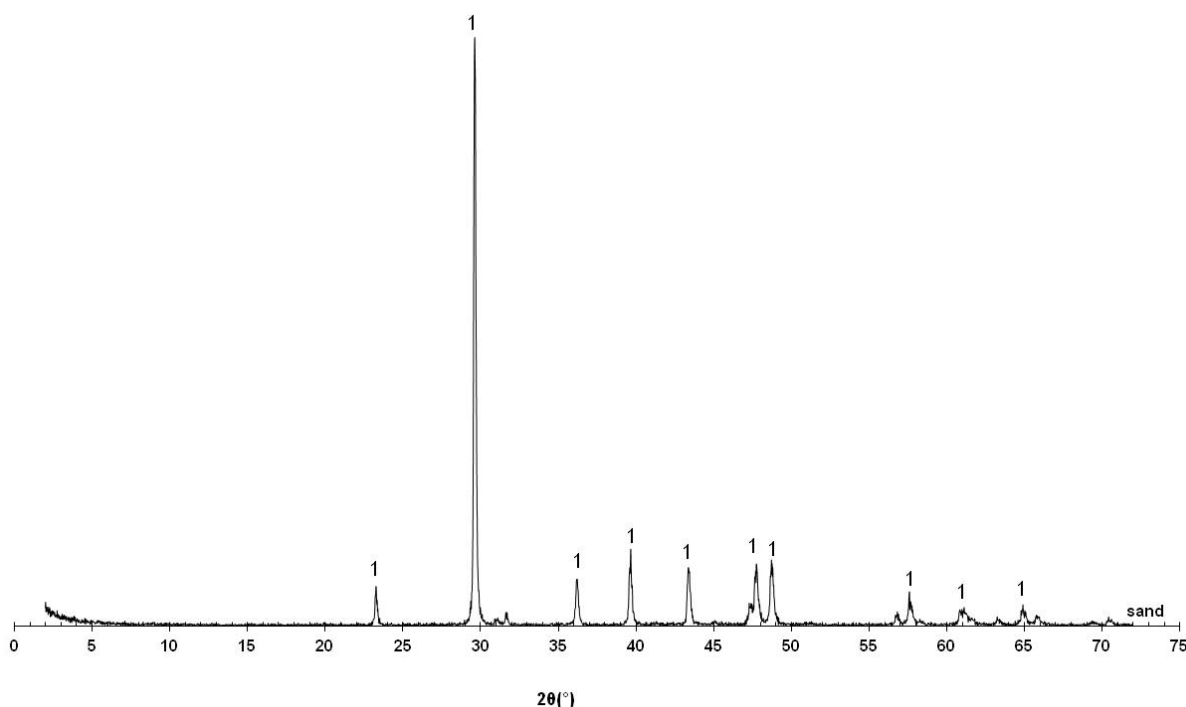
Όπως αναφέρθηκε για την παρασκευή των κονιαμάτων προστέθηκε ασβεστολιθική άμμος. Η άμμος αυτή προήλθε από λατομείο της εταιρίας ΤΙΤΑΝ. Η κοκκομετρική κατανομή της άμμου, η οποία προσδιορίστηκε με βάση το πρότυπο ΕΛΟΤ EN 933-1[124], κυμαινόταν στα όρια που καθορίζει το πρότυπο EN 196-01 (Πίνακας 5-3).

Πίνακας 5-3: Κοκκομετρική κατανομή της ασβεστολιθικής άμμου

Ανοιγμα βρόγχων τετραγωνικού πλέγματος κόσκινων (mm)	2.00	1.60	1.00	0.50	0.16	0.08
Αθροιστικό υπόλειμμα (%)	0	7 ± 5	33 ± 5	67 ± 5	87 ± 5	99 ± 1

Η περιεκτικότητα της ασβεστολιθικής άμμου σε υγρασία ήταν μικρότερη από 0.1% προσδιορισμένη ως απώλεια μάζας αντιπροσωπευτικού δείγματος άμμου μετά από ξήρανση στους 105°C–110°C και εκφρασμένο ως ποσοστό (%) επί της μάζας του ξηρού δείγματος. Προφανώς ικανοποιούσε το όριο για περιεκτικότητα υγρασίας μικρότερη από 0.2% σύμφωνα με το EN 196-1.

Η ορυκτολογική ανάλυση που πραγματοποιήθηκε με περίθλαση ακτίνων X στην άμμο απέδειξε την ασβεστολιθική σύστασή της δεδομένου ότι οι μόνες χαρακτηριστικές ανακλάσεις που ανιχνεύθηκαν οφείλονται στην παρουσία του ανθρακικού ασβεστίου (Σχήμα 5-4).



Σχήμα 5-4 : Ακτινογράφημα XRD της ασβεστολιθικής άμμου  
(1. Ασβεστίτης)

Για την παρασκευή των γεωπολυμερών απαιτείται και ένα ισχυρό αλκαλικό διάλυμα για την ενεργοποίηση της αργιλοπυριτικής πρώτης ύλης. Τα αντιδραστήρια που χρησιμοποιήθηκαν για τη σύνθεση των διαλυμάτων ενεργοποίησης ήταν:

- Στερεά σωματίδια (pellets) καυστικού νατρίου ή/και καυστικού καλίου υψηλής καθαρότητας 99.5% της εταιρίας Merck, ως πηγή αλκαλικών κατιόντων,
- Υδατικό κολλοειδές διάλυμα πυριτίας 30% ή 50% κ.β. της εταιρίας Alfa Aesar (Silicon (IV) oxide 30 or 50% in H<sub>2</sub>O), ως πηγή διαλυτών πυριτικών ιόντων και
- Απιονισμένο νερό για τη διαλυτοποίηση των στερεών σωματιδίων καυστικών αλκαλίων σε πρώτη φάση και για την ανάμειξη του προκύπτοντος διαλύματος με το κολλοειδές διάλυμα πυριτίας σε δεύτερη φάση.

### 5.3. Παρασκευή και συντήρηση των δοκιμίων

#### 5.3.1. Παρασκευή και συντήρηση τσιμεντοκονιαμάτων

Όπως αναφέρθηκε στην ενότητα 5.2, για τη σύνθεση των τσιμεντοκονιαμάτων χρησιμοποιήθηκαν δύο τύποι τσιμέντου, ασβεστολιθική άμμος και απιονισμένο νερό. Οι λόγοι μαζών που ακολουθήθηκαν ήταν άμμος προς συνδετικό υλικό S/C=3 (sand /cement) και νερό προς συνδετικό υλικό W/C=0.50. Επειδή η άμμος έχει απορρόφηση νερού 2,30%, ο λόγος νερού προς τσιμέντο που χρησιμοποιήθηκε ήταν 0,57 έτσι ώστε  $w_{\text{efficient}}/C=0,50$ .

Η διαδικασία ανάμειξης των δοκιμίων έγινε σύμφωνα με το EN 196-1. Αρχικά τοποθετήθηκαν στο δοχείο ανάμειξης το νερό και το τσιμέντο αποφεύγοντας προσεκτικά οποιαδήποτε απώλεια νερού ή τσιμέντου. Αμέσως μόλις το νερό και το τσιμέντο ήλθαν σε επαφή (χρόνος 0), ο αναμκτήρας τέθηκε σε λειτουργία σε χαμηλή ταχύτητα. Μετά 30 s

ανάμειξης, προστέθηκε η ασβεστολιθική άμμος με σταθερό ρυθμό για τα επόμενα 30 s. Έχοντας προσθέσει και την άμμο, ο αναμικτήρας τέθηκε στη μεγαλύτερη ταχύτητα και η ανάμειξη συνεχίστηκε για 30 s επιπλέον. Έπειτα σταμάτησε η λειτουργία του αναμικτήρα για 90 s. Κατά τη διάρκεια των πρώτων 30 s απομακρύνθηκε όλο το κονίαμα που είχε επικολληθεί πάνω στα τοιχώματα και στο κάτω μέρος του δοχείου αναμείξεως με τη βοήθεια ενός κατάλληλου πλαστικού ξέστρου. Στο τελευταίο στάδιο η ανάμειξη συνεχίστηκε σε υψηλή ταχύτητα για άλλα 60 s.

Κατόπιν, το πλήρως ομογενοποιημένο μείγμα χυτεύθηκε σε ανοξειδωτες μεταλλικές μήτρες  $3 \times (50 \times 50 \times 50)$  mm οι οποίες δονήθηκαν για να απομακρυνθεί ο εγκλωβισμένος αέρας. Αμέσως μετά τη συμπύκνωση ξεκίνησε η συντήρηση των δοκιμίων η οποία περιελάμβανε τον χειρισμό και την αποθήκευση των δοκιμίων πριν το ξεκαλούπωμα και τη συντήρησή τους στο νερό μετά το ξεκαλούπωμα. Τα δοκίμια παρέμειναν στις μήτρες για 24 h για να σκληρυνθούν σε θερμοκρασία περιβάλλοντος καλύπτοντας την πάνω επιφάνεια τους με ένα βρεγμένο πανί ώστε να παρεμποδίζεται η εξάτμιση του νερού. Έπειτα αφαιρέθηκαν από τις μήτρες με προσοχή ώστε να αποφευχθούν φθορές στις ακμές και τις γωνίες τους και συντηρήθηκαν σε νερό σε θερμοκρασία περιβάλλοντος για άλλες 6 ημέρες. Μετά τις 7 ημέρες και μέχρι τη χρήση τους για τις δοκιμές ανθεκτικότητας τα τσιμεντοκονιάματα παρέμειναν εκτός νερού σε συνθήκες περιβάλλοντος εργαστηρίου.

Στον παρακάτω πίνακα (Πίνακας 5-4) παρατίθενται τα χαρακτηριστικά των παραγόμενων τσιμεντοκονιαμάτων δηλαδή η κωδική ονοματολογία τους, οι ποσότητες των πρώτων υλών που χρησιμοποιήθηκαν για τη σύνθεσή τους καθώς επίσης και οι αντοχές αναφοράς στην ηλικία των 28 ημερών.

Πίνακας 5-4: Χαρακτηριστικά παραγόμενων τσιμεντοκονιαμάτων

Κωδικός δοκιμίων	Σύνθεση*				Αντοχή θλίψης 28 ημερών (MPa)
	CEM I 42.5 N (g)	CEM II 32.5 N (g)	Άμμος (g)	Νερό (g)	
CEM I 42.5	520	-	1560	296.4	59.8
CEM II 32.5	-	520	1560	296.4	39.6

\*για την πλήρωση δύο μεταλλικών μητρών διαστάσεων  $3 \times (50 \times 50 \times 50)$  mm η καθεμιά.

Ο τρόπος υπολογισμού των ποσοτήτων της άμμου, του νερού και του συνδετικού υλικού έγινε με βάση τους προαναφερθέντες λόγου S/C και W/C συνυπολογίζοντας τις πυκνότητες των επιμέρους υλικών έτσι ώστε να είναι δυνατή η πλήρωση δύο μεταλλικών μητρών δηλαδή η παρασκευή 6 κυβικών δοκιμίων ακμής 50 mm. Οι πυκνότητες για κάθε υλικό ήταν: για τα αδρανή 2.6, για το CEM II 32.5 ήταν 3.0, για το CEM I 42.5 ήταν 3.1 και για το νερό ήταν 1.

Στο σημείο αυτό πρέπει να τονιστεί ότι οι δύο τύποι τσιμέντου ομογενοποιήθηκαν σύμφωνα με το EN 196-7 [125], προτού ληφθούν υποδείγματα για τις δοκιμές.

### 5.3.2. Παρασκευή και συντήρηση γεωπολυμερών

Όπως αναφέρθηκε στην ενότητα 5.2, για τη σύνθεση των γεωπολυμερών απαιτείται μια αργιλοπυριτική πρώτη ύλη (ιπτάμενη τέφρα) και ένα ισχυρό αλκαλικό διάλυμα για την ενεργοποίηση της ιπτάμενης τέφρας. Επιπρόσθετα για την παρασκευή των κονιαμάτων προστέθηκε ασβεστολιθική άμμος.

Η προσθήκη της ασβεστολιθικής άμμου διαφοροποίησε την διαδικασία ανάμειξης και τη σύνθεση του διαλύματος ενεργοποίησης λόγω της μεγαλύτερης ποσότητας σε απιονισμένο νερό που απαιτείται για την παρασκευή των γεωπολυμερικών κονιαμάτων. Για τους λόγους αυτούς η γεωσύνθεση των παστών και των κονιαμάτων ιπτάμενης τέφρας παρατίθενται σε ξεχωριστές ενότητες.

### 5.3.2.1. Παρασκευή και συντήρηση παστών ιπτάμενης τέφρας

Το διάλυμα ενεργοποίησης παρασκευάστηκε σύμφωνα με τις απαιτήσεις της συγκεκριμένης σύνθεσης δηλαδή οι ποσότητες του καυστικού νατρίου, του υδατικού κολλοειδούς διαλύματος πυριτίας υπολογίστηκαν με τέτοιο τρόπο ώστε να ικανοποιούν τις τιμές των λόγων  $Na/Al=1$ ,  $Si/Na_2O=1$  και  $Na/Na+K=1$ . Οι συγκεκριμένες τιμές των μοριακών αυτών λόγων ήταν οι βέλτιστες σύμφωνα με το πολυπαραγοντικό μοντέλο Taguchi. Το μαθηματικό αυτό μοντέλο χρησιμοποιήθηκε για τη διερεύνηση των προαναφερθέντων παραμέτρων, ( $R/Al$ ,  $Si/R_2O$  και  $Na/Na+K$ ) στις μηχανικές ιδιότητες με σκοπό την αριστοποίηση της σύνθεσης και την παρασκευή δοκιμών με τις μεγαλύτερες αντοχές μέσα στα όρια τιμών που είχαν τεθεί κατά τον πειραματικό σχεδιασμό.

Η ποσότητα του απιονισμένου νερού που προστέθηκε για τη σύνθεση του διαλύματος ενεργοποίησης ήταν η ελάχιστη δυνατή έτσι ώστε οι αντοχές των παραγόμενων δοκιμών να είναι υψηλές χωρίς ωστόσο να μειώνεται σημαντικά η εργασιμότητα η οποία θα παρεμπόδιζε τη συμπύκνωση τους. Συγκεκριμένα επιλέχθηκε τιμή του λόγου  $m_{\text{στερεών}}/m_{\text{υγρών}}=2.5$ . Η συγκεκριμένη τιμή προέκυψε μετά από δοκιμαστικές συνθέσεις.

Η διαδικασία της σύνθεσης του διαλύματος ενεργοποίησης είναι η εξής:

Αρχικά παρασκευάστηκε το διάλυμα καυστικού νατρίου ( $NaOH$ ) διαλυτοποιώντας στερεά σωματίδια καυστικού νατρίου καθαρότητας 98% σε απιονισμένο νερό. Για να αποφευχθεί τυχόν απώλεια νερού, λόγω της εξώθερμης αυτής αντίδρασης διαλυτοποίησης, και να αποτραπεί η δέσμευση διοξειδίου του άνθρακα της ατμόσφαιρας από το καυστικό νάτριο, το ποτήρι ζέσεως καλύφθηκε με ύαλο ωρολογίου. Μόλις το διάλυμα ήρθε σε θερμοκρασία περιβάλλοντος υπό συνεχή ανάδευση προστέθηκε σταδιακά το υδατικό κολλοειδές διάλυμα πυριτίας. Το τελικό διάλυμα που προέκυψε, που αποτελεί το διάλυμα ενεργοποίησης, αφέθηκε σε θερμοκρασία εργαστηρίου υπό συνεχή ανάδευση για 24 h μέχρι να επέλθει ισορροπία και το διάλυμα να γίνει διαυγές.

Η διαδικασία της γεωσύνθεσης περιλάμβανε τη μηχανική ανάμειξη του διαλύματος ενεργοποίησης με την ιπτάμενη τέφρα και την θερμική ωρίμανση των δοκιμών μέσα στις μήτρες τους. Η ανάμειξη των πρώτων υλών έγινε στον ίδιο εργαστηριακό αναδευτήρα που έλαβε χώρα και η σύνθεση των τσιμεντοκονιαμάτων. Αρχικά τοποθετήθηκε το διάλυμα ενεργοποίησης και στη συνέχεια σταδιακά υπό συνεχή ανάδευση προστέθηκε η ιπτάμενη τέφρα. Η μηχανική ανάδευση συνεχίστηκε μέχρι την πλήρη διαβροχή του στερεού από το υγρό και την πλήρη ομογενοποίηση του μείγματος. Έπειτα το μείγμα χυτεύτηκε σε ανοξείδωτες κυβικές μήτρες διαστάσεων 50·50·50 mm. Το γέμισμα των μητρών έγινε σε δύο στρώσεις με δόνηση ώστε να απομακρυνθεί ο εγκλωβισμένος αέρας και να συμπυκνωθούν τα δοκίμια. Οι μήτρες εσωκλείστηκαν σε διαφανείς σακούλες με σκοπό την ελαχιστοποίηση της απώλειας του νερού μέσω εξάτμισης, πριν και κατά το στάδιο της θερμικής ωρίμανσης.

Οι γεωπολυμερικές πάστες αρχικά παρέμειναν σε θερμοκρασία περιβάλλοντος για 2 h και έπειτα τοποθετήθηκαν στο πυριατήριο στους 70°C για 48 h προκειμένου να ολοκληρωθεί η θερμική ωρίμανσή τους. Ακολούθησε σταδιακή ψύξη, ξεκαλούπωμα των μητρών και παραλαβή των δοκιμών. Τα δοκίμια διατηρήθηκαν σε αεροστεγή συσκευασία μέχρι τη χρήση τους για τη διερεύνηση της ανάπτυξης των αντοχών τους σε διάφορες ηλικίες και τη σύγκριση των τιμών αυτών με τις αντίστοιχες των γεωπολυμερικών κονιαμάτων.

### 5.3.2.2. Παρασκευή και συντήρηση κονιαμάτων ιπτάμενης τέφρας

Για την παρασκευή των γεωπολυμερικών κονιαμάτων εκτός από την ιπτάμενη τέφρα και το διάλυμα ενεργοποίησης προστέθηκε και ασβεστολιθική άμμος. Όπως έχει αναφερθεί, στην παρούσα διατριβή η προσθήκη της ασβεστολιθικής άμμου έγινε σε διάφορα ποσοστά προκειμένου να διερευνηθεί αν η επίδραση της άμμου στη συμπεριφορά του σύνθετου υλικού εξαρτάται από το ποσοστό που περιέχεται στο γεωπολυμερικό κονίαμα.

Για το λόγο αυτό παρασκευάστηκαν τρεις σειρές κονιαμάτων με λόγο άμμου/ιπτάμενη τέφρα που κυμάνθηκε μεταξύ των τιμών 0.5, 1.0 και 2.0. Σε όλες τις συνθέσεις ο υπολογισμός των ποσοτήτων των πρώτων υλών έγινε με βάση τις βέλτιστες τιμές των μοριακών λόγων:  $Na/Al=1$ ,  $Si/Na_2O=1$  και  $Na/Na+K=1$ . Ωστόσο λόγω της διαφορετικής περιεκτικότητας των γεωπολυμερικών κονιαμάτων σε ασβεστολιθική άμμο η ποσότητα του απιονισμένου νερού προσαρμόστηκε κατάλληλα ώστε να διατηρηθεί η επιθυμητή εργασιμότητα σε όλες τις συνθέσεις.

Συγκεκριμένα για τα δοκίμια της σύνθεσης FA-0.5 που παρασκευάστηκαν με λόγο άμμου/ιπτάμενη τέφρα  $A/IT=0.5$ , προστέθηκε ένα επιπλέον 10% νερού σε σχέση με το αντίστοιχη ποσότητα νερού που απαιτήθηκε για τη σύνθεση των παστών. Το ποσοστό αυτό της προσαύξεσης έφτασε το 20% για τα δοκίμια με λόγο  $A/IT=1.0$  και το 40% στα κονιάματα που συντέθηκαν με λόγο  $A/IT=2.0$ . Αναλυτικά, σε σχέση με τη σύνθεση των παστών η οποία έγινε με λόγο  $m_{στερεών}/m_{υγρών}=2.5$ , οι τιμές του λόγου  $m_{δραστικών\ στερεών}/m_{υγρών}$  ήταν  $2.5/1.1=2.3$ ,  $2.5/1.2=2.1$  και  $2.5/1.4=1.8$  για τα κονιάματα με λόγο  $A/IT=0.5$ , 1.0 και 2.0 αντίστοιχα. Οι τιμές αυτές προέκυψαν μετά από δοκιμαστικές συνθέσεις.

Στο σημείο αυτό θα πρέπει να τονιστεί ότι η ποσότητα του προστιθέμενου νερού έγινε με βάση τις δραστικές στερεές ενώσεις που συμμετέχουν στο γεωπολυμερισμό δηλαδή την αργιλοπυριτική πρώτη ύλη, το καυστικό νάτριο και το διάλυμα πυριτίας. Η ασβεστολιθική άμμος παραμένει σχετικά αδρανής κατά τη γεωσύνθεση. Ωστόσο ένα μέρος του προστιθέμενου νερού απορροφάται με φυσικό τρόπο από την άμμο και για το λόγο αυτό και μόνο προστέθηκε επιπλέον νερό. Με βάση τα παραπάνω για τον προσδιορισμό των τιμών των λόγων  $m_{δραστικών\ στερεών}/m_{υγρών}$  δεν συνυπολογίστηκε η ποσότητα της άμμου. Πάντως, οι τιμές του λόγου  $m_{στερεών}/m_{υγρών}$  για τα κονιάματα με λόγο  $A/IT=0.5$ , 1.0 και 2.0 λαμβάνοντας υπόψη και την ποσότητα της αδρανούς αργιλοπυριτικής άμμου ήταν 3.2, 3.8 και 4.7 αντίστοιχα.

Για την προετοιμασία του διαλύματος ενεργοποίησης των γεωπολυμερικών κονιαμάτων ακολουθήθηκε η ίδια διαδικασία που περιγράφηκε για τη σύνθεση των παστών. Αντίθετα, η προσθήκη της άμμου κατά τη σύνθεση των κονιαμάτων διαφοροποίησε ελαφρά τη διαδικασία ανάμειξης ως εξής:

Κατά την ανάμειξη τοποθετήθηκε πρώτα το διάλυμα ενεργοποίησης στον ειδικό αναδευτήρα και στη συνέχεια, σταδιακά και ενώ το μίγμα αναδευόταν προστέθηκε πρώτα η ιπτάμενη τέφρα και έπειτα η άμμος. Η μηχανική ανάδευση συνεχίστηκε μέχρι την πλήρη ομογενοποίηση του μίγματος. Τα υπόλοιπα στάδια της γεωσύνθεσης των κονιαμάτων δηλαδή η χύτευση, η συμπίκνωση και η θερμική ωρίμανση παρέμειναν ως είχαν. Τα παραγόμενα δοκίμια διατηρήθηκαν σε αεροστεγή συσκευασία μέχρι τη χρήση τους σε διάφορες δοκιμές, οι οποίες περιγράφονται αναλυτικά στις ενότητες που ακολουθούν.

Ο Πίνακας 5-5 παραθέτει τα χαρακτηριστικά των παραγόμενων γεωπολυμερών, παστών και κονιαμάτων δηλαδή την κωδική ονοματολογία τους, τις ποσότητες των πρώτων υλών που απαιτήθηκαν για τη παρασκευή 6 κυβικών δοκιμίων ακμής 50 mm καθώς επίσης και τις αντοχές αναφοράς τους. Κατά σύμβαση για τα γεωπολυμερή που υφίστανται θερμική ωρίμανση η ηλικία μέτρησης της θλιπτικής αντοχής αναφοράς είναι η 7 ημέρα μετά την

έξοδό τους από τον φούρνο, το ξεκαλούπωμα και την παραλαβή τους ή διαφορετικά η 10<sup>η</sup> ημέρα από τη γεωσύνθεση.

Πίνακας 5-5: Χαρακτηριστικά παραγόμενων γεωπολυμερών

Κωδικός δοκιμίων	Σύνθεση					Αντοχή θλίψης 7 ημερών (MPa)
	IT (g)	Άμμος (g)	NaOH (g)	Sol Πυριτίας* 50% (mL)	Απιονισμένο νερό (mL)	
FA-0	1000	0	128.8	138.0	393.6	53.6
FA-0.5	900	450	115.9	124.2	398.3	47.3
FA-1	800	800	103.0	110.4	393.3	41.0
FA-2	600	1200	77.3	82.8	353.8	29.4

\* ανάλογα με τη διαθεσιμότητα σε κάποιες συνθέσεις χρησιμοποιήθηκε διάλυμα πυριτίας περιεκτικότητας 30% κ.β. οπότε και η ποσότητα του προστιθέμενου νερού προσαρμόστηκε κατάλληλα.

#### 5.4. Μετρήσεις ανθεκτικότητας

Τα γεωπολυμερή και τα τσιμεντοκονιάματα που παρασκευάστηκαν σύμφωνα με τις προηγούμενες ενότητες, υποβλήθηκαν σε διάφορα διαβρωτικά περιβάλλοντα (οξέα, θειικά ιόντα), σε υψηλές θερμοκρασίες, σε ενανθράκωση και σε επαναλαμβανόμενους κύκλους ψύξης – απόψυξης και ξήρανσης – εμφάνισης προκειμένου να διαπιστωθεί η ανθεκτικότητά τους. Επιπρόσθετα μελετήθηκε η ανάπτυξη των αντοχών τους με το χρόνο, διερευνήθηκε η επίδραση της θερμικής ωρίμανσης στις αντοχές αυτές στην περίπτωση των γεωπολυμερών καθώς επίσης μετρήθηκε η υδατοαπορροφητικότητα σε όλα τα δοκίμια. Τέλος μια σειρά δοκιμίων, συμβατικών και μη, τοποθετήθηκαν σε διάλυμα χλωριούχου νατρίου με σκοπό τον προσδιορισμό της διάχυσης των χλωριόντων στο εσωτερικό τους.

Στις ενότητες που ακολουθούν περιγράφονται αναλυτικά η πειραματική διαδικασία που ακολουθήθηκε καθώς επίσης και οι αναλυτικές τεχνικές των μετρήσεων κατά την εκτέλεση των δοκιμών αυτών.

##### 5.4.1. Ανάπτυξη των θλιπτικών αντοχών σε σχέση με το χρόνο και τις συνθήκες ωρίμανσης

Κατά τη δοκιμή αυτή μελετήθηκε η επίδραση του χρόνου στην ανάπτυξη των αντοχών των γεωπολυμερών και τσιμεντοκονιαμάτων καθώς επίσης διερευνήθηκε η επίδραση της θερμικής ωρίμανσης στις αντοχές των παραγόμενων γεωπολυμερών. Η προσθήκη της άμμου έγινε σε διάφορα ποσοστά και με τον τρόπο αυτό προσδιορίστηκε και η επίδραση της άμμου στις αντοχές των γεωπολυμερικών δοκιμίων.

Για το σκοπό αυτό παρασκευάστηκαν 4 σειρές δοκιμίων, μία για κάθε τιμή του λόγου άμμου/Ιπτάμενη τέφρα A/IT=0, 0.5, 1.0 και 2.0, δηλαδή εκτός από τα κονιάματα παρήχθησαν και πάστες ιπτάμενες τέφρας. Τα δοκίμια αυτά υποβλήθηκαν σε μοναξονική ανεμπόδιση θλίψη σε διάφορες ηλικίες και οι τιμές των θλιπτικών αντοχών των παραγόμενων παστών που προέκυψαν συγκρίθηκαν με τις αντίστοιχες των γεωπολυμερικών κονιαμάτων. Όσον αφορά τα τσιμεντοκονιάματα παρασκευάστηκαν δοκίμια για κάθε τύπο τσιμέντου (CEM I 42.5 N

και CEM II 32.5 N), τα οποία επίσης υποβλήθηκαν σε θλίψη ώστε να μετρηθούν οι αντοχές σε διάφορες ηλικίες.

Η ηλικία μέτρησης της θλιπτικής αντοχής αναφοράς των γεωπολυμερών διαφοροποιείται ανάλογα με το αν τα δοκίμια υπέστησαν ή όχι θερμική ωρίμανση. Κατά σύμβαση, για τα δοκίμια που συντηρήθηκαν σε θερμοκρασία περιβάλλοντος η ηλικία αυτή ήταν η 7<sup>η</sup> ημέρα από την παρασκευή τους, ενώ για τα γεωπολυμερή που υπέστησαν θερμική ωρίμανση, ως ηλικία αναφοράς θεωρήθηκε η έβδομη μετά από την έξοδό τους από τον φούρνο (ή διαφορετικά η 10<sup>η</sup> ημέρα από την παρασκευή τους). Με βάση τις ηλικίες αυτές ορίστηκαν και οι πρώιμες και οι μακροχρόνιες αντοχές των δοκιμίων ανάλογα αν η δοκιμή θλίψης έγινε σε χρονικό διάστημα μεγαλύτερο ή μικρότερο από τις ηλικίες αναφοράς.

Η ηλικία μέτρησης της θλιπτικής αντοχής αναφοράς των παραγομένων τσιμεντοκονιαμάτων ήταν η 28<sup>η</sup> ημέρα από τη σύνθεση τους σύμφωνα με το EN 197-1 [76]. Οι πρώιμες και μακροχρόνιες θλιπτικές αντοχές προσδιορίστηκαν με βάση την ηλικία αυτή.

Τα θερμικά ωριμασμένα γεωπολυμερή υποβλήθηκαν σε μονοαξονική ανεμπόδιστη θλίψη στις 1, 3, 7, 14, 28, 90, 180 και 365 ημέρες από την έξοδό τους από το πυριατήριο ενώ τα μη θερμικά ωριμασμένα στις 7, 28 και 90 ημέρες από την παρασκευή τους. Οι τιμές αυτές συγκρίθηκαν με τις αντίστοιχες αντοχές των τσιμεντοκονιαμάτων και των δύο συνθέσεων στις ηλικίες των 2, 7, 28 ημερών και 3, 6 και 12 μηνών.

#### 5.4.2. Υδατοαπορροφητικότητα – Πορώδες

Στη δοκιμή της υδατοαπορροφητικότητας υποβλήθηκαν 9 δοκίμια γεωπολυμερών, 3 δοκίμια για κάθε διαφορετικό λόγο άμμος/Ι.Τ (Α/ΙΤ= 0.5, 1.0 και 2.0) και 6 τσιμεντοκονιάματα, 3 για κάθε τύπο τσιμέντου (CEM I 42.5 N και CEM II 32.5 N). Σε πρώτη φάση τα δοκίμια αυτά ζυγίστηκαν ώστε να προσδιοριστεί η αρχική υγρασία τους και έπειτα τοποθετήθηκαν σε πυριατήριο στη θερμοκρασία των 90°C με σκοπό την ξήρανση τους. Η διαδικασία ξήρανσης συνεχίστηκε μέχρι τα δοκίμια να αποκτήσουν σταθερό βάρος. Έπειτα από 72 h στο πυριατήριο η μάζα των δοκιμίων παρέμεινε σταθερή και για το λόγο η ξήρανση διεκόπη. Μόλις τα δοκίμια ήρθαν σε θερμοκρασία περιβάλλοντος, ζυγίστηκαν εκ νέου και μονώθηκαν στις πλευρικές τους επιφάνειες με μονωτική ταινία. Σκοπός της πλευρικής αυτής μόνωσης ήταν να εξασφαλιστεί μονοδιάστατη προσρόφηση του νερού.

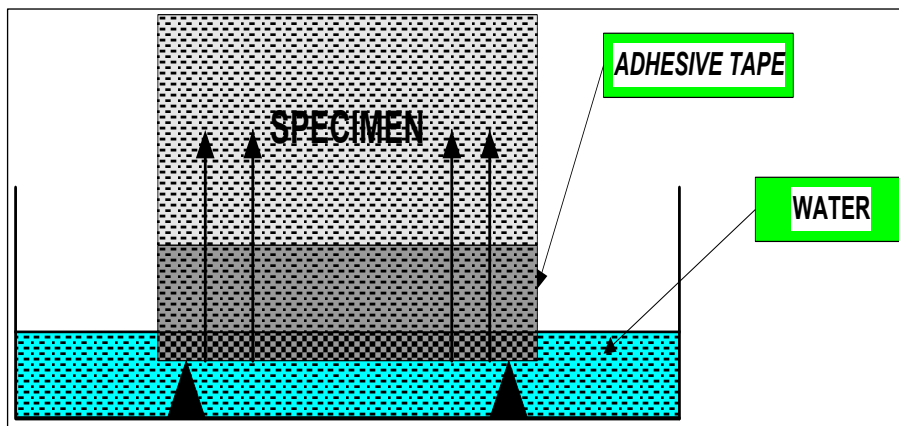
Όλα τα δοκίμια, γεωπολυμερικά και τσιμεντοειδή, τοποθετήθηκαν περιοδικά σε δοχεία με νερό σύμφωνα με το σκαρίφημα του Σχήματος 5-5. Όπως είναι γνωστό κατά την εκτέλεση της δοκιμής το νερό στα δοχεία έπρεπε να καλύπτει μόνο την βάση των δοκιμίων δηλαδή τα δοκίμια να βυθίζονται στο νερό αλλά όχι σε βάθος μεγαλύτερου των 5 mm. Οι χρόνοι μέτρησης κυμάνθηκαν από 5 έως 60 min και ειδικότερα ήταν: 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.

Για την εκτίμηση του πορώδους των δοκιμίων χρησιμοποιήθηκαν 78 γεωπολυμερικά δοκίμια ιπτάμενης τέφρας, 26 για κάθε λόγο άμμου/ΙΤ (FA-0.5, FA-1, FA-2), και 46 δοκίμια τσιμεντοκονιαμάτων, 23 για κάθε τύπο τσιμέντου (CEM II 32.5, CEM I 42.5).

Κατά την εκτέλεση της δοκιμής αυτής όλα τα δοκίμια τοποθετήθηκαν σε νερό όπου και παρέμειναν μέχρι τον κορεσμό τους σε αυτό. Τα δοκίμια ζυγίζονταν συνεχώς μέχρι η μάζα τους να σταθεροποιηθεί ώστε να θεωρηθούν κορεσμένα. Πριν από κάθε ζύγιση, τα δοκίμια σκουπίζονταν επιμελώς έτσι ώστε να απομακρυνθεί το νερό από την επιφάνειά τους. Ακολούθως, υπολογίστηκε η % αύξηση του βάρους σε όλα τα δοκίμια, και η αύξηση αυτή χρησιμοποιήθηκε για την εκτίμηση του ανοιχτού πορώδους τους.



Τα αποτελέσματα των δοκιμών και ο υπολογιζόμενος συντελεστής υδαταπορροφητικότητας παρατίθενται στο Κεφάλαιο 6 στην αντίστοιχη ενότητα που αναφέρεται στη δοκιμή υδαταπορροφητικότητας – πορώδους.



Σχήμα 5-5: Πειραματική διάταξη μέτρησης υδαταπορροφητικότητας

### 5.4.3. Ανθεκτικότητα σε επαναλαμβανόμενους κύκλους ψύξης – απόψυξης, ξήρανσης – εμβάπτισης

#### Δοκιμή ξήρανσης – εμβάπτισης (Wet – Dry)

Για τη δοκιμή ξήρανσης – εμβάπτισης (Wet – Dry), χρησιμοποιήθηκαν συνολικά 18 κονιάματα ιπτάμενης τέφρας, 6 δοκίμια για κάθε σύνθεση (λόγος άμμου/Ι.Τ.=0.5, 1.0 και 2.0) και 12 τσιμεντοκονιάματα, 6 δοκίμια για κάθε τύπο τσιμέντου (6 για το τσιμέντο CEM II 32.5 και 6 δοκίμια για το τσιμέντο CEM I 42.5). Τα δοκίμια υποβλήθηκαν συνολικά σε 100 επαναλαμβανόμενους κύκλους ξήρανσης – εμβάπτισης. Ο κάθε κύκλος ξήρανσης – εμβάπτισης αποτελούνταν από δύο στάδια, ένα για τη ξήρανση και ένα για την εμβάπτιση των δοκιμίων. Κατά το στάδιο της ξήρανσης τα δοκίμια τοποθετούνταν στο πυριατήριο στους 80°C όπου και παρέμεναν για 2 h. Μετά την πάροδο των 2 h τα δοκίμια υποβάλλονταν σε απότομη ψύξη καθώς τοποθετούνταν σε απιονισμένο νερό το οποίο βρισκόταν σε θερμοκρασία περιβάλλοντος για να συντελεστεί το στάδιο της εμβάπτισης. Στο τέλος των ημερήσιων κύκλων τα δοκίμια παρέμεναν σε υγρό περιβάλλον (απιονισμένο νερό), σε θερμοκρασία περιβάλλοντος.

Πριν την εφαρμογή των επαναλαμβανόμενων κύκλων ξήρανσης – εμβάπτισης, τα δοκίμια αρχικά ζυγίστηκαν και έπειτα τοποθετήθηκαν σε απιονισμένο νερό για 2 ημέρες για να κορεστούν. Ακολούθησε νέα ζύγιση και οι μάζες αυτές αποτέλεσαν τις αρχικές μάζες αναφοράς. Τα δοκίμια υποβλήθηκαν σε 100 επαναλαμβανόμενους κύκλους ξήρανσης – εμβάπτισης. Μετά από την ολοκλήρωση των πρώτων 50 κύκλων μετρήθηκαν οι μάζες των δοκιμίων και τα μισά εξ αυτών υποβλήθηκαν σε μονοαξονική ανεμπόδιστη θλίψη. Οι μετρήσεις της μάζας των δοκιμίων έγιναν μετά από παραμονή 2 ημερών στο νερό σε θερμοκρασία περιβάλλοντος. Μετά το πέρας των 100 κύκλων επαναλήφθηκαν οι προαναφερθείσες μετρήσεις. Τέλος κάθε εβδομάδα διαφοροποιούνταν η θέση των δοκιμίων στο φούρνο ώστε να επιτυγχάνεται συνολικά ομοιόμορφη επιβάρυνση των δοκιμίων.

Δοκιμή ψύξης – απόψυξης (Freezing – Thawing)

Για την εκτέλεση της δοκιμής ψύξης – απόψυξης (Freezing – Thawing), χρησιμοποιήθηκε ο ίδιος αριθμός δοκιμίων με τη δοκιμή ξήρανσης – εμβάπτισης δηλαδή 18 κονιάματα ιπτάμενης τέφρας, 6 για κάθε λόγο άμμου/I.T. και 12 δοκίμια κονιαμάτων τσιμέντου, 6 δοκίμια για το τσιμέντο CEM II 32.5 και 6 δοκίμια για το τσιμέντο CEM I 42.5. Τα δοκίμια υποβλήθηκαν σε επαναλαμβανόμενους κύκλους ψύξης – απόψυξης. Το κριτήριο τερματισμού της υποβολής τους σε αυτή τη δοκιμή ήταν η απώλεια του 50% της αρχικής μάζας τους.

Ο σχεδιασμός της πειραματικής διαδικασίας βασίστηκε στο πρότυπο ASTM C 666/C 666M-03 (2008) [126], αν και έγιναν αρκετές προσαρμογές.

Σύμφωνα με το σχετικό πρότυπο, τα δοκίμια υποβάλλονται στους κύκλους ψύξης-απόψυξης σε αυτοματοποιημένες συνθήκες, με τη βοήθεια κατάλληλου εξοπλισμού με τον οποίο ρυθμίζονται οι τελικές θερμοκρασίες ψύξης και απόψυξης κατά την εκτέλεση των κύκλων, ο ρυθμός αύξησης της θερμοκρασίας κατά το στάδιο της απόψυξης, ο ρυθμός μείωσης κατά το στάδιο της απόψυξης καθώς επίσης και ο χρόνος παραμονής των δοκιμίων σε κάθε στάδιο. Επιπρόσθετα, απαιτούνται και θερμοζεύγη με τα οποία είναι δυνατή η μέτρηση της θερμοκρασίας όχι μόνο σε διάφορα σημεία του θαλάμου ψύξης – απόψυξης αλλά και στην επιφάνεια και το εσωτερικό των δοκιμίων. Σύμφωνα με το ASTM C 666, η θερμοκρασία στο κέντρο των δοκιμίων κατά το στάδιο της ψύξης θα πρέπει να κινείται στο εύρος των  $-18\pm 2^{\circ}\text{C}$  και η αντίστοιχη θερμοκρασία κατά το στάδιο απόψυξης στην περιοχή των  $+4\pm 2^{\circ}\text{C}$ .

Δεδομένου ότι στο εργαστήριο δεν υπήρχε τέτοιος εξοπλισμός για την εφαρμογή των κύκλων ψύξης – απόψυξης στα δοκίμια, η πειραματική διαδικασία προσαρμόστηκε κατάλληλα. Με βάση το γεγονός ότι το ίδιο πρότυπο προβλέπει ότι αν δεν υπάρχει αυτοματοποιημένο σύστημα ψύξης – απόψυξης, οι λειτουργίες μπορούν να εκτελεστούν χειροκίνητα αρκεί κατά την διακοπή των κύκλων τα δοκίμια να αποθηκεύονται μέχρι την έναρξη του επόμενου κύκλου σε συνθήκες ψύξης, η παραμονή των δοκιμίων όταν δεν εκτελούνταν κύκλοι ψύξης – απόψυξης γινόταν σε συνθήκες ψύξης. Ταυτόχρονα χρησιμοποιώντας κατάλληλα βαθμονομημένα θερμόμετρα στα οποία δεν καταγραφόταν μόνο η στιγμιαία τιμή αλλά υπήρχε η δυνατότητα αποθήκευσης της μέγιστης και της ελάχιστης τιμής για 24 h, ελέγχονταν η θερμοκρασία στην επιφάνεια των δοκιμίων ώστε να βρίσκεται συνεχώς μέσα στα όρια που ορίζει το πρότυπο.

Η ψύξη των δοκιμίων λάμβανε χώρα σε ξηρό περιβάλλον ενώ η απόψυξη γινόταν σε νερό. Το στάδιο της ψύξης των δοκιμίων διαρκούσε 4 h όσο και το στάδιο της απόψυξης. Οι 4 h θεωρήθηκαν επαρκής χρόνος τόσο για την πλήρη ψύξη του δοκιμίου όσο και για την πλήρη απόψυξή τους δεδομένων των διαστάσεών τους. Όπως αναφέρθηκε, σε κάθε διακοπή των κύκλων, λόγω χρονικών περιορισμών, τα δοκίμια παρέμεναν σε κατάσταση κατάψυξης, σύμφωνα με το πρότυπο ASTM C-666/C.

Στο ίδιο πρότυπο αναφέρεται κατηγορηματικά ότι για να είναι δυνατή η πρόκληση φθορών κατά την εκτέλεση της προαναφερθείσας πειραματικής διαδικασίας θα πρέπει τα δοκίμια να είναι πλήρως κορεσμένα με νερό (ώστε να είναι δυνατή η υποβάθμισή τους κατά το στάδιο της ψύξης). Για το λόγο αυτό, πριν την εφαρμογή των επαναλαμβανόμενων κύκλων ψύξης – απόψυξης, τα δοκίμια αφού ζυγίστηκαν, τοποθετήθηκαν σε απιονισμένο νερό για 2 ημέρες. Ακολούθησε νέα ζύγιση των δοκιμίων και οι τιμές αυτές αποτέλεσαν τις μάζες αναφοράς.

Ωστόσο η αξιολόγηση της συμπεριφοράς των δοκιμίων σε κύκλους ψύξης – απόψυξης έγινε μέσω μετρήσεων μαζών χρησιμοποιώντας ως κριτήριο τερματισμού της δοκιμής την απώλεια του 50% της αρχικής μάζας των δοκιμίων και όχι μέσω μετρήσεων του δυναμικού μέτρου ελαστικότητας όπως προβλέπεται σύμφωνα με το ASTM C-666/C.

Κάθε 14 επαναλαμβανόμενους κύκλους ψύξης – απόψυξης ή όποτε παρατηρούνταν σοβαρή υποβάθμιση των δοκιμίων κατά την οπτική τους επιθεώρηση τα δοκίμια ζυγίζονται και

μερικά εξ αυτών υποβάλλονταν και σε δοκιμή μονοαξονικής θλίψης έτσι ώστε να μετρηθούν οι αντοχές τους. Όσα δοκίμια είχαν απωλέσει ποσοστό άνω του 50% των αρχικών μαζών τους αποβάλλονταν και η δοκιμή συνεχίζονταν κανονικά για τα υπόλοιπα δοκίμια. Οι μετρήσεις της μάζας των δοκιμίων γινόταν πάντα στο στάδιο της απόψυξης και μετά από παραμονή σε θερμοκρασία περιβάλλοντος για διάρκεια 2 ημερών. Σε κάποια δοκίμια, τα οποία επηρεάστηκαν εμφανώς από τη δοκιμή Freezing-Thawing και απορρίφθηκαν από τη συνέχιση της δοκιμής λόγω έντονης φθοράς, τραβήχτηκαν ενδεικτικές φωτογραφίες.

#### 5.4.4. Δοκιμή ενανθράκωσης

Όπως αναφέρθηκε και στο Κεφάλαιο 3, ενότητα 3.1.4, η ενανθράκωση είναι το αποτέλεσμα της αλληλεπίδρασης του διοξειδίου του άνθρακα της ατμόσφαιρας με το υδροξείδιο του ασβεστίου, που βρίσκεται στο σκυρόδεμα. Καθώς λαμβάνει χώρα η διεργασία της ενανθράκωσης, το pH ελαττώνεται εξαιτίας της κατανάλωσης της διαθέσιμης ποσότητας του υδροξειδίου του ασβεστίου και του σχηματισμού του ανθρακικού ασβεστίου με αποτέλεσμα να δημιουργούνται τέτοιες συνθήκες που επιτρέπουν τη διάβρωση του χάλυβα. Το βάθος της ενανθράκωσης δύναται να μετρηθεί εύκολα, χρησιμοποιώντας διάλυμα δείκτη φαινολοφθαλεΐνης. Μέσω αυτής της μεθόδου εκτός από τον υπολογισμό του βάθους ενανθράκωσης μπορεί να εκτιμηθεί και ο ρυθμός της ενανθράκωσης.

Η υψηλή αλκαλικότητα των γεωπολυμερών επίσης ευνοεί την ενανθράκωση τους. Σε αντίθεση με τα τσιμεντοκονιάματα, όπου το φαινόμενο της ενανθράκωσης συντελείται μέσω διάχυσης διοξειδίου του άνθρακα σε σκληρυμένα μόνο δοκίμια, η αντίδραση αυτή εξουδετέρωσης μπορεί να λάβει χώρα ακόμα και κατά τη γεωσύνθεση των δοκιμίων μεταβάλλοντας την κινητική των αντιδράσεων του γεωπολυμερισμού και τροποποιώντας τη φύση των παραγόμενων προϊόντων. Και στις δύο περιπτώσεις, η ενανθράκωση είναι υπεύθυνη για την υποβάθμιση των ιδιοτήτων των γεωπολυμερών.

Στην περίπτωση των γεωπολυμερών οι αντιδρώντες ενώσεις με το διοξείδιο του άνθρακα δεν είναι ο πορτλαντίτης λόγω της αργιλοπυριτικής δομής του γεωπολυμερικού πλέγματος αλλά αφενός το καυστικό νάτριο στην περίπτωση εμφάνισης του φαινομένου κατά τη γεωσύνθεση και αφετέρου τα πλεονάζοντα ιόντα νατρίου σε ήδη παρασκευασμένα και σκληρυμένα δοκίμια. Η αντίδραση ενανθράκωσης μειώνει το pH του διαλύματος των πόρων των κονιαμάτων ιπτάμενης τέφρας. Για το προσδιορισμό του βάθους της ενανθράκωσης στα δοκίμια αυτά ομοίως χρησιμοποιήθηκε διάλυμα δείκτη φαινολοφθαλεΐνης.

Η μέτρηση του βάθους ενανθράκωσης, έλαβε χώρα ύστερα από 5 και 10 μήνες παραμονής των δοκιμίων στο περιβάλλον του εργαστηρίου. Η δοκιμή αυτή πραγματοποιήθηκε στα θραύσματα των δοκιμίων, τα οποία προέκυψαν από την καταστροφή τους. Αρχικά απομακρύνθηκε η σκόνη, που βρισκόταν πάνω στα κομμάτια των θραυσμάτων, και κατόπιν με πινέλο διαβράχθηκε η εσωτερική επιφάνειά τους με διάλυμα φαινολοφθαλεΐνης, για τον προσδιορισμό του βάθους ενανθράκωσης. Η απομάκρυνση της σκόνης πριν τη διαβροχή της επιφάνειας των δοκιμίων με φαινολοφθαλεΐνη είχε ως στόχο να είναι ευδιάκριτο το μέτωπο της ενανθράκωσης ώστε να μη «μολυνθούν» μη ενανθρακωμένες επιφάνειες από τις ενανθρακωμένες.

Ο συγκεκριμένος δείκτης έχει την ιδιότητα να μεταβάλλει το χρώμα του ανάλογα με το pH του διαλύματος στο οποίο βρίσκεται:

- Σε πολύ ισχυρά διαλύματα, τιμές  $\text{pH} < 0$ , η φαινολοφθαλεΐνη αποκτά ένα ισχυρό κόκκινο – πορτοκαλί χρώμα,
- Σε όξινα ή σχεδόν ουδέτερα διαλύματα,  $0 < \text{pH} < 8.2$ , παραμένει άχρωμη,
- Σε αλκαλικό περιβάλλον  $8.2 < \text{pH} < 12.0$ , αποκτά ένα μωβ χρώμα και τέλος,

- Σε πολύ ισχυρά αλκαλικά διαλύματα με τιμές  $pH > 12.0$ , η φαινολοφθαλεΐνη αποχρωματίζεται εκ νέου.

Λαμβάνοντας υπόψη ότι οι τιμές του  $pH$  του ενυδατωμένου σκληρυμένου τσιμεντοπολτού καθώς και της αλκαλικά ενεργοποιημένης ιπτάμενης τέφρας πριν την ενανθράκωση τους, είναι αρκετά υψηλές περίπου  $pH \approx 12$  και ότι τα προσβεβλημένα από το διοξείδιο του άνθρακα τμήματα αναμένεται να έχουν σημαντικά χαμηλότερο  $pH$  διαπιστώνεται ο λόγος για τον οποίο χρησιμοποιήθηκε ο συγκεκριμένος δείκτης κατά την εκτέλεση της δοκιμής αυτής. Εξάλλου η φαινολοφθαλεΐνη θεωρείται ο πιο αξιόπιστος και ευρέως χρησιμοποιούμενος δείκτης στη συγκεκριμένη μέθοδο. Το διάλυμα της φαινολοφθαλεΐνης προέκυψε από διάλυση 1g δείκτη σε αλκοόλη και νερό σε αναλογία των τελευταίων 50:50.

Με βάση τα παραπάνω προκύπτει ότι όπου παρατηρείται μωβ χρωματισμός της επιφάνειας δεν έλαβε χώρα η διεργασία της ενανθράκωσης και ότι το συγκεκριμένο τμήμα παραμένει αλκαλικό. Αντίθετα, ο σχηματισμός ενιαίου διαφανούς «μετώπου» ίσου πάχους, παράλληλο προς τον κάθετο άξονα του δοκιμίου, δείχνει ότι υπήρξε ενανθράκωση.

#### 5.4.5. Ανθεκτικότητα σε περιβάλλον θεικών ιόντων

Στην παρούσα διατριβή, εκτός των άλλων, μελετήθηκε και η συμπεριφορά γεωπολυμερικών κονιαμάτων ιπτάμενης τέφρας και τσιμεντοκονιαμάτων κατά την έκθεσή τους σε διάλυμα θεικού μαγνησίου σε δύο διαφορετικές θερμοκρασίες ( $5^\circ C$  και  $25^\circ C$ ). Η συγκέντρωση του διαλύματος σε θεικά ιόντα ήταν  $20 \text{ g SO}_4^{2-}/L$  και στις δύο θερμοκρασίες. Η έκθεση των δοκιμίων στα διαβρωτικά αυτά διαλύματα διήρκησε ένα χρόνο.

Για τη δοκιμή ανθεκτικότητας σε θεικό μαγνήσιο στους  $25^\circ C$  χρησιμοποιήθηκαν 27 δοκίμια κονιαμάτων ιπτάμενης τέφρας, 9 για κάθε διαφορετικό λόγο άμμου/IT (FA-0.5, FA-1.0, FA-2.0), και 18 δοκίμια τσιμεντοκονιαμάτων, 9 για κάθε τύπο τσιμέντου (CEM II 32.5, CEM I 42.5).

Ως πηγή θεικών ιόντων χρησιμοποιήθηκε EPSOM SALT ( $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ ). Μετά από υπολογισμούς διαπιστώθηκε ότι για να επιτευχθεί συγκέντρωση  $20 \text{ g/L SO}_4^{2-}$  απαιτούνται  $52.1 \text{ g/L EPSOM SALT}$  (MB: $\text{SO}_4^{2-}=96$ , MB: $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}=246$ ). Το αποτέλεσμα αυτό προέκυψε μετά από πράξεις δεδομένου ότι το EPSOM SALT περιέχει  $32\% \text{ SO}_3 \text{ g/L}$  το οποίο αντιστοιχεί σε  $38.4\% \text{ g/L SO}_4$ . Επομένως δεδομένου ότι για το πείραμα απαιτείται συγκέντρωση  $20 \text{ g SO}_4$  χρησιμοποιήθηκαν  $20 \cdot 100/38.4=52.1 \text{ g/L EPSOM SALT}$ .

Η ποσότητα του νερού που προστέθηκε ήταν τέτοια ώστε ο όγκος του νερού να είναι 4 έως 6 φορές μεγαλύτερος από τον όγκο των δοκιμίων και σε κάθε περίπτωση να καλύπτεται πλήρως η επιφάνεια των δοκιμίων έχοντας 1 cm επιπλέον νερό ώστε να εξαιρεθούν πιθανές απώλειες είτε λόγω εξάτμισης είτε λόγω απορρόφησης από τη μάζα των δοκιμίων.

Οι μάζες των δοκιμίων ζυγίζονταν κάθε δύο εβδομάδες μέχρι τη συμπλήρωση του ενός έτους. Η συμπεριφορά των δοκιμίων αξιολογούνταν με οπτική επιθεώρηση και καταγραφόταν οποιαδήποτε μεταβολή λάμβανε χώρα. Επιπρόσθετα, στους 6, 9 και 12 μήνες παραμονής στο θεικό μαγνήσιο ελήφθησαν ενδεικτικές φωτογραφίες σε ένα δοκίμιο από κάθε σύνθεση. Για την ανίχνευση των εν δυνάμει προϊόντων φθοράς των δοκιμίων συλλέχθηκαν δείγματα για ανάλυση μετά 6 και 12 μήνες παραμονής στο διαβρωτικό διάλυμα του θεικού μαγνησίου στους  $25^\circ C$  και υποβλήθηκαν σε περίθλαση ακτίνων X. Η συλλογή των προς ανάλυση δειγμάτων δεν έγινε μόνο από τον κύριο όγκο των δοκιμίων αλλά και από την επιφάνειά τους. Τέλος πραγματοποιήθηκαν και μετρήσεις των θλιπτικών αντοχών των δοκιμίων μετά από παραμονή 6, 9 και 12 μηνών στα θεικά ιόντα στους  $25^\circ C$ .

Για τη δοκιμή ανθεκτικότητας στο ίδιο διαβρωτικό περιβάλλον στους  $5^\circ C$  χρησιμοποιήθηκαν 9 δοκίμια κονιαμάτων ιπτάμενης τέφρας, 3 για κάθε διαφορετικό λόγο άμμου/IT (FA-0.5,

FA-1.0, FA-2.0), και 6 δοκίμια τσιμεντοκονιαμάτων, 3 για κάθε τύπο τσιμέντου (CEM II 32.5, CEM I 42.5). Η συμπεριφορά των δοκιμίων εκτιμήθηκε μέσω μετρήσεων μαζών (επίσης κάθε 15 ημέρες), μετρήσεων αντοχών σε μονοαξονική ανεμπόδιστη θλίψη (μετά τη συμπλήρωση ενός χρόνου), οπτικής επιθεώρησης (στους 2, 6, 9 και 12 μήνες έκθεσης στο  $MgSO_4$  στους  $5^\circ C$ ) και ορυκτολογικής ανάλυσης της δομής με χρήση XRD (επίσης μετά από 1 χρόνο παραμονής στο θεικό μαγνήσιο στους  $5^\circ C$ ).

Για τη διατήρηση της θερμοκρασίας του διαλύματος θεικού μαγνησίου σταθερά στους  $5^\circ C$ , τα δοκίμια τοποθετήθηκαν σε βιομηχανικό ψυγείο το οποίο είχε τη δυνατότητα προγραμματισμού της θερμοκρασίας του εσωτερικού του χώρου στην επιθυμητή τιμή με απόκλιση  $\pm 1^\circ C$ .

Τα διαβρωτικά διαλύματα της συγκεκριμένης δοκιμής και στις δύο θερμοκρασίες ανανεώνονταν κάθε τρεις μήνες, ενώ η παραμονή των δοκιμίων σε αυτά, όπως αναφέρθηκε προηγουμένως, διήρκεσε 12 μήνες.

#### 5.4.6. Ανθεκτικότητα σε οξέα

Στην παρούσα ενότητα παρατίθεται η πειραματική διαδικασία με την οποία μελετήθηκε η συμπεριφορά των γεωπολυμερών και των δοκιμίων τσιμέντου σε οξικό και θεικό οξύ. Η περιεκτικότητα των διαλυμάτων ήταν 5% κ.β. και στα δύο διαλύματα. Η επιλογή των συγκεκριμένων οξέων έγινε με βάση βιβλιογραφικές πηγές.

Για την αξιολόγηση της ανθεκτικότητας των γεωπολυμερών και των τσιμεντοκονιαμάτων σε οξέα, τα υπό μελέτη δοκίμια υποβλήθηκαν σε μονοαξονική ανεμπόδιστη θλίψη σε διάφορα χρονικά διαστήματα έκθεσης, για τον προσδιορισμό των θλιπτικών αντοχών τους. Η επιλογή των ηλικιών για τις μετρήσεις των αντοχών καθορίστηκε ανάλογα με τη συμπεριφορά των δοκιμίων στα διαβρωτικά όξινα περιβάλλοντα όπως αυτή αξιολογούνταν με οπτική επιθεώρηση και με μετρήσεις των μαζών τους. Τέλος, σε διάφορα χρονικά διαστήματα έκθεσης στα όξινα περιβάλλοντα διερευνήθηκαν πιθανές ορυκτολογικές μεταβολές με τη χρήση XRD σε κατάλληλα δείγματα τα οποία ελήφθησαν από τα φθαρμένα τμήματα των δοκιμίων.

Το θεικό οξύ είναι ισχυρότερο οξύ από το οξικό προκαλώντας μεγαλύτερη υποβάθμιση στα εξεταζόμενα δοκίμια. Για το λόγο αυτό η έκθεση των δοκιμίων στο θεικό οξύ διήρκεσε μικρότερο χρονικό διάστημα σε σχέση με το οξικό οξύ.

Στο σημείο αυτό θα πρέπει να τονιστεί ότι για τη παρασκευή των διαλυμάτων των οξέων με περιεκτικότητα 5% κ.β. σε  $H_2SO_4$  ή  $CH_3COOH$  χρησιμοποιήθηκαν αρκετά πυκνότερα διαλύματα και χρειάστηκε αραιώση προκειμένου να επιτευχθεί η επιθυμητή περιεκτικότητα. Οι υπολογισμοί για τη δημιουργία των τελικών διαλυμάτων έγιναν με βάση το νόμο αραιώσης σύμφωνα με τον οποίο ο αριθμός των moles του αρχικού πυκνού διαλύματος ισούται με τον αριθμό των moles του τελικού διαλύματος:

$$n_1 = n_2 \Rightarrow C_1 V_1 = C_2 V_2$$

όπου:  $V_1$ ,  $V_2$  είναι ο όγκος του αρχικού και του τελικού διαλύματος αντίστοιχα σε L ενώ το  $C_1$  και  $C_2$  αναφέρονται στη συγκέντρωση των δύο διαλυμάτων πυκνού και αραιωμένου αντίστοιχα σε mol/L.

Με τη βοήθεια του νόμου της αραιώσης, γνωρίζοντας την συγκέντρωση των πυκνών, αρχικών διαλυμάτων που χρησιμοποιήθηκαν  $C_1$  (με βάση την περιεκτικότητά τους σε  $H_2SO_4$  ή  $CH_3COOH$ , 95% κ.β.), την συγκέντρωση των τελικών διαλυμάτων  $C_2$  (με βάση την περιεκτικότητά τους σε  $H_2SO_4$  ή  $CH_3COOH$ , 5% κ.β.) και τον όγκο των αραιών διαλυμάτων  $V_2$ , προσδιορίστηκε ο όγκος των αρχικών διαλυμάτων που πρέπει να προστεθεί σε απιονισμένο νερό ώστε να επιτευχθεί η επιθυμητή περιεκτικότητα. Ο όγκος των τελικών

όξινων διαλυμάτων  $V_2$  υπολογίστηκε κατά τέτοιο τρόπο ώστε όχι μόνο να καλύπτονται πλήρως τα δοκίμια από τα όξινα διαλύματα αλλά ταυτόχρονα αλλά να είναι τουλάχιστον 4 φορές μεγαλύτερος από τον όγκο των δοκιμίων. Στο συγκεκριμένο υπολογισμό του όγκου  $V_2$  εκτός από τον όγκο των δοκιμίων συνεκτιμήθηκε η ποσότητα του διαλύματος που απορροφήθηκε από τα δοκίμια καθώς επίσης και η ελάχιστη απαιτούμενη κάλυψη του 1 cm από την επιφάνεια των δοκιμίων με βάση τις διαστάσεις των δοχείων υποδοχής.

#### 5.4.6.1. Ανθεκτικότητα σε οξικό οξύ

Για τη δοκιμή ανθεκτικότητας σε οξικό οξύ χρησιμοποιήθηκαν 24 δοκίμια κονιαμάτων ιπτάμενης τέφρας, 8 για κάθε διαφορετικό λόγο άμμου/IT (FA-0.5, FA-1.0, FA-2.0), και 12 δοκίμια τσιμεντοκονιαμάτων, 6 για κάθε τύπο τσιμέντου (CEM II 32.5, CEM I 42.5).

Αρχικά, όλα τα δοκίμια που επρόκειτο να εκτεθούν στο διαβρωτικό περιβάλλον του οξικού οξέος τοποθετήθηκαν σε νερό προκειμένου να κορεστούν σε νερό. Τα δοκίμια αυτά ζυγίστηκαν και οι τιμές αυτές των κορεσμένων μαζών αποτέλεσαν τις μάζες αναφοράς. Η έκθεση των κονιαμάτων ιπτάμενης τέφρας και των τσιμεντοκονιαμάτων στο οξικό οξύ περιεκτικότητας 5% κ.β. συνεχίστηκε κανονικά μέχρι τους 4 μήνες. Στο διάστημα αυτό μετριόνταν οι μάζες των δοκιμίων, αρχικά 2 φορές τις εβδομάδα και μετά τη συμπλήρωση 28 ημερών οι ζυγίσεις έγιναν λιγότερο συχνές δηλαδή λάμβαναν χώρα 1 φορά την εβδομάδα.

Τα δοκίμια ελέγχονταν μακροσκοπικά κάθε φορά που ζυγίζονταν και καταγραφόταν οποιαδήποτε μεταβολή παρατηρούνταν. Μετά τη συμπλήρωση 2, 4 μηνών στο οξικό οξύ ελήφθησαν ενδεικτικές φωτογραφίες προκειμένου να αποτυπωθεί η φθορά που προκαλούσε το οξικό οξύ σε όλα τα δοκίμια. Η μελέτη της δομής των δοκιμίων έγινε με περίθλαση ακτίνων X σε δείγματα από τα φθαρμένα τμήματα των δοκιμίων, όλων των συνθέσεων, μετά από 4 μήνες παραμονής στο οξικό οξύ. Εκτός από τα δείγματα αυτά, σε ορυκτολογική ανάλυση υποβλήθηκε το αιωρούμενο κολλοειδές άχρωμο πήγμα που παρατηρήθηκε μετά το πέρας των 4 μηνών στο διάλυμα του οξικού οξέος στο οποίο παρέμειναν τα γεωπολυμερικά κονιάματα καθώς και στο ίζημα που δημιουργήθηκε εξαιτίας της διαβρωτικής δράσης του οξικού οξέος στα τσιμεντοκονιάματα.

Επίσης, μετρήθηκαν οι θλιπτικές αντοχές όλων των δοκιμίων μετά από παραμονή στο οξικό οξύ για χρονικό διάστημα 28 ημερών, 2 και 4 μηνών προκειμένου να διερευνηθεί η επίδραση που έχει η μείωση των μαζών και οι ορυκτολογικές μεταβολές στις μηχανικές ιδιότητες.

#### 5.4.6.2. Ανθεκτικότητα σε θειικό οξύ

Για τη δοκιμή ανθεκτικότητας σε θειικό οξύ χρησιμοποιήθηκαν 18 κονιάματα αλκαλικά ενεργοποιημένης ιπτάμενης τέφρας, 6 για κάθε σύνθεση FA-0.5, FA-1.0, FA-2.0, και 10 τσιμεντοκονιάματα, 5 για κάθε τύπο τσιμέντου CEM II 32.5 και CEM I 42.5.

Η ίδια πειραματική διαδικασία ακολουθήθηκε κατά τη μελέτη της διερεύνησης της συμπεριφοράς των δοκιμίων στο θειικό οξύ με την αντίστοιχη στο οξικό. Η έκθεση των κονιαμάτων ιπτάμενης τέφρας και των συμβατικών τσιμεντοκονιαμάτων στο θειικό οξύ διήρκεσε ωστόσο μικρότερο χρονικό διάστημα σε σύγκριση με το αντίστοιχο χρόνο παραμονής των δοκιμίων στο οξικό οξύ. Το ισχυρότερο θειικό οξύ προκάλεσε ταχεία φθορά σε όλα τα δοκίμια και για το λόγο αυτό η δοκιμή ολοκληρώθηκε μετά τη συμπλήρωση 2 μηνών.

Ομοίως η συμπεριφορά των δοκιμίων συνεκτιμήθηκε μέσω μετρήσεων μάζας (τουλάχιστον 1 φορά την εβδομάδα) και θλιπτικών αντοχών (στις 14, 28 ημέρες και 2 μήνες). Η όποια μεταβολή συντελούνταν κατά το χρονικό διάστημα της έκθεσης καταγραφόταν και όποτε

κρίθηκε απαραίτητο ελήφθησαν δείγματα για ορυκτολογική ανάλυση. Η συλλογή αυτή των δειγμάτων δεν έγινε μόνο από τον κύριο όγκο των δοκιμίων αλλά και από τα ιζήματα και τα αιωρήματα που δημιουργήθηκαν εξαιτίας της διαβρωτικής δράσης του θειικού οξέος. Μετά τη συμπλήρωση 14 ημερών, 2 μηνών στο θειικό οξύ ελήφθησαν ενδεικτικές φωτογραφίες προκειμένου να αποτυπωθεί η προκληθείσα φθορά.

#### 5.4.7. Διάχυση χλωριόντων

Για τη δοκιμή της διάχυσης χλωριόντων χρησιμοποιήθηκαν 9 γεωπολυμερικά δοκίμια, 3 για κάθε σύνθεση (λόγος άμμος/Ι.Τ.=0.5, 1.0, 2.0) και 6 κονιάματα τσιμέντου, 3 για κάθε τύπο τσιμέντου (3 δοκίμια για CEM II 32.5 και 3 δοκίμια για το CEM I 42.5). Τα δοκίμια μονώθηκαν σε όλες τις πλευρές, εκτός από μία, με σκοπό η διάχυση των χλωριόντων να γίνεται από την ελεύθερη επιφάνεια του κάθε δοκιμίου, δεδομένου εμβαδού. Για τη μόνωση των δοκιμίων χρησιμοποιήθηκε ως στεγανοποιητικό υλικό το τσιμεντοκονίαμα D-1 της Durostick και το διαλυτικό του MasterSeal 550.

Αναλυτικά η διαδικασία που ακολουθήθηκε για την επίστρωση – μόνωση της επιφάνειας των δοκιμίων με το προαναφερθέν στεγανοποιητικό υλικό ήταν η εξής:

Η επίστρωση των δοκιμίων έγινε σε τρία διακριτά στάδια. Κατά το πρώτο στάδιο χρησιμοποιήθηκαν 1 kg τσιμεντοκονιάματος D-1 και 600 mL MasterSeal (σχετικά αραιό διάλυμα για καλύτερη συνάφεια). Μετά από την πάροδο τουλάχιστον 2 h ώστε να έχει στεγνώσει η προηγούμενη επίστρωση τα δοκίμια επαλείφθηκαν με το υλικό αυτό για δεύτερη φορά. Αυτή τη φορά όμως διαφοροποιήθηκε η σύνθεση του υλικού επίστρωσης δηλαδή χρησιμοποιήθηκαν 700 g D-1 και 350 mL MasterSeal. Την επόμενη ημέρα έλαβε χώρα το τρίτο και τελευταίο στάδιο της μόνωσης των δοκιμίων με επίχρισμα ίδιας σύνθεσης. Πριν από την επάλειψη με το μείγμα αυτό τα δοκίμια διαβρέχτηκαν για καλύτερη συνάφεια. Σε όλες τις επιστρώσεις η ανάμειξη του D-1 και του διαλυτικού γινόταν στο εργαστηριακό μίξερ σε χαμηλή ταχύτητα για 3 min περίπου. Μακροσκοπικά διαπιστώθηκε ότι η συνάφεια στεγανοποιητικού υλικού και επιφάνειας δοκιμίου ήταν ικανοποιητική. 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. Ελήφθη μέριμνα ώστε ο λόγος του όγκου του νερού προς τον όγκο των δοκιμίων να είναι μεγαλύτερος από 4. Για την παρασκευή των διαλυμάτων χρησιμοποιήθηκε NaCl του εμπορίου. Τα δοκίμια παρέμειναν στο υδατικό περιβάλλον του χλωριούχου νατρίου για 3 μήνες προκειμένου να λάβει χώρα η διάχυση των χλωριόντων στο εσωτερικό των δοκιμίων. Μετά το πέρας των έξι πρώτων εβδομάδων, το διάλυμα ανανεώθηκε διατηρώντας την ίδια περιεκτικότητα του υδατικού διαλύματος σε NaCl (16.5% w/w).

Μετά τη συμπλήρωση 3 μηνών από την τοποθέτηση των δοκιμίων στο διάλυμα NaCl τα δοκίμια αφαιρέθηκαν από το διαβρωτικό αυτό διάλυμα και αφέθηκαν να στεγνώσουν στο περιβάλλον προκειμένου να προσδιοριστεί η συγκέντρωση των συνολικών και των ελεύθερων χλωριόντων που περιέχονταν σε αυτά. Κατόπιν, με προσαρμογή των προφίλ των χλωριόντων στο 2<sup>ο</sup> νόμο του Fick, υπολογίστηκαν οι συντελεστές διάχυσης όλων των δοκιμίων.

Για το σκοπό αυτό τα δοκίμια τρυπήθηκαν σε τέσσερα σημεία, σε 6 διαφορετικά βάθη: 0-5 mm, 5-10 mm, 10-15 mm, 15-20 mm, 20-25 mm και 25-30 mm. Χρησιμοποιήθηκαν 3 διαφορετικά τρυπάνια διαμέτρου 12 mm, 10 mm και 8 mm. Όσο αυξανόταν το βάθος διείσδυσης τόσο μειωνόταν η διάμετρος του τρυπανιού ώστε η συλλογή του δείγματος να γίνεται από το επιθυμητό βάθος και να μην μολύνεται τα δείγματα με υλικό από τα προηγούμενα μικρότερα βάθη. Συγκεκριμένα, με το τρυπάνι των 12 mm συλλέχθηκε δείγμα από τα βάθη 0-5 mm και 5-10 mm. Με το τρυπάνι των 10 mm από τα βάθη των 10-15 mm

και 15-20 mm, και τέλος με το τρυπάνι των 8 mm ελήφθη υλικό από τα βάθη 20-25 mm και 25-30 mm. Οι τρύπες που ανοίχτηκαν απείχαν τουλάχιστον 1 cm από τις πλευρικές επιφάνειες των δοκιμίων. Πριν τη λήψη των δειγμάτων οι επιφάνειες των δοκιμίων τρίφτηκαν με γυαλόχαρτο για την απομάκρυνση εναπομένουσας ποσότητας αλατιού. Στο τέλος, συγκεντρώθηκαν τα δείγματα των δοκιμίων από κάθε βάθος και έγιναν οι αναλύσεις προσδιορισμού των συνολικών και ελεύθερων χλωριόντων.

Για τη μέτρηση των συνολικών χλωριόντων χρησιμοποιήθηκε η μέθοδος του προτύπου ΕΛΟΤ EN 196-2 [122], ενώ για τον προσδιορισμό των ελεύθερων χλωριόντων ακολουθήθηκε ένας συνδυασμός της παραπάνω μεθόδου με τη μέθοδο του προτύπου ASTM C128/C 1218M-99 [123].

### Προσδιορισμός συνολικών χλωριόντων

Ο προσδιορισμός των συνολικών χλωριόντων βάσει του προτύπου ΕΛΟΤ EN 196-2 έγινε ακολουθώντας την παρακάτω πειραματική διαδικασία.

Αρχικά, ζυγίστηκε η μάζα των δειγμάτων με ακρίβεια 0.0001 g. Η ποσότητα αυτή κινούνταν στην περιοχή των 5 g σε όλα τα τσιμεντοκονιάματα και στην περιοχή των 2 g σε όλα τα γεωπολυμερή. Η αρχική αυτή μάζα του κάθε δείγματος ρίχτηκε σε ποτήρι ζέσεως των 250 mL. Ακολούθως, προστέθηκε σε αυτό 50 mL απιονισμένου νερού και, υπό σύγχρονη ανάδευση με μαγνητικό αναδευτήρα, προστέθηκαν άλλα 50 mL αραιού νιτρικού οξέος 1:2. Εν συνεχεία θερμάνθηκε το μείγμα μέχρι βρασμού, υπό ανάδευση κατά διαστήματα. Ο βρασμός συνεχίστηκε για 1 min.

Ακολούθησε προσθήκη, ανάλογα με το δείγμα, μιας ποσότητας διαλύματος  $\text{AgNO}_3$  0.1 M. Όσον αφορά τα τσιμεντοκονιάματα, για τα 4 πρώτα βάθη έως και τα 20 mm προστέθηκαν 15 mL  $\text{AgNO}_3$ , ενώ για τα υπόλοιπα 2 βάθη 10 mL  $\text{AgNO}_3$ . Στην περίπτωση των γεωπολυμερών ανεξάρτητα από το βάθος και τη σύνθεση έγινε προσθήκη 15 mL διαλύματος  $\text{AgNO}_3$  0.1 M.

Ο βρασμός συνεχίστηκε για 1 min ακόμα και το διάλυμα διηθήθηκε σε ποτήρι ζέσεως των 500 mL με ηθμό, ο οποίος προηγουμένως έχει πλυθεί με αραιό νιτρικό οξύ 1:100. Έπειτα πλύθηκαν 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. Τα υγρά αυτά ψύχθηκαν σε θερμοκρασία μικρότερη των 25°C. Ακολούθησε προσθήκη 5 mL διαλύματος δείκτη στυπτηρίας ( $\text{H}_4\text{FeNO}_8\text{S}_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$  ή  $\text{NH}_4\text{Fe}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ ) και ογκομέτρηση με διάλυμα  $\text{NH}_4\text{SCN}$  0,1 M υπό ισχυρή ανάδευση μέχρι το διάλυμα να χρωματιστεί ερυθροφαιό. Σημειώθηκε ο όγκος  $V_{\text{NH}_4\text{SCN}}$ , που απαιτήθηκε για να επέλθει αυτή η αλλαγή χρώματος στο διάλυμα. Ο υπολογισμός των περιεχόμενων χλωριόντων έγινε με βάση την ακόλουθη σχέση:

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

όπου:

$$\Delta V = V_{\text{AgNO}_3} - V_{\text{NH}_4\text{SCN}} \quad (\text{mL})$$

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

$m_{\text{δείγματος}}$  : η μάζα του δείγματος από το κάθε βάθος



### 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 196-2. Πιο συγκεκριμένα, η διαλυτοποίηση των χλωριόντων πραγματοποιήθηκε βάσει της μεθόδου του προτύπου ASTM C128/C 1218M-99 και ο προσδιορισμός της συγκέντρωσή τους έγινε με βάση το πρότυπο ΕΛΟΤ EN 196-2. Για τον προσδιορισμό αυτό χρησιμοποιήθηκαν δείγματα από τα τρία πρώτα βάθη 0-15 mm των δοκιμίων.

Αναλυτικά η διαδικασία περιγράφεται παρακάτω:

Το δείγμα τοποθετήθηκε σε ποτήρι ζέσεως των 250 mL, προστέθηκαν 50 mL απιονισμένου νερού και το παραγόμενο διάλυμα τοποθετήθηκε πάνω σε θερμαντική πλάκα και αναδεύτηκε με μαγνητικό αναδευτήρα, παραμένοντας σε κατάσταση βρασμού επί 5 min. Προκειμένου να αποφευχθεί απώλεια νερού λόγω του βρασμού, το ποτήρι ζέσεως σκεπάστηκε με ύαλο ωρολογίου. Κατόπιν, το διάλυμα αφέθηκε να ψυχθεί σε ηρεμία και μετά από 24 h διηθήθηκε. Στο προκύπτον διήθημα προστέθηκαν 3 mL διαλύματος  $\text{HNO}_3$  1:1 καθώς και 3 mL διαλύματος  $\text{H}_2\text{O}_2$  (30%). Το διάλυμα αυτό σκεπάστηκε με ύαλο ωρολογίου και αφέθηκε για περίπου 2 min σε ηρεμία. Εν συνεχεία, τοποθετήθηκε πάλι σε θερμαντική πλάκα με μαγνητικό αναδευτήρα και παρέμεινε εκεί μέχρι βρασμού. Ακολούθησε προσθήκη, ανάλογα με το δείγμα, μιας ποσότητας διαλύματος  $\text{AgNO}_3$  0.1 M. Όσον αφορά τα τιμεντοκονιάματα, προστέθηκαν 10 mL  $\text{AgNO}_3$ , ενώ όσον αφορά τα γεωπολυμερή έγινε προσθήκη 15 mL νιτρικού αργύρου. Ο βρασμός συνεχίστηκε το πολύ για 1 min ακόμα και το διάλυμα διηθήθηκε σε ποτήρι ζέσεως των 500 mL με χάρτινο ηθμό, ο οποίος προηγουμένως είχε πλυθεί με αραιό νιτρικό οξύ 1:100. Έπειτα πλύθηκε 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. Τα υγρά αυτά ψύχθηκαν σε θερμοκρασία μικρότερη των 25°C. Ακολούθησε προσθήκη 5 mL διαλύματος δείκτη στυπτηρίας ( $\text{H}_4\text{FeNO}_8\text{S}_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$  ή  $\text{NH}_4\text{Fe}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ ) και ογκομέτρηση με διάλυμα  $\text{NH}_4\text{SCN}$  0,1 M υπό ισχυρή ανάδευση μέχρι το διάλυμα να χρωματιστεί ερυθροφαίο. Σημειώθηκε ο όγκος  $V_{\text{NH}_4\text{SCN}}$ , που απαιτήθηκε, για να διαδραματιστεί η αλλαγή του χρώματος στο διάλυμα. Ο υπολογισμός των περιεχόμενων ελεύθερων χλωριόντων έγινε και πάλι με τη βοήθεια την εξίσωση (1), που αναφέρθηκε παραπάνω.

### Προσδιορισμός συντελεστή διάχυσης χλωριόντων

Μετά τον προσδιορισμό των συνολικών και των ελεύθερων χλωριόντων που διείσδυσαν στο εσωτερικό των δοκιμίων, πραγματοποιήθηκε προσαρμογή των προφίλ των χλωριόντων στο 2° νόμο του Fick, επιτρέποντας τον υπολογισμό των συντελεστών διάχυσης των δοκιμίων για κάθε σύνθεση.

Όπως είναι γνωστό ο 2<sup>ος</sup> νόμος του Fick διέπει το φαινόμενο της μεταφοράς μάζας λόγω διάχυσης και είναι αντίστοιχος του νόμου του Newton για το ιξώδες και του νόμου του Fourier στην αγωγή θερμότητας. Ο νόμος του Fick, όπως και οι δύο άλλοι προαναφερθέντες νόμοι, είναι φαινομενολογικός, δηλαδή βασίζεται σε παρατηρήσεις και όχι σε κάποια φυσική αρχή διατήρησης. Δέχεται μια γραμμική σχέση μεταξύ της βαθμίδας συγκέντρωσης και του ρυθμού διάχυσης και υπολογίζει το ρυθμό μεταφοράς σε σχέση με παρατηρητή, που κινείται με τη μέση ταχύτητα του ρευστού. Αυτή η μέση ταχύτητα θα προσδιορίζεται από την κίνηση όλων των συστατικών ενός μίγματος.

Για ένα διμερές μίγμα  $A$  και  $B$  ο ρυθμός γραμμομοριακής διάχυσης σε κάποια κατεύθυνση  $z$  είναι ανάλογος της βαθμίδας συγκέντρωσης στην κατεύθυνση αυτή:

$$J_{A,z} = -D_{AB} \frac{dc_A}{dz} \quad (\text{Σχέση 5-2})$$

Ο συντελεστής αναλογίας  $D_{AB}$  ονομάζεται συντελεστής διάχυσης του συστατικού  $A$  στο συστατικό  $B$ . Στο σύστημα μονάδων SI έχει διαστάσεις  $m^2s^{-1}$ , τις ίδιες με το κινηματικό ιξώδες  $\nu$  και το συντελεστή θερμικής διαχυτότητας  $\alpha$ . Η εξίσωση (2) ισχύει για σύστημα που βρίσκεται σε σταθερή θερμοκρασία και πίεση, που έχει δηλαδή σταθερή ολική συγκέντρωση. Μια γενικότερη μορφή της εξίσωσης Fick χωρίς αυτόν τον περιορισμό είναι:

$$J_{A,z} = -cD_{AB} \frac{dx_A}{dz} \quad (\text{Σχέση 5-3})$$

όπου  $x_A$  είναι το μοριακό κλάσμα και  $c$  η ολική συγκέντρωση.

Χαρακτηριστικό της διάχυσης σε στερεά είναι η μικρή τιμή του συντελεστή διάχυσης και οι μεγάλες διαφορές, που παρατηρούνται, ανάλογα με το είδος του στερεού και το μέγεθος του διαχεόμενου συστατικού. Ανάλογα με το είδος του στερεού και της διαχεόμενης ουσίας διακρίνονται τρεις βασικοί μηχανισμοί διάχυσης στα στερεά: (α) διάχυση σε κρυσταλλικό στερεό, δηλαδή η διάχυση γίνεται σε μία στερεή φάση, (β) διάχυση ενός αερίου ή υγρού μέσα από τους πόρους ενός στερεού, όπου το διαχεόμενο ρευστό διατηρείται σε ξεχωριστή φάση από το στερεό και (γ) διάχυση σε άμορφο στερεό (π.χ. σε πλαστικό πολυμερές).

Η περίπτωση της διάχυσης των χλωριόντων στο σκυρόδεμα είναι εκείνη της διάχυσης υγρού σε πορώδες στερεό. Όταν οι πόροι του στερεού, μέσα από το οποίο περνάει το ρευστό, είναι μεγαλύτεροι από τη μέση ελεύθερη διαδρομή των μορίων, τότε η διάχυση ακολουθεί το νόμο του Fick, δηλαδή το ρευστό μίγμα περνάει μέσα από τους πόρους, όπως θα περνούσε μέσα από ένα λεπτό σωλήνα. Πρέπει να σημειωθεί, ότι ο συντελεστής διάχυσης δίνει το ρυθμό μεταφοράς ανά  $m^2$  επιφάνειας στερεού (και όχι της ελεύθερης διατομής των πόρων) ως συνάρτηση της βαθμίδας συγκέντρωσης που εφαρμόζεται στο στερεό (και όχι κατά μήκος των διόδων). Η συνήθης τακτική για την εκτίμηση του ρυθμού διείσδυσης των χλωριόντων στο σκυρόδεμα είναι μέσω του υπολογισμού των τιμών του συντελεστή διάχυσης των χλωριόντων ( $D$ ). Για το σκοπό αυτό γίνεται προσαρμογή των προφίλ χλωριόντων στο 2<sup>ο</sup> νόμο του Fick. Για συνθήκες μη μόνιμης κατάστασης και μονοαξονική ροή κατά την κατεύθυνση  $x$  ο 2<sup>ος</sup> νόμος του Fick είναι:

$$\frac{\partial C}{\partial t} = -\frac{\partial}{\partial x} \left( D \frac{\partial C}{\partial x} \right) \quad (\text{Σχέση 5-4})$$

όπου:

$C_{(x,t)}$ : η περιεκτικότητα (%) σε  $Cl^-$  σε βάθος  $x$ , μετά απο χρόνο  $t$

Θεωρώντας ότι ο συντελεστής διάχυσης  $D$  παραμένει σταθερός, καθώς και τις παρακάτω οριακές συνθήκες:

$$\text{αρχική συνθήκη: } C_{(x,0)} = C_0 \text{ και οριακή συνθήκη: } C_{(0,t)} = C_s, t \geq 0$$

η λύση του προβλήματος οριακών τιμών είναι:

$$C_{(x,t)} = C_s \left( 1 - \operatorname{erf} \frac{x}{2\sqrt{Dt}} \right) \quad (\text{Σχέση 5-5})$$

όπου:

$C_{(x,t)}$ : η περιεκτικότητα (%) σε  $Cl^-$  σε βάθος  $x$ , μετά απο χρόνο  $t$

$C_s$ : η περιεκτικότητα (%) σε  $Cl^-$  στην επιφάνεια του δοκιμίου

$x$ : το βάθος (m)

$erf$ : η συνάρτηση σφάλματος (error function)

$D$ : ο συντελεστής διάχυσης ( $m^2/s$ )

$t$ : ο χρόνος συντήρησης του δοκιμίου στο διάλυμα  $NaCl$  (s) [83].

#### 5.4.8. Ανθεκτικότητα σε υψηλές θερμοκρασίες

Στην παρούσα ενότητα παρατίθεται η πειραματική διαδικασία με την οποία μελετήθηκε η συμπεριφορά των γεωπολυμερών ιπτάμενης τέφρας και τσιμεντοκονιαμάτων σε υψηλές θερμοκρασίες.

Ο συνολικός αριθμός των δοκιμίων που παρασκευάστηκαν για την εκτέλεση της δοκιμής αυτής ήταν: 63 γεωπολυμερικά δοκίμια ιπτάμενης τέφρας, 21 για κάθε διαφορετικό λόγο άμμου/IT (FA-0.5, FA-1.0, FA-2.0), και 42 τσιμεντοκονιάματα, 21 για κάθε τύπο τσιμέντου (CEM II 32.5, CEM I 42.5).

Μετά τη συντήρηση των δοκιμίων για κατάλληλα χρονικά διαστήματα (28 ημέρες για τα γεωπολυμερή και 3 μήνες για τα τσιμεντοκονιάματα), τα δοκίμια εκτέθηκαν σε διάφορες θερμοκρασίες από τους  $25^\circ C$  έως τους  $800^\circ C$ . Ο ρυθμός (γραμμικός) αύξησης της θερμοκρασίας ήταν περίπου  $3^\circ C/min$  από τη θερμοκρασία περιβάλλοντος. Μόλις τα δοκίμια έφταναν στη θερμοκρασία – στόχο παρέμειναν σε αυτή για 2 h. Έπειτα ακολουθούσε φυσική ψύξη των δοκιμίων εντός του φούρνου μέχρι να φτάσουν σε θερμοκρασία περιβάλλοντος και να αφαιρεθούν από αυτόν.

Οι θερμοκρασίες στις οποίες υποβλήθηκαν τα δοκίμια ήταν οι  $200^\circ C$ ,  $300^\circ C$ ,  $400^\circ C$ ,  $500^\circ C$ ,  $600^\circ C$  και  $800^\circ C$  προσφέροντας τη δυνατότητα διερεύνησης οποιασδήποτε μεταβολή συντελείται εξαιτίας της θερμικής καταπόνησης σε ένα μεγάλο εύρος θερμοκρασιών. Οι συνθήκες αυτές καταπόνησης ήταν οι ίδιες για όλα τα δοκίμια. Η εφαρμογή παρόμοιων συνθηκών θερμικής καταπόνησης επιτρέπει την συγκριτική αξιολόγηση της συμπεριφοράς των γεωπολυμερών και των κονιαμάτων μεταξύ τους αλλά και την παράθεση των αποτελεσμάτων αυτών με τη βιβλιογραφία. Μια σειρά δοκιμίων δεν υποβλήθηκαν σε θερμική καταπόνηση ώστε να χρησιμοποιηθούν ως δοκίμια αναφοράς.

Για τη μελέτη της επίδρασης των υψηλών θερμοκρασιών στην ανθεκτικότητα των γεωπολυμερών και των δοκιμίων από τσιμέντο Portland πραγματοποιήθηκαν μετρήσεις της αντοχής των δοκιμίων σε μονοαξονική ανεμπόδιστη θλίψη καθώς επίσης εξετάστηκε η ύπαρξη πιθανών ορυκτολογικών μεταβολών με τη χρήση XRD. Επιπλέον, προσδιορίστηκαν οι μεταβολές στις διαστάσεις και στις μάζες των δοκιμίων, ενώ εκτιμήθηκε και η συνοχή τους με μέτρηση της ταχύτητας υπερήχων. Η συμπεριφορά των δοκιμίων αξιολογούνταν και με οπτική επιθεώρηση και ενδεικτικά σε μερικά δοκίμια ελήφθησαν φωτογραφίες επιτρέποντας την απεικόνιση των φθοράς που επέφερε η παραμονή των 2 h στις υψηλές θερμοκρασίες στα γεωπολυμερή και τα τσιμεντοκονιάματα. Χρησιμοποιώντας την ίδια σύνθεση και μεταβάλλοντας την ποσότητα της προστιθέμενης άμμου διερευνήθηκε, επίσης, η επίδραση της ασβεστολιθικής άμμου στη σταθερότητα των δοκιμίων από ιπτάμενη τέφρα μετά από θερμική καταπόνηση.

## 5.5. Αναλυτικές τεχνικές – απαιτήσεις σε εξοπλισμό, αντιδραστήρια

### *Κόσκινα*

Τα κόσκινα που χρησιμοποιήθηκαν για τον προσδιορισμό της κοκκομετρικής κατανομής της ασβεστολιθικής άμμου ήταν μεταλλικού πλέγματος, έτσι ώστε να ικανοποιούνται οι απαιτήσεις του κανονισμού ISO 3310-1, και είχαν διαστάσεις σύμφωνα με το ISO 565.

### *Αναμικτήρας*

Ο αναμικτήρας που χρησιμοποιήθηκε για τη σύνθεση όλων των δοκιμίων αποτελούνται από ένα δοχείο ανάμειξης από ανοξείδωτο χάλυβα και μείκτρο επίσης από ανοξείδωτο χάλυβα του οποίου το γενικό σχήμα, οι διαστάσεις ήταν μέσα τα όρια τιμών που ορίζει το EN 196-1. Το μείκτρο είχε τη δυνατότητα μιας περιστροφικής κίνησης γύρω από τον άξονά του καθώς και πλανητικής κίνησης γύρω από τον άξονα του δοχείου σε ελεγχόμενες ταχύτητες. Οι ταχύτητες της περιστροφικής και της πλανητικής κίνησης του μείκτρου ήταν μέσα στα όρια του προτύπου δηλαδή  $140 \pm 5 \text{ min}^{-1}$ ,  $62 \pm 5 \text{ min}^{-1}$  αντίστοιχα για τη χαμηλή ταχύτητα και  $285 \pm 10 \text{ min}^{-1}$ ,  $285 \pm 10 \text{ min}^{-1}$  αντίστοιχα για την υψηλή ταχύτητα.

### *Ζυγός*

Ο ζυγός που χρησιμοποιήθηκε για τη σύνθεση των δοκιμίων είχε διακριτική ικανότητα 0.1 g δηλαδή είχε μεγαλύτερη ακρίβεια από την αντίστοιχη που απαιτείται από το EN 196-1 ( $\pm 1$  g). Όσον αφορά τη δοκιμή της διάχυσης των χλωριόντων, η αντίστοιχη συσκευή ζύγισης είχε μεγαλύτερη ακρίβεια της τάξης των 0.0001 g ώστε να ικανοποιούνται οι απαιτήσεις του προτύπου EN 196-2.

### *Ογκομετρικά υάλινα σκεύη*

Τα ογκομετρικά υάλινα σκεύη που χρησιμοποιήθηκαν κατά το προσδιορισμό των συνολικών και ελεύθερων χλωριόντων ανήκαν στη κατηγορία της κλάσης Α, σύμφωνα με τα πρότυπα ISO 385-1 και ISO 835-1. Επιπρόσθετα η προχοΐδα με την οποία έλαβε χώρα η τιτλοδότηση (δες 5.4.4 διάχυση χλωριόντων) ήταν ακρίβειας 0.05 mL.

### *Αντιδραστήρια*

Το νερό που χρησιμοποιήθηκε για τον προσδιορισμό των ελεύθερων και συνολικών χλωριόντων ήταν αποσταγμένο ή απιονισμένο νερό με ηλεκτρική αγωγιμότητα  $\leq 0,5 \text{ mS/m}$ .

Όπως αναφέρθηκε κατά την πειραματική διαδικασία το δείγμα κατεργάστηκε με αραιό νιτρικό οξύ ώστε να διασπαστεί και να απομακρυνθούν τα θειούχα. Για την παρασκευή των αραιών διαλυμάτων νιτρικού οξέος χρησιμοποιήθηκε πυκνό νιτρικό οξύ, η πυκνότητα ( $\rho$ ) του οποίου ήταν μέσα στα μέσα στα όρια που ορίζει το EN 196-2 δηλαδή 1.40 έως 1.42 εκφρασμένη σε  $\text{g/cm}^3$  στους  $20^\circ\text{C}$ . Τα χλωριόντα του διαλύματος καταβυθίστηκαν με πρότυπο διάλυμα νιτρικού αργύρου γνωστού όγκου. Το διάλυμα νιτρικού αργύρου με το οποίο δεσμεύτηκαν τα χλωριόντα είχε συγκέντρωση  $0.05 \text{ mol/L}$  και φυλασσόταν σε σκούρα γυάλινη φιάλη για να προστατεύεται από το φως. Το δείγμα και τα υγρά έκπλυσης ψύχθηκαν σε θερμοκρασία μικρότερη των  $25^\circ\text{C}$  και η περίσσεια του νιτρικού αργύρου ογκομετρήθηκε με πρότυπο διάλυμα θειοκυανιούχου αμμωνίου. Η συγκέντρωση του θειοκυανιούχου αμμωνίου ήταν επίσης  $0.05 \text{ mol/L}$ . Τέλος, οι χρησιμοποιούμενοι ηθμοί χάρτου για τη συλλογή του ιζήματος δεν άφηναν υπόλειμμα τέφρας όπως προβλέπει το EN 196-2.

### **Συσκευή θλίψης**

Οι αντοχές των δοκιμίων σε μονοαξονική ανεμπόδιστη θλίψη μετρήθηκαν με τη βοήθεια κατάλληλης μηχανής (TONI TECHNIC) του εργαστηρίου τσιμέντου του ΤΙΤΑΝΑ, η οποία συμμορφωνόταν με τις απαιτήσεις που ορίζει το πρότυπο ΕΛΟΤ EN 196-1. Η συγκεκριμένη μηχανή δοκιμής αντοχής σε θλίψη είχε ακρίβεια  $\pm 1.0\%$  του καταγεγραμμένου φορτίου στην περιοχή των τελευταίων 4/5 της κλίμακας που χρησιμοποιείται (κατά EN ISO 7500-1) και δυνατότητα φόρτισης με ρυθμό  $(2400 \pm 200)$  N/s. Επίσης ήταν εφοδιασμένη με ένα μηχανισμό ένδειξης φορτίου, ο οποίος να έχει τη δυνατότητα να κρατά την ένδειξη του φορτίου κατά τη θραύση του δοκιμίου και μετά την αποφόρτιση της μηχανής δοκιμής αντοχής σε θλίψη. Τέλος, οι πλάκες της μηχανής δοκιμής είχαν σκληρότητα κατά Vickers, διαστάσεις, ανοχή επιπεδότητας (σύμφωνα με τα ISO 1101) και επιφανειακή υφή κατά ISO 1302 μέσα στα όρια που ορίζει το πρότυπο EN 196-1.

### **Αναλυτική μέθοδος περίθλασης ακτίνων X (XRD)**

Η περίθλαση ακτίνων X χρησιμοποιήθηκε για τη μελέτη της δομής των δειγμάτων από τα φθαρμένα τμήματα ή το εσωτερικό των δοκιμίων κατά περίπτωση ανάλογα πάντα με τη δοκιμή. Σκοπός των μετρήσεων αυτών ήταν ο εντοπισμός πιθανών ορυκτολογικών μεταβολών. Το όργανο, που χρησιμοποιήθηκε, είναι το Siemens D-5000 X-ray diffractometer με NICKEL FILTERED Cu K $\alpha$ 1 ακτινοβολία ( $\lambda=1.5405$  nm). Η παραγωγή των ακτινοδιαγραμμάτων έγινε με H/Y και η αξιολόγησή τους μέσω του λογισμικού DIFFRAC. A.T. Search Program (SIEMENS).

Η περίθλαση ακτίνων X επιτρέπει την ποιοτική και ποσοτική ανάλυση κρυσταλλικών χημικών ενώσεων σε ανόργανα υλικά. Βασίζεται στην περίθλαση μονοχρωματικής ακτινοβολίας ακτίνων X, γνωστού μήκους κύματος  $\lambda$ , επάνω στα επίπεδα του κρυσταλλικού πλέγματος των εξεταζόμενων ενώσεων και στη συνέχεια στον προσδιορισμό, μέσω της αντίστοιχης γωνίας  $\theta$ , των εσωτερικών διαστημάτων  $d$  των επιπέδων με εφαρμογή του γνωστού τύπου του Bragg:

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

Η παραπάνω προσέγγιση του Bragg εστιάζεται στην παραδοχή ότι ο κρύσταλλος αποτελείται από επίπεδα ή στρώματα, το καθένα από τα οποία συμπεριφέρεται ως ημιδιαφανές κάτοπτρο. Κάποιες από τις ακτίνες X «ανακλώνται» από ένα επίπεδο με γωνία ίση με τη γωνία πρόσπτωσης, ενώ οι υπόλοιπες μεταβιβάζονται για να ανακλασθούν διαδοχικά από τα επόμενα διαδοχικά επίπεδα. Σύμφωνα με την παραπάνω εξίσωση, περίθλαση (ή ενισχυτική συμβολή) συμβαίνει μόνο αν σε έναν κρύσταλλο η διαφορά πορείας μεταξύ των ακτίνων που ανακλώνται από τα διαδοχικά επίπεδα είναι ακέραιο πολλαπλάσιο του μήκους  $\lambda$  της ακτινοβολίας που προκύπτει. Τα προσδιορισθέντα  $d$  είναι χαρακτηριστικά για κάθε κρυσταλλική ένωση και με τον προσδιορισμό τους γίνεται αναγνώριση της ένωσης ή των ενώσεων, που συνιστούν την εξεταζόμενη ουσία (ποιοτική ανάλυση). Η ένταση της περιθλώμενης ακτινοβολίας σε κάθε γωνία  $\theta$  είναι συνάρτηση της ποσότητας της κρυσταλλικής ένωσης. Έτσι μπορεί να γίνει ποσοτική ανάλυση μιας ένωσης με κατάλληλη μέτρηση της έντασης της ακτινοβολίας σε επιλεγμένη γωνία  $\theta$  [83].

### **Συσκευή άλεσης**

Η άλεση της αργιλοπυριτικής πρώτης ύλης έλαβε χώρα σε σφαιρόμυλο pro-pilot plant δυναμικότητας 5 kg.

### ***Συσκευή έψησης***

Για τη θερμική καταπόνηση των δοκιμίων κατά τη δομική ανθεκτικότητα σε υψηλές θερμοκρασίες χρησιμοποιήθηκε κατάλληλη συσκευή έψησης της Thermowatt η οποία επιτρέπει στον χρήστη τη ρύθμιση του ρυθμού αύξησης και μείωσης της θερμοκρασίας καθώς επίσης και το χρονική διάρκεια παραμονής στην επιθυμητή θερμοκρασία.

### ***Συσκευή μέτρησης ταχύτητας υπερήχων***

Κατά τη δοκιμή της ανθεκτικότητας σε υψηλές θερμοκρασίες, για την εκτίμηση της συνοχής των δοκιμίων πριν και μετά την θερμική καταπόνησή τους μετρήθηκε η ταχύτητα των υπερήχων. Η συσκευή μέτρησης της ταχύτητας των υπερήχων ήταν η UPV Controls E48 – Ultrasonic Pulse Velocity Tester.

## 6. ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ ΚΑΙ ΣΥΖΗΤΗΣΗ ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΩΝ

### 6.1. Σύνθεση δοκιμίων και χαρακτηρισμός προϊόντων

#### 6.1.1. Γενικά

Με τον όρο γεωπολυμερή χαρακτηρίζονται τα τρισδιάστατα, άμορφα έως ημικρυσταλλικά αργιλοπυριτικά προϊόντα της αντίδρασης ισχυρών αλκαλικών διαλυμάτων με αργιλοπυριτικές πρώτες ύλες. Η γεωσύνθεση πραγματοποιείται σε περιβάλλον υψηλού pH και σε υδροθερμικές συνθήκες σε σχετικά χαμηλές θερμοκρασίες ( $T \leq 120^\circ\text{C}$ ).

Οι συνηθέστερες πρώτες ύλες που χρησιμοποιούνται για τη σύνθεση των γεωπολυμερών είναι διάφορα βιομηχανικά παραπροϊόντα αργιλοπυριτικής σύστασης, όπως η ιπτάμενη τέφρα (υψηλού και χαμηλού ασβεστίου), η σκωρία υψικαμίνων ή οι θερμικά επεξεργασμένες άργιλοι (π.χ. μετακαολίνης). Αν και θεωρητικά, οποιοδήποτε αργιλοπυριτικό υλικό μπορεί να αποτελέσει πρώτη ύλη για την παρασκευή γεωπολυμερών εντούτοις για την παρασκευή γεωπολυμερών με ικανοποιητικές ιδιότητες δεν αρκεί μόνο οι αργιλοπυριτικές πρώτες ύλες να έχουν κατάλληλη χημική σύσταση, δηλαδή ικανοποιητική περιεκτικότητα σε ενώσεις του πυριτίου και του αργιλίου. Άλλοι, επίσης, σημαντικοί παράγοντες, που επιδρούν στο γεωπολυμερισμό, είναι η ορυκτολογική σύσταση των πρώτων υλών, το μέγεθος των σωματιδίων τους, η κοκκομετρική τους διαβάθμιση και η κρυσταλλική τους κατάσταση [1,3,14,28]. Με βάση τα παραπάνω, συνεπάγεται ότι η αργιλοπυριτική πρώτη ύλη πρέπει να συλλέγεται με προσοχή και να χαρακτηρίζεται με ακρίβεια, για να βελτιστοποιηθεί η δραστηριότητα και να παρασκευαστούν γεωπολυμερή με ικανοποιητικές ιδιότητες.

Όπως είναι προφανές, με βάση τον παραπάνω ορισμό, το αλκαλικό διάλυμα ενεργοποίησης είναι απαραίτητο για την παρασκευή των γεωπολυμερών. Το διάλυμα ενεργοποίησης συμβάλλει στη διαλυτοποίηση των ατόμων Si και Al, που περιέχονται στην αργιλοπυριτική πρώτη ύλη, τα οποία θα σχηματίσουν τις γεωπολυμερικές πρόδρομες ενώσεις και, τελικά, το αργιλοπυριτικό υλικό. Τα διαλύματα ενεργοποίησης που χρησιμοποιούνται είναι κυρίως πυριτικά αλκάλια, υδροξείδια αλκαλίων, ανθρακικά αλκάλια ή μίγματα αυτών, αλλά και άλλα πρόσθετα μπορούν να χρησιμοποιηθούν, όπως το αργιλικό νάτριο [21,43]. Η χημική σύσταση και η συγκέντρωση του διαλύματος ενεργοποίησης επηρεάζει σημαντικά τόσο τις ιδιότητες όσο και τη δομή των γεωπολυμερών. Πιο συγκεκριμένα, η συγκέντρωση και το είδος του αλκαλίου, η περιεκτικότητα σε διαλυτό πυρίτιο, καθώς, επίσης, και η περιεκτικότητα του διαλύματος ενεργοποίησης σε νερό επιδρούν συνδυαστικά στις τελικές ιδιότητες των προϊόντων. Για την παραγωγή γεωπολυμερών με ικανοποιητικές ιδιότητες, απαιτείται βελτιστοποίηση των τιμών των παραμέτρων αυτών.

Η εκτίμηση της επίδρασης των παραμέτρων συνολικά σε διάφορα εύρη τιμών απαιτεί ένα μεγάλο αριθμό πειραμάτων που συνεπάγεται αυξημένες ποσότητες αντιδραστηρίων και μεγάλο χρονικό διάστημα εκτέλεσης όλων των συνθέσεων. Για τη μείωση του κόστους και του αριθμού των πειραμάτων που απαιτούνται για τη μελέτη όλων αυτών των παραμέτρων ταυτόχρονα χρησιμοποιήθηκε το πολυπαραγοντικό μοντέλο Taguchi σύμφωνα με το οποίο ο αριθμός των πειραμάτων μειώνεται σημαντικά και μπορεί να προβλεφθούν οι βέλτιστες τιμές των υπό εξέταση παραμέτρων. Σύμφωνα με το μοντέλο αυτό πραγματοποιήθηκε η μελέτη τριών παραμέτρων σύνθεσης (R/Al, Na/Na+K, [Si]R<sup>2</sup>O όπου R: Na ή K) σε τρία επίπεδα τιμών και για το σκοπό αυτό χρησιμοποιήθηκε η ορθογώνια διάταξη L<sup>9</sup> (3<sup>3</sup>), η οποία αντιστοιχεί σε 9 πειράματα. Αναλυτικά οι τιμές των παραμέτρων σύνθεσης και οι αντοχές των γεωπολυμερών που προέκυψαν με τις τιμές αυτές αναλύονται διεξοδικά στις επόμενες παραγράφους.

Αντικείμενο μελέτης της παρούσας διατριβής αποτέλεσε η διερεύνηση της συμπεριφοράς των κονιαμάτων από ιπτάμενη τέφρα σε διάφορα περιβάλλοντα και η συγκριτική αξιολόγησή της με την αντίστοιχη συμπεριφορά συμβατικών τσιμεντοκονιαμάτων. Επιπρόσθετα, χρησιμοποιώντας την ίδια σύνθεση και μεταβάλλοντας την ποσότητα της προστιθέμενης άμμου κατά την παρασκευή των γεωπολυμερών ιπτάμενης τέφρας, εξετάστηκε η επίδραση της άμμου στη συμπεριφορά αυτή. Όπως είναι γνωστό, η ανθεκτικότητα των δοκιμίων είναι άμεσα συνδεδεμένη με τη δομή τους. Η βελτιστοποίηση της σύνθεσης των δοκιμίων με τη βοήθεια του πολυπαραγοντικού μοντέλου Taguchi και η ανάπτυξη υψηλών θλιπτικών αντοχών αναφοράς εκτός από τη μείωση του κόστους και του αριθμού των πειραμάτων είχε ακριβώς αυτό το στόχο, δηλαδή την παρασκευή δοκιμίων με τη μεγαλύτερη δυνατή αδιαπέραστη δομή. Τα τσιμεντοκονιάματα της παρούσας διατριβής παρήχθησαν με την προτυποποιημένη μέθοδο EN 196-1.

## 6.1.2. Παράμετροι σύνθεσης γεωπολυμερών

### 6.1.2.1. Πρώτη ύλη

Στην παρούσα διατριβή επιλέχθηκε η ιπτάμενη τέφρα Μεγαλόπολης ως πρώτη ύλη παρασκευής γεωπολυμερικών παστών και κονιαμάτων. Η χρησιμοποίηση της συγκεκριμένης πρώτης ύλης εμφανίζει περιβαλλοντικά, οικονομικά και τεχνικά οφέλη.

Η ιπτάμενη τέφρα είναι παραπροϊόν της εργοστασίων παραγωγής ηλεκτρικής ενέργειας και παράγεται σε χιλιάδες τόνους σε κάθε ανεπτυγμένη χώρα [1]. Εκτιμάται ότι 9500000 t/y ιπτάμενης τέφρας παράγονται από τα εργοστάσια παραγωγής ηλεκτρικής ενέργειας στην Ελλάδα και μόνο το 10% αυτής της ποσότητας αξιοποιείται στην τεχνολογία τσιμέντου και σκυροδέματος. Η τεχνολογία των γεωπολυμερών παρέχει την ευκαιρία για επαναχρησιμοποίηση – ανακύκλωση του βιομηχανικού αυτού παραπροϊόντος επιφέροντας διπλά οφέλη. Αφενός δίνεται προστιθέμενη αξία στην ιπτάμενη τέφρα και αφετέρου επιλύεται το πρόβλημα εναπόθεσής της [7,32,33]. Αν στα παραπάνω προστεθεί η μείωση των εκπομπών CO<sub>2</sub> καθώς επίσης και η μειωμένη ενέργεια που απαιτείται για την παρασκευή των γεωπολυμερών σε σχέση με τα συμβατικά ανταγωνιστικά δομικά υλικά, είναι φανερό ότι η γεωσύνθεση γενικότερα εμφανίζει σημαντικά περιβαλλοντικά οφέλη (δες ενότητα 1.8).

Στα προαναφερθέντα οικονομικά και περιβαλλοντικά έρχονται να προστεθούν και τα τεχνικά οφέλη που παρουσιάζει η χρήση της ιπτάμενης τέφρας τα οποία σχετίζονται με τη μορφολογία της. Όπως είναι γνωστό, η μορφολογία της αργιλοπυριτικής πρώτης ύλης επηρεάζει τα χαρακτηριστικά των γεωπολυμερών, που παρασκευάζονται από αυτή. Τα σωματίδια της ιπτάμενης τέφρας έχουν σφαιρική μορφή με αποτέλεσμα να παρασκευάζονται γεωπολυμερή με ικανοποιητικές ιδιότητες, δεδομένου ότι η σφαιρική μορφολογία είναι επωφελής στη σύνθεση των γεωπολυμερών, αφού επιτρέπει την καλή εργασιμότητα για χαμηλούς λόγους ανάμιξης υγρών/στερεά [14].

Επιπρόσθετα με βάση τη χημική σύσταση της ιπτάμενης τέφρας, όπως αυτή προσδιορίστηκε μέσω XRF, η συγκεκριμένη ιπτάμενη τέφρα Μεγαλόπολης εμφανίζει μεγάλη περιεκτικότητα σε οξείδιο του πυριτίου, οξείδιο του αργιλίου και οξείδιο του ασβεστίου ενώ ταυτόχρονα παρουσιάζει σχετική μικρή περιεκτικότητα σε οξείδιο του σιδήρου. Προφανώς η παρουσία ικανοποιητικών ποσοτήτων πυριτίου και αργιλίου καθιστά το υλικό αυτό καλή πρώτη ύλη για τη σύνθεση των γεωπολυμερών. Το γεγονός ότι περιέχει σχετικά μικρές ποσότητες σε οξείδιο του σιδήρου κρίνεται επίσης θετικό δεδομένου ότι η παρουσία μεγάλων ποσοτήτων σιδήρου συμβάλλει στην υποβάθμιση των δοκιμίων κατά την έκθεσή τους σε υψηλές θερμοκρασίες [14].



Η επίδραση του οξειδίου του ασβεστίου στη γεωσύνθεση και στις ιδιότητες των παραγόμενων γεωπολυμερών είναι μάλλον ευεργετική καθώς με βάση τη βιβλιογραφία τα γεωπολυμερή που παράγονται με ιπτάμενη τέφρα υψηλού ασβεστίου εμφανίζουν χαμηλότερη διαπερατότητα σε σχέση με την αντίστοιχη διαπερατότητα των γεωπολυμερών που παρασκευάζονται με ιπτάμενη τέφρα χαμηλού ασβεστίου [40,44,113]. Η διαπερατότητα των δοκιμίων παίζει σημαντικό ρόλο στην ανθεκτικότητά τους σε διάφορα διαβρωτικά περιβάλλοντα. Η βελτιστοποίηση των παραμέτρων της σύνθεσης με τη βοήθεια του πολυπαραγοντικού μοντέλου Taguchi και η επιλογή μιας αργιλοπυριτικής πρώτης ύλης με σημαντικές ποσότητες σε οξείδιο του ασβεστίου είχε ακριβώς το στόχο αυτό. Την παρασκευή δοκιμίων με την όσο το δυνατόν πιο αδιαπέραστη δομή. Στο σημείο αυτό πρέπει να τονιστεί ότι η διαπίστωση αυτή ότι δηλαδή η παρουσία του CaO βελτιώνει τις ιδιότητες των παραγόμενων γεωπολυμερών αμφισβητείται. Αρκετοί ερευνητές προτείνουν τη χρησιμοποίηση αργιλοπυριτικών πρώτων υλών χαμηλού ασβεστίου προκειμένου να επιτευχθούν γεωπολυμερή με ικανοποιητικές ιδιότητες. Δεδομένου ότι η πλειοψηφία των ερευνητών υποστηρίζει ότι θα πρέπει να προτιμάται η παρασκευή γεωπολυμερών με ιπτάμενη τέφρα υψηλού ασβεστίου επιλέχθηκε η χρησιμοποίηση της ιπτάμενης τέφρας Μεγαλόπολης.

Όπως αναφέρεται στη βιβλιογραφία, η φάση στην οποία βρίσκονται τα σωματίδια της ιπτάμενης τέφρας, κρυσταλλική ή άμορφη, επηρεάζει τη διαλυτοποίησή της και τη δυνητική της ικανότητα να γεωπολυμεριστεί [14]. Μόνο το ποσοστό της ιπτάμενης τέφρας που βρίσκεται σε άμορφη φάση είναι χημικά δραστικό κατά την αντίδραση του γεωπολυμερισμού [46]. Η ευρεία καμπύλη που παρατηρείται στο ακτινοδιάγραμμα της ιπτάμενης τέφρας πριν την αλκαλική ενεργοποίησή της μεταξύ των 20 και 35° είναι χαρακτηριστική της άμορφης φάσης της ιπτάμενης τέφρας. Το άμορφο αυτό μέρος της πρώτης ύλης αντιδρά με το διάλυμα ενεργοποίησης παρασκευάζοντας το αργιλοπυριτικό γεωπολυμερικό πλέγμα.

Για την παρασκευή των τσιμεντοκονιαμάτων χρησιμοποιήθηκαν δύο τύποι τσιμέντου διαφορετικής κατηγορίας αντοχών CEM II 32.5N και CEM I 42.5N. Η επιλογή των εμπορικών αυτών τύπων έγινε με σκοπό αφενός να μελετηθεί η επίδραση του τύπου του τσιμέντου στην ανθεκτικότητα των παραγομένων τσιμεντοκονιαμάτων και αφετέρου να παραχθούν δοκίμια με δύο επίπεδα αντοχών παραπλήσια των αντίστοιχων αντοχών των γεωπολυμερικών δοκιμίων.

#### 6.1.2.2. Άλεση της ιπτάμενης τέφρας

Το μέγεθος των κόκκων της ιπτάμενης τέφρας είναι, επίσης, μια σημαντική παράμετρος για τη σύνθεση των γεωπολυμερών, εφόσον καθορίζει την ειδική επιφάνεια που είναι αρχικά διαθέσιμη για διαλυτοποίηση από το αλκαλικό διάλυμα και, επομένως τη δραστικότητα της πρώτης ύλης. Τα λεπτόκοκκα σωματίδια είναι περισσότερο δραστικά μιας και έχουν μεγαλύτερη ειδική επιφάνεια [1,14,26].

Η άλεση της ιπτάμενης τέφρας που έγινε στο σφαιρόμυλο pro-pilot plant (δες Κεφάλαιο 5) είχε ως σκοπό την αύξηση της λεπτότητάς της προκειμένου να παραχθούν γεωπολυμερή με βελτιωμένες ιδιότητες. Την άλεση των χονδρόκοκκων πρώτων υλών είχε προτείνει και η ερευνητική ομάδα των Temuujin et al., η οποία παρατήρησε ότι αν και η άλεση δεν οδήγησε σε καμία αξιοσημείωτη μεταβολή της δομής της ιπτάμενης τέφρας, ωστόσο είχε ως αποτέλεσμα την αύξηση των θλιπτικών αντοχών κατά 80% σε σχέση με το αρχικό υλικό. Η αύξηση των θλιπτικών αντοχών, εξαιτίας της άλεσης, αποδόθηκε στην αύξηση της διαλυτοποίησης της ιπτάμενης τέφρας, η οποία συνεπάγεται σε βελτιωμένη γεωσύνθεση [47].

Η λεπτότητα της ιπτάμενης τέφρας που επιτεύχθηκε μέσω της άλεσης ήταν η χαρακτηριστική που απαιτείται για τη χρήση της στην τεχνολογία των δομικών υλικών (δες Κεφάλαιο 5).

### 6.1.2.3. Διαλύματα ενεργοποίησης

Με βάση τον ορισμό των γεωπολυμερών, το αλκαλικό διάλυμα ενεργοποίησης είναι απαραίτητο για τη σύνθεσή τους. Το διάλυμα αυτό παρασκευάζεται σύμφωνα με τις απαιτήσεις της εκάστοτε σύνθεσης, δηλαδή τα καυστικά αλκάλια, το υδατικό κολλοειδές διάλυμα πυριτίας και το νερό προστίθενται σε τέτοιες ποσότητες που να εξασφαλίζουν τους μοριακούς λόγους που απαιτεί η κάθε σύνθεση.

Οι χαρακτηριστικές παράμετροι που χρησιμοποιούνται στη βιβλιογραφία για τη σύνθεση των γεωπολυμερών είναι οι τιμές των μοριακών λόγων  $R/Al$ ,  $[Si]/R^2O$  και  $Na/Na+K$  όπου  $R$ :  $Na$  ή  $K$ . Οι τιμές των λόγων αυτών επιδρούν καθοριστικά στις ιδιότητες των παραγόμενων γεωπολυμερών. Στην παρούσα διατριβή οι τιμές των λόγων αυτών βελτιστοποιήθηκαν με τη βοήθεια του πολυπαραγοντικού μοντέλου Taguchi εξασφαλίζοντας στα παραγόμενα γεωπολυμερή τις μεγαλύτερες δυνατές αντοχές πάντα με βάση τα επίπεδα των τιμών που είχαν τεθεί. Το εύρος τιμών των παραπάνω υπό μελέτη λόγων βασίστηκε σε προηγούμενη εμπειρία του εργαστηρίου και σε βιβλιογραφικές πηγές. Τα αντιδραστήρια που χρησιμοποιήθηκαν για την παρασκευή των διαλυμάτων ενεργοποίησης καθώς επίσης και η διαδικασία παρασκευής τους περιγράφονται αναλυτικά στο Κεφάλαιο 5.

Στο σημείο θα πρέπει να τονιστεί ότι σε όλες οι συνθέσεις ο λόγος  $m_{\text{στερεών}}/m_{\text{υγρών}}$  παρέμεινε σταθερός. Η διατήρηση της ίδιας τιμής είχε ως σκοπό να μην υπεισέρθει ένας ακόμα παράγοντας που επηρεάζει τη γεωσύνθεση και επομένως τις τελικές αντοχές των παραγόμενων δοκιμίων. Όπως ο λόγος νερού προς τσιμέντο αποτελεί καθοριστικό παράγοντα για την ανθεκτικότητα των κατασκευών σκυροδέματος τσιμέντου Portland, έτσι και ο λόγος νερού προς αργιλοπυριτική πρώτη ύλη επηρεάζει το πορώδες, τις αντοχές και την ανθεκτικότητα των γεωπολυμερών. Η μείωση της περιεκτικότητας του διαλύματος ενεργοποίησης σε νερό έχει ως αποτέλεσμα την ελάττωση του πορώδους και την αύξηση της αντοχής των δοκιμίων, ενώ οι υψηλές τιμές του λόγου  $m_{\text{στερεών}}/m_{\text{υγρών}}$  οδηγούν σε περισσότερα κενά και σε χαμηλότερες θλιπτικές αντοχές [10,26,40,44,48,57]. Με βάση τα παραπάνω, είναι σαφές ότι η μείωση της περιεκτικότητας της σύνθεσης σε νερό συμβάλει σε καλύτερο γεωπολυμερισμό. Υπάρχει, ωστόσο, ένας περιορισμός ως προς αυτό και αφορά στην ελάχιστη δυνατή ποσότητα νερού που πρέπει σε κάθε περίπτωση να προστεθεί, ώστε να εξασφαλίζεται ικανοποιητική εργασιμότητα. Η ανεπαρκής ποσότητα νερού μπορεί να προκαλέσει ανεπαρκή ύγρανση των σωματιδίων της ιπτάμενης τέφρας, επηρεάζοντας αρνητικά την εργασιμότητα της πάστας και άρα τη χύτευσή της και να οδηγήσει σε μειωμένες θλιπτικές αντοχές [49].

Για τους λόγους αυτούς στην παρούσα διατριβή τα δοκίμια παρασκευάστηκαν με την μικρότερη δυνατή ποσότητα του νερού ώστε οι αντοχές να είναι οι όσο το δυνατόν μεγαλύτερες χωρίς ωστόσο να μειώνεται σημαντικά η εργασιμότητα η οποία θα παρεμπόδιζε τη συμπύκνωσή τους. Ο ρόλος του νερού στην αντίδραση γεωπολυμερισμού περιγράφεται με σαφήνεια στην ενότητα 1.3.3.

### 6.1.2.4. Προσθήκη αδρανών

Όπως είναι γνωστό, τα παραγόμενα γεωπολυμερή της ιπτάμενης τέφρας εμφανίζουν χαμηλές πρώιμες αντοχές και προβλήματα ανθεκτικότητας, εξαιτίας της χαμηλής δραστικότητας της ιπτάμενης τέφρας [37]. Προκειμένου να δοθεί λύση στο πρόβλημα αυτό, η ερευνητική κοινότητα στράφηκε στη χρησιμοποίηση διαφόρων ανόργανων υλικών, όπως είναι το  $CaCO_3$ , η χαλαζιακή άμμος κ.α. Τα υλικά αυτά ήδη χρησιμοποιούνται με επιτυχία στην παρασκευή των συμβατικών δομικών υλικών και πιθανά να έχουν την ίδια ευεργετική δράση και στην περίπτωση της παρασκευής των γεωπολυμερών. Πράγματι, στις περισσότερες περιπτώσεις, η προσθήκη αδρανών εκτός από τα σημαντικά οικονομικά οφέλη επιφέρει βελτίωση στη

συμπεριφορά των γεωπολυμερών [27,53,61], αν και μειώνει τις αρχικές μηχανικές αντοχές των σύνθετων υλικών σε σχέση με τις πάστες.

Για το λόγο αυτό στην παρούσα διατριβή παρασκευάστηκαν κονιάματα ιπτάμενης τέφρας και υποβλήθηκαν σε διάφορες δοκιμές προκειμένου να διερευνηθεί η ανθεκτικότητά τους. Το γεγονός ότι για τη σύνθεσή τους επιλέχτηκε ασβεστολιθική άμμος αντί για τη συνήθη πυριτική πρότυπη άμμο δεν έγινε τυχαία. Στη βιβλιογραφία αναφέρεται ότι η προσθήκη ασβεστολιθικής άμμου βελτιώνει τις ιδιότητες των παραγόμενων γεωπολυμερικών υλικών. Η καλύτερη συμπεριφορά των ασβεστολιθικών αδρανών, έναντι των πυριτικών, αποδίδεται στην ύπαρξη των ιόντων ασβεστίου τα οποία αφενός εξουδετερώνουν το αρνητικό φορτίο των τετράδρων Al και, αφετέρου επιτρέπουν διασύνδεση των μεμονωμένων αλυσίδων Si-O-Al-O, δίνοντας με αυτό τον τρόπο ώθηση για την ανάπτυξη μιας πιο ισχυρής γεωπολυμερικής δομής, η οποία χαρακτηρίζεται από υψηλότερες τιμές θλιπτικής αντοχής [43].

#### 6.1.2.5. Συνθήκες θερμικής ωρίμανσης

Όπως είναι γνωστό, η επίδραση της θερμοκρασίας και του χρόνου ωρίμανσης στην ανάπτυξη των αντοχών, στην κινητική της αντίδρασης του γεωπολυμερισμού και εν τέλει στην ποιότητα των τελικών προϊόντων είναι σημαντική [1,9,10,12,13,15,16,37,43,51,57,58,59,60]. Η εύρεση των βέλτιστων συνθηκών ωρίμανσης των δοκιμίων αποτελεί αναγκαία προϋπόθεση για την παρασκευή γεωπολυμερών με ικανοποιητικές ιδιότητες. Ειδικά στην περίπτωση παρασκευής γεωπολυμερών από ιπτάμενη τέφρα, όπως στην παρούσα εργασία, η θερμική ωρίμανση αποκτά ακόμα μεγαλύτερη σημασία εξαιτίας της χαμηλότερης δραστηριότητας της ιπτάμενης τέφρας σε σύγκριση με τις άλλες αργιλοπυριτικές πρώτες ύλες [21,23,43]. Όπως τονίζεται στη διδακτορική διατριβή της X. Παναγιωτοπούλου [3] η χρήση χαμηλότερης θερμοκρασίας από τη βέλτιστη είναι υπεύθυνη για τον ατελή γεωπολυμερισμό του υλικού, ενώ η χρήση μεγαλύτερης θερμοκρασίας προκαλεί επιφανειακές ρωγμές και υποβάθμιση των τελικών προϊόντων. Με τον ίδιο τρόπο επιδρά και ο χρόνος παραμονής στην συγκεκριμένη θερμοκρασία. Είναι δυνατόν η παραμονή σε μια επιθυμητή θερμοκρασία για μικρότερο χρόνο να συντελέσει στην μη ολοκλήρωση της αντίδρασης ενώ παραμονή για μεγαλύτερο χρονικό διάστημα να επηρεάσει δυσμενώς την ποιότητα των τελικών προϊόντων.

Όπως αναφέρθηκε στο κεφάλαιο 5, τα γεωπολυμερή μετά την ανάμειξη της αργιλοπυριτικής πρώτης ύλης με το διάλυμα ενεργοποίησης, την ομογενοποίησή τους, τη χύτευση σε μήτρες, τη συμπύκνωσή τους, αφού καλύφθηκαν, αφέθηκαν σε θερμοκρασία περιβάλλοντος για 2 h και έπειτα τοποθετήθηκαν στο πυριατήριο στους 70°C για 48 h. Η σύνθεση και η σκλήρυνση των γεωπολυμερών πραγματοποιήθηκε σε ατμοσφαιρική πίεση. Η επιλογή των συγκεκριμένων συνθηκών ωρίμανσης στηρίχθηκε σε προηγούμενη εμπειρία του εργαστηρίου [3], οι οποίες βρίσκονται σε συμφωνία με τις αντίστοιχες συνθήκες ωρίμανσης που χρησιμοποιήθηκαν σε εργασίες της διεθνούς βιβλιογραφίας. Όπως στην διδακτορική διατριβή της Παναγιωτοπούλου έτσι στις μελέτες αυτές τονίζεται ότι η θερμική επεξεργασία των γεωπολυμερικών δοκιμίων σε χαμηλές θερμοκρασίες έως τους 30°C και σε υψηλότερες των 85°C οδηγεί σε μείωση των θλιπτικών αντοχών και εξηγούνται αναλυτικά οι λόγοι για τους οποίους λαμβάνει χώρα η μείωση αυτή [5,9,12,13,41,51] (δες ενότητα 1.4).

Εκτός από τη χρονική διάρκεια και τη θερμοκρασία της θερμικής ωρίμανσης, ο χρόνος παραμονής σε θερμοκρασία περιβάλλοντος πριν την τοποθέτηση των δοκιμίων στο φούρνο έχει διαπιστωθεί ότι επιδρά θετικά στις ιδιότητες των παραγόμενων γεωπολυμερών. Η παραμονή των δοκιμίων για 2 h σε θερμοκρασία περιβάλλοντος βελτίωσε τις επιτευχθείσες ιδιότητές τους [3]. Σε ανάλογα συμπεράσματα κατέληξε και η Bakharev σε διάφορες εργασίες της [1,23]. Η βελτίωση αυτή αποδόθηκε στη μεγαλύτερη διαλυτοποίηση της πυριτίας και της αλούμινας, οι οποίες είναι τα κύρια συστατικά για την παρασκευή του

αργιλοπυριτικού πλέγματος εξαιτίας της υστέρησης των 2 h πριν την τοποθέτηση των δοκιμίων στο πυριατήριο.

#### 6.1.2.6. Συνθήκες υγρασίας

Οι συνθήκες της υγρασίας επηρεάζουν σημαντικά τις ιδιότητες των παραγόμενων γεωπολυμερών καθώς από αυτές εξαρτάται η πιθανότητα ενανθράκωσής τους. Όπως έχει προκύψει από πειραματικά δεδομένα, όταν η σχετική υγρασία του περιβάλλοντος κυμαίνεται στο εύρος 45 έως 75%, κατά την ωρίμανση των γεωπολυμερών, ευνοείται η ενανθράκωση των δοκιμίων, η οποία έχει αρνητική επίδραση στην ανάπτυξη της μηχανικής αντοχής τους. Το φαινόμενο αυτό μπορεί να αποφευχθεί ελέγχοντας τις συνθήκες του περιβάλλοντος συντήρησης, δηλαδή διατηρώντας υψηλές τιμές σχετικής υγρασίας [35]. Εκτός από το εν δυνάμει πρόβλημα της ενανθράκωσης θα πρέπει να τονιστεί ότι το νερό είναι απαραίτητο για τη διατήρηση της αντοχής και της σταθερότητας του όγκου του γεωπολυμερούς [48]. Για τους λόγους αυτούς τα γεωπολυμερή καλύφθηκαν με ελαστική μεμβράνη ώστε να αποφευχθεί η εξάτμιση της υγρασίας τους η οποία αφενός θα προκαλούσε συρρίκνωση και ρωγμές κατά το στάδιο της θερμικής ωρίμανσης και αφετέρου θα συνέβαλε πιθανά στην ενανθράκωσή τους όπως περιγράφηκε προηγουμένως.

#### 6.1.3. Προσδιορισμός της βέλτιστης σύνθεσης γεωπολυμερικής πάστας με το πολυπαραγοντικό μοντέλο Taguchi

Η γεωσύνθεση είναι μια αρκετά σύνθετη διαδικασία η οποία επηρεάζεται από πολλούς παράγοντες οι οποίοι σχετίζονται με την αργιλοπυριτική πρώτη ύλη, τη σύσταση του διαλύματος ενεργοποίησης αλλά και τις συνθήκες θερμικής ωρίμανσης. Επιλέγοντας την κατάλληλη αργιλοπυριτική πρώτη ύλη με βάση τη χημική, ορυκτολογική σύσταση της, την μορφολογία κλπ και εφαρμόζοντας τις βέλτιστες συνθήκες ωρίμανσης, όπως αυτές προκύπτουν από παλιότερες μελέτες του εργαστηρίου, αρκεί η αριστοποίηση της σύστασης του διαλύματος ενεργοποίησης προκειμένου να παραχθούν δοκίμια με τις βέλτιστες ιδιότητες.

Οι χαρακτηριστικές παράμετροι που μελετήθηκαν στην παρούσα διατριβή ήταν: η αναλογία αλκαλίων προς αργίλιο ( $R/Al$ , όπου  $R:Na$  ή  $K$ ), το είδος των αλκαλίων ( $Na/Na+K$ ) και η περιεκτικότητα του διαλύματος ενεργοποίησης σε διαλυτό πυρίτιο ( $[Si]/R^2O$ ). Σε όλες τις συνθέσεις ο λόγος των μαζών των στερεών/υγρών παρέμεινε σταθερός. Όπως έχει αναφερθεί, για τη μείωση του κόστους και του αριθμού των πειραμάτων που απαιτούνται για τη μελέτη των παραμέτρων αυτών χρησιμοποιήθηκε το πολυπαραγοντικό μοντέλο Taguchi. Με τη βοήθεια του μοντέλου αυτού πραγματοποιήθηκε η μελέτη των τριών παραμέτρων σύνθεσης ( $R/Al$ ,  $Na/Na+K$  και  $[Si]/R^2O$ ) σε τρία επίπεδα τιμών και για το σκοπό αυτό χρησιμοποιήθηκε η  $L_9$  ( $3^3$ ) ορθογώνια διάταξη, η οποία αντιστοιχεί σε 9 πειράματα.

Οι λόγοι που επιλέχθηκαν για να μελετηθούν με το μοντέλο Taguchi και το εύρος των τιμών τους δίνεται στον πίνακα που ακολουθεί (Πίνακας 6-1). Το εύρος των τιμών των παραμέτρων καθορίστηκε με βάση φυσικούς και χημικούς περιορισμούς όπως αυτοί διατυπώνονται στη βιβλιογραφία (δες ενότητα 1.3).

Πίνακας 6-1: Παράμετροι και επίπεδα τιμών που μελετήθηκαν με το μοντέλο Taguchi

Παράμετροι σύνθεσης	Επίπεδο 1	Επίπεδο 2	Επίπεδο 3
Αναλογία αλκαλίων προς αργίλιο (R/Al)	0.8	1.0	1.2
Είδος αλκαλίων Na/Na+K	0.0	0.5	1.0
Περιεκτικότητα του διαλύματος ενεργοποίησης σε διαλυτό πυρίτιο [Si]/R <sub>2</sub> O	1.0	1.5	2.0

Η ορθογώνια διάταξη, η οποία επιτρέπει την εξέταση τριών παραγόντων σε τρία επίπεδα δίνεται στον παρακάτω πίνακα (Πίνακας 6-2).

Πίνακας 6-2: Τιμές παραμέτρων ανά σύνθεση όπως αυτές προέκυψαν από το μοντέλο Taguchi

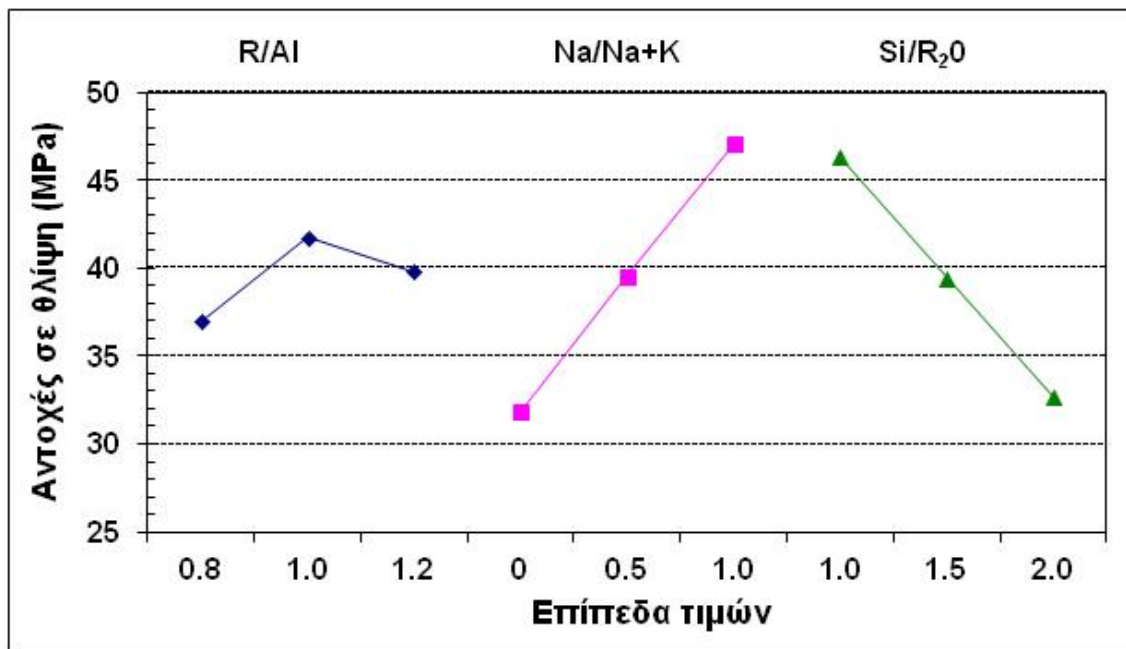
Συνθέσεις	Τιμές παραμέτρων		
	R/Al	Na/Na+K	[Si]/R <sub>2</sub> O
Πείραμα 1	0.8	0.0	1.0
Πείραμα 2	0.8	0.5	1.5
Πείραμα 3	0.8	1.0	2.0
Πείραμα 4	1.0	0.0	1.5
Πείραμα 5	1.0	0.5	2.0
Πείραμα 6	1.0	1.0	1.0
Πείραμα 7	1.2	0.0	2.0
Πείραμα 8	1.2	0.5	1.0
Πείραμα 9	1.2	1.0	1.5

Οι ποσότητες των πρώτων υλών δηλαδή της ιπτάμενης τέφρας, του καυστικού νατρίου ή/και του καυστικού καλίου, του κολλοειδούς διαλύματος πυριτίας και του νερού υπολογίστηκαν με τέτοιο τρόπο ώστε να ικανοποιούν τις παραμέτρους του κάθε πειράματος. Τα δοκίμια τα οποία παρασκευάστηκαν σύμφωνα με τους λόγους του προηγούμενου πίνακα υποβλήθηκαν σε μονοαξονική ανεμπόδιστη θλίψη ώστε να διερευνηθεί η επίδραση των παραμέτρων αυτών στις θλιπτικές τους αντοχές. Οι τιμές των αντοχών για κάθε πείραμα (μέσος όρος 3 δοκιμίων) αποτυπώνονται στον πίνακα που ακολουθεί (Πίνακας 6-3).

Πίνακας 6-3: Τιμές θλιπτικών αντοχών ανά σύνθεση

Συνθέσεις	Αντοχές σε θλίψη (MPa)
Πείραμα 1	34.0
Πείραμα 2	39.5
Πείραμα 3	37.4
Πείραμα 4	33.7
Πείραμα 5	32.8
Πείραμα 6	58.7
Πείραμα 7	28.0
Πείραμα 8	46.3
Πείραμα 9	45.1

Οι πρωτογενείς αυτές μετρήσεις του παραπάνω πίνακα επεξεργάστηκαν με τη μέθοδο ANOVA (Analysis of Variance) όπως απαιτεί το μαθηματικό μοντέλο πολυπαραγοντικού σχεδιασμού Taguchi. Οι επεξεργασμένες αυτές τιμές των αντοχών των γεωπολυμερών σε συνάρτηση με τους χαρακτηριστικούς λόγους R/Al, Na/Na+K και [Si]R<sub>2</sub>O παρουσιάζονται γραφικά στο Σχήμα 6-1.



Σχήμα 6-1: Αντοχές σε θλίψη των γεωπολυμερών σε συνάρτηση με τους χαρακτηριστικούς λόγους R/Al, Na/Na+K και [Si]R<sub>2</sub>O

Στον παρακάτω πίνακα (Πίνακας 6-4) παρατίθενται η % συμβολή των τριών παραμέτρων σύνθεσης (R/Al, Na/Na+K και [Si]R<sub>2</sub>O) στη διαμόρφωση των μηχανικών αντοχών των παραγόμενων δοκιμίων όπως προέκυψε από την μαθηματική επεξεργασία των μετρήσεων των αντοχών των 9 πειραμάτων του μοντέλου Taguchi.

Πίνακας 6-4: Συμβολή διαφόρων παραμέτρων στη διαμόρφωση των αντοχών των δοκιμίων

Παράμετροι	R/Al	Na/Na+K	[Si]/R <sub>2</sub> O
% συμβολή της κάθε παραμέτρου στις αντοχές	6.3	58.7	35.0

Με βάση τις τιμές του πίνακα αυτού είναι φανερό ότι η παράμετρος με την μεγαλύτερη επίδραση στην ανάπτυξη των μηχανικών αντοχών των παστών ιπτάμενης τέφρας είναι το είδος του αλκαλίου (λόγος Na/Na+K). Η μεταβολή του λόγου αυτού επηρεάζει σε ποσοστό 58.7% τις μηχανικές ιδιότητες των παραγόμενων δοκιμίων. Δεύτερος σε συμβολή στην ανάπτυξη των αντοχών έρχεται ο λόγος [Si]/R<sub>2</sub>O, ο οποίος αναφέρεται στην ποσότητα του διαλυτού πυριτίου που προστίθεται στο διάλυμα ενεργοποίησης με ποσοστό επίδρασης που κυμαίνεται στο 35%. Τέλος με βάση τα αποτελέσματα της παρούσας διατριβής ο λόγος R/Al φαίνεται να συνεισφέρει σε πολύ μικρό ποσοστό, της τάξης του 6.3% στη διαμόρφωση των αντοχών των δοκιμίων.

Με τη βοήθεια του Σχήματος 6-1 προκύπτουν και άλλα ενδιαφέροντα συμπεράσματα. Τα γεωπολυμερή που παρασκευάστηκαν με καυστικό νάτριο εμφανίζουν αρκετά μεγαλύτερες αντοχές της τάξης των 47.1 MPa σε σύγκριση με τα δοκίμια που παρασκευάστηκαν με

πυριτικό κάλιο ή με ανάμειξη καυστικού καλίου και καυστικού νατρίου των οποίων οι αντοχές ήταν 31.9 και 39.5 MPa αντίστοιχα. Όσον αφορά τον λόγο  $[Si]/R_2O$  είναι φανερό ότι η βέλτιστη τιμή του είναι 1 και για μεγαλύτερη προσθήκη διαλυτής πυριτίας ( $[Si]/R_2O=1.5$  ή  $[Si]/R_2O=2$ ) παρατηρείται σημαντική μείωση των αντοχών των δοκιμίων. Συγκεκριμένα οι μέσες τιμές των αντοχών των δοκιμίων που παρασκευάστηκαν με λόγο  $[Si]/R_2O=1.5$  έφτασαν τα 39.4 MPa από 46.3 MPa που ήταν για λόγο  $[Si]/R_2O=1.0$ . Η μείωση αυτή συνεχίστηκε για περαιτέρω αύξηση της τιμής του λόγου αυτού από 1.5 σε 2.0 οπότε οι τιμές των δοκιμίων αυτών άγγιξαν τα 32.7 MPa. Αντίθετα η συνάρτηση των αντοχών με την αύξηση του λόγου R/Al δεν ήταν γνησίως μονότονη. Ενώ οι αντοχές των δοκιμίων αυξήθηκαν, όταν η τιμή του λόγου R/Al αυξήθηκε από 0.8 (37 MPa) σε 1.0 (41.7 MPa), μεγαλύτερη αύξηση του συγκεκριμένου λόγου σε 1.2 οδήγησε σε μείωση των αντοχών (39.8 MPa).

Με βάση τα παραπάνω συμπεραίνεται ότι οι βέλτιστες συνθήκες για τη σύνθεση των παστών ιπτάμενης τέφρας, όπως προέκυψε με τη βοήθεια του πολυπαραγοντικού μοντέλου Taguchi, είναι  $R/Al=1$ ,  $Na/Na+K=1$  και  $[Si]R_2O=1$ .

### Επίδραση λόγου R/Al

Το γεγονός ότι η συνεχής αύξηση του διαλύματος ενεργοποίησης σε καυστικά αλκάλια δεν συνεπάγεται τη αύξηση των θλιπτικών αντοχών των παραγόμενων δοκιμίων έχει διαπιστωθεί από αρκετούς ερευνητές στη διεθνή βιβλιογραφία. Η εξήγηση του φαινομένου αυτού είναι η ακόλουθη:

Το πρώτο στάδιο της γεωσύνθεσης είναι η διαλυτοποίηση της αργιλοπυριτικής πρώτης ύλης, η οποία απαιτεί την παρουσία ισχυρών αλκαλικών διαλυμάτων. Κατά το στάδιο αυτό λαμβάνει χώρα μερική ή συνολική διάλυση της υαλώδους δομής της πρώτης ύλης και, στη συνέχεια, μετασχηματισμός της σε ένα πολύ συμπαγές σύνθετο υλικό. Είναι προφανές ότι αυξάνοντας τη συγκέντρωση σε NaOH ή/και KOH (αύξηση του pH) διευκολύνεται η διαλυτοποίηση των φάσεων Si και Si-Al της πρώτης ύλης. Οι αυξημένες περιεκτικότητες σε Si και Al, στην υδατική φάση των γεωπολυμερικών συστημάτων, είναι απαραίτητες για την έναρξη του σχηματισμού των ολιγομερικών πρόδρομων ενώσεων, οι οποίες με τη σειρά τους πολυσυμπυκνώνονται και σχηματίζουν τα γεωπολυμερικά προϊόντα. Συνεπώς, αυξάνοντας τις συγκεντρώσεις των καυστικών αλκαλίων βελτιώνεται ο γεωπολυμερισμός (καλύτερη απόδοση της αντίδρασης γεωπολυμερισμού), και προκύπτουν γεωπολυμερή με καλύτερες ιδιότητες (π.χ. υψηλή θλιπτική αντοχή μικρό πορώδες) [13,16,21,44,49].

Ωστόσο, η αύξηση των αντοχών των δοκιμίων με την αύξηση της συγκέντρωσης του διαλύματος σε καυστικό αλκάλιο δεν είναι συνεχής. Η παρατεταμένη αύξηση της συγκέντρωσης του διαλύματος ενεργοποίησης σε NaOH ή KOH ή μείγμα αυτών, μειώνει την εργασιμότητα των γεωπολυμερικών μιγμάτων. Για να αντιμετωπιστεί το πρόβλημα αυτό και να επιτευχθούν μίγματα με ικανοποιητική εργασιμότητα, συνήθως προστίθεται επιπλέον νερό. Η προσθήκη του νερού όμως υποβαθμίζει τις ιδιότητες των παραγόμενων προϊόντων [51].

Υποβάθμιση των αντοχών των δοκιμίων εξαιτίας της προσθήκης καυστικού αλκαλίου σε ποσότητα μεγαλύτερη από τη βέλτιστη διαπιστώθηκε και σε άλλες εργασίες. Εκτός από τα προβλήματα εργασιμότητας που προκαλούν οι μεγάλες τιμές του λόγου R/Al δυσχεραίνοντας τη συμπύκνωση των δοκιμίων, οι ερευνητές απέδωσαν τη μείωση των αντοχών στο εξής φαινόμενο:

Όταν η συγκέντρωση των  $OH^-$  είναι αρκετά υψηλή (μοριακότητα του NaOH της τάξης των 12M), η διαλυτοποίηση και η υδρόλυση της ιπτάμενης τέφρας επιταχύνονται, αλλά η πολυσυμπύκνωση παρεμποδίζεται, οδηγώντας σε γεωπολυμερή χαμηλότερων αντοχών. Στη

συγκεκριμένη περίπτωση τα ολιγομερή των πυριτικών ενώσεων, όπως το  $\text{Si}_4\text{O}_8(\text{OH})_6^{2-}$  και το  $\text{Si}_4\text{O}_8(\text{OH})_4^{4-}$ , χάνουν τη σταθερότητά τους υπέρ των μονοπύρηνων πυριτικών ενώσεων. Αυτό σημαίνει ότι το ισοζύγιο των χημικών ενώσεων, στις συνθήκες αυτές, μετατοπίζεται προς το σχηματισμό μονοπύρηνων χημικών ενώσεων, ελαχιστοποιώντας τη συγκέντρωση των ολιγομερικών πυριτικών ενώσεων στην υδατική φάση. Με αυτό τον τρόπο επιβραδύνεται η διεργασία της πολυσυμπύκνωσης και οι τιμές των θλιπτικών αντοχών των γεωπολυμερικών υλικών μειώνονται δραματικά. Επιπρόσθετα, τα πλεονάζοντα ιόντα νατρίου ενδέχεται να αντιδράσουν με το διοξείδιο του άνθρακα και να σχηματίσουν κρυστάλλους ανθρακικού νατρίου, οι οποίοι επίσης καθιστούν τη δομή ασταθή [16,21,48,49,52,53]. Η αύξηση της έντασης των χαρακτηριστικών ανακλάσεων του νατρίου στα δοκίμια που παρασκευάστηκαν με τιμή  $R/AI=1.2$  επιβεβαιώνουν την παρατήρηση αυτή.

Με βάση τα παραπάνω προκύπτει ότι η προσθήκη των καυστικών αλκαλίων παίζει καθοριστικό ρόλο στη γεωσύνθεση. Η μικρή συνεισφορά του λόγου  $R/AI$  στη διαμόρφωση των αντοχών των δοκιμίων μάλλον οφείλεται στο μικρό εύρος των τιμών που επιλέχθηκε να λαμβάνει ο συγκεκριμένος λόγος 0.8 έως 1.2. Ενδεχομένως για μεγαλύτερο εύρος τιμών τα αποτελέσματα να ήταν διαφορετικά.

### Επίδραση λόγου $[Si]/R_2O$

Όσον αφορά την επίδραση του λόγου  $[Si]/R_2O$  στην ανάπτυξη των αντοχών των παστών ιπτάμενης τέφρας μπορούν να ειπωθούν τα εξής:

Είναι γνωστό, ότι η ενεργοποίηση της ιπτάμενης τέφρας με διαλύματα υδροξειδίων καλίου ή/και νατρίου, χωρίς την προσθήκη πυριτικού διαλύματος, οδηγεί στο σχηματισμό περισσότερο κρυσταλλικών προϊόντων, πρωτίστως ζεολίθων, σε βάρος του άμορφου τζελ που είναι το κύριο προϊόν της αντίδρασης γεωπολυμερισμού [7,23,29,40]. Η παρουσία κρυσταλλικών φάσεων στα γεωπολυμερή έχει ως αποτέλεσμα τις μειωμένες θλιπτικές αντοχές τους [23,26,29].

Για το λόγο αυτό κατά τον πειραματικό σχεδιασμό της παρούσας διατριβής προστέθηκε κολλοειδές διάλυμα πυριτίας στο διάλυμα ενεργοποίησης. Η προσθήκη διαλυτού πυριτίου αυξάνει το λόγο πυριτίου/αργίλιο, βελτιώνει τη δομή του αργιλοπυριτικού πλέγματος και μειώνει την πιθανότητα εμφάνισης ζεολίθων, οδηγώντας σε πυκνότερο και πιο συμπαγές γεωπολυμερικό πλέγμα με μειωμένο πορώδες [22,26,40,54,55].

Η αύξηση των αντοχών των δοκιμίων εξαιτίας της προσθήκης πηγής πυριτίου στο διάλυμα ενεργοποίησης εξηγείται με βάση τα παρακάτω: Το διαλυτό πυρίτιο παρέχει στην υδατική φάση του γεωπολυμερικού συστήματος διαλυτές πυριτικές ενώσεις, οι οποίες είναι απαραίτητες για την έναρξη του σχηματισμού των ολιγομερών (μονομερή, διμερή, τριμερή και τετραμερή πυριτίου), τα οποία, ακολούθως, πολυσυμπυκνώνονται και σχηματίζουν το αργιλοπυριτικό πλέγμα. Επομένως, αύξηση της ποσότητας σε διαλυτό πυρίτιο του διαλύματος ενεργοποίησης συνεπάγεται αύξηση της απόδοσης της αντίδρασης του γεωπολυμερισμού. Η αύξηση του λόγου  $[Si]/R_2O$ , που προκαλείται από την προσθήκη διαλυτού πυριτικού νατρίου στην υδατική φάση του γεωπολυμερικού συστήματος, έχει σαν αποτέλεσμα τη βαθμιαία μετατόπιση του χημικού συστήματος από τις μονοπυριτικές αλυσίδες και από τα μονοπυριτικά κυκλικά τριμερή σε ενώσεις με μεγαλύτερους δακτυλίους και, έπειτα, σε πολύπλοκες δομές και πολυμερή, σχηματίζοντας το τρισδιάστατο γεωπολυμερικό δίκτυο [49].

Υπάρχει ωστόσο μια μέγιστη τιμή συγκέντρωσης σε διαλυτό πυρίτιο πέραν της οποίας παρατηρείται σημαντική μείωση των θλιπτικών αντοχών [12,16,22,26,28,49]. Η υπερβολική ποσότητα πυριτικών εμποδίζει την εξάτμιση του νερού, μειώνει την εργασιμότητα των γεωπολυμερών και, ως εκ τούτου, δυσκολεύει το σχηματισμό του αργιλοπυριτικού πλέγματος



[16,51]. Το διάλυμα πυριτικού νατρίου είναι από μόνο του ένα διάλυμα με πολύ υψηλό ιξώδες, και, συνεπώς, μια αύξηση στην ποσότητά του ελαττώνει τη ροή του γεωπολυμερούς, προκαλώντας δυσκολίες κατά τη χύτευσή του. Για να επιτευχθούν μίγματα με κατάλληλη ροή, προστίθεται μεγαλύτερη ποσότητα νερού με αποτέλεσμα να μειώνονται οι αντοχές των δοκιμίων [49,51].

Εκτός από τα προβλήματα που σχετίζονται με τη μειωμένη εργασιμότητα του μίγματος ανάμειξης, οι μεγάλες συγκεντρώσεις σε διαλυτό πυρίτιο παρεμποδίζουν την αναδιοργάνωση του γεωπολυμερικού πλέγματος η οποία αποτελεί το τέταρτο στάδιο της γεωσύνθεσης σύμφωνα με την ομάδα του van Deventer. Ο μηχανισμός της αντίδρασης του γεωπολυμερισμού που έχει προτείνει η συγκεκριμένη ομάδα αποτελείται από τα εξής στάδια: (α) τη διαλυτοποίηση, (β) το στάδιο της ισορροπίας του συστήματος, (γ) τη γελοποίηση, (δ) τη συναίρεση - αναδιοργάνωση, και (ε) τον πολυμερισμό και την πήξη.

Μόλις έρθουν σε επαφή το διάλυμα ενεργοποίησης με την αργιλοπυριτική πρώτη ύλη λαμβάνει χώρα διαλυτοποίηση της τελευταίας με αποτέλεσμα να δημιουργούνται οι πρόδρομες ενώσεις του γεωπολυμερισμού. Τα πρόδρομα γεωπολυμερή βρίσκονται με τη μορφή μιας υψηλά ενεργής ενδιάμεσης φάσης (τζελ). Μετά το στάδιο της γελοποίησης, λαμβάνει χώρα μετασχηματισμός, εξαιτίας της συνεχιζόμενης αντίδρασης ή της δομικής αναδιοργάνωσης, η οποία επιφέρει την αποβολή του νερού από τα διάκενα της δομής προς το κύριο τμήμα του γεωπολυμερούς. Αυτή η διεργασία είναι γνωστή ως συναίρεση - αναδιοργάνωση. Έχει αποδειχτεί ότι οι χαμηλότεροι λόγοι  $[Si]/R_2O$  διευκολύνουν τη συναίρεση στα αργιλοπυριτικά υλικά. Ως εκ τούτου, οι μικρότερες και πιο ασταθείς ενώσεις, που είναι παρούσες στη φάση του διαλύματος και στη δομή του τζελ του γεωπολυμερούς, με τους χαμηλότερους λόγους  $[Si]/R_2O$  στο διάλυμα ενεργοποίησης, επιτρέπουν μεγαλύτερο βαθμό δομικής αναδιοργάνωσης και πολυμερισμού του τζελ πριν από τη σκλήρυνση. Στα δοκίμια με υψηλότερες συγκεντρώσεις διαλυτών πυριτικών η αναδιοργάνωση της δομής του τζελ παρεμποδίζεται με αποτέλεσμα στα γεωπολυμερή αυτά να σχηματίζονται κατά το στάδιο της σκλήρυνσης μόνο μικρές και ίσως όχι πλήρως συμπυκνωμένες και διασταυρούμενες αλυσίδες τετραέδρων πυριτίου και αργιλίου [11].

Η συνεχής μείωση των αντοχών των δοκιμίων για τιμές λόγου  $[Si]/R_2O$  μεγαλύτερες από τη βέλτιστη ( $>1$ ) εξηγούνται ικανοποιητικά με βάση τα παραπάνω. Στο σημείο αυτό θα πρέπει να τονιστεί ότι η βέλτιστη τιμή του λόγου  $[Si]/R_2O=1$  έρχεται σε συμφωνία με τα αποτελέσματα της εργασίας της ερευνητικής ομάδας του van Deventer. Η ομάδα αυτή συμπέρανε ότι για να επιτευχθούν γεωπολυμερή με ικανοποιητικές ιδιότητες, θα πρέπει ο λόγος  $[Si]/R_2O$  να κινείται στην περιοχή  $0.5 < [Si]/R_2O < 1.0$ , όπου η μικρή ποσότητα των πυριτικών ενώσεων μειώνεται ταχέως προς όφελος των μεγαλύτερων πυριτικών ολιγομερών [11].

Στην παρούσα διατριβή προκειμένου να αποφευχθεί η εμφάνιση κρυσταλλικών ζεολιθικών φάσεων οι οποίες θα προκαλούσαν σημαντικές μειώσεις στις αντοχές των δοκιμίων, οι τιμές του λόγου  $[Si]/R_2O$  κυμάνθηκαν στο εύρος 1.0 έως 2.0. Η απουσία ζεολιθικών φάσεων επιβεβαιώθηκε σε όλα τα ακτινοδιαγράμματα όλων των συνθέσεων.

### **Επίδραση λόγου Na/Na+K**

Όπως αναφέρθηκε προηγουμένως, η παράμετρος με την μεγαλύτερη επίδραση στην ανάπτυξη των μηχανικών αντοχών των παστών ιπτάμενης τέφρας, σύμφωνα με τα αποτελέσματα της επεξεργασίας των πρωτογενών μετρήσεων των αντοχών του μοντέλου Taguchi, είναι το είδος του αλκαλίου (λόγος Na/Na+K). Επιπρόσθετα διαπιστώθηκε ότι τα γεωπολυμερή που παρασκευάστηκαν με καυστικό νάτριο εμφανίζουν αρκετά μεγαλύτερες

αντοχές σε σύγκριση με τα δοκίμια που παρασκευάστηκαν με πυριτικό κάλιο ή με ανάμειξη καυστικού καλίου και καυστικού νατρίου.

Η τελευταία αυτή παρατήρηση έρχεται σε συμφωνία με τα αντίστοιχα αποτελέσματα των εργασιών που παρατίθενται στη βιβλιογραφία. Σε αρκετές εργασίες έχει διαπιστωθεί ότι όταν η αλκαλική ενεργοποίηση της πρώτης ύλης γίνεται με καυστικό νάτριο ή/και πυριτικό νάτριο ευνοείται η διαλυτοποίηση της αργιλοπυριτικής πρώτης ύλης, σε σχέση με τις αντίστοιχες ενώσεις του καλίου, με αποτέλεσμα να βελτιώνεται η απόδοση της αντίδρασης γεωπολυμερισμού και να αυξάνονται οι θλιπτικές αντοχές των δοκιμίων [15]. Στο ίδιο αποτέλεσμα κατέληξαν και οι Skvara et al., οι οποίοι μάλιστα υποστήριξαν ότι το K δεν θα πρέπει να προτιμάται για την αλκαλική ενεργοποίηση της ιπτάμενης τέφρας, σε σχέση με το Na, εξαιτίας της περιορισμένης αντίδρασής του με την ιπτάμενη τέφρα [10]. Ομοίως, οι Komljenovic et al., οι οποίοι μελέτησαν την επίδραση του είδους του κατιόντος στις ιδιότητες των παραγόμενων δοκιμίων διαπίστωσαν ότι το KOH εμφάνισε πολύ μικρή ικανότητα ενεργοποίησης της ιπτάμενης τέφρας. Οι ερευνητές αυτοί υποστήριξαν ότι η μικρότερη ικανότητα διαλυτοποίησης της αργιλοπυριτικής πρώτης ύλης του KOH, εν συγκρίσει με την αντίστοιχη του NaOH, οφείλεται στη διαφορά της διαμέτρου μεταξύ των ιόντων νατρίου και καλίου. Εξαιτίας του αυξημένου δυναμικού ενεργοποίησης του NaOH, τα παραγόμενα δοκίμια εμφάνισαν τις μεγαλύτερες αντοχές σε θλίψη [26]. Αντίστοιχα και οι Duxson et al., παρατήρησαν ότι για μεγάλες τιμές του λόγου Si/Al=2.15 τα δοκίμια που παρασκευάστηκαν με NaOH παρουσίασαν μεγαλύτερες αντοχές σε σχέση με το KOH. Η ερευνητική αυτή ομάδα απέδωσε τη χειρότερη συμπεριφορά των τελευταίων στο γεγονός ότι το κάλιο προάγει μια δομή αργιλοπυριτικού πλέγματος με περισσότερη αταξία και με μεγαλύτερη αναλογία σε Al-O-Al, η οποία αποδυναμώνει το πλέγμα [22]. Ενδεχομένως η καλύτερη συμπεριφορά των δοκιμίων της παρούσας που παρασκευάστηκαν με μείγμα NaOH και διαλυτής πυριτίας να οφείλεται στην αντίστοιχα μεγάλη τιμή του λόγου Si/Al η οποία άγγιξε το 3.3.

Το γεγονός ότι η παράμετρος με την μεγαλύτερη επίδραση στην ανάπτυξη των μηχανικών αντοχών των παστών ιπτάμενης τέφρας ήταν το είδος του αλκαλίου μάλλον προκαλεί εντύπωση. Στη βιβλιογραφία αναφέρεται ότι ο τύπος του αλκαλίου που χρησιμοποιείται για την παρασκευή του διαλύματος ενεργοποίησης έχει μικρή επίδραση στη διαμόρφωση των αντοχών των δοκιμίων και γενικότερα στην ανθεκτικότητά τους [9,22,40]. Αν και σύμφωνα με τους Andini et al., η επίδραση του λόγου Na/Na+K στις ιδιότητες των παραγόμενων γεωπολυμερών εξαρτάται από τη θερμοκρασία ωρίμανσης σε σχετικά μεγάλες θερμοκρασίες των 85°C η επίδραση αυτή είναι ανεπαίσθητη [9]. Οι Duxson et al., από την άλλη μεριά υποστήριξαν ότι η επίδραση του είδους του αλκαλίου στη θλιπτική αντοχή των δοκιμίων διαφοροποιείται ανάλογα με την τιμή του λόγου Si/Al. Για μεγάλους λόγους Si/Al η επίδραση του είδους του αλκαλικού ιόντος είναι σχεδόν αμελητέα [22].

Η μεγάλη επίδραση του λόγου Na/Na+K στη διαμόρφωση των αντοχών των δοκιμίων στην παρούσα διατριβή παρά τους 70°C θερμικής ωρίμανσης και το μεγάλο λόγο Si/Al=3.3 ενδεχομένως οφείλεται στο μικρό εύρος τιμών των άλλων παραμέτρων που μελετήθηκαν. Για μεγαλύτερα εύρη τιμών πιθανότατα η επίδραση των άλλων δύο παραμέτρων [Si]/R<sub>2</sub>O και R/Al θα μεγάλωνε σημαντικά. Σύμφωνα με την εμπειρία του εργαστηρίου, η χημική σύσταση της ιπτάμενης τέφρας και συγκεκριμένα η σημαντική περιεκτικότητά της σε CaO έπαιξε επίσης σημαντικό ρόλο στη συμπεριφορά αυτή.

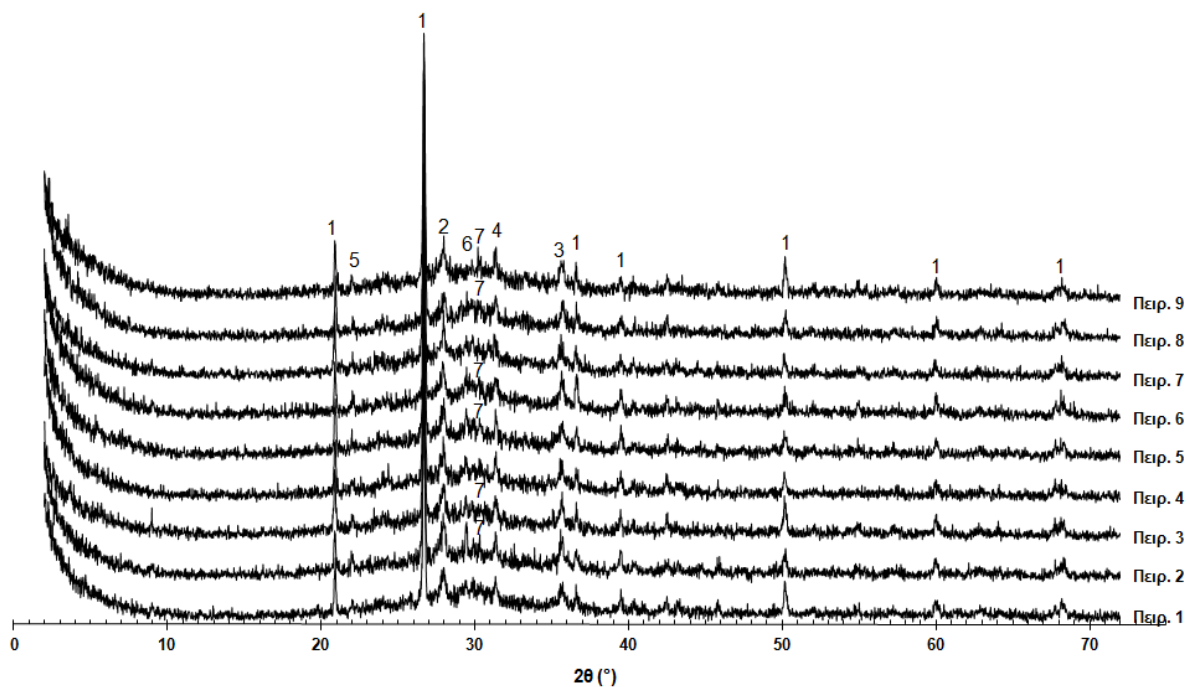
### Ορυκτολογική ανάλυση

Στην παράγραφο αυτή παρατίθενται τα διαγράμματα XRD των παστών της ιπτάμενης τέφρας όλων των συνθέσεων που προέκυψαν με βάση το πολυπαραγοντικό μοντέλο Taguchi. Η μελέτη της δομής των δοκιμίων με περίθλαση ακτίνων X αποτελεί μια αξιόπιστη μέθοδο για τον προσδιορισμό των κρυσταλλικών ενώσεων που περιέχονται στο γεωπολυμερικό πλέγμα.

Η παρουσία ευρείας καμπύλης ή ο μη εντοπισμός κορυφών στο ακτινογράφημα αποτελεί μια σαφής ένδειξη της παρουσίας άμορφων φάσεων στο υπό μελέτη δείγμα. Κατά αυτόν τον τρόπο θα μπορούσε να ειπωθεί ότι με τη βοήθεια της περίθλασης ακτίνων X μπορούν να βγουν κάποια χρήσιμα συμπεράσματα όσον αφορά την αμορφία του υλικού.

Το γεωπολυμερικό τρισδιάστατο πλέγμα είναι κατά βάση άμορφο. Με εξαίρεση τις κρυσταλλικές ενώσεις που προϋπάρχουν στην αργιλοπυριτική πρώτη ύλη, η ανίχνευση νέων φάσεων κατά την γεωσύνθεση π.χ. ζεολιθικών φάσεων είναι μάλλον ανεπιθύμητη και προκαλεί υποβάθμιση των ιδιοτήτων των δοκιμίων.

Στο Σχήμα 6-2 απεικονίζονται τα ακτινογραφήματα των γεωπολυμερών ιπτάμενης τέφρας τα οποία παρασκευάστηκαν σύμφωνα με τις τιμές που εμφανίζει ο Πίνακας 6-2. Δεν κρίθηκε σκόπιμη η ομαδοποίηση των διαγραμμάτων αυτών με βάση π.χ. το είδος του αλκαλικού ιόντος που χρησιμοποιήθηκε για τη σύνθεση τους δεδομένου ότι δεν παρατηρήθηκαν σημαντικές ορυκτολογικές μεταβολές.



Σχήμα 6-2: Διαγράμματα XRD των παστών ιπτάμενης τέφρας όλων των συνθέσεων που προέκυψαν με βάση το πολυπαραγοντικό μοντέλο Taguchi

(Οι συνθήκες των παραμέτρων των πειραμάτων 1-9 δίνονται στον πίνακα 6-2)  
(1. Χαλαζίας, 2. Αλβίτης (Άστριος), 3. Μαγγελίτης, 4. Γκελενίτης, 5. Χριστοβαλίτης,  
6. Ασβεστίτης, 7. Νατρίτης)

Στο σχήμα αυτό διακρίνεται καθαρά η ευρεία καμπύλη μεταξύ των 20 και 35° η οποία είναι ενδεικτική του γεωπολυμερισμού και υποδεικνύει τη χαρακτηριστική άμορφη φάση του γεωπολυμερικού πλέγματος. Επίσης, σε όλα τα ακτινογραφήματα απεικονίζονται οι κύριες ορυκτολογικές φάσεις του χαλαζία, του χριστοβαλίτη, του αλβίτη (άστριος), του μαγγελίτη και του γκελενίτη, οι οποίες προϋπήρχαν στην ιπτάμενη τέφρα πριν την αλκαλική της ενεργοποίηση. Αντίθετα ο ασβεστίτης, ο οποίος εντοπίστηκε σε όλες τις γεωπολυμερικές πάστες σχηματίστηκε δευτερογενώς κατά την αλκαλική ενεργοποίηση της ιπτάμενης τέφρας. Η ανίχνευσή του στο γεωπολυμερικό πλέγμα εξηγείται ως εξής: ο ανυδρίτης και η άσβεστος (ασβεστούχες ενώσεις και οι δύο), που είχαν ανιχνευθεί στην πρώτη ύλη (δες χαρακτηρισμός πρώτων υλών κεφάλαιο 5), καταναλώθηκαν απελευθερώνοντας ιόντα ασβεστίου τα οποία εν

συνεχεία ενανθρακώθηκαν σχηματίζοντας ασβεστίτη. Με βάση τη θεωρία πιθανότατα το μεγαλύτερο μέρος των ιόντων του ασβεστίου αλληλεπίδρασε με το γεωπολυμερικό τζελ είτε μέσω επιφανειακών δεσμών [27,53] είτε εξουδετερώνοντας το αρνητικό φορτίο των τετράδρων αργιλίου και διασυνδέοντας τις μεμονωμένες αλυσίδες Si-O-Al [43]. Οι χαρακτηριστικές κορυφές του ασβεστίτη ήταν πιο έντονες και καλύτερα κρυσταλλωμένες όσο αυξανόταν η περιεκτικότητα του διαλύματος ενεργοποίησης σε KOH. Κατά την αλκαλική ενεργοποίηση της ιπτάμενης τέφρας με NaOH μικρής έντασης ανακλάσεις του ασβεστίτη έκαναν την εμφάνισή τους.

Η μόνη αξιοσημείωτη μεταβολή στην δομή των δοκιμίων ήταν η ανίχνευση του νατρίτη στα γεωπολυμερή που παρασκευάστηκαν με καυστικό νάτριο ή μείγμα καυστικού νατρίου και καυστικού καλίου. Ο σχηματισμός του νατρίτη κατά την αντίδραση γεωπολυμερισμού όπως και του ασβεστίτη αποδίδεται στο φαινόμενο της ενανθράκωσης. Ενδεχομένως, μερικά πλεονάζοντα κατιόντα του νατρίου δεν δεσμεύτηκαν από το γεωπολυμερικό πλέγμα, παρέμειναν ελεύθερα και επομένως αντέδρασαν με το διοξείδιο του άνθρακα της ατμόσφαιρας σχηματίζοντας κρυστάλλους ανθρακικού νατρίου (νατρίτη). Ο εντοπισμός της ένωσης αυτής σε γεωπολυμερή που παρασκευάστηκαν με καυστικό νάτριο έχει παρατηρηθεί σε αρκετές εργασίες [16,21,48,49,52,53]. Η αύξηση της έντασης των χαρακτηριστικών ανακλάσεων του νατρίτη στα δοκίμια που παρασκευάστηκαν με τιμή R/Al=1.2, όπου ενδεχομένως μεγαλώνει η πιθανότητα να υπάρχουν ελεύθερα Na<sup>+</sup> εξηγείται με βάση τα παραπάνω.

Τέλος στο σημείο αυτό θα πρέπει να τονιστεί ότι σε καμία σύνθεση δεν επιβεβαιώθηκε η ύπαρξη ζεολιθικών φάσεων. Το αποτέλεσμα αυτό οφείλεται στις μεγάλες τιμές του λόγου [Si]/R<sub>2</sub>O οι οποίες κυμάνθηκαν στο εύρος 1.0 έως 2.0. Η επιλογή του συγκεκριμένου αυτού εύρους τιμών είχε ακριβώς το σκοπό αυτό δηλαδή να αποφευχθεί η εμφάνιση κρυσταλλικών ζεολιθικών φάσεων οι οποίες προκαλούν σημαντικές μειώσεις στις αντοχές των δοκιμίων. Η προσθήκη διαλυτού πυριτίου αυξάνει το λόγο πυριτίου/αργίλιο, βελτιώνει τη δομή του αργιλοπυριτικού πλέγματος και μειώνει την πιθανότητα εμφάνισης ζεόλιθων όπως αναφέρεται σε αρκετές εργασίες στη διεθνή βιβλιογραφία [22,26,40,54,55] και επιβεβαιώθηκε με βάση τα αποτελέσματα της παρούσας διατριβής.

#### 6.1.4. Παρασκευή δοκιμίων και χαρακτηρισμός

Οι ποσότητες των πρώτων υλών για τη σύνθεση των παστών και των κονιαμάτων ιπτάμενης τέφρας της παρούσας διατριβής υπολογίστηκαν με τέτοιο τρόπο ώστε να ικανοποιούν τις βέλτιστες τιμές των λόγων R/Al=1, Na/(Na+K)=1 και [Si]R<sup>2</sup>O=1, όπως προέκυψαν με τη βοήθεια του πολυπαραγοντικού μοντέλου Taguchi. Οι ποσότητες των πρώτων υλών (αργιλοπυριτικής πρώτης ύλης και διαλύματος ενεργοποίησης), η διαδικασία της σύνθεσης (ανάμειξη πρώτων υλών, ομογενοποίηση, συμπύκνωση, θερμική ωρίμανση), περιγράφονται αναλυτικά στο πειραματικό μέρος (Κεφάλαιο 5).

Η προσθήκη ασβεστολιθικής άμμου για την παρασκευή των κονιαμάτων ιπτάμενης δημιούργησε προβλήματα εργασιμότητας, συμπύκνωσης και χύτευσης στις μεταλλικές μήτρες, λόγω του ότι ένα μέρος του νερού της σύνθεσης απορροφάται από την άμμο ελαττώνοντας τη διαθέσιμη ποσότητα του νερού για τη γεωσύνθεση. Για να αντιμετωπιστεί το πρόβλημα αυτό σε όλα τα κονιάματα προστέθηκε επιπλέον ποσότητα νερού ανάλογα με την περιεκτικότητα των δοκιμίων σε άμμο. Και σε αυτή την περίπτωση ο λόγος υγρά προς στερεά ήταν ο μικρότερος δυνατός ώστε να εξασφαλίζεται η ικανοποιητική εργασιμότητα που να επιτρέπει τη συμπύκνωση των δοκιμίων χωρίς όμως να προκαλούνται μεγάλες μειώσεις στις θλιπτικές αντοχές των δοκιμίων.

Εν συνεχεία τα δοκίμια αυτά υποβλήθηκαν σε διάφορα διαβρωτικά περιβάλλοντα (οξέα, θειικά ιόντα), σε υψηλές θερμοκρασίες και σε επαναλαμβανόμενους κύκλους ψύξης – απόψυξης και ξήρανσης – εμβάπτισης προκειμένου να διαπιστωθεί η ανθεκτικότητα τους στα περιβάλλοντα αυτά. Επιπρόσθετα μελετήθηκε η ανάπτυξη των αντοχών τους με το χρόνο, διερευνήθηκε η επίδραση της θερμικής ωρίμανσης στις ιδιότητες τους καθώς επίσης εκτιμήθηκε το φαινόμενο – ανοιχτό πορώδες μέσω της (%) μεταβολής της μάζας σε κορεσμένα από νερό δοκίμια. Τέλος μια σειρά δοκιμίων, συμβατικών και μη, τοποθετήθηκαν σε διάλυμα χλωριούχου νατρίου με σκοπό τον προσδιορισμό της διάχυσης των χλωριόντων στο εσωτερικό τους (μέτρηση ελεύθερων και δεσμευμένων χλωριόντων). Η προσθήκη της ασβεστολιθικής άμμου έγινε σε διάφορα ποσοστά προκειμένου να διερευνηθεί αν η επίδραση της άμμου στη συνολική συμπεριφορά του σύνθετου υλικού εξαρτάται από το ποσοστό που περιέχεται στο γεωπολυμερικό κονίαμα.

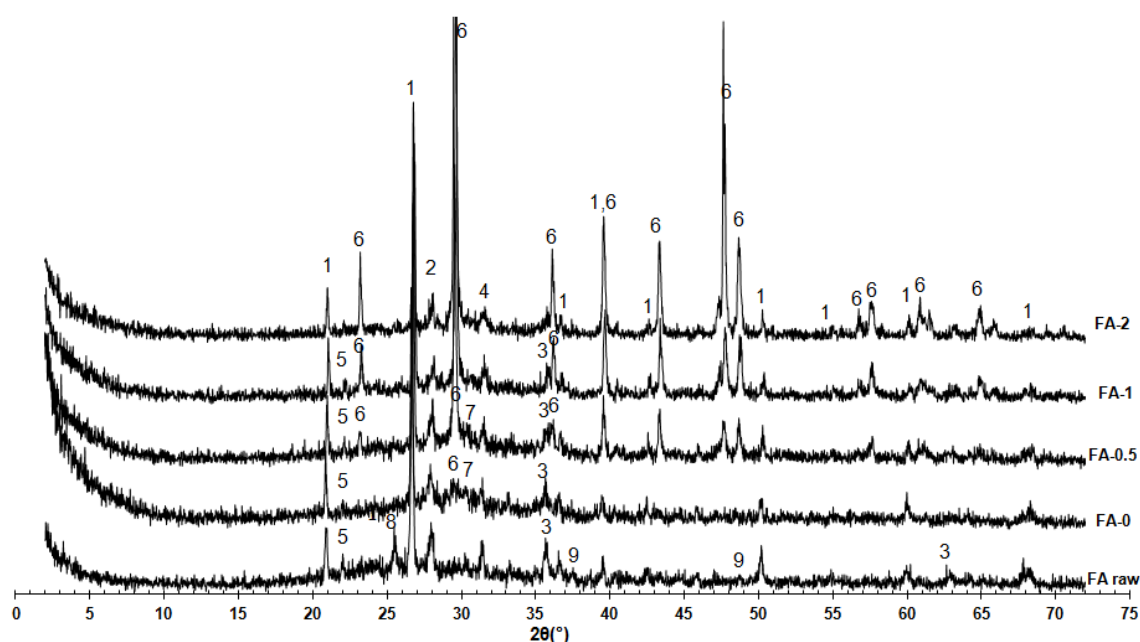
Για την εκτέλεση των παραπάνω δοκιμών παρασκευάστηκαν συνολικά 345 γεωπολυμερικά δοκίμια, 33 πάστες ιπτάμενης τέφρας (FA-0) και 104 κονιάματα για κάθε διαφορετικό λόγο άμμου/IT (FA-0.5, FA-1, FA-2).

Στις ίδιες ακριβώς συνθήκες εκτέθηκαν και τα τσιμεντοκονιάματα. Τα συμβατικά αυτά δοκίμια διαφοροποιούνταν ως προς τον τύπο και την κατηγορία αντοχής του τσιμέντου Portland που χρησιμοποιήθηκε για τη σύνθεσή τους προκειμένου να μελετηθεί η επίδραση των παραμέτρων αυτών στην ανθεκτικότητα των συμβατικών κονιαμάτων στις προαναφερθείσες δοκιμές (δες Κεφάλαιο 5). Για τον σκοπό αυτό, παρασκευάστηκαν 172 δοκίμια τσιμεντοκονιαμάτων, 86 για κάθε τύπο τσιμέντου (CEM II 32.5, CEM I 42.5).

Η έκθεση των γεωπολυμερών και των τσιμεντοκονιαμάτων στις ίδιες συνθήκες παρείχε τη δυνατότητα για μια αξιόπιστη σύγκριση της συμπεριφοράς των δύο διαφορετικών αυτών δομικών υλικών.

Η μελέτη της δομής των παραγόμενων γεωπολυμερικών δοκιμίων μελετήθηκε με περίθλαση ακτινών X. Τα αντίστοιχα ακτινογραφήματα όλων των συνθέσεων, παστών και κονιαμάτων, παρουσιάζονται γραφικά στο Σχήμα 6-3. Στο ίδιο σχήμα αποτυπώνεται και το ακτινογράφημα της ιπτάμενης τέφρας πριν την αλκαλική ενεργοποίησή της.

Με τη βοήθεια του Σχήματος 6-3, όσον αφορά τις πάστες σε σχέση με την ιπτάμενη τέφρα πριν την αλκαλική ενεργοποίησή της εξάγονται τα παρακάτω συμπεράσματα: αρχικά παρατηρείται ενίσχυση της ευρείας καμπύλης μεταξύ 20 και 35° η οποία είναι ενδεικτική του γεωπολυμερισμού και υποδεικνύει την αύξηση της χαρακτηριστικής άμορφης φάσης των γεωπολυμερών. Οι κύριες ορυκτολογικές φάσεις που περιέχονται στην πρώτη ύλη όπως ο χαλαζίας, ο χριστοβαλίτης, ο αλβίτης (άστριος), ο μαγγελίτης, ο γκελενίτης παραμένουν και στην παραγόμενη πάστα. Αντίθετα, η άσβεστος και ο ανυδρίτης που προϋπήρχαν στην πρώτη ύλη καταναλώνονται και αντ' αυτών στο παραγόμενο γεωπολυμερές εντοπίζονται οι κορυφές του ασβεστίτη και νατρίτη. Η παρουσία του ασβεστίτη στο γεωπολυμερές εξηγείται ως εξής: ο ανυδρίτης και η άσβεστος (ασβεστούχες ενώσεις και οι δύο) που είχαν ανιχνευθεί στην πρώτη ύλη καταναλώθηκαν απελευθερώνοντας ιόντα ασβεστίου τα οποία πιθανώς ενανθρακώθηκαν σχηματίζοντας ασβεστίτη. Στο ίδιο φαινόμενο της ενανθράκωσης μπορεί να αποδοθεί η ανίχνευση των χαρακτηριστικών ανακλάσεων του νατρίτη στη γεωπολυμερική πάστα. Πλεονάζοντα ιόντα νατρίου που δεν δεσμεύτηκαν στο γεωπολυμερικό πλέγμα ενδεχομένως ενανθρακώθηκαν σχηματίζοντας νατρίτη.

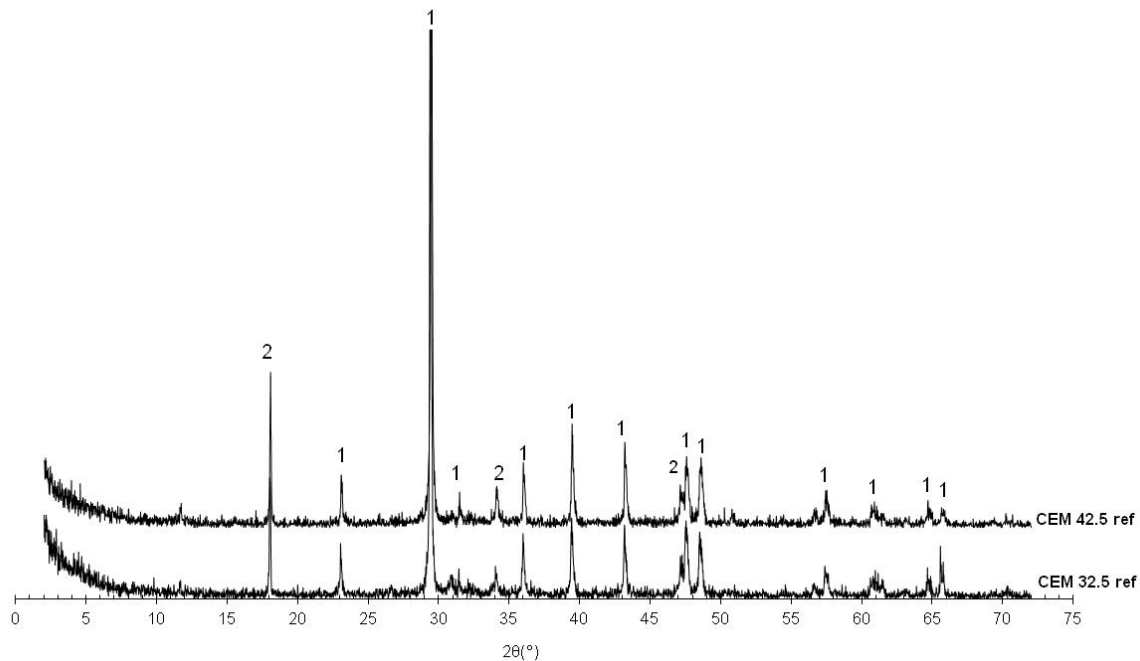


Σχήμα 6-3: Διαγράμματα XRD της ιπτάμενης τέφρας και των γεωπολυμερών, παστών και κονιαμάτων, όλων των συνθέσεων με τις βέλτιστες τιμές

(1. Χαλαζίας, 2. Αλβίτης (Αστριος), 3. Μαγγελμίτης, 4. Γκελενίτης, 5. Χριστοβαλίτης, 6. Ασβεστίτης, 7. Νατρίτης, 8. Ανυδρίτης, 9. Ασβεστος)

Στα γεωπολυμερικά κονιαμάτα ο εντοπισμός του ασβεστίτη, αν και δεν μπορεί σε καμία περίπτωση να αποκλειστεί το ενδεχόμενο της ενανθράκωσης, αποδίδεται κυρίως στην προσθήκη της ασβεστολιθικής άμμου. Στο Σχήμα 6-3 είναι επίσης φανερό ότι όσο αυξανόταν η περιεκτικότητα των κονιαμάτων σε άμμο τόσο μεγάλωνε η ένταση των κορυφών του ασβεστίτη. Στην μεγάλη συγκέντρωση των δοκιμών των συνθέσεων FA-1 και FA-2 σε ασβεστίτη θα μπορούσε πιθανότατα να οφείλεται η μη ανίχνευση μερικών εκ των κρυσταλλικών ενώσεων που υπήρχαν στην ιπτάμενη τέφρα πριν την αλκαλική ενεργοποίησή της όπως π.χ. του μαγγελμίτη και του χριστοβαλίτη στα δοκίμια της σύνθεσης FA-2 ή σχηματίστηκαν κατά τη γεωσύνθεση όπως του νατρίτη στα δοκίμια των συνθέσεων FA-1 και FA-2. Οι κορυφές του ασβεστίτη ενδεχομένως επισκίασαν τις αντίστοιχες κορυφές των ενώσεων αυτών.

Το φαινόμενο αυτό έχει ευρύτατα παρατηρηθεί και στη μελέτη της δομής των τσιμεντοκονιαμάτων με περίθλαση ακτίνων X. Και σε αυτή την περίπτωση οι μεγάλοι λόγοι άμμου/τσιμέντο που χρησιμοποιούνται για τη σύνθεση των τσιμεντοκονιαμάτων ( $S/C=3$ ) εμποδίζουν την ανίχνευση άλλων κρυσταλλικών ενώσεων που ενδεχομένως συνυπάρχουν στη δομή τους εκτός του ασβεστίτη και του πορτλαντίτη. Στο Σχήμα 6-4 αποτυπώνονται τα ακτινοδιαγράμματα των τσιμεντοκονιαμάτων που παρήχθησαν με τσιμέντου τύπου CEM II 32.5 N και CEM I 42.5 N αντίστοιχα.



Σχήμα 6-4: Διαγράμματα XRD των κονιαμάτων των συνθέσεων CEM II 32.5 και CEM I 42.5  
(1. Ασβεστίτης, 2. Πορτλαντίτης)

Οι θλιπτικές αντοχές των δοκιμίων σε διάφορες ηλικίες, πρώιμες και μακροχρόνιες, παρουσιάζονται αναλυτικά στην ενότητα 6-2. Ο Πίνακας 6-5 παρουσιάζει τις τιμές των αντοχών αναφοράς των γεωπολυμερών που είχαν υποστεί θερμική ωρίμανση (7 ημερών) και των τσιμεντοκονιαμάτων (28 ημερών).

Πίνακας 6-5: Θλιπτικές αντοχές αναφοράς γεωπολυμερών και τσιμεντοκονιαμάτων

Συνθέσεις	Αντοχή σε θλίψη (MPa)	
FA-0	53.6	7 ημέρες
FA-0.5	47.3	
FA-1	41.0	
FA-2	29.4	
CEM I 42.5	59.8	28 ημέρες
CEM II 32.5	39.6	

Με τη βοήθεια του πίνακα αυτού, συμπεραίνεται ότι οι αντοχές των γεωπολυμερών είναι αντίστοιχης τάξης μεγέθους με τις αντοχές των τσιμεντοκονιαμάτων, καθιστώντας εφικτή τη συγκριτική αξιολόγηση της ανθεκτικότητάς τους, που είναι και το ζητούμενο της παρούσας διδακτορικής διατριβής. Επίσης είναι φανερό ότι η προσθήκη της ασβεστολιθικής άμμου οδηγεί σε μειωμένες αντοχές των κονιαμάτων. Οι λόγοι για τους οποίους συμβαίνει αυτό αναλύονται εκτενώς στην επόμενη ενότητα του παρόντος κεφαλαίου (ενότητα 6-2).

### 6.1.5. Συμπεράσματα

- Οι βέλτιστες συνθήκες για τη σύνθεση γεωπολυμερικών παστών με ιπτάμενη τέφρα Μεγαλόπολης είναι  $R/Al=1$ ,  $Na/Na+K=1$  και  $[Si]R^2O=1$ , όπως προέκυψε με την εφαρμογή του πολυπαραγοντικού μοντέλου Taguchi.

- Η παράμετρος με την μεγαλύτερη επίδραση στη διαμόρφωση των μηχανικών αντοχών των παστών ιπτάμενης τέφρας είναι το είδος του αλκαλίου (λόγος  $\text{Na}/\text{Na}+\text{K}$ ). Οι μεγαλύτερες αντοχές επιτεύχθηκαν όταν χρησιμοποιήθηκε καυστικό νάτριο για την παρασκευή των δοκιμίων. Όσο μειωνόταν η περιεκτικότητα του διαλύματος ενεργοποίησης σε  $\text{NaOH}$  και αντικαθιστούταν από  $\text{KOH}$  τόσο μειωνόταν και οι αντοχές των δοκιμίων. Δεύτερος σε συμβολή στην ανάπτυξη των αντοχών έρχεται ο λόγος  $[\text{Si}]/\text{R}_2\text{O}$ , ο οποίος αναφέρεται στην ποσότητα του διαλυτού πυριτίου που προστίθεται στο διάλυμα ενεργοποίησης. Για μεγαλύτερες τιμές του λόγου αυτού  $[\text{Si}]/\text{R}_2\text{O}$  από τη βέλτιστη τιμή ( $[\text{Si}]/\text{R}_2\text{O}=1$ ) οι αντοχές των γεωπολυμερών υπέστησαν σημαντική μείωση. Τέλος ο λόγος  $\text{R}/\text{Al}$  φαίνεται να συνεισφέρει σε πολύ μικρό ποσοστό στη διαμόρφωση των αντοχών των δοκιμίων.
- Παρασκευάστηκαν κονιάματα γεωπολυμερών με ιπτάμενη τέφρα και διαφορετικό ποσοστό προσθήκης ασβεστολιθικής άμμου, όπως και τσιμεντοκονιάματα από δυο διαφορετικούς τύπους τσιμέντου. Ο επιτυχής γεωπολυμερισμός της ιπτάμενης τέφρας πιστοποιήθηκε με περίθλαση ακτίνων X.
- Οι αντοχές των παρασκευασθέντων γεωπολυμερών είναι της ίδιας τάξης μεγέθους με τα τσιμεντοκονιάματα, καθιστώντας εφικτή τη συγκριτική αξιολόγηση της ανθεκτικότητάς τους.



## 6.2. Ανάπτυξη των θλιπτικών αντοχών σε σχέση με το χρόνο και τις συνθήκες ωρίμανσης

Όπως έχει ήδη αναφερθεί στο Κεφάλαιο 5, η ηλικία μέτρησης της θλιπτικής αντοχής αναφοράς είναι διαφορετική για τα τσιμεντοκονιάματα σε σχέση με τα γεωπολυμερή. Όσον αφορά στα τσιμεντοκονιάματα η ηλικία αυτή είναι η 28<sup>η</sup> ημέρα από την ημέρα παρασκευής τους, σύμφωνα με το EN 197-1. Στην περίπτωση των γεωπολυμερών η ηλικία αυτή διαφοροποιείται ανάλογα με το αν τα δοκίμια υπέστησαν ή μη θερμική ωρίμανση. Κατά σύμβαση, στα γεωπολυμερή που συντηρήθηκαν σε θερμοκρασία περιβάλλοντος η ηλικία αυτή είναι η 7<sup>η</sup> ημέρα από την παρασκευή τους, ενώ στα γεωπολυμερή που υπέστησαν θερμική ωρίμανση, ως ηλικία αναφοράς θεωρείται η 7<sup>η</sup> μετά από την έξοδό τους από τον φούρνο (ή διαφορετικά η 10<sup>η</sup> ημέρα από την παρασκευή τους).

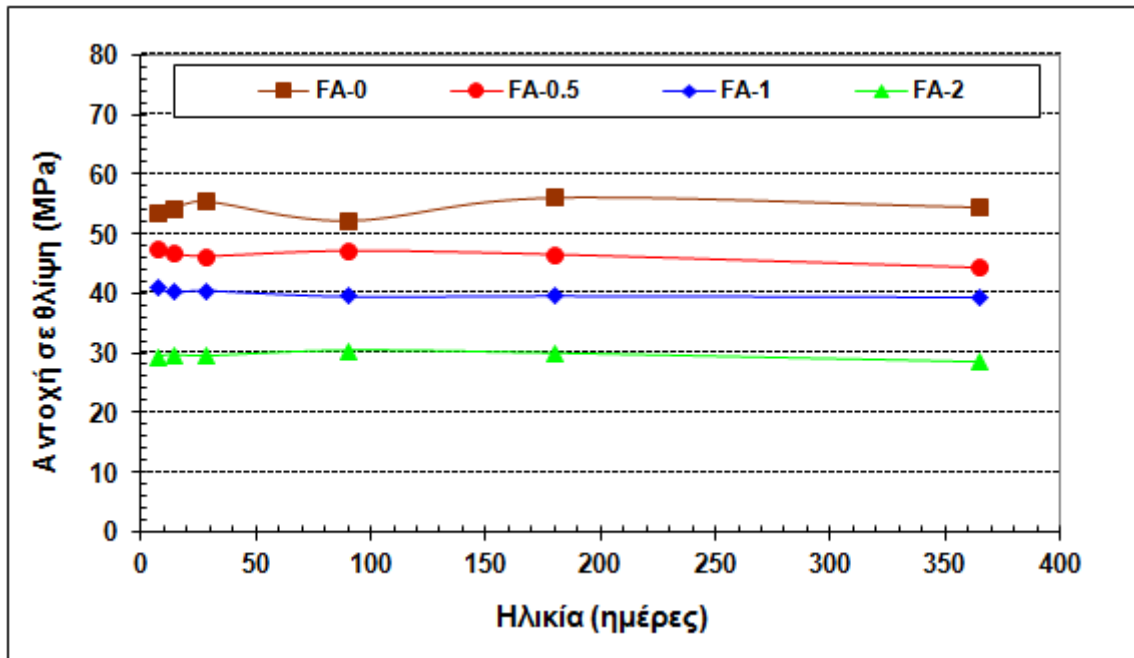
Στις παραγράφους που ακολουθούν γίνεται διερεύνηση των πρώιμων και των μακροχρόνιων θλιπτικών αντοχών των γεωπολυμερών (με θερμική ωρίμανση) και σύγκρισή τους με τις αντίστοιχες αντοχές τσιμεντοκονιαμάτων. Επιπλέον, καταγράφηκαν οι θλιπτικές αντοχές γεωπολυμερών που συντηρήθηκαν σε θερμοκρασία περιβάλλοντος και συγκρίθηκαν με τις αντοχές αναφοράς των γεωπολυμερών που είχαν υποστεί θερμική ωρίμανση.

### 6.2.1. Μακροχρόνιες θλιπτικές αντοχές τσιμεντοκονιαμάτων και γεωπολυμερών με θερμική ωρίμανση

Ο Πίνακας 6-6 παρουσιάζει τις τιμές των αντοχών των γεωπολυμερών που είχαν υποστεί θερμική ωρίμανση σε μονοαξονική ανεμπόδιστη θλίψη μέχρι την ηλικία του 1 έτους. Η απεικόνισή τους γίνεται στο Σχήμα 6-5.

Πίνακας 6-6: Μακροχρόνιες θλιπτικές αντοχές γεωπολυμερών με θερμική ωρίμανση

Συνθέσεις	Αντοχή σε θλίψη (MPa)					
	7 ημέρες	14 ημέρες	28 ημέρες	90 ημέρες	180 ημέρες	365 ημέρες
FA- 0	53.6	54.1	55.5	52.0	56.1	54.4
FA-0.5	47.3	46.7	46.2	47.1	46.5	44.3
FA-1	41.0	40.2	40.5	39.5	39.6	39.4
FA- 2	29.4	29.7	29.5	30.3	29.9	28.6

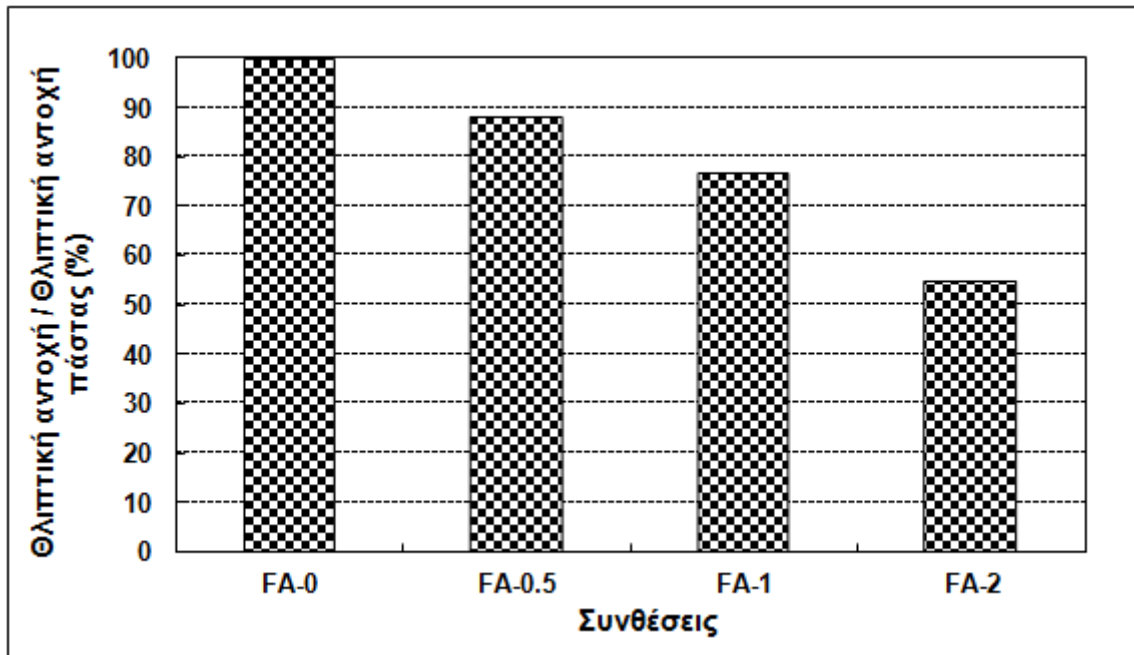


Σχήμα 6-5: Μακροχρόνιες θλιπτικές αντοχές γεωπολυμερών με θερμική ωρίμανση

Όπως παρατηρείται, οι θλιπτικές αντοχές των συγκεκριμένων γεωπολυμερών παραμένουν πρακτικά σταθερές ακόμα και μετά την πάροδο 1 έτους, ανεξάρτητα από την περιεκτικότητα των δοκιμίων σε άμμο. Η παρατήρηση αυτή έρχεται σε συμφωνία με τα αποτελέσματα μιας σειράς εργασιών, στις οποίες έχει διαπιστωθεί ότι η θλιπτική αντοχή των γεωπολυμερών δεν μεταβάλλεται με το χρόνο, όταν τα δοκίμια έχουν υποστεί θερμική ωρίμανση [5,16,32,38,57].

Από το Σχήμα 6-5 είναι, επίσης, προφανές ότι όσο αυξάνεται η περιεκτικότητα των κονιαμάτων ιπτάμενης τέφρας σε ασβεστολιθική άμμο, τόσο μικρότερες είναι οι αντοχές τους. Το Σχήμα 6-6 δείχνει με μεγαλύτερη λεπτομέρεια το ποσοστό της αντοχής των κονιαμάτων σε σχέση με την αντοχή της πάστας στην ηλικία αναφοράς.

Το κονίαμα FA-0.5 (33% κ.β. σε άμμο) παρουσιάζει μικρή μείωση της αντοχής του σε σχέση με την πάστα, η οποία είναι μόλις 11.8%. Αντιθέτως, στα κονιάματα FA-1 (50% κ.β. σε άμμο) και FA-2 (67% κ.β. σε άμμο) η ελάττωση των θλιπτικών αντοχών είναι σημαντικότερη και αγγίζει το 23.5% και 45.1%, αντίστοιχα. Οι Lee και van Deventer [27] και Temuujin et al. [61] έχουν, επίσης, υποστηρίξει ότι υπάρχει ένα άνω όριο προσθήκης αδρανών (20% και 50% κ.β., αντίστοιχα) πέραν του οποίου παρατηρείται σημαντική μείωση των αντοχών των γεωπολυμερικών κονιαμάτων.



Σχήμα 6-6: Συσχέτιση των θλιπτικών αντοχών των γεωπολυμερικών κονιαμάτων ιπτάμενης τέφρας με την αντίστοιχη γεωπολυμερική πάστα στην ηλικία των 7 ημερών

Οι πιθανοί λόγοι της ελάττωσης των θλιπτικών αντοχών λόγω της προσθήκης άμμου είναι οι ακόλουθοι:

- Η σημαντική μείωση του δραστικού αργιλοπυριτικού περιεχομένου εξαιτίας της αντικατάστασης μέρους της ιπτάμενης τέφρας με ασβεστολιθική άμμο.
- Ο ατελής γεωπολυμερισμός. Όπως αναφέρεται στην εργασία των Temuujin et al. [61], ο ατελής γεωπολυμερισμός πιθανόν να οφείλεται στη μείωση της συγκέντρωσης των αλκαλίων, που είναι διαθέσιμα για τη διαλυτοποίηση των αργιλοπυριτικών οξειδίων της ιπτάμενης τέφρας, εξαιτίας της αντίδρασής τους με τα αδρανή.

Κατά τη σύνθεση των γεωπολυμερών η περιεκτικότητα σε αλκάλια στο κονίαμα της ιπτάμενης τέφρας υπολογίστηκε με βάση την ποσότητα της ιπτάμενης τέφρας, χωρίς να ληφθεί υπόψη η πιθανή αντίδραση των αλκαλίων με την ασβεστολιθική άμμο. Αυτή η αντίδραση θα μείωνε τη συγκέντρωση του διαλύματος ενεργοποίησης σε αλκάλια με αποτέλεσμα η ποσότητα αυτή να μην επαρκεί για τη διαλυτοποίηση της αργιλοπυριτικής πρώτης ύλης. Ανεπαρκής διαλυτοποίηση της πρώτης ύλης συνεπάγεται ατελή γεωπολυμερισμό.

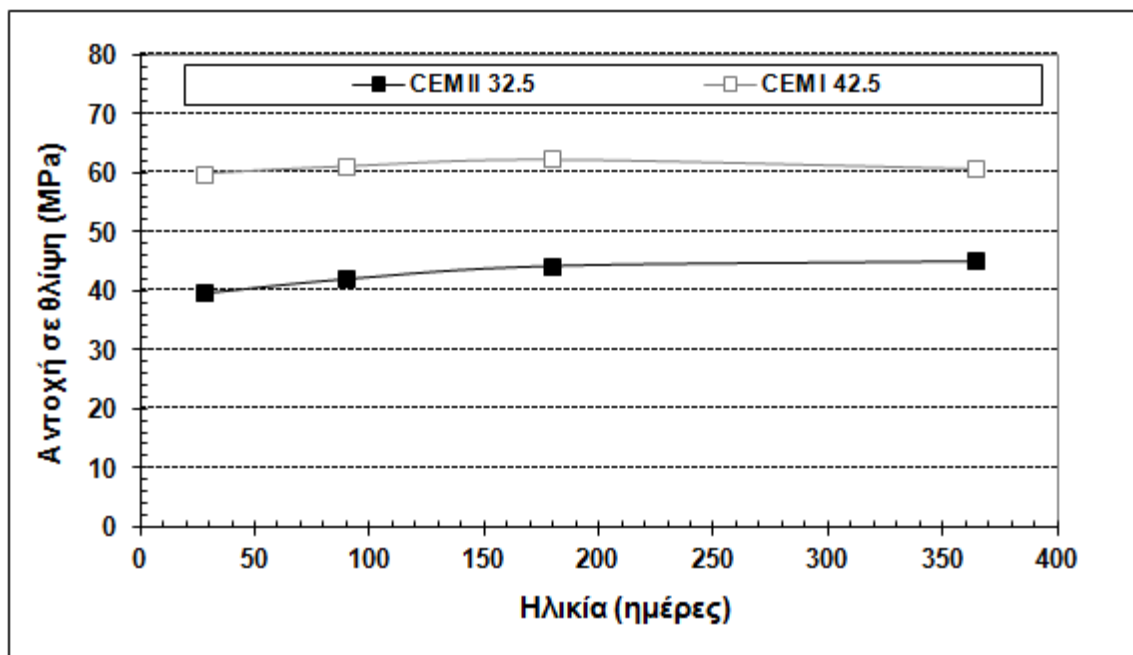
Αν και θεωρείτο ότι η αντίδραση αυτή λαμβάνει χώρα μόνο μεταξύ πυριτικών αδρανών και αλκαλίων, εντούτοις η ερευνητική ομάδα του van Deventer [27], σε εργασία της επιβεβαίωσε ότι μια τέτοια αντίδραση είναι δυνατή ακόμα και όταν χρησιμοποιούνται ασβεστολιθικά αδρανή. Οι συγκεκριμένοι ερευνητές παρατήρησαν ότι τα δοκίμια που παρασκευάστηκαν κατά την ανάμειξη ασβεστίτη με διάλυμα NaOH και πυριτικού νατρίου, χωρίς δηλαδή την προσθήκη κάποιας αργιλοπυριτικής πρώτης ύλης, ανέπτυξαν θλιπτικές αντοχές της τάξης των ~10 MPa. Το γεγονός αυτό υποδηλώνει ότι ο ασβεστίτης δεν είναι χημικά αδρανής σε ισχυρά αλκαλικά διαλύματα. Η προσθήκη, επομένως, των ασβεστολιθικών ορυκτών σε γεωπολυμερή αποκτά διαφορετικό νόημα, αφού δεν συμπεριφέρονται ως αδρανή, όπως στα συμβατικά δομικά υλικά.

- Η μειωμένη εργασιμότητα, που παρατηρήθηκε στα κονιάματα όσο αυξανόταν η ποσότητα της προστιθέμενης άμμου. Όπως αναφέρεται στο Κεφάλαιο 5, επιβλήθηκε η προσθήκη επιπλέον νερού για τη βελτίωση της εργασιμότητας, η οποία, όμως, συνέβαλε στη μείωση των αντοχών. Η αύξηση της ποσότητας του νερού συνεπάγεται τη μείωση του pH του διαλύματος ενεργοποίησης, που οδηγεί στον περιορισμό της διαλυτοποίησης της ιπτάμενης τέφρας.

Ο Πίνακας 6-7 και το Σχήμα 6-7 δείχνουν τις μακροχρόνιες θλιπτικές αντοχές των τσιμεντοκονιαμάτων σε συνάρτηση με το χρόνο.

Πίνακας 6-7: Μακροχρόνιες θλιπτικές αντοχές τσιμεντοκονιαμάτων

Συνθέσεις	Αντοχή σε θλίψη (MPa)			
	28 ημέρες	90 ημέρες	180 ημέρες	365 ημέρες
CEM I 42.5	59.8	61.1	62.3	60.6
CEM II 32.5	39.6	42	44.2	45.0



Σχήμα 6-7: Μακροχρόνιες θλιπτικές αντοχές των τσιμεντοκονιαμάτων

Όπως είναι εμφανές, τόσο στα τσιμεντοκονιάματα του τσιμέντου CEM II 32.5 όσο και σε εκείνα του CEM I 42.5 παρατηρήθηκε σταδιακή αύξηση των αντοχών τους κατά τη χρονική περίοδο μεταξύ των 28 και των 180 ημερών. Αυτό αποδίδεται στην πρόοδο της αντίδρασης της ενυδάτωσης και των δύο τσιμέντων. Μετά την πάροδο των 180 ημερών οι θλιπτικές αντοχές και των δύο τύπων κονιαμάτων φαίνεται ότι σταθεροποιούνται.

Συγκρίνοντας τις τιμές των αντοχών αναφοράς (Πίνακας 6-8) των γεωπολυμερών (7 ημερών) και των τσιμεντοκονιαμάτων (28 ημερών) μπορούν να γίνουν μερικές ακόμα παρατηρήσεις. Τα τσιμεντοκονιάματα του τσιμέντου CEM I 42.5 παρουσίασαν την υψηλότερη αντοχή, η οποία, όμως, δεν διέφερε σημαντικά από εκείνη των γεωπολυμερών FA-0. Επιπρόσθετα, οι αντοχές για τα γεωπολυμερή FA-0.5 και FA-1 είναι ανταγωνιστικές έναντι των τσιμεντοκονιαμάτων του τσιμέντου CEM II 32.5. Μόνο τα γεωπολυμερή FA-2 δείχνουν αρκετά μικρότερες αντοχές σε σχέση και με τους δύο τύπους τσιμεντοκονιαμάτων. Εν κατακλείδι, μπορεί να ειπωθεί ότι οι αντοχές των εν λόγω γεωπολυμερών είναι σε αποδεκτά επίπεδα τιμών, καθιστώντας εφικτή τη συγκριτική αξιολόγηση της ανθεκτικότητάς τους με τα τσιμεντοκονιάματα, που είναι και το ζητούμενο της παρούσας διδακτορικής διατριβής.

Πίνακας 6-8: Θλιπτικές αντοχές αναφοράς γεωπολυμερών και τσιμεντοκονιαμάτων

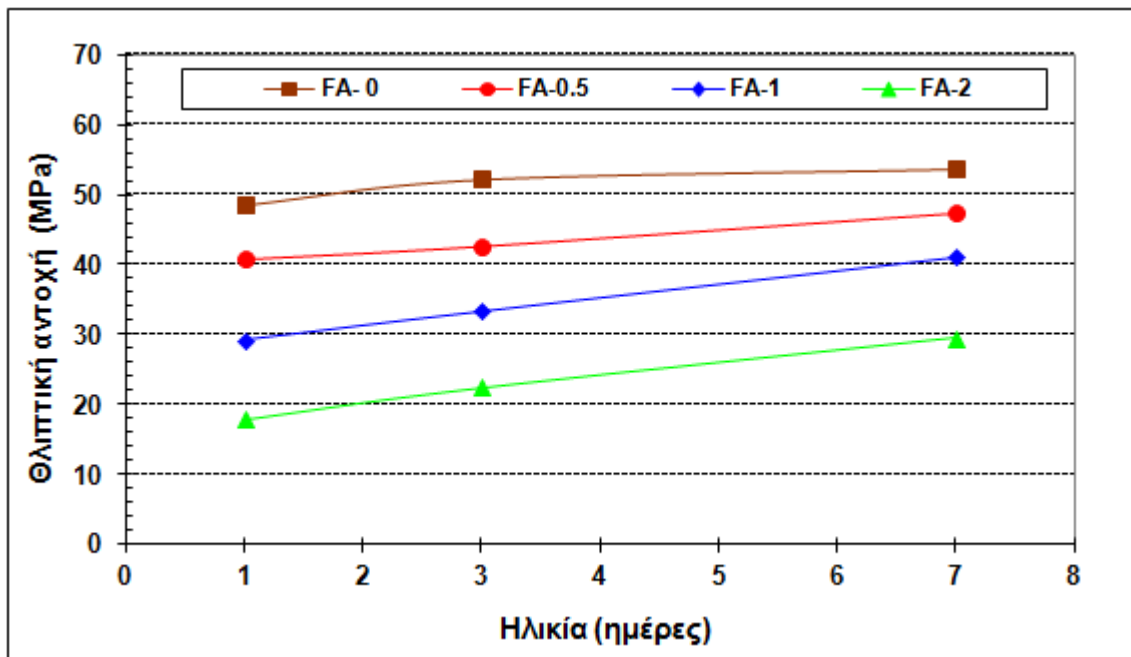
Συνθέσεις	Αντοχή σε θλίψη (MPa)	
FA – 0	53.6	7 ημέρες
FA– 0.5	47.3	
FA – 1	41.0	
FA – 2	29.4	
CEM I 42.5	59.8	28 ημέρες
CEM II 32.5	39.6	

### 6.2.2. Πρώιμες θλιπτικές αντοχές τσιμεντοκονιαμάτων και γεωπολυμερών με θερμική ωρίμανση

Τα αποτελέσματα των πρώιμων θλιπτικών αντοχών παρουσιάζονται για όλα τα δοκίμια στους πίνακες που ακολουθούν (Πίνακας 6-9 και Πίνακας 6-10) και απεικονίζονται γραφικά στα Σχήματα 6-8 και 6-9. Σημειώνεται, ότι ως πρώιμες αντοχές ορίζονται οι θλιπτικές αντοχές σε διάφορες ηλικίες μικρότερες από την ηλικία αναφοράς.

Πίνακας 6-9: Πρώιμες θλιπτικές αντοχές γεωπολυμερών με θερμική ωρίμανση

Συνθέσεις	Αντοχή σε θλίψη (MPa)		
	1 ημέρα	3 ημέρες	7 ημέρες
FA-0	48.4	52.1	53.6
FA-0.5	40.6	42.5	47.3
FA-1	29.1	33.2	41.0
FA-2	17.8	22.3	29.4



Σχήμα 6-8: Πρώιμες θλιπτικές αντοχές γεωπολυμερών με θερμική ωρίμανση

Ο Πίνακας 6-9 και το Σχήμα 6-8 δείχνουν ξεκάθαρα ότι τα γεωπολυμερή αναπτύσσουν το μεγαλύτερο μέρος των αντοχών αναφοράς τους (7 ημερών) από την πρώτη κιόλας ημέρα, δηλαδή αμέσως μετά το πέρας της θερμικής τους ωρίμανσης. Αυτό έρχεται σε συμφωνία με τα αποτελέσματα που έχουν δημοσιευτεί σε διάφορες εργασίες [9,10,12,13,37,43,51,57,59,60]. Όσον αφορά στις πάστες της ιπτάμενης τέφρας (FA-0), οι αντοχές τους την 1<sup>η</sup> ημέρα έχουν φτάσει το 90.3% των αντοχών αναφοράς τους, ενώ για τις συνθέσεις FA-0.5, FA-1 και FA-2 τα ποσοστά είναι 85.8%, 71.0% και 60.5%, αντίστοιχα.

Παρά το γεγονός ότι τα γεωπολυμερή έχουν αναπτύξει μεγάλο μέρος των αντοχών τους την 1<sup>η</sup> κιόλας ημέρα, εντούτοις οι αντοχές τους εξακολουθούν να αυξάνονται με την πάροδο του χρόνου. Την 3<sup>η</sup> ημέρα μετά από τη θερμική τους ωρίμανση οι αντοχές τους προσεγγίζουν τα ποσοστά 97.2%, 89.9%, 81.0% και 75.9% για τα FA-0, FA-0.5, FA-1 και FA-2 των αντοχών των 7 ημερών, αντίστοιχα. Τα ανωτέρω αποτελέσματα επιβεβαιώνουν την επικρατούσα άποψη ότι η θερμική ωρίμανση παίζει επωφελή ρόλο στην ανάπτυξη των αντοχών των γεωπολυμερικών παστών και κονιαμάτων, και ότι επιταχύνει την αντίδραση του γεωπολυμερισμού [1,15,16,58].

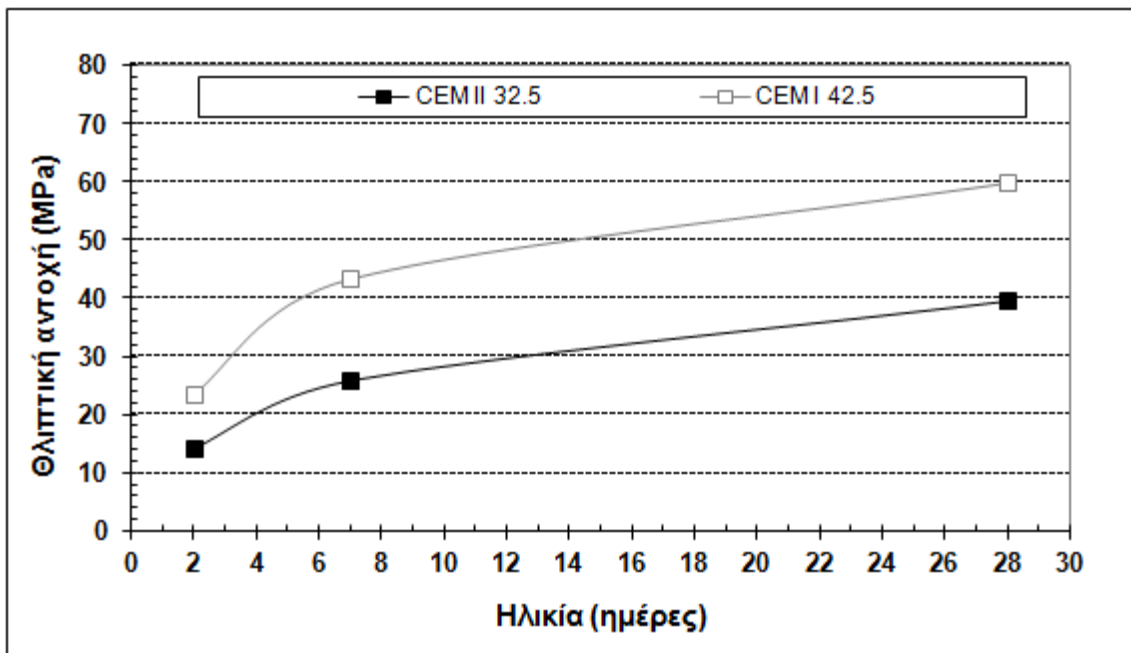
Μια πιθανή εξήγηση για την παρατηρούμενη αύξηση των αντοχών των γεωπολυμερών με το χρόνο έως την ηλικία των 7 ημερών είναι η εξής. Σε μοριακό επίπεδο, η διεργασία της αλκαλικής ενεργοποίησης ξεκινάει με τη δημιουργία μονομερών δομικών μονάδων, που αποτελούνται από τετράεδρα  $\text{SiO}_4\text{-AlO}_4$ , ως αποτέλεσμα της διαλυτοποίησης των σωματιδίων της ιπτάμενης τέφρας από το αλκαλικό διάλυμα. Αυτά τα μονομερή μετασχηματίζονται συνεχώς σε άμορφες γραμμικές αλυσίδες Si-O-Al και στη συνέχεια μετατρέπονται σε άμορφο αργιλοπυριτικό δισδιάστατο ή/και τρισδιάστατο δίκτυο. Ο δομικός μετασχηματισμός των αρχικών ενώσεων σε ένα τρισδιάστατο δίκτυο σχετίζεται άμεσα με την αύξηση της θλιπτικής αντοχής και είναι μια διεργασία που συνεχίζεται σε βάθος χρόνου. Αν δεν έχει ολοκληρωθεί ο δομικός μετασχηματισμός μέχρι την ολοκλήρωση της θερμικής επεξεργασίας, τότε οι αντοχές των γεωπολυμερών θα αναπτύσσονται και μετά από αυτή [10].

Όπως παρατηρήθηκε και στην προηγούμενη παράγραφο, έτσι και εδώ φαίνεται ότι όσο αυξάνεται η ποσότητα της άμμου στα γεωπολυμερή, τόσο μικρότερες είναι οι προκύπτουσες αντοχές τους.

Όσον αφορά στα τσιμεντοκονιάματα (Πίνακας 6-10 και Σχήμα 6-9) παρατηρείται αύξηση των αντοχών τους με την πάροδο του χρόνου, όπως ήταν αναμενόμενο. Πιο συγκεκριμένα, τα τσιμεντοκονιάματα τύπου CEM I 42.5 έχουν αναπτύξει το 38.8% και το 72.2% των αντοχών των 28 ημερών (αντοχών αναφοράς) από τη 2<sup>η</sup> και την 7<sup>η</sup> κιόλας ημέρα, αντίστοιχα. Στην περίπτωση των τσιμεντοκονιαμάτων τύπου CEM II 32.5 οι τιμές των πρώιμων αντοχών στις 2 και 7 ημέρες είναι το 35.4% και το 65.2% των αντοχών αναφοράς, αντίστοιχα. Το γεγονός η ανάπτυξη των αντοχών των τσιμεντοκονιαμάτων με τσιμέντο CEM II 32.5 είναι βραδύτερη αποδίδεται στην περιεκτικότητά τους σε ποζολάνες.

Πίνακας 6-10: Πρώιμες θλιπτικές αντοχές τσιμεντοκονιαμάτων

Συνθέσεις	Αντοχή σε θλίψη (MPa)		
	2 ημέρες	7 ημέρες	28 ημέρες
CEM I 42.5	23.2	43.2	59.8
CEM II 32.5	14.0	25.8	39.6



Σχήμα 6-9: Πρώιμες θλιπτικές αντοχές των τσιμεντοκονιαμάτων

Η σύγκριση των πρώιμων αντοχών των γεωπολυμερών με τα τσιμεντοκονιάματα αποκαλύπτει ότι τα γεωπολυμερή παρουσιάζουν ταχύτερη ανάπτυξη των αντοχών τους, η οποία, όπως έχει αναφερθεί, αποδόθηκε στη θερμική τους ωρίμανση. Αντίθετα, η ενυδάτωση του τσιμέντου είναι μια διεργασία σαφώς πιο βραδεία.

### 6.2.3. Θλιπτικές αντοχές γεωπολυμερών χωρίς θερμική ωρίμανση

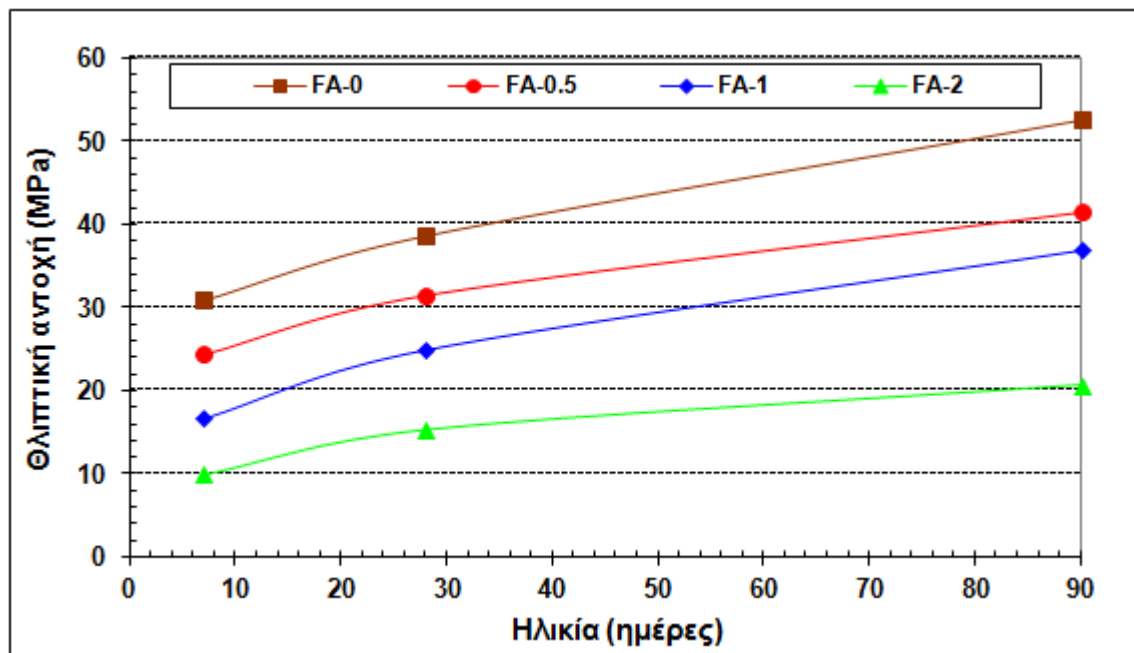
Ο Πίνακας 6-11 και το Σχήμα 6-10 παρουσιάζουν τις αντοχές των γεωπολυμερών σε διάφορες ηλικίες, τα οποία συντηρήθηκαν σε θερμοκρασία περιβάλλοντος. Οι τιμές των αντοχών αυτών συγκρίθηκαν με τις αντοχές αναφοράς των γεωπολυμερών που είχαν υποστεί θερμική ωρίμανση.

Πίνακας 6-11: Θλιπτικές αντοχές μη θερμικά ωριμασμένων γεωπολυμερών και γεωπολυμερών αναφοράς

Συνθέσεις	Αντοχή σε θλίψη (MPa)*			Αντοχή σε θλίψη (MPa) **
	7 ημέρες*	28 ημέρες*	90 ημέρες*	
FA-0	30.8	38.6	52.5	53.6
FA-0.5	24.3	31.4	41.4	47.3
FA-1	16.6	24.9	36.9	41.0
FA-2	10.0	15.3	20.6	29.4

\* Αντοχές σε θλίψη γεωπολυμερών που συντηρήθηκαν σε θερμοκρασία περιβάλλοντος

\*\* Αντοχές αναφοράς (7 ημερών) σε θλίψη γεωπολυμερών που υπέστησαν θερμική ωρίμανση



Σχήμα 6-10: Ανάπτυξη θλιπτικών αντοχών μη θερμικά ωριμασμένων γεωπολυμερών

Όπως παρατηρείται, οι αντοχές των γεωπολυμερών που συντηρήθηκαν σε θερμοκρασία περιβάλλοντος αυξάνονται με την πάροδο του χρόνου. Στο ίδιο συμπέρασμα έχουν καταλήξει διάφοροι ερευνητές που έχουν, επίσης παρασκευάσει γεωπολυμερή χωρίς θερμική ωρίμανση [9,10,13,20,21,43,51,57,59,60]. Σε αντίθεση με τα θερμικά ωριμασμένα γεωπολυμερή, τα οποία είχαν αναπτύξει το μεγαλύτερο μέρος των αντοχών τους από την πρώτη κιόλας ημέρα από τη θερμική τους ωρίμανση, για τα γεωπολυμερή που συντηρήθηκαν σε θερμοκρασία περιβάλλοντος απαιτείται πολύ μεγαλύτερο χρονικό διάστημα για να επιτευχθούν τιμές των αντοχών παρόμοιες με εκείνες των αντοχών αναφοράς. Τα προαναφερθέντα αποτελέσματα έρχονται σε συμφωνία με αρκετές εργασίες, στις οποίες τονίζεται ότι ο ρυθμός της αντίδρασης της ιπτάμενης τέφρας είναι χαμηλός σε θερμοκρασία περιβάλλοντος, εξαιτίας της μικρότερης δραστηριότητάς της, συγκριτικά με άλλες αργιλοπυριτικές πρώτες ύλες [12,37].

Στον παρακάτω πίνακα (Πίνακας 6-12) καταγράφονται τα ποσοστά των αντοχών που έχουν επιτευχθεί στις 7, 28 και 90 ημέρες χωρίς θερμική ωρίμανση, σε σχέση με τις αντοχές



αναφοράς γεωπολυμερών που υπέστησαν θερμική ωρίμανση (7<sup>η</sup> ημέρα μετά την ολοκλήρωση της θερμικής ωρίμανσης).

Πίνακας 6-12: Αντοχές σε θλίψη γεωπολυμερών χωρίς θερμική ωρίμανση συγκριτικά με τις αντοχές αναφοράς (7 ημερών) γεωπολυμερών με θερμική ωρίμανση

Συνθέσεις	Αντοχή σε θλίψη/Αντοχή αναφοράς (%)		
	7 ημέρες	28 ημέρες	90 ημέρες
FA-0	57.4	71.9	97.9
FA-0.5	51.3	66.4	87.5
FA-1	40.5	60.7	90.0
FA-2	33.8	52.0	70.1

Όπως φαίνεται η ανάπτυξη των αντοχών χωρίς θερμική ωρίμανση είναι βραδύτερη, κάτι που καταδεικνύει την επωφελή συνεισφορά της θερμικής ωρίμανσης στην αντίδραση του γεωπολυμερισμού της ιπτάμενης τέφρας. Απαιτείται χρονικό διάστημα τουλάχιστον 90 ημερών για να επιτευχθούν αντοχές αντίστοιχης τάξης μεγέθους με τις αντοχές των 7 ημερών από την ολοκλήρωση της θερμικής ωρίμανσης. Βέβαια, στην περίπτωση που χρησιμοποιήθηκε μεγάλη ποσότητα άμμου (67% κ.β., σύνθεση FA-2), προκύπτει ότι ο ρυθμός της αντίδρασης του γεωπολυμερισμού είναι ακόμα χαμηλότερος, δεδομένου ότι οι αντοχές των εν λόγω δοκιμών προσεγγίζουν μόλις το 70% των αντοχών αναφοράς. Πιθανά, η χαμηλή περιεκτικότητα σε αργιλοπυριτική πρώτη ύλη των δοκιμών της σύνθεσης αυτής να καθιστά ακόμα πιο απαραίτητη την εφαρμογή θερμικής ωρίμανσης.

Σύμφωνα με κάποιους ερευνητές [21,23,43], προκειμένου να σχηματιστεί ένα επαρκώς διασυνδεδεμένο γεωπολυμερικό δίκτυο αλκαλικά ενεργοποιημένης ιπτάμενης τέφρας απαιτείται οπωσδήποτε θερμική ωρίμανση, λόγω του φράγματος ενεργοποίησής της που πρέπει να υπερκεραστεί για να λάβει χώρα ο γεωπολυμερισμός. Ωστόσο, στην παρούσα διδακτορική διατριβή προέκυψε, ότι είναι δυνατή η παρασκευή γεωπολυμερών με ικανοποιητικές αντοχές χωρίς θερμική ωρίμανση. Αυτό μπορεί να αποδοθεί σε δύο λόγους:

1. Στην άλεση της ιπτάμενης τέφρας, η οποία μειώνει το μέσο μέγεθος των κόκκων της καθιστώντας την πιο δραστική κάτι που επιτρέπει την παρασκευή γεωπολυμερών ακόμα και σε θερμοκρασία περιβάλλοντος. Αυτό συμφωνεί με την εργασία των Temuujin et al. [47].
2. Στην υψηλή περιεκτικότητα της ιπτάμενης τέφρας σε οξείδιο του ασβεστίου, η οποία της προσδίδει, επιπλέον, και υδραυλικές ιδιότητες. Επιπρόσθετα, η προσθήκη ανθρακικού ασβεστίου (αδρανή) για την παρασκευή των κονιαμάτων της ιπτάμενης τέφρας πιθανόν να συνέβαλε επωφελώς στην ανάπτυξη των αντοχών τους στους 25°C. Την άποψη αυτή διατυπώνουν και οι Temuujin et al., σε δύο εργασίες τους [37,41]. Σύμφωνα με τους ερευνητές αυτούς η προσθήκη ασβεστολιθικών αδρανών βελτιώνει τη μηχανική αντοχή των γεωπολυμερών επιτρέποντας την παρασκευή τους ακόμα και σε θερμοκρασία περιβάλλοντος [37,41]. Ο μηχανισμός σκλήρυνσης, που λαμβάνει χώρα κατά την προσθήκη ανθρακικού ασβεστίου, σε θερμοκρασία περιβάλλοντος, είναι ο εξής: Το ανθρακικό ασβέστιο αντιδρά με το πυριτικό νάτριο ή με το υδροξείδιο του νατρίου, με αποτέλεσμα την καταβύθιση των ενώσεων ένυδρου πυριτικού ασβεστίου ή ένυδρου αργιλοπυριτικού ασβεστίου, τα οποία βρίσκονται σε άμορφη ή ημικρυσταλλική φάση. Η παραπάνω αντίδραση προκαλεί έλλειψη νερού στο αλκαλικό μίγμα, αυξάνοντας την αλκαλικότητά του. Η υψηλότερη αλκαλικότητα του μέσου διαλυτοποίησης επιτρέπει την μεγαλύτερη διαλυτοποίηση των υπαρχόντων

αργιλοπυριτικών πρώτων υλών. Όπως είναι γνωστό, η αντίδραση του γεωπολυμερισμού αποτελείται από τα ακόλουθα στάδια: (α) διαλυτοποίηση του αργιλίου και του πυριτίου της ιπτάμενης τέφρας, (β) πολυμερισμός του αργιλίου και του πυριτίου, (γ) σχηματισμός του γεωπολυμερικού τζελ και (δ) σκλήρυνση του γεωπολυμερούς. Η κατάλυση ενός σταδίου της αντίδρασης επιφέρει αύξηση της απόδοσής της συμβάλλοντας στην παρασκευή προϊόντων με βελτιωμένες ιδιότητες.

#### 6.2.4. Συμπεράσματα

- Οι θλιπτικές αντοχές των γεωπολυμερικών παστών ιπτάμενης τέφρας θα μπορούσαν να χαρακτηριστούν ανταγωνιστικές ως προς τα τσιμεντοκονιάματα που παρασκευάστηκαν με CEM I 42.5 N. Αντίστοιχα οι τιμές των αντοχών των δοκιμίων των συνθέσεων FA-0.5 και FA-1.0 δεν διαφέρουν σημαντικά έναντι των τσιμεντοκονιαμάτων του CEM II 32.5 N.
- Όσο αυξάνεται η ποσότητα της προστιθέμενης ασβεστολιθικής άμμου στα γεωπολυμερικά κονιάματα, τόσο μειώνονται οι αντοχές τους σε θλίψη.
- Οι θλιπτικές αντοχές των θερμικών ωριμασμένων γεωπολυμερών ιπτάμενης τέφρας παραμένουν πρακτικά σταθερές ακόμα και μετά την πάροδο 1 έτους, ανεξάρτητα από την περιεκτικότητα των δοκιμίων σε ασβεστολιθική άμμο σε αντίθεση με τα τσιμεντοκονιάματα και των δύο συνθέσεων στα οποία παρατηρείται αξιόλογη αύξηση των αντοχών τους έως τους 6 μήνες, η οποία αποδίδεται στην πρόοδο της αντίδρασης ενυδάτωσης.
- Τα γεωπολυμερή αναπτύσσουν το μεγαλύτερο μέρος των αντοχών αναφοράς τους (7 ημέρες) από την πρώτη κιόλας ημέρα δηλαδή αμέσως μετά την ολοκλήρωση της θερμικής ωρίμανσής τους. Αντίθετα, τα τσιμεντοκονιάματα και των δύο συνθέσεων εμφανίζουν σημαντική αύξηση των αντοχών τους τις πρώιμες ηλικίες. Ωστόσο η ανάπτυξη των αντοχών των τσιμεντοκονιαμάτων με τσιμέντο CEM II 32.5 N ήταν βραδύτερη εξαιτίας της περιεκτικότητας του συγκεκριμένου τσιμέντου σε ποζολάνες.
- Σε αντίθεση με τα θερμικά ωριμασμένα γεωπολυμερή, τα οποία είχαν αναπτύξει το μεγαλύτερο μέρος των αντοχών τους από την πρώτη κιόλας ημέρα από τη θερμική τους ωρίμανση, για τα γεωπολυμερή που συντηρήθηκαν σε θερμοκρασία περιβάλλοντος απαιτείται χρονικό διάστημα τουλάχιστον 90 ημερών για να επιτευχθούν αντοχές παραπλήσιες των αντοχών αναφοράς. Το γεγονός αυτό καταδεικνύει την επωφελή συνεισφορά της θερμικής ωρίμανσης στη γεωσύνθεση της ιπτάμενης τέφρας.
- Είναι δυνατή η παρασκευή γεωπολυμερών ιπτάμενης τέφρας με ικανοποιητικές αντοχές ακόμα και σε θερμοκρασία περιβάλλοντος (χωρίς θερμική ωρίμανση).

### 6.3. Υδατοαπορροφητικότητα – Πορώδες

#### 6.3.1. Γενικά

Κάθε δομικό υλικό χαρακτηρίζεται από συγκεκριμένες ιδιότητες. Εκτός από τις μηχανικές ιδιότητες και οι φυσικές έχουν ιδιαίτερη σπουδαιότητα για το μηχανικό, γιατί είναι καθοριστικές για την ποιότητα, την ασφάλεια και την ανθεκτικότητα των τεχνικών έργων. Οι σημαντικότερες φυσικές ιδιότητες ενός υλικού είναι η πυκνότητα, το πορώδες, ο χρόνος πήξης, η σταθερότητα του όγκου, η υδατοαπορροφητικότητα, η υδατοπερατότητα, η υγροσκοπικότητα, η θερμική διαστολή ή συστολή και η θερμική αγωγιμότητα [82].

Στην παρούσα ενότητα παρατίθενται τα αποτελέσματα της δοκιμής υδατοαπορροφητικότητας που διεξήχθη σε γεωπολυμερικά δοκίμια και σε συμβατικά τσιμεντοκονιάματα. Χρησιμοποιώντας τις ίδιες παραμέτρους γεωσύνθεσης και μεταβάλλοντας την ποσότητα της προστιθέμενης άμμου εξετάστηκε η επίδραση της άμμου στην υδατοαπορροφητικότητα των κονιαμάτων ιπτάμενης τέφρας.

Παράλληλα στην παρούσα ενότητα γίνεται και μια εκτίμηση του πορώδους των γεωπολυμερών και τσιμεντοκονιαμάτων εμβαπτίζοντας όλα τα δοκίμια σε νερό όπου και παρέμειναν μέχρι τον κορεσμό τους σε αυτό. Η διαφορά της μάζας (αύξηση του βάρους) που μετρήθηκε, χωρίς να είναι ακριβώς η τιμή του ανοιχτού πορώδους, αποτελεί ένα μέτρο εκτίμησής τους.

Η απορρόφηση νερού από ένα δομικό υλικό επηρεάζει σημαντικά την ανθεκτικότητά του λαμβάνοντας υπόψη ότι μέσω της απορρόφησης αυτής επιτρέπεται η είσοδος διαφόρων υδατοδιαλυτών ιόντων τα οποία ενδέχεται να είναι βλαβερά για τη δομή των υλικών αυτών. Η είσοδος του νερού στο εσωτερικό των δοκιμίων γίνεται μέσω του πορώδους τους.

Όπως είναι γνωστό, τόσο τα τσιμεντοκονιάματα όσο και τα γεωπολυμερή δεν είναι υλικά απόλυτα συμπαγή και πλήρη, αλλά περιέχουν πλήθος από εσωτερικές κοιλότητες. Οι κοιλότητες αυτές είναι κενές από στερεό υλικό και συνήθως περιέχουν αέρα ή νερό. Το σύνολο των κοιλοτήτων αυτών αποτελεί το πορώδες. Το πορώδες χαρακτηρίζεται από μια σειρά παραμέτρων όπως το κλάσμα όγκου του υλικού που καταλαμβάνεται από πόρους σε σχέση με το συνολικό όγκο, το μέγεθος, το σχήμα, η κατανομή του μεγέθους των πόρων καθώς επίσης και ο τρόπος σύνδεσης μεταξύ τους.

Ως προς τον τρόπο σύνδεσης μεταξύ τους οι πόροι διακρίνονται σε:

- Κλειστούς: χαρακτηρίζονται οι πόροι που δεν έχουν καμία σύνδεση μεταξύ τους και δεν είναι διαπερατοί από κάποιο ρευστό.
- Νεκρού άκρου: χαρακτηρίζονται οι ανοιχτοί πόροι που έχουν μια είσοδο, αλλά δεν είναι διαπερατοί. Δηλαδή κάποιο ρευστό μπορεί να εισχωρήσει σε αυτούς, αλλά δεν μπορεί να εξέλθει εύκολα.
- Σαν μελανοδοχεία: χαρακτηρίζονται οι πόροι που είναι ανοιχτοί με περισσότερα του ενός ανοίγματα, τα οποία όμως είναι πολύ στενά, με αποτέλεσμα να είναι δύσκολα διαπερατοί από ρευστά.
- Μια άλλη κατηγορία ανοιχτών πόρων είναι τα κανάλια, οι οποίοι είναι διαπερατοί από ρευστά και τέλος τα τηλεσκόπια που έχουν το σχήμα του τηλεσκοπίου και η διαπερατότητά τους είναι μεταξύ αυτής των καναλιών και των μελανοδοχείων.

Ολικό πορώδες ενός υλικού ορίζεται το ποσοστό του κενού χώρου στο σύνολο του όγκου του υλικού, το οποίο αποτελείται από το ανοιχτό και το κλειστό πορώδες.

Εντούτοις ούτε με τη δοκιμή της υδατοαπορροφητικότητας ούτε με την εμβάπτιση και κορεσμό των δοκιμίων σε νερό δεν είναι δυνατός ο προσδιορισμός του κλειστού πορώδους

διότι δεν είναι δυνατή η πλήρωση των συγκεκριμένων πόρων από το νερό. Με τη δοκιμή εμβάπτισης σε νερό μέχρι κορεσμού επιτρέπεται μια εκτίμηση και μόνο του ανοιχτού πορώδους το οποίο ορίζεται ως το ποσοστό του όγκου των πόρων, οι οποίοι είναι διαπερατοί σε μια ποικιλία ρευστών, στο σύνολο του όγκου του υλικού. Από το ανοιχτό πορώδες, ένα μέρος αποτελεί το ενεργό πορώδες δηλαδή το ποσοστό του όγκου των πόρων, οι οποίοι είναι μεταξύ τους συνδεδεμένοι, με αποτέλεσμα ένα ρευστό να μπορεί να κινηθεί μέσα σε αυτούς και να διαπεράσει από άκρο σε άκρο το δείγμα, στο σύνολο του όγκου του υλικού. Από τα είδη των πόρων που περιγράφηκαν παραπάνω, στην έκφραση του ανοιχτού πορώδους παίρνουν μέρος οι πόροι νεκρού άκρου, τηλεσκοπίου, μελανοδοχείου και καναλιών.

Στο σημείο αυτό θα πρέπει να τονιστεί ότι οι ιδιότητες οι οποίες πρέπει να προσδιοριστούν για τον πλήρη χαρακτηρισμό της πορώδους δομής των υλικών είναι το πορώδες (ανοιχτό και κλειστό), η κατανομή του πορώδους στα διάφορα μεγέθη των πόρων, το μέσο μέγεθος και σχήμα των πόρων, καθώς και ο προσανατολισμός τους. Δεδομένου ότι οι δοκιμές που παρουσιάζονται στην ενότητα αυτή δεν επιτρέπουν τον προσδιορισμό των μεγεθών αυτών, θα πρέπει να αναζητηθούν άλλοι τρόποι προσδιορισμού τους όπως π.χ. ηλεκτρονικό μικροσκόπιο σάρωσης SEM [82,127].

Ο σκοπός της δοκιμής της υδατοαπορροφητικότητας στα γεωπολυμερή και τα τσιμεντοκονιάματα δεν ήταν ο προσδιορισμός του πορώδους τους αλλά η προσροφητική ικανότητα που εμφανίζουν τα υλικά αυτά. Ωστόσο η % αύξηση του βάρους των δοκιμίων που εμβάπτιστηκαν μέχρι κορεσμού σε νερό, η οποία οφείλεται στο νερό που έχει διεισδύσει στους ανοιχτούς πόρους του υλικού, επιτρέπει σε κάποιο βαθμό την εκτίμηση του ανοιχτού πορώδους. Το σχετικά μικρό μέγεθος των δοκιμίων (κύβοι ακμής 5 cm) ενδεχομένως συμβάλλει θετικά προς την κατεύθυνση αυτή.

Όπως αναφέρθηκε, η διαπερατότητα αποτελεί βασική ιδιότητα των γεωπολυμερών και επηρεάζει σε μεγάλο βαθμό την ανθεκτικότητά τους σε διάφορα διαβρωτικά περιβάλλοντα. Η σύσταση της αργιλοπυριτικής πρώτης ύλης, η περιεκτικότητα του διαλύματος ενεργοποίησης σε αλκάλια, η ποσότητα του περιεχόμενου νερού και το πορώδες των υλικών αυτών είναι μερικές από τις παράμετρος που καθορίζουν την τιμή της [1,44,111]. Αντίστοιχα και στα τσιμεντοκονιάματα η διαπερατότητα παίζει καθοριστικό ρόλο στην ανθεκτικότητά τους. Όπως και στα γεωπολυμερή, η τιμή της διαπερατότητας των δοκιμίων από τσιμέντο τύπου Portland εξαρτάται από τη σύσταση του τσιμέντου, τον λόγο w/c, το πορώδες, το βαθμό συμπίκνωσης, τις συνθήκες συντήρησης και από την ύπαρξη ρωγμών [71,82].

Στις παραγράφους που ακολουθούν αναλύονται οι λόγοι για τους οποίους προτιμήθηκε η δοκιμή της υδατοαπορροφητικότητας, παρουσιάζονται τα αποτελέσματα και των δύο δοκιμών (υδατοαπορροφητικότητας και εμβάπτισης σε νερό) και ταυτόχρονα με βάση τα αποτελέσματα αυτά γίνεται συγκριτική αξιολόγηση της συμπεριφοράς των δύο δομικών υλικών.

### 6.3.2. Παράμετροι που επιδρούν στην υδατοαπορροφητικότητα

Αν και η ερευνητική ομάδα του van Deventer [44] υποστηρίζει ότι η διαπερατότητα των γεωπολυμερών είναι της ίδιας τάξης μεγέθους με την διαπερατότητα των τσιμέντων Portland, το συμπέρασμα αυτό αμφισβητείται. Έχουν πραγματοποιηθεί και άλλες έρευνες που συγκρίνουν τη διαπερατότητα των γεωπολυμερών με την αντίστοιχη των τσιμεντοειδών υλικών και τα αποτελέσματα που εμφανίζουν είναι αρκετά αντιφατικά.

Όλοι οι ερευνητές ωστόσο συμφωνούν ότι η βελτιστοποίηση της γεωσύνθεσης είναι απαραίτητη προκειμένου να προκύψουν προϊόντα με πυκνή και σχετικά αδιαπέραστη δομή που θα παρεμποδίζουν τη διάχυση ιόντων μέσω των τριχοειδών πόρων. Η βελτιστοποίηση της σύνθεσης με τη βοήθεια του πολυπαραγοντικού μοντέλου Taguchi και η ανάπτυξη

υψηλών θλιπτικών αντοχών αναφοράς είχε ως στόχο την παρασκευή δοκιμίων με καλοσηματισμένη, αδιαπέραστη δομή.

Η χρησιμοποίηση της ιπτάμενης τέφρας Μεγαλόπολης, η οποία περιέχει αξιόλογες ποσότητες σε οξείδιο του ασβεστίου μάλλον συμβάλλει στην κατεύθυνση αυτή. Σύμφωνα με τους Lloyd et al. οι αργιλοπυριτικές πρώτες ύλες, που περιέχουν σημαντικά επίπεδα ασβεστίου, εμφανίζουν έως και 10 φορές χαμηλότερους συντελεστές διάχυσης σε σχέση με τις αντίστοιχες πρώτες ύλες χαμηλού ασβεστίου. Η σύνθεση των γεωπολυμερών της παρούσας διατριβής με το μικρότερο δυνατό λόγο νερού προς συνδετικό υλικό επίσης ελαττώνει τη διαπερατότητα των δοκιμίων σύμφωνα με αρκετούς ερευνητές [40,44,113].

Εναλλακτικά αντί για τη δοκιμή της υδατοαπορροφητικότητας η προσροφητική ικανότητα των δοκιμίων θα μπορούσε να προσδιοριστεί και με άλλες τεχνικές, οι οποίες επίσης βασίζονται στην πλήρωση των πόρων με υγρά, όπως είναι η δοκιμή της υδατοπερατότητας και της υγροσκοπικότητας.

Η υδατοπερατότητα είναι η ιδιότητα που χαρακτηρίζει την αντίσταση που προβάλλει ένα υλικό στη δίοδο του νερού όταν βρίσκεται σε επαφή με αυτό υπό ορισμένη πίεση. Η υδατοπερατότητα μετράται συνήθως με τη μάζα του νερού που διαπερνά στη μονάδα του χρόνου, υπό ατμοσφαιρική πίεση, μοναδιαία επιφάνεια μίας πλάκας μοναδιαίου πάχους από το εξεταζόμενο υλικό. Η υδατοπερατότητα γενικά ποσοτικοποιείται με το συντελεστή διαπερατότητας  $k$ , βάσει του νόμου του Darcy:

$$Dq/dt = k \cdot \Delta h A / L \cdot \mu \quad (\text{Σχέση 6-1})$$

όπου  $dq/dt$  = ρυθμός ροής του ρευστού,  $\mu$  = ιξώδες,  $\Delta h$  = διαφορά πίεσης,  $A$  = επιφάνεια και  $L$  = πάχος στοιχείου.

Υγροσκοπικότητα είναι η ιδιότητα που έχουν τα δομικά υλικά να απορροφούν υγρασία από την ατμόσφαιρα, όταν η σχετική υγρασία αυτής είναι δεδομένη, και μετράται με τρόπο ανάλογο προς αυτόν της υδατοαπορροφητικότητας. Η παραμένουσα υγρασία σε ένα υλικό μετά την εξισορρόπηση με την υγρασία του περιβάλλοντος λέγεται υγρασία ισορροπίας [82].

Ωστόσο, λόγω των δυσκολιών που σχετίζονται με την εφαρμογή πίεσης στα δοκίμια κατά τη δοκιμή υδατοπερατότητας αφενός και αφετέρου λόγω του ότι κατά σε πραγματικές συνθήκες σπάνια ασκούνται τέτοιες πιέσεις δεν προτιμήθηκε η χρησιμοποίηση της δοκιμής αυτής. Επιπρόσθετα, το σχετικά μεγάλο χρονικό διάστημα που απαιτείται για την απορρόφηση της υγρασίας από το περιβάλλον του εργαστηρίου σε συνδυασμό ότι οι συνθήκες αυτές δεν παρέμεναν σταθερές αποτέλεσε τροχοπέδη για την εφαρμογή της υγροσκοπικότητας.

Με βάση τα παραπάνω επιλέχθηκε η υδατοαπορροφητικότητα καθώς είναι μια μέθοδος άμεση, γρήγορη και αξιόπιστη. Πριν από την εκτέλεση της δοκιμής αυτής όλα τα δοκίμια υπέστησαν ξήρανση μέχρι σταθερού βάρους έτσι ώστε η όποια αρχική υγρασία περιέχεται σε αυτά να μην επηρεάσει τα αποτελέσματα της δοκιμής αυτής.

Για την εκτέλεση της δοκιμής της εμβάπτισης των δοκιμίων σε νερό δεν χρειάστηκε να ληφθεί κάποια ιδιαίτερη μέριμνα, απλά τα δοκίμια ζυγίζονταν συνεχώς μέχρι η μάζα τους να σταθεροποιηθεί ώστε να θεωρήθουν κορεσμένα.

### 6.3.3. Αποτελέσματα

Απορροφητικότητα είναι η ιδιότητα που έχουν τα δομικά υλικά να απορροφούν χωρίς εξωτερική πίεση κάποιο ρευστό, νερό ή υδράργυρο. Συνήθως το ρευστό που χρησιμοποιείται κατά την εκτέλεση της δοκιμής είναι το νερό οπότε και η αντίστοιχη ιδιότητα λέγεται υδατοαπορροφητικότητα. Η απορρόφηση του νερού αποδίδεται στους τριχοειδείς πόρους που υπάρχουν στο υπό εξέταση δοκίμιο.

**Υδατοαπορροφητικότητα**

Κατά την εκτέλεση της δοκιμής αυτής προσδιορίζεται η υδατοαπορροφητικότητα των δοκιμίων μέσω μετρήσεων του ρυθμού απορρόφησης του νερού.

Ισχύει η σχέση:

$$i = S \cdot t^{0.5} \text{ (Σχέση 6-2)}$$

όπου με  $i$  συμβολίζεται η συνολική αύξηση μάζας δοκιμίου ανά μονάδα επιφανείας προσρόφησης ( $\text{g}/\text{mm}^2$ ), με  $t$  συμβολίζεται ο χρόνος (min) και με  $S$  συμβολίζεται η υδατοαπορροφητικότητα (sorptivity) ( $\text{mm}/\text{min}^{0.5}$ ).

Η παραπάνω σχέση δείχνει, ότι η απορρόφηση του νερού ανά μονάδα επιφάνειας απορρόφησης είναι ανάλογη της τετραγωνικής ρίζας του χρόνου απορρόφησης. Επομένως το  $S$  προσδιορίζεται από την κλίση της συνάρτησης  $i=f(t^{0.5})$  με τη χρήση γραμμικής παλινδρόμησης.

Όπως έχει ήδη αναφερθεί στο Κεφάλαιο 5, στη δοκιμή της υδατοαπορροφητικότητας υποβλήθηκαν 9 δοκίμια γεωπολυμερών, 3 για κάθε λόγο άμμου/ιπτάμενη τέφρα (A/IT=0.5, 1.0 και 2.0) και 6 τσιμεντοκονιάματα, 3 για κάθε τύπο τσιμέντου (CEM I 42.5 N και CEM II 32.5 N).

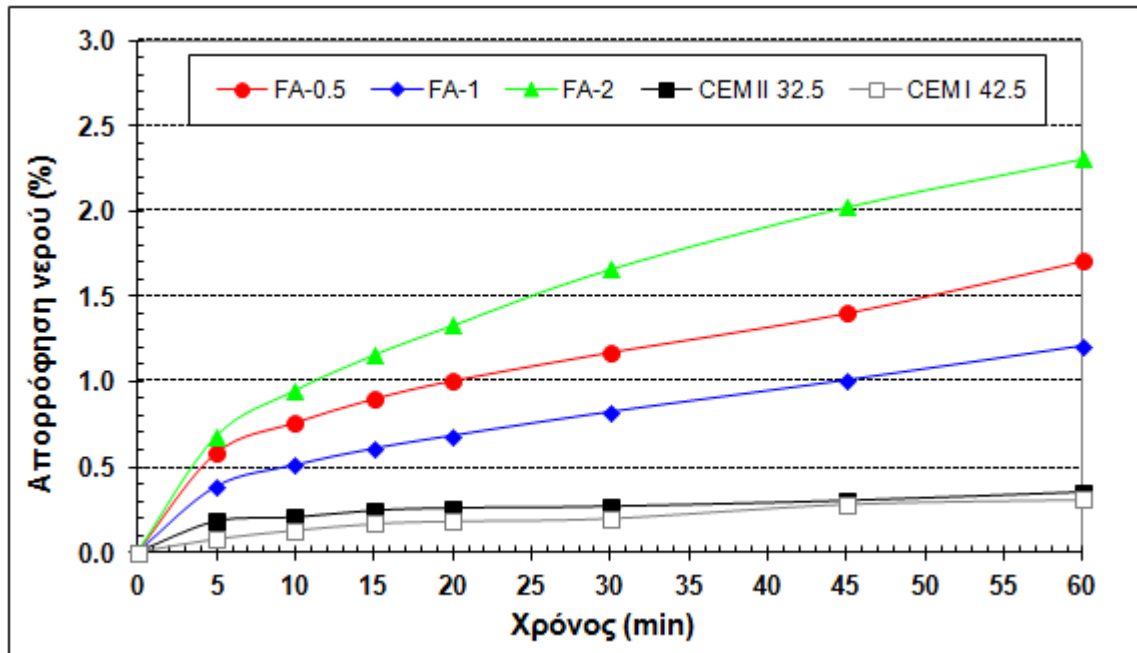
Πριν από την εκτέλεση της δοκιμής της υδατοαπορροφητικότητας όλα τα δοκίμια υπέστησαν ξήρανση μέχρι σταθερού βάρους έτσι ώστε η όποια αρχική υγρασία περιέχεται σε αυτά να μην επηρεάσει τα αποτελέσματα της δοκιμής αυτής. Για το λόγο αυτό τα δοκίμια αφού αρχικά ζυγίστηκαν τοποθετήθηκαν σε φούρνο στη θερμοκρασία των  $90^\circ\text{C}$ . Η ξήρανση των δοκιμίων διήρκεσε 72 h περίπου. Η επιλογή της συγκεκριμένης θερμοκρασίας ξήρανσης είχε ως σκοπό να μην αφυδατωθούν τα φυσικά και χημικά προσροφημένα νερά στη δομή των δοκιμίων τα οποία θα είχαν ως αποτέλεσμα την υποβάθμιση των ιδιοτήτων. Σε τόσο χαμηλές θερμοκρασίες αποβάλλεται μόνο το ελεύθερο νερό το οποίο περιέχεται στους πόρους των δοκιμίων. Οι τιμές των μαζών μετά την ξήρανση αποτέλεσαν τις μάζες αναφοράς των δοκιμίων για τη συγκεκριμένη δοκιμή.

Όπως είναι γνωστό, τα δοκίμια διαφοροποιούνται ως προς τις αρχικές τους μάζες ανάλογα με είδος της πρώτης ύλης που χρησιμοποιήθηκε για τη σύνθεσή τους, ιπτάμενη τέφρα ή τσιμέντο Portland, τον τύπο του τσιμέντου, αλλά και τη ποσότητα της προστιθέμενης άμμου όσον αφορά τα γεωπολυμερικά κονιάματα. Εξαιτίας αυτού, για την καλύτερη αξιολόγηση της συμπεριφοράς των δοκιμίων που υποβάλλονται σε υδατοαπορροφητικότητα και για να είναι εφικτή η άμεση σύγκριση των επιμέρους αποτελεσμάτων, στον πίνακα που ακολουθεί καταγράφονται οι μέσοι όροι της % απορρόφησης νερού όλων των δοκιμίων που έλαβαν μέρος στη δοκιμή αυτή για διάφορα χρονικά διαστήματα παραμονής τους νερό (Πίνακας 6-13).

Πίνακας 6-13: Απορρόφηση νερού (%) των δοκιμίων κατά τη δοκιμή της υδατοαπορροφητικότητας

Συνθέσεις	Χρόνος (min)						
	5	10	15	20	30	45	60
FA-0.5	0.58	0.76	0.90	1.01	1.17	1.40	1.71
FA-1	0.38	0.51	0.61	0.68	0.82	1.01	1.21
FA-2	0.68	0.95	1.16	1.33	1.66	2.02	2.31
CEM II 32.5	0.18	0.20	0.24	0.26	0.27	0.30	0.35
CEM I 42.5	0.08	0.13	0.17	0.18	0.20	0.28	0.31

Η % απορρόφηση νερού των δοκιμών συναρτήσει του χρόνου για όλα τα δοκίμια, απεικονίζεται στο διάγραμμα του Σχήματος 6-11.



Σχήμα 6-11: Απορρόφηση νερού (%) συναρτήσει του χρόνου κατά τη δοκιμή της υδατοαπορροφητικότητας

Και με τη βοήθεια του Σχήματος 6-11 παρατηρείται ότι η αύξηση της μάζας των γεωπολυμερικών δοκιμών, λόγω της προσρόφησης του νερού, είναι σημαντικά μεγαλύτερη από την αντίστοιχη των συμβατικών τσιμεντοκονιαμάτων.

Όπως έχει αναφερθεί η δοκιμή υδατοαπορροφητικότητας αποτελεί ένα πολύτιμο εργαλείο για την εκτίμηση της συνεκτικότητας ενός δομικού υλικού δηλαδή της ικανότητάς του να δυσχεραίνει ή όχι την είσοδο διαφόρων ιόντων στο εσωτερικό του. Η απορρόφηση όμως του νερού γίνεται από τους τριχοειδείς πόρους των δοκιμών. Μεγαλύτερη αύξηση μάζας σημαίνει μεγαλύτερη προσροφητική ικανότητα άρα και μεγαλύτερη διαπερατότητα του υλικού. Με βάση τα παραπάνω συμπεραίνεται ότι τα γεωπολυμερή εμφανίζουν μεγαλύτερη διαπερατότητα σε σχέση με τα συμβατικά τσιμεντοκονιάματα.

Στο ίδιο συμπέρασμα είχαν καταλήξει και οι Wongpra et al. Οι ερευνητές αυτοί συνέκριναν τη διαπερατότητα του συμβατικού σκυροδέματος με γεωπολυμερικό σκυροδέμα, το οποίο παρασκευάστηκε από μείγμα ιπτάμενης τέφρας με τέφρα καύσης ρυζιού RHBA και διαπίστωσαν ότι για τις ίδιες τιμές θλιπτικής αντοχής ο συντελεστής διαπερατότητας σε νερό του γεωπολυμερικού σκυροδέματος ήταν πολύ υψηλότερος από εκείνον του συμβατικού σκυροδέματος [48].

Την άποψη ότι η διαπερατότητα των γεωπολυμερών δεν είναι a priori μικρότερη σε σχέση τα συμβατικά δοκίμια που βασίζονται σε τσιμέντου τύπου Portland, η οποία είχε επικρατήσει στην ερευνητική κοινότητα, είχε υποστηρίξει και η ερευνητική ομάδα του van Deventer. Η ομάδα αυτή προσδιόρισε τις τιμές του συντελεστή διάχυσης των χλωριόντων και παρατήρησε ότι οι τιμές αυτές ήταν παρόμοιες με τις αντίστοιχες για το τσιμέντο Portland. Επομένως, τουλάχιστον όσον αφορά τη διαπερατότητα σε διάφορα ιόντα, διαβρωτικά και μη, τα γεωπολυμερή δεν φαίνεται να υπερτερούν έναντι των συμβατικών δομικών υλικών από τσιμέντο Portland [44].

Ο λόγος που προστέθηκε η ασβεστολιθική άμμος κατά τη σύνθεση των γεωπολυμερικών κονιαμάτων ήταν η βελτίωση της συνεκτικότητάς τους. Με βάση τα αποτελέσματα της δοκιμής υδατοαπορροφητικότητας ο στόχος αυτός φαίνεται να έχει επιτευχθεί. Η απορρόφηση νερού των κονιαμάτων για περιεκτικότητα σε άμμο έως 50% κ.β. ήταν πράγματι μικρότερη όσο αυξανόταν η ποσότητα της άμμου. Την ίδια άποψη είχαν διατυπώσει και οι Temuujin et al. Οι εν λόγω ερευνητές διερεύνησαν την επίδραση που έχει η προσθήκη της άμμου σε διάφορες ιδιότητες των κονιαμάτων ιπτάμενης τέφρας μεταξύ των οποίων και στο πορώδες και επισήμαιναν την ευεργετική επίδραση της προσθήκης αυτής στη μείωση του πορώδους των σύνθετων υλικών και επομένως στη βελτίωση της διαπερατότητας – ανθεκτικότητάς τους [61].

Στο σημείο αυτό θα πρέπει να τονιστεί ότι υπάρχει ένα όριο προσθήκης της ασβεστολιθικής άμμου. Με βάση τα αποτελέσματα της δοκιμής υδατοαπορροφητικότητας η ολοένα αυξανόμενη ποσότητα σε άμμο δεν οδηγεί σε συνεχή βελτίωση της συνεκτικότητας των παραγόμενων κονιαμάτων της ιπτάμενης τέφρας. Όπως είναι φανερό Στο σχήμα 6-11 για τιμή του λόγου άμμου προς ιπτάμενη τέφρα  $A/T=2.0$  τα δοκίμια παρουσίασαν μεγαλύτερη απορρόφηση νερού σε σύγκριση με τα δοκίμια των συνθέσεων FA-0.5 και FA-1. Πιθανά η αρκετά μικρότερη ποσότητα της ιπτάμενης τέφρας που αποτελεί το συνδετικό υλικό των γεωπολυμερών να μην επαρκούσε για την παρασκευή ενός επαρκώς διασυνδεδεμένου, αδιαπέραστου γεωπολυμερικού πλέγματος.

Όσον αφορά τα τσιμεντοκονιάματα, όπως προκύπτει από το ίδιο σχήμα, τα δοκίμια της σύνθεσης CEM I 42.5 τείνουν να προσροφούν λιγότερο νερό κατά τη διάρκεια της δοκιμής από τα δοκίμια της σύνθεσης CEM II 32.5. Η συμπεριφορά αυτή των δοκιμίων μάλλον θα μπορούσε να χαρακτηριστεί αναμενόμενη δεδομένου ότι τα δοκίμια της σύνθεσης CEM I 42.5 παρασκευάστηκαν με τσιμέντο μεγαλύτερης κατηγορίας αντοχής. Όπως είναι γνωστό η διαπερατότητα ενός υλικού είναι αντιστρόφως ανάλογη των θλιπτικών αντοχών του.

Με τη βοήθεια των τιμών της μεταβολής της μάζας των δοκιμίων, όπως αυτές μετρήθηκαν σε διάφορα χρονικά διαστήματα, υπολογίστηκε η απορρόφηση του νερού ανά μονάδα επιφανείας απορρόφησης ( $i$ ) για τα χρονικά αυτά διαστήματα σε κάθε δοκίμιο. Ακολούθως έγιναν τα διαγράμματα της τετραγωνικής συνάρτησης του χρόνου  $t^{0.5}$  σε συνάρτηση με τις τιμές της απορρόφησης  $i$  για κάθε δοκίμιο. Η υδατοαπορροφητικότητα ( $S$ ) προσδιορίστηκε από την κλίση της συνάρτησης  $i=f(t^{0.5})$  της Σχέσης 6-2.



## ΥΠΟΛΟΓΙΣΜΟΣ ΥΔΑΤΟΑΠΟΡΡΟΦΗΤΙΚΟΤΗΤΑΣ (SORPTIVITY)

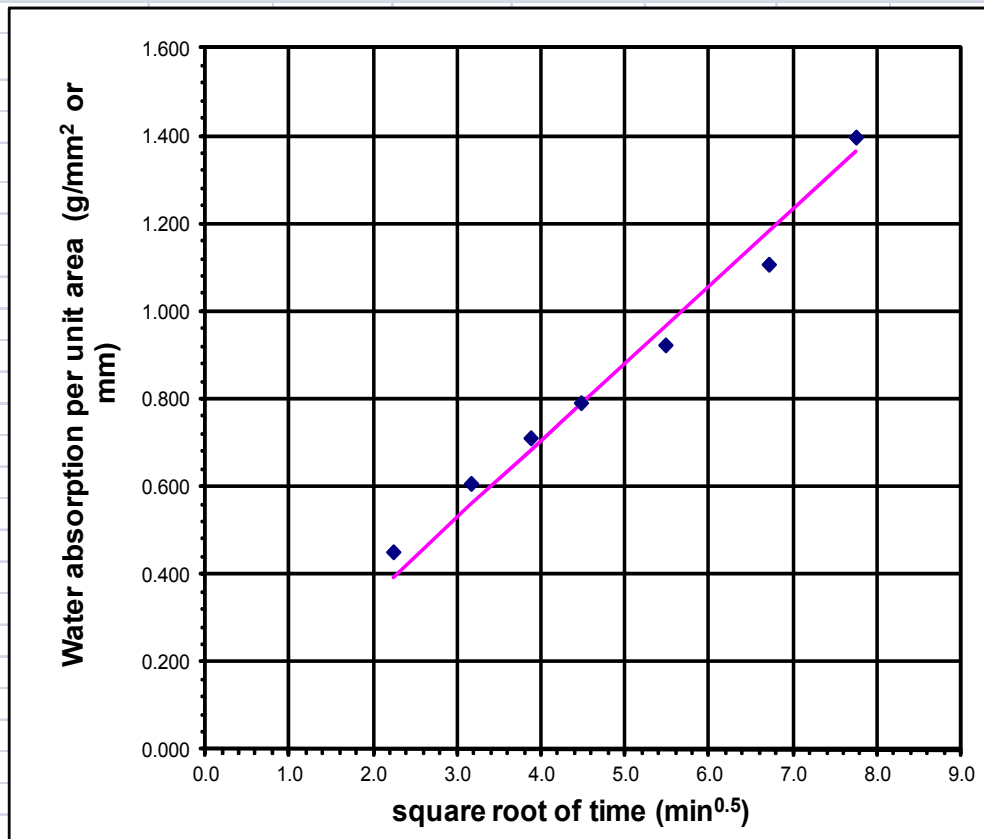
ΔΕΙΓΜΑ : 0.5/1

## ΠΕΡΙΓΡΑΦΗ

 $W_0$  (g) 201.9

t (min)	5	10	15	20	30	45	60
W (g)	203.0	203.4	203.7	203.9	204.2	204.7	205.4
dW (g)	1.1	1.5	1.8	2.0	2.3	2.8	3.5
i (cm)	0.4520	0.6080	0.7120	0.7920	0.9240	1.1080	1.3980
S (mm/min <sup>0.5</sup> )	0.2021	0.1923	0.1838	0.1771	0.1687	0.1652	0.1805

Regression analysis	R square :	0.9840
	S (mm/min <sup>0.5</sup> )	0.1760
	S (mm/min <sup>0.5</sup> ) <sub>avg</sub>	0.1814



Συσχέτιση ρυθμού απορρόφησης νερού ανά μονάδα επιφάνειας και χρόνου απορρόφησης. Υπολογισμός υδατοαπορροφητικότητας

Σχήμα 6-12: Διαδικασία υπολογισμού της υδατοαπορροφητικότητας με τη βοήθεια του Excel

Ενδεικτικά στο παραπάνω σχήμα (Σχήμα 6-12) παρατίθεται η διαδικασία υπολογισμού της υδατοαπορροφητικότητας για το πρώτο δοκίμιο της σύνθεσης FA-0.5 με τη βοήθεια της συνάρτησης LINEST του Excel.

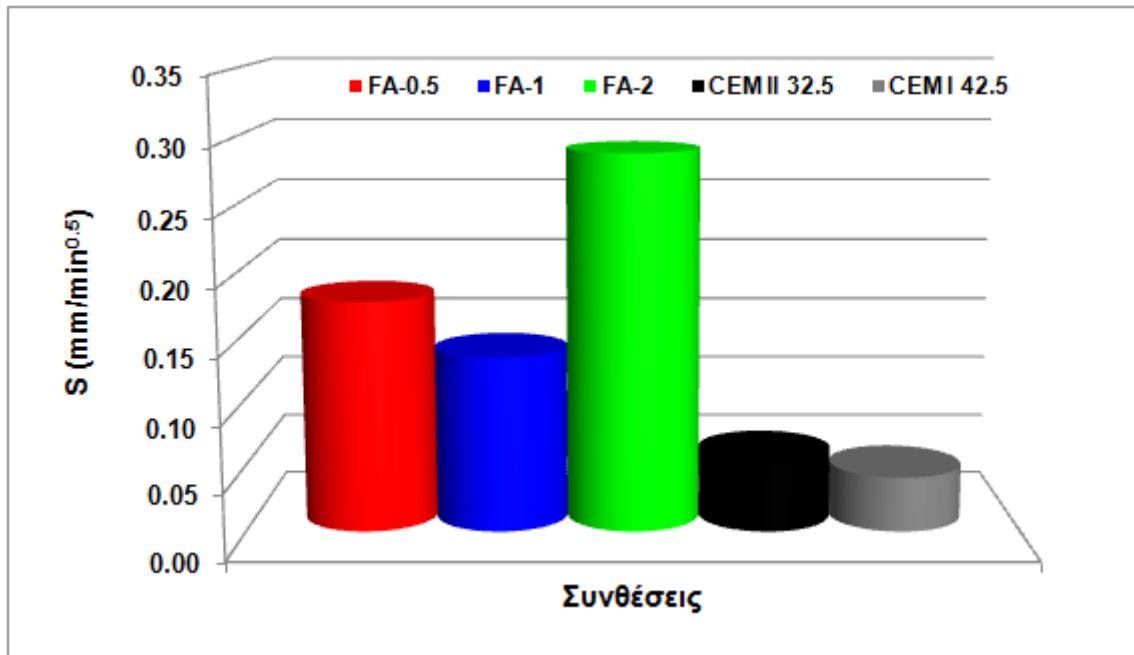
Στον πίνακα που ακολουθεί (Πίνακας 6-14) παρατίθενται οι τιμές της υδατοαπορροφητικότητας για όλα τα δοκίμια που υποβλήθηκαν στη δοκιμή αυτή, όπως αυτές προέκυψαν με γραμμική παλινδρόμηση (μέθοδος ελαχίστων τετραγώνων). Επίσης στον πίνακα αυτό δίνονται και οι συντελεστές  $R^2$  που δείχνουν την προσαρμογή των δεδομένων στη Σχέση 6-2.

Πίνακας 6-14: Υδατοαπορροφητικότητα δοκιμίων και συντελεστές προσδιορισμού ( $R^2$ ) γραμμικής παλινδρόμησης

Δοκίμια	Υδατοαπορροφητικότητα S (mm/min <sup>0.5</sup> )	$R^2$ (%)	Μέση τιμή S
FA-0.5	0.1760	98.4	0.1772
	0.1856	99.9	
	0.1701	99.1	
FA-1	0.1376	98.6	0.1350
	0.1410	98.9	
	0.1263	99.3	
FA-2	0.2881	99.2	0.2888
	0.3033	99.9	
	0.2749	99.5	
CEM II 32.5	0.0472	93.9	0.0545
	0.0622	93.1	
	0.0542	85.3	
CEM I 42.5	0.0489	91.4	0.0422
	0.0385	94.9	
	0.0393	92.4	

Όπως φαίνεται και στον προαναφερθέντα πίνακα, η προσαρμογή των πειραματικά προσδιοριζόμενων τιμών των υδατοαπορροφητικότητας των γεωπολυμερικών δοκιμίων στη Σχέση 6-2 κρίνεται ως εξαιρετική, εφόσον οι τιμές του  $R^2$  ξεπερνούν το 98% και προσεγγίζουν έως και το 99.9%. Ομοίως στα τσιμεντοκονιάματα η προσαρμογή θα μπορούσε να χαρακτηριστεί ως ικανοποιητική με τιμές  $R^2$  να κυμαίνονται από 85.3% έως και 94.9%.

Στο Σχήμα 6-13 παρουσιάζονται γραφικά οι μέσες τιμές της υδατοαπορροφητικότητας S για όλες τις συνθέσεις.



Σχήμα 6-13: Σύγκριση υδατοαπορροφητικότητας (S) γεωπολυμερών και τσιμεντοκονιαμάτων

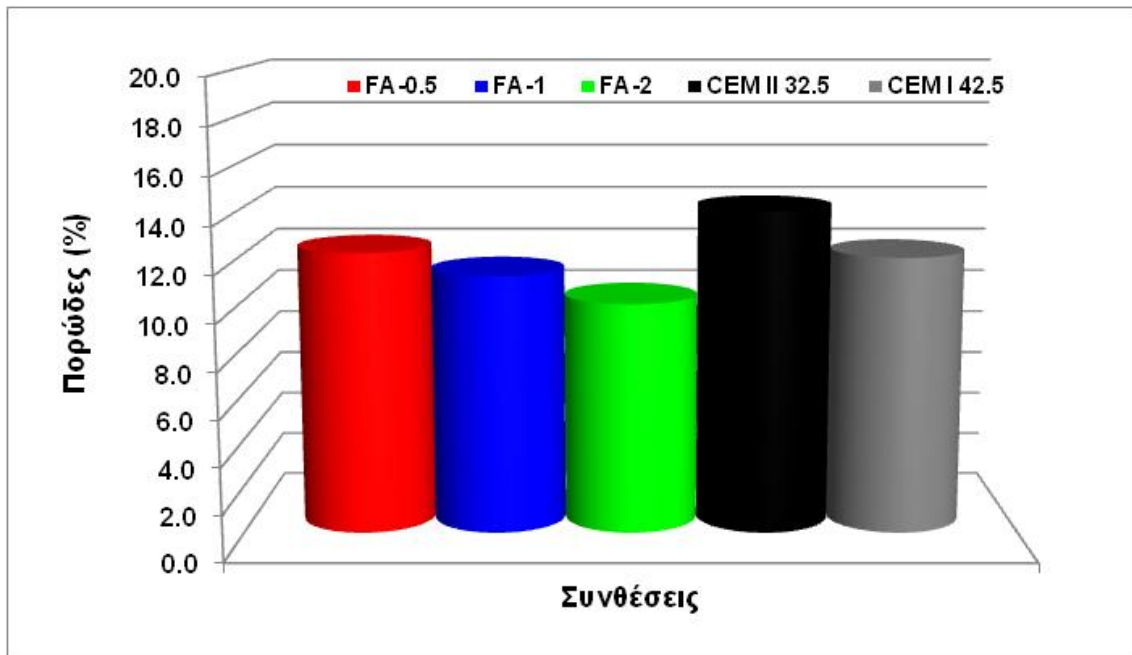
Με τη βοήθεια του Σχήματος 6-13 επιτυγχάνεται μια ρεαλιστική και αξιόπιστη σύγκριση των τιμών της υδατοαπορροφητικότητας μεταξύ των δοκιμών των διαφόρων συνθέσεων. Η προσθήκη της άμμου φαίνεται να μειώνει τη διαπερατότητα των γεωπολυμερών όπως προκύπτει συγκρίνοντας την τιμή του S των δοκιμών των διαφόρων συνθέσεων αν και ωστόσο συμπεραίνεται ότι υπάρχει ένα όριο όσον αφορά την προσθήκη της ασβεστολιθικής άμμου. Πράγματι τη μεγαλύτερη υδατοαπορροφητικότητα παρουσιάζουν προφανώς τα δοκίμια FA-2. Από όλα τα δοκίμια τη μικρότερη διαπερατότητα εμφανίζουν τα τσιμεντοκονιάματα της σύνθεσης CEM I 42.5 με τιμή  $S=0.0422 \text{ mm/min}^{0.5}$ .

Με βάση τα αποτελέσματα της παρούσας διατριβής είναι προφανές ότι η διαπερατότητα των γεωπολυμερών είναι μεγαλύτερη από την αντίστοιχη των συμβατικών υλικών από τσιμέντο Portland. Τα αποτελέσματα αυτά ωστόσο θα μπορούσαν να διαφοροποιηθούν σημαντικά αν άλλαζε η πρώτη ύλη ή ακόμα και η χημική ή ορυκτολογική σύσταση της ιπτάμενης τέφρας. Σε κάθε περίπτωση απαιτείται βελτιστοποίηση της γεωσύνθεσης προκειμένου να προκύψουν προϊόντα με πυκνή και σχετικά αδιαπέραστη δομή.

### Ανοιχτό πορώδες

Για την εκτίμηση του πορώδους των δοκιμών μέσω της εμβάπτισης – κορεσμού τους σε νερό χρησιμοποιήθηκαν 78 γεωπολυμερικά δοκίμια ιπτάμενης τέφρας, 26 για κάθε λόγο άμμου/IT (FA-0.5, FA-1, FA-2), και 46 δοκίμια τσιμεντοκονιαμάτων, 23 για κάθε τύπο τσιμέντου (CEM II 32.5, CEM I 42.5).

Κατά την εκτέλεση της δοκιμής αυτής όλα τα δοκίμια τοποθετήθηκαν σε νερό όπου και παρέμειναν μέχρι τον κορεσμό τους. Τα δοκίμια ζυγίζονταν συνεχώς μέχρι η μάζα τους να σταθεροποιηθεί ώστε να θεωρηθούν κορεσμένα. Η αύξηση του βάρους οφείλεται στο νερό που έχει διεισδύσει μέσω των τριχοειδών – ανοιχτών πόρων στο εσωτερικό των δοκιμών. Η % αύξηση του βάρους, όπως αναφέρθηκε, αποτελεί ένα μέτρο εκτίμησης του ανοιχτού πορώδους. Στο Σχήμα 6-14 απεικονίζονται οι τιμές του πορώδους για όλες τις συνθέσεις.



Σχήμα 6-14: Πορώδες (%) δοκιμίων

Με τη βοήθεια του σχήματος αυτού μπορεί να εξαχθεί το συμπέρασμα ότι το ανοιχτό πορώδες των γεωπολυμερών, όπως εκτιμήθηκε με την περιγραφείσα πειραματική διαδικασία, είναι ανταγωνιστικό του πορώδους των τσιμεντοκονιαμάτων. Ενδεικτικά αναφέρεται ότι το πορώδες των τσιμεντοκονιαμάτων των συνθέσεων CEM II 32.5 και CEM I 42.5 ήταν 14.1% και 12.1% αντίστοιχα, σχετικά μεγαλύτερο των τιμών πορώδους των γεωπολυμερικών κονιαμάτων των συνθέσεων FA-0.5, FA-1 και FA-2 όπου κυμάνθηκε στο 12.3%, 11.3% και 10.1% αντίστοιχα.

Η προσθήκη της ασβεστολιθικής άμμου φέρεται να βελτιώνει τη συνεκτικότητα των παραγόμενων γεωπολυμερικών κονιαμάτων. Μάλιστα, όπως παρατηρείται στο Σχήμα 6-14, όσο αυξάνεται η περιεκτικότητα των παραγόμενων κονιαμάτων σε ασβεστολιθική άμμο τόσο μειώνεται το ανοιχτό πορώδες των δοκιμίων. Αξιοσημείωτο είναι το γεγονός ότι τα δοκίμια της σύνθεσης FA-2 παρουσιάζουν την μικρότερη τιμή ανοιχτού πορώδους (10.1%) από όλα τα δοκίμια, γεωπολυμερικά και τσιμεντοειδή.

#### 6.3.4. Συμπεράσματα

- Τα γεωπολυμερή παρουσιάζουν αρκετά μεγαλύτερη υδατοαπορροφητικότητα σε σχέση με τα τσιμεντοκονιάματα.
- Η προσθήκη ασβεστολιθικής άμμου στα γεωπολυμερικά κονιαμάτα ιπτάμενης τέφρας φαίνεται να βελτιώνει τη συνεκτικότητα των δοκιμίων, όπως προκύπτει με βάση τις τιμές της υδατοαπορροφητικότητας. Υπάρχει ωστόσο ένα άνω όριο προσθήκης άμμου, το οποίο με βάση τα αποτελέσματα της παρούσας διατριβής είναι το 50%, πέραν του οποίου η άμμος δεν έχει θετική συμβολή. Στην περίπτωση αυτή, η αργιλοπυριτική πρώτη ύλη, η οποία αποτελεί το συνδετικό υλικό των γεωπολυμερών, ενδεχομένως να μην επαρκεί για την παρασκευή ενός καλά διασυνδεδεμένου, αδιαπέραστου γεωπολυμερικού πλέγματος.

- Το ανοιχτό πορώδες των γεωπολυμερικών κονιαμάτων, όπως εκτιμήθηκε από την % αύξηση βάρους κατά την εμβάπτιση των δοκιμίων μέχρι κορεσμού σε νερό, είναι ανταγωνιστικό του πορώδους των συμβατικών τσιμεντοκονιαμάτων. Η προσθήκη της ασβεστολιθικής άμμου φαίνεται να βελτιώνει τη συνεκτικότητα των γεωπολυμερών μειώνοντας το ανοιχτό πορώδες τους. Τα γεωπολυμερή με τη μεγαλύτερη περιεκτικότητα σε άμμο, της σύνθεσης FA-2, παρουσίασαν τη μικρότερη τιμή ανοιχτού πορώδους.

## 6.4. Συμπεριφορά σε θερμοκρασιακούς κύκλους

Στην παρούσα ενότητα παρουσιάζονται τα αποτελέσματα που προέκυψαν από τη μελέτη της συμπεριφοράς γεωπολυμερικών κονιαμάτων και τσιμεντοκονιαμάτων στις δοκιμές ξήρανσης –εμβάπτισης και ψύξης – απόψυξης. Και οι δύο αυτές δοκιμές σχετίζονται με τη φθορά των υλικών με φυσικό τρόπο, λόγω μεταβολών της θερμοκρασίας τους και της περιεχόμενης υγρασίας τους.

### 6.4.1. Δοκιμή Ξήρανσης – Εμβάπτισης

Για τη δοκιμή ξήρανσης – εμβάπτισης (wet – dry) χρησιμοποιήθηκαν 18 δοκίμια κονιαμάτων ιπτάμενης τέφρας, 6 για κάθε διαφορετικό λόγο άμμου/IT (FA-0.5, FA-1, FA-2), και 12 δοκίμια τσιμεντοκονιαμάτων, 6 για κάθε τύπο τσιμέντου (CEM II 32.5, CEM I 42.5). Τα δοκίμια υποβλήθηκαν σε 100 επαναλαμβανόμενους κύκλους ξήρανσης – εμβάπτισης. Μετά από την ολοκλήρωση των πρώτων 50 κύκλων μετρήθηκαν οι μάζες των δοκιμίων και τα μισά εξ αυτών υποβλήθηκαν σε μονοαξονική ανεμπόδιστη θλίψη. Μετά το πέρας των 100 κύκλων επαναλήφθηκαν οι προαναφερθείσες μετρήσεις. Οι μετρούμενες μάζες όλων των δοκιμίων τόσο πριν την υποβολή τους στη δοκιμή ξήρανσης – εμβάπτισης (μάζες αναφοράς), όσο και μετά από τους 50 και 100 επαναλαμβανόμενους κύκλους παρατίθενται στον πίνακα που ακολουθεί (Πίνακας 6-15). Στο Σχήμα 6-15 παρουσιάζονται γραφικά οι μέσες τιμές των μαζών σε συνάρτηση με τον αριθμό των επαναλαμβανόμενων κύκλων ξήρανσης – εμβάπτισης, όπως αυτές καταγράφονται στον Πίνακα 6-15.

Με τη βοήθεια του Σχήματος 6-15 παρατηρείται ότι οι μάζες όλων των δοκιμίων παραμένουν πρακτικά σταθερές για όλα τα δοκίμια. Ωστόσο, στα τσιμεντοκονιάματα διακρίνεται μια πολύ μικρή αύξηση μετά την ολοκλήρωση των 50 κύκλων, η οποία αποδίδεται στην πρόοδο της αντίδρασης της ενυδάτωσης του τσιμέντου. Η σταθερότητα των μαζών των δοκιμίων υποδεικνύει την ικανοποιητική ανθεκτικότητα τόσο των γεωπολυμερικών κονιαμάτων όσο και των τσιμεντοκονιαμάτων σε επαναλαμβανόμενους κύκλους ξήρανσης – εμβάπτισης.

Πίνακας 6-15: Μάζες δοκιμίων μετά από 0 (δοκίμια αναφοράς), 50 και 100 κύκλους ξήρανσης - εμβάπτισης

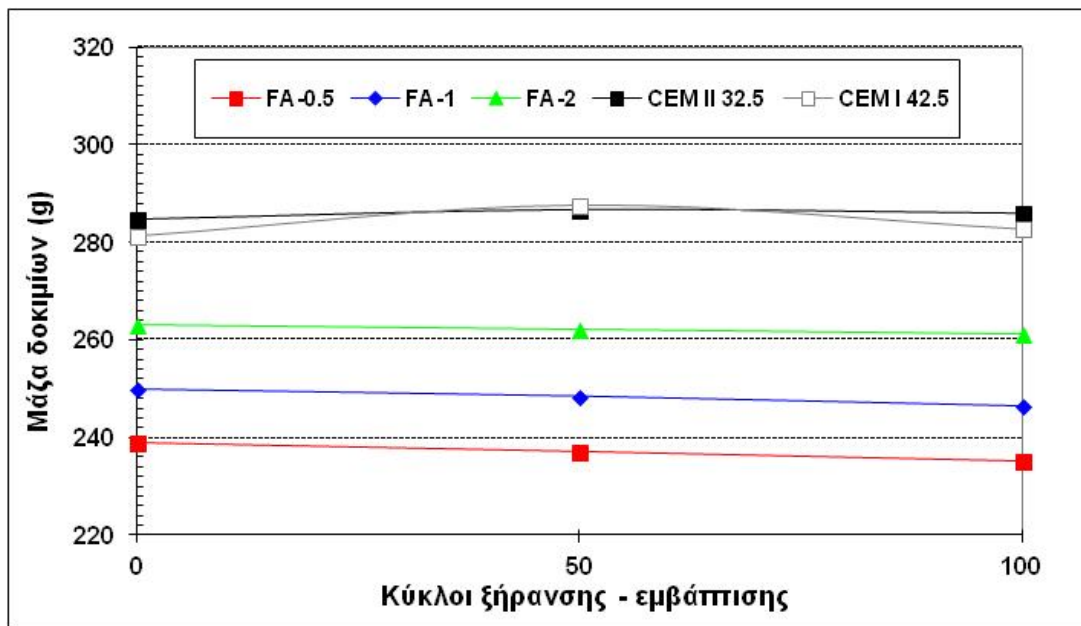
Συνθέσεις	Μάζες αναφοράς (g)						
	1	2	3	4	5	6	M.T. μαζών
FA-0.5	233.4	240.6	247.1	235.5	240.4	235.9	238.8
FA-1	258.2	255.5	257.5	247.8	239.8	240.2	249.8
FA-2	266.5	266.9	262.5	257.7	265.0	259.8	263.1
CEM II 32.5	283.5	291.3	281.6	284.0	284.1	283.6	284.7
CEM I 42.5	286.7	283.6	281.4	277.3	278.3	280.8	281.4
Συνθέσεις	Μάζες μετά από 50 κύκλους ξήρανσης – εμβάπτισης (g)						
	1	2	3	4	5	6	M.T. μαζών
FA-0.5	231.5	238.8	246.0	234.0	238.8	233.2	237.1
FA-1	256.3	254.8	256.6	246.9	238.2	237.6	248.4
FA-2	265.0	265.8	261.7	257.3	264.5	258.9	262.2
CEM II 32.5	285.1	293.4	283.7	285.9	286.0	285.8	286.7
CEM I 42.5	291.8	290.5	287.5	284.5	283.9	287.0	287.5

Πίνακας 6-15: συνέχεια

Συνθέσεις	Μάζες μετά από 100 κύκλους ξήρανσης – εμβάπτισης (g)						
	1**	2**	3**	4	5	6	Μ.Τ. μαζών*
FA-0.5	-	-	-	232.0	237.0	231.7	235.1
FA-1	-	-	-	244.3	236.6	236.8	246.4
FA-2	-	-	-	256.0	263.5	257.7	261.3
CEM II 32.5	-	-	-	285.1	284.9	285.3	285.9
CEM I 42.5	-	-	-	278.5	279.7	282.3	282.7

\* Οι μέσες τιμές των μαζών έχουν προκύψει από αναγωγή σε σύνολο 6 δοκιμίων

\*\* Μέτρηση αντοχής σε θλίψη μετά από 50 κύκλους



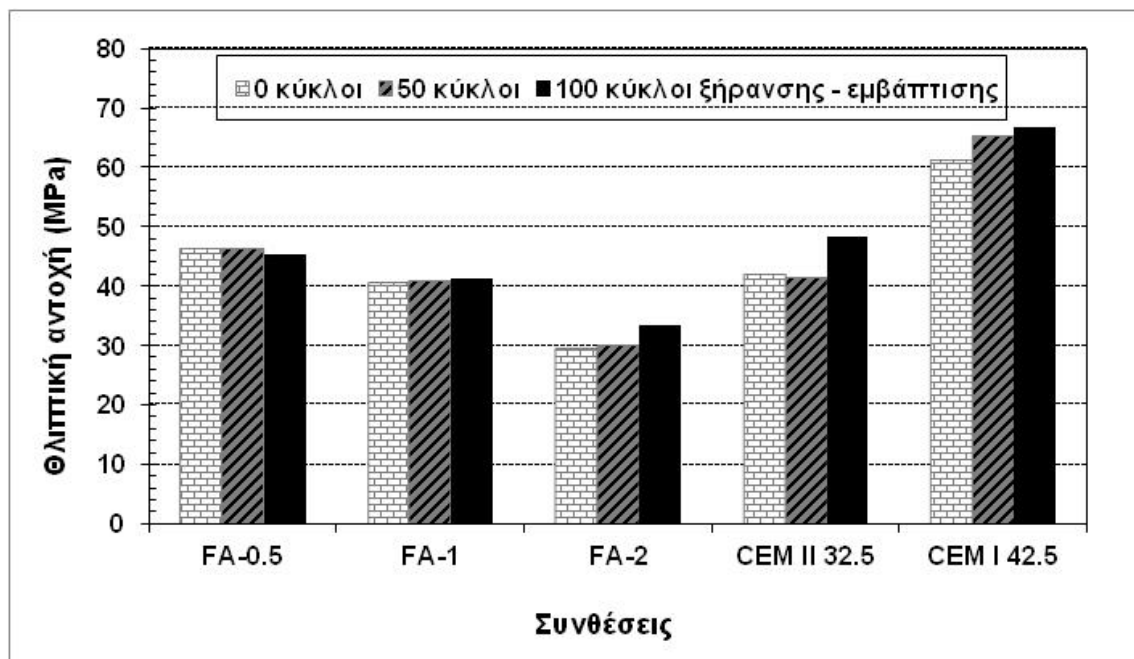
Σχήμα 6-15: Μάζες δοκιμίων μετά από 0 (δοκίμια αναφοράς), 50 και 100 κύκλους ξήρανσης-εμβάπτισης

Οι θλιπτικές αντοχές όλων των δοκιμίων μετρήθηκαν, επίσης, ύστερα από 50 και 100 κύκλους ξήρανσης – εμβάπτισης. Οι μέσες τιμές που προέκυψαν συγκρίθηκαν με τις μέσες τιμές των αντοχών αναφοράς (28 ημερών για τα γεωπολυμερή και 3 μηνών για τα τσιμεντοκονιάματα).

Τα αποτελέσματα των θλιπτικών αντοχών, που παρατίθενται στον Πίνακα 6-16 και στο Σχήμα 6-16 επιβεβαιώνουν τις ανωτέρω παρατηρήσεις.

Πίνακας 6-16: Αντοχές σε θλίψη δοκιμίων μετά από 0 (δοκίμια αναφοράς), 50 και 100 κύκλους ξήρανσης – εμβάπτισης

Συνθέσεις	Αντοχή σε θλίψη (MPa)		
	0 κύκλοι (δοκ.αναφοράς)	50 κύκλοι	100 κύκλοι
FA-0.5	46.2	46.2	45.4
FA-1	40.5	40.7	41.4
FA-2	29.5	30.0	33.5
CEM II 32.5	42.0	41.5	48.2
CEM I 42.5	61.1	65.3	66.7



Σχήμα 6-16: Αντοχές σε θλίψη δοκιμίων μετά από 0 (δοκίμια αναφοράς), 50 και 100 κύκλους ξήρανσης – εμβάπτισης

Οι θλιπτικές αντοχές των γεωπολυμερικών κονιαμάτων FA-0.5 και FA-1 παραμένουν πρακτικά σταθερές. Στο κονίαμα FA-2 παρατηρήθηκε μια σταδιακή μικρή αύξηση της αντοχής του, η οποία έφτασε το ~14% σε σχέση με την αντοχή αναφοράς. Η εν λόγω αύξηση πρέπει να οφείλεται στη θερμοκρασία των 80°C κατά το στάδιο της ξήρανσης, η οποία πιθανόν να προκάλεσε τον περαιτέρω γεωπολυμερισμό των κόκκων της ιπτάμενης τέφρας που δεν είχαν αντιδράσει κατά τη γεωσύνθεση. Όσον αφορά στα τσιμεντοκονιάματα διαπιστώθηκε ξεκάθαρη σταδιακή αύξηση των αντοχών τους, η οποία για εκείνα με τσιμέντο τύπου CEM II 32.5 έφτασε το ~15% και για αυτά με τσιμέντο τύπου CEM I 42.5 το ~9% σε σχέση με τις αντίστοιχες αντοχές αναφοράς. Η αύξηση των αντοχών των τσιμεντοκονιαμάτων οφείλεται στην πρόοδο της ενυδάτωσης του τσιμέντου.

Εν κατακλείδι, με βάση τα παραπάνω, προκύπτει ότι τόσο τα γεωπολυμερικά κονιάματα όσο και τα τσιμεντοκονιάματα εμφανίζουν ικανοποιητική ανθεκτικότητα σε επαναλαμβανόμενους κύκλους ξήρανσης – εμβάπτισης. Τα αποτελέσματα της παρούσας διατριβής έρχονται σε συμφωνία με τα αποτελέσματα της εργασίας των Slavik et al. [24].

#### 6.4.2. Δοκιμή Ψύξης – Απόψυξης

Για τη δοκιμή ψύξης – απόψυξης (freezing – thawing) χρησιμοποιήθηκαν 18 δοκίμια κονιαμάτων ιπτάμενης τέφρας, 6 για κάθε διαφορετικό λόγο άμμου/IT (FA-0.5, FA-1, FA-2), και 12 δοκίμια τσιμεντοκονιαμάτων, 6 για κάθε τύπο τσιμέντου (CEM II 32.5, CEM I 42.5). Τα δοκίμια υποβλήθηκαν σε επαναλαμβανόμενους κύκλους ψύξης – απόψυξης. Το κριτήριο τερματισμού της υποβολής τους σε αυτή τη δοκιμή ήταν η απώλεια του 50% της αρχικής μάζας τους. Στο σημείο αυτό πρέπει να τονιστεί ότι οι ζυγίσεις των μαζών των δοκιμίων γίνονταν κάθε 14 κύκλους σε κορεσμένα με νερό δοκίμια σε θερμοκρασία περιβάλλοντος.

Αρχικά μετρήθηκαν οι μάζες όλων των δοκιμίων πριν την έναρξη της δοκιμής, οι οποίες αποτέλεσαν και τις μάζες αναφοράς. Οι τιμές τους παρατίθενται στον Πίνακα 6-17.



Πίνακας 6-17: Μάζες αναφοράς δοκιμίων που υποβλήθηκαν σε κύκλους ψύξης – απόψυξης

Συνθέσεις	Μάζες αναφοράς (g)						Μ.Τ. μαζών
	1	2	3	4	5	6	
FA-0.5	235.6	246.3	243.6	249.0	240.9	251.6	244.5
FA-1	239.8	247.9	251.1	243.3	241.5	246.1	245.0
FA-2	265.9	257.9	268.5	269.7	263.8	271.9	266.3
CEM II 32.5	286.0	276.9	288.4	281.7	277.5	283.8	282.4
CEM I 42.5	279.1	274.7	280.4	280.9	282.3	282.6	280.0

Αναλυτικά, η υποβολή των δοκιμίων στη δοκιμή ψύξης – απόψυξης οδήγησε στα παρακάτω: Κατά το στάδιο της απόψυξης παρατηρήθηκε θραύση των δοκιμίων της σειράς FA-0.5 από τον πρώτο κύκλο. Παρόλο που επαναλήφθηκε η δοκιμή ψύξης – απόψυξης με νέα δοκίμια του ίδιου λόγου άμμου προς ιπτάμενη τέφρα ( $A/T=0.5$ ) άλλης ημερομηνίας παραγωγής, και πάλι τα δοκίμια υπέστησαν θραύση, εκμηδενίζοντας την πιθανότητα αστοχίας των δοκιμίων που είχαν χρησιμοποιηθεί αρχικά. Συνεπώς, τα συγκεκριμένα δοκίμια δεν είναι ανθεκτικά σε κύκλους ψύξης – απόψυξης. Στο Σχήμα 6-17 απεικονίζεται ενδεικτικά η αστοχία δοκιμίων της εν λόγω σύνθεσης.

Σχήμα 6-17: Φωτογραφίες δοκιμίων της σύνθεσης FA-0.5 στο τέλος του 1<sup>ου</sup> κύκλου ψύξης – απόψυξης

Μετά τους 4 πρώτους κύκλους έκαναν την εμφάνισή τους ρωγμές σε δύο δοκίμια της σύνθεσης FA-1. Μετά τον 5<sup>ο</sup> κύκλο, στο στάδιο της απόψυξης, παρατηρήθηκε αποκόλληση τμημάτων των συγκεκριμένων δοκιμίων, ενώ η πλήρης αστοχία τους επήλθε στον 7<sup>ο</sup> κύκλο. Στο Σχήμα 6-18 απεικονίζονται τα παραπάνω.

4<sup>ος</sup> κύκλος4<sup>ος</sup> κύκλος7<sup>ος</sup> κύκλος

Σχήμα 6-18: Φωτογραφίες δοκιμίων της σύνθεσης FA-1 μετά από διάφορους κύκλους ψύξης – απόψυξης

Πρέπει να σημειωθεί ότι τα υπόλοιπα δοκίμια της ίδιας σύνθεσης παρέμειναν ανεπηρέαστα μέχρι το 7<sup>ο</sup> κύκλο, οδηγώντας στην παραδοχή ότι η κακή συμπεριφορά των παραπάνω δύο δοκιμίων οφειλόταν σε ατελή συμπύκνωση. Μετά την ολοκλήρωση των 10 πρώτων κύκλων άρχισαν να εμφανίζονται ρωγμές και στα υπόλοιπα δοκίμια της σύνθεσης FA-1, καθώς και στα τσιμεντοκονιάματα του CEM II 32.5. Στους 14 κύκλους παρατηρήθηκαν ρωγμές και στα δοκίμια της σειράς FA-2.

Λόγω της συμπλήρωσης 14 κύκλων από την έναρξη της δοκιμής ψύξης – απόψυξης, τα δοκίμια παρέμειναν εκτός ψυγείου, σε θερμοκρασία περιβάλλοντος, και μετρήθηκαν οι μάζες τους. Ο Πίνακας 6-18 παρουσιάζει τα αποτελέσματα των μετρήσεων όπως αυτά καταγράφηκαν.

Πίνακας 6-18: Μάζες δοκιμίων μετά τη συμπλήρωση 14 κύκλων ψύξης – απόψυξης

Συνθέσεις	Μάζες αναφοράς (g)						Μ.Τ. μαζών
	1	2	3	4	5	6	
FA-0.5	-	-	-	-	-	-	-
FA-1	-	-	130.2	203.5	145.3	167.6	161.7
FA-2	258.6	244.2	269.1	269.9	262.5	261.6	261.0
CEM II 32.5	263.8	286	294.8	290.1	288.7	293.1	286.1
CEM I 42.5	285.7	281.2	287.3	286.4	288.0	287.8	286.1

Όπως προκύπτει με τη βοήθεια του Πίνακα 6-18, η απομένουσα μάζα όλων των δοκιμίων μετά από την ολοκλήρωση 14 κύκλων ψύξης – απόψυξης ήταν μεγαλύτερη από το 50% της αρχικής, κορεσμένης σε νερό, μάζας τους, ικανοποιώντας το κριτήριο αποδοχής που έχει τεθεί. Σε μερικά από τα παραπάνω δοκίμια που διατηρούσαν τη συνοχή τους, καθιστώντας εφικτή την υποβολή τους σε μονοαξονική ανεμπόδιστη θλίψη, και συγκεκριμένα σε τρία δοκίμια από καθεμία από τις συνθέσεις FA-2, CEM II 32.5 και CEM I 42.5, μετρήθηκαν οι θλιπτικές αντοχές τους (Πίνακας 6-19), με αποτέλεσμα να τεθούν εκτός πειραματικής διαδικασίας. Τα υπόλοιπα δοκίμια συνέχισαν να υποβάλλονται στη δοκιμή ψύξης – απόψυξης.

Πίνακας 6-19: Αντοχές σε θλίψη των δοκιμίων των συνθέσεων FA-2, CEM II 32.5 και CEM I 42.5 μετά τη συμπλήρωση 14 κύκλων ψύξης – απόψυξης

Συνθέσεις	Αντοχή σε θλίψη (MPa)					
	1	2	3	4	5	6
FA-0.5	-	-	-	-	-	-
FA-1	-	-	f/t*	f/t	f/t	f/t
FA-2	23.9	24.8	32.1	f/t	f/t	f/t
CEM II 32.5	f/t	f/t	24.6	21.7	f/t	22.0
CEM I 42.5	68.3	68.8	53.1	f/t	f/t	f/t

\*f/t = το δοκίμιο συνεχίζεται να υποβάλλεται στη δοκιμή (freezing – thawing)

Η οπτική επιθεώρηση των δοκιμίων δείχνει, ότι η προσθήκη διαφορετικών ποσοτήτων άμμου στα γεωπολυμερή διαφοροποιεί τον τρόπο φθοράς τους και απώλειας των τμημάτων τους κατά την έκθεσή τους σε ψύξη – απόψυξη. Πιο συγκεκριμένα, τα δοκίμια της σύνθεσης FA-2 εμφανίζουν παρόμοια χαρακτηριστικά φθοράς με εκείνα των τσιμεντοκονιαμάτων. Η φθορά τους ξεκινάει από τις ακμές τους, συνεχίζεται με την απώλεια επιφανειακών τμημάτων τους και ακολούθως προχωράει προς το εσωτερικό των δοκιμίων. Αντίθετα, όσο μικρότερη είναι η ποσότητα της προστιθέμενης άμμου τόσο πιο ακανόνιστη γίνεται η θραύση των

γεωπολυμερικών κονιαμάτων, χαρακτηριζόμενη από την απώλεια σχετικά μεγάλων τμημάτων τους (Σχήμα 6-19).



Σχήμα 6-19: Χαρακτηριστικά φθοράς των δοκιμίων όλων των συνθέσεων μετά από διάφορους κύκλους ψύξης – απόψυξης

Στο 17<sup>ο</sup> κύκλο, το 5<sup>ο</sup> δοκίμιο της σειράς FA-1 αν και απώλεσε ένα μεγάλο κομμάτι του εξακολούθησε να διατηρεί το 50% της αρχικής μάζας του και για το λόγο αυτό συνεχίστηκε η υποβολή του στη δοκιμή (Σχήμα 6-20).



Σχήμα 6-20: Φθορά του δοκιμίου FA-1/5 μετά τη συμπλήρωση 17 κύκλων ψύξης - απόψυξης

Αν και δεν είχαν συμπληρωθεί οι 28 κύκλοι, λόγω της αποκόλλησης μεγάλων τμημάτων σε αρκετά δοκίμια, μετά τη συμπλήρωση 21 κύκλων πραγματοποιήθηκε μέτρηση της μάζας των μαζών όλων των απομενόντων δοκιμίων, η οποία οδήγησε στην απόρριψη του 5<sup>ου</sup> δοκιμίου της σύνθεσης FA-1.0 και όλων των τσιμεντοκονιαμάτων με τσιμέντο τύπου CEM II 32.5. Στο Σχήμα 6-21 απεικονίζονται οι φωτογραφίες ενός τσιμεντοκονιάματος της σύνθεσης CEM II

32.5 και του 5<sup>ου</sup> δοκιμίου της σειράς FA-1 ενώ ο Πίνακας 6-20 παρουσιάζει τις μετρήσεις των μαζών όλων των δοκιμίων μετά το πέρας των 21 κύκλων.



Σχήμα 6-21: Φωτογραφίες δοκιμίων μετά τη συμπλήρωση 21 κύκλων ψύξης – απόψυξης

Πίνακας 6-20: Μάζες δοκιμίων μετά τη συμπλήρωση 21 κύκλων ψύξης – απόψυξης

Συνθέσεις	Μάζες (g)					
	1	2	3	4	5	6
FA-0.5	-	-	-	-	-	-
FA-1	-	-	Δεκτό	Δεκτό	Απορριπτέο	Δεκτό
			133.0>125.0	206.2>121.0	98.8<120.8	151.7>123.0
FA-2	Μέτρηση αντοχής	Μέτρηση αντοχής	Μέτρηση αντοχής	Δεκτό	Δεκτό	Δεκτό
				250.5>135.0	237.4>132.0	209.8>136.0
CEM II 32.5	Απορριπτέο	Απορριπτέο	Μέτρηση αντοχής	Μέτρηση αντοχής	Απορριπτέο	Μέτρηση αντοχής
	106.4<143.0	105.4<138.0			104.3<138.8	
CEM I 42.5	Μέτρηση αντοχής	Μέτρηση αντοχής	Μέτρηση αντοχής	Δεκτό	Δεκτό	Δεκτό
				287.1>140.5	288.4>141.2	288.6>141.3

Τα δεδομένα του πίνακα αυτού ενισχύουν τα συμπεράσματα της οπτικής επιθεώρησης και δείχνουν ότι η προσθήκη άμμου βελτιώνει τη συνεκτικότητα των γεωπολυμερικών κονιαμάτων. Όσο αυξάνεται η ποσότητά της τόσο βελτιώνεται η ανθεκτικότητα των γεωπολυμερών στους επαναλαμβανόμενους κύκλους ψύξης – απόψυξης. Επιπρόσθετα, παρατηρείται ότι τα κονιάματα της σύνθεσης FA-1, και ιδιαίτερα εκείνα της σύνθεσης FA-2, εμφανίζουν μεγαλύτερη ανθεκτικότητα από τα τσιμεντοκονιάματα τύπου CEM II 32.5.

Μετά την ολοκλήρωση 28 κύκλων (Πίνακας 6-21) επαναλήφθηκε η μέτρηση της μάζας των εναπομενόντων δοκιμίων, χωρίς να παρατηρηθεί κάποια αξιολογη μεταβολή, που θα οδηγούσε στην απόρριψη κάποιου δοκιμίου.

Πίνακας 6-21: Μάζες δοκιμίων μετά τη συμπλήρωση 28 κύκλων ψύξης – απόψυξης

Συνθέσεις	Μάζες (g)					
	1	2	3	4	5	6
FA-0.5	-	-	-	-	-	-
FA-1	-	-	δεκτό	δεκτό	-	δεκτό
			130.0>125.0	171.4>121.0		147.5>123.0
FA-2	-	-	-	δεκτό	δεκτό	δεκτό
				210.2>135.0	200.2>132.0	165.9>136.0
CEM II 32.5	-	-	-	-	-	-
CEM I 42.5	-	-	-	δεκτό	δεκτό	δεκτό
				287.6>140.5	288.7>141.2	289.0>141.3

Τέλος, μετά το πέρας και των 42 κύκλων μετρήθηκαν εκ νέου οι μάζες των δοκιμίων (Πίνακας 6-22), όπου διαπιστώθηκε ότι όλα τα γεωπολυμερικά κονιάματα, με εξαίρεση το 6<sup>ο</sup> δοκίμιο της σύνθεσης FA-1, είχαν απωλέσει άνω του 50% της αρχικής μάζας τους και, ως εκ τούτου, απορρίφθηκαν. Τα τσιμεντοκονιάματα της σύνθεσης CEM I 42.5 είχαν παραμείνει, μακροσκοπικά τουλάχιστον (Σχήμα 6-22), ανεπηρέαστα, παρά τη συμπλήρωση των 42 κύκλων ψύξης – απόψυξης. Τα συγκεκριμένα δοκίμια υποβλήθηκαν σε μονοαξονική θλίψη, τα αποτελέσματα της οποίας εμφανίζει ο Πίνακας 6-23.

Πίνακας 6-22: Μάζες των δοκιμίων μετά τη συμπλήρωση 42 κύκλων ψύξης – απόψυξης

Συνθέσεις	Μάζες (g)					
	1	2	3	4	5	6
FA-0.5	-	-	-	-	-	-
FA-1	-	-	απορριπτό	απορριπτό	-	δεκτό
			122.3<125.0	108.4<121.0		145.3>123.0
FA-2	-	-	-	απορριπτό	απορριπτό	απορριπτό
				110.0<135.0	121.5<132.0	95.4<136.0
CEM II 32.5	-	-	-	-	-	-
CEM I 42.5	-	-	-	δεκτό	δεκτό	δεκτό
				287.9>140.5	289.2>141.2	289.1>141.3

Πίνακας 6-23: Αντοχές σε θλίψη των τσιμεντοκονιαμάτων CEM I 42.5 μετά τη συμπλήρωση 42 κύκλων ψύξης – απόψυξης

Συνθέσεις	Αντοχή σε θλίψη (MPa)					
	1	2	3	4	5	6
FA-0.5	-	-	-	-	-	-
FA-1	-	-	-	-	-	-
FA-2	-	-	-	-	-	-
CEM II 32.5	-	-	-	-	-	-
CEM I 42.5	-	-	-	53.9	56.7	53.2





Σχήμα 6-22: Δοκίμιο της σύνθεσης CEM I 42.5 μετά τη συμπλήρωση 42 κύκλων

Στον Πίνακα 6-24 που ακολουθεί παρατίθενται συγκεντρωτικά τα αποτελέσματα της συμπεριφοράς των γεωπολυμερών και των τσιμεντοκονιαμάτων σε επαναλαμβανόμενους κύκλους ψύξης – απόψυξης. Συγκεκριμένα τονίζεται σε ποιο κύκλο αστόχησε το κάθε δοκίμιο καθώς επίσης γίνεται αναφορά και στα δοκίμια εκείνα τα οποία υποβλήθηκαν σε μονοαξονική ανεμπόδιστη θλίψη.

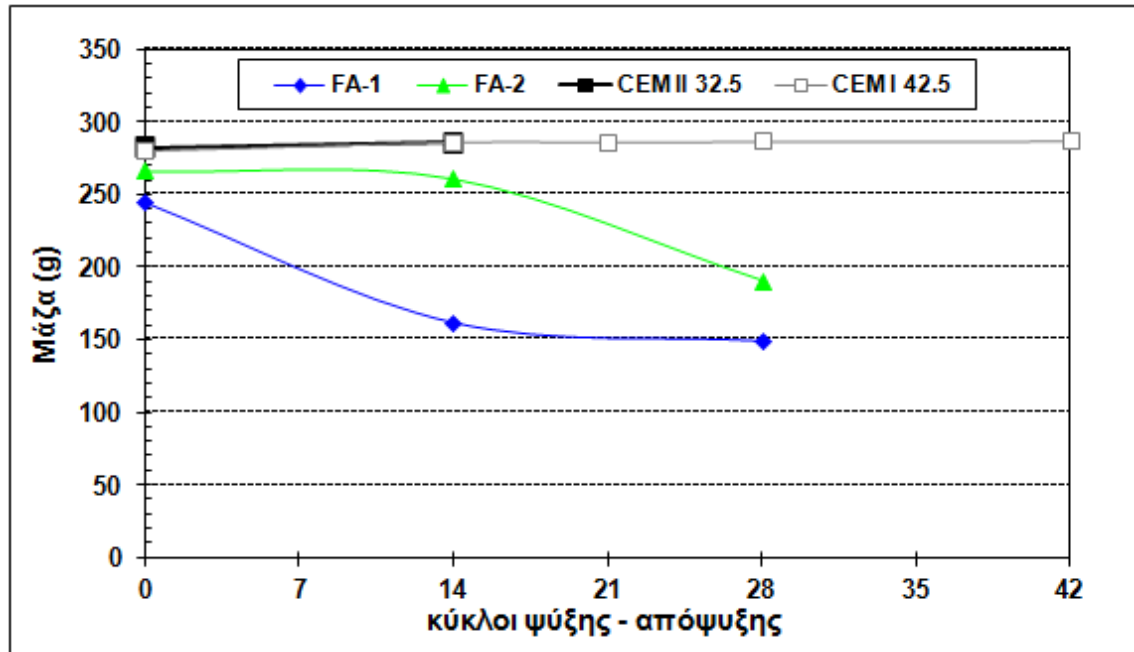
Πίνακας 6-24: Συμπεριφορά των δοκιμίων σε κύκλους ψύξης – απόψυξης

Συνθέσεις	Α/Α δοκιμίων					
	1	2	3	4	5	6
FA-0.5	Αστόχησε (1° κύκλο)	Αστόχησε (1° κύκλο)	Αστόχησε (1° κύκλο)	Αστόχησε (1° κύκλο)	Αστόχησε (1° κύκλο)	Αστόχησε (1° κύκλο)
FA-1	Αστόχησε (7° κύκλο)	Αστόχησε (7° κύκλο)	Αστόχησε (42° κύκλο)	Αστόχησε (42° κύκλο)	Αστόχησε (21° κύκλο)	Δεν αστόχησε
FA-2	Μέτρηση αντοχών (14° κύκλο)	Μέτρηση αντοχών (14° κύκλο)	Μέτρηση αντοχών (14° κύκλο)	Αστόχησε (42° κύκλο)	Αστόχησε (42° κύκλο)	Αστόχησε (42° κύκλο)
CEM II 32.5	Αστόχησε (21° κύκλο)	Αστόχησε (21° κύκλο)	Μέτρηση αντοχών (14° κύκλο)	Μέτρηση αντοχών (14° κύκλο)	Αστόχησε (21° κύκλο)	Μέτρηση αντοχών (14° κύκλο)
CEM I 42.5	Μέτρηση αντοχών (14° κύκλο)	Μέτρηση αντοχών (14° κύκλο)	Μέτρηση αντοχών (14° κύκλο)	Δεν αστόχησε*	Δεν αστόχησε*	Δεν αστόχησε*

\* Τα δοκίμια αυτά εν συνεχεία υποβλήθηκαν σε μονοαξονική ανεμπόδιστη θλίψη

Στο Σχήμα 6-23 παρουσιάζονται σχηματικά οι μέσες τιμές των μαζών όλων των δοκιμίων, τόσο των γεωπολυμερικών κονιαμάτων όσο και των τσιμεντοκονιαμάτων, που υποβλήθηκαν σε επαναλαμβανόμενους κύκλους ψύξης – απόψυξης δίνοντας την δυνατότητα άμεσης σύγκρισης της ανθεκτικότητας των δοκιμίων των διαφόρων συνθέσεων στη δοκιμή αυτή. Για τον υπολογισμό των μέσων τιμών χρησιμοποιήθηκαν οι μάζες των δοκιμίων που υπερέβαιναν το 50% της αρχικής μάζας τους και μπορούσαν να συνεχίσουν να υποβάλλονται στη δοκιμή ψύξης – απόψυξης. Για το λόγο αυτό όπως είναι φανερό στο Σχήμα 6-23 δεν υπάρχουν δεδομένα μέσων τιμών μαζών για όλες τις συνθέσεις μέχρι τους 42 κύκλους όπου και διεκόπη η δοκιμή αλλά μέχρι τον αριθμό εκείνο των κύκλων όπου ικανοποιούσαν το κριτήριο του 50%. Με τη βοήθεια και του σχήματος αυτού αναδεικνύεται η εξαιρετική ανθεκτικότητα των τσιμεντοκονιαμάτων CEM I 42.5 στη δοκιμή αυτή. Τα δοκίμια αυτά ακόμα και μετά από 42 κύκλους διατηρούν τις μάζες πρακτικά σταθερές, χωρίς να παρουσιάσουν εμφανείς ρωγμές και σπασίματα (Σχήμα 6-22). Όσον αφορά τα τσιμεντοκονιάματα CEM II 32.5, παρατηρείται

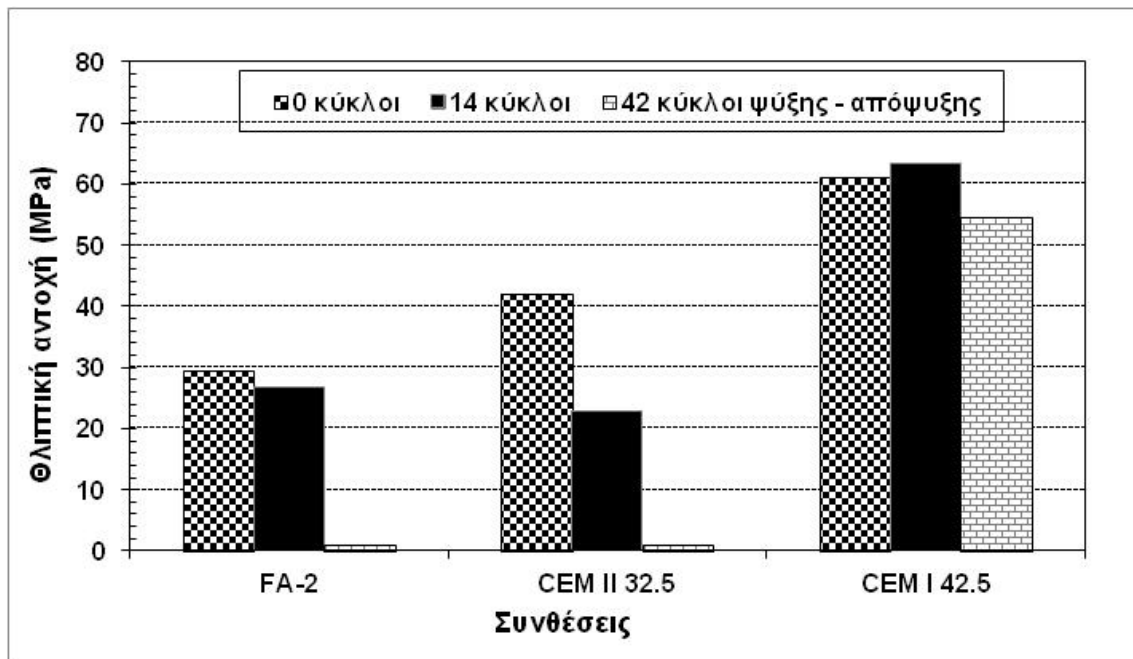
ότι μέχρι την ολοκλήρωση των 14 κύκλων διατηρούν τη μάζα τους σταθερή. Έπειτα, αποκολλήθηκαν μεγάλα τμήματα από την επιφάνεια τους με αποτέλεσμα την διακοπή της δοκιμής στους 21 κύκλους. Αντίθετα είναι προφανές ότι τα γεωπολυμερικά κονιάματα των συνθέσεων FA-1 και FA-2 παρουσίασαν μια συνεχή τάση μείωσης της μάζας τους, η οποία ήταν πιο έντονη στα δοκίμια της σύνθεσης FA-1.



Σχήμα 6-23: Μάζες δοκιμίων κατά τη δοκιμή ψύξης – απόψυξης

Στο τελευταίο σχήμα της ενότητας αυτής (Σχήμα 6-24) απεικονίζονται οι μέσες τιμές των θλιπτικών αντοχών των δοκιμίων εκείνων που υποβλήθηκαν σε μονοαξονική ανεμπόδιστη θλίψη μετά από έκθεση σε επαναλαμβανόμενους κύκλους ψύξης – απόψυξης. Όπως έχει αναφερθεί και προηγουμένως στο σχήμα αυτό δεν υπάρχουν τιμές αντοχών για τα γεωπολυμερή των συνθέσεων FA-0.5 και FA-1 λόγω της κακής συμπεριφοράς των πρώτων στη δοκιμή αυτή και της ακανόνιστης αποκόλλησης τμημάτων για τα δεύτερα αντίστοιχα. Εξαιτίας της ακανόνιστης θραύσης των δοκιμίων της σύνθεσης FA-1 δεν ήταν εφικτή η έκθεσή τους σε θλίψη, δεν υπήρχαν δηλαδή δύο παράλληλες επιφάνειες στις οποίες θα μπορούσε να εφαρμοστεί φορτίο.

Με τη βοήθεια του σχήματος αυτού είναι προφανές ότι με εξαίρεση τα δοκίμια των τσιμεντοκονιαμάτων CEM I 42.5, στα οποία η αντοχή αυξάνεται μέχρι τους 14 πρώτους κύκλους της δοκιμής προφανώς λόγω της συνέχισης της αντίδρασης ενυδάτωσης, τα δοκίμια των γεωπολυμερικών κονιαμάτων FA-2 και των τσιμεντοκονιαμάτων CEM II 32.5 εμφανίζουν συνεχή μείωση αντοχών. Η μείωση αυτή οφείλεται στην εμφάνιση ρωγμών στη δομή των δοκιμίων εξαιτίας της έκθεσής τους στους επαναλαμβανόμενους κύκλους ψύξης – απόψυξης.



Σχήμα 6-24: Αντοχή σε θλίψη δοκιμίων μετά από 0 (δοκίμια αναφοράς), 14, 42 επαναλαμβανόμενους κύκλους ψύξης – απόψυξης

Συνοψίζοντας, τα σημαντικότερα συμπεράσματα που προκύπτουν κατά την έκθεση των γεωπολυμερών και των τσιμεντοκονιαμάτων σε δοκιμή ψύξης – απόψυξης είναι τα εξής:

- Τα μόνα δοκίμια που έβγαλαν εις πέρας όλη τη δοκιμή δηλαδή και τους 42 κύκλους, ήταν τα τσιμεντοκονιάματα CEM I 42.5. Τα δοκίμια αυτά όχι μόνο άντεξαν και στους 42 κύκλους χωρίς να παρουσιάσουν εμφανείς ρωγμές και σπασίματα αλλά ταυτόχρονα οι μάζες τους παρέμειναν πρακτικά σταθερές.
- Τα δοκίμια των συνθέσεων FA-1 και FA-2 συμπεριφέρθηκαν καλύτερα στη δοκιμή αυτή σε σχέση με τα τσιμεντοκονιάματα CEM II 32.5, τα οποία αστόχησαν στο τέλος των 21 κύκλων.
- Η άμμος βελτίωσε τη συνεκτικότητα των δοκιμίων κάτι που εξηγείται από το γεγονός ότι τα γεωπολυμερή των συνθέσεων FA-1 και FA-2 εμφάνισαν βελτιωμένη συμπεριφορά σε κύκλους ψύξης – απόψυξης ενώ τα δοκίμια της σύνθεσης FA-0.5 αστόχησαν από το πρώτο κύκλο.

Τα αποτελέσματα της παρούσας διατριβής επιβεβαιώνουν την επικρατούσα πεποίθηση ότι τα γεωπολυμερή παρουσιάζουν ικανοποιητική ανθεκτικότητα σε δοκιμή ψύξης – απόψυξης [24,33,58,63], η οποία σε αρκετές περιπτώσεις είναι ανταγωνιστική ή και καλύτερη της συμπεριφοράς των συμβατικών τσιμεντοκονιαμάτων. Πράγματι, με εξαίρεση τα δοκίμια της σύνθεσης FA-0.5, τα γεωπολυμερή των συνθέσεων FA-1 και FA-2, αν και υπέστησαν σημαντική μείωση μάζας, εντούτοις συμπεριφέρθηκαν καλύτερα στη δοκιμή αυτή σε σχέση με τα τσιμεντοκονιάματα της σύνθεσης CEM II 32.5 τα οποία αστόχησαν μετά από 21 κύκλους.

Η βελτιωμένη συμπεριφορά των δοκιμίων των συνθέσεων FA-1 και FA-2 πιθανά αποδίδεται στο μικρότερο ανοιχτό πορώδες τους σε σχέση με τα δοκίμια της σύνθεσης FA-0.5, όπως αυτό εκτιμήθηκε μέσω του μικρότερης ποσότητας του νερού που απαιτήθηκε για τον κορεσμό τους. (δες ενότητα 6-3). Ομοίως και οι Temujin et al., σε εργασία τους



παρατήρησαν ότι η αύξηση της προστιθέμενης ποσότητας των αδρανών σε γεωπολυμερή ιπτάμενης τέφρας συνεπάγεται σε μείωση του ανοιχτού πορώδους τους [61].

Στο σημείο αυτό αξίζει να σημειωθεί ότι το πορώδες παίζει καθοριστικό ρόλο στη συμπεριφορά ενός υλικού σε ψύξη – απόψυξη. Όπως είναι γνωστό, η διαδικασία της ψύξης – απόψυξης προκαλεί φθορά των δοκιμίων με φυσικό τρόπο. Κατά το στάδιο της ψύξης, το νερό που συγκρατείται στους τριχοειδείς πόρους, ψύχεται προκαλώντας εσωτερική διόγκωση δεδομένου ότι ο πάγος καταλαμβάνει μεγαλύτερο όγκο από ότι το νερό. Σε ένα ήδη σκληρυμένο δοκίμιο, η διόγκωση αυτή προκαλεί εσωτερικές τάσεις με αποτέλεσμα την εμφάνιση ρωγμών [80,82]. Όπως αναφέρεται και στην εργασία των Yawei Fu et al., όσο μειώνεται το πορώδες ενός υλικού τόσο πιο δύσκολη είναι η διεύδυση του νερού, και επομένως η ψύξη και ο κορεσμός του δοκιμίου κατά το στάδιο της ψύξης [63].

Με βάση τα παραπάνω, αν συνδυαστεί το γεγονός ότι η συνεκτικότητα των γεωπολυμερών βελτιώνεται με την αύξηση της προστιθέμενης άμμου με την ευεργετική επίδραση που έχει η αυξημένη συνεκτικότητα στην συμπεριφορά των γεωπολυμερών σε κύκλους ψύξης – απόψυξης, ερμηνεύεται επαρκώς η ικανοποιητική συμπεριφορά των δοκιμίων των συνθέσεων FA-1 και FA-2 σε αντιδιαστολή με την ανεπαρκή συμπεριφορά των δοκιμίων της σύνθεσης FA-0.5.

Η εξαιρετική ανθεκτικότητα των τσιμεντοκονιαμάτων CEM I 42.5 στη δοκιμή αυτή ακόμα και μετά από 42 κύκλους, η οποία σαφέστατα υπερτερεί των υπολοίπων δοκιμίων, οφείλεται στην υψηλότερη θλιπτική αντοχή αναφοράς των δοκιμίων της σύνθεσης αυτής η οποία αγγίζει τα 60 MPa. Όσο αυξάνεται η θλιπτική αντοχή ενός υλικού, η οποία είναι απόρροια της συνεκτικότερης δομής του, τόσο βελτιώνεται η συμπεριφορά του σε επαναλαμβανόμενους κύκλους ψύξης – απόψυξης.

### 6.4.3. Συμπεράσματα

- Όλα τα δοκίμια, συμβατικά και μη, επέδειξαν εξαιρετική συμπεριφορά σε επαναλαμβανόμενους κύκλους ξήρανσης – εμβάπτισης. Οι μάζες όλων των δοκιμίων παρέμειναν πρακτικά σταθερές ακόμα και μετά την ολοκλήρωση 100 κύκλων. Στα τσιμεντοκονιάματα παρατηρήθηκε μια πολύ μικρή αύξηση της μάζας μετά την ολοκλήρωση των 50 κύκλων, η οποία αποδίδεται στην πρόοδο της ενυδάτωσης του τσιμέντου.
- Τα αποτελέσματα των μετρήσεων των θλιπτικών αντοχών των δοκιμίων επιβεβαίωσαν την ικανοποιητική ανθεκτικότητα τους στη δοκιμή ξήρανσης – εμβάπτισης. Οι θλιπτικές αντοχές των γεωπολυμερικών κονιαμάτων FA-0.5 και FA-1 παρέμειναν σταθερές ενώ οι αντίστοιχες αντοχές των δοκιμίων της σύνθεσης FA-2 σημείωσαν μια μικρή αύξηση. Τα τσιμεντοκονιάματα εμφάνισαν μια ξεκάθαρη σταδιακή αύξηση των αντοχών τους η οποία έφτασε το 15% για τα δοκίμια με τσιμέντο CEM II 32.5 και το 9% για κονιάματα με τσιμέντο τύπου CEM I 42.5. Η έκθεση των δοκιμίων στους 80°C αυξάνει την ταχύτητα της αντίδρασης ενυδάτωσης των τσιμεντοκονιαμάτων που, ούτως ή άλλως, δεν είχε ολοκληρωθεί στους 3 μήνες με αποτέλεσμα να παρατηρηθεί η αύξηση αυτή των αντοχών.
- Τα γεωπολυμερή, ανάλογα με τη σύνθεση τους, παρουσιάζουν ικανοποιητική ανθεκτικότητα σε επαναλαμβανόμενους κύκλους ψύξης – απόψυξης, η οποία μπορεί να είναι ανταγωνιστική ή και καλύτερη της συμπεριφοράς των συμβατικών τσιμεντοκονιαμάτων. Πράγματι, τα γεωπολυμερή ιπτάμενης τέφρας με ασβεστολιθική άμμο ίση και μεγαλύτερη από 50%, αν και υπέστησαν σημαντική μείωση μάζας, εντούτοις συμπεριφέρθηκαν καλύτερα στη δοκιμή αυτή σε σχέση με τα τσιμεντοκονιάματα CEM II 32.5 τα οποία αστόχησαν μετά από 21 κύκλους.

- Τα τσιμεντοκονιάματα που παρασκευάστηκαν με τσιμέντο τύπου CEM I 42.5 εμφάνισαν την καλύτερη συμπεριφορά. Ακόμα και μετά από 42 επαναλαμβανόμενους κύκλους ψύξης – απόψυξης τα συγκεκριμένα δοκίμια δεν παρουσίασαν εμφανείς ρωγμές ή αποκολλήσεις τμημάτων από τις ακμές ή τις γωνίες των δοκιμίων και οι μάζες τους παρέμειναν πρακτικά σταθερές.
- Λαμβάνοντας υπόψη ότι τα γεωπολυμερή με 50% και 67% άμμο υποβλήθηκαν πετυχημένα σε 28 κύκλους ψύξης – απόψυξης ενώ τα δοκίμια με 33% άμμο αστόχησαν από το 1<sup>ο</sup> κύκλο, προκύπτει ότι η προσθήκη της άμμου βελτιώνει δραστικά την ανθεκτικότητα των γεωπολυμερών στη δοκιμή αυτή

## 6.5. Ενανθράκωση

### 6.5.1. Γενικά

Όπως αναφέρθηκε και στο Κεφάλαιο 3, (ενότητες 3.1.4 και 3.2.4), η ενανθράκωση αποτελεί ένα είδος χημικής προσβολής το οποίο προσβάλλει τόσο τον ενυδατωμένο τσιμεντοπολλτό όσο και το γεωπολυμερικό τρισδιάστατο άμορφο πλέγμα.

Στην περίπτωση των τσιμεντοκονιαμάτων η ενανθράκωση είναι το αποτέλεσμα της αλληλεπίδρασης του υδροξειδίου του ασβεστίου, το οποίο αποτελεί βασικό προϊόν της ενυδάτωσης του τσιμεντοπολλτού, με το διοξείδιο του άνθρακα της ατμόσφαιρας. Όσο προχωράει η ενανθράκωση, το pH ελαττώνεται εξαιτίας της κατανάλωσης της διαθέσιμης ποσότητας του υδροξειδίου του ασβεστίου και του σχηματισμού του ανθρακικού ασβεστίου με αποτέλεσμα να δημιουργούνται τέτοιες συνθήκες που επιτρέπουν τη διάβρωση του χάλυβα [71,83].

Το βάθος της ενανθράκωσης μπορεί να μετρηθεί εύκολα, χρησιμοποιώντας διάλυμα δείκτη φαινολοφθαλείνης. Μέσω αυτής της μεθόδου μπορεί να υπολογισθεί σε τι βαθμό έχει πλησιάσει η ενανθράκωση τη χαλύβδινη ράβδο και να εκτιμηθεί ο ρυθμός ενανθράκωσης. Η πειραματική διαδικασία με την οποία προσδιορίζεται το βάθος της ενανθράκωσης περιγράφεται αναλυτικά στο Κεφάλαιο 5.

Η υψηλή αλκαλικότητα των γεωπολυμερών επίσης ευνοεί την ενανθράκωση τους. Σε αντίθεση με τα τσιμεντοκονιάματα, όπου το φαινόμενο της ενανθράκωσης συντελείται μέσω διάχυσης διοξειδίου του άνθρακα σε σκληρυμένα μόνο δοκίμια, η αντίδραση αυτή εξουδετέρωσης μπορεί να λάβει χώρα ακόμα και κατά τη γεωσύνθεση μεταβάλλοντας την κινητική των αντιδράσεων του γεωπολυμερισμού και τροποποιώντας τη φύση των παραγόμενων προϊόντων. Και στις δύο περιπτώσεις, η ενανθράκωση είναι υπεύθυνη για την υποβάθμιση των ιδιοτήτων των γεωπολυμερών [7,35].

Όπως στα δοκίμια από τσιμέντο Portland έτσι και στα γεωπολυμερή ο προσδιορισμός του βάθους της ενανθράκωσης γίνεται συνήθως με διάλυμα δείκτη φαινολοφθαλείνης. Σε σκληρυμένα γεωπολυμερικά δοκίμια η ενανθράκωση συντελείται μέσω διάχυσης του CO<sub>2</sub> της ατμόσφαιρας μέσα στο υλικό, υπακούοντας στο δεύτερο νόμο του Fick. Ο ρυθμός της ενανθράκωσης ή διαφορετικά η αύξηση του βάθους ενανθράκωσης με το χρόνο είναι ανάλογη της τετραγωνικής ρίζας του χρόνου [112].

Η χαμηλή περιεκτικότητα των αλκαλικά ενεργοποιημένων γεωτσιμέντων σε οξείδιο του ασβεστίου αναμένεται να βελτιώνει την ανθεκτικότητα των υλικών αυτών σε διάφορες προσβολές όπως π.χ. ενανθράκωση [55]. Η παραπάνω όμως πεποίθηση δεν επιβεβαιώθηκε πειραματικά. Υπάρχουν αναφορές στη βιβλιογραφία για γεωπολυμερή, τα οποία, μετά από 5 χρόνια, διατηρούν το υψηλό pH των πόρων τους εξαιτίας της απουσίας ενανθράκωσης, ενώ υπάρχουν και αναφορές για γεωπολυμερή τα οποία προθύμως ενανθρακώθηκαν [31,95,112].

Στην παρούσα διατριβή διερευνήθηκε και η συμπεριφορά των γεωπολυμερών ιπτάμενης τέφρας σε ενανθράκωση, η οποία και συγκρίθηκε με την αντίστοιχη συμπεριφορά των συμβατικών τσιμεντοκονιαμάτων. Όσον αφορά τα γεωπολυμερή, εξετάστηκε και η επίδραση της ποσότητας της προστιθέμενης ασβεστολιθικής άμμου στη συμπεριφορά αυτή.

### 6.5.2. Παράμετροι ενανθράκωσης

Όπως αναφέρεται στη βιβλιογραφία, το φαινόμενο της ενανθράκωσης του συμβατικού σκυροδέματος μπορεί να περιοριστεί μέσω της αποτελεσματικής συμπύκνωσης η οποία ευνοεί τη μείωση της διαπερατότητας [71,83].

Στο ίδιο συμπέρασμα καταλήγουν και αρκετοί ερευνητές οι οποίοι μελέτησαν το φαινόμενο της ενανθράκωσης σε γεωπολυμερή. Για το περιορισμό του φαινομένου αυτού και των επιπτώσεων των στον οπλισμό θα πρέπει να βελτιστοποιηθεί ο γεωπολυμερισμός, ώστε να παραχθεί μια συμπαγής δομή με πολύ μικρό πορώδες, που να παρεμποδίζει την εισχώρηση του CO<sub>2</sub> στο εσωτερικό των γεωπολυμερών [7,31,95,112].

Η βελτιστοποίηση της γεωσύνθεσης με τη βοήθεια του πολυπαραγοντικού μοντέλου Taguchi, η οποία έλαβε χώρα κατά την πειραματικά διαδικασία της παρούσας διατριβής, ήταν προς την κατεύθυνση αυτή δηλαδή την παρασκευή δοκιμίων μειωμένης διαπερατότητας για τη δεδομένη αργιλοπυριτική πρώτη ύλη.

Στην βιβλιογραφία επίσης αναφέρεται ότι ενανθράκωση μπορεί να γίνει ακόμα και κατά την διαδικασία της γεωσύνθεσης με αποτέλεσμα τη μείωση των επιπέδων pH του διαλύματος των πόρων του πλέγματος και ως εκ τούτου την μικρότερη διαλυτοποίηση της ιπτάμενης τέφρας. Τα τελικά παραγόμενα προϊόντα στην περίπτωση αυτή εμφανίζουν μειωμένες αντοχές. Το ανεπιθύμητο αυτό φαινόμενο μπορεί να αποφευχθεί ελέγχοντας τις συνθήκες του περιβάλλοντος συντήρησης, δηλαδή διατηρώντας υψηλές τιμές σχετικής υγρασίας [7,35].

Ο εγκλεισμός των μήτρων κατά τη γεωσύνθεση σε διαφανείς πλαστικές σακούλες είχε αυτόν τον σκοπό δηλαδή την ελαχιστοποίηση της απώλειας του νερού μέσω εξάτμισης, πριν και κατά το στάδιο της θερμικής ωρίμανσης.

### 6.5.3. Αποτελέσματα

Η μέτρηση του βάθους ενανθράκωσης, έλαβε χώρα ύστερα από 5 και 10 μήνες παραμονής των δοκιμίων στο περιβάλλον του εργαστηρίου. Η διαδικασία με την οποία πραγματοποιήθηκε η δοκιμή αυτή περιγράφηκε αναλυτικά στο Κεφάλαιο 5.

Τα αποτελέσματα των μετρήσεων του βάθους ενανθράκωσης για όλα τα δοκίμια, συμβατικά και μη καταγράφονται αναλυτικά στον πίνακα που ακολουθεί (Πίνακας 6-25).

Πίνακας 6-25: Υπολογισμός του βάθους ενανθράκωσης για κάθε σύνθεση

Συνθέσεις	Βάθος ενανθράκωσης (mm)	
	5 μήνες	10 μήνες
FA-0.5	δεν διακρίνεται	δεν διακρίνεται
FA-1	δεν διακρίνεται	δεν διακρίνεται
FA-2	δεν διακρίνεται	δεν διακρίνεται
CEM II 32.5	0	0
CEM I 42.5	0	0

Με τη βοήθεια του πίνακα αυτού συμπεραίνεται ότι παρά την παραμονή των τσιμεντοκονιαμάτων σε περιβάλλον εργαστηρίου για 10 μήνες δεν παρατηρήθηκε ενανθράκωση. Η επιφάνεια των δοκιμίων χρωματίστηκε μωβ μετά την διαβροχή με διάλυμα φαινόλοφθαλεΐνης υποδεικνύοντας ότι οι τιμές του pH του ενυδατωμένου σκληρυμένου τσιμεντοπολτού παρέμειναν σε αλκαλικό περιβάλλον ( $8.2 < \text{pH} < 12.0$ ). Ενδεχομένως απαιτείται μεγαλύτερο χρονικό διάστημα για την προσβολή του σκληρυμένου τσιμεντοπολτού από το CO<sub>2</sub> της ατμόσφαιρας. Το γεγονός ότι τα δοκίμια ήταν μη επιχρισμένα προφανώς θα ευνοήσει την ενανθράκωσή τους.

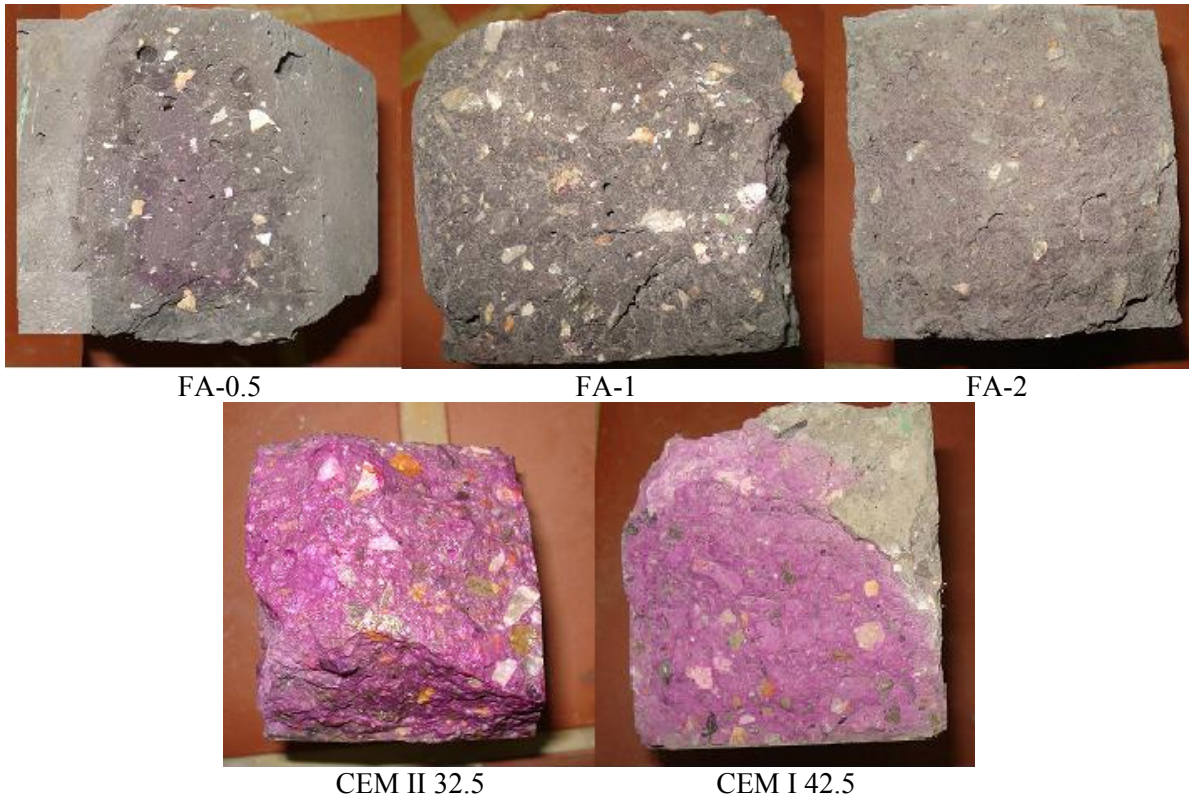
Από την άλλη μεριά όπως αναγράφεται και στον παραπάνω πίνακα κατέστη ανέφικτος ο προσδιορισμός του βάθους ενανθράκωσης με την περιγραφείσα πειραματική διαδικασία. Όπως περιγράφηκε στο Κεφάλαιο 5, στην περίπτωση των συμβατικών τσιμεντοκονιαμάτων

τα μη ενανθρακωμένα τμήματα χρωματίζονται μωβ ενώ τα προσβεβλημένα από το διοξείδιο του άνθρακα τμήματα σχηματίζουν ένα ενιαίο διαφανές μέτωπο ίσου πάχους παράλληλο με τον κάθετο άξονα του δοκιμίου.

Στην περίπτωση όμως των γεωπολυμερών ιπτάμενης τέφρας δεν υπήρξε τέτοια σαφής διάκριση ανάμεσα στα ενανθρακωμένα και μη τμήματα της επιφάνειας των δοκιμίων παρά τις αρχικές προβλέψεις. Αντιθέτως παρατηρήθηκε μια διαβάθμιση του χρώματος από ανοιχτό προς σκούρο κινούμενοι από την επιφάνεια προς το εσωτερικό των γεωπολυμερικών δοκιμίων. Η ενανθράκωση στην περίπτωση αυτή θα μπορούσε να χαρακτηριστεί μερική και προφανώς παρουσιάζει διαφορετικά χαρακτηριστικά σε σχέση με την ενανθράκωση που γενικά εμφανίζουν τα συμβατικά δοκίμια. Ελλείπει ασβεστούχων ενώσεων όπως πορτλαντίτη ή C-S-H φάσεων στο γεωπολυμερικό άμορφο πλέγμα, το διοξείδιο του άνθρακα αντιδρά με το ελεύθερα κατιόντα νατρίου που υπάρχουν στο πλέγμα σχηματίζοντας  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ . Το ανθρακικό νάτριο όμως έχει  $\text{pH} \approx 10.0-10.5$  αντί για  $< 8.2$  όπως στην περίπτωση του σχηματισμού του  $\text{CaCO}_3$  στην κανονική ενανθράκωση των συμβατικών δοκιμίων με αποτέλεσμα να παρατηρείται η διαβάθμιση αυτή του χρώματος η οποία δυσχεραίνει την διάκριση του μετώπου ενανθράκωσης. Με βάση τα παραπάνω δεν μπορεί να εξαχθεί κανένα ασφαλές συμπέρασμα όσον αφορά τη συμπεριφορά των γεωπολυμερών ιπτάμενης τέφρας σε ενανθράκωση. Τις ίδιες παρατηρήσεις διατύπωσε και ο Adam κατά την εκπόνηση της διδακτορικής του διατριβής. Η διαβάθμιση του χρώματος από ανοιχτό προς σκούρο δεν κατέστησε δυνατή τη διάκριση ανάμεσα στα ενανθρακωμένα και μη τμήματα των δοκιμίων [30].

Η διαβάθμιση ωστόσο του χρώματος αν και δεν είχε σαφή όρια ώστε να οριστεί επαρκώς υποδηλώνει ότι ένα μέρος των δοκιμίων προσβλήθηκε από το διοξείδιο του άνθρακα. Στο σημείο αυτό θα πρέπει να σημειωθεί ότι όπως αναφέρεται και στη θεωρία το φαινόμενο της ενανθράκωσης μπορεί να συμβεί ακόμα και κατά τη γεωσύνθεση. Η ανίχνευση του ασβεστίτη και του νατρίτη κατά την ορυκτολογική ανάλυση των προϊόντων του γεωπολυμερισμού (δες Σχήμα 6-3) αποδεικνύει κατά τον καλύτερο τρόπο ότι, παρά τον εγκλεισμό των μητρών σε διαφανείς σακούλες για τη διατήρηση υψηλής υγρασίας, η ενανθράκωση κατά τη συντήρηση των δοκιμίων δεν αποφεύχθηκε. Η αρχική αυτή ενανθράκωση πιθανότατα μείωσε την αρχική ένταση του χρώματος των δοκιμίων της ιπτάμενης τέφρας με αποτέλεσμα να δυσχεραίνεται ακόμα περισσότερο η διάκριση ενός ενιαίου ενανθρακωμένου μετώπου.

Στο σχήμα που ακολουθεί (Σχήμα 6-25) παρατίθενται οι φωτογραφίες ενός δοκιμίου από κάθε σύνθεση μετά από 10 μήνες παραμονής στο περιβάλλον του εργαστηρίου και έπειτα από διαβροχή με το δείκτη φαινολοφθαλεΐνης.



Σχήμα 6-25: Φωτογραφίες των δοκιμίων μετά από 10 μήνες παραμονής σε περιβάλλον εργαστηρίου και έπειτα από διαβροχή με δείκτη φαινολοφθαλεΐνης

#### 6.5.4. Συμπεράσματα

- Δεν παρατηρήθηκε ενανθράκωση κατά την παραμονή των τσιμεντοκονιαμάτων σε περιβάλλον εργαστηρίου για 10 μήνες.
- Στην περίπτωση των γεωπολυμερικών κονιαμάτων κατέστη ανέφικτος ο προσδιορισμός του βάθους ενανθράκωσης με τη χρήση δείκτη φαινολοφθαλεΐνης. Αντίθετα παρατηρήθηκε μια διαβάθμιση του χρώματος από ανοιχτό προς σκούρο, κινούμενοι από την επιφάνεια προς το εσωτερικό των γεωπολυμερικών δοκιμίων αποτέλεσμα της μερικής ενανθράκωσης των δοκιμίων και του σχηματισμού νατρίτη. Η διαβάθμιση αυτή του χρώματος, αν και δεν είχε σαφή όρια ώστε να οριστεί επαρκώς, υποδηλώνει ότι ένα μέρος των δοκιμίων προσβλήθηκε από το διοξείδιο του άνθρακα.
- Ενανθράκωση έλαβε χώρα ακόμα και κατά τη γεωσύνθεση, όπως διαπιστώθηκε με την ανίχνευση του ασβεστίτη και του νατρίτη κατά την ορυκτολογική ανάλυση των προϊόντων του γεωπολυμερισμού.

## 6.6. Ανθεκτικότητα σε περιβάλλον θεικών ιόντων

### 6.6.1. Γενικά

Η φθορά των κατασκευών που έχουν παρασκευαστεί από συμβατικό σκυρόδεμα κατά την έκθεσή τους σε θειικά ιόντα είναι ένα φαινόμενο αρκετά συχνό και για το λόγο αυτό πολλοί ερευνητές ασχολήθηκαν με την αντιμετώπιση του. Όπως έχει αναφερθεί στο Κεφάλαιο 3, υπάρχουν διάφορες μορφές προσβολής από τα θειικά ιόντα. Σε κάθε περίπτωση η προσβολή του σκυροδέματος από τα θειικά ιόντα εκδηλώνεται με τη μορφή απώλειας αντοχών, διόγκωσης, επιφανειακής θραύσης, απώλειας μάζας και τελικής αποσύνθεσης [71,84,85,86,87].

Στην περίπτωση της τυπικής προσβολής από τα θειικά ιόντα το υδροξείδιο του ασβεστίου  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  και το ένυδρο αργιλικό ασβέστιο (C-A-H) αντιδρούν με τα διαλυμένα θειικά άλατα παράγοντας γύψο, ετρινγκίτη ή μονοθειικό άλας ανάλογα με το τύπο του κατιόντος του θειικού άλατος. Τα προϊόντα αυτά έχουν αξιοσημείωτα μεγαλύτερο όγκο από αυτόν των συστατικών (C-H και C-A-H), τα οποία αντικαθιστούν και επομένως ασκούν εσωτερικές τάσεις στο ήδη σκληρυμένο σκυρόδεμα προκαλώντας την αποσύνθεσή του [71,84,87,90,91].

Το ευπρόσβλητο του σκυροδέματος στη περίπτωση της τυπικής προσβολής από τα θειικά αντιμετωπίστηκε σχετικά με επιτυχία με τη χρήση τσιμέντου με χαμηλό  $\text{C}_3\text{A}$  (σκωριοτσιμέντα) ή με την προσθήκη ή με τη μερική αντικατάσταση του τσιμέντου με ποζολάνες. Οι ποζολάνες αντιδρούν με (απομακρύνουν) το ελεύθερο  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  και καθιστούν τις φάσεις που φέρουν αργίλιο μη δραστικές. Σε κάθε περίπτωση η ανθεκτικότητα του σκυροδέματος στα θειικά εξαρτάται επίσης από την ποιότητα του και την διαπερατότητά του [71]. Προφανώς, απαιτείται αριστοποίηση της σύνθεσης ώστε τα παραγόμενα προϊόντα να εμφανίζουν μειωμένο πορώδες άρα και μικρή διαπερατότητα.

Για μεγάλο χρονικό διάστημα πιστευόταν ότι αυτή η μορφή προσβολής, ήταν η μόνη υπεύθυνη για τη διόγκωση και την αποσύνθεση των συμβατικών σκυροδεμάτων και κονιαμάτων κατά την έκθεσή τους σε θειικά ιόντα. Τα τελευταία τριάντα χρόνια μια άλλη φάση εντοπιζόταν όλο και πιο συχνά στα υλικά που είναι βασισμένα στο τσιμέντο και έχουν εκτεθεί σε διαβρωτικά περιβάλλοντα θεικών αλάτων και αυτή είναι ο ταουμασίτης [128]. Ο σχηματισμός ταουμασίτη είναι μια μορφή προσβολής, κατά την οποία επηρεάζονται οι φάσεις του ένυδρου πυριτικού ασβεστίου, και συμβαίνει, κυρίως, όταν το σκυρόδεμα βρίσκεται σε περιβάλλον χαμηλών θερμοκρασιών ( $<15^\circ\text{C}$ ).

Οι προηγούμενες τεχνικές για την αντιμετώπιση της τυπικής προσβολής του σκυροδέματος από τα θειικά ιόντα όπως η χρήση τσιμέντου με χαμηλό  $\text{C}_3\text{A}$  ή η προσθήκη ποζολανών στο κλίνκερ δεν επιφέρουν καμία σημαντική βελτίωση δεδομένου ότι ο σχηματισμός ταουμασίτη προσβάλλει απευθείας τις C-S-H φάσεις. Αυτή η μορφή προσβολής είναι αρκετά πιο καταστροφική για την αντοχή του σκυροδέματος – κονιάματος επειδή καταναλώνονται οι C-S-H φάσεις.

Τελευταία το φαινόμενο του ταουμασίτη είναι σε έξαρση, πιθανόν λόγω της αλλαγής της σύνθεσης του τσιμέντου, αφού τα νέα τσιμέντα Portland, έχουν αυξημένη ποσότητα σε  $\text{C}_3\text{S}$  αλλά και της χρήσης ασβεστόλιθου ως κύριο συστατικού του τσιμέντου (τσιμέντα CEM II/A-L και CEM II/B-L). Η χρήση εναλλακτικών δομικών υλικών με αυξημένη ανθεκτικότητα και σε θειικά ιόντα είναι απαραίτητη.

Σε αρκετές εργαστηριακές και βιομηχανικές δοκιμές, έχει αποδειχτεί ότι τα γεωπολυμερή, ανεξάρτητα από την αργιλοπυριτική πρώτη ύλη που χρησιμοποιήθηκε για την παρασκευή τους, παρουσιάζουν εξαιρετική ανθεκτικότητα έναντι της χημικής προσβολής από τα θειικά ιόντα [22,55,58]. Σύμφωνα με τη Bakharev [34], το αποτέλεσμα αυτό αποδίδεται στην χαμηλή περιεκτικότητα των γεωπολυμερών σε ασβεστούχες ενώσεις οι οποίες, όπως έχει

αναφερθεί, προσβάλλονται από τα θειικά ιόντα. Όπως είναι γνωστό το κύριο προϊόν της γεωσύνθεσης είναι το άμορφο αργιλοπυριτικό τζελ με τρισδιάστατη δομή το οποίο είναι διακριτά διαφορετικό από τις C-S-H φάσεις που σχηματίζονται κατά την ενυδάτωση του OPC.

Η διερεύνηση της συμπεριφοράς των κονιαμάτων ιπτάμενης τέφρας σε θειικό άλας και η συγκριτική αξιολόγηση της με την αντίστοιχη συμπεριφορά συμβατικών τσιμεντοκονιαμάτων αποτέλεσε, εκτός των άλλων, αντικείμενο μελέτης της παρούσας διδακτορικής διατριβής. Προκειμένου, να μελετηθούν και οι δύο μορφές προσβολής από τα θειικά ιόντα (τυπικής και προσβολής που οδηγεί στο σχηματισμό του ταουμασίτη) όλα τα δοκίμια, γεωπολυμερικά και τσιμεντοκονιάματα τοποθετήθηκαν σε διάλυμα θειικού μαγνησίου στους 5 και 25°C. Επιπρόσθετα, χρησιμοποιώντας την ίδια σύνθεση και μεταβάλλοντας την ποσότητα της προστιθέμενης ασβεστολιθικής άμμου κατά την παρασκευή των γεωπολυμερών ιπτάμενης τέφρας, εξετάστηκε η επίδραση της άμμου στη συμπεριφορά αυτή.

### 6.6.2. Παράμετροι ανθεκτικότητας σε περιβάλλον θειικών ιόντων

Όπως αναφέρουν οι ερευνητές Τσίμας και Τσιβιλής [71], υπάρχουν διάφοροι παράγοντες οι οποίοι δύνανται να επηρεάσουν την ανθεκτικότητα μιας κατασκευής σε θειικά ιόντα εκτός από την ποιότητα του σκυροδέματος. Ενδεικτικά αναφέρονται οι εξής: η ποσότητα και φύση θεικών, η μορφή του νερού και οι εποχιακές μεταβολές του, η ύπαρξη υπογείων νερών και το πορώδες του εδάφους και τέλος γενικά η ποιότητα της κατασκευής. Οι παράγοντες αυτοί ωστόσο δεν είναι δυνατόν να ελεγχθούν και να ανασταλεί η αρνητική επίπτωσή τους. Η μόνη δυνατότητα προς τη κατεύθυνση της βελτίωσης της ανθεκτικότητας της κατασκευής σε θειικά ιόντα είναι η επιλογή του κατάλληλου τύπου τσιμέντου ανάλογα με την περιεκτικότητα του διαβρωτικού διαλύματος σε θειικά ώστε το σκυρόδεμα ή το κονίαμα να παρουσιάζει την μικρότερη δυνατή διαπερατότητα.

Στο ίδιο μήκος κύματος κινήθηκε και η ερευνητική ομάδα του Palomo η οποία διερεύνησε την ανθεκτικότητα των γεωπολυμερών από αλκαλικά ενεργοποιημένη ιπτάμενη τέφρα σε διάφορα διαβρωτικά περιβάλλοντα μεταξύ των οποίων και σε θειικό νάτριο [55]. Τα αποτελέσματα της εργασίας αυτής, απέδειξαν ότι η συμπεριφορά των γεωπολυμερών σε θειικά ιόντα είναι άρρηκτα συνδεδεμένη με τη δομή τους. Για να επιτευχθεί ικανοποιητική αντοχή σε θειικά θα πρέπει η δομή των γεωπολυμερών να είναι όσο πιο συμπαγής γίνεται, διότι έτσι μειώνεται η διαπερατότητά τους στα διαβρωτικά αυτά ιόντα.

Όπως έχει αναφερθεί στο πειραματικό μέρος (Κεφάλαιο 5) στην παρούσα διατριβή η σύνθεση των γεωπολυμερών βελτιστοποιήθηκε με τη χρήση του πολυπαραγοντικού μοντέλου Taguchi εξασφαλίζοντας στα παραγόμενα γεωπολυμερή τις μεγαλύτερες δυνατές θλιπτικές αντοχές. Η ανάπτυξη υψηλών θλιπτικών αντοχών αναφοράς είχε ακριβώς αυτό το στόχο, δηλαδή την παρασκευή δοκιμίων με τη μέγιστη δυνατή αδιαπέραστη δομή.

Επιπρόσθετα, για την παρασκευή των γεωπολυμερών χρησιμοποιήθηκε ιπτάμενη τέφρα Μεγαλόπολης η οποία, όπως επίσης αναφέρεται στο Κεφάλαιο 5, εμπεριέχει σημαντικές ποσότητες οξειδίου του ασβεστίου. Η χρησιμοποίηση της συγκεκριμένης τέφρας στηρίχτηκε σε βιβλιογραφικές πηγές, οι οποίες υποστηρίζουν ότι τα γεωπολυμερή που παράγονται με ιπτάμενη τέφρα υψηλού ασβεστίου εμφανίζουν χαμηλότερη διαπερατότητα σε σχέση με την αντίστοιχη διαπερατότητα των γεωπολυμερών που παρασκευάζονται με ιπτάμενη τέφρα χαμηλού ασβεστίου [40,44,113].

Η προσθήκη της άμμου κατά την παρασκευή των γεωπολυμερικών δοκιμίων που επρόκειτο να εκτεθούν σε θειικό μαγνήσιο, επίσης, δεν έγινε τυχαία. Σύμφωνα με τους Temuujin et al η προσθήκη άμμου επιφέρει μείωση του ανοιχτού πορώδους των παραγόμενων γεωπολυμερικών κονιαμάτων και αύξηση της πυκνότητά τους, αρκεί βέβαια να γίνεται σε



κάποιο βέλτιστο ποσοστό [61]. Η Bakharev, παρατήρησε την ύπαρξη ρωγμών σε γεωπολυμερή που εκτίθενται σε περιβάλλον θεικών ιόντων εξαιτίας της διαβρωτικής δράσης των ιόντων αυτών, και συμπέρανε ότι η εισαγωγή αδρανών θα μπορούσε να βελτιώσει σε μεγάλο βαθμό τη συμπεριφορά αυτή [34]. Εξάλλου, και η προηγούμενη εμπειρία από τη προσθήκη άμμου σε συμβατικά κονιάματα από τσιμέντο τύπου Portland έχει δείξει ότι συμβάλλει στη μείωση του πορώδους αυξάνοντας την ανθεκτικότητά τους σε διάφορα διαβρωτικά περιβάλλοντα.

Στην παρούσα διατριβή όλα τα παραγόμενα δοκίμια γεωπολυμερικά και τσιμεντοειδή εκτέθηκαν σε θεικό μαγνήσιο στους 5 και 25°C δεδομένου ότι οι συνήθεις μορφές προσβολής από τα θεικά ιόντα, τυπική (σχηματισμός ετρινγκίτη) και προσβολή που οδηγεί στο σχηματισμό του ταουμασίτη, λαμβάνουν χώρα στις θερμοκρασίες αυτές.

Αν και γενικά θεωρείται ότι η προσθήκη ασβεστολιθικής άμμου βελτιώνει τις ιδιότητες των παραγόμενων γεωπολυμερικών κονιαμάτων σε σχέση με την πρότυπη πυριτική άμμο [43], εντούτοις θα μπορούσε να παρέχει τα απαραίτητα ανθρακικά ιόντα και τα κατιόντα ασβεστίου που απαιτούνται για τη δημιουργία του ταουμασίτη κατά την έκθεση των δοκιμίων στο θεικό μαγνήσιο στους 5°C.

Όπως απέδειξαν οι συνεργαζόμενες ερευνητικές ομάδες των Tsivilis και Swamy [129], τα τσιμεντοκονιάματα που περιέχουν ασβεστόλιθο είτε ως άμμο είτε ως κύριο συστατικό του τσιμέντου είναι ευάλωτα στο σχηματισμό του ταουμασίτη όταν προσβάλλονται από θεικά άλατα σε χαμηλές θερμοκρασίες. Μάλιστα η φθορά που υπέστησαν τα εν λόγω δοκίμια ήταν μεγαλύτερη όσο αυξανόταν η περιεκτικότητά τους σε ασβεστόλιθο.

Πιθανά η ποσότητα της προστιθέμενης ασβεστολιθικής άμμου να επηρεάζει εξίσου σημαντικά και τη συμπεριφορά των γεωπολυμερικών κονιαμάτων κατά την έκθεσή τους σε θεικό μαγνήσιο στους 5°C και όχι μόνο. Η επίδραση αυτή αποτελεί και αντικείμενο διερεύνησης της παρούσας διδακτορικής διατριβής.

Τέλος αξίζει να σημειωθεί ότι και η επιλογή του θεικού μαγνησίου, δεν έγινε τυχαία. Το συγκεκριμένο θεικό άλας είναι το πλέον διαβρωτικό όσον αφορά τα τσιμεντοκονιάματα. Σύμφωνα με τους Τσίμα και Τσιβιλή [71] τα ιόντα του μαγνησίου προσβάλλουν το ενυδατωμένο πυριτικό ασβέστιο αντικαθιστώντας τα ιόντα ασβεστίου από ιόντα μαγνησίου και σχηματίζοντας ενυδατωμένο πυριτικό μαγνήσιο, με αποτέλεσμα την απώλεια των χαρακτηριστικών του τσιμέντου. Σε άλλες εργασίες [71,84,87,90,91] επίσης έχει αναφερθεί ότι εξαιτίας της διαβρωτικής δράσης του θεικού μαγνησίου σχηματίζονται γύψος, ετρινγκίτης και μπρουσίτης. Ο σχηματισμός ωστόσο του σχετικά αδιάλυτου και ασθενώς αλκαλικού μπρουσίτη προκαλεί αποσταθεροποίηση και προσβολή των C-S-H φάσεων καθιστώντας το θεικό μαγνήσιο ως το πλέον διαβρωτικό θεικό άλας.

Όσον αφορά τα γεωπολυμερή η δράση του θεικού μαγνησίου είναι αντιφατική. Σε σκυροδέματα αλκαλικά ενεργοποιημένης σκωρίας σημειώθηκε σημαντική μείωση της αντοχής κατά την έκθεσή τους σε θεικό μαγνήσιο [111] ενώ σε άλλη εργασία αναφέρεται ότι σε πάστες ιπτάμενης τέφρας παρατηρήθηκε ακόμα και αύξηση των αντοχών κατά την έκθεσή τους στο ίδιο άλας [34].

Προκειμένου να διερευνηθεί η συμπεριφορά των γεωπολυμερών και των τσιμεντοκονιαμάτων σε διάλυμα θεικού μαγνησίου, σε όλα τα δοκίμια μετρήθηκαν σε τακτά χρονικά διαστήματα οι μάζες τους. Επίσης, υποβλήθηκαν σε μονοαξονική ανεμπόδιστη θλίψη για τον προσδιορισμό των θλιπτικών αντοχών τους και σε ορυκτολογική ανάλυση με περίθλαση ακτίνων X προκειμένου να αποτυπωθεί οποιαδήποτε μεταβολή λάβει χώρα στη δομή τους. Τέλος σε όλα τα δοκίμια πραγματοποιήθηκε και οπτική επιθεώρηση. Τα αποτελέσματα αυτά παρατίθενται στις ενότητες που ακολουθούν.

### 6.6.3. Αποτελέσματα

Στην παρούσα ενότητα παρουσιάζονται τα αποτελέσματα που προέκυψαν από τη μελέτη της συμπεριφοράς γεωπολυμερικών κονιαμάτων ιπτάμενης τέφρας και τσιμεντοκονιαμάτων κατά την έκθεσή τους σε διάλυμα θεικού μαγνησίου σε δύο διαφορετικές θερμοκρασίες (5 και 25°C). Η συγκέντρωση του διαλύματος σε θειικά ιόντα ήταν 20g SO<sup>4</sup>/L και στις δύο θερμοκρασίες. Η έκθεση των δοκιμίων διήρκησε ένα χρόνο. Η θερμοκρασία έκθεσης των 5°C ελεγχόταν με συσκευή ψύξης και παρέμενε σταθερή για όλο το χρονικό διάστημα έκθεσης.

Δεδομένου ότι η τυπική προσβολή από τα θειικά ιόντα στους 25°C είναι μια αργή διαδικασία, που απαιτεί αρκετό χρόνο, οι μετρήσεις μαζών πραγματοποιούνταν κάθε δύο εβδομάδες. Κατά αντιστοιχία κάθε δύο εβδομάδες μετριόνταν και οι μάζες των δοκιμίων που υποβάλλονταν σε προσβολή από θειικά ιόντα στους 5°C. Βέβαια η συμπεριφορά των δοκιμίων αξιολογούνταν με οπτική επιθεώρηση και καταγραφόταν οποιαδήποτε μεταβολή λάμβανε χώρα. Επίσης, όλα τα δοκίμια υποβλήθηκαν σε μονοαξονική ανεμπόδιστη θλίψη προκειμένου να διερευνηθεί η επίδραση των θεικών αλάτων στις θλιπτικές τους αντοχές ενώ τέλος σε διάφορα χρονικά διαστήματα έκθεσης στο θεικό άλας διερευνήθηκαν πιθανές ορυκτολογικές μεταβολές στη δομή τους με τη χρήση XRD.

Για την αποτελεσματικότερη παρουσίαση τα αποτελέσματα των παραπάνω μετρήσεων των δοκιμίων στους 5°C και 25°C σε θεικό μαγνήσιο δίνονται σε ξεχωριστές ενότητες.

#### 6.6.3.1. Ανθεκτικότητα σε διάλυμα θεικού μαγνησίου στους 25°C

Για τη δοκιμή ανθεκτικότητας σε θεικό μαγνήσιο στους 25°C χρησιμοποιήθηκαν 27 δοκίμια κονιαμάτων ιπτάμενης τέφρας, 9 για κάθε διαφορετικό λόγο άμμου/IT (FA-0.5, FA-1, FA-2), και 18 δοκίμια τσιμεντοκονιαμάτων, 9 για κάθε τύπο τσιμέντου (CEM II 32.5, CEM I 42.5).

#### Μετρήσεις μαζών

Η έκθεση των γεωπολυμερικών κονιαμάτων ιπτάμενης τέφρας και των συμβατικών τσιμεντοκονιαμάτων στο διάλυμα θεικού μαγνησίου συγκέντρωσης σε θειικά ιόντα 20g/L συνεχίστηκε μέχρι τη συμπλήρωση ενός έτους. Όπως έχει αναφερθεί, στο διάστημα αυτό γίνονταν τακτικά μετρήσεις των μαζών όλων των δοκιμίων και καταγραφόταν οποιαδήποτε μεταβολή στις τιμές τους. Τα αποτελέσματα των μέσων τιμών των μαζών για διάφορους χρόνους έκθεσης παρατίθενται στον παρακάτω πίνακα (Πίνακας 6-26):

Πίνακας 6-26: Μάζα δοκιμίων για διάφορους χρόνους έκθεσης σε διάλυμα θεικού μαγνησίου (20g/L) στους 25°C

Συνθέσεις	Μάζα (g)			
	0 εβδομάδες (δοκ.αναφοράς)	2 εβδομάδες	4 εβδομάδες	6 εβδομάδες
FA-0.5	240.69	241.32	241.69	240.83
FA-1	249.60	250.48	250.70	250.87
FA-2	262.70	263.49	263.81	263.89
CEM II 32.5	273.91	277.54	279.67	280.76
CEM I 42.5	276.30	279.70	281.66	282.63

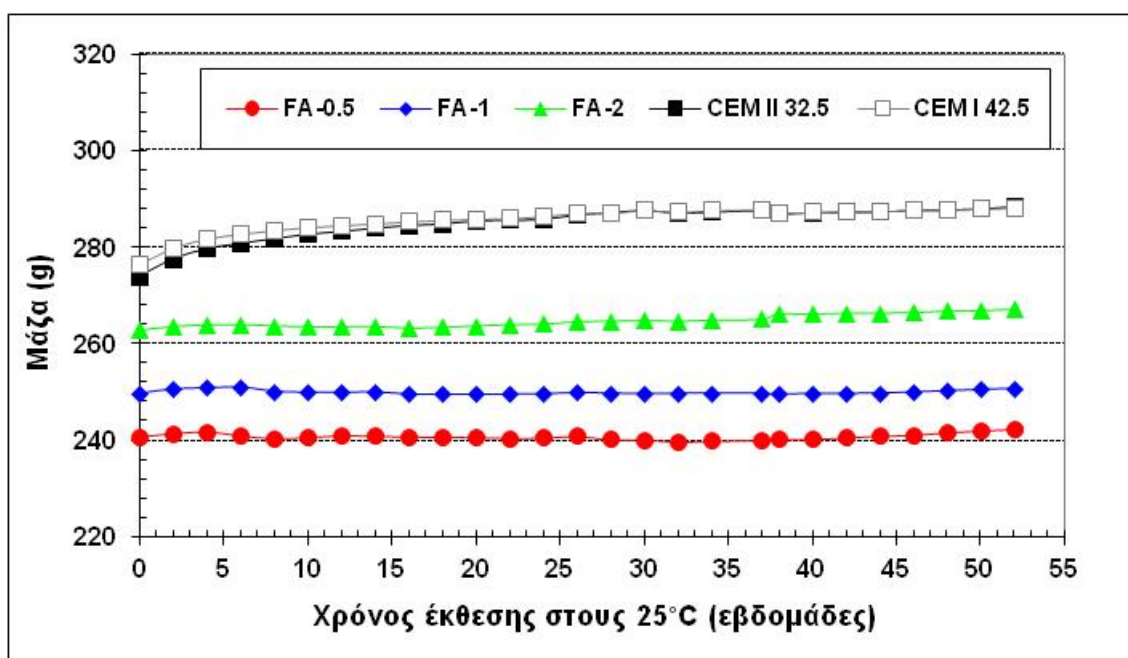
Πίνακας 6-26: συνέχεια

Συνθέσεις	Μάζα (g)			
	8 εβδομάδες	10 εβδομάδες	12 εβδομάδες	14 εβδομάδες
FA-0.5	240.31	240.51	240.77	240.77
FA-1	250.00	249.79	249.88	249.88
FA-2	263.61	263.47	263.49	263.49
CEM II 32.5	281.78	282.66	283.96	283.96
CEM I 42.5	283.43	284.04	284.82	284.82
Συνθέσεις	Μάζα (g)			
	16 εβδομάδες	18 εβδομάδες	20 εβδομάδες	22 εβδομάδες
FA-0.5	240.64	240.60	240.53	240.34
FA-1	249.40	249.40	249.40	249.42
FA-2	263.18	263.31	263.62	263.86
CEM II 32.5	284.52	284.83	285.47	285.61
CEM I 42.5	285.23	285.57	285.77	285.97
Συνθέσεις	Μάζα (g)			
	24 εβδομάδες	26 εβδομάδες	28 εβδομάδες	30 εβδομάδες
FA-0.5	240.41	240.72	240.08	240.02
FA-1	249.44	249.72	249.60	249.53
FA-2	263.97	264.48	264.57	264.74
CEM II 32.5	285.80	286.73	287.20	287.66
CEM I 42.5	286.32	287.01	287.05	287.65
Συνθέσεις	Μάζα (g)			
	32 εβδομάδες	34 εβδομάδες	36 εβδομάδες	38 εβδομάδες
FA-0.5	239.61	239.78	239.92	240.12
FA-1	249.58	249.62	249.57	249.39
FA-2	264.59	264.80	265.00	266.06
CEM II 32.5	287.11	287.31	287.58	286.92
CEM I 42.5	287.26	287.56	287.66	287.11
Συνθέσεις	Μάζα (g)			
	40 εβδομάδες	42 εβδομάδες	44 εβδομάδες	46 εβδομάδες
FA-0.5	240.16	240.42	240.82	240.96
FA-1	249.57	249.53	249.63	249.84
FA-2	266.09	266.26	266.26	266.37
CEM II 32.5	287.16	287.26	287.36	287.66
CEM I 42.5	287.21	287.34	287.38	287.65

Πίνακας 6-26: συνέχεια

Συνθέσεις	Μάζα (g)			
	48 εβδομάδες	50 εβδομάδες	52 εβδομάδες	
FA-0.5	241.49	241.86	242.16	
FA-1	250.11	250.35	250.63	
FA-2	266.71	266.77	267.05	
CEM II 32.5	287.73	287.99	288.43	
CEM I 42.5	287.61	287.88	288.11	

Στο Σχήμα 6-26 παρουσιάζονται γραφικά οι μάζες όλων των δοκιμίων, σε συνάρτηση με το χρόνο παραμονής τους στο διαβρωτικό περιβάλλον του θειικού μαγνησίου στους 25°C.



Σχήμα 6-26: Μάζα δοκιμίων σε συνάρτηση με το χρόνο παραμονής στο δ. MgSO<sub>4</sub> στους 25°C

Με τη βοήθεια του Σχήματος 6-26 παρατηρείται ότι οι μάζες όλων των τσιμεντοκονιαμάτων αυξάνονται με τη πάροδο του χρόνου παραμονής στο θειικό μαγνήσιο. Αντίθετα, οι μάζες των γεωπολυμερικών κονιαμάτων αν και παρουσιάζεις μικρές διακυμάνσεις θα μπορούσαν να θεωρηθούν πρακτικά σταθερές ακόμα και μετά τη συμπλήρωση ενός χρόνου στο διάλυμα αυτό. Βέβαια προς το τέλος της δοκιμής σε όλα τα γεωπολυμερή σημειώθηκε μια μικρή αύξηση της μέσης τιμής της μάζας τους, η οποία βέβαια είναι σημαντικά μικρότερη της αντίστοιχης αύξησης που έλαβε χώρα στα τσιμεντοκονιάματα.

Η σταθερότητα στις μάζες που παρουσίασαν τα γεωπολυμερικά κονιάματα αποδεικνύει την εξαιρετική συμπεριφορά που εμφανίζουν τα υλικά αυτά όταν εκτίθενται σε διαβρωτικά περιβάλλοντα θειικών ιόντων σε θερμοκρασία 25°C. Η μικρή αύξηση που παρατηρήθηκε σε όλα τα δοκίμια λίγο πριν τη συμπλήρωση του ενός έτους οφείλεται στη παρουσία της γύψου, η οποία ανιχνεύθηκε κατά την ορυκτολογική ανάλυση τους (δες αντίστοιχη ενότητα). Η γύψος όπως είναι γνωστό δεν έχει κανένα δομικό όφελος, αντιθέτως σε ένα ήδη σκληρυμένο γεωπολυμερικό πλέγμα με δεδομένο πορώδες ο σχηματισμός της προκαλεί ρωγμές. Θα

μπορούσε εν κατακλείδι να ειπωθεί ότι η μετρούμενη αυτή αύξηση των μαζών είναι πιθανά η απαρχή φθοράς και κατά αυτό τον τρόπο είναι μάλλον ανεπιθύμητη. Βέβαια άλλες ερευνητικές ομάδες έχουν υποστηρίξει ότι ο σχηματισμός της γύψου ενδέχεται να έχει και θετική επίδραση στην ανθεκτικότητα των γεωπολυμερών στα θειικά ιόντα [40,113]. Στο σημείο αυτό θα πρέπει να τονιστεί ότι η αύξηση αυτή είναι σημαντικά μικρότερη της αντίστοιχης αύξησης που έλαβε χώρα στα τσιμεντοκονιάματα.

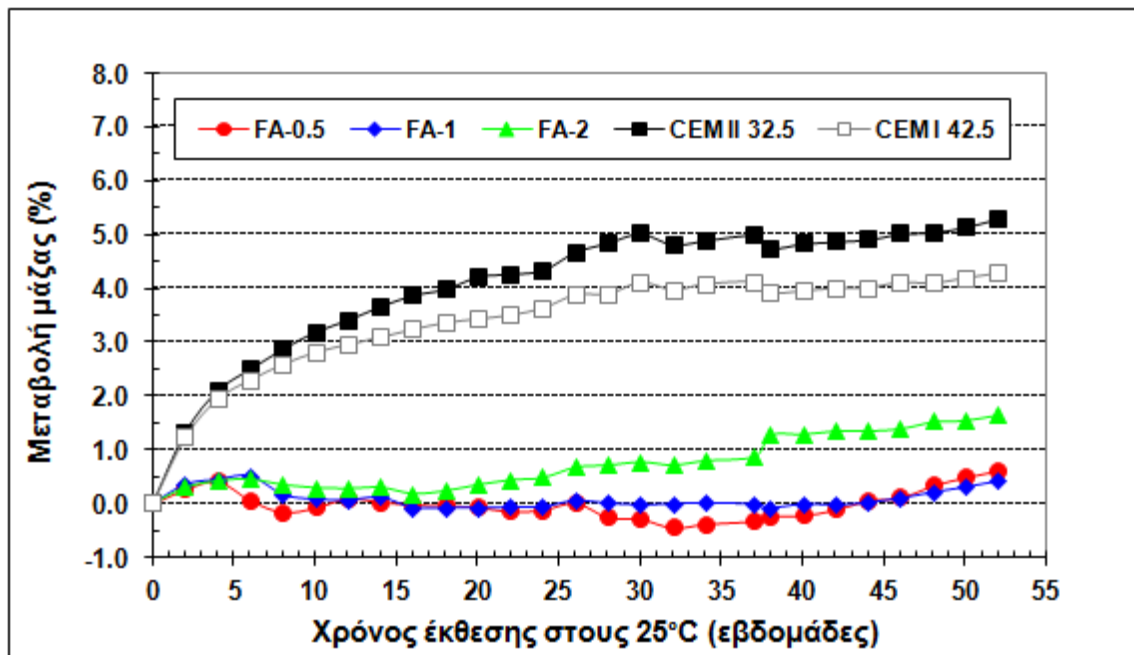
Αντιθέτως, όπως προκύπτει με τη βοήθεια του Σχήματος 6-26, τα τσιμεντοκονιάματα και των δύο συνθέσεων CEM II 32.5 και CEM I 42.5 εμφάνισαν σημαντική αύξηση στις μάζες τους.

Σε πρώτη ματιά η αύξηση της μάζας θα μπορούσε να οφείλεται στο σχηματισμό της γύψου και του μπρουσίτη ή του ετρινγκίτη τα οποία παράγονται κατά τη τυπική περίπτωση προσβολής του υδροξειδίου του ασβεστίου και του ένυδρου αργλικού ασβεστίου του τσιμεντοπολτού από το θειικό μαγνήσιο, τα οποία επικάθονται στην επιφάνεια των δοκιμίων αυξάνοντας τη μάζα τους. Όπως είναι γνωστό, τα προϊόντα αυτά δεν έχουν κανένα δομικό όφελος, αντιθέτως έχουν αξιοσημείωτα μεγαλύτερο όγκο από αυτόν των συστατικών τα οποία αντικαθιστούν και επομένως ασκούν εσωτερικές τάσεις στο ήδη σκληρυμένο σκυρόδεμα προκαλώντας την αποσύνθεσή του. Ωστόσο συνδυάζοντας τις μετρήσεις των μαζών με τα υπόλοιπα αποτελέσματα της παρούσας διατριβής (μετρήσεις θλιπτικών αντοχών, οπτική επιθεώρηση και ορυκτολογική ανάλυση που παρατίθενται παρακάτω) δεν επιβεβαιώθηκε η παρουσία των συγκεκριμένων ενώσεων σε κανένα τσιμεντοκονίαμα. Επομένως η αύξηση της μάζας που σημειώθηκε, ενδέχεται να οφείλεται στη συνέχιση της ενυδάτωσης του τσιμεντοπολτού ή στην πιθανή απορρόφηση νερού από την πάστα αλλά και από την άμμο που συνθέτουν το τσιμεντοκονίαμα.

Ακολούθως παρατίθενται τα αποτελέσματα της % μεταβολής της μάζας των δοκιμίων που εκτέθηκαν στο διάλυμα θειικού μαγνησίου για χρονικό διάστημα ενός έτους. Η θερμοκρασία έκθεσης θεωρήθηκε κατά προσέγγιση η θερμοκρασία περιβάλλοντος δηλαδή οι 25°C. Στη θερμοκρασία αυτή εννοείται η τυπική προσβολή των τσιμεντοκονιαμάτων από τα θειικά άλατα. Ο υπολογισμός της % μεταβολής της μάζας των δοκιμίων επιτρέπει την καλύτερη αξιολόγηση της συμπεριφοράς των δοκιμίων που υποβάλλονται σε θειικό μαγνήσιο καθιστώντας εφικτή ακόμα την άμεση σύγκριση των επιμέρους αποτελεσμάτων παρά τις διαφορετικές αρχικές μάζες τους.

Στο Σχήμα 6-27 απεικονίζεται η % μεταβολή της μάζας όλων των δοκιμίων σε συνάρτηση με το χρόνο παραμονής τους στο διάλυμα θειικού μαγνησίου στους 25°C.

Στο σχήμα αυτό φαίνεται ξεκάθαρα ότι τα γεωπολυμερικά κονιάματα εμφανίζουν σημαντικά μικρότερη μεταβολή μάζας σε σύγκριση με τα τσιμεντοκονιάματα. Συγκεκριμένα, όσον αφορά τα τσιμεντοκονιάματα η αύξηση έφτασε, μετά από 1 χρόνο παραμονής στο διάλυμα θειικού μαγνησίου, το 5.3% και 4.3% για τα δοκίμια των συνθέσεων CEM II 32.5 και CEM I 42.5 αντίστοιχα. Αντίθετα στα γεωπολυμερικά κονιάματα η αύξηση της μάζας στο τέλος του ενός χρόνου δεν ξεπέρασε το 1%, και κυμάνθηκε στο 0.6% για τα δοκίμια της σύνθεσης FA-0.5 και στο 0.4% για τα δοκίμια της σύνθεσης FA-1. Κατ' εξαίρεση τα δοκίμια της σύνθεσης FA-2 παρουσίασαν λίγο μεγαλύτερη μεταβολή μάζας η οποία άγγιξε το 1.7%. Επίσης, αξίζει να σημειωθεί ότι ενώ η μεταβολή της μάζας στα τσιμεντοκονιάματα ήταν γνησίως αύξουσα για όλο το χρονικό διάστημα παραμονής στο θειικό μαγνήσιο, στα γεωπολυμερικά κονιάματα σημειώθηκαν μικρές διακυμάνσεις.



Σχήμα 6-27: % Μεταβολή μάζας δοκιμίων σε συνάρτηση με το χρόνο παραμονής στο δ.  $MgSO_4$  στους  $25^\circ C$

Η διαφορετική αυτή συμπεριφορά των τσιμεντοκονιαμάτων σε σχέση με τα γεωπολυμερή οφείλεται στο γεγονός ότι με βάση τη βιβλιογραφία, ο μηχανισμός φθοράς των γεωπολυμερών από τα θειικά άλατα είναι αρκετά διαφορετικός από τον αντίστοιχο μηχανισμό που λαμβάνει χώρα στα τσιμεντοκονιάματα.

Όσον αφορά τα γεωπολυμερή, στα διαβρωτικά περιβάλλοντα έχει αποδειχτεί ότι διαλυτοποιούνται τα ευδιάλυτα μέρη του γεωπολυμερικού πλέγματος. Όπως είναι γνωστό, για την αλκαλική ενεργοποίηση της αργιλοπυριτικής πρώτης ύλης απαιτείται ένα ισχυρό αλκαλικό διάλυμα  $NaOH$  ή/και  $KOH$ . Αν και το μεγαλύτερο μέρος των  $Na^+$  ή των  $K^+$  δεσμεύεται στο αργιλοπυριτικό πλέγμα για την εξουδετέρωση του αρνητικού ηλεκτρικού φορτίου των τετραέδρων αργιλίου  $AlO_4^-$ , μερικά αλκαλικά ιόντα ενδέχεται να παραμένουν ελεύθερα. Τα ελεύθερα αυτά αλκάλια είναι αρκετά ευδιάλυτα και διαχέονται μέσω των πόρων από το γεωπολυμερικό πλέγμα προς το διάλυμα επαφής. Εξαιτίας της διάχυσης αυτής προκαλείται αύξηση στο πορώδες των γεωπολυμερών [20]. Σε άλλη εργασία αναφέρεται ότι η διάχυση αυτή είναι υπεύθυνη για την ανάπτυξη κάθετων ρωγμών [34]. Και στις δύο περιπτώσεις αποτέλεσμα της μετανάστευσης αυτής των αλκαλικών κατιόντων είναι η μείωση της μάζας των γεωπολυμερών. Στο διάλυμα θεικού μαγνησίου όμως η Bakharev απέδειξε ότι ταυτόχρονα με τη μετανάστευση των κατιόντων  $K^+$  ή/και  $Na^+$  από το γεωπολυμερικό τρισδιάστατο άμορφο πλέγμα προς το διάλυμα θεικών ιόντων, πραγματοποιείται διάχυση των κατιόντων του  $Ca$  από το εσωτερικό του δοκιμίου προς την επιφάνεια, και των  $SO_4^{2-}$  και των ιόντων  $Mg$  από το διάλυμα προς το εσωτερικό της αργιλοπυριτικής μήτρας [34]. Στην περίπτωση αυτή, αφενός τα κατιόντα του μαγνησίου δεσμεύονται από το γεωπολυμερικό πλέγμα βελτιώνοντας την ανθεκτικότητα των γεωπολυμερών στο θεικό άλας και αφετέρου τα ιόντα  $Ca^{2+}$ , αντιδρούν με τα θειικά ιόντα που διαχέονται στο εσωτερικό των δοκιμίων σχηματίζοντας γύψο. Ο σχηματισμός της γύψου αντισταθμίζει τη μείωση της μάζας που προκαλείται εξαιτίας της διάχυσης των αλκαλικών μεταλλοκατιόντων. Αποτέλεσμα της συνδυασμένης αυτής δράσης είναι οι διακυμάνσεις που παρατηρήθηκαν στις μάζες των γεωπολυμερών κατά την παραμονή τους στο θεικό μαγνήσιο. Ωστόσο με τη συμπλήρωση ενός έτους όλα τα δοκίμια ανεξάρτητα από τη σύνθεσή τους εμφάνισαν αύξηση της μάζας τους.

Με τη βοήθεια του σχήματος αυτού παρατηρείται, επίσης, ότι τα δοκίμια της σύνθεσης FA-2 παρουσιάζουν αρκετά μεγαλύτερη αύξηση της μάζας τους της τάξης του 1.7% σε σχέση με τα δοκίμια των δύο άλλων συνθέσεων στα οποία η αύξηση αυτή δεν ξεπέρασε το 1%. Μια πιθανή ερμηνεία της συμπεριφοράς αυτής είναι η εξής:

Όπως έχει αναφερθεί, η ιπτάμενη τέφρα Μεγαλόπολης περιέχει σημαντικές ποσότητες σε CaO. Η περιεχόμενη αυτή ποσότητα του ασβεστίου συμμετέχει μερικώς στο γεωπολυμερισμό εξουδετερώνοντας το αρνητικό φορτίο των τετραέδρων του αργιλίου. Η Bakharev [34] απέδειξε ότι κατά την έκθεση των γεωπολυμερών σε θειικό μαγνήσιο, πραγματοποιείται διάχυση των κατιόντων του Ca από το εσωτερικό του δοκιμίου προς το διάλυμα των θεικών ιόντων με αποτέλεσμα το σχηματισμό της γύψου. Εκτός όμως από τη ποσότητα αυτή του ασβεστίου που προϋπήρχε στην ιπτάμενη τέφρα υπάρχει και μια δεύτερη πηγή ιόντων ασβεστίου εξαιτίας της προσθήκης της ασβεστολιθικής άμμου.

Όπως είναι γνωστό, μόλις έρθει σε επαφή η ασβεστολιθική άμμος με το υδατικό διάλυμα του θεικού μαγνησίου πραγματοποιείται αντίδραση διπλής αντικατάστασης η οποία έχει ως αποτέλεσμα το σχηματισμό γύψου και ανθρακικού μαγνησίου, σύμφωνα με τη Σχέση 6-3:



Ο σχηματισμός της γύψου αυξάνει τη μάζα των κονιαμάτων. Το γεγονός ότι τα δοκίμια της σύνθεσης FA-2 περιέχουν τη μεγαλύτερη ποσότητα της άμμου εξηγεί τη μεγαλύτερη αύξηση της μάζας που σημειώθηκε σε αυτά.

Όσον αφορά τα τσιμεντοκονιάματα και στις δύο συνθέσεις παρατηρήθηκε αύξηση στις τιμές των μαζών τους κατά την παραμονή τους στο διάλυμα θεικού μαγνησίου στους 25°C όπως φαίνεται και στο Σχήμα 6-27.

Κατά την ορυκτολογική ανάλυση που πραγματοποιήθηκε σε όλα τα τσιμεντοκονιάματα της παρούσας διατριβής δεν ανιχνεύθηκαν νέες χαρακτηριστικές φάσεις που να αποδίδονται στα συνήθη προϊόντα της τυπικής προσβολής από το θειικό μαγνήσιο. Η αύξηση της μάζας που σημειώθηκε πιθανά οφείλεται στη συνέχιση της ενυδάτωσης του τσιμεντοπολυτού. Το γεγονός ότι τα δοκίμια της σύνθεσης CEM II 32.5 παρασκευάστηκαν με τσιμέντο τύπου II που περιέχει και ποζολανικά στοιχεία εξηγεί τη μεγαλύτερη αύξηση της μάζας που μετρήθηκε στα δοκίμια αυτά. Ο πορτλαντίτης που απαιτείται για να λάβει χώρα η ποζολανική αντίδραση αποτελεί προϊόν της ενυδάτωσης του κλίνκερ. Για το λόγο αυτό, η ποζολανική αντίδραση απαιτεί μεγαλύτερο χρονικό διάστημα να ολοκληρωθεί σε σχέση με την αντίδραση ενυδάτωσης του κλίνκερ.

Το γεγονός ότι τα τσιμεντοκονιάματα που χρησιμοποιήθηκαν για τη δοκιμή ανθεκτικότητας σε θειικό μαγνήσιο είχαν παρασκευαστεί πριν από 3 μήνες εξηγεί το ότι η αντίδραση ενυδάτωσης είχε σχεδόν ολοκληρωθεί ενώ η ποζολανική αντίδραση όχι. Η μεγαλύτερη αύξηση που σημειώθηκε στα δοκίμια της σύνθεσης CEM II 32.5, θα μπορούσε να οφείλεται στη ποζολανική αντίδραση.

### Οπτική επιθεώρηση

Δεδομένου ότι η ανθεκτικότητα των γεωπολυμερικών κονιαμάτων σε θειικά άλατα δεν έχει μελετηθεί εκτενώς και ίσως η επίδραση της προσθήκης ασβεστολιθικής άμμου να μην έχει διερευνηθεί καθόλου, στα δοκίμια πραγματοποιούνταν οπτική επιθεώρηση τακτικά ώστε να καταγραφεί οποιαδήποτε μεταβολή λάβει χώρα. Επιπρόσθετα, στους 6 και 12 μήνες παραμονής στο θειικό μαγνήσιο ελήφθησαν ενδεικτικές φωτογραφίες ενός δοκιμίου, γεωπολυμερικού ή τσιμεντοειδούς, από κάθε σύνθεση. Η επιλογή των συγκεκριμένων διαστημάτων έγινε με γνώμονα να αποτυπωθεί η κατάσταση στην οποία βρισκόταν τα

δοκίμια σε όλο το χρονικό διάστημα έκθεσης στο θειικό μαγνήσιο ανεξάρτητα από το αν προκλήθηκε ή όχι φθορά στα δοκίμια.

Η οπτική επιθεώρηση που πραγματοποιήθηκε στα δοκίμια έδειξε ότι σε κανένα δοκίμιο ανεξάρτητα από το είδος της πρώτης ύλης ή τη σύνθεσή του δεν σημειώθηκαν σημαντικές φθορές ακόμα και μετά από παραμονή ενός χρόνου στο διαβρωτικό διάλυμα του θειικού μαγνησίου. Η μόνη αξιοσημείωτη αλλαγή που παρατηρήθηκε σε όλα τα δοκίμια, γεωπολυμερικά και τσιμεντοειδή, μετά από μόλις 6 μήνες παραμονής στο  $MgSO_4$ , ήταν η επικάλυψη μέρους της επιφανείας τους από μια λευκή ουσία. Η ουσία αυτή ταυτοποιήθηκε με περιθλάση ακτίνων X, και αποδείχτηκε ότι ήταν γύψος. Η λευκή αυτή επικάλυψη ήταν πιο έντονη στα δοκίμια της σύνθεσης FA-0.5 σε σχέση με τα υπόλοιπα γεωπολυμερή των συνθέσεων FA-1 και FA-2. Η αύξηση της μάζας που έλαβε χώρα σε όλα τα δοκίμια πιθανά οφείλεται στην παρουσία της γύψου. Στην περίπτωση ωστόσο των τσιμεντοκονιαμάτων, η παρουσία της λευκής αυτής ουσίας ήταν σημαντικά μικρότερη και δεν μπορεί να αιτιολογήσει σε καμία περίπτωση τη σημαντική αύξηση μάζας που σημειώθηκε, η οποία ξεπέρασε ακόμα και το 5% στα δοκίμια της σύνθεσης CEM II 32.5. Η πρόοδος της ενυδάτωσης ή η απορρόφηση νερού πιθανά να συνεπικούρησαν στην αύξηση αυτή.

Αξιοσημείωτο είναι το γεγονός ότι ακόμα και μετά από 12 μήνες παραμονής στο θειικό μαγνήσιο δεν παρατηρήθηκε καμία φθορά σε κανένα δοκίμιο ούτε καν αποκολλήσεις τμημάτων από τις ακμές ή τις γωνίες των δοκιμίων που αποτελεί και το πρώτο στάδιο φθοράς. Η καλοσηματισμένη δομή όλων των δοκιμίων δυσχέραινε τη διάχυση των θειικών ιόντων στο εσωτερικό των δοκιμίων, και των κατιόντων του νατρίου προς το διάλυμα του θειικού μαγνησίου στην περίπτωση των γεωπολυμερών, βελτιώνοντας την ανθεκτικότητά τους στο διάλυμα αυτό. Τέλος εντύπωση προκαλεί το γεγονός ότι η μείωση των θλιπτικών αντοχών των δοκιμίων της σύνθεσης FA-0.5 (δες θλιπτικές αντοχές) δεν συνοδεύτηκε από καμία αξιόλογη μεταβολή που θα μπορούσε να διαπιστωθεί και μακροσκοπικά. Ο σχηματισμός άσπρων κρυστάλλων κατά μήκος των τριχοειδών πόρων των δοκιμίων της εν λόγω σύνθεσης πιθανά να δημιουργήσε εσωτερικές τάσεις και μικρορωγμές στο εσωτερικό των δοκιμίων οι οποίες να δικαιολογούν την απώλεια της θλιπτικής αντοχής τους της τάξης του 10%. Η διάχυση των ιόντων νατρίου συνέβαλλε επίσης στη μείωση των αντοχών. Βελονοειδείς κρυστάλλοι κατά μήκος των πόρων των δοκιμίων από αλκαλικά ενεργοποιημένη σκωρία είχαν παρατηρηθεί και από άλλους ερευνητές [111].

Η εξαιρετική ανθεκτικότητα που γενικά επέδειξαν όλα τα δοκίμια στο θειικό μαγνήσιο φανερώνει ότι η τυπική προσβολή τους από τα θειικά άλατα, είναι γενικά μια αργή διαδικασία, η οποία απαιτεί σημαντικό χρονικό διάστημα για να προκληθεί οποιαδήποτε φθορά.

Η τελευταία παρατήρηση όσον αφορά τα τσιμεντοκονιάματα θα μπορούσε να θεωρηθεί αναμενόμενη. Στο ίδιο συμπέρασμα έχουν καταλήξει και άλλοι ερευνητές [83,129], οι οποίοι μελέτησαν τη συμπεριφορά των συμβατικών κονιαμάτων από τσιμέντο τύπου Portland στην τυπική περίπτωση προσβολής τους από θειικά άλατα στους 25°C. Μάλιστα, στην εργασία των συνεργαζόμενων ερευνητικών ομάδων των Tsivilis et Swamy [129], αναφέρεται ότι ακόμα και μετά από παραμονή 5 ετών των τσιμεντοκονιαμάτων στο διάλυμα θειικού μαγνησίου στους 25°C δεν παρατηρήθηκε καμία αξιόλογη φθορά στα δοκίμια.

Όσον αφορά τη συμπεριφορά των γεωπολυμερών μετά από έκθεση σε θειικά άλατα, οι περισσότερες μελέτες που αναφέρονται στη διεθνή βιβλιογραφία έχουν επίσης αναδείξει την πολύ καλή τους ανθεκτικότητα στα διαλύματα αυτά [20,22,34,55,111]. Όσον αφορά την εικόνα που εμφανίζουν τα δοκίμια μετά από έκθεση σε θειικό μαγνήσιο η οπτική επιθεώρηση που διεξήχθη σε αυτά έδειξε ότι σε κάποιες περιπτώσεις είχαν σημειωθεί σημαντικές φθορές ενώ σε άλλες τα γεωπολυμερή παρέμειναν σχεδόν ανεπηρέαστα. Η όποια φθορά συντελέστηκε εξαιτίας της διαβρωτικής δράσης των θειικών αλάτων αποτυπώθηκε πάντα



μακροσκοπικά και συνοδεύτηκε με τη εμφάνιση ρωγμών, φθορά των ακμών ή των γωνιών των δοκιμίων, ακόμα και με αποκολλήσεις μικρών τμημάτων από την επιφάνεια τους. Η παρατήρηση αυτή αναδεικνύει την χρησιμότητα της οπτικής επιθεώρησης ως ένα πολύτιμο εργαλείο για την αποτίμηση της συμπεριφοράς ενός υλικού σε διάφορα διαβρωτικά περιβάλλοντα.

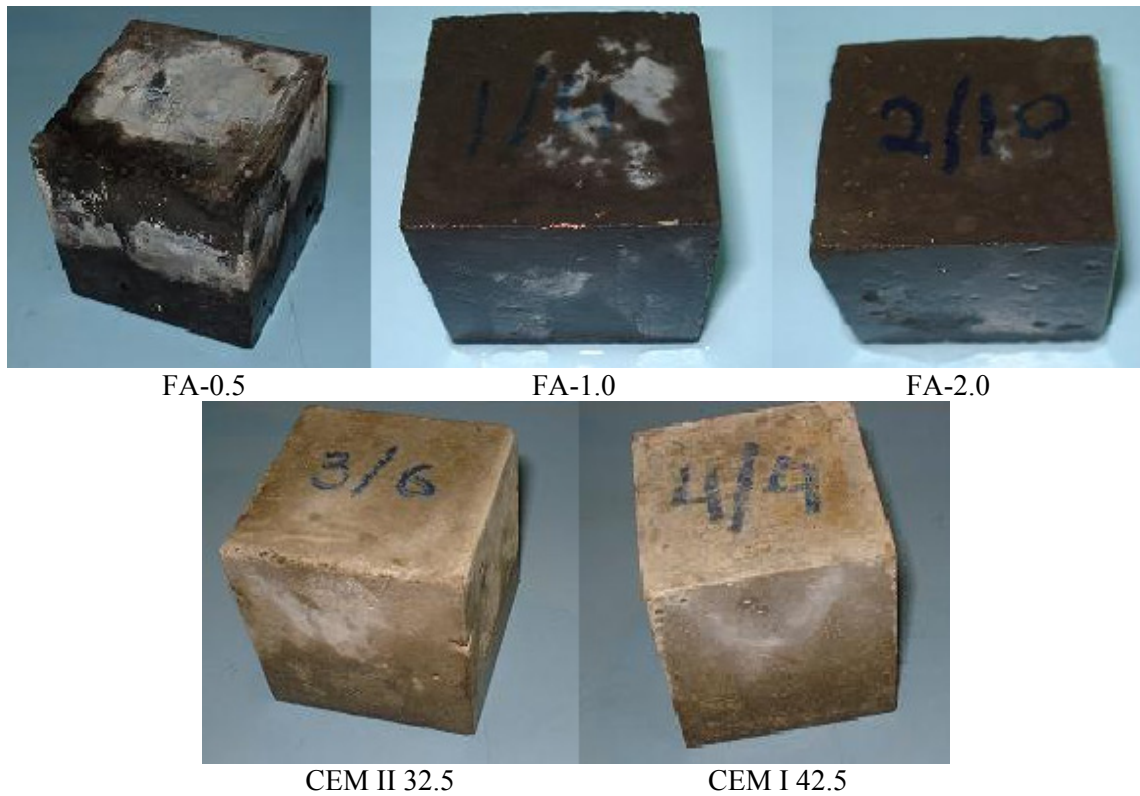
Στο σημείο αυτό πρέπει να τονιστεί ότι σε όλες όμως τις εργασίες αναφέρεται ότι η τυπική προσβολή των γεωπολυμερών από τα θειικά άλατα απαιτεί αρκετό χρόνο για να προκαλέσει φθορές στα δοκίμια. Οι φθορές αυτές ήταν ασήμαντες σε γεωπολυμερή με καλοσχηματισμένη δομή.

Συγκεκριμένα, στην εργασία των Bakharev et al. [111], η οπτική επιθεώρηση που έγινε σε γεωπολυμερή από αλκαλικά ενεργοποιημένη σκωρία AAS που εκτέθηκαν σε θειικά άλατα μαγνησίου και νατρίου 5% κ.β. έδειξε ότι ακόμα και μετά την πάροδο ενός έτους, η προκληθείσα φθορά ήταν μηδαμινή ή μικρή. Η συμπεριφορά τους αν και εξαρτήθηκε σε κάποιο βαθμό από το είδος του κατιόντος του θειικού άλατος που χρησιμοποιήθηκε για τη προσβολή των δοκιμίων εντούτοις μετά από 12μηνιαία έκθεση σε  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  5% κ.β. δεν παρατηρήθηκαν σημάδια υποβάθμισης ενώ για το ίδιο διάστημα έκθεσης σε  $\text{MgSO}_4$  η προκληθείσα φθορά ήταν μικρή και περιορίστηκε στις ακμές των δοκιμίων. Η ίδια ερευνήτρια σε άλλη εργασία [34] της που διαδραματίστηκε πάνω σε δοκίμια ιπτάμενης τέφρας που υποβλήθηκαν σε προσβολή από θειικό νάτριο ή θειικό μαγνήσιο επίσης 5% κ.β. διαπίστωσε ότι σε κανένα από τα γεωπολυμερικά δοκίμια δεν παρατηρήθηκε καμιά αξιόλογη αλλαγή που να αποτυπώνεται μακροσκοπικά και να υποδηλώνει φθορά ακόμα και μετά από χρονικό διάστημα 5 μηνών. Θα μπορούσε επομένως να ειπωθεί ότι τα ευρήματα της οπτικής επιθεώρησης της παρούσας διατριβής συμφωνούν εν πολλοίς με τα αντίστοιχα των υπολοίπων εργασιών που αναφέρονται στη βιβλιογραφία.

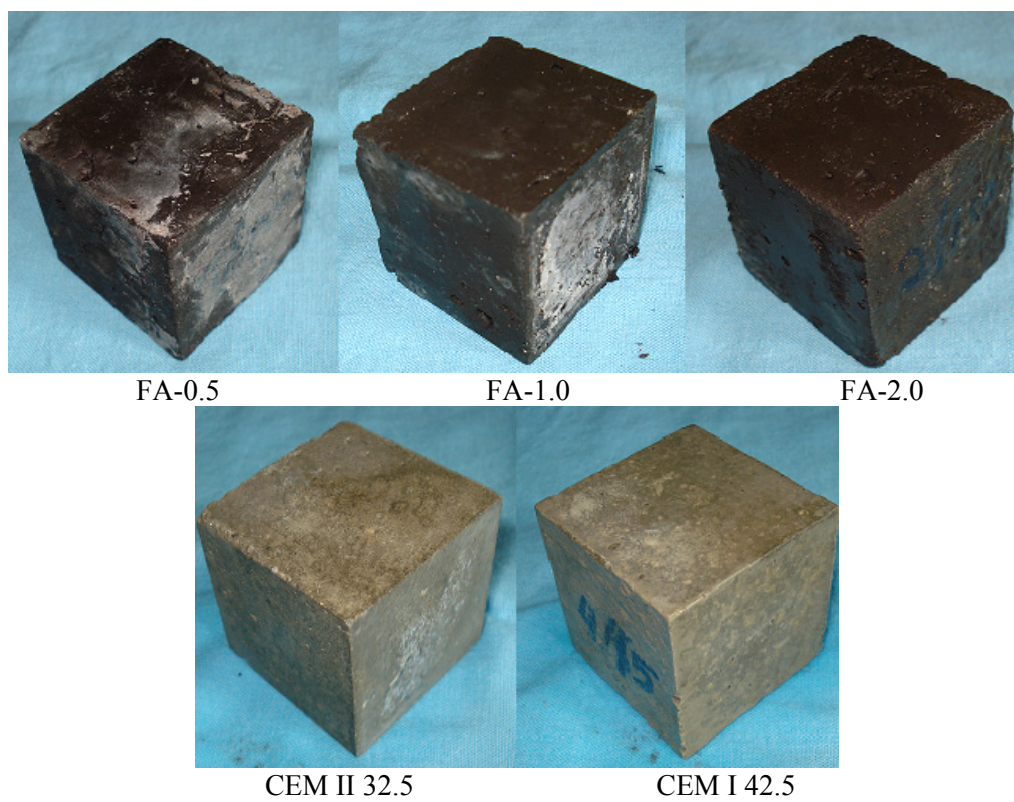
Κατ' εξαίρεση, τα αποτελέσματα της εργασίας των Hu Mingyu et al. [37] έδειξαν ότι μετά από μόλις 60 ημέρες παραμονής σε διάλυμα θειικού μαγνησίου 10% κ.β., οι γεωπολυμερικές πάστες ιπτάμενης τέφρας υπέστησαν φθορά η οποία συνοδεύτηκε από δημιουργία ρωγμών. Βέβαια στην περίπτωση αυτή η συγκέντρωση του υδατικού διαλύματος σε θειικό μαγνήσιο ήταν η διπλάσια σε σχέση με την αντίστοιχη των εργασιών της Bakharev καθιστώντας πιο διαβρωτική τη δράση του διαλύματος αυτού οπότε και η προσβολή των γεωπολυμερών από το θειικό μαγνήσιο πραγματοποιήθηκε σε σχετικά μικρό χρονικό διάστημα. Δεδομένου ότι η ανθεκτικότητα των γεωπολυμερών έχει άμεση σχέση με τη διαπερατότητά τους, η προβληματική αυτή συμπεριφορά που σημειώθηκε στην συγκεκριμένη εργασία οφείλεται πιθανά σε όχι και τόσο καλοσχηματισμένα δοκίμια με σχετικά μεγάλο πορώδες. Τη συσχέτιση αυτή ανθεκτικότητας σε θειικά ιόντα με τη δομή επισήμαναν και οι εν λόγω ερευνητές οι οποίες μάλιστα πρότειναν την προσθήκη ζεολίθου προκειμένου να βελτιωθεί η συνεκτικότητα των γεωπολυμερών.

Όπως έχει αναφερθεί, στους 6 και 12 μήνες παραμονής στο θειικό μαγνήσιο ελήφθησαν ενδεικτικές φωτογραφίες ενός δοκιμίου από κάθε σύνθεση. Οι φωτογραφίες αυτές συμβάλλουν στην οπτικοποίηση των ευρημάτων της οπτικής επιθεώρησης που αναφέρθηκαν προηγουμένως.

Στα Σχήματα 6-28 και 6-29 απεικονίζονται οι φωτογραφίες ενός δοκιμίου ανά σύνθεση μετά από τη συμπλήρωση 6 και 12 μηνών έκθεσης στο διαβρωτικό περιβάλλον του θειικού μαγνησίου στους  $25^\circ\text{C}$ .



Σχήμα 6-28: Φωτογραφίες δοκιμίων μετά τη συμπλήρωση 6 μηνών στο δ.  $\text{MgSO}_4$ , στους 25°C



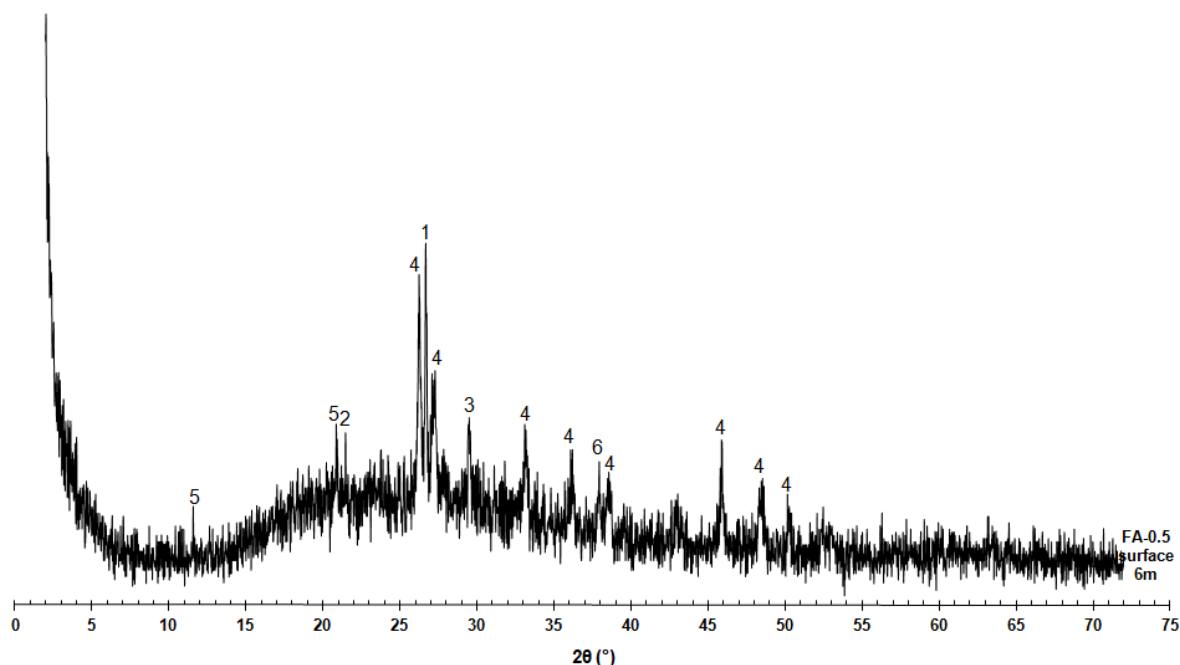
Σχήμα 6-29: Φωτογραφίες δοκιμίων μετά τη συμπλήρωση 12 μηνών στο  $\text{MgSO}_4$ , στους 25°C

### Ορυκτολογική ανάλυση

Στην παράγραφο αυτή παρατίθενται τα διαγράμματα XRD των γεωπολυμερικών κονιαμάτων και των τσιμεντοκονιαμάτων όλων των συνθέσεων που εκτέθησαν σε διάλυμα θειικού μαγνησίου στη θερμοκρασία 25°C. Η μελέτη της δομής των δοκιμίων με περίθλαση ακτίνων X αποτυπώνει οποιαδήποτε ορυκτολογική μεταβολή είναι δυνατόν να έχει συμβεί εξαιτίας της διαβρωτικής δράσης του θειικού μαγνησίου. Στο σημείο αυτό θα πρέπει να τονιστεί ότι ικανή και αναγκαία συνθήκη προκειμένου μια ουσία να ανιχνευθεί με τη φασματομετρική αυτή μέθοδο XRD είναι να είναι κρυσταλλική. Για την ταυτοποίηση των άμορφων ενώσεων θα πρέπει να χρησιμοποιούνται άλλες μέθοδοι ανάλυσης. Στην περίπτωση ωστόσο της τυπικής προσβολής των τσιμεντοκονιαμάτων και των γεωπολυμερών από το θειικό μαγνήσιο, τα συνήθη προϊόντα που παράγονται π.χ. γύψος, ετρινγκίτης, μπρουσίτης είναι κρυσταλλικά καθιστώντας εφικτή την ανίχνευσή τους με τη μέθοδο αυτή.

Για την ανίχνευση των εν δυνάμει προϊόντων φθοράς των δοκιμίων συλλέχθηκαν δείγματα για ανάλυση μετά 6 και 12 μήνες παραμονής στο διαβρωτικό διάλυμα του θειικού μαγνησίου. Επιπλέον, η συλλογή του προς ανάλυση δείγματος δεν έγινε μόνο από τον κύριο όγκο των δοκιμίων αλλά και από την επιφάνεια τους όπως περιγράφεται αναλυτικά παρακάτω.

Όπως αναφέρθηκε στην ενότητα της οπτικής επιθεώρησης, όλα τα δοκίμια, γεωπολυμερικά και τσιμεντοειδή, που εκτέθηκαν σε θειικό μαγνήσιο στους 25°C επικαλύφθηκαν από μια λευκή ουσία. Η λευκή αυτή επικάλυψη ήταν ορατή ακόμα και μετά από παραμονή μόλις 6 μηνών στο MgSO<sub>4</sub>. Προκειμένου να ταυτοποιηθεί η ουσία αυτή, συλλέχτηκε δείγμα από την επιφάνεια των δοκιμίων της σύνθεσης FA-0.5 όπου η παρουσία της ουσίας ήταν πιο έντονη. Στο Σχήμα 6-30 απεικονίζεται το ακτινοδιάγραμμα που προέκυψε κατά την ορυκτολογική ανάλυση της ουσίας αυτής με περίθλαση ακτίνων X.



Σχήμα 6-30: Διάγραμμα XRD από την επιφάνεια των γεωπολυμερικών κονιαμάτων ιπτάμενης τέφρας της σύνθεσης FA-0.5 μετά από 6 μήνες παραμονής στο δ. MgSO<sub>4</sub>, στους 25°C

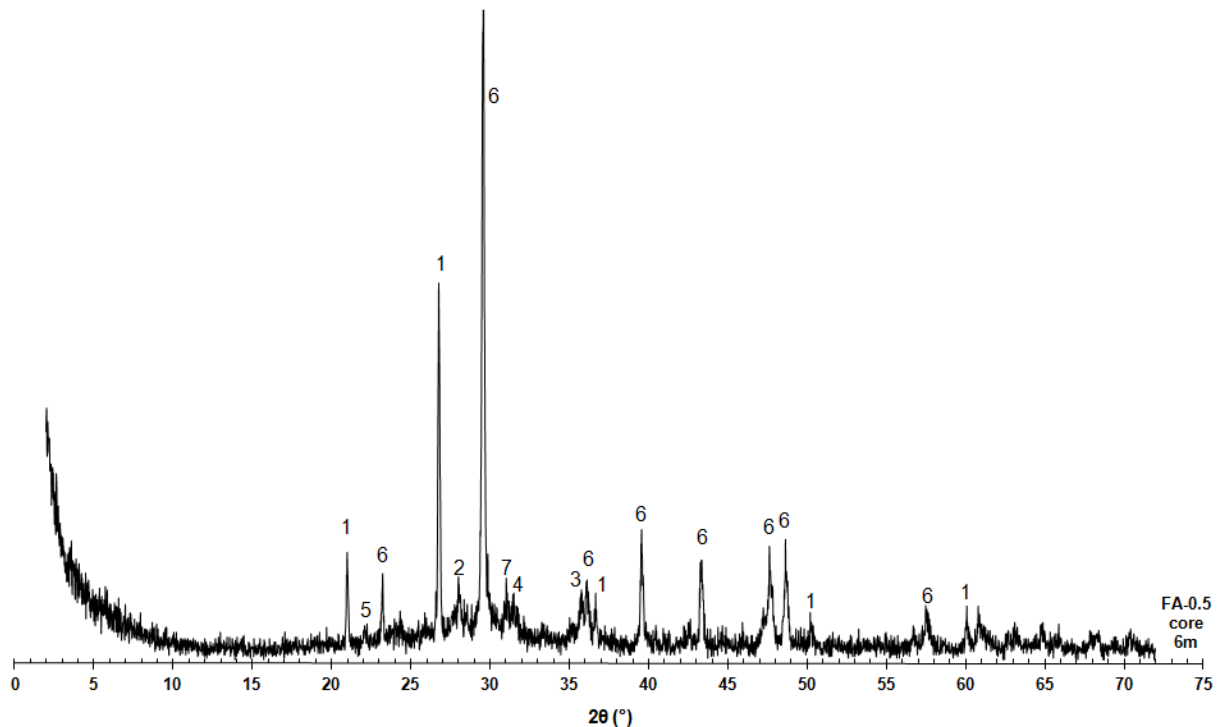
(1. Χαλαζίας, 2. Χριστοβαλίτης, 3. Ασβεστίτης, 4. Αραγονίτης, 5. Γύψος, 6. Μπρουσίτης)

Σύμφωνα με το Σχήμα 6-30, στο ακτινογράφημα του παραπάνω δείγματος εντοπίστηκαν οι ορυκτολογικές φάσεις του χαλαζία, του χριστοβαλίτη, του ασβεστίτη, της γύψου, του αραγονίτη και του μπρουσίτη. Ο χαλαζίας, ο χριστοβαλίτης και ο ασβεστίτης προϋπήρχαν της έκθεσης στο θειικό μαγνήσιο στα γεωπολυμερικά κονιάματα. Ο χαλαζίας και ο χριστοβαλίτης προέρχεται από την ιπτάμενη τέφρα ενώ η παρουσία του ασβεστίτη αποδίδεται κυρίως στην παρουσία της ασβεστολιθικής άμμου. Αντίθετα, οι υπόλοιπες ορυκτολογικές φάσεις της γύψου, του αραγονίτη και του μπρουσίτη σχηματίστηκαν δευτερογενώς εξαιτίας της διαβρωτικής δράσης του θειικού μαγνησίου. Η ιπτάμενη τέφρα Μεγαλόπολης που χρησιμοποιήθηκε για την παρασκευή των γεωπολυμερών περιέχει σημαντικές ποσότητες οξειδίου του ασβεστίου, παρέχοντας τα απαραίτητα κατιόντα  $Ca^{2+}$  που απαιτούνται για το σχηματισμό των παραπάνω ενώσεων. Από την άλλη μεριά, το διάλυμα του θειικού μαγνησίου παρέχει τα απαραίτητα θειικά ιόντα για το σχηματισμό της γύψου και του μπρουσίτη. Η ανίχνευση του αραγονίτη αντίθετα πιθανά οφείλεται σε αντιδράσεις ενανθράκωσης του ασβεστίου που μετανάστευσε διαμέσου των πόρων προς το διάλυμα του θειικού μαγνησίου [34,111] με το διοξείδιο του άνθρακα της ατμόσφαιρας.

Ο εντοπισμός των χαρακτηριστικών κορυφών του μπρουσίτη και της γύψου αποτελεί απόδειξη ότι τα γεωπολυμερικά κονιάματα φθείρονται τουλάχιστον επιφανειακά από το θειικό μαγνήσιο. Εντύπωση προκαλεί το γεγονός ότι με εξαίρεση το χαλαζία και το χριστοβαλίτη δεν ανιχνεύθηκαν οι χαρακτηριστικές ανακλάσεις των υπολοίπων κρυσταλλικών φάσεων που υπάρχουν στα γεωπολυμερή προ έκθεσης στο θειικό μαγνήσιο όπως π.χ. του μαγγελμίτη ή του γκελενίτη. Πιθανά οι κρύσταλλοι αυτοί να καλύφθηκαν από άλλες άμορφες φάσεις που σχηματίστηκαν εξαιτίας της προσβολής του αργιλοπυριτικού πλέγματος από το θειικό μαγνήσιο με αποτέλεσμα να μην είναι πλέον ορατές στο διάγραμμα XRD. Την ίδια άποψη διατύπωσε η Bakharev σε εργασία της [34] για να δικαιολογήσει το γεγονός ότι διάφορες κρυσταλλικές φάσεις της αργιλοπυριτικής πρώτης ύλης δεν ανιχνεύθηκαν έπειτα από δίμηνη έκθεση δοκιμίων ιπτάμενης τέφρας χαμηλού ασβεστίου σε θειικό μαγνήσιο 5% κ.β.

Προκειμένου να διερευνηθεί αν η προκληθείσα φθορά ήταν μόνο επιφανειακή ή αν είχε προχωρήσει στο εσωτερικό των δοκιμίων, πραγματοποιήθηκε ανάλυση της δομής ενδεικτικά σε ένα δοκίμιο της ίδιας σύνθεσης FA-0.5 με περίθλαση ακτίνων X. Στην περίπτωση αυτή όμως το προς ανάλυση δείγμα ελήφθη από τον κύριο όγκο του δοκιμίου και όχι από την επιφάνεια του. Στο Σχήμα 6-31 παρατίθεται το ακτινογράφημα του δοκιμίου αυτού.

Στο διάγραμμα αυτό εντοπίζονται οι χαρακτηριστικές ανακλάσεις των κρυσταλλικών φάσεων του χαλαζία, του αλβίτη, του μαγγελμίτη, του γκελενίτη, του χριστοβαλίτη, του ασβεστίτη και του νατρίτη. Οι κρυσταλλικές αυτές ενώσεις ωστόσο υπήρχαν στα γεωπολυμερή της σύνθεσης FA-0.5 προ της έκθεσης σε θειικό μαγνήσιο. Προφανώς παρά την παραμονή των δοκιμίων για χρονικό διάστημα 6 μηνών στο θειικό μαγνήσιο δεν εντοπίστηκαν νέες κρυσταλλικές φάσεις που να αποδίδονται στα συνήθη προϊόντα της τυπικής προσβολής των γεωπολυμερών από το διαβρωτικό αυτό άλας. Το γεγονός ότι δεν υπάρχει ένδειξη προσβολής στο εσωτερικό των γεωπολυμερών από το θειικό μαγνήσιο φανερώνει ότι μάλλον υπήρξε μικρή διάχυση θειικών ιόντων από το διάλυμα επαφής προς το εσωτερικό τους παρά τους 6 μήνες παραμονής σε αυτό και επομένως οποιαδήποτε φθορά έλαβε χώρα ήταν μόνο επιφανειακή.



Σχήμα 6-31: Διάγραμμα XRD από το εσωτερικό των κονιαμάτων ιπτάμενης τέφρας της σύνθεσης FA-0.5 μετά από 6 μήνες παραμονής στο δ.  $\text{MgSO}_4$ , στους  $25^\circ\text{C}$

(1. Χαλαζίας, 2. Αλβίτης (Άστριος), 3. Μαγγεμίτης, 4. Γκελενίτης, 5. Χριστοβαλίτης, 6. Ασβεστίτης, 7. Νατρίτης)

Πιθανή εξήγηση της συμπεριφοράς αυτής είναι εξής: η τυπική προσβολή των γεωπολυμερών από τα θειικά άλατα είναι μια αργή διαδικασία, η οποία απαιτεί αρκετό χρόνο ώστε να παρατηρηθεί υποβάθμιση των ιδιοτήτων των δοκιμίων. Ενδεχομένως, το χρονικό διάστημα των 6 μηνών να μην επαρκεί για την πρόκληση φθοράς ή τα προϊόντα υποβάθμισης να βρίσκονται σε τόσο μικρή ποσότητα που να υπολείπεται του ορίου ανίχνευσης του περιθλασίμετρου. Η συνεκτική δομή που εμφανίζουν τα καλοσχηματισμένα γεωπολυμερή ούτως ή άλλως δυσχεραίνει τη διάχυση των θεικών ιόντων διαμέσου των τριχοειδών πόρων τους.

Το γεγονός ότι η φθορά των δοκιμίων περιορίζεται στην επιφάνεια των δοκιμίων είχε επισημανθεί σε κοινή εργασία των ερευνητικών ομάδων των Tsivilis και Swamy [129]. Η συγκεκριμένη μελέτη βέβαια είχε διεξαχθεί πάνω σε κονιάματα από τσιμέντο (ασβεστολιθικό και μη) τύπου Portland τα οποία είχαν εκτεθεί σε θεικό μαγνήσιο στους  $5^\circ\text{C}$ . Παρά την αυξημένη διαβρωτική ικανότητα του θεικού άλατος στην χαμηλότερη θερμοκρασία των  $5^\circ\text{C}$ , εντούτοις προϊόντα φθοράς εντοπίστηκαν μόνο στην επιφάνεια και όχι στο εσωτερικό των δοκιμίων. Ομοίως, οι συγκεκριμένοι ερευνητές απέδωσαν το προηγούμενο αποτέλεσμα στη μειωμένη διάχυση θεικών ιόντων προς το εσωτερικό των δοκιμίων.

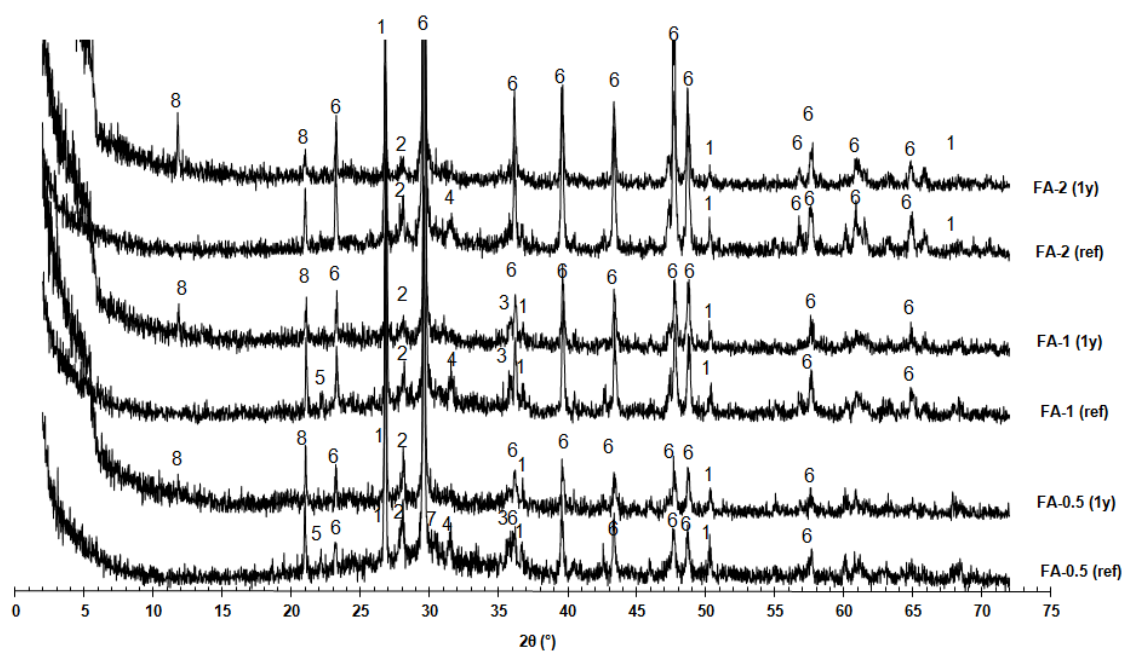
Μια αρκετά ενδιαφέρουσα άποψη όσον αφορά το ρόλο που μπορεί να διαδραματίσει ο σχηματισμός της γύψου, η οποία συνιστά προϊόν φθοράς, στην μετέπειτα συμπεριφορά των γεωπολυμερών που εκτίθενται σε ένα διαβρωτικό περιβάλλον είχαν διατυπώσει οι ερευνητικές ομάδες των Skvara και van Deventer [40,113]. Σύμφωνα με τους ερευνητές αυτούς, ο σχηματισμός των βελονοειδών κρυστάλλων της γύψου στους επιφανειακούς πόρους των δοκιμίων παρεμποδίζει τη διάχυση ιόντων διαμέσου αυτών. Πιθανά, η γύψος που ανιχνεύθηκε και στην επιφάνεια των γεωπολυμερών της παρούσας διατριβής να αποτελεί ανασταλτικό παράγοντα για την περαιτέρω φθορά τους. Η μη ανίχνευση της γύψου στο



δείγμα που ελήφθη από τη «καρδιά» των δοκιμών μάλλον επιβεβαιώνει την παραπάνω άποψη.

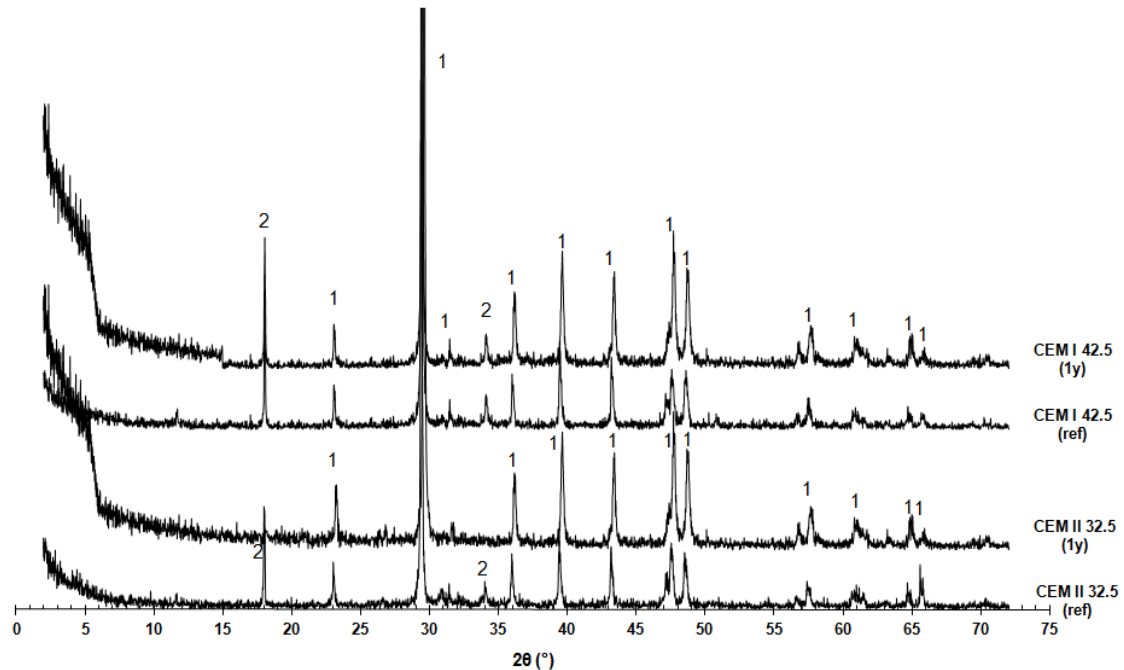
Εξαιτίας της πολύ καλής συμπεριφοράς που εμφάνισαν κατά την οπτική τους επιθεώρηση όλα τα δοκίμια, η οποία επιβεβαιώθηκε και πειραματικά με τις μετρήσεις θλιπτικών αντοχών που παρατίθενται στην επόμενη ενότητα, δεν κρίθηκε σκόπιμο η μελέτη της δομής των δοκιμών με περίθλαση ακτίνων Χ πριν τη συμπλήρωση ενός έτους παραμονής στο θεικό μαγνήσιο.

Στην ηλικία αυτή ελήφθησαν δείγματα από όλα τα δοκίμια, γεωπολυμερικά και τσιμεντοειδή, που εκτίθενται σε θεικό μαγνήσιο στους 25°C. Τα δείγματα ελήφθησαν κυρίως από την επιφάνεια των δοκιμών όπου παρατηρείται και η μεγαλύτερη φθορά. Στα Σχήματα 6-32 και 6-33 που ακολουθούν απεικονίζονται τα ακτινοδιαγράμματα των γεωπολυμερών και των τσιμεντοκονιαμάτων μετά από 1 χρόνο παραμονής στο διάλυμα MgSO<sub>4</sub> αντίστοιχα.



Σχήμα 6-32: Διαγράμματα XRD από την επιφάνεια των γεωπολυμερών ιπτάμενης τέφρας πριν (ref) και μετά από 12 μήνες παραμονής (1y) στο δ. MgSO<sub>4</sub>, στους 25°C

(1. Χαλαζίας, 2. Αλβίτης (Άστριος), 3. Μαγγελμίτης, 4. Γκελενίτης, 5. Χριστοβαλίτης, 6. Ασβεστίτης, 7. Νατρίτης, 8. Γύψος)



Σχήμα 6-33: Διαγράμματα XRD από την επιφάνεια των τσιμεντοκονιαμάτων πριν (ref) και μετά από 12 μήνες παραμονής (1y) στο δ.  $MgSO_4$ , στους  $25^\circ C$  (1. Ασβεστίτης, 2. Πορτλαντίτης)

Με τη βοήθεια του Σχήματος 6-32 παρατηρείται ότι σε όλα τα ακτινογραφήματα των γεωπολυμερών, ανεξάρτητα από τη σύνθεση τους, ανιχνεύθηκαν οι χαρακτηριστικές κορυφές του χαλαζία, του ασβεστίτη, του αλβίτη και της γύψου. Η μόνη νέα κρυσταλλική φάση που εντοπίστηκε σε όλα τα ακτινοδιαγράμματα ήταν προφανώς η γύψος, η οποία οφείλεται στη φθοροποιό αντίδραση του θεικού μαγνησίου με τη γεωπολυμερική πάστα και την ασβεστολιθική άμμο.

Λογικά η ποσότητα της σχηματιζόμενης γύψου θα είναι μεγαλύτερη όσο μεγαλώνει η ποσότητα της προστιθέμενης άμμου. Ως γνωστόν, η ασβεστολιθική άμμος δεν είναι αδρανής στο διάλυμα του θεικού μαγνησίου αλλά αντιδρά με αυτό σχηματίζοντας τη γύψο ( $CaSO_4 \cdot 2H_2O$ ). Η μεγαλύτερη διαθέσιμη αντιδρώσα ποσότητα άμμου που περιέχουν τα δοκίμια της σύνθεσης FA-2 δεν θα μπορούσε παρά να αυξάνει και την ποσότητα του τελικού προϊόντος (γύψου). Η μεγαλύτερη αύξηση της μάζας που παρατηρήθηκε στα δοκίμια της σύνθεσης αυτής μάλλον επιβεβαιώνει την παραπάνω άποψη. Ωστόσο, το περιθλασίμετρο ακτίνων X δεν προσφέρεται για ποσοτική ανάλυση.

Το σχηματισμό της γύψου ως το κύριο προϊόν προσβολής των γεωπολυμερών από τα θεικά άλατα είχαν επίσης διαπιστώσει και οι Bakharev et al. [111] κατά την ορυκτολογική ανάλυση που είχαν διεξάγει σε γεωπολυμερή από αλκαλικά ενεργοποιημένη σκωρία που εκτέθηκαν σε θεικό μαγνήσιο συγκέντρωσης 5% κ.β. για ένα χρόνο.

Αντίθετα με τα γεωπολυμερή, όσον αφορά τα τσιμεντοκονιάματα δεν εντοπίστηκε καμία νέα κρυσταλλική φάση που να αποδίδεται στη τυπική προσβολή από το θεικό μαγνήσιο στους  $25^\circ C$  παρά την συμπλήρωση ενός χρόνου στο διάλυμα αυτό. Όπως διαπιστώνεται με τη βοήθεια του Σχήματος 6-33, η μόνη κρυσταλλική φάση που ανιχνεύθηκε στα τσιμεντοκονιάματα της σύνθεσης CEM II 32.5 ήταν ο ασβεστίτης. Στα δοκίμια της σύνθεσης CEM I 42.5 εκτός από το ασβεστίτη εντοπίστηκαν και οι χαρακτηριστικές ανακλάσεις του πορτλαντίτη. Η ανίχνευση του τελευταίου σημαίνει ότι δεν έχει καταναλωθεί πλήρως από το

θεικό άλας. Η εξαιρετική ανθεκτικότητα που παρατηρήθηκε μακροσκοπικά σε όλα τα τσιμεντοκονιάματα επιβεβαιώνεται από την ορυκτολογική τους ανάλυση. Δεν παρατηρήθηκε καμία μεταβολή στη δομή τους παρά την παραμονή τους για ένα χρόνο στο διάλυμα του θεικού μαγνησίου.

Η εξαιρετική ανθεκτικότητα των κονιαμάτων από τσιμέντο τύπου Portland σε θεικό μαγνήσιο είχε διαπιστωθεί και σε άλλη εργασία [129]. Καμία υποβάθμιση των δοκιμών που να συνοδεύτηκε από ανάλογη ορυκτολογική μεταβολή της δομής τους δεν παρατηρήθηκε ακόμα και μετά από 5 χρόνια παραμονής στο θεικό μαγνήσιο στους 25°C.

### Αντοχές σε θλίψη

Όπως είναι γνωστό, οι μηχανικές ιδιότητες ενός δομικού υλικού κατέχουν πρωτεύουσα θέση σε σχέση με τις υπόλοιπες ιδιότητες π.χ. φυσικές δεδομένου ότι σε αυτές βασίζεται κυρίως ο σχεδιασμός μιας κατασκευής. Μετά από έκθεση σε ένα διαβρωτικό περιβάλλον, οι τιμές των ιδιοτήτων αυτών θα χρησιμοποιηθούν και πάλι για την αποτίμηση της φέρουσας ικανότητας της κατασκευής. Επιπρόσθετα, οι μετρήσεις των θλιπτικών αντοχών είναι πιο αξιόπιστες, λιγότερο επισφαλείς και μπορούν να εκτιμήσουν καλύτερα την απόδοση των δοκιμών σε ένα διαβρωτικό περιβάλλον σε σχέση με τις άλλες μετρήσεις π.χ. των μαζών, αρκεί τα συγκρινόμενα δοκίμια να έχουν την ίδια γεωμετρία και μέγεθος. Για το λόγο αυτό, στην παρούσα διατριβή όλα τα κυβικά δοκίμια, γεωπολυμερικά και τσιμεντοειδή, υποβλήθηκαν σε μονοαξονική ανεμπόδιστη θλίψη μετά από παραμονή 6, 9 και 12 μηνών στο θεικό μαγνήσιο.

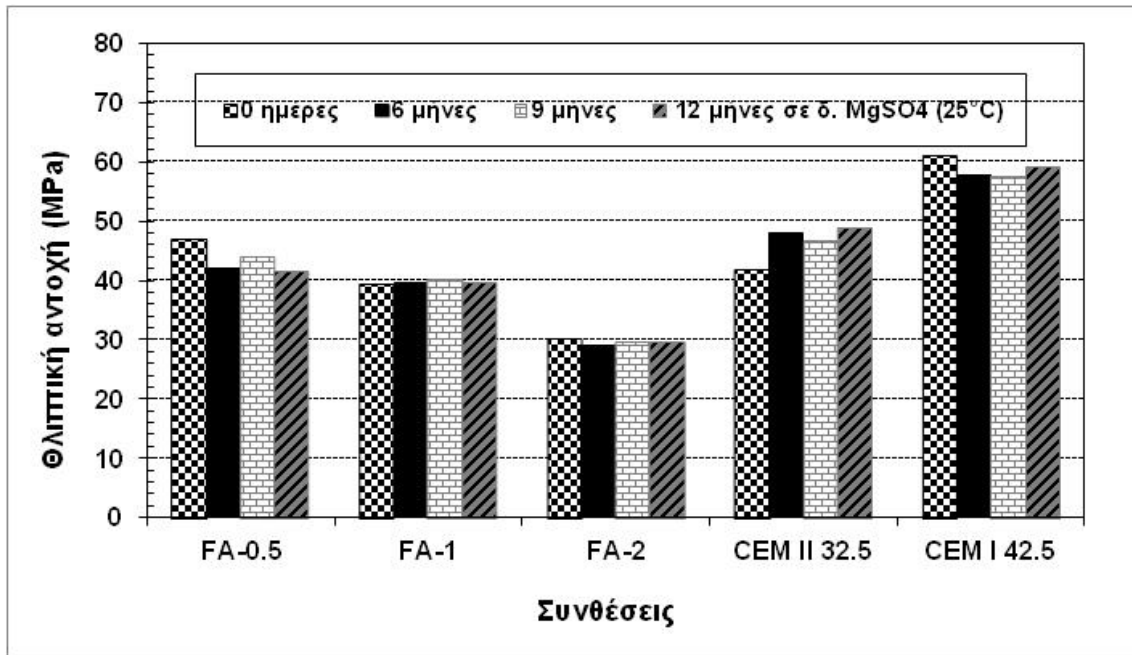
Ο Πίνακας 6-27 παρουσιάζει τις μέσες τιμές των θλιπτικών αντοχών όλων των δοκιμών μετά από παραμονή τους στο θεικό μαγνήσιο στους 25°C για χρονικό διάστημα 6, 9 και 12 μηνών. Οι μέσες τιμές που προέκυψαν συγκρίθηκαν με τις αντίστοιχες μέσες τιμές των αντοχών αναφοράς. Κατά σύμβαση ως αντοχή αναφοράς θεωρήθηκε η αντοχή που εμφάνισαν δοκίμια των ίδιων συνθέσεων που δεν εκτέθηκαν σε θεικό μαγνήσιο στην ηλικία των 3 μηνών. Η επιλογή της συγκεκριμένης ηλικίας δεν έγινε τυχαία. Τα δοκίμια που υποβλήθηκαν στο θεικό άλας είχαν παρασκευαστεί 3 μήνες πριν την δοκιμή και επομένως η αρχική αντοχή τους αναμένεται να βρίσκεται κοντά στην αντοχή αναφοράς των 3 μηνών.

Η απεικόνιση των θλιπτικών αντοχών σε συνάρτηση με το χρόνο έκθεσης στο θεικό μαγνήσιο στους 25°C γίνεται στο Σχήμα 6-34. Προφανώς οι τιμές αυτές αποτελούν τις απομένουσες θλιπτικές αντοχές των δοκιμών.

Πίνακας 6-27: Αντοχές σε θλίψη μετά από 0 (δοκίμια αναφοράς), 6, 9 και 12 μήνες έκθεσης στο διάλυμα θεικού μαγνησίου στους 25°C

Συνθέσεις	Αντοχή σε θλίψη (MPa)			
	0 ημέρες (δοκ.αναφοράς)	6 μήνες	9 μήνες	12 μήνες
FA-0.5	47.1	42.2	43.9	41.6
FA-1	39.5	39.6	40.2	39.6
FA-2	30.3	29.2	29.6	29.7
CEM II 32.5	42.0	47.9	46.6	49.1
CEM I 42.5	61.1	57.7	57.7	59.2





Σχήμα 6-34: Αντοχές σε θλίψη δοκιμίων μετά από 0 (δοκίμια αναφοράς), 6, 9 και 12 μήνες στο δ. MgSO<sub>4</sub> στους 25°C

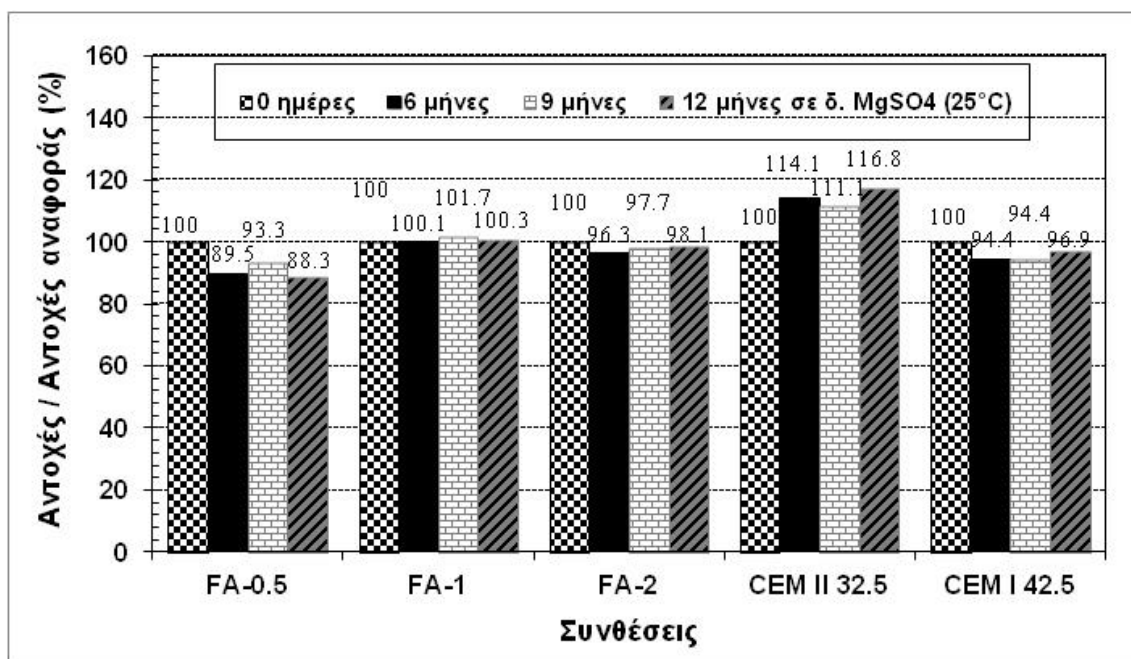
Από το Σχήμα 6-34 είναι προφανές όλα τα δοκίμια, ανεξάρτητα από την πρώτη ύλη που χρησιμοποιήθηκε για τη παρασκευή τους, παρουσιάζουν ικανοποιητική ανθεκτικότητα στο θειικό μαγνήσιο ακόμα και μετά από την πάροδο 1 έτους στο διάλυμα αυτό. Οι τιμές των θλιπτικών αντοχών όλων των δοκιμίων, με εξαίρεση τα δοκίμια της σύνθεσης FA-0.5 όπου παρατηρήθηκαν κάποιες αυξομειώσεις, εμφάνισαν εξαιρετική σταθερότητα. Στην περίπτωση των τσιμεντοκονιαμάτων της σύνθεσης CEM II 32.5 σημειώθηκε ακόμα και αύξηση στις θλιπτικές αντοχές.

Εξαιτίας των διαφορετικών αντοχών αναφοράς των δοκιμίων, ανάλογα με τη σύνθεση και το είδος της πρώτης ύλης που χρησιμοποιήθηκε για την παρασκευή τους, δυσχεραίνεται η επί μέρους σύγκριση της συμπεριφοράς τους με βάση τις απόλυτες θλιπτικές αντοχές τους. Για το λόγο αυτό, στον πίνακα που ακολουθεί (Πίνακας 6-28) καταγράφονται οι απομένουσες αντοχές των δοκιμίων ως ποσοστό των αντοχών αναφοράς τους μετά από παραμονή τους στο θειικό μαγνήσιο στους 25°C για χρονικό διάστημα 6, 9 και 12 μηνών.

Πίνακας 6-28: % Αντοχές/Αντοχές αναφοράς (%) των δοκιμίων μετά από 6, 9 και 12 μήνες παραμονής στο διάλυμα θειικού μαγνησίου στους 25°C

Συνθέσεις	Αντοχές/Αντοχές αναφοράς (%)		
	6 μήνες	9 μήνες	12 μήνες
FA-0.5	89.5	93.3	88.3
FA-1	100.1	101.7	100.3
FA-2	96.3	97.7	98.1
CEM II 32.5	114.1	111.1	116.8
CEM I 42.5	94.4	94.4	96.9

Στο Σχήμα 6-35 παρουσιάζονται γραφικά οι τιμές των θλιπτικών αντοχών των δοκιμίων ως ποσοστό των αντοχών αναφοράς τους, όπως αυτές δίνονται στον παραπάνω πίνακα, σε συνάρτηση με το χρόνο παραμονής στο διάλυμα του θεικού μαγνησίου στους 25°C.



Σχήμα 6-35: Αντοχές σε θλίψη δοκιμίων ως ποσοστό των αντοχών αναφοράς τους μετά από 6, 9 και 12 μήνες παραμονής στο δ. MgSO<sub>4</sub> στους 25°C

Η εξαιρετική ανθεκτικότητα που επέδειξαν τα δοκίμια της παρούσας διατριβής κατά την έκθεσή τους στο MgSO<sub>4</sub> στους 25°C όπως αυτή αξιολογήθηκε:

- κατά την οπτική τους επιθεώρηση, όπου παρατηρήθηκε ελάχιστη επιφανειακή φθορά,
- κατά την ορυκτολογική τους ανάλυση, όπου δεν ανιχνεύθηκαν χαρακτηριστικές κορυφές που να αποδίδονται σε κάποιο γνωστό προϊόν φθοράς στα δείγματα που ελήφθησαν από το εσωτερικό των δοκιμίων αλλά και σύμφωνα με
- τις μετρήσεις μαζών, όπου επίσης σημειώθηκαν μικρές αυξήσεις μαζών,

επιβεβαιώνεται και από τις μετρήσεις των θλιπτικών αντοχών των δοκιμίων. Όπως διαπιστώθηκε στο Σχήμα 6-34, που αναφερόταν στις απόλυτες θλιπτικές αντοχές των δοκιμίων, έτσι και με τη βοήθεια του Σχήματος 6-35, όπου οι τιμές αυτές εκφράζονται ως ποσοστό των αντοχών αναφοράς επιτρέποντας την άμεση σύγκριση δοκιμίων με διαφορετική αρχική αντοχή, συμπεραίνεται ότι όλα τα δοκίμια διατήρησαν το μεγαλύτερο ποσοστό των αρχικών αντοχών τους. Επιπρόσθετα, στην περίπτωση των δοκιμίων της σύνθεσης CEM II 32.5, οι θλιπτικές αντοχές φάνηκε ακόμα και να ξεπερνούν τις αρχικές αντοχές τους.

Όσον αφορά τα γεωπολυμερικά κονιάματα, τα δοκίμια των συνθέσεων FA-1 και FA-2 διατήρησαν πρακτικά αμετάβλητες τις θλιπτικές αντοχές τους. Οποιοσδήποτε μικρές αποκλίσεις έλαβαν χώρα μάλλον κινούνται στα όρια του πειραματικού σφάλματος. Αντίθετα, τα δοκίμια της σύνθεσης FA-0.5 παρουσίασαν διακυμάνσεις στις τιμές των θλιπτικών αντοχών τους. Συγκεκριμένα, μετά από 6 μήνες παραμονής στο MgSO<sub>4</sub>, τα εν λόγω δοκίμια παρουσίασαν μία μείωση αντοχής της τάξης του 10.5%. Έπειτα από 9 μήνες έκθεσης στο διαβρωτικό αυτό διάλυμα, τα δοκίμια της σύνθεσης αυτής έκαναν μια μικρή διόρθωση με αποτέλεσμα η μετρηθείσα μείωση της αντοχής τους να φτάσει μόλις το 6.7%. Μετά τη

συμπλήρωση ενός έτους σημειώθηκε νέα μείωση στις θλιπτικές αντοχές τους η οποία άγγιξε το 11.7%.

Η συμπεριφορά αυτή των δοκιμίων της σύνθεσης FA-0.5 εξηγείται με βάση το μηχανισμό φθοράς που συντελείται στα γεωπολυμερικά δοκίμια κατά την έκθεσή τους σε θειικά άλατα. Ο μηχανισμός αυτός υποβάθμισης έχει αναλυθεί διεξοδικά στις προηγούμενες παραγράφους. Συνοπτικά η τυπική προσβολή των γεωπολυμερών από τα θειικά άλατα είναι η ακόλουθη: Αν και το μεγαλύτερο μέρος των  $\text{Na}^+$  δεσμεύονται στο αργιλοπυριτικό πλέγμα για την εξουδετέρωση του ηλεκτρικού φορτίου των  $\text{AlO}_4^-$ , μερικά αλκαλικά ιόντα μπορεί να παραμείνουν ελεύθερα. Τα ελεύθερα αυτά αλκάλια είναι αρκετά ευδιάλυτα και διαχέονται μέσω των πόρων στο διαβρωτικό περιβάλλον. Εξαιτίας της διάχυσης αυτής προκαλείται αύξηση στο πορώδες των γεωπολυμερών [20] με αποτέλεσμα τη μείωση των θλιπτικών αντοχών τους. Λαμβάνοντας υπόψη τα παραπάνω, οι μηχανικές ιδιότητες όλων των γεωπολυμερικών κονιαμάτων θα έπρεπε συνεχώς να μειώνονται με το χρόνο έκθεσης στο θεικό μαγνήσιο. Αντιθέτως τα αποτελέσματα της παρούσας διατριβής έδειξαν ότι αφενός οι θλιπτικές αντοχές των δοκιμίων των συνθέσεων FA-1 και FA-2 παρέμειναν σταθερές και αφετέρου παρατηρήθηκαν διακυμάνσεις στις θλιπτικές αντοχές των δοκιμίων της σύνθεσης FA-0.5.

Μια πιθανή εξήγηση της συμπεριφοράς αυτής είναι η εξής: όπως απέδειξε η Bakharev [34] όταν τα γεωπολυμερή εκτίθενται σε διάλυμα θεικού μαγνησίου ταυτόχρονα με τη διάχυση των κατιόντων  $\text{Na}^+$  από το εσωτερικό των δοκιμίων προς το διάλυμα επαφής, πραγματοποιείται και διάχυση των κατιόντων των ιόντων Mg από το διάλυμα προς το εσωτερικό της αργιλοπυριτικής μήτρας. Τα κατιόντα του μαγνησίου όμως δύνανται να δεσμευθούν από το γεωπολυμερικό τρισδιάστατο άμορφο πλέγμα για την εξουδετέρωση του αρνητικού φορτίου των τετραέδρων αργιλίου. Η δέσμευση των δισθενών αυτών ιόντων αφενός αντισταθμίζει την απώλεια των  $\text{Na}^+$  η οποία αποσταθεροποιεί το γεωπολυμερικό πλέγμα και αφετέρου, όπως απέδειξαν οι Skvara et al., αναφερόμενοι ωστόσο σε δισθενή ιόντα ασβεστίου, τα δισθενή κατιόντα γενικά επιτρέπουν τη διασύνδεση των μεμονωμένων αλυσίδων Si-O-Al-O, δίνοντας με αυτό τον τρόπο ώθηση για την ανάπτυξη μιας πιο ισχυρής γεωπολυμερικής δομής, η οποία χαρακτηρίζεται από υψηλότερες τιμές θλιπτικής αντοχής [43]. Εξαιτίας της δέσμευσης αυτής, οι αντοχές των δοκιμίων των συνθέσεων FA-1 και FA-2 παρέμειναν σταθερές και παρατηρήθηκαν αυξομειώσεις στις αντίστοιχες αντοχές των δοκιμίων της σύνθεσης FA-0.5.

Αυξομειώσεις στις μηχανικές αντοχές σε δοκίμια από αλκαλικά ενεργοποιημένο μετακαολίνη που υποβλήθηκαν σε δοκιμή ανθεκτικότητας σε θειικό νάτριο διαπίστωσαν και οι Palomo et al. Οι ερευνητές της εργασίας αυτής απέδωσαν την κατά διαστήματα αύξηση των αντοχών στη συνέχιση της αντίδρασης γεωπολυμερισμού η οποία αντισταθμίζει μερικώς την επίδραση της διαλυτοποίησης του γεωπολυμερικού πλέγματος (εξαιτίας της διάχυσης των κατιόντων του  $\text{Na}^+$  [20]). Αν ληφθεί υπόψη ότι σύμφωνα με τα αποτελέσματα της παρούσας διατριβής, οι αντοχές των γεωπολυμερικών κονιαμάτων παραμένουν πρακτικά σταθερές μετά τη θερμική ωρίμανσή τους, η εξήγηση των ερευνητών αυτών δεν βρίσκει πρόσφορο έδαφος στην παρούσα διατριβή.

Μια επίσης πιθανή εξήγηση της καλής συμπεριφοράς των γεωπολυμερών στα θειικά ιόντα είναι η ακόλουθη: Το γεγονός ότι το γεωπολυμερικό πλέγμα είναι φορτισμένο αρνητικά έχει ως αποτέλεσμα να μην μπορεί κατά οποιοδήποτε τρόπο να δεσμεύσει τα θειικά ιόντα τα οποία είναι επίσης φορτισμένα αρνητικά [60]. Αντιθέτως, η γεωπολυμερική δομή ευνοεί τη δέσμευση θετικών μονοσθενών και δισθενών ιόντων, όπως π.χ. των κατιόντων μαγνησίου που αναφέρθηκε προηγουμένως, για αυτόν ακριβώς τον λόγο δηλαδή την εξουδετέρωση του αρνητικού του φορτίου. Στη βιβλιογραφία εξάλλου οι ερευνητές [20,34,55] που μελέτησαν τη συμπεριφορά των γεωπολυμερών σε θειικά άλατα συνέδεσαν τη φθορά που υπέστησαν τα

γεωπολυμερή με τη διάχυση των κατιόντων νατρίου ή/και καλίου από το πλέγμα προς το διαβρωτικό περιβάλλον παρά με τη καθαυτή προσβολή του γεωπολυμερικού πλέγματος από τα θειικά ιόντα. Η απόθεση των θεικών ιόντων λόγω του αρνητικού τους φορτίου εμποδίζει την πιθανή προσβολή που θα επέφεραν τα ιόντα αυτά στις ασβεστούχες ενώσεις που συνυπάρχουν στη γεωπολυμερική δομή.

Μπορεί οι προηγούμενες εξηγήσεις που αναφερόταν στη δέσμευση των κατιόντων μαγνησίου και στην απόθεση των θεικών ιόντων να ερμηνεύει ικανοποιητικά την εξαιρετική ανθεκτικότητα των γεωπολυμερών στο θεικό μαγνήσιο στους 25°C με βάση τις θλιπτικές αντοχές των δοκιμίων, ωστόσο γεννιέται το ερώτημα που οφείλεται η διαφορετική συμπεριφορά των γεωπολυμερικών κονιαμάτων της σύνθεσης FA-0.5 σε σχέση με την αντίστοιχη των δοκιμίων των συνθέσεων FA-1 και FA-2.

Όπως είναι γνωστό, οι συνθέσεις αυτές διαφοροποιούνται ως προς την περιεκτικότητά τους σε ασβεστολιθική άμμο. Η ασβεστολιθική όμως άμμο όπως έχει αναφερθεί αντιδρά με το θεικό μαγνήσιο σχηματίζοντας γύψο. Όπως είναι λογικό, όσο μεγαλύτερη άμμο εμπεριέχει ένα κονίαμα τόσο πιο εύαλωτο είναι στην παραπάνω αντίδραση και στη δημιουργία της γύψου. Η γύψος κατά τα γνωστά προκαλεί διόγκωση και επομένως φθορά. Οι μετρήσεις των θλιπτικών αντοχών δεν επιβεβαίωσαν την χειρότερη συμπεριφορά που αναμενόταν να είχαν τα δοκίμια της σύνθεσης FA-2 λόγω της μεγαλύτερης περιεκτικότητάς τους σε άμμο. Αντιθέτως, η μεγαλύτερη μείωση αντοχών σημειώθηκε στα δοκίμια της σύνθεσης FA-0.5 τα οποία περιέχουν τη μικρότερη ποσότητα σε ασβεστολιθική άμμο.

Η πιθανότερη αιτία της συμπεριφοράς αυτής έχει να κάνει με το γεγονός ότι όπως έχει αποδειχτεί στην παρούσα διατριβή αλλά και σε άλλες εργασίες π.χ. Skvara et al. [43], η προσθήκη της άμμου βελτιώνει τη συνεκτικότητα των γεωπολυμερικών κονιαμάτων. Όπως είναι γνωστό, η συμπεριφορά των γεωπολυμερών σε θειικά ιόντα είναι άρρηκτα συνδεδεμένη με τη δομή τους. Επομένως η βελτίωση της συνεκτικότητας που επιτυγχάνεται με την αύξηση της προστιθέμενης ποσότητας της ασβεστολιθικής άμμου στα δοκίμια των συνθέσεων FA-1 και FA-2 προκαλεί αντίστοιχη μείωση στη διαπερατότητα τους με αποτέλεσμα να εμφανίζουν βελτιωμένη ανθεκτικότητα σε θειικά ιόντα σε σχέση με τα κονιάματα της σύνθεσης FA-0.5 (δες ενότητα 6-3).

Μια εξίσου πιθανή αιτία της συμπεριφοράς αυτής είναι ο σχηματισμός της γύψου που παρατηρήθηκε στην επιφάνεια των γεωπολυμερών να αποτέλεσε τροχοπέδη για την περαιτέρω φθορά των δοκιμίων. Το γεγονός ότι κατά την ορυκτολογική ανάλυση των δοκιμίων διαπιστώθηκε ότι η ανίχνευση της γύψου έλαβε χώρα μόνο στην επιφάνεια των δοκιμίων και δεν εντοπίστηκε στο εσωτερικό των δοκιμίων μάλλον επαληθεύει την άποψη. Πιθανά ο σχηματισμός των κρυστάλλων της γύψου στους τριχοειδείς πόρους των γεωπολυμερών να παρεμπόδιζε τη διάχυση των ιόντων νατρίου διαμέσου των πόρων αυτών, η οποία ενοχοποιείται για τη φθορά των δοκιμίων που εκτίθενται σε θειικά άλατα. Την ίδια άποψη επίσης διατυπώνει και οι ερευνητικές ομάδες των Skvara και van Deventer [40,113]. Η μεγαλύτερη ποσότητα ασβεστολιθικής άμμου που περιέχεται στα δοκίμια των συνθέσεων FA-1 και FA-2 ενδεχομένως ευνοεί το σχηματισμό της γύψου σε σχέση με τα δοκίμια της σύνθεσης FA-0.5.

Συνοψίζοντας, η δέσμευση των  $Mg^{2+}$  από το γεωπολυμερικό πλέγμα, η απόθεση των θεικών ιόντων εξαιτίας του επίσης αρνητικού φορτίου τους, η βελτίωση της συνεκτικότητας των δοκιμίων λόγω της προσθήκης της ασβεστολιθικής άμμου, η πιθανή θετική επίδραση που ενδέχεται να έχει ο σχηματισμός της γύψου, δεν επιτρέπουν την υποβάθμιση των δοκιμίων παρά τη δραστηριότητα της άμμου με το θεικό μαγνήσιο.

Με βάση τα παραπάνω προκύπτει ότι προσθήκη της άμμου δεν προκαλεί υποβάθμιση στις ιδιότητες των παραγόμενων κονιαμάτων ιπτάμενης τέφρας. Αντιθέτως, οι θλιπτικές αντοχές

των δοκιμίων της σύνθεσης FA-0.5 παρουσιάζουν μεγαλύτερη μείωση σε σχέση με τις αντίστοιχες αντοχές των δοκιμίων των συνθέσεων FA-1 και FA-2 που παρέμειναν σταθερές.

Την ίδια άποψη είχε υποστηρίξει και η Bakharev, η οποία μάλιστα πρότεινε την εισαγωγή αδρανών για τη βελτίωση της ανθεκτικότητας των γεωπολυμερών που εκτίθενται σε διαλύματα θεικών αλάτων σε περιπτώσεις όπου παρατηρούνται ρωγμές ή άλλης μορφής φθορές [34].

Όσον αφορά τα τσιμεντοκονιάματα και των δύο τύπων τσιμέντου εμφάνισαν επίσης εξαιρετική ανθεκτικότητα σε θεικό μαγνήσιο παρά την έκθεσή τους σε αυτό για χρονικό διάστημα ενός έτους. Όπως διαπιστώνεται με τη βοήθεια του Σχήματος 6-35, στα τσιμεντοκονιάματα της σύνθεσης CEM II 32.5 σημειώθηκε ακόμα και αύξηση των θλιπτικών αντοχών η οποία στην ηλικία του ενός έτους έφτασε ακόμα και το 16.8%. Η αύξηση αυτή πιθανά οφείλεται στην πρόοδο της ενυδάτωσης του τσιμέντου. Το σύνθετο τσιμέντο που χρησιμοποιήθηκε για την παρασκευή των δοκιμίων περιέχει ποζολανικά συστατικά, η αντίδραση των οποίων με το  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  απαιτεί μεγαλύτερο χρονικό διάστημα για να ολοκληρωθεί σε σχέση με το αμιγές κλίνκερ. Αντίθετα τα δοκίμια της σύνθεσης CEM I 42.5 παρουσίασαν σχετική σταθερότητα στις τιμές των αντοχών τους με οποιαδήποτε απόκλιση να κινείται σε όρια του πειραματικού σφάλματος. Ενδεικτικά αναφέρεται η θλιπτική αντοχή στην ηλικία του ενός χρόνου παραμονής στο θεικό μαγνήσιο έφτασε σχεδόν το 97% της αντοχής αναφοράς. Οι αντίστοιχες αντοχές μετά από 6 και 9 μήνες έκθεσης στο θεικό άλας ήταν σχετικά μικρότερες των αρχικών αντοχών της τάξης του 94.4%. Αν και θα μπορούσε η μείωση αυτή να θεωρηθεί σημάδι υποβάθμισης εξαιτίας της διαβρωτικής δράσης του θεικού μαγνησίου, εντούτοις η αντοχή μετά από 1 χρόνο εμφάνισε μικρή αύξηση αγγίζοντας το 97% των αντοχών αναφοράς. Δεδομένου ότι η φθορά των τσιμεντοκονιαμάτων από τα θεικά άλατα είναι μια μη αναστρέψιμη διαδικασία, οι μικρότερες μετρηθείσες τιμές στους 6 και 9 μήνες σε σχέση με τη αντοχή των 12 μηνών δείχνει ότι μάλλον οι αρχικές αντοχές τους ήταν μικρότερες από τις αναμενόμενες.

## 6.6.3.2. Ανθεκτικότητα σε διάλυμα θειικού μαγνησίου στους 5°C

Για τη δοκιμή ανθεκτικότητας σε διάλυμα θειικού μαγνησίου στους 5°C χρησιμοποιήθηκαν 9 δοκίμια κονιαμάτων ιπτάμενης τέφρας, 3 για κάθε διαφορετικό λόγο άμμου/IT (FA-0.5, FA-1, FA-2), και 6 δοκίμια τσιμεντοκονιαμάτων, 3 για κάθε τύπο τσιμέντου (CEM II 32.5, CEM I 42.5). Η συγκέντρωση του διαλύματος σε θειικά ιόντα ήταν 20g SO<sup>4</sup>/L.

**Μετρήσεις μαζών**

Οι αρχικές μέσες τιμές των μαζών των δοκιμίων που υποβλήθηκαν σε προσβολή από το θειικό μαγνήσιο στους 5°C δίνονται στον παρακάτω πίνακα (Πίνακας 6-29). Οι τιμές αυτές (ηλικία 0 ημερών) αποτελούν τις μάζες αναφοράς τους. Στον ίδιο πίνακα παρατίθενται και οι μέσες τιμές των μαζών των δοκιμίων σε διάφορους χρόνους έκθεσης στο διάλυμα θειικού μαγνησίου στους 5°C.

Πίνακας 6-29: Μάζα δοκιμίων για διάφορους χρόνους έκθεσης στο διάλυμα θειικού μαγνησίου στους 5°C

Συνθέσεις	Μάζα (g)			
	0 εβδομάδες (δοκ.αναφοράς)	2 εβδομάδες	4 εβδομάδες	6 εβδομάδες
FA-0.5	241.37	243.63	243.43	243.33
FA-1	243.67	245.20	244.90	244.97
FA-2	256.33	257.40	257.17	257.40
CEM II 32.5	271.10	273.73	275.20	276.30
CEM I 42.5	278.47	280.87	282.10	283.43

Συνθέσεις	Μάζα (g)			
	8 εβδομάδες	10 εβδομάδες	12 εβδομάδες	14 εβδομάδες
FA-0.5	242.63	242.47	242.70	242.70
FA-1	244.27	244.03	244.23	244.23
FA-2	257.23	257.20	257.87	257.87
CEM II 32.5	276.97	277.63	279.37	279.37
CEM I 42.5	283.70	284.23	285.70	285.70

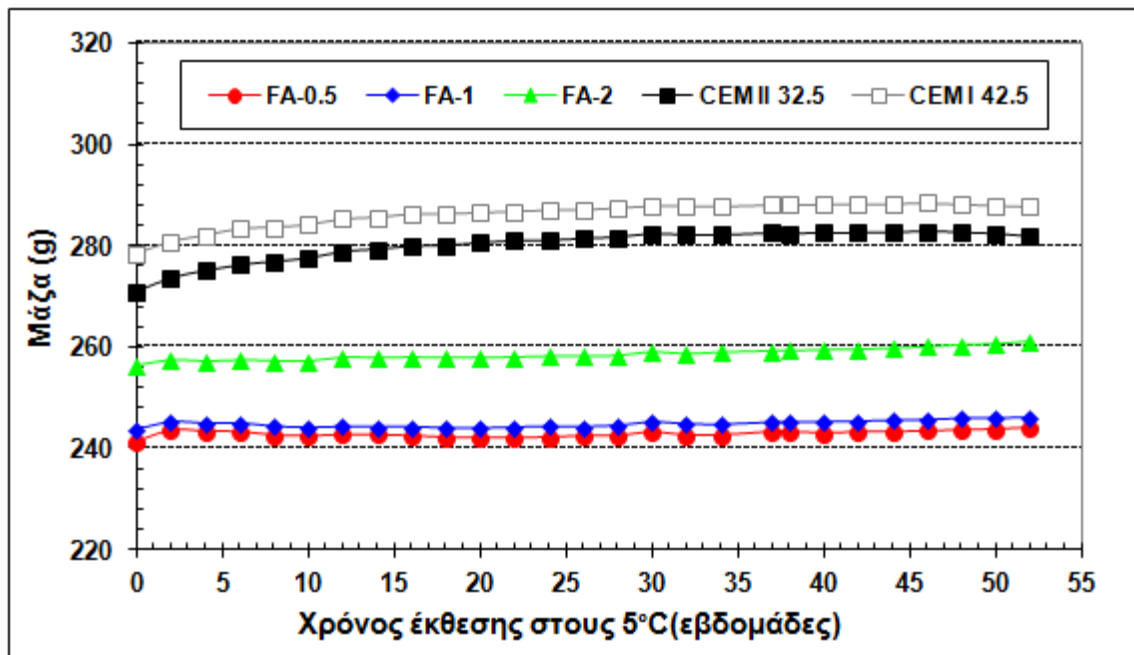
  

Συνθέσεις	Μάζα (g)			
	16 εβδομάδες	18 εβδομάδες	20 εβδομάδες	22 εβδομάδες
FA-0.5	242.53	242.17	242.13	242.13
FA-1	244.20	243.97	243.90	244.13
FA-2	257.97	257.87	257.83	258.00
CEM II 32.5	280.00	280.13	280.63	281.07
CEM I 42.5	286.37	286.40	286.60	286.90

Πίνακας 6-29: συνέχεια

Συνθέσεις	Μάζα (g)			
	24 εβδομάδες	26 εβδομάδες	28 εβδομάδες	30 εβδομάδες
FA-0.5	242.20	242.53	242.53	243.27
FA-1	244.30	244.20	244.47	245.17
FA-2	258.17	258.13	258.30	259.00
CEM II 32.5	281.13	281.47	281.77	282.43
CEM I 42.5	287.10	287.20	287.53	287.93
Συνθέσεις	Μάζα (g)			
	32 εβδομάδες	34 εβδομάδες	36 εβδομάδες	38 εβδομάδες
FA-0.5	242.63	242.67	243.33	243.37
FA-1	244.77	244.70	245.13	245.17
FA-2	258.63	258.93	259.23	259.27
CEM II 32.5	282.20	282.17	282.57	282.50
CEM I 42.5	287.93	287.87	288.13	288.20
Συνθέσεις	Μάζα (g)			
	40 εβδομάδες	42 εβδομάδες	44 εβδομάδες	46 εβδομάδες
FA-0.5	243.07	243.30	243.30	243.47
FA-1	245.17	245.33	245.53	245.63
FA-2	259.43	259.53	259.77	260.07
CEM II 32.5	282.57	282.60	282.70	282.90
CEM I 42.5	288.23	288.23	288.37	288.50
Συνθέσεις	Μάζα (g)			
	48 εβδομάδες	50 εβδομάδες	52 εβδομάδες	
FA-0.5	243.67	243.83	244.17	
FA-1	245.90	245.93	246.10	
FA-2	260.43	260.63	261.13	
CEM II 32.5	282.70	282.43	281.90	
CEM I 42.5	288.23	288.00	287.77	

Στο Σχήμα 6-36 παρουσιάζονται γραφικά οι μάζες των δοκιμίων, όπως αυτές καταγράφονται στον Πίνακα 6-29, σε συνάρτηση με το χρόνο παραμονής τους στο διάλυμα θεικού μαγνησίου στους 5°C.



Σχήμα 6-36: Μάζα δοκιμίων σε συνάρτηση με το χρόνο παραμονής στο δ.  $MgSO_4$  στους  $5^\circ C$

Στο Σχήμα 6-36 είναι προφανές ότι οι μάζες των γεωπολυμερικών κονιαμάτων και των τριών συνθέσεων παραμένουν σταθερές ακόμα και μετά τη συμπλήρωση ενός χρόνου στο θεικό μαγνήσιο στους  $5^\circ C$ . Προς το τέλος της δοκιμής σημειώθηκε μια μικρή αύξηση στις μέσες τιμές των μαζών, η οποία ωστόσο ήταν σημαντική μικρότερη της αντίστοιχης αύξησης που έλαβε χώρα στα τσιμεντοκονιάματα. Την ίδια συμπεριφορά είχαν εμφανίσει τα γεωπολυμερικά κονιάματα και κατά τη έκθεσή τους στο θεικό μαγνήσιο στη θερμοκρασία των  $25^\circ C$  (Σχήμα 6-26). Προφανώς, η διαφορετική θερμοκρασία έκθεσης σε ένα θεικό άλας δεν φαίνεται να μεταβάλλει τις μάζες των γεωπολυμερών αλλά και να επηρεάζει τη γενικότερη συμπεριφορά τους όπως θα συνεκτιμηθεί με τις υπόλοιπες μετρήσεις της παρούσας διατριβής που παρατίθενται στις ενότητες που ακολουθούν.

Όπως έχει αναφερθεί στην ενότητα 6.6.2, στους  $5^\circ C$  ευνοείται ο σχηματισμός του ταουμασίτη λόγω της προσβολής των C-S-H φάσεων του τσιμεντοπολτού από τα θεικά ιόντα. Όσον αφορά τα γεωπολυμερή, το αργιλοπυριτικό άμορφο πλέγμα που αποτελεί το δομικό τους στοιχείο δεν είναι ευμετάβλητο στη προσβολή αυτή. Ωστόσο, εξαιτίας της αυξημένης περιεκτικότητας της ιπτάμενης τέφρας Μεγαλόπολης σε οξείδιο του ασβεστίου ήταν αρκετά πιθανό στα δοκίμια αυτά να συνυπάρχουν και ασβεστούχες φάσεις που είναι αρκετά ευάλωτες στα θεικά ιόντα στους  $5^\circ C$ . Παράλληλα, η ασβεστολιθική άμμος που προστέθηκε στη γεωπολυμερική πάστα κατά την σύνθεση των κονιαμάτων, όπως είναι γνωστό, παρουσιάζει αυξημένη δραστηριότητα με το θεικό μαγνήσιο. Επομένως το ενδεχόμενο να προκληθεί φθορά και στα γεωπολυμερικά κονιάματα στο  $MgSO_4$  παρά την κατά τεκμήριο αυξημένη ανθεκτικότητά τους στα θεικά άλατα δεν θα μπορούσε σε καμία περίπτωση να αποκλειστεί. Αυτός εξάλλου είναι και ο λόγος που τα γεωπολυμερικά δοκίμια εκτέθηκαν στο θεικό μαγνήσιο στη χαμηλή θερμοκρασία των  $5^\circ C$ . Τα αποτελέσματα των μετρήσεων των μαζών της παρούσας διατριβής δεν επιβεβαίωσαν κάτι τέτοιο. Οι μάζες των δοκιμίων παραμένουν σχεδόν αμετάβλητες παρά την παραμονή τους στο διαβρωτικό περιβάλλον για ένα χρόνο.

Όπως και στην περίπτωση παραμονής στο θεικό μαγνήσιο στους  $25^\circ C$  έτσι και στους  $5^\circ C$ , η μικρή αύξηση που παρατηρήθηκε σε όλα τα δοκίμια λίγο πριν τη συμπλήρωση του ενός έτους οφείλεται στη παρουσία της γύψου, η οποία ανιχνεύθηκε κατά την ορυκτολογική



ανάλυση τους (δες ενότητα ορυκτολογική ανάλυση). Στο σημείο αυτό και πάλι θα πρέπει να τονιστεί ότι η αύξηση αυτή είναι σημαντικά μικρότερη της αντίστοιχης αύξησης που έλαβε χώρα στα τσιμεντοκονιάματα.

Στο ίδιο σχήμα διακρίνεται η διαφορετική συμπεριφορά των τσιμεντοκονιαμάτων που εκτέθηκαν στο ίδιο διαβρωτικό διάλυμα (θειικό μαγνήσιο) στους 5°C για το ίδιο χρονικό διάστημα (ένα έτος). Αρχικά παρατηρήθηκε μια αξιόλογη αύξηση των μαζών των τσιμεντοκονιαμάτων και των δύο συνθέσεων. Ακολούθησε μια περίοδος σταθεροποίησης στην οποία οι μάζες των δοκιμών παρέμειναν πρακτικά σταθερές (εμφάνισαν πολύ μικρή μείωση αντοχών) ενώ προς το τέλος της δοκιμής σημειώθηκε μια μικρή μείωση στις τιμές των μαζών των δοκιμών.

Τα τρία αυτά διακριτά στάδια αναλύονται παρακάτω:

Κατά το πρώτο στάδιο σημειώθηκε αξιόλογη αύξηση της μάζας τόσο στα τσιμεντοκονιάματα της σύνθεσης CEM II 32.5 όσο και στα δοκίμια της σύνθεσης CEM I 42.5. Η αύξηση αυτή έλαβε χώρα κατά τις πρώτες 28 περίπου εβδομάδες έκθεσης στο διάλυμα του θειικού μαγνησίου και οι πιθανότερες αιτίες της συμπεριφοράς αυτής ήταν ενδεχομένως η συνέχιση της αντίδρασης ενυδάτωσης του τσιμεντοπολτού ή η πιθανή απορρόφηση νερού από τα δοκίμια. Η πεποίθηση αυτή στηρίχθηκε σε συνεκτίμηση των αποτελεσμάτων των μετρήσεων των μαζών, με τα υπόλοιπα αποτελέσματα της παρούσας διατριβής (μετρήσεις θλιπτικών αντοχών, οπτική επιθεώρηση, ορυκτολογική ανάλυση της δομής των δοκιμών) που παρουσιάζονται στις επόμενες παραγράφους της παρούσας ενότητας. Δεν θα πρέπει να αποκλειστεί το ενδεχόμενο ένα μέρος της αύξησης αυτής να οφείλεται στο σχηματισμό της γύψου που αποτελεί προϊόν υποβάθμισης των τσιμεντοκονιαμάτων από τα θειικά ιόντα. Η μη ανίχνευσή της κατά την ορυκτολογική ανάλυση δείχνει ότι η ποσότητα αυτή είναι αρκετά μικρή για να εντοπιστεί με τη βοήθεια του περιθλασίμετρου οπότε και η ενδεχόμενη επίδρασή της στις μάζες των δοκιμών θα είναι επίσης πολύ μικρή.

Κατά το δεύτερο στάδιο της σταθεροποίησης, οι αντιδράσεις ενυδάτωσης έχουν πρακτικά ολοκληρωθεί και για το λόγο αυτό δεν παρατηρείται καμία αξιόλογη μεταβολή στις τιμές των μαζών των τσιμεντοκονιαμάτων. Η αρχή του σταδίου αυτού με βάση το παραπάνω διάγραμμα τοποθετείται στις 28 εβδομάδες έκθεσης στο θειικό μαγνήσιο και ως τέλος του η συμπλήρωση 46 εβδομάδων. Κατά το στάδιο αυτό συνεχίζεται κανονικά η διάχυση των θειικών ιόντων διαμέσου των τριχοειδών πόρων των δοκιμών, ωστόσο τα αποτελέσματα της διαβρωτικής δράσης των ιόντων στις ασβεστούχες φάσεις του τσιμεντοπολτού δεν είναι ακόμα ορατά. Η όποια υποβάθμιση συμβαίνει κατά το στάδιο αυτό περιορίζεται στο εσωτερικό των δοκιμών και δεν επιφέρει αξιόλογες μεταβολές στις ιδιότητες τους. Ίσως, να λαμβάνει χώρα φθορά πολύ μικρής κλίμακας η οποία να αντισταθμίζει τα όποια οφέλη της αντίδρασης ενυδάτωσης του τσιμέντου, δεδομένου ότι η αντίδραση ενυδάτωσης λόγω της συμπλήρωσης 10 περίπου μηνών από την παρασκευή των τσιμεντοκονιαμάτων, αναμένεται να έχει σχεδόν ολοκληρωθεί.

Μετά τις 46 εβδομάδες έκθεσης, ξεκινάει το τρίτο και τελευταίο στάδιο κατά το οποίο η μάζα των δοκιμών και των δύο συνθέσεων πλέον έχει αρχίσει να μειώνεται. Βέβαια εξαιτίας της σημαντικής αύξησης που σημειώθηκε κατά το πρώτο στάδιο, οι τιμές των μαζών εξακολουθούν να υπερβαίνουν τις αρχικές τιμές τους. Η αρχή της μείωσης της μάζας των δοκιμών, αν και ήταν αρκετά μικρή, αποτελεί σαφή ένδειξη ότι πλέον η πλέον η ποσότητα των θειικών ιόντων που έχει διαχυθεί στο εσωτερικό των δοκιμών έχει αρχίσει τη διαβρωτική δράση της. Μικρές αποκολλήσεις τμημάτων από τις γωνίες και τις ακμές παρατηρήθηκαν κατά την οπτική επιθεώρησή των δοκιμών (δες ενότητα οπτική επιθεώρηση).

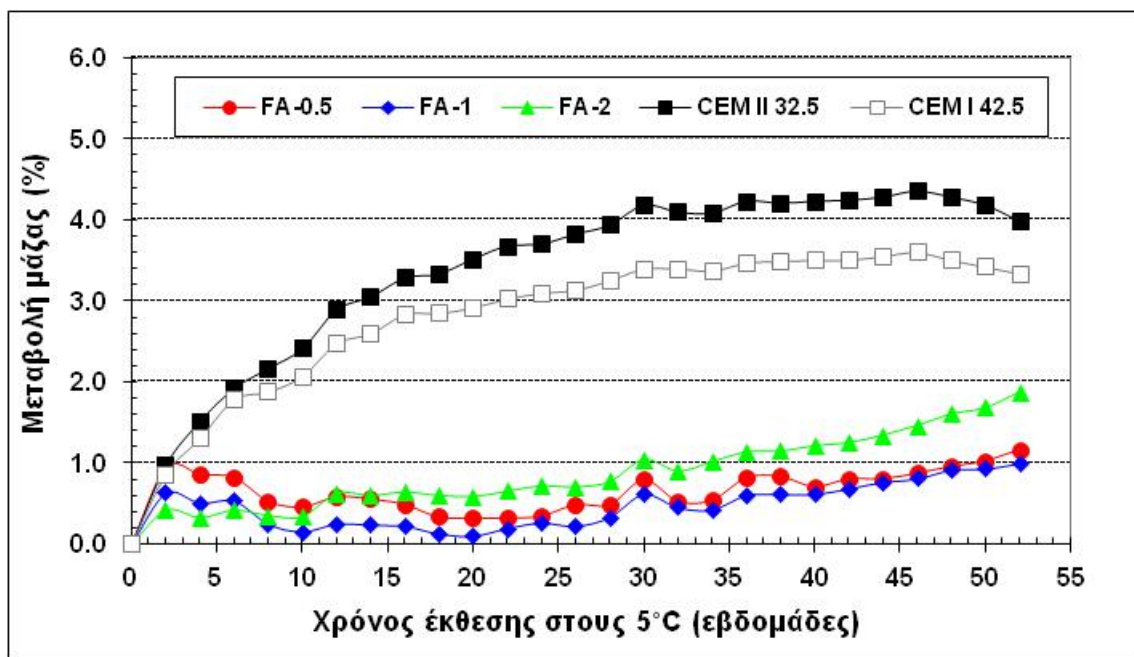
Μείωση στις τιμές των μαζών, η οποία συνοδεύτηκε από αποκολλήσεις τμημάτων από τις γωνίες και τις ακμές των δοκιμών, παρατηρήθηκε σε τσιμεντοκονιάματα που εκτέθηκαν σε

θεικό μαγνήσιο στους 5°C στην εργασία των Skarouliou et al. [83] και τη διδακτορική διατριβή του Σωτηριάδη Κ. [129]. Οι ερευνητές αυτοί διαπίστωσαν ότι η φθορά των ακμών και των γωνιών των δοκιμίων αποτελεί το πρώτο στάδιο φθοράς τους από τα θειικά ιόντα. Η παράταση της έκθεσης στο θειικό άλας είχε ως αποτέλεσμα σε ένα επόμενο στάδιο φθοράς τη διόγκωση των τσιμεντοκονιαμάτων και τις αποκολλήσεις μεγάλων τμημάτων από την επιφάνειά τους. Μετά από μεγάλα χρονικά διαστήματα, που έφτασαν ακόμα και τα 5 χρόνια στο θεικό μαγνήσιο, η προκληθείσα φθορά οδήγησε στη πλήρη ρήξη της δομής των δοκιμίων.

Ένα πρώτο συμπέρασμα που προκύπτει με βάση τα αποτελέσματα των μετρήσεων μαζών της παρούσας διατριβής είναι ότι η διαβρωτική δράση των θεικών ιόντων ευνοείται στη χαμηλότερη θερμοκρασία των 5°C δεδομένου ότι οι μετρήσεις των μαζών των τσιμεντοκονιαμάτων που είχαν παραμείνει στο ίδιο διάλυμα του θεικού μαγνησίου, επίσης για ένα χρόνο, στους 25°C δεν είχαν δείξει καμία μεταβολή.

Ακολούθως παρατίθενται τα αποτελέσματα της % μεταβολής των μαζών των δοκιμίων στο διαβρωτικό περιβάλλον του δ.  $MgSO_4$  στους 5°C. Ο υπολογισμός της % μεταβολής της μάζας επιτρέπει τη συγκριτική αξιολόγηση της συμπεριφοράς των δοκιμίων παρά τις διαφορετικές αρχικές μάζες τους.

Στο Σχήμα 6-37 απεικονίζεται η % μεταβολή της μάζας των δοκιμίων σε συνάρτηση με το χρόνο παραμονής τους στο διάλυμα θεικού μαγνησίου στους 5°C.



Σχήμα 6-37: % Μεταβολή μάζας δοκιμίων σε συνάρτηση με το χρόνο παραμονής στο δ.  $MgSO_4$  στους 5°C

Στο Σχήμα 6-37 διακρίνεται η σημαντικά μικρότερη μεταβολή μάζας που εμφάνισαν τα γεωπολυμερικά κονιάματα σε σχέση με την αντίστοιχη των τσιμεντοκονιαμάτων. Συγκεκριμένα, με τη συμπλήρωση ενός χρόνου παραμονής στο θεικό μαγνήσιο η αύξηση της μάζας έφτασε το 4.0% και 3.3% για τα δοκίμια των συνθέσεων CEM II 32.5 και CEM I 42.5 αντίστοιχα. Όσον αφορά τα γεωπολυμερικά κονιάματα, η αντίστοιχη αύξηση της μάζας ήταν σημαντικά μικρότερη και κυμάνθηκε στο 1.2% για τα δοκίμια της σύνθεσης FA-0.5 και στο 1.0% για τα δοκίμια της σύνθεσης FA-1. Η μεγαλύτερη αύξηση της μάζας σημειώθηκε

και στην περίπτωση αυτή (όπως και στους 25°C) στα δοκίμια της σύνθεσης FA-2 η οποία άγγιξε το 1.9%.

Στο ίδιο σχήμα διακρίνονται τα τρία στάδια μεταβολής της μάζας των τσιμεντοκονιαμάτων που εκτέθηκαν στο θεικό μαγνήσιο για χρονικό διάστημα ενός έτους. Η συμπεριφορά αυτή έχει αναλυθεί διεξοδικά στην προηγούμενη ενότητα. Αντίθετα, τα γεωπολυμερικά κονιάματα εμφάνισαν αυξομειώσεις στις τιμές των μαζών τους κατά την παραμονή τους στο θεικό μαγνήσιο στους 5°C.

Η διαφορετική συμπεριφορά των τσιμεντοκονιαμάτων σε σχέση με τα γεωπολυμερή οφείλεται στο διαφορετικό μηχανισμό φθοράς που παρουσιάζουν τα δύο συνδετικά υλικά όταν εκτίθενται σε θεικό μαγνήσιο στους 5°C.

Όπως αναφέρεται στη βιβλιογραφία (δες 3.1.5.), υπάρχουν διάφορες μορφές προσβολής των τσιμεντοκονιαμάτων από τα θεικά ιόντα. Άλλες μορφές προσβολής όπως π.χ. η τυπική προσβολή στους 25°C είναι πιο ήπιες και απαιτούν αρκετό χρόνο για να προκαλέσουν φθορές. Αντιθέτως, ο σχηματισμός ταουμασίτη λόγω προσβολής από θεικά ιόντα είναι μια μορφή προσβολής η οποία διαδραματίζεται σε πιο σύντομο χρόνο και οι επιπτώσεις της είναι αρκετά πιο καταστροφικές [83,129]. Ο σχηματισμός ταουμασίτη προσβάλλει απευθείας τις ένυδρες φάσεις του ένυδρου πυριτικού ασβεστίου και για το λόγο αυτό η φθορά των δοκιμίων είναι πιο άμεση και πιο έντονη. Η έκθεση των τσιμεντοκονιαμάτων στο θεικό μαγνήσιο στη θερμοκρασία των 5°C ευνοεί το σχηματισμό ταουμασίτη.

Η μείωση της μάζας που παρατηρήθηκε στα τσιμεντοκονιάματα μετά τις 46 εβδομάδες έκθεσης επιβεβαιώνει το γεγονός ότι η φθορά των δοκιμίων που εκτίθενται στο θεικό μαγνήσιο στους 5°C προκαλεί μεγαλύτερη φθορά σε μικρότερο χρόνο παρά όταν η έκθεση λαμβάνει χώρα στους 25°C. Στο ίδιο χρονικό διάστημα δεν σημειώθηκε καμία φθορά στα τσιμεντοκονιάματα που διατηρήθηκαν στους 25°C (δες 6.6.3.1).

Αντίθετα, η συμπεριφορά των γεωπολυμερών στο θεικό μαγνήσιο δεν διαφοροποιήθηκε εξαιτίας της αλλαγής της θερμοκρασίας έκθεσης από τους 25 στους 5°C γεγονός που πιστοποιεί ότι ο μηχανισμός φθοράς τους από τα θεικά άλατα δεν μεταβάλλεται ανάλογα με τη θερμοκρασία έκθεσης.

Στη διεθνή βιβλιογραφία οι ερευνητές που μελέτησαν τη συμπεριφορά των γεωπολυμερών σε θεικά άλατα συνέδεσαν τη φθορά που υπέστησαν τα γεωπολυμερή με τη διάχυση των κατιόντων νατρίου ή/και καλίου από το πλέγμα προς το διαβρωτικό περιβάλλον παρά με τη καθαυτή προσβολή του γεωπολυμερικού πλέγματος από τα θεικά ιόντα [20,34,55]. Η διάχυση όμως των κατιόντων αυτών δεν μεταβάλλεται ανάλογα με τη θερμοκρασία του διαλύματος του θεικού μαγνησίου. Για το λόγο αυτό, οι μάζες των γεωπολυμερικών κονιαμάτων δεν διαφοροποιήθηκαν σημαντικά σε σχέση με τις αντίστοιχη αύξηση που μετρήθηκε κατά την έκθεσή τους στους 25°C.

Οι διακυμάνσεις που παρατηρήθηκαν στις τιμές των μαζών είναι το αποτέλεσμα του συνδυασμού δύο ανταγωνιστικών δράσεων. Από την μια, τα ελεύθερα αλκαλικά ιόντα του νατρίου διαχέονται μέσω των τριχοειδών πόρων από το γεωπολυμερικό πλέγμα προς το διαβρωτικό διάλυμα. Εξαιτίας της διάχυσης αυτής προκαλείται μείωση της μάζας των γεωπολυμερών. Από την άλλη, στο διάλυμα θεικού μαγνησίου ταυτόχρονα με τη μετανάστευση των κατιόντων  $K^+$  ή/και  $Na^+$  πραγματοποιείται διάχυση των κατιόντων  $Mg$  από το διάλυμα προς το εσωτερικό της αργιλοπυριτικής μήτρας [34]. Τα  $Mg^{2+}$  δεσμεύονται από το γεωπολυμερικό πλέγμα σταθεροποιώντας το, αντισταθμίζοντας την απώλεια της μάζας εξαιτίας της διάχυσης των ιόντων του νατρίου. Ο σχηματισμός της γύψου που ανιχνεύθηκε κατά την ορυκτολογική ανάλυση των γεωπολυμερών, αποτέλεσμα της αντίδρασης των ιόντων του ασβεστίου που περιέχονται στην ιπτάμενη τέφρα αλλά και στην ασβεστολιθική άμμο με το θεικό μαγνήσιο, επίσης συμβάλλει στην κατεύθυνση αυτή.

Αποτέλεσμα της συνδυασμένης αυτής δράσης είναι οι διακυμάνσεις που παρατηρήθηκαν στις μάζες των γεωπολυμερών κατά την παραμονή τους στο θεικό μαγνήσιο.

Με τη βοήθεια του Σχήματος 6-37 παρατηρείται, επίσης, ότι τα δοκίμια της σύνθεσης FA-2 παρουσιάζουν αρκετά μεγαλύτερη αύξηση της μάζας τους σε σχέση με τα δοκίμια των δύο άλλων συνθέσεων. Μια πιθανή ερμηνεία της συμπεριφοράς αυτής είναι η εξής:

Κατά την ορυκτολογική ανάλυση που διεξήχθη σε όλα τα γεωπολυμερικά κονιάματα που εκτέθηκαν στο θεικό μαγνήσιο εντοπίστηκε γύψος. Ο σχηματισμός της γύψου οφείλεται στη αντίδραση των ιόντων του ασβεστίου που περιέχονται στην ιπτάμενη τέφρα Μεγαλόπολης αλλά και στην ασβεστολιθική άμμο με το θεικό μαγνήσιο. Η αύξηση της μάζας που παρατηρήθηκε σε όλα τα τσιμεντοκονιάματα οφείλεται στην παρουσία της γύψου. Το γεγονός ότι τα δοκίμια της σύνθεσης FA-2 περιέχουν τη μεγαλύτερη ποσότητα της άμμου εξηγεί τη μεγαλύτερη αύξηση της μάζας που σημειώθηκε σε αυτά.

Τέλος δεν θα πρέπει να μείνει ασχολίαστο το γεγονός ότι η μείωση της μάζας που σημειώθηκε στα τσιμεντοκονιάματα προς το τέλος της δοκιμής δεν διαφοροποιήθηκε σημαντικά ανάλογα με το είδος του τσιμέντου που χρησιμοποιήθηκε για την παρασκευή τους. Συγκεκριμένα η συνολική απώλεια της μάζας που παρατηρήθηκε στα δοκίμια της σύνθεσης CEM II 32.5 τις τελευταίες 6 περίπου εβδομάδες της δοκιμής έφτασε το -0.4% (σε σχέση με τη μάζα των 46 εβδομάδων) ενώ η αντίστοιχη μείωση για το ίδιο χρονικό διάστημα δεν ξεπέρασε το -0.3% στα δοκίμια της σύνθεσης CEM I 42.5.

Όπως είναι γνωστό, η προσθήκη ποζολανών στο κλίνκερ κατά την σύνθεση του σύνθετου τσιμέντου τύπου Portland μεταβάλλει όχι μόνο τη σύνθεση της κονιάς (αυξημένη ποσότητα σε  $C_3S$ ) [128] αλλά επιφέρει αλλαγές και στη χημική σύσταση του ενυδατωμένου τσιμεντοπολτού. Εξαιτίας της ποζολανικής αντίδρασης τα σύνθετα τσιμέντα τύπου II έχουν μεγαλύτερες ποσότητες σε C-S-H φάσεις σε σύγκριση με το αμιγές κλίνκερ [71,77]. Οι ενυδατωμένες ασβεστοπυριτικές φάσεις όμως είναι αυτές που προσβάλλονται άμεσα από τα θεικά ιόντα στους 5°C. Επομένως, η μεγαλύτερη ποσότητα των δοκιμίων της σύνθεσης CEM II 32.5 σε C-S-H φάσεις, λόγω του τύπου του τσιμέντου που χρησιμοποιήθηκε για την παρασκευή τους, καθιστά τα τσιμεντοκονιάματα αυτά πιο ευάλωτα στη προσβολή από τα θεικά ιόντα.

Αν στα παραπάνω συνυπολογιστεί το γεγονός ότι τα δοκίμια της συγκεκριμένης σύνθεσης λογικά θα είχαν μεγαλύτερο πορώδες και άρα μεγαλύτερη διαπερατότητα σε θεικά ιόντα λόγω της μικρότερης κατηγορίας αντοχής που χρησιμοποιήθηκε για την παρασκευή τους σε σχέση με τα δοκίμια της σύνθεσης CEM I 42.5 θα έπρεπε τα συγκεκριμένα δοκίμια να εμφανίζουν αρκετά μεγαλύτερη απώλεια μάζας. Ενδεχομένως για μεγαλύτερο χρονικό διάστημα έκθεσης στο διάλυμα θεικού μαγνησίου στους 5°C τα αποτελέσματα θα διαφοροποιούνταν σημαντικά.

### Οπτική επιθεώρηση

Στην παρούσα παράγραφο παρατίθενται τα αποτελέσματα της οπτικής επιθεώρησης όλων των δοκιμίων που εκτέθηκαν σε θεικό μαγνήσιο στους 5°C.

Δεδομένου ότι η χαμηλότερη θερμοκρασία των 5°C αυξάνει τη δραστηριότητα της αντίδρασης των θεικών ιόντων με τους ασβεστούχες φάσεις του σκληρυμένου τσιμεντοπολτού προκαλώντας σημαντικές φθορές στα δοκίμια ο μακροσκοπικός έλεγχος γινόταν σε τακτά χρονικά διαστήματα ώστε να καταγραφεί οποιαδήποτε μεταβολή λάβει χώρα.

Ο μακροσκοπικός έλεγχος δεν περιορίστηκε μόνο για τσιμεντοκονιάματα αλλά πραγματοποιήθηκε και στα γεωπολυμερικά κονιάματα παρόλο που όπως έχει αναφερθεί τα δύο υλικά έχουν διαφορετικό μηχανισμό φθοράς. Στην περίπτωση των γεωπολυμερών η

φθορά τους από τα θειικά ιόντα σχετίζεται με τη διάχυση των ιόντων του νατρίου και πιθανά δεν επηρεάζεται από τη θερμοκρασία έκθεσης στο διάλυμα του θεικού μαγνησίου. Επιπλέον η αργιλοπυριτική σύσταση του γεωπολυμερικού πλέγματος δεν αντιδρά με τα θειικά ιόντα κατά οποιονδήποτε τρόπο. Βέβαια η συμπεριφορά αυτή ενδέχεται να αλλάξει δραματικά, εξαιτίας της προσθήκης, της δραστηκής με το θεικό μαγνήσιο, ασβεστολιθικής άμμου.

Με βάση τα παραπάνω, όλα τα δοκίμια επιθεωρήθηκαν στους 2, 6, 9 και 12 μήνες έκθεσης στο  $MgSO_4$  στους  $5^\circ C$ . Οι όποιες παρατηρήσεις διαπιστώθηκαν είναι οι εξής:

Στους 2 μήνες παραμονής στο διαβρωτικό διάλυμα του θεικού άλατος δεν σημειώθηκε καμιά αξιόλογη μεταβολή σε κανένα δοκίμιο ανεξάρτητα από το είδος της πρώτης ύλης ή τη σύνθεσή του. Προφανώς απαιτείται μεγαλύτερο χρονικό διάστημα προκειμένου να επέλθει φθορά στα δοκίμια εξαιτίας της διαβρωτικής δράσης του θεικού μαγνησίου.

Η οπτική επιθεώρηση που πραγματοποιήθηκε στα δοκίμια μετά από 6 μήνες παραμονής στο θεικό άλας επίσης δεν έδειξε τις χαρακτηριστικές φθορές που προκαλούνται στα δοκίμια από τα θειικά ιόντα όπως φθορά στις ακμές και των γωνίες των δοκιμίων, σημάδια διόγκωσης τα οποία σε επόμενο στάδιο φθοράς επιφέρουν αποκολλήσεις τμημάτων από την επιφάνεια των δοκιμίων. Η μόνη αξιοσημείωτη αλλαγή που παρατηρήθηκε σε όλα τα κονιάματα, γεωπολυμερικά και τσιμεντοειδή ήταν η εμφάνιση λευκών κηλίδων πάνω στην επιφάνεια των δοκιμίων. Η λευκή αυτή επικάλυψη ήταν πιο έντονη στα γεωπολυμερή της σύνθεσης FA-0.5 σε σχέση με τα υπόλοιπα γεωπολυμερή των δύο άλλων συνθέσεων. Ειδικά, στα δοκίμια της σύνθεσης FA-2 η παρουσία της ουσίας αυτής ήταν αρκετά δυσδιάκριτη. Λευκές κηλίδες σαφέστατα μικρότερης έντασης παρουσιάστηκαν και στα τσιμεντοκονιάματα και των δύο συνθέσεων.

Στους 9 μήνες παραμονής στο θεικό μαγνήσιο έγινε εκ νέου μακροσκοπικός έλεγχος σε όλα τα δοκίμια. Η εικόνα των δοκιμίων δεν παρουσίασε καμία μεταβολή σε σχέση με την αντίστοιχη των 6 μηνών που παρουσιάστηκε προηγουμένως.

Ένα πρώτο συμπέρασμα που προκύπτει από την γενική εικόνα που εμφάνισαν τα δοκίμια κατά την έκθεση τους στο θεικό μαγνήσιο στους  $5^\circ C$  ακόμα και μετά από 9 μήνες παραμονής είναι η συμπεριφορά τους δεν διαφοροποιείται σε σχέση με την αντίστοιχη συμπεριφορά των δοκιμίων στους  $25^\circ C$ . Αν και η χαμηλότερη θερμοκρασία των  $5^\circ C$  ευνοεί την προσβολή τουλάχιστον των τσιμεντοκονιαμάτων από τα θειικά ιόντα, κάτι τέτοιο δεν επιβεβαιώνεται από τον μακροσκοπικό έλεγχο μέχρι τους 9 μήνες. Το ίδιο συμπέρασμα είχε προκύψει και από τα αποτελέσματα των μετρήσεων των μαζών των δοκιμίων που αναλύθηκαν στις προηγούμενες ενότητες. Η αιτία της ικανοποιητικής αυτής συμπεριφοράς των δοκιμίων είναι η καλοσχηματισμένη δομή τους η οποία δυσχέραινε τη διάχυση των θεικών ιόντων στο εσωτερικό των δοκιμίων, και των κατιόντων του νατρίου προς το διάλυμα του θεικού μαγνησίου στην περίπτωση των γεωπολυμερών. Η διάχυση των τελευταίων είναι υπεύθυνη για τη φθορά των δοκιμίων στο διάλυμα αυτό.

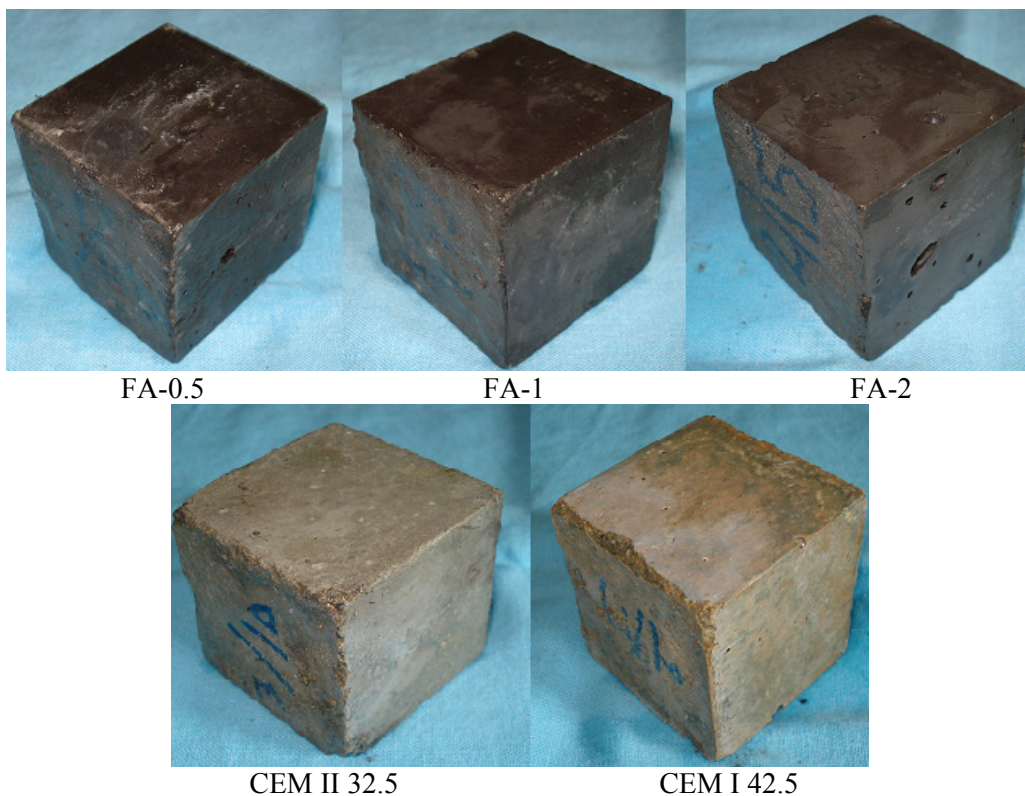
Στους 12 μήνες έκθεσης, έκαναν την εμφάνισή τους τα πρώτα σημάδια φθοράς στις ακμές και τις γωνίες των τσιμεντοκονιαμάτων. Αντίθετα στα γεωπολυμερικά κονιάματα δεν παρατηρήθηκε καμία υποβάθμιση ακόμα και μετά από παραμονή ενός χρόνου στο διαβρωτικό διάλυμα του θεικού μαγνησίου.

Τα ευρήματα του μακροσκοπικού ελέγχου συμφωνούν με τα αποτελέσματα των μετρήσεων των μαζών. Η εξαιρετική σταθερότητα στις τιμές των μαζών όλων των γεωπολυμερικών κονιαμάτων αποτυπώθηκε και μακροσκοπικά επιβεβαιώνοντας την ομολογουμένως εξαιρετική ανθεκτικότητα των υλικών αυτών στα θειικά ιόντα [20,22,34,55,111]. Η συμπεριφορά αυτή δεν φαίνεται να επηρεάζεται από τη θερμοκρασία στην οποία βρίσκονται τα δοκίμια στο θεικό άλας.

Όσον αφορά τα τσιμεντοκονιάματα, η μικρή μείωση της μάζας που σημειώθηκε μετά τις 46 εβδομάδες έκθεσης στο θειικό μαγνήσιο συνοδεύτηκε από ανάλογη φθορά στις ακμές και τις γωνίες των δοκιμίων. Οι φθορές αυτές αποτελούν το πρώτο στάδιο υποβάθμισης των τσιμεντοκονιαμάτων από τα θειικά ιόντα. Αν συνυπολογιστεί το γεγονός ότι σε ανάλογα δοκίμια των ίδιων συνθέσεων που εκτέθηκαν στο ίδιο διαβρωτικό διάλυμα για το ίδιο χρονικό διάστημα σε διαφορετική όμως θερμοκρασία των 25°C δεν παρατηρήθηκε καμία φθορά προκύπτει το συμπέρασμα ότι η θερμοκρασία της έκθεσης επιδρά στη συμπεριφορά των τσιμεντοκονιαμάτων στα θειικά ιόντα.

Στο ίδιο συμπέρασμα είχαν καταλήξει και άλλοι ερευνητές σε διάφορες εργασίες [83,117,129] κατά την μελέτη της ανθεκτικότητας τσιμεντοκονιαμάτων που εκτέθηκαν επίσης σε θειικό μαγνήσιο στην ίδια χαμηλή θερμοκρασία των 5°C. Εν κατακλείδι, η προσβολή των συμβατικών κονιαμάτων από τα θειικά ιόντα ευνοείται στους 5°C, με αποτέλεσμα η φθορά των δοκιμίων να διαδραματίζεται σε συντομότερο χρόνο και να είναι αρκετά πιο καταστροφική.

Στο Σχήμα 6-38 απεικονίζονται ενδεικτικά οι φωτογραφίες ενός δοκιμίου από κάθε σύνθεση μετά από τη συμπλήρωση 12 μηνών παραμονής στο θειικό μαγνήσιο στους 5°C. Οι φωτογραφίες αυτές συμβάλλουν στην οπτικοποίηση των ευρημάτων της οπτικής επιθεώρησης που αναφέρθηκαν προηγουμένως.



Σχήμα 6-38: Φωτογραφίες δοκιμίων μετά τη συμπλήρωση 12 μηνών στο δ. MgSO<sub>4</sub>, στους 5°C

### Ορυκτολογική ανάλυση

Στην παράγραφο αυτή παρατίθενται τα διαγράμματα XRD των γεωπολυμερικών κονιαμάτων και των τσιμεντοκονιαμάτων όλων των συνθέσεων που υποβλήθηκαν σε θειικό μαγνήσιο σε θερμοκρασία 5°C. Η μελέτη της δομής των δοκιμίων με περίθλαση ακτίνων X αποτυπώνει οποιαδήποτε ορυκτολογική μεταβολή έχει επέλθει εξαιτίας της διαβρωτικής δράσης του θειικού μαγνησίου. Για την ανίχνευση των εν δυνάμει προϊόντων φθοράς των δοκιμίων



συλλέχθηκαν δείγματα για ανάλυση από την επιφάνεια των δοκιμίων μετά από 12 μήνες παραμονής στο διάλυμα αυτό.

Εξαιτίας της πολύ καλής συμπεριφοράς που παρουσίασαν όλα τα δοκίμια κατά την οπτική τους επιθεώρηση σε συνδυασμό με τα αποτελέσματα των μετρήσεων μαζών, όπου επίσης δεν παρατηρήθηκαν αξιόλογες μεταβολές, δεν κρίθηκε απαραίτητο να συλλεχθούν περισσότερα δείγματα για ορυκτολογική ανάλυση πριν τη συμπλήρωση ενός έτους παραμονής στο θειικό μαγνήσιο.

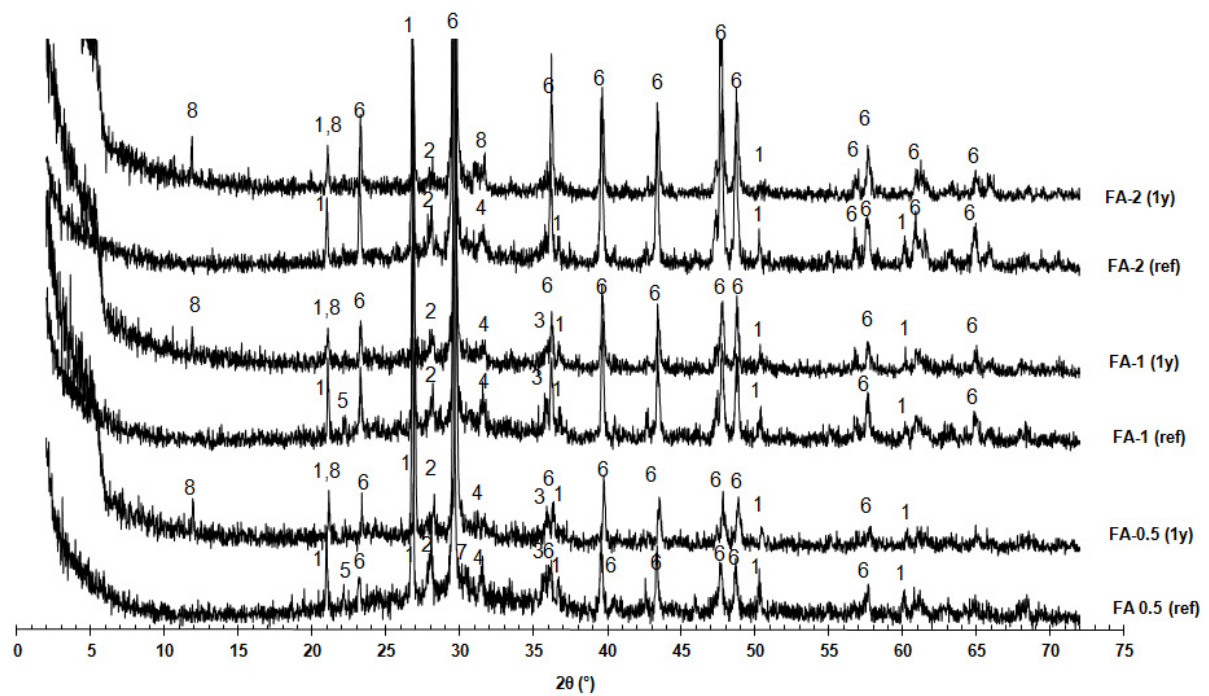
Λαμβάνοντας υπόψη ότι ο μηχανισμός φθοράς των γεωπολυμερών δεν μεταβάλλεται σε σχέση με τη θερμοκρασία παραμονής των δοκιμίων στο διάλυμα του θειικού μαγνησίου, τα αποτελέσματα των ορυκτολογικών αναλύσεων που διεξήχθησαν σε ανάλογα δοκίμια κατά τη δοκιμή ανθεκτικότητας σε θειικό μαγνήσιο στους 25°C μάλλον ισχύουν στο αέριο και για θερμοκρασία έκθεσης τους 5°C.

Προφανώς, η λευκή ουσία που παρατηρήθηκε στην επιφάνεια των γεωπολυμερικών κονιαμάτων εξαιτίας της επιφανειακής διάβρωσής τους από το θειικό μαγνήσιο στους 5°C είναι γύψος όπως στην περίπτωση της έκθεσης στους 25°C. Η γύψος αποτελεί χαρακτηριστικό προϊόν φθοράς των ασβεστούχων ενώσεων που περιέχονται στην ιπτάμενη τέφρα Μεγαλόπολης και στην ασβεστολιθική άμμο με το θειικό μαγνήσιο.

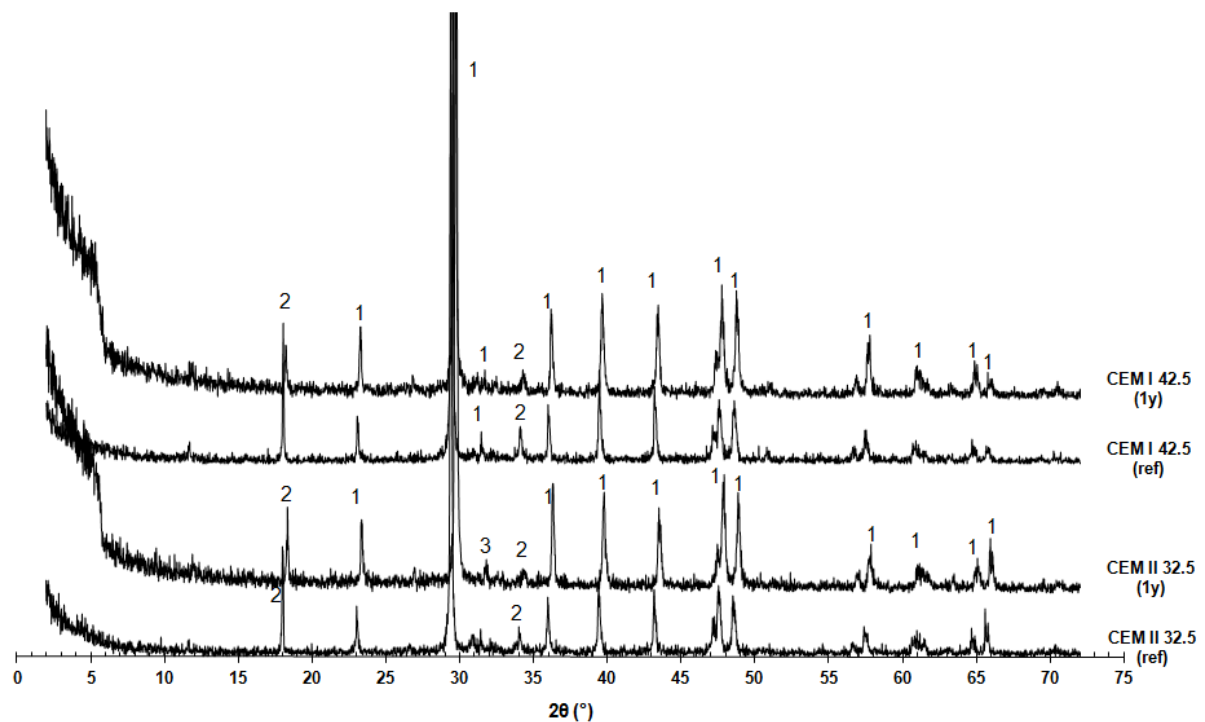
Αντίθετα, στην περίπτωση των τσιμεντοκονιαμάτων η μορφή της προσβολής και ως εκ τούτου τα προϊόντα φθοράς διαφοροποιούνται ανάλογα με τη θερμοκρασία έκθεσης. Στους 25°C λαμβάνει χώρα η τυπική προσβολή του πορτλαντίτη και των ένυδρων ασβεσταργλικών φάσεων από τα θειικά ιόντα. Ανάλογα με το τύπο του κατιόντος του θειικού άλατος διαφοροποιούνται και τα παραγόμενα προϊόντα. Στην περίπτωση προσβολής από το θειικό μαγνήσιο τα χαρακτηριστικά προϊόντα φθοράς είναι η γύψος, ο ετρινγκίτης και ο μπρουσίτης. Αντίθετα στους 5°C έκθεσης στο θειικό μαγνήσιο προσβάλλονται οι ασβεστοπυριτικές φάσεις του σκληρυμένου τσιμεντοπολτού. Το κύριο προϊόν φθοράς της προσβολής αυτής είναι ο ταουμασίτης αν και μπορεί να συνυπάρχει με τον ετρινγκίτη και τη γύψο.

Δεδομένου ότι η φθορά των δοκιμίων από το θειικό μαγνήσιο αρχικά συντελείται στην επιφάνεια των δοκιμίων και απαιτεί αρκετό χρόνο για να προχωρήσει στο εσωτερικό τους η συλλογή των προς ανάλυση δειγμάτων δεν έγινε από το εσωτερικό (κύριο όγκο) των δοκιμίων αλλά και από την επιφάνειά τους.

Στα Σχήματα 6-39 και 6-40 απεικονίζονται τα ακτινογραφήματα των γεωπολυμερών και των τσιμεντοκονιαμάτων μετά από 1 χρόνο παραμονής στο διάλυμα  $MgSO_4$  στους 5°C αντίστοιχα.



Σχήμα 6-39: Διαγράμματα XRD από την επιφάνεια των γεωπολυμερών ιπτάμενης τέφρας πριν (ref) και μετά από 12 μήνες παραμονής (1y) στο δ. MgSO<sub>4</sub>, στους 5°C  
(1. Χαλαζίας, 2. Αλβίτης (Άστριος), 3. Μαγγελμίτης, 4. Γκελενίτης, 5. Χριστοβαλίτης, 6. Ασβεστίτης, 7. Νατρίτης, 8. Γύψος)



Σχήμα 6-40: Διαγράμματα XRD από την επιφάνεια των τσιμεντοκονιαμάτων πριν (ref) και μετά από 12 μήνες παραμονής (1y) στο δ. MgSO<sub>4</sub>, στους 5°C  
(1. Ασβεστίτης, 2. Πορτλαντίτης, 3. Θεικό ασβέστιο)



Με τη βοήθεια του Σχήματος 6-39 παρατηρείται ότι σε όλα τα ακτινοδιαγράμματα των γεωπολυμερικών κονιαμάτων και των τριών συνθέσεων η μόνη νέα κρυσταλλική φάση που εντοπίστηκε ήταν η γύψος. Ο σχηματισμός της γύψου είναι το αποτέλεσμα της φθοροποιού αντίδρασης του θεικού μαγνησίου με τις ασβεστούχες ενώσεις που περιέχονται στην ιπτάμενη τέφρα Μεγαλόπολης και στην ασβεστολιθική άμμο. Οι υπόλοιπες ανακλάσεις που ανιχνεύθηκαν στα ακτινογραφήματα όλων των συνθέσεων μετά από 12 μήνες παραμονής στο θεικό μαγνήσιο ήταν ο χαλαζίας και ο ασβεστίτης, οι οποίες προϋπήρχαν της έκθεσης των δοκιμίων. Επιπρόσθετα, στα διαγράμματα των συνθέσεων FA-0.5 και FA-1, εκτός των προηγούμενων ενώσεων, εντοπίστηκαν και οι χαρακτηριστικές κορυφές του αλβίτη (άστριος), του γκελενίτη και του μαγγεμίτη. Η μη ανίχνευση των ενώσεων αυτών στα δοκίμια της σύνθεσης FA-2 πιθανά θα οφείλεται στην επικάλυψη των ανακλάσεων των παραπάνω ενώσεων από τη γύψο.

Το σχηματισμό της γύψου ως το κύριο προϊόν προσβολής των γεωπολυμερών από τα θεικά άλατα είχαν επίσης διαπιστώσει και οι Bakharev et al. [111] κατά τη μελέτη της δομής με περίθλαση ακτίνων X που είχαν διεξάγει σε γεωπολυμερή από αλκαλικά ενεργοποιημένη σκυρία που εκτέθηκαν σε θεικό μαγνήσιο συγκέντρωσης 5% κ.β. για ένα χρόνο. Βέβαια η έκθεση των εν λόγω δοκιμίων είχε γίνει στη θερμοκρασία των 25°C.

Το γεγονός ότι το ίδιο προϊόν διάβρωσης (γύψος) ανιχνεύθηκε και στις δύο θερμοκρασίες (5°C και 25°C) επιβεβαιώνει την άποψη ότι ο μηχανισμός φθοράς των γεωπολυμερών από τα θεικά ιόντα δεν εξαρτάται από τη θερμοκρασία έκθεσης.

Στο Σχήμα 6-40 αποτυπώνονται τα σχετικά ακτινογραφήματα που έγιναν στα τσιμεντοκονιάματα των συνθέσεων CEM II 32.5 και CEM I 42.5 προκειμένου να ανιχνευθεί τυχόν μεταβολή της δομής τους εξαιτίας της έκθεσης στο θεικό μαγνήσιο στους 5°C.

Εντύπωση προκαλεί το γεγονός ότι σε κανένα ακτινοδιάγραμμα δεν εντοπίστηκε ο ταουμασίτης, ο οποίος αποτελεί το χαρακτηριστικό προϊόν φθοράς της προσβολής των τσιμεντοκονιαμάτων από τα θεικά άλατα σε χαμηλές θερμοκρασίες, παρά την συμπλήρωση ενός χρόνου στο διάλυμα του θεικού μαγνησίου. Όπως διαπιστώνεται με τη βοήθεια του Σχήματος 6-40, οι μόνες κρυσταλλικές φάσεις που ανιχνεύθηκαν στα τσιμεντοκονιάματα και των δύο συνθέσεων ήταν ο ασβεστίτης και ο πορτλαντίτης. Η ανίχνευση του τελευταίου σημαίνει ότι δεν έχει καταναλωθεί πλήρως από το θεικό άλας.

Στο διάγραμμα των δοκιμίων της σύνθεσης CEM II 32.5 εντοπίστηκαν και κάποιες κορυφές πολύ μικρής έντασής οι οποίες αποτελούν τις χαρακτηριστικές ανακλάσεις του θεικού ασβεστίου. Το θεικό ασβέστιο (άνυδρο ή ένυδρο – γύψος) αποτελεί όπως είναι γνωστό προϊόν της διαβρωτικής δράσης του θεικού μαγνησίου με το τσιμεντοπολτό. Το γεγονός ότι η ένταση των συγκεκριμένων κορυφών ήταν μικρή φανερώνει ότι η φθορά των δοκιμίων βρίσκεται σε πολύ αρχικό στάδιο.

Οι χαρακτηριστικές κορυφές του πορτλαντίτη και του ασβεστίτη είχαν ανιχνευτεί από τους Skaropoulou et al. [129] και σε τσιμεντοκονιάματα που είχαν επίσης παρασκευαστεί με ασβεστολιθική άμμο και εκτεθεί στο ίδιο διαβρωτικό περιβάλλον και στη ίδια θερμοκρασία 5°C. Στην περίπτωση αυτή βέβαια το προς ανάλυση δείγμα είχε ληφθεί από το εσωτερικό δοκιμίων μετά από έκθεση 5 χρόνων των δοκιμίων στο διάλυμα θεικού μαγνησίου. Το γεγονός ότι κατά τη μελέτη της δομής με περίθλαση ακτίνων X δεν εντοπίστηκε κάποιο από τα συνήθη προϊόντα διάβρωσης είχε αποδοθεί στη μικρή διάχυση των θεικών ιόντων στο εσωτερικό των δοκιμίων. Οι συγκεκριμένοι ερευνητές είχαν υποστηρίξει ότι η φθορά των τσιμεντοκονιαμάτων συντελείται στην επιφάνεια των δοκιμίων και απαιτεί αρκετό χρόνο ώστε να προχωρήσει στο εσωτερικό των δοκιμίων. Η άποψη αυτή επιβεβαιώθηκε πειραματικά όταν σε ένα δεύτερο δείγμα το οποίο ελήφθη από την επιφάνεια των δοκιμίων και υποβλήθηκε σε ορυκτολογική ανάλυση κατά το ίδιο χρονικό διάστημα εντοπίστηκαν: γύψος και ταουμασίτης.

Η μη ανίχνευση ταουμασίτη ή γύψου στα τσιμεντοκονιάματα της παρούσας διατριβής έρχεται σε συμφωνία με τα ευρήματα της προηγούμενης εργασίας. Η επιφανειακή φθορά που παρατηρήθηκε κατά την οπτική επιθεώρηση των δοκιμών ήταν σε αρχικό στάδιο οπότε τα όποια προϊόντα φθοράς θα βρίσκονταν σε αρκετά μικρή ποσότητα δυσκολεύοντας την ανίχνευση τους από το περιθλασίμετρο. Επομένως κατά τη δειγματοληψία θα ελήφθη και ανεπηρέαστο υλικό από το εσωτερικό των δοκιμών στο οποίο δεν περιέχονται γύψος ή ταουμασίτης για να εντοπιστούν. Οι μικρής έντασης κορυφές του θειικού μαγνησίου που ήταν ορατές στα ακτινογραφήματα των δοκιμών της σύνθεσης CEM II 32.5 αποδεικνύουν ότι η διάβρωση των υλικών αυτών είναι σε αρκετά πρώιμο στάδιο.

### Αντοχές σε θλίψη

Στην ενότητα αυτή παρουσιάζονται τα αποτελέσματα των θλιπτικών αντοχών όλων των δοκιμών μετά από παραμονή 12 μηνών στο διάλυμα θειικού μαγνησίου στη θερμοκρασία των 5°C. Οι τιμές των αντοχών που προέκυψαν συγκρίθηκαν με τις αντίστοιχες τιμές των αντοχών αναφοράς (3 μηνών για όλα τα δοκίμια). Τα δοκίμια που υποβλήθηκαν στη συγκεκριμένη δοκιμή είχαν παρασκευαστεί 3 μήνες πριν την δοκιμή και επομένως η αρχική αντοχή τους αναμένεται να βρίσκεται κοντά στην αντοχή αναφοράς των 3 μηνών.

Λαμβάνοντας υπόψη τον μηχανισμό φθοράς των γεωπολυμερών από τα θειικά ιόντα, όπως αυτός είχε προταθεί από διάφορους ερευνητές, δεν ήταν αρκετά μεγάλη η πιθανότητα να συμβεί μια σημαντική μεταβολή στη συμπεριφορά των δοκιμών αυτών εξαιτίας της χαμηλότερης θερμοκρασίας έκθεσης στο θειικό μαγνήσιο. Αν και η προσθήκη ασβεστολιθικής άμμου στα γεωπολυμερικά κονιάματα ή η σημαντική περιεκτικότητα της ιπτάμενης τέφρας Μεγαλόπολης σε CaO, θα μπορούσε να μεταβάλλει σημαντικά τη συμπεριφορά αυτή, εντούτοις, από τη γενικότερη εικόνα που επέδειξαν τα γεωπολυμερικά κονιάματα της παρούσας διατριβής, (μετρήσεις μαζών, μακροσκοπικός έλεγχος των δοκιμών), δεν επιβεβαιώθηκε κάτι τέτοιο. Οι μάζες των δοκιμών παρέμειναν σχεδόν σταθερές καθ' όλη τη διάρκεια της δοκιμής ενώ και κατά τον μακροσκοπικό έλεγχο δεν παρατηρήθηκε καμία φθορά, ούτε καν κάποιο σημάδι υποβάθμισης σε αρχικό στάδιο, παρά την παραμονή τους για ένα χρόνο στο θειικό μαγνήσιο.

Επιπρόσθετα, υπάρχουν στη διεθνή βιβλιογραφία αρκετές εργασίες που να έχουν μελετήσει την ανθεκτικότητα των συμβατικών κονιαμάτων σε θειικά ιόντα σε χαμηλές θερμοκρασίες και επομένως η συμπεριφορά αυτή θεωρείται γνωστή.

Για τους παραπάνω λόγους η δοκιμή έκθεσης σε θειικό μαγνήσιο στους 5°C συνεχίστηκε μέχρι τη συμπλήρωση ενός έτους και δεν κρίθηκε σκόπιμο να υποβληθούν τα δοκίμια σε μονοαξονική ανεμπόδιση θλίψη

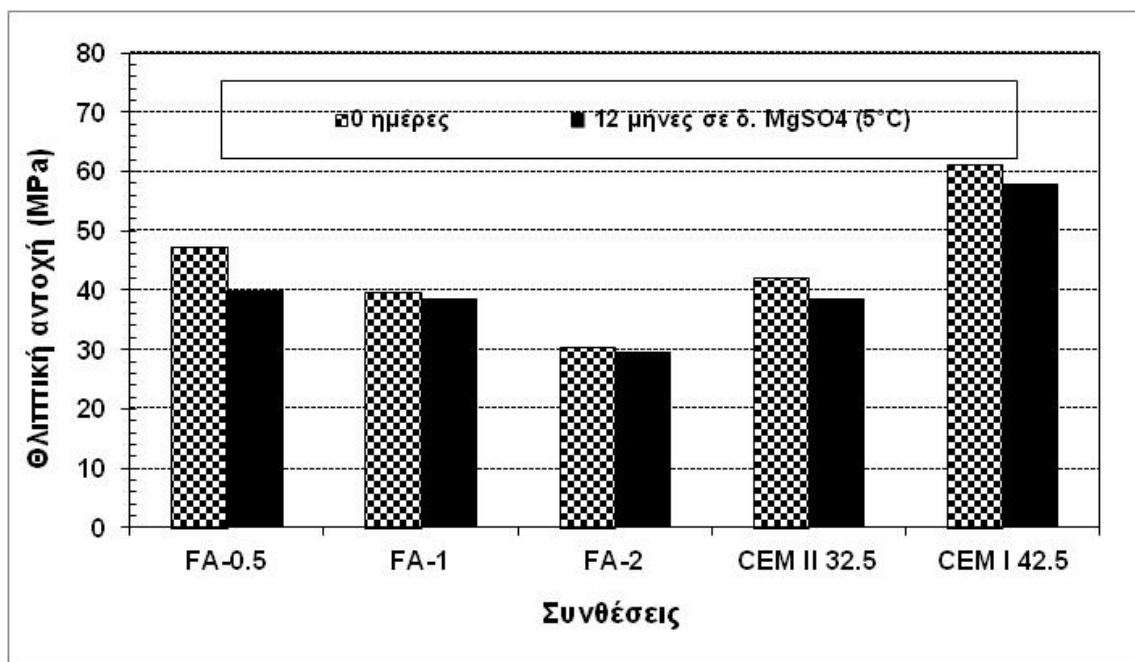
- σε μικρότερο χρονικό διάστημα του ενός έτους αφού αφενός όλα τα δοκίμια εμφάνισαν ικανοποιητική συμπεριφορά και αφετέρου η δοκιμή θλίψης είναι καταστροφική μέθοδος και επομένως θα σηματοδοτούσε και το τέλος της δοκιμής σε πρώιμο χρονικό διάστημα
- σε μεγαλύτερο χρονικό διάστημα του ενός έτους, δεδομένου ότι δεν αναμενόταν σημαντικές μεταβολές στη συμπεριφορά των γεωπολυμερικών κονιαμάτων. Όπως είναι γνωστό η χαμηλή θερμοκρασία έκθεσης των 5°C, καθιστά τις ασβεστούχες ενώσεις πιο ευάλωτες στην καταστροφική δράση των θειικών ιόντων. Η έκθεση των δοκιμών για μεγαλύτερο χρονικό διάστημα προφανώς θα οδηγούσε σε μεγαλύτερη υποβάθμιση των τσιμεντοκονιαμάτων. Αντιθέτως στα γεωπολυμερικά κονιάματα όπου δεν είχαν παρουσιαστεί καν σημάδια φθοράς παρά την έκθεσή τους για ένα χρόνο στο θειικό μαγνήσιο στους 5°C με δεδομένη τη αργιλοπυριτική δομή τους δεν αναμενόταν καμία σημαντική μεταβολή που να σχετίζεται με την παρουσία των

θεικών ιόντων. Οι λόγοι αυτοί έπαιξαν καταλυτικό ρόλο στην απόφαση να τερματιστεί η δοκιμή με τη συμπλήρωση ενός έτους.

Με βάση τα παραπάνω όλα τα δοκίμια υποβλήθηκαν σε μονοαξονική ανεμπόδιση θλίψη μετά από παραμονή ενός χρόνου στο διάλυμα του θεικού μαγνησίου στους 5°C. Ο Πίνακας 6-30 παρουσιάζει τις μέσες τιμές των θλιπτικών αντοχών όλων των δοκιμίων ενώ στο Σχήμα 6-41 απεικονίζονται γραφικά οι τιμές αυτές σε συνάρτηση με το χρόνο έκθεσης στο διαβρωτικό διάλυμα MgSO<sub>4</sub>.

Πίνακας 6-30: Αντοχές σε θλίψη των δοκιμίων μετά από 0 (δοκίμια αναφοράς) και 12 μήνες στο διάλυμα θεικού μαγνησίου στους 5°C

Συνθέσεις	Αντοχή σε θλίψη (MPa)	
	0 ημέρες (δοκ. αναφοράς)	12 μήνες
FA-0.5	47.1	39.8
FA-1	39.5	38.4
FA-2	30.3	29.6
CEM II 32.5	42.0	38.5
CEM I 42.5	61.1	57.9



Σχήμα 6-41: Αντοχή σε θλίψη δοκιμίων μετά από 0 (δοκίμια αναφοράς) και 12 μήνες στο δ. MgSO<sub>4</sub> στους 5°C

Με τη βοήθεια του Σχήματος 6-41 διαπιστώνεται ότι τα γεωπολυμερικά κονιάματα, με εξαίρεση τα δοκίμια της σύνθεσης FA-0.5, εμφανίζουν ικανοποιητική συμπεριφορά στο θεικό μαγνήσιο ακόμα και στη θερμοκρασία των 5°C. Οι αντοχές τους παραμένουν σταθερές (στα όρια του πειραματικού σφάλματος) παρά τη συμπλήρωση ενός έτους στο θεικό αυτό άλας. Αντίθετα, όπως είναι φανερό στο παραπάνω σχήμα, στα δοκίμια της σύνθεσης FA-0.5 σημειώθηκε μείωση των αντοχών τους. Παρόμοια συμπεριφορά είχαν εμφανίσει τα γεωπολυμερή και κατά την παραμονή τους στο θεικό μαγνήσιο, επίσης για ένα έτος, στους 25°C. Ένα πρώτο συμπέρασμα που προκύπτει με βάση τα αποτελέσματα αυτά είναι ότι η

ανθεκτικότητα των γεωπολυμερών στα θειικά άλατα δεν φαίνεται να επηρεάζεται από τη θερμοκρασία έκθεσης. Η υποδεέστερη συμπεριφορά των κονιαμάτων της σύνθεσης FA-0.5 σε σχέση με τα δοκίμια των συνθέσεων FA-1 και FA-2 ενισχύει την πεποίθηση ότι η προσθήκη άμμου στα γεωπολυμερή βελτιώνει τη συμπεριφορά τους στα θειικά ιόντα.

Στο Σχήμα 6-41 είναι επίσης φανερό ότι τα τσιμεντοκονιάματα παρουσιάζουν μείωση στις τιμές των θλιπτικών αντοχών τους. Η μείωση αυτή είναι μεγαλύτερη στα δοκίμια της σύνθεσης CEM II 32.5. Η συμπεριφορά αυτή των τσιμεντοκονιαμάτων είναι χειρότερη από την αντίστοιχη συμπεριφορά που είχαν αναπτύξει παρόμοια δοκίμια των ίδιων συνθέσεων κατά την έκθεσή τους στο θειικό μαγνήσιο στους 25°C. Στη θερμοκρασία περιβάλλοντος οι αντοχές των δοκιμίων αυτών είχαν εμφανίσει αύξηση παρά τη συμπλήρωση ενός έτους στο θειικό άλας. Με βάση τα παραπάνω συμπεραίνεται ότι αντίθετα με τα γεωπολυμερή, η θερμοκρασία έκθεσης παίζει σημαντικό ρόλο στις ιδιότητες των τσιμεντοκονιαμάτων που εκτίθενται σε θειικά άλατα.

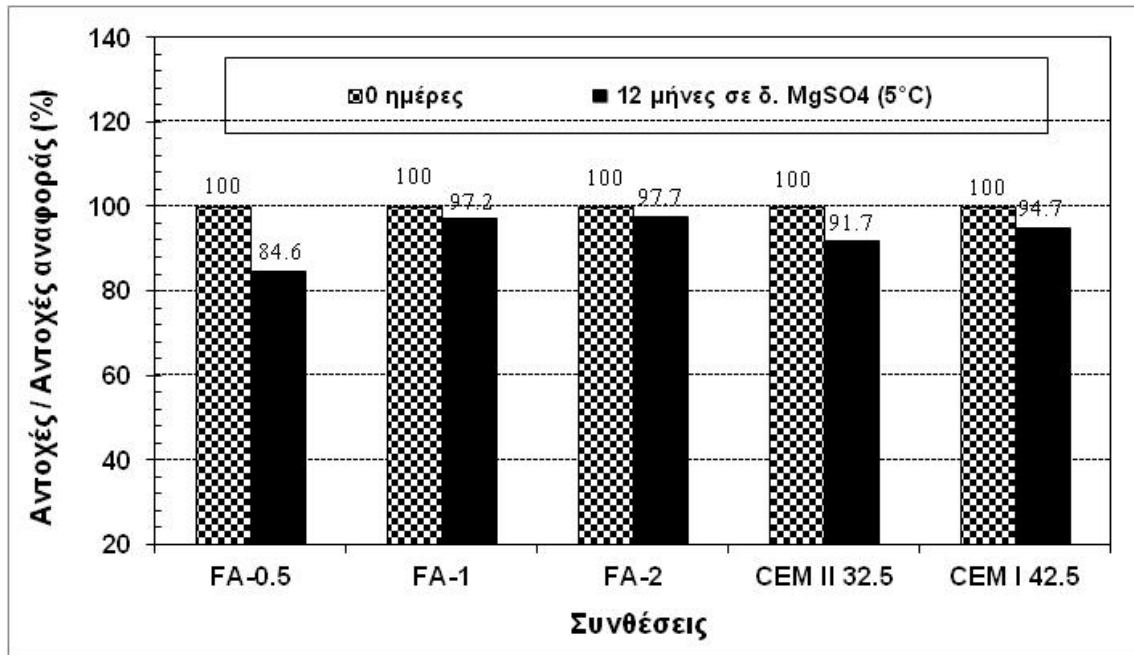
Ο Πίνακας 6-31 εμφανίζει τις τιμές των θλιπτικών αντοχών των δοκιμίων ως ποσοστό των αντοχών αναφοράς τους μετά από παραμονή ενός έτους στο διάλυμα θειικού μαγνησίου στους 5°C. Εκφράζοντας τις τιμές των αντοχών ως ποσοστό των αρχικών αντοχών τους είναι δυνατή η σύγκριση της συμπεριφοράς δοκιμίων με διαφορετικές αντοχές αναφοράς.

Πίνακας 6-31: Αντοχές/Αντοχές αναφοράς (%) των δοκιμίων μετά από 12 μήνες παραμονής στο θειικό μαγνήσιο στους 5°C

Συνθέσεις	Αντοχές/Αντοχές αναφοράς (%)
	12 μήνες
FA-0.5	84.6
FA-1	97.2
FA-2	97.7
CEM II 32.5	91.7
CEM I 42.5	94.7

Στο Σχήμα 6-42 παρουσιάζονται γραφικά οι τιμές των θλιπτικών αντοχών των δοκιμίων ως ποσοστό των αντοχών αναφοράς τους, όπως αυτές παρατίθενται στον παραπάνω πίνακα, σε συνάρτηση με το χρόνο παραμονής τους στο διάλυμα του θειικού μαγνησίου στους 5°C.

Η ικανοποιητική ανθεκτικότητα που επέδειξαν τα γεωπολυμερικά κονιάματα κατά την έκθεσή τους στο δ. MgSO<sub>4</sub> στους 5°C, όπως αυτή αξιολογήθηκε κατά την οπτική τους επιθεώρηση, την ορυκτολογική τους ανάλυση αλλά και τις μετρήσεις μαζών, επιβεβαιώνεται και από τις μετρήσεις των θλιπτικών αντοχών των δοκιμίων. Όπως διαπιστώθηκε στο Σχήμα 6-41, που αναφερόταν στις απόλυτες θλιπτικές αντοχές των δοκιμίων, έτσι και με τη βοήθεια του Σχήματος 6-42, όπου οι τιμές αυτές εκφράζονται ως ποσοστό των αντοχών αναφοράς, συμπεραίνεται ότι τα γεωπολυμερικά κονιάματα, με εξαίρεση τα δοκίμια της σύνθεσης FA-0.5, διατήρησαν το μεγαλύτερο ποσοστό των αρχικών αντοχών τους το οποίο και στις δύο συνθέσεις ξεπέρασε το 97%. Οι μικρές αποκλίσεις που παρατηρήθηκαν στα δοκίμια των συνθέσεων FA-1 και FA-2 (<3%) κινούνται στα όρια του πειραματικού σφάλματος. Αντίθετα, τα δοκίμια της σύνθεσης FA-0.5, έπειτα από 12 μήνες έκθεσης στο διαβρωτικό διάλυμα του θειικού μαγνησίου παρουσίασαν σημαντική μείωση στις θλιπτικές αντοχές τους η οποία άγγιξε το 15.4%.



Σχήμα 6-42: Αντοχές σε θλίψη δοκιμίων ως ποσοστό των αντοχών αναφοράς τους μετά από 12 μήνες παραμονής στο δ. MgSO<sub>4</sub> στους 5°C

Με βάση τα παραπάνω αποτελέσματα εγείρονται ερωτήματα σε σχέση με τις αιτίες που οδήγησαν στη μείωση των αντοχών των δοκιμίων της σύνθεσης FA-0.5 αλλά και για ποιο λόγο τα δοκίμια των δύο άλλων συνθέσεων FA-1 και FA-2 εμφάνισαν βελτιωμένη συμπεριφορά σε σχέση με συγκεκριμένα δοκίμια της σύνθεσης FA-0.5. Οι απαντήσεις στα ερωτήματα αυτά δίνονται με βάση το μηχανισμό φθοράς των γεωπολυμερών από τα θειικά άλατα.

Όπως έχει εκτεταμένα υποστηριχτεί από διάφορους ερευνητές [20,34,55], που μελέτησαν τη συμπεριφορά των γεωπολυμερών σε θειικά άλατα, η προκληθείσα φθορά των γεωπολυμερών που εκτίθενται σε θειικά άλατα είναι αποτέλεσμα της διάχυσης των κατιόντων νατρίου ή/και καλίου από το γεωπολυμερικό πλέγμα προς το διαβρωτικό περιβάλλον. Αντιθέτως, η αργιλοπυριτική σύσταση του γεωπολυμερικού πλέγματος καθιστά τα υλικά αυτά μάλλον απρόσβλητα από τα θειικά ιόντα. Εξαιτίας της διάχυσης αυτής προκαλείται αύξηση στο πορώδες των γεωπολυμερών [20] με αποτέλεσμα τη μείωση των θλιπτικών αντοχών τους. Η μείωση επομένως των αντοχών που παρατηρήθηκε στα δοκίμια της σύνθεσης FA-0.5 οφείλεται στη διάχυση των ιόντων νατρίου.

Λαμβάνοντας υπόψη τα παραπάνω, θα έπρεπε να μειωθούν οι θλιπτικές αντοχές των γεωπολυμερικών κονιαμάτων όλων των συνθέσεων. Αντιθέτως τα αποτελέσματα της παρούσας διατριβής έδειξαν ότι οι αντοχές των δοκιμίων των συνθέσεων FA-1 και FA-2 παρέμειναν σταθερές παρά τη συμπλήρωση ενός έτους στο θειικό μαγνήσιο.

Η πιθανή εξήγηση της συμπεριφοράς αυτής είναι η ακόλουθη: Ταυτόχρονα με τη προαναφερθείσα διάχυση των κατιόντων Na<sup>+</sup> από το εσωτερικό των δοκιμίων προς το διάλυμα επαφής, πραγματοποιείται και διάχυση των κατιόντων των ιόντων Mg από το διάλυμα προς το εσωτερικό της αργιλοπυριτικής μήτρας. Τα κατιόντα του μαγνησίου δεσμεύονται από το γεωπολυμερικό πλέγμα με αποτέλεσμα αφενός να αντισταθμίζεται η απώλεια των Na<sup>+</sup> και αφετέρου να είναι δυνατή η διασύνδεση των μεμονωμένων αλυσίδων Si-O-Al-O, δίνοντας με αυτό τον τρόπο ώθηση για την ανάπτυξη μιας πιο ισχυρής γεωπολυμερικής δομής, η οποία χαρακτηρίζεται από υψηλότερες τιμές θλιπτικής αντοχής [34,43]. Επομένως όταν τα γεωπολυμερή εκτίθενται σε θειικό μαγνήσιο λαμβάνουν χώρα δύο

αντίθετες δράσεις. Η διάχυση των ιόντων νατρίου με δυσμενή αποτελέσματα και η διάχυση των ιόντων μαγνησίου η οποία έχει ευεργετική δράση. Τα παραπάνω ερμηνεύουν μερικώς το λόγο για τον οποίο δεν παρατηρήθηκε μείωση των αντοχών σε όλα τα δοκίμια αλλά στις συνθέσεις FA-1 και FA-2 οι αντοχές παρέμειναν σταθερές.

Παραμένει όμως το ερώτημα που οφείλεται η διαφορετική συμπεριφορά μεταξύ των επιμέρους συνθέσεων. Όπως είναι γνωστό, οι συνθέσεις αυτές διαφοροποιούνται ως προς την περιεκτικότητά τους σε ασβεστολιθική άμμο. Η προσθήκη όμως της άμμου, όπως αναφέρεται στη βιβλιογραφία [43] και επιβεβαιώνεται από τα αποτελέσματα της δοκιμής εμβάπτισης μέχρι κορεσμού σε νερό (ενότητα 6-3), μειώνει το ανοιχτό πορώδες των γεωπολυμερικών κονιαμάτων βελτιώνοντας τη συνεκτικότητά τους. Η συμπεριφορά των γεωπολυμερών σε θειικά ιόντα είναι άρρηκτα συνδεδεμένη με τη δομή τους. Επομένως η βελτίωση της συνεκτικότητας που επιτυγχάνεται με την αύξηση της προστιθέμενης ποσότητας σε ασβεστολιθική άμμο προκαλεί αντίστοιχη μείωση στη διαπερατότητα των δοκιμίων με αποτέλεσμα να μειώνεται η διάχυση των ιόντων νατρίου που ευθύνεται για τη μείωση των αντοχών. Με βάση τα παραπάνω, η μεγαλύτερη ποσότητα των δοκιμίων των συνθέσεων FA-1 και FA-2 σε ασβεστολιθική άμμο δικαιολογεί τη βελτιωμένη ανθεκτικότητά τους στα θειικά ιόντα.

Επιπρόσθετα, ο σχηματισμός της γύψου που παρατηρήθηκε στην επιφάνεια των γεωπολυμερών πιθανά να παρεμπόδιζε τη διάχυση των ιόντων νατρίου διαμέσου των τριχοειδών πόρων των δοκιμίων. Την ίδια άποψη επίσης διατυπώνει και άλλες ερευνητικές ομάδες [40,113]. Η μεγαλύτερη ποσότητα ασβεστολιθικής άμμου που περιέχεται στα δοκίμια των συνθέσεων FA-1 και FA-2 ευνοεί σε μεγαλύτερο βαθμό το σχηματισμό της γύψου σε σχέση με τα δοκίμια της σύνθεσης FA-0.5 με αποτέλεσμα τα δοκίμια αυτά να εμφανίζουν μειωμένη διαπερατότητα σε σχέση με τα δοκίμια της σύνθεσης FA-0.5.

Συνοψίζοντας, η προσθήκη της άμμου φαίνεται να βελτιώνει την ανθεκτικότητα των γεωπολυμερών στα θειικά ιόντα. Η θετική επίδραση της άμμου προκειμένου να αντιμετωπιστούν προβλήματα ρωγμών και παραχθούν γεωπολυμερή με ικανοποιητική αντοχή σε προσβολή από θειικά ιόντα έχει τονιστεί και από άλλους ερευνητές [34].

Η χαμηλότερη θερμοκρασία των 5°C καθιστά πιο ευάλωτες τις ασβεστούχες ενώσεις του γεωπολυμερικού πλέγματος. Η αυξημένη περιεκτικότητα της ιπτάμενης τέφρας σε οξείδιο του ασβεστίου και η προσθήκη ασβεστολιθικής άμμου θα μπορούσαν να είχαν υποβαθμίσει σημαντικά τις ιδιότητες των σύνθετων κονιαμάτων. Με βάση τα αποτελέσματα της παρούσας διατριβής δεν παρατηρήθηκε κάτι τέτοιο. Η βελτίωση της συνεκτικότητας των δοκιμίων εξαιτίας της προσθήκης άμμου και ο σχηματισμός της γύψου στην επιφάνεια τους αποτέλεσε ανασταλτικό παράγοντα για τη διάχυση των θεικών ιόντων αποτρέποντας τη φθορά των γεωπολυμερών. Μια εξίσου πιθανή αιτία είναι ότι το αρνητικό φορτίο των τετραέδρων αργιλίου του γεωπολυμερικού πλέγματος απωθεί τα επίσης φορτισμένα αρνητικά θειικά ιόντα [60], εμποδίζοντας την πιθανή προσβολή που θα επέφεραν τα ιόντα αυτά στις ασβεστούχες ενώσεις που ενδεχομένως συνυπάρχουν στη γεωπολυμερική δομή.

Αντίθετα τα τσιμεντοκονιάματα και των δύο τύπων τσιμέντου παρουσίασαν μείωση των αντοχών τους μετά από παραμονή ενός χρόνου στο θεικό μαγνήσιο. Η χαμηλότερη θερμοκρασία έκθεσης των 5°C ευνοεί το σχηματισμό ταουμασίτη, ο οποίος προσβάλλει τις ασβεστοπυριτικές φάσεις του σκληρυμένου τσιμεντοπολτού. Στην περίπτωση αυτή, η φθορά των τσιμεντοκονιαμάτων συντελείται σε μικρότερο χρονικό διάστημα έκθεσης, είναι μεγάλη και επιφέρει ακόμα και τη πλήρη αποσύνθεση των δοκιμίων. Τα αποτελέσματα της παρούσας εργασίας επιβεβαίωσαν τη χειρότερη συμπεριφορά των τσιμεντοκονιαμάτων στους 5°C.

Όπως διαπιστώνεται με τη βοήθεια του Σχήματος 6-42, τα τσιμεντοκονιάματα και των δύο συνθέσεων παρουσίασαν μείωση των θλιπτικών αντοχών τους. Η μείωση αυτή ήταν μεγαλύτερη στα τσιμεντοκονιάματα της σύνθεσης CEM II 32.5 η οποία μετά από τη

συμπλήρωση ενός έτους έφτασε ακόμα και το 8.3%. Η αντίστοιχη μείωση άγγιξε το 5.3% για τα δοκίμια της σύνθεσης CEM I 42.5.

Η μεγαλύτερη μείωση αντοχών που σημειώθηκε στα δοκίμια της σύνθεσης CEM II 32.5 οφείλεται στο τύπο του τσιμέντου που χρησιμοποιήθηκε για την παρασκευή τους. Οι ποζολάνες που προστίθενται στο κλίνκερ κατά την σύνθεση του σύνθετου τσιμέντου τύπου II καταναλώνουν τον πορτλαντίτη που παράγεται κατά την ενυδάτωση του τσιμέντου παρασκευάζοντας επιπλέον C-S-H φάσεις. Οι ενυδατωμένες ασβεστοπυριτικές φάσεις είναι αυτές που προσβάλλονται άμεσα από τα θεϊκά ιόντα στους 5°C [71,77]. Αν στα παραπάνω συνυπολογιστεί το γεγονός ότι τα συγκεκριμένα δοκίμια παρασκευάστηκαν με μικρότερη κατηγορία αντοχών 32.5 N εξηγείται ικανοποιητικά η μεγαλύτερη μείωση των αντοχών που εμφάνισαν τα συγκεκριμένα δοκίμια σε σύγκριση με τα αντίστοιχα δοκίμια της σύνθεσης CEM I 42.5.

#### 6.6.4. Συμπεράσματα

- Όλα τα δοκίμια, γεωπολυμερών με ιπτάμενη τέφρα και τσιμεντοκονιαμάτων, παρουσιάζουν ικανοποιητική ανθεκτικότητα κατά την έκθεσή τους σε δ.  $MgSO_4$  στους 25°C όπως αυτή αξιολογήθηκε κατά την οπτική τους επιθεώρηση, όπου παρατηρήθηκε ελάχιστη επιφανειακή φθορά, κατά την ορυκτολογική τους ανάλυση, όπου δεν ανιχνεύθηκαν προϊόντα φθοράς αλλά και σύμφωνα με τις μετρήσεις μαζών και θλιπτικών αντοχών των δοκιμίων.
- Η προσθήκη της άμμου φαίνεται να βελτιώνει την ανθεκτικότητα των γεωπολυμερών σε περιβάλλον θεϊκών ιόντων. Οι θλιπτικές αντοχές των δοκιμίων της σύνθεσης FA-0.5 παρουσίασαν διακυμάνσεις με την τελική τιμή τους μετά από 1 χρόνο παραμονής να μην ξεπερνά το 88.3% των αρχικών αντοχών. Αντίθετα οι αντοχές των δοκιμίων των συνθέσεων FA-1 και FA-2 παρέμειναν σταθερές για όλο το χρονικό διάστημα έκθεσης στο θεϊκό άλας. Η δέσμευση των ιόντων του μαγνησίου από το γεωπολυμερικό πλέγμα η οποία αντισταθμίζει την υποβάθμιση που προκαλεί η διάχυση των  $Na^+$ , η θετική επίδραση που ενδέχεται να έχει ο σχηματισμός της γύψου διότι κλείνει τους τριχοειδείς πόρους παρεμποδίζοντας τη διάχυση των ιόντων διαμέσου αυτών, το μικρότερο ενεργό πορώδες που εμφανίζουν τα δοκίμια των συνθέσεων FA-1 και FA-2 λόγω της αυξημένης ποσότητας της άμμου που περιέχουν, δεν επιτρέπουν την υποβάθμιση των δοκιμίων παρά τη δραστηριότητα της άμμου με το θεϊκό μαγνήσιο.
- Τα τσιμεντοκονιάματα και των δύο τύπων τσιμέντου εμφάνισαν επίσης ικανοποιητική ανθεκτικότητα σε θεϊκό μαγνήσιο παρά την έκθεσή τους σε αυτό για χρονικό διάστημα ενός έτους όπου μάλιστα στα τσιμεντοκονιάματα της σύνθεσης CEM II 32.5 σημειώθηκε ακόμα και αύξηση των θλιπτικών αντοχών της τάξης του 16.8%.
- Τα γεωπολυμερικά κονιάματα, με εξαίρεση τα δοκίμια της σύνθεσης FA-0.5 όπου εμφάνισαν μικρή απώλεια αντοχών, παρουσιάζουν ικανοποιητική ανθεκτικότητα στο δ.  $MgSO_4$  στους 5°C.
- Η προσθήκη της άμμου φαίνεται να βελτιώνει την ανθεκτικότητα των γεωπολυμερών σε περιβάλλον θεϊκών ιόντων. Παρόμοια συμπεριφορά είχαν εμφανίσει τα γεωπολυμερή και κατά την έκθεσή τους στο δ. θεϊκού μαγνησίου στους 25°C. Προφανώς, η θερμοκρασία έκθεσης δεν επηρεάζει τη συμπεριφορά τους στο διαβρωτικό αυτό διάλυμα.

- Η θερμοκρασία του διαλύματος θεικού μαγνησίου παίζει σημαντικό ρόλο στη συμπεριφορά των τσιμεντοκονιαμάτων. Ενώ στους 25°C δεν σημειώθηκε καμία μεταβολή στις ιδιότητες των δοκιμίων παρά την έκθεσή τους για 1 χρόνο στο συγκεκριμένο διάλυμα, στους 5°C παρουσιάστηκαν τα πρώτα σημάδια υποβάθμισης στις γωνίες και στις ακμές των δοκιμίων καθώς επίσης σημειώθηκε και μείωση των αντοχών θλίψης τους.



## 6.7. Ανθεκτικότητα σε περιβάλλον οξέων

### 6.7.1. Γενικά

Όπως είναι γνωστό, τα γεωπολυμερή έχουν θεωρηθεί ως ιδιαίτερα ανθεκτικά υλικά έναντι των οξέων από τις πρώτες κιόλας δημοσιεύσεις που ασχολήθηκαν με την παρασκευή τους. Παρ' όλα αυτά, πολλοί από τους ισχυρισμούς, που έχουν γίνει, ελέγχονται για την αξιοπιστία τους όταν απαιτούνται μακροχρόνιες εφαρμογές. Επιπρόσθετα, έχουν δημοσιευτεί και μελέτες με τα ακριβώς αντίθετα αποτελέσματα, όπου αναφέρεται ότι τα ανόργανα αυτά πολυμερή προσβάλλονται από τα οξέα, παρουσιάζοντας επιφανειακή διάβρωση, διαψεύδοντας τις επικρατούσες απόψεις σχετικά με την πολύ υψηλή ανθεκτικότητα αυτών των υλικών έναντι των οξέων.

Η διερεύνηση της συμπεριφοράς των κονιαμάτων ιπτάμενης τέφρας σε οξέα και η συγκριτική αξιολόγηση της με την αντίστοιχη συμπεριφορά συμβατικών τσιμεντοκονιαμάτων αποτέλεσε, εκτός των άλλων, αντικείμενο μελέτης της παρούσας διδακτορικής διατριβής. Επιπρόσθετα, χρησιμοποιώντας την ίδια σύνθεση και μεταβάλλοντας την ποσότητα της προστιθέμενης άμμου κατά την παρασκευή των γεωπολυμερών ιπτάμενης τέφρας, εξετάστηκε η επίδραση της άμμου στη συμπεριφορά αυτή. Βελτιστοποιώντας τη σύνθεση των γεωπολυμερικών κονιαμάτων, προσθέτοντας την «ιδανική» ποσότητα της άμμου, πιθανά να επιτρέπει τη βελτίωση της συμπεριφοράς των γεωπολυμερικών κονιαμάτων που εκτίθενται σε όξινα περιβάλλοντα.

### 6.7.2. Παράμετροι ανθεκτικότητας σε οξέα

Όπως αναφέρεται και στο Κεφάλαιο 3, υπάρχουν διάφοροι παράγοντες οι οποίοι δύνανται να επηρεάσουν το ρυθμό προσβολής των γεωπολυμερών από τα οξέα. Τέτοιοι παράγοντες είναι η σύσταση του διαλύματος ενεργοποίησης (δηλαδή η περιεκτικότητα του σε διαλυτοποιημένη πυριτία, σε αλκάλια, σε νερό καθώς επίσης και το είδος του αλκαλίου που χρησιμοποιήθηκε), η χημική και ορυκτολογική σύσταση της πρώτης ύλης, ο συνδυασμός αργιλοπυριτικών πρώτων υλών, το είδος του όξινου διαλύματος και τέλος η προσθήκη ή μη αδρανών (ασβεστολιθικά ή πυριτικά) κατά τη παρασκευή των γεωπολυμερών.

Κατά το σχεδιασμό της πειραματικής διαδικασίας, στο μέτρο του δυνατού, οι παράγοντες αυτοί ελήφθησαν υπόψη προκειμένου να παρασκευαστούν δοκίμια που να εμφανίζουν ικανοποιητική αντοχή σε οξέα.

Η σύσταση του διαλύματος ενεργοποίησης (περιεκτικότητα σε διαλυτοποιημένη πυριτία, σε αλκάλια, σε νερό, είδος αλκαλίου που χρησιμοποιήθηκε) βελτιστοποιήθηκε με τη χρήση του πολυπαραγοντικού μοντέλου Taguchi εξασφαλίζοντας στα παραγόμενα γεωπολυμερή τις μεγαλύτερες θλιπτικές αντοχές. Όπως αναφέρει η Bakharev και η ερευνητική της ομάδα για να επιτευχθεί ικανοποιητική ανθεκτικότητα σε όξινο περιβάλλον, απαιτείται η παρασκευή ενός καλής ποιότητας, πυκνού, αδιαπέραστου και καλά συμπυκνωμένου γεωπολυμερούς [29,95]. Η βελτιστοποίηση της σύνθεσης με τη βοήθεια του πολυπαραγοντικού μοντέλου Taguchi και η ανάπτυξη υψηλών θλιπτικών αντοχών αναφοράς είχε ακριβώς αυτό το στόχο, δηλαδή την παρασκευή δοκιμίων με τη μεγαλύτερη δυνατή αδιαπέραστη δομή.

Η προσθήκη κolloειδούς διαλύματος πυριτίας κατά τη παρασκευή του διαλύματος ενεργοποίησης, επίσης, δεν έγινε τυχαία. Όπως αναφέρεται στη βιβλιογραφία, η προσθήκη διαλύματος πυριτίας αυξάνει τον λόγο του πυριτίου προς το αργίλιο με αποτέλεσμα το σχηματισμό ενός πυκνότερου και πιο συμπαγούς γεωπολυμερικού πλέγματος με μειωμένο πορώδες. Έτσι, αφενός παρεμποδίζεται τη διάχυση των  $H^+$  των οξέων και αφετέρου μειώνονται τα διαθέσιμα ιόντα αργιλίου στο αργιλοπυριτικό δίκτυο, τα οποία αντικαθίστανται κατά την όξινη προσβολή [29,40,55].

Ακόμα, στην παρούσα διατριβή η αλκαλική ενεργοποίηση της ιπτάμενης τέφρας έγινε με ανάμειξη διαλύματος πυριτίας με υδροξείδιο του νατρίου. Η προσθήκη υδροξειδίου του νατρίου βασίστηκε σε πειραματικά δεδομένα που αναφέρονται στη βιβλιογραφία, σύμφωνα με τα οποία η παρασκευή γεωπολυμερών με υδροξείδιο του νατρίου βελτιώνει την ανθεκτικότητα των γεωπολυμερών σε θεϊκό οξύ σε σχέση με τη χρησιμοποίηση υδροξειδίου του καλίου [29].

Επιπρόσθετα, για την παρασκευή των γεωπολυμερών χρησιμοποιήθηκε ιπτάμενη τέφρα Μεγαλόπολης η οποία, όπως αναφέρεται και στο Κεφάλαιο 5, εμπεριέχει σημαντικές ποσότητες οξειδίου του ασβεστίου. Η χρησιμοποίηση της συγκεκριμένης τέφρας στηρίχτηκε σε βιβλιογραφικές πηγές, οι οποίες υποστηρίζουν ότι τα γεωπολυμερή που παράγονται με ιπτάμενη τέφρα υψηλού ασβεστίου είναι σημαντικά πιο ανθεκτικά έναντι της προσβολής από τα οξέα, σε σχέση με τα γεωπολυμερή που χρησιμοποιείται ιπτάμενη τέφρα χαμηλού ασβεστίου. Οι ερευνητές αυτοί απέδωσαν τη βελτιωμένη αυτή συμπεριφορά στην χαμηλότερη διαπερατότητα των γεωπολυμερών υψηλού ασβεστίου [40,44,113].

Τέλος, τα γεωπολυμερή της παρούσας διατριβής παρασκευάστηκαν με λόγο υγρά προς στερεά τον μικρότερο δυνατό αρκεί να εξασφαλίζεται ικανοποιητική εργασιμότητα για τη συμπίκνωση των δοκιμίων. Όπως αναφέρει η ερευνητική ομάδα του van Deventer, οποιαδήποτε μείωση του λόγου νερού προς την αργιλοπυριτική πρώτη ύλη συνεπάγεται βελτιωμένη συμπεριφορά σε περιβάλλον οξέων [40].

Η προσθήκη αδρανών και η ενδεχόμενη βελτίωση των ιδιοτήτων των παραγόμενων σύνθετων υλικών έχει κεντρίσει το ενδιαφέρον της επιστημονικής κοινότητας. Έτσι και στην περίπτωση της μελέτης της συμπεριφοράς των γεωπολυμερών σε οξέα, η επίδραση της άμμου έχει εξεταστεί από διάφορους ερευνητές [40,59] και έχει προκύψει το συμπέρασμα ότι το είδος της προστιθέμενης άμμου παίζει καθοριστικό ρόλο.

Κατά το σχεδιασμό της πειραματικής διαδικασίας της διδακτορικής διατριβής για την παρασκευή των κονιαμάτων της ιπτάμενης τέφρας επιλέχθηκε η χρησιμοποίηση ασβεστολιθικής άμμου. Ο κύριος λόγος της επιλογής αυτής βασίστηκε στην πεποίθηση ότι τα παραγόμενα σύνθετα υλικά θα εμφάνιζαν καλύτερη συμπεριφορά από την ενδεχόμενη προσθήκη της συνήθους πρότυπης πυριτικής άμμου. Η άποψη αυτή στηρίχτηκε στην ύπαρξη των ιόντων ασβεστίου που εμπεριέχονται στην ασβεστολιθική άμμο. Όπως είναι γνωστό, τα ασβεστολιθικά πρόσθετα σε ισχυρά αλκαλικά περιβάλλοντα δεν παραμένουν «αδρανή» αλλά συμμετέχουν στην αντίδραση γεωπολυμερισμού ως εξής: Τα δισθενή ιόντα  $Ca^{2+}$  που εμπεριέχονται στον ασβεστόλιθο εισέρχονται στη αργιλοπυριτική δομή των γεωπολυμερών, όπου εξουδετερώνουν το αρνητικό φορτίο των τετράδρων Al, επιτρέποντας μάλιστα τη διασύνδεση των μεμονωμένων αλυσίδων Si-O-Al-O, δίνοντας με αυτό τον τρόπο ώθηση για την ανάπτυξη μιας πιο ισχυρής γεωπολυμερικής δομής, η οποία χαρακτηρίζεται από υψηλότερες τιμές θλιπτικής αντοχής. Η άποψη αυτή έχει επιβεβαιωθεί πειραματικά στην εργασία των Skvara et al. [43]. Άλλοι ερευνητές έχουν επισημάνει το θετικό ρόλο της παρουσίας των ιόντων  $Ca^{2+}$  στη συμπεριφορά των γεωπολυμερών σε οξέα ενώ αντίθετα πιστεύουν ότι η παρουσία αυτή είναι ανεπιθύμητη.

Πιθανά η ποσότητα της προστιθέμενης άμμου να επηρεάζει τη συμπεριφορά αυτή. Για το λόγο αυτό, όπως έχει αναφερθεί, στην παρούσα διατριβή η προσθήκη της ασβεστολιθικής άμμου έγινε σε διάφορα ποσοστά προκειμένου να διερευνηθεί αν η επίδραση της άμμου στη συνολική συμπεριφορά του σύνθετου υλικού εξαρτάται από το ποσοστό που εμπεριέχεται στο γεωπολυμερικό κονίαμα.

### 6.7.3. Αποτελέσματα

Στην παρούσα ενότητα παρουσιάζονται τα αποτελέσματα που προέκυψαν από τη μελέτη της συμπεριφοράς γεωπολυμερικών κονιαμάτων και τσιμεντοκονιαμάτων κατά την έκθεσή τους σε οξικό και θειικό οξύ. Η περιεκτικότητα ήταν 5% κ.β. και στα δύο διαλύματα.

Η επιλογή των συγκεκριμένων οξέων και οι συγκεντρώσεις τους βασίστηκε σε βιβλιογραφικές πηγές. Σε τέτοια διαβρωτικά περιβάλλοντα εκτίθενται τα συμβατικά τσιμεντοειδή υλικά που βρίσκονται στους υπονόμους ή στο αποχετευτικό σύστημα των εργοστασίων παραγωγής τροφίμων [29].

Όπως έχει αναφερθεί, η συμπεριφορά των γεωπολυμερών σε οξέα εξαρτάται από το είδος και τη συγκέντρωση του οξέος. Το ασθενές οξικό οξύ απαιτεί περισσότερο χρόνο για τη υποβάθμιση των ιδιοτήτων των δοκιμίων σε σχέση με το ισχυρότερο θειικό οξύ. Για το λόγο περισσότερα δοκίμια τοποθετήθηκαν σε οξικό οξύ σε σχέση με το θειικό οξύ έτσι ώστε να είναι δυνατή η μέτρηση μαζών και θλιπτικών αντοχών για μεγαλύτερο χρονικό διάστημα σε σύγκριση με την αναμενόμενη «γρήγορη» καταστροφή των δοκιμίων στο θειικό οξύ. Όπως είναι γνωστό, η έκθεση σε μονοαξονική ανεμπόδιστη θλίψη είναι μια καταστροφική μέθοδος και απαιτεί την ύπαρξη αρκετών δοκιμίων προκειμένου να είναι δυνατή η μέτρηση των θλιπτικών αντοχών σε αρκετές ηλικίες.

Τα δοκίμια υποβάλλονταν περιοδικά σε αντοχή σε μονοαξονική ανεμπόδιστη θλίψη ανάλογα με τη συμπεριφορά τους όπως αυτή αξιολογούνταν με οπτική επιθεώρηση και με μετρήσεις των μαζών τους. Οι μετρήσεις των μαζών γινόταν 2 φορές την εβδομάδα. Η αναμενόμενη γρήγορη υποβάθμιση των ιδιοτήτων των δοκιμίων, ειδικά στο θειικό οξύ, ήταν η αιτία της συχνής μέτρησης των μαζών των δοκιμίων. Τέλος, σε διάφορα χρονικά διαστήματα έκθεσης στα όξινα περιβάλλοντα διερευνήθηκαν πιθανές ορυκτολογικές μεταβολές με τη χρήση XRD.

Για την καλύτερη παρουσίαση των αποτελεσμάτων η συμπεριφορά των δοκιμίων σε οξικό και σε θειικό οξύ δίνεται σε ξεχωριστές ενότητες.

#### 6.7.3.1. Ανθεκτικότητα σε διάλυμα οξικού οξέος

Για τη δοκιμή ανθεκτικότητας σε διάλυμα οξικού οξέος χρησιμοποιήθηκαν 24 δοκίμια κονιαμάτων ιπτάμενης τέφρας, 8 για κάθε διαφορετικό λόγο άμμου/IT (FA-0.5, FA-1, FA-2), και 12 δοκίμια τσιμεντοκονιαμάτων, 6 για κάθε τύπο τσιμέντου (CEM II 32.5, CEM I 42.5).

Αρχικά, όλα τα δοκίμια που επρόκειτο να εκτεθούν στο διαβρωτικό περιβάλλον του οξικού οξέος τοποθετήθηκαν σε νερό όπου και παρέμειναν μέχρι να κορεστούν. Ο λόγος της τοποθέτησης των δοκιμίων στο νερό ήταν η αύξηση της μάζας λόγω της απορρόφησης του νερού να μην δώσει λανθασμένη εντύπωση ότι οι μάζες των δοκιμίων που υποβάλλονται σε οξέα αυξάνονται. Οι τιμές αυτές αποτέλεσαν τις μάζες αναφοράς των δοκιμίων που υποβάλλονται σε δοκιμή ανθεκτικότητας σε οξικό οξύ και δίνονται σε σχετικό πίνακα (Πίνακας 6-32).

Η απορρόφηση του νερού μετρήθηκε σε κάθε δοκίμιο χωριστά και μέσω αυτής εκτιμήθηκε το πορώδες των γεωπολυμερών και των τσιμεντοκονιαμάτων. Τα αποτελέσματα της διαδικασίας αυτής περιγράφονται αναλυτικά στην ενότητα 6-3. Επιγραμματικά μπορεί να ειπωθεί ότι το φαινόμενο – ενεργό πορώδες των γεωπολυμερικών κονιαμάτων μειώνεται με την προσθήκη άμμου. Στην ίδια διαπίστωση έχουν καταλήξει και οι Temuujin et al. Οι ερευνητές αυτοί διερεύνησαν την επίδραση που έχει η προσθήκη της άμμου σε διάφορες ιδιότητες των κονιαμάτων ιπτάμενης τέφρας μεταξύ των οποίων και στο πορώδες και επισήμαιναν την ευεργετική επίδραση της προσθήκης αυτής στη μείωση του πορώδους των σύνθετων υλικών και επομένως στη βελτίωση της ανθεκτικότητάς τους [61].

Έπειτα τα κορεσμένα σε νερό δοκίμια τοποθετήθηκαν σε οξικό οξύ προκειμένου να διερευνηθεί η συμπεριφορά τους σε αυτό. Μόλις ήρθαν σε επαφή τα δοκίμια με το οξικό οξύ παρατηρήθηκαν μικρές φυσαλίδες στην επιφάνεια των δοκιμίων. Οι φυσαλίδες αυτές οφείλονται στην αντίδραση της ασβεστολιθικής άμμου, που περιέχεται σε όλα τα κονιάματα συμβατικά και μη, με το οξικό οξύ. Η αντίδραση αυτή είναι μια κλασική περίπτωση διπλής αντικατάστασης και απεικονίζεται στη Σχέση 6-4:



Όπως είναι φανερό η αντίδραση της ασβεστολιθικής άμμου με το οξικό οξύ συνοδεύεται από την έκλυση  $\text{CO}_2$  στην ατμόσφαιρα. Το αέριο αυτό προϊόν της αντίδρασης προκαλεί την εμφάνιση των φυσαλίδων που παρατηρήθηκαν οπτικά. Η αντίδραση αυτή ήταν πιο έντονη στα δοκίμια ιπτάμενης τέφρας σε σχέση με τα τσιμεντοκονιάματα και προκάλεσε ήπια επιφανειακή φθορά η οποία παρατηρήθηκε μακροσκοπικά.

### Μετρήσεις μαζών

Η έκθεση των κονιαμάτων ιπτάμενης τέφρας και των συμβατικών τσιμεντοκονιαμάτων στο οξικό οξύ περιεκτικότητας 5% κ.β. συνεχίστηκε κανονικά μέχρι τους 4 μήνες. Στο διάστημα αυτό γίνονται τακτικά μετρήσεις των μαζών όλων των δοκιμίων και καταγραφόταν οποιαδήποτε μεταβολή στις τιμές τους. Τα αποτελέσματα των μέσων τιμών των μαζών σε διάφορες ηλικίες από την έκθεση των δοκιμίων στο διαβρωτικό περιβάλλον του οξικού οξέος μέχρι και τη συμπλήρωση των 4 μηνών παρατίθενται στον ακόλουθο πίνακα (Πίνακας 6-32):

Πίνακας 6-32: Μάζα δοκιμίων για διάφορους χρόνους έκθεσης σε οξικό οξύ 5% κ.β.

Συνθέσεις	Μάζα δοκιμίων (g)				
	0 ημέρες (δοκ.αναφοράς)	4 ημέρες	7 ημέρες	11 ημέρες	14 ημέρες
FA-0.5	239.9	233.4	231.7	230.1	229.0
FA-1	250.4	243.4	242.4	241.4	240.8
FA-2	258.2	248.3	246.8	245.5	244.7
CEM II 32.5	275.7	272.1	271.8	271.2	271.0
CEM I 42.5	284.4	276.2	275.8	275.4	275.1
Συνθέσεις	Μάζα δοκιμίων (g)				
	17 ημέρες	21 ημέρες	24 ημέρες	28 ημέρες	35 ημέρες
FA-0.5	228.4	227.6	226.9	226.6	225.7
FA-1	240.5	240.3	240.2	240.2	240.1
FA-2	244.5	244.3	243.9	243.7	243.6
CEM II 32.5	268.2	267.5	267.0	267.0	265.7
CEM I 42.5	273.2	272.3	272.0	271.5	269.3
Συνθέσεις	Μάζα δοκιμίων (g)				
	38 ημέρες	42 ημέρες	45 ημέρες	49 ημέρες	59 ημέρες
FA-0.5	225.3	225.0	224.9	224.5	223.7
FA-1	240.3	240.2	240.1	240.1	239.9
FA-2	243.8	243.7	243.7	243.6	243.1
CEM II 32.5	265.5	265.2	265.2	264.8	265.0
CEM I 42.5	269.1	268.7	268.7	268.6	268.7

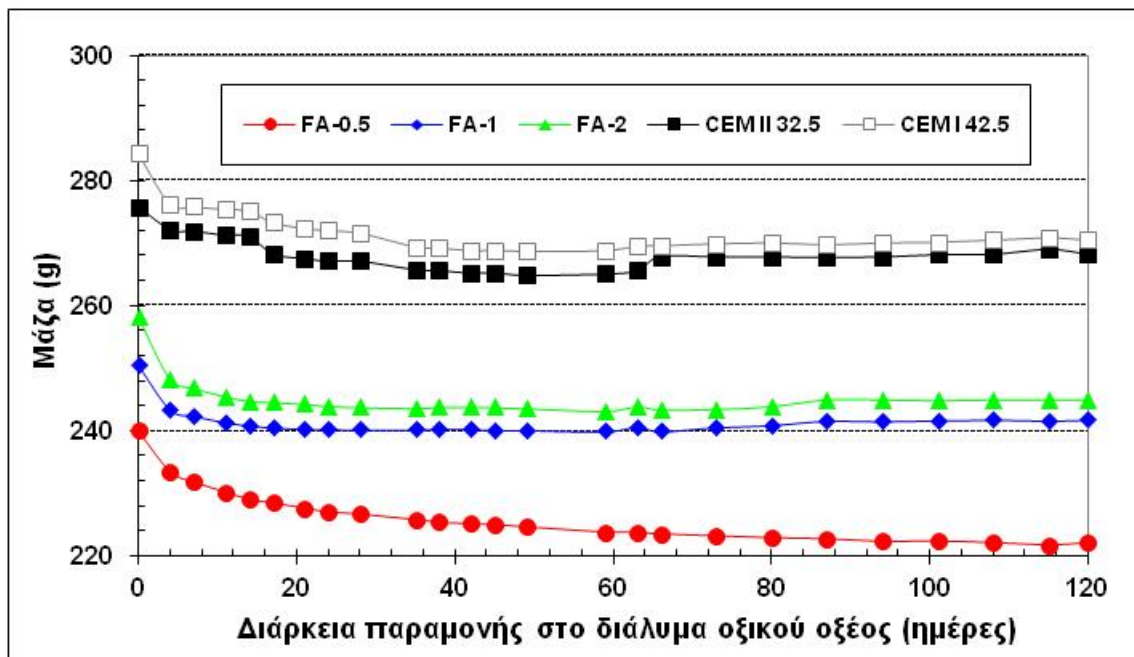
Πίνακας 6-32: συνέχεια

Συνθέσεις	Μάζα δοκιμίων (g)				
	63 ημέρες	66 ημέρες	73 ημέρες	80 ημέρες	87 ημέρες
FA-0.5	223.6	223.4	223.1	222.8	222.6
FA-1	240.6	239.9	240.5	240.9	241.6
FA-2	243.8	243.3	243.4	243.9	245.0
CEM II 32.5	265.5	267.8	267.7	267.7	267.6
CEM I 42.5	269.4	269.5	269.8	270.0	269.7

Συνθέσεις	Μάζα δοκιμίων (g)				
	94 ημέρες	101 ημέρες	108 ημέρες	115 ημέρες	120 ημέρες
FA-0.5	222.2	222.3	222.0	221.7	222.0
FA-1	241.5	241.6	241.7	241.6	241.7
FA-2	245.0	244.8	245.0	245.0	245.0
CEM II 32.5	267.7	268.1	268.1	268.9	268.1
CEM I 42.5	270.0	270.1	270.4	270.8	270.4

Στο Σχήμα 6-43 παρουσιάζονται γραφικά οι μάζες των δοκιμίων, όπως αυτές καταγράφονται στον Πίνακα 6-32, σε συνάρτηση με τη διάρκεια παραμονής τους στο διαβρωτικό περιβάλλον του οξικού οξέος.



Σχήμα 6-43: Μάζα δοκιμίων σε συνάρτηση με τη διάρκεια παραμονής στο διάλυμα οξικού οξέος

Με τη βοήθεια του Σχήματος 6-43 παρατηρείται ότι οι μάζες όλων των δοκιμίων αρχικά μειώνονται εξαιτίας της διαβρωτικής δράσης του οξικού οξέος, μετά όμως από κάποιο χρονικό διάστημα η μάζα τους φαίνεται πρακτικά να σταθεροποιείται. Εξαιρέση αποτελούν τα δοκίμια της σύνθεσης FA-0.5 τα οποία ακόμα και μετά από την παρέλευση 4 μηνών παραμονής στο οξικό οξύ εξακολουθούν να εμφανίζουν απώλεια μάζας.

Η μείωση της μάζας όλων των δοκιμίων που υποβάλλονται σε οξικό οξύ είναι αποτέλεσμα της διαβρωτικής δράσης του οξικού οξέος. Όσον αφορά τα γεωπολυμερή, όπως προέκυψε έπειτα από βιβλιογραφική ανασκόπηση και αναφέρεται στο Κεφάλαιο 3 η φθορά των γεωπολυμερών κατά την έκθεσή τους σε οξέα συντελείται σε δύο στάδια τα οποία περιγράφονται παρακάτω:

Αρχικά λαμβάνει χώρα άμεση διάβρωση ο ρυθμός της οποίας ελέγχεται από την ταχύτητα της χημικής αντίδρασης ανάμεσα στο διαβρωτικό όξινο περιβάλλον και στο γεωπολυμερικό πλέγμα υψηλού pH ( $\approx 12$ ). Μόλις επέλθει ισορροπία, ο χρόνος της οποίας εξαρτάται από το pH του όξινου διαλύματος, η διάβρωση των γεωπολυμερών συνεχίζεται μέσω διάχυσης του  $H^+$  και των  $K^+$  ή/και  $Na^+$  διαμέσου της υποβαθμισμένης (αλλά όχι πλήρως διαλυμένης) περιοχής του δοκιμίου.

Στο δεύτερο στάδιο όπως αναφέρθηκε παραπάνω η όξινη προσβολή συνεχίζεται μέσω διάχυσης. Τα ιόντα  $H^+$  και  $CH_3COO^-$  διαχέονται στο εσωτερικό των δοκιμίων μέσω των τριχοειδών πόρων και το  $H^+$  προσβάλλει απ' ευθείας το αργιλοπυριτικό δίκτυο (τζελ) προκαλώντας αφαργιλίωση. Αυτή η προσβολή προκαλεί θραύση των δεσμών Si-O-Al, αύξηση του αριθμού των ομάδων Si-OH και Al-OH στα γεωπολυμερή, καθώς και αύξηση της ποσότητας των ιόντων του πυριτικού οξέος στο διάλυμα. Παράλληλα με την άμεση αφαργιλίωση της αργιλοπυριτικής δομής λαμβάνει χώρα και ιοντοεναλλαγή των αλκαλικών ιόντων με τα υδρογονοκατιόντα ως αποτέλεσμα της αλληλεπίδρασης των γεωπολυμερών με τα όξινα διαλύματα η οποία προκαλεί αντικατάσταση των κατιόντων νατρίου του γεωπολυμερικού πλέγματος από ιόντα υδρογόνου και από το υδρόνιο (υδατική μορφή του οξονίου) τα οποία βρίσκονται όξινο διάλυμα [29,40,55].

Ο παραπάνω προτεινόμενος μηχανισμός φθοράς αναφέρεται σε γεωπολυμερικές πάστες ή σε σύνθετα υλικά – κονιάματα όπου όμως τα προστιθέμενα αδρανή είναι κυρίως πυριτικής σύστασης και δεν αντιδρούν με οποιοδήποτε τρόπο με το όξινο περιβάλλον στο οποίο βρίσκονται. Στην παρούσα όμως διατριβή κατά την παρασκευή των κονιαμάτων ιπτάμενης τέφρας για τους λόγους που αναφέρθηκαν στην ενότητα 6-7-2, χρησιμοποιήθηκε ασβεστολιθική άμμος. Η ασβεστολιθική άμμος αντιδρά με το οξικό οξύ με μια αντίδραση διπλής αντικατάστασης (Σχέση 6-4).

Με βάση τα παραπάνω προκύπτει ότι η απώλεια της μάζας των γεωπολυμερικών υλικών είναι συνδυασμός της φθοράς της γεωπολυμερικής πάστας αλλά και της ασβεστολιθικής άμμου από το οξικό οξύ.

Η μεγάλη απώλεια μάζας που παρατηρείται τις πρώτες ημέρες έκθεσης οφείλεται στην αντίδραση της πάστας και της ασβεστολιθικής άμμου με το οξικό οξύ η οποία συντελείται μέχρι να εξουδετερωθεί το όξινο διάλυμα και να επέλθει ισορροπία. Έπειτα η όξινη προσβολή συνεχίζεται μέσω διάχυσης η οποία είναι μια αργή διαδικασία και το λόγο αυτό η μετρούμενη μάζα των δοκιμίων φαίνεται να σταθεροποιείται. Στο σημείο αυτό αξίζει να σημειωθεί ότι στα δοκίμια των συνθέσεων FA-1 και FA-2 παρατηρείται ακόμα και μια μικρή αύξηση της μάζας τους. Η αύξηση αυτή οφείλεται στα προϊόντα της αντίδρασης του άμορφου γεωπολυμερικού πλέγματος με τα οξέα. Όπως αναφέρει η ερευνητική ομάδα του van Deventer τα προϊόντα αυτά δεν είναι διαλυτά σε όξινο περιβάλλον σε αντίθεση με το τσιμέντο Portland. Ως εκ τούτου, συνεισφέρουν ακόμα και στην αύξηση της μάζας των δοκιμίων ενώ δεν παρέχουν κανένα δομικό όφελος [40].

Ίδια συμπεριφορά παρουσιάζουν και τα τσιμεντοκονιάματα των συνθέσεων CEM II 32.5 και CEM I 42.5 κατά την έκθεσή τους στο διάλυμα οξικού οξέος. Όπως παρατηρήθηκε στο παραπάνω σχήμα (Σχήμα 6-43) οι μάζες όλων των συμβατικών κονιαμάτων εμφανίζουν μια μείωση της μάζας τους μέχρι περίπου τις 30 ημέρες παραμονής στο οξικό οξύ. Μετά το χρονικό αυτό διάστημα οι μέσες τιμές των μαζών είναι μάλλον σταθερές. Ο μηχανισμός φθοράς των κονιαμάτων τσιμέντου Portland είναι διαφορετικός και περιγράφεται παρακάτω:

Η τσιμεντόπαστα είναι πλούσια σε ασβέστιο εξαιτίας της παρουσίας τυχόν υπολειμμάτων των κύριων συστατικών του κλίνκερ,  $C_2S$  και  $C_3S$ , αλλά και των προϊόντων ενυδάτωσης δηλαδή του πορτλαντίτη  $[Ca(OH)_2]$  και των C-S-H φάσεων. Οι πλούσιες σε ασβέστιο αυτές ενώσεις της τσιμεντόπαστας αντιδρούν με το οξικό οξύ παράγοντας μια λευκή επικάλυψη που μοιάζει με τζελ, η οποία περιέχει οξικό ασβέστιο, το οποίο είναι το προϊόν της χημικής αντίδρασης της πάστας του OPC με το διάλυμα του οξικού οξέος. Το οξικό ασβέστιο είναι υδατοδιαλυτό και εγκαταλείπει την τσιμεντόπαστα. Το αποασβεστοποιημένο C-S-H, αλλά και το οξικό ασβέστιο δεν έχουν δομικές ιδιότητες [95]. Σαν αποτέλεσμα αυτού, η επιφάνεια του σκυροδέματος OPC γίνεται μαλακή και μπορεί να απομακρυνθεί, προκαλώντας μείωση των μαζών όλων των τσιμεντοκονιαμάτων και γενικά υποβάθμιση των ιδιοτήτων των υλικών αυτών.

Όπως είναι γνωστό, και για την παρασκευή των τσιμεντοκονιαμάτων χρησιμοποιήθηκε ασβεστολιθική άμμος οπότε αναμένεται, όπως και στην περίπτωση των κονιαμάτων ιπτάμενης τέφρας, να αντιδράσει με το οξύ προκαλώντας περαιτέρω απώλεια μάζας των σύνθετων αυτών υλικών.

Η μετρούμενη μείωση των μαζών των δοκιμών συνεχίζεται μέχρι να εξουδετερωθεί το pH του όξινου διαλύματος και μόλις συμβεί αυτό η μάζα των δοκιμών σταθεροποιείται. Όπως και στην περίπτωση των γεωπολυμερών των συνθέσεων FA-1 και FA-2, μετά την παρέλευση 49 ημερών και δύο συνθέσεις τσιμεντοκονιαμάτων παρατηρείται αντιστροφή του φαινομένου και αύξηση της μάζας των δοκιμών. Η αύξηση της μάζας αυτής αποδίδεται σε μέρος του παραγόμενου οξικού ασβεστίου το οποίο αν και υδατοδιαλυτό δεν διαλύθηκε πλήρως πιθανά εξαιτίας του κορεσμού του διαλύματος σε αυτό. Σε κάθε περίπτωση, όπως αναφέρθηκε προηγουμένως, το οξικό ασβέστιο δεν έχει δομικές ιδιότητες.

Συμπερασματικά, όπως προκύπτει με βάση τα παραπάνω διαγράμματα, σε όλα τα δοκίμια (συμβατικά και μη) παρατηρείται σημαντική απώλεια μάζας αποτέλεσμα της διαβρωτικής δράσης του όξινου διαλύματος. Η μείωση ωστόσο της μάζας των δοκιμών είναι αρχικά μεγάλη (τις πρώτες ημέρες έκθεσης), έπειτα βαίνει μειούμενη και τελικά μηδενίζεται. Η συμπεριφορά ωστόσο των δοκιμών της σύνθεσης FA-0.5 ήταν διαφορετική. Τα συγκεκριμένα δοκίμια ακόμα και μετά από την παρέλευση 4 μηνών παραμονής τους στο οξικό οξύ εξακολούθησαν να εμφανίζουν απώλεια μάζας.

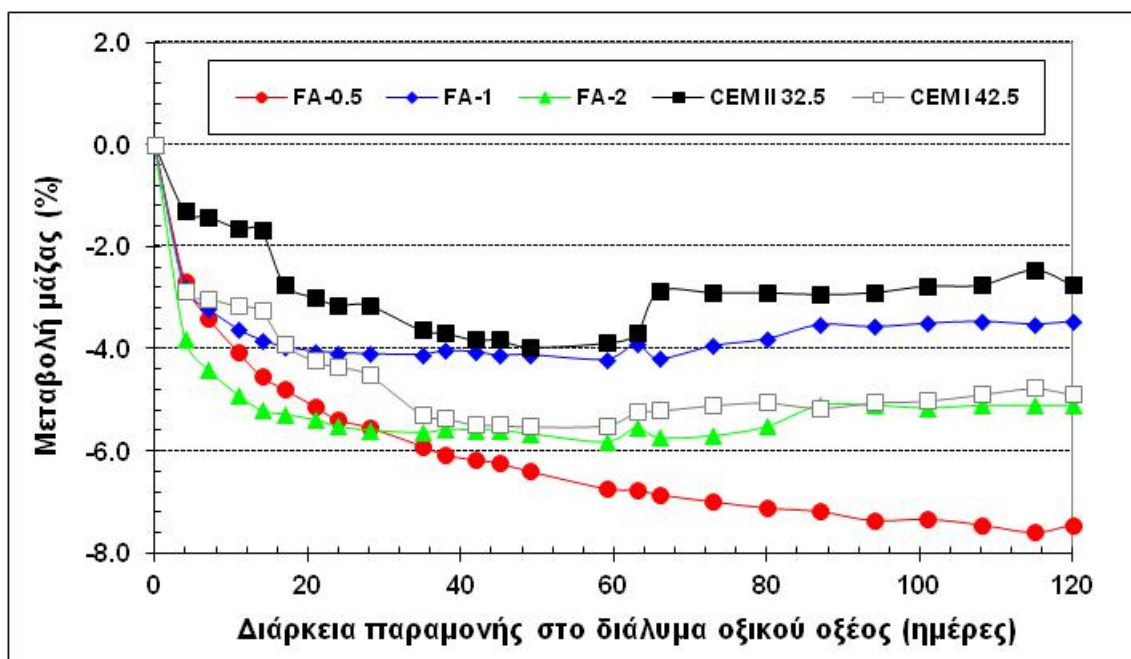
Μια πιθανή εξήγηση της συμπεριφοράς αυτής είναι η εξής: το οξικό οξύ δεν έχει εξουδετερωθεί πλήρως εξαιτίας του γεγονότος ότι τα συγκεκριμένα δοκίμια έχουν τη λιγότερη ασβεστολιθική άμμο που αντιδρά και αυτή με το οξύ και το εξουδετερώνει. Το γεγονός αυτό σε συνδυασμό με το μεγαλύτερο φαινόμενο πορώδες των δοκιμών της σειράς αυτής, όπως εκτιμήθηκε με μετρήσεις υδατοαπορροφητικότητας (δες ενότητα 6-3), επιτρέπει τη διάχυση των  $H^+$  στο γεωπολυμερικό πλέγμα με αποτέλεσμα να συνεχίζεται η διαβρωτική δράση των κατιόντων αυτών.

Ακολούθως παρατίθενται τα αποτελέσματα της % μεταβολής της μάζας των δοκιμών στο διαβρωτικό περιβάλλον του δ.  $CH_3COOH$ . Όπως είναι γνωστό, τα δοκίμια διαφοροποιούνται ως προς τις αρχικές τους μάζες ανάλογα με είδος της πρώτης ύλης που χρησιμοποιήθηκε για τη σύνθεσή τους, ιπτάμενη τέφρα ή τσιμέντο Portland, τον τύπο του τσιμέντου, αλλά και τη ποσότητα της προστιθέμενης άμμου όσον αφορά τα γεωπολυμερικά κονιάματα. Ο υπολογισμός της % μεταβολής της μάζας επιτρέπει τη συγκριτική αξιολόγηση της συμπεριφοράς των δοκιμών κατά την έκθεσή τους στο οξικό οξύ παρά τις διαφορετικές αρχικές μάζες τους.

Στο Σχήμα 6-44 απεικονίζεται η % μεταβολή της μάζας των δοκιμών σε συνάρτηση με τη διάρκεια παραμονής τους στο διάλυμα οξικού οξέος 5% κ.β.



Και με τη βοήθεια του αυτού προκύπτει ότι οι μάζες όλων των δοκιμίων ελαττώνονται ως αποτέλεσμα της διαβρωτικής δράσης του οξικού οξέος. Ωστόσο η μείωση της μάζας των δοκιμίων δεν παραμένει η ίδια σε όλο το χρονικό διάστημα παραμονής τους στο οξύ.



Σχήμα 6-44: % Μεταβολή μάζας δοκιμίων σε συνάρτηση με το χρόνο παραμονής στο δ. CH<sub>3</sub>COOH

Επιβεβαιώνοντας τις προηγούμενες παρατηρήσεις που έγιναν επί των σχημάτων των μέσων τιμών των μαζών στο Σχήμα 6-44 διακρίνονται τρεις (3) περιοχές.

Στην πρώτη (I) περιοχή δηλαδή στις πρώτες 4 ημέρες έκθεσης παρατηρείται μια απότομη μείωση των μαζών όλων των δοκιμίων ανεξαρτήτως από το είδος της πρώτης ύλης. Όπως αναφέρθηκε προηγουμένως, στη περιοχή αυτή συντελείται άμεση διάβρωση της πρώτης ύλης και της ασβεστολιθικής άμμου.

Μόλις εξουδετερωθεί το οξύ και επέλθει η ισορροπία, η διάβρωση συνεχίζεται με μικρότερο όμως ρυθμό, επομένως και η απώλεια της μάζας είναι επίσης μικρότερη. Η μάζα όλων των δοκιμίων, με εξαίρεση τα δοκίμια της σύνθεσης FA-0.5, τελικά σταθεροποιείται. Η διάβρωση μέσω διάχυσης συνιστά τη δεύτερη (II) περιοχή. Τα όρια της περιοχής αυτής διαφοροποιούνται ανάλογα με το είδος της πρώτης ύλης και τη σύνθεση. Συγκεκριμένα τα δοκίμια της σύνθεσης FA-1 και FA-2 εμφανίζουν μηδενική μεταβολή της μάζας τους μετά τις 28 ημέρες έκθεσης στο οξικό οξύ ενώ τα τσιμεντοκονιάματα της σύνθεσης CEM II 32.5 και της σύνθεσης CEM I 42.5 επίσης παρουσιάζουν σταθερή μάζα μετά τις 42 ημέρες.

Η τρίτη (III) περιοχή αποτελεί το στάδιο όπου η διάβρωση των δοκιμίων έχει πρακτικά ολοκληρωθεί, η μάζα των δοκιμίων παραμένει σταθερή ενώ σε κάποιες συνθέσεις παρατηρείται ακόμα και αύξηση της μάζας τους. Η περιοχή αυτή, ωστόσο δεν παρατηρείται στα δοκίμια της σύνθεσης FA-0.5 όπου η απώλεια της μάζας τους συνεχίζεται ακόμα και με την πάροδο 4 μηνών. Πιθανά να απαιτείται μεγαλύτερο χρονικό διάστημα για τη σταθεροποίηση της μάζας των δοκιμίων της εν λόγω σύνθεσης.

Αξιοσημείωτο είναι επίσης το γεγονός ότι τα δοκίμια της σύνθεσης FA-0.5 εμφανίζουν την μεγαλύτερη % απώλεια μάζας και τα τσιμεντοκονιάματα CEM II 32.5 την μικρότερη μετά την ολοκλήρωση των 4 μηνών παραμονής στο διαβρωτικό περιβάλλον του οξικού οξέος. Αξίζει να σημειωθεί ότι μέχρι τη συμπλήρωση 20 ημερών τα τσιμεντοκονιάματα ανεξάρτητα



από τον τύπο τσιμέντου που χρησιμοποιήθηκε για την παρασκευή τους φέρονται να παρουσιάζουν καλύτερη συμπεριφορά όσον αφορά την % μείωση της μάζας τους σε σχέση με τα γεωπολυμερικά κονιάματα. Ωστόσο, μετά το χρονικό αυτό διάστημα και μέχρι την ολοκλήρωση της δοκιμής, τα δοκίμια της σύνθεσης CEM I 42.5 απώλεσαν σημαντικό ποσοστό της μάζας τους και εμφάνισαν παρόμοια συμπεριφορά με τα δοκίμια της σύνθεσης FA-2. Τα δοκίμια της σειράς FA-1 παρουσίασαν την μικρότερη απώλεια μάζας από όλα τα γεωπολυμερικά κονιάματα και μάλιστα η συμπεριφορά τους θα μπορούσε να χαρακτηριστεί ανταγωνιστική των τσιμεντοκονιαμάτων της σύνθεσης CEM II 32.5.

Με τη βοήθεια του Σχήματος 6-44 προκύπτει ένα ακόμα ενδιαφέρον συμπέρασμα. Η απώλεια μάζας των γεωπολυμερικών κονιαμάτων διαφοροποιείται ανάλογα με το ποσοστό της προστιθέμενης άμμου και το χρονικό διάστημα παραμονής στο διάλυμα οξικού οξέος. Ωστόσο, εντύπωση προκαλεί το γεγονός ότι ενώ στις τέσσερις πρώτες μέρες τα δοκίμια της σύνθεσης FA-2 εμφανίζουν την μεγαλύτερη απώλεια μάζας 3.8%, και τα δοκίμια της σύνθεσης FA-0.5 την μικρότερη απώλεια 2.7% εντούτοις στο τέλος της δοκιμής δηλαδή στους 4 μήνες, το φαινόμενο έχει αντιστραφεί και τα δοκίμια της σύνθεσης FA-0.5 παρουσιάζουν τη μεγαλύτερη απώλεια μάζας 7.4% και τα δοκίμια της σύνθεσης FA-1 τη μικρότερη 3.5%.

Μια λογική εξήγηση της συμπεριφοράς αυτής είναι η εξής: αρχικά μόλις εκτεθούν τα δοκίμια στο οξικό οξύ λαμβάνει χώρα άμεση διάβρωση. Στην αντίδραση όμως συμμετέχει όχι μόνο το γεωπολυμερικό πλέγμα αλλά και η ασβεστολιθική άμμος συμβάλλοντας στην απώλεια της μάζας των σύνθετων κονιαμάτων. Επομένως, το γεγονός ότι τα δοκίμια της σύνθεσης FA-2 περιέχουν τη μεγαλύτερη ποσότητα σε ασβεστολιθική άμμο έχει ως αποτέλεσμα τα δοκίμια αυτά να εμφανίζουν και τη μεγαλύτερη απώλεια μάζας ακολουθούμενα σε ποσοστό μεταβολής από τα δοκίμια της σύνθεσης FA-1 ενώ τα δοκίμια της σειράς FA-0.5 παρουσίασαν, όπως αναμενόταν λόγω της μικρότερης προστιθέμενης άμμου, και τη μικρότερη απώλεια μάζας.

Μετά όμως από το στάδιο της άμεσης αντίδρασης, όπως έχει αναφέρει και η ερευνητική ομάδα του van Deventer συντελείται διάβρωση μέσω διάχυσης. Η διάχυση των υδρογονοκατιόντων εξαρτάται προφανώς από τη διαπερατότητα των υλικών αυτών. Επομένως, τα δοκίμια της σύνθεσης FA-0.5 που όπως εκτιμήθηκε από την % αύξηση του βάρους τους κατά τη δοκιμή εμβάπτισης μέχρι κορεσμού (δες ενότητα 6-3) εμφανίζουν το μεγαλύτερο ανοιχτό πορώδες άρα και τη μεγαλύτερη διαπερατότητα θα διευκολύνουν τη διάχυση των κατιόντων αυτών. Η συνεχής μείωση της μάζας των συγκεκριμένων δοκιμίων οφείλεται στη διαβρωτική δράση των ιόντων αυτών που διαχέονται και προκαλούν αφαιρούμενη του γεωπολυμερικού πλέγματος. Για το λόγο αυτό όπως διαπιστώθηκε πειραματικά η απώλεια της μάζας των συγκεκριμένων δοκιμίων μετά τις 28 ημέρες ήταν η μεγαλύτερη σε σύγκριση με τις αντίστοιχες μειώσεις που υπέστησαν τα υπόλοιπα γεωπολυμερικά κονιάματα και των δύο συνθέσεων.

Εντύπωση ωστόσο προκαλεί το γεγονός ότι ενώ θα αναμενόταν τα δοκίμια της σύνθεσης FA-2 λόγω της μεγαλύτερης συνεκτικότητάς τους, (δες δοκιμή εκτίμηση ανοιχτού πορώδους – ενότητα 6-3), να εμφανίζουν την μεγαλύτερη ανθεκτικότητα στο διάλυμα οξικού οξέος, τα πειραματικά δεδομένα της παρούσας διατριβής διέψευσαν την πεποίθηση αυτή. Αντίθετα, τα συγκεκριμένα δοκίμια παρουσίασαν μεγαλύτερη απώλεια μάζας η οποία μάλιστα από την αρχή της δοκιμής και μέχρι της ολοκλήρωσής της ήταν συνεχώς μεγαλύτερη της αντίστοιχης των δοκιμίων της σύνθεσης FA-1. Πιθανά, η μεγάλη ποσότητα της προστιθέμενης ασβεστολιθικής άμμου που περιέχουν τα δοκίμια αυτά και η οποία αντιδρά κατά το πρώτο στάδιο με το οξικό οξύ να υποβάθμισε σημαντικά τη δομή των υλικών αυτών και να δημιούργησε κενούς πόρους – ρωγμές. Διαμέσου των κενών αυτών που δημιουργήθηκαν διείσδυσαν τα υδρογονοκατιόντα προκαλώντας φθορά στα δοκίμια αυτά.

Επιπρόσθετα, η συνεκτικότερη δομή των δοκιμίων της σύνθεσης FA-1 σε σχέση με την αντίστοιχη των δοκιμίων της σύνθεσης FA-0.5 εμπόδισε σε μεγαλύτερο βαθμό την είσοδο των βλαβερών υδρογονοκατιόντων και την ιοντοεναλλαγή τους με τα αλκαλικά μεταλλοκατιόντα που περιέχονται στο γεωπολυμερικό πλέγμα με αποτέλεσμα τα δοκίμια αυτά να εμφανίσουν από την έβδομη κιόλας ημέρα έκθεσης στο οξικό οξύ μικρότερη μείωση της μάζας τους σε σχέση με την αντίστοιχη των δοκιμίων της σύνθεσης FA-0.5. Εν κατακλείδι, τα γεωπολυμερή της σύνθεσης FA-1 εμφανίζουν την καλύτερη συμπεριφορά κατά την έκθεσή τους σε οξέα.

Όσον αφορά τη συμπεριφορά των συμβατικών κονιαμάτων κατά την έκθεσή τους στο διαβρωτικό διάλυμα  $\text{CH}_3\text{COOH}$  με τη βοήθεια του Σχήματος 6-44 παρατηρούνται τα εξής:

Τα δοκίμια της σύνθεσης CEM I 42.5 υπέστησαν μεγαλύτερη απώλεια μάζας σε σχέση με τα δοκίμια της σύνθεσης CEM II 32.5. Η προσθήκη ποζολανικών υλικών κατά την παρασκευή του τσιμέντου τύπου II βελτίωσε τη συμπεριφορά του παραγόμενου κονιάματος σε οξέα. Το αποτέλεσμα αυτό ήταν αναμενόμενο και αποδίδεται στη φυσική, χημική δράση που επιφέρει η προσθήκη ποζολανικών υλικών στο κλίνκερ καθώς επίσης και στην ελάττωση της θερμότητας που εκλύεται κατά την ενυδάτωση του τσιμέντου η οποία ενοχοποιείται σε κάποιες περιπτώσεις για τη δημιουργία ρωγμών. Η φυσική δράση της χρήσης ποζολανικών υλικών έγκειται στο μικρότερο μέγεθος των κόκκων τους, οπότε με φυσικό τρόπο μειώνεται το πορώδες του παραγόμενου προϊόντος. Η χημική δράση, τέλος, έχει να κάνει με την ποζολανική αντίδραση όπου το δραστικό, υδατοδιαλυτό  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  αντιδρά με τα ποζολανικά υλικά δημιουργώντας τις ισχυρότερες C-S-H φάσεις. Με βάση τα παραπάνω είναι προφανές ότι η προσθήκη τέτοιων υλικών αυξάνει την ανθεκτικότητα των συμβατικών τσιμεντοειδών δομικών υλικών σε διάφορα διαβρωτικά προϊόντα, επομένως παρατηρείται και μικρότερη απώλεια μάζας.

### Οπτική επιθεώρηση

Οπτική επιθεώρηση στα δοκίμια πραγματοποιούνταν σε διάφορα χρονικά διαστήματα και καταγραφόταν οποιαδήποτε μεταβολή παρατηρούνταν. Επιπλέον λαμβάνονταν και ενδεικτικές φωτογραφίες προκειμένου να αποτυπωθεί η φθορά που προκαλούσε το οξικό οξύ σε όλα τα δοκίμια.

Η πρώτη σημαντική μεταβολή παρατηρήθηκε κατά την τοποθέτηση των δοκιμίων στο διάλυμα του οξικού οξέος. Μόλις ήρθαν σε επαφή τα δοκίμια με το οξικό οξύ παρατηρήθηκαν μικρές φυσαλίδες στην επιφάνεια των δοκιμίων, οι οποίες αποδόθηκαν στην έκλυση  $\text{CO}_2$ . Το  $\text{CO}_2$  αποτελεί προϊόν της αντίδρασης διπλής αντικατάστασης της ασβεστολιθικής άμμου που εμπεριέχεται σε όλα τα δοκίμια με το οξικό οξύ. Σε κάθε περίπτωση, η διαβρωτική δράση του οξικού οξέος δεν περιορίζεται μόνο στην ασβεστολιθική άμμο, αλλά όπως έχει αναφερθεί προκαλεί φθορά και στο συνδετικό υλικό των κονιαμάτων δηλαδή το τσιμέντο ή το γεωπολυμερικό πλέγμα της αλκαλικά ενεργοποιημένης ιπτάμενης τέφρας ανάλογα με το είδος των δοκιμίων. Η διαβρωτική αυτή δράση του οξικού οξέος ήταν πιο έντονη στα δοκίμια ιπτάμενης τέφρας σε σχέση με τα τσιμεντοκονιάματα και προκάλεσε ήπια επιφανειακή φθορά.

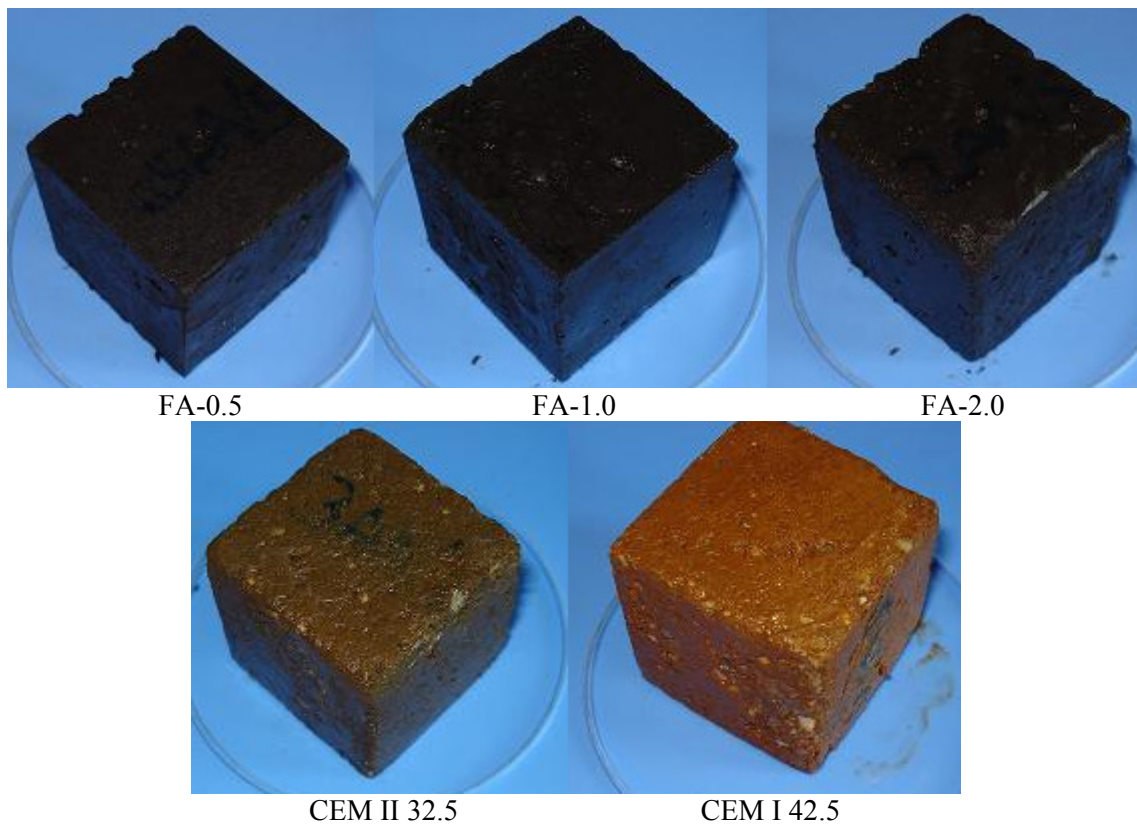
Την 14 ημέρα παραμονής των δοκιμίων στο οξικό οξύ πραγματοποιήθηκε εκ νέου οπτική επιθεώρηση. Σε όλα τα δοκίμια παρατηρήθηκαν αποφλοιώσεις εξαιτίας της έκθεσής τους στο διαβρωτικό διάλυμα του οξικού οξέος. Η επιφανειακή αυτή φθορά είναι υπεύθυνη για τη μείωση της μάζας τους όπως αυτή καταγράφηκε πειραματικά. Αξίζει να σημειωθεί ότι στο διάστημα αυτό των 14 ημερών εκτός από την επιφανειακή αυτή φθορά δεν σημειώθηκαν άλλες σημαντικές μεταβολές σε κανένα δοκίμιο όπως ρωγμές ή αποκολλήσεις τμημάτων.

Προφανώς, το ασθενέστερο οξικό οξύ σε σχέση με το θειικό οξύ (δες 6.7.3.2) απαιτεί περισσότερο χρόνο για τη διάβρωση των δοκιμίων.

Παρά τη συμπλήρωση 28 ημερών παραμονής στο οξικό οξύ μακροσκοπικά δεν παρατηρήθηκε καμιά αξιόλογη μεταβολή σε κανένα δοκίμιο. Το γεγονός αυτό προκαλεί εντύπωση δεδομένου ότι όλα τα δοκίμια έχουν απωλέσει σημαντικό ποσοστό της αρχικής τους μάζας το οποίο φτάνει ακόμα και το -4.5% για τα τσιμεντοκονιάματα της σύνθεσης CEM I 42.5 και το -5.6% για τα κονιάματα ιπτάμενης τέφρας της σύνθεσης FA-2. Αξιοσημείωτη είναι και η μείωση των αντοχών στην ηλικία των 28 ημερών η οποία αγγίζει το 46.4% για τα τσιμεντοκονιάματα της σύνθεσης CEM I 42.5 και το 45.3% για τα κονιάματα της σύνθεσης FA-0.5 της θλιπτικής αντοχής των 6 μηνών που αποτελεί και την αντοχή αναφοράς. Προφανώς η αποδόμηση του γεωπολυμερικού πλέγματος ή της τσιμεντόπαστας έχει φθείρει τα κονιάματα εσωτερικά.

Η υποβάθμιση των ιδιοτήτων των δοκιμίων που εκτίθενται στο διάλυμα του οξικού οξέος άρχισε να γίνεται ορατή με την ολοκλήρωση 2 μηνών παραμονής. Η φθορά αυτή ήταν πιο έντονη στα τσιμεντοκονιάματα όπου και παρατηρήθηκαν σημαντικές απολεπίσεις στην επιφάνεια των δοκιμίων αποκαλύπτοντας τους κόκκους της άμμου. Οι κόκκοι αυτοί χρωματίστηκαν άσπροι πιθανά εξαιτίας της αντίδρασης της ασβεστολιθικής άμμου με το οξικό οξύ. Αντίθετα στα κονιάματα της ιπτάμενης τέφρας ένα δίκτυο τριχοειδών επιφανειακών ρωγμών έκανε την εμφάνιση του στην επιφάνεια των δοκιμίων.

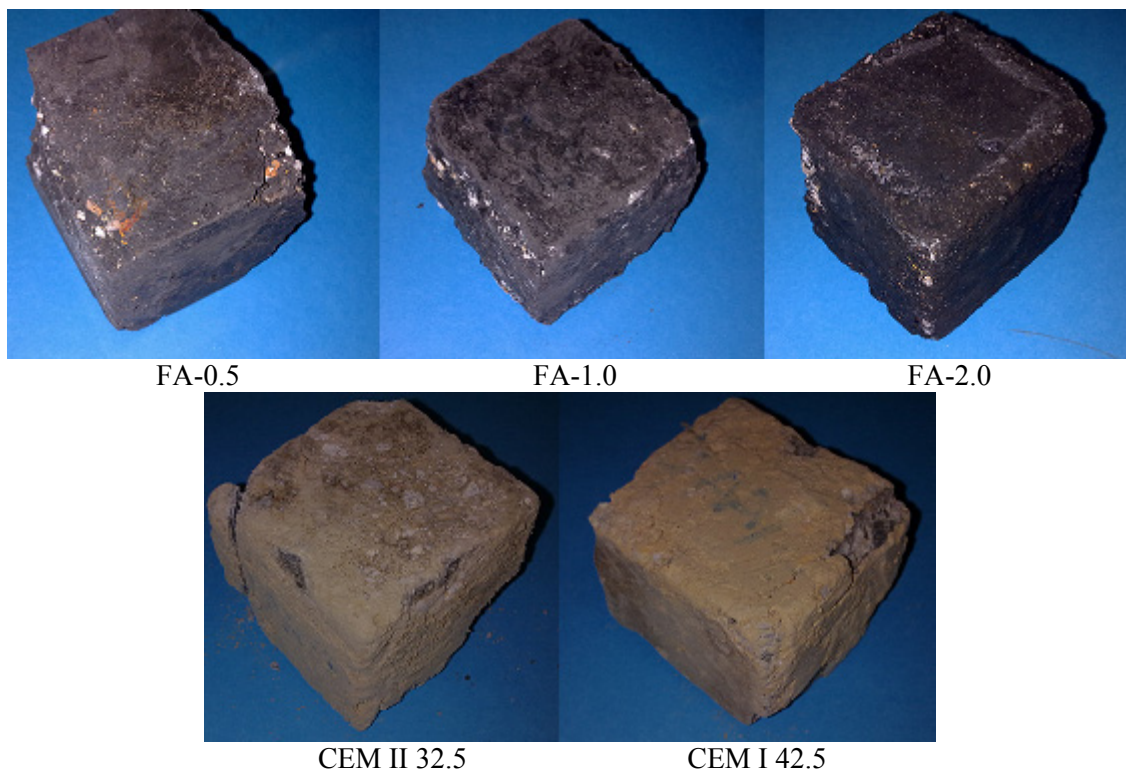
Στο Σχήμα 6-45 απεικονίζονται ενδεικτικά οι φωτογραφίες ενός δοκιμίου ανά σύνθεση μετά από τη συμπλήρωση 2 μηνών παραμονής στο διαβρωτικό περιβάλλον του οξικού οξέος 5% κ.β.



Σχήμα 6-45: Φωτογραφίες δοκιμίων μετά τη συμπλήρωση 2 μηνών παραμονής στο διάλυμα οξικού οξέος

Όπως έχει αναφερθεί, μετά από 4 μήνες παραμονής των δοκιμίων στο οξικό οξύ διεκόπη η δοκιμή της ανθεκτικότητας των τσιμεντοκονιαμάτων και των κονιαμάτων ιπτάμενης τέφρας στο οξύ αυτό. Η οπτική επιθεώρηση που πραγματοποιήθηκε λόγω της συμπλήρωσης των 4 μηνών ανέδειξε τη σημαντική φθορά όλων των δοκιμίων. Όσον αφορά τα τσιμεντοκονιάματα, συμπληρωματικά της επιφανειακής φθοράς και της αποκάλυψης των κόκκων της άμμου, παρατηρήθηκε αποκολλήσεις τμημάτων των δοκιμίων στις ακμές τους.

Η φθορά στα γεωπολυμερικά κονιάματα της ιπτάμενης τέφρας ήταν επίσης σημαντική. Η επιφανειακή φθορά όπως αυτή έλαβε χώρα μέσα από ένα δίκτυο επιφανειακών ρωγμών αποκάλυψε τους κόκκους της ασβεστολιθικής άμμου οι οποίοι κατά τα γνωστά διαβρώθηκαν και χρωματίστηκαν άσπροι. Στο Σχήμα 6-46 δίνονται οι φωτογραφίες των δοκιμίων όλων των συνθέσεων μετά τη συμπλήρωση 4 μηνών έκθεσης στο δ.  $\text{CH}_3\text{COOH}$ .



Σχήμα 6-46: Φωτογραφίες δοκιμίων μετά τη συμπλήρωση 4 μηνών στο διάλυμα οξικού οξέος

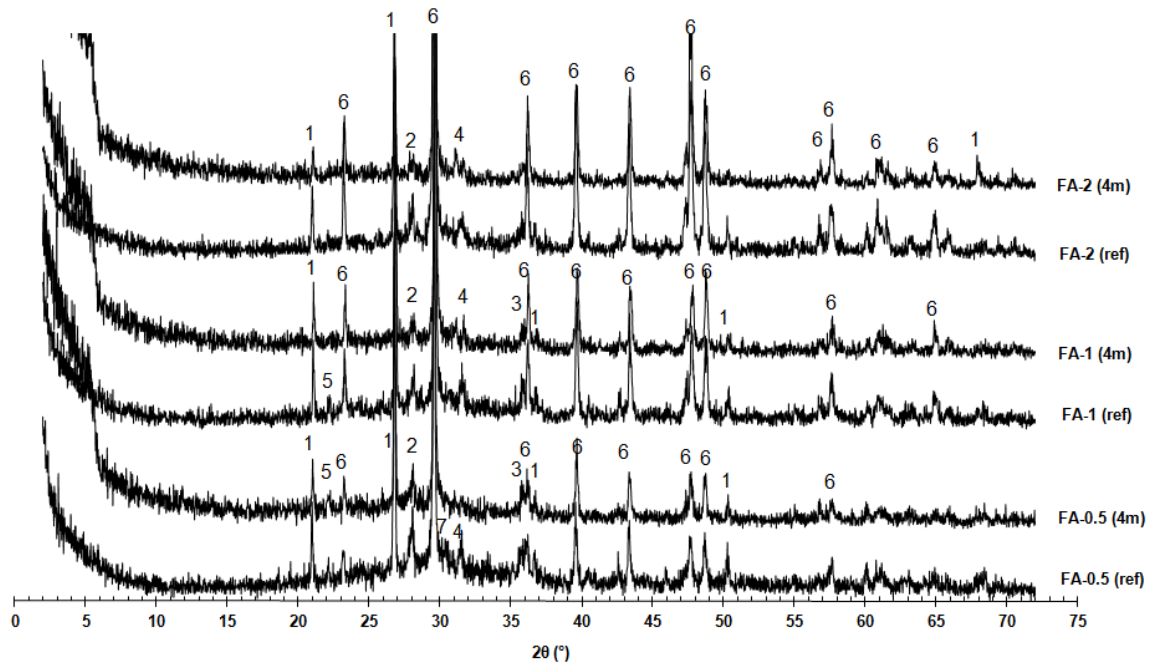
Η εμφάνιση των τριχοειδών ρωγμών στην επιφάνεια των κονιαμάτων ιπτάμενης τέφρας εξαιτίας της έκθεσής τους σε οξέα είχε επίσης παρατηρηθεί σε εργασίες της Bakharev και της ερευνητικής της ομάδας. Η ερευνήτρια αυτή είχε επισημάνει ότι ανάλογα με την απόδοση της γεωπολυμερικής αντίδρασης παρατηρείται και διαφορετικό είδος φθοράς σε οξέα. Συγκεκριμένα, τα επαρκώς σχηματισμένα γεωπολυμερή υψηλής απόδοσης φθείρονται με σχηματισμό ρωγμών στην άμορφη πολυμερική μήτρα, ενώ τα γεωπολυμερή χαμηλής απόδοσης φθείρονται μέσω κρυσταλλοποίησης των ζεόλιθων και σχηματισμού εύθραυστων κοκκοειδών δομών [29,95].

### Ορυκτολογική ανάλυση

Στο Σχήμα 6-47 εμφανίζονται τα διαγράμματα XRD των γεωπολυμερικών κονιαμάτων που υποβλήθηκαν σε οξικό οξύ προκειμένου να διερευνηθεί αν υπάρχει οποιαδήποτε ορυκτολογική μεταβολή στη δομή τους εξαιτίας της έκθεσής τους στο διαβρωτικό αυτό



περιβάλλον. Για το σκοπό αυτό συλλέχθηκαν δείγματα για ανάλυση από όλα τα δοκίμια μετά από χρονικό διάστημα 4 μηνών παραμονής στο οξικό οξύ. Επιπρόσθετα, τα ακτινοδιαγράμματα που προέκυψαν συγκρίθηκαν με τα αντίστοιχα ακτινοδιαγράμματα δοκιμίων που δεν τοποθετήθηκαν στο οξύ και για το λόγο αυτό θεωρήθηκαν δοκίμια αναφοράς.



Σχήμα 6-47: Διαγράμματα XRD των γεωπολυμερών ιπτάμενης τέφρας πριν (ref) και μετά από 4 μήνες (4 months) έκθεσης στο δ.  $\text{CH}_3\text{COOH}$

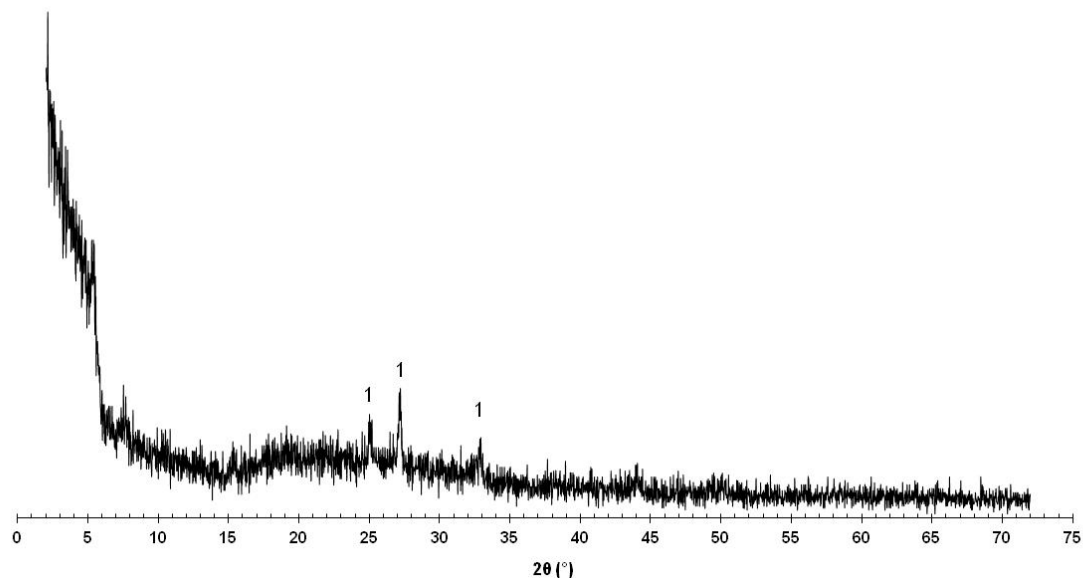
(1. Χαλαζίας, 2. Αλβίτης (Αστριος), 3. Μαγγεμίτης, 4. Γκελενίτης, 5. Χριστοβαλίτης, 6. Ασβεστίτης, 7. Νατρίτης)

Με τη βοήθεια του σχήματος αυτού είναι προφανές ότι παρά την έκθεση των γεωπολυμερών σε οξικό οξύ δεν ανιχνεύθηκε καμία νέα φάση. Εντοπίστηκαν μόνο οι κύριες ορυκτολογικές φάσεις που περιέχονται στα γεωπολυμερικά κονιάματα προ έκθεσης στο οξύ αυτό. Η μόνη αξιόλογη μεταβολή που παρατηρήθηκε σε όλα τα δοκίμια ανεξαρτήτως σύνθεσης ήταν η σημαντική μείωση της ευρείας καμπύλης μεταξύ 20 και 35°. Η καμπύλη αυτή είναι ενδεικτική του άμορφου γεωπολυμερικού πλέγματος και το γεγονός ότι η καμπύλη αυτή εξαφανίζεται οφείλεται στην αποδόμηση του γεωπολυμερικού πλέγματος εξαιτίας της διαβρωτικής δράσης του οξέος.

Στην διαβρωτική δράση του οξικού οξέος, επίσης, αποδίδεται και η μείωση της έντασης των κορυφών των κρυσταλλικών φάσεων που διαπιστώθηκε σε όλα τα διαγράμματα των δοκιμίων μετά την έκθεσή τους στο οξύ. Στην περίπτωση αυτή η δημιουργία νέων άμορφων φάσεων πιθανά να «επικάλυψε» τις κορυφές αυτές δυσχεραίνοντας την ανίχνευσή τους με τη βοήθεια του XRD. Την άποψη αυτή διατύπωσε σε εργασία της και η Bakharev [29]. Σε καμία περίπτωση, δεν πρέπει να αποκλειστεί η πιθανότητα η μείωση της έντασης των κορυφών αυτών να οφείλεται σε μερική διάβρωση – κατανάλωση των κρυσταλλικών αυτών ενώσεων από το οξύ.

Μετά το πέρας των 4 μηνών, που σηματοδότησε και την ολοκλήρωση της δοκιμής, στο διάλυμα του οξικού οξέος στο οποίο παρέμειναν τα γεωπολυμερικά κονιάματα παρατηρήθηκε ένα αιωρούμενο κολλοειδές άχρωμο πήγμα. Η ουσία αυτή μετά από ξήρανση

υποβλήθηκε σε ανάλυση με XRD προκειμένου να διερευνηθεί η δομή της. Το ακτινοδιάγραμμα που προέκυψε δίνεται στο Σχήμα 6-48.



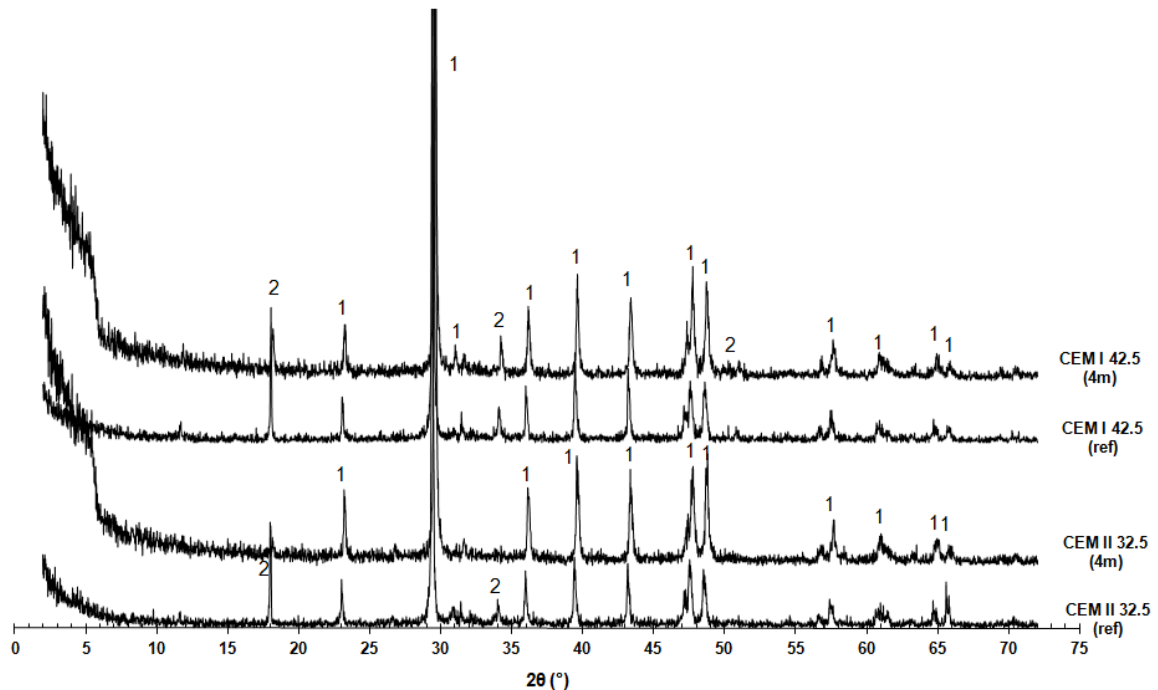
Σχήμα 6-48: Διάγραμμα XRD του αιωρήματος που παρατηρήθηκε στο διάλυμα οξικού οξέος κατά τη συντήρηση των γεωπολυμερών ιπτάμενης τέφρας  
(1. Ανθρακικό ασβέστιο)

Όπως είναι φανερό στο Σχήμα 6-48, με εξαίρεση τις χαρακτηριστικές ανακλάσεις μικρής έντασης του ανθρακικού ασβεστίου εξαιτίας της άμμου, δεν ανιχνεύθηκαν άλλες κρυσταλλικές φάσεις στο συγκεκριμένο ακτινοδιάγραμμα που να συνδέονται με την παρουσία του γεωπολυμερικού συνδετικού υλικού. Προφανώς, το αιώρημα αυτό είναι κατά κύριο λόγο άμορφο. Όπως είναι γνωστό, η όξινη προσβολή των γεωπολυμερών, επιφέρει αποδόμηση του γεωπολυμερικού πλέγματος με αποτέλεσμα τη δημιουργία νέων επίσης άμορφων πυριτικών ή αργιλοπυριτικών ενώσεων. Το γεγονός ότι τα προϊόντα αυτά δεν είναι κρυσταλλικά δεν επιτρέπει την ανίχνευσή τους με XRD.

Με βάση τις παραπάνω παρατηρήσεις συμπεραίνεται ότι σε κανένα διάγραμμα δεν ανιχνεύθηκαν νέες κρυσταλλικές φάσεις εξαιτίας της έκθεσης των κονιαμάτων της ιπτάμενης τέφρας στο οξικό οξύ. Το συμπέρασμα αυτό έρχεται σε συμφωνία με ανάλογη διαπίστωση που είχε διατυπώσει η Bakharev et al. Η ερευνητική αυτή ομάδα είχε επισημάνει ότι μόνο τα γεωπολυμερή χαμηλής απόδοσης φθείρονται μέσω σχηματισμού νέων ζεολιθικών φάσεων και σχηματισμού εύθραυστων κοκκοειδών δομών [29,95].

Όσον αφορά τη συμπεριφορά των τσιμεντοκονιαμάτων σε οξικό οξύ, η ορυκτολογική ανάλυση που πραγματοποιήθηκε δεν έδειξε καμία μεταβολή στη δομή των δοκιμίων αυτών (Σχήμα 6-49). Οι μόνες κορυφές που ανιχνεύθηκαν ήταν οι χαρακτηριστικές του ασβεστίτη και οφείλονται στην παρουσία της ασβεστολιθικής άμμου. Στην περίπτωση, ωστόσο, των δοκιμίων της σύνθεσης CEM 42.5 ανιχνεύθηκε και πορτλαντίτης. Οι ανιχνευθείσες αυτές ενώσεις, ωστόσο, προϋπήρχαν της έκθεσης των τσιμεντοκονιαμάτων στο οξικό οξύ. Όπως είναι γνωστό, το οξικό οξύ προσβάλλει τις ένυδρες ασβεστοπυριτικές και ασβεσταργλικές φάσεις του τσιμεντοπολτού, προκαλώντας την αποασβεστοποίησή τους. Το ελεύθερο αυτό ασβέστιο εν συνεχεία αντιδρά με το οξικό ανιόν σχηματίζοντας οξικό ασβέστιο [29,95]. Κατά

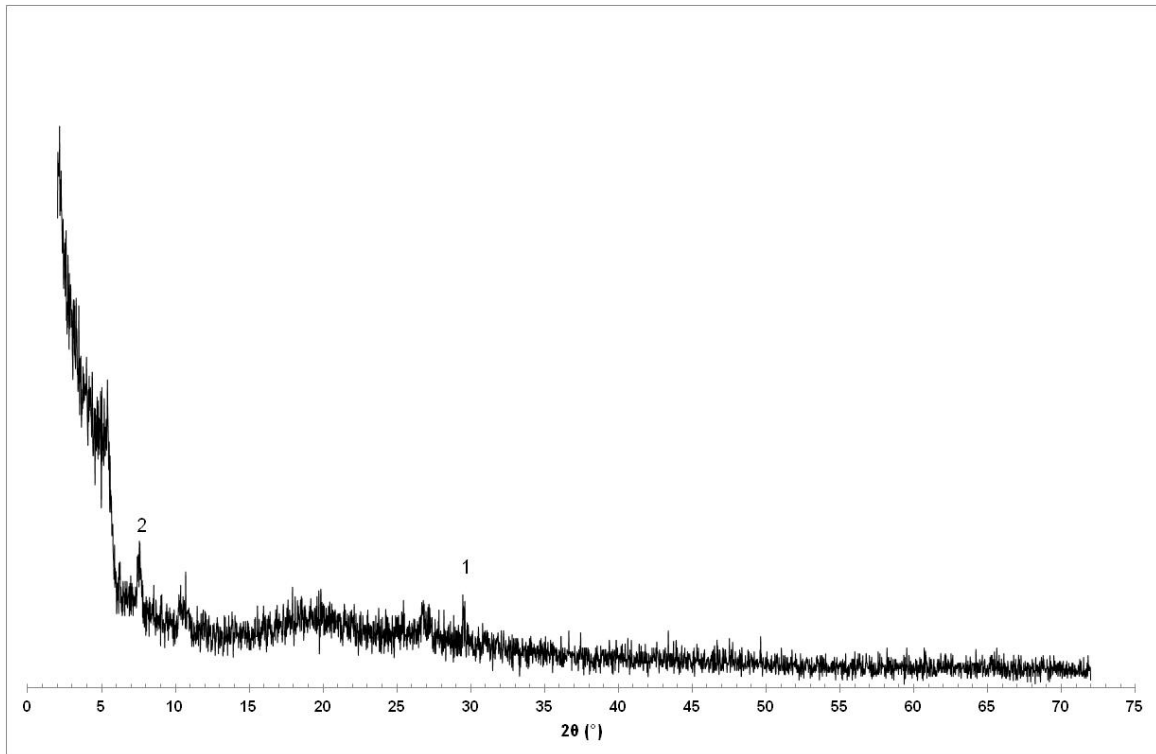
την ανάλυση των δοκιμίων με περίθλαση ακτίνων X δεν εντοπίστηκαν οι ανακλάσεις του οξικού ασβεστίου. Πιθανά, οι κορυφές του ασβεστίτη εξαιτίας της παρουσίας της άμμου να επισκίασαν τις αντίστοιχες κορυφές του οξικού οξέος.



Σχήμα 6-49: Διαγράμματα XRD των τσιμεντοκονιαμάτων πριν (ref) και μετά από 4 μήνες (4 months) έκθεσης στο δ.  $\text{CH}_3\text{COOH}$   
(1. Ασβεστίτης, 2. Πορτλαντίτης)

Το ίζημα που δημιουργήθηκε εξαιτίας της διαβρωτικής δράσης του οξικού οξέος στα τσιμεντοκονιάματα συλλέχθηκε, ξηράνθηκε και μελετήθηκε με περίθλαση ακτίνων X. Το ακτινοδιάγραμμα του ιζήματος αυτού παρουσιάζεται στο Σχήμα 6-50.

Όπως προκύπτει με τη βοήθεια του Σχήματος 6-50, το ίζημα αυτό είναι κατά βάση άμορφο. Οι περισσότερες κορυφές του ασβεστίτη δεν εμφανίζονται και εντοπίζεται μόνο η χαρακτηριστική ανάκλαση του στις  $29.2^\circ$  με  $d=3.02 \text{ \AA}$  και η αντίστοιχη ανάκλαση του οξειδίου του πυριτίου στις  $\approx 7.2^\circ$  με  $d=117.18 \text{ \AA}$ . Η μείωση της έντασης των χαρακτηριστικών κορυφών του ασβεστίτη οφείλεται στη αντίδραση της ασβεστολιθικής άμμου με το οξύ, η οποία οδηγεί σε διάσπαση του ασβεστίτη προς οξικό ασβέστιο και ανθρακικό οξύ. Η αντίδραση του οξειδίου του πυριτίου εξηγείται από την αποασβεστοποίηση των C-S-H φάσεων.



Σχήμα 6-50: Διάγραμμα XRD του ιζήματος που παρατηρήθηκε στο διάλυμα οξικού οξέος κατά τη συντήρηση των τσιμεντοκονιαμάτων  
(1. Ασβεστίτης, 2. Οξείδιο του πυριτίου)

### Αντοχές σε θλίψη

Όπως είναι γνωστό, η μέτρηση της μάζας των δοκιμίων αποτελεί μια έμμεση μέτρηση και για το λόγο αυτό είναι πολύ πιθανό να δώσει εσφαλμένα αποτελέσματα ειδικά κατά τη σύγκριση της συμπεριφοράς διαφορετικών συνδετικών υλικών σε οξέα όπου ο μηχανισμός της φθοράς ή οι διαλυτότητες των προϊόντων της αποσύνθεσης διαφέρουν.

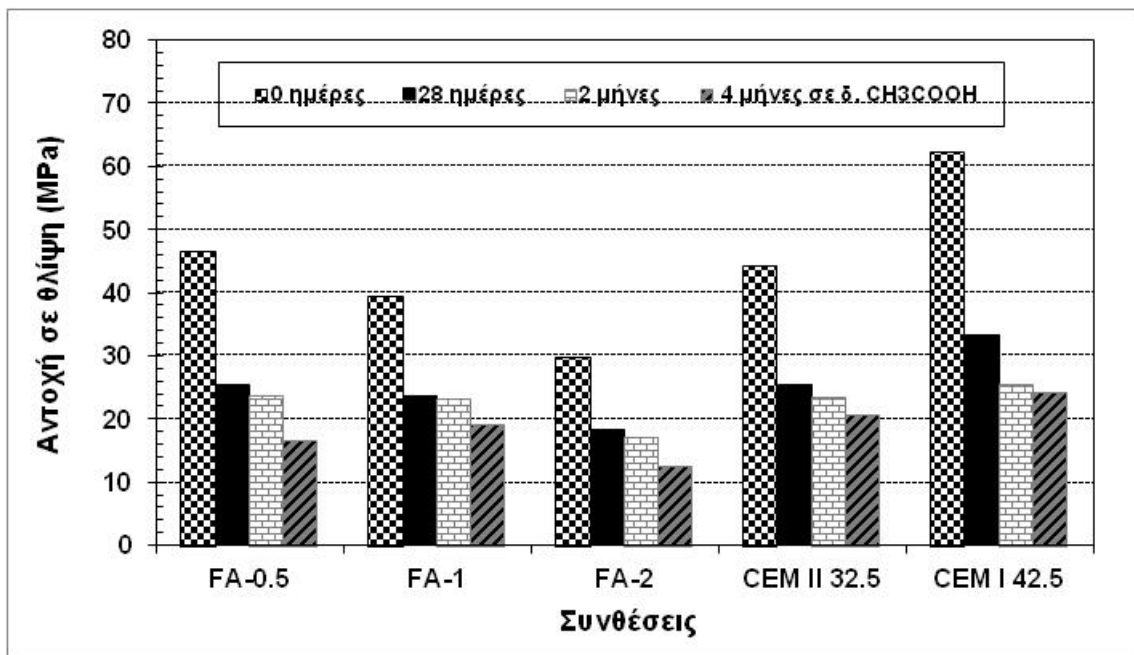
Οι μετρήσεις των θλιπτικών αντοχών είναι πιο αξιόπιστες, λιγότερο επισφαλείς και μπορούν να εκτιμήσουν καλύτερα την απόδοση των δοκιμίων σε οξέα σε σχέση με τη μέτρηση της μάζας, αρκεί τα συγκρινόμενα δοκίμια να έχουν την ίδια γεωμετρία και μέγεθος. Για το λόγο αυτό, στην παρούσα διατριβή όλα τα κυβικά δοκίμια, γεωπολυμερικά και τσιμεντοειδή, υποβλήθηκαν σε μονοαξονική ανεμπόδιστη θλίψη σε διάφορες ηλικίες έκθεσης στο οξικό οξύ.

Ο Πίνακας 6-33 παρουσιάζει τις μέσες τιμές των θλιπτικών αντοχών όλων των δοκιμίων μετά από παραμονή τους στο διάλυμα οξικού οξέος για χρονικό διάστημα 28 ημερών, 2 και 4 μηνών. Οι μέσες τιμές που προέκυψαν συγκρίθηκαν με τις μέσες τιμές των αντοχών αναφοράς (6 μηνών για όλα τα δοκίμια). Η απεικόνιση των θλιπτικών αντοχών σε συνάρτηση με το χρόνο έκθεσης στο οξικό οξύ 5% κ.β. γίνεται στο Σχήμα 6-51. Προφανώς οι τιμές αυτές συνιστούν τις απομένουσες θλιπτικές αντοχές των δοκιμίων.



Πίνακας 6-33: Αντοχή σε θλίψη των δοκιμίων μετά από 0 ημέρες (δοκίμια αναφοράς) 28 ημέρες, 2 μήνες και 4 μήνες στο διάλυμα οξικού οξέος

Συνθέσεις	Αντοχή σε θλίψη (MPa)			
	0 ημέρες (δοκ.αναφοράς)	28 ημέρες	2 μήνες	4 μήνες
FA-0.5	46.5	25.5	23.7	17.9
FA-1	39.6	23.7	23.3	20.9
FA-2	29.9	18.3	17.1	12.5
CEM II 32.5	44.2	25.4	23.6	20.6
CEM I 42.5	62.3	33.4	25.4	24.4

Σχήμα 6-51: Αντοχή σε θλίψη δοκιμίων μετά από 0 ημέρες (δοκίμια αναφοράς) 28 ημέρες, 2 μήνες και 4 μήνες στο δ. CH<sub>3</sub>COOH

Από το Σχήμα 6-51 είναι προφανές ότι οι θλιπτικές αντοχές όλων των δοκιμίων μειώνονται όσο αυξάνεται ο χρόνος παραμονής στο οξικό οξύ. Αξιοσημείωτο είναι το γεγονός ότι η μείωση των αντοχών είναι μεγάλη σε όλα τα δοκίμια ανεξάρτητα από τη σύνθεση ή το είδος της πρώτης ύλης που χρησιμοποιήθηκε για τη παρασκευή τους. Η αποδόμηση του γεωπολυμερικού πλέγματος και η αποασβεστοποίηση των C-S-H φάσεων του τσιμεντοπολτού που προκαλείται εξαιτίας της διαβρωτικής δράσης του οξικού οξέος είναι υπεύθυνη για τη σημαντική αυτή υποβάθμιση των θλιπτικών αντοχών όλων των δοκιμίων.

Εντύπωση ωστόσο προκαλεί το γεγονός ότι ενώ οι μάζες των γεωπολυμερικών κονιαμάτων των συνθέσεων FA-1 και FA-2, μετά τη μεγάλη αρχική μείωσή τους, σταθεροποιήθηκαν και στο τέλος της δοκιμής εμφάνισαν και μια μικρή αύξηση, όσον αφορά τις αντοχές τους παρατηρήθηκε συνεχής μείωση. Το αποτέλεσμα αυτό ενισχύει την προαναφερθείσα άποψη ότι τα προϊόντα της αποδόμησης του γεωπολυμερικού πλέγματος δεν έχουν κανένα δομικό όφελος. Το γεγονός ότι τα προϊόντα αυτά είναι αδιάλυτα σε όξινο περιβάλλον έχει ως αποτέλεσμα τη σταθεροποίηση ή ακόμα και την αύξηση της μάζας τους δημιουργώντας τη ψευδαίσθηση ότι τα δοκίμια παρουσιάζουν ικανοποιητική συμπεριφορά σε περιβάλλον οξέων ενώ στην πραγματικότητα η φθορά τους συνεχίζεται υποβαθμίζοντας τις μηχανικές τους ιδιότητες. Όσον αφορά τα δοκίμια της σύνθεσης FA-0.5 η συνεχής μείωση των μαζών που

διαπιστώθηκε από τις μετρήσεις μαζών συνοδεύτηκε από ανάλογη ελάττωση των αντοχών τους όπως αναμενόταν.

Η διαρκής υποβάθμιση των αντοχών που παρατηρήθηκε σε όλα τα γεωπολυμερικά κονιάματα ανεξάρτητα από τη σύνθεσή τους επιβεβαιώνει το προτεινόμενο μηχανισμό φθοράς των γεωπολυμερών από τα οξέα σύμφωνα με τον οποίο η όξινη προσβολή των δοκιμίων δεν σταματάει μετά την αρχική αντίδραση – διάβρωση αλλά συνεχίζεται μέσω διάχυσης [29,40,55].

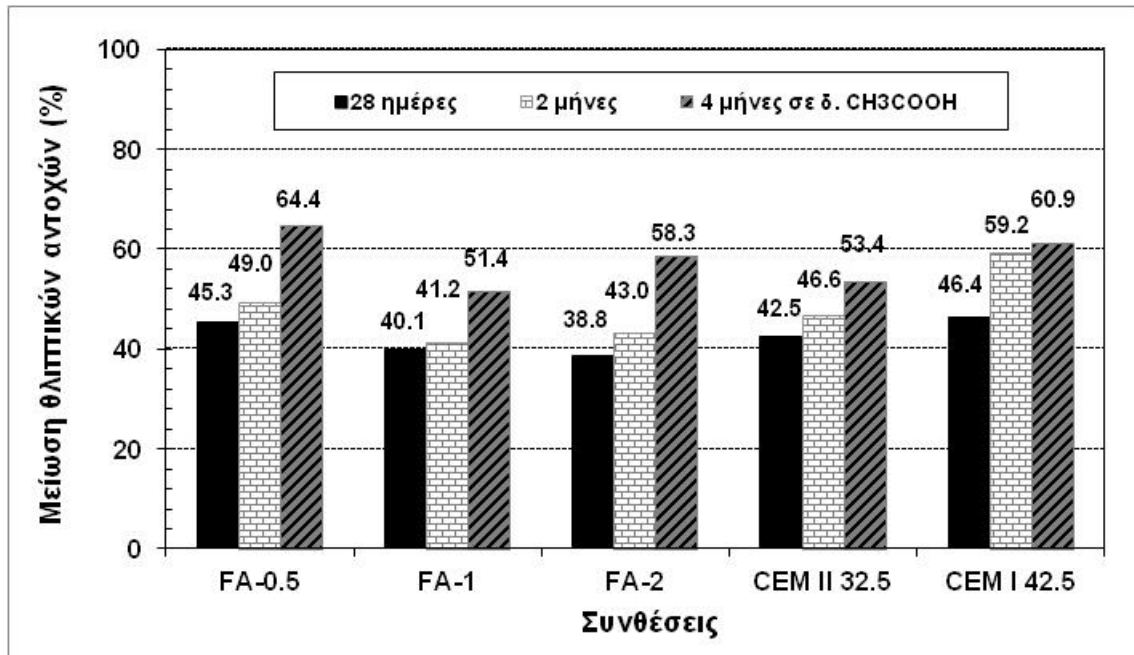
Ίδια συμπεριφορά με τα γεωπολυμερικά δοκίμια παρουσίασαν και τα τσιμεντοκονιάματα όπως προκύπτει με τη βοήθεια του Σχήματος 6-51. Η μείωση των αντοχών των συμβατικών αυτών δοκιμίων, ανεξάρτητα από τη σύνθεσή τους, συνεχίστηκε μέχρι την ολοκλήρωση της δοκιμής.

Εξαιτίας των διαφορετικών αντοχών αναφοράς των δοκιμίων, ανάλογα με τη σύνθεση τους και το είδος της πρώτης ύλης που χρησιμοποιήθηκε για την παρασκευή τους, δυσχεραίνεται η επί μέρους σύγκριση της συμπεριφοράς τους με βάση τις τελικές αντοχές τους. Εξάλλου όταν αναφερόμαστε σε δομικά υλικά εκτός από την τελική μέση τιμή των θλιπτικών αντοχών των δοκιμίων σημασία έχει και η απώλεια που σημειώθηκε εξαιτίας του όξινου περιβάλλοντος. Για το λόγο αυτό, στον πίνακα που ακολουθεί (Πίνακας 6-34) καταγράφεται το ποσοστό μείωσης των θλιπτικών αντοχών των δοκιμίων μετά από έκθεση στο διάλυμα οξικού οξέος για χρονικό διάστημα 28 ημερών, 2 και 4 μηνών.

Πίνακας 6-34: Μείωση των θλιπτικών αντοχών (%) των δοκιμίων μετά από 28 ημέρες, 2 μήνες και 4 μήνες παραμονής στο διάλυμα οξικού οξέος

Συνθέσεις	Μείωση θλιπτικών αντοχών (%)		
	28 ημέρες	2 μήνες	4 μήνες
FA-0.5	45.3	49.0	64.4
FA-1	40.1	41.2	51.4
FA-2	38.8	43.0	58.3
CEM II 32.5	42.5	46.6	53.4
CEM I 42.5	46.4	59.2	60.9

Στο Σχήμα 6-52 παρουσιάζονται γραφικά τα ποσοστά της μείωσης των θλιπτικών αντοχών των δοκιμίων, όπως αυτές δίνονται στον παραπάνω πίνακα, σε συνάρτηση με τη διάρκεια παραμονής τους στο διάλυμα οξικού οξέος.



Σχήμα 6-52: Μείωση θλιπτικών αντοχών (%) των δοκιμίων μετά από 28 ημέρες, 2 μήνες και 4 μήνες παραμονής στο δ. CH<sub>3</sub>COOH

Με τη βοήθεια του Σχήματος 6-52, συμπεραίνεται ότι όλα τα δοκίμια υφίστανται σημαντική μείωση των αντοχών τους κατά την έκθεσή τους στο διαβρωτικό περιβάλλον του οξικού οξέος. Ο μηχανισμός φθοράς με τον οποίο λαμβάνει χώρα η υποβάθμιση των δοκιμίων, γεωπολυμερικών και τσιμεντοειδών, έχει αναλυθεί διεξοδικά στις προηγούμενες παραγράφους.

Στο σημείο αυτό αξίζει να σημειωθεί ότι η μετρηθείσα μείωση των αντοχών μετά από έκθεση 4 μηνών στο οξικό οξύ ξεπέρασε το 50% σε όλα τα δοκίμια ανεξάρτητα από τη σύνθεση ή το είδος της πρώτης ύλης. Η σημαντική αυτή απώλεια αντοχών όλων των δοκιμίων ακόμα και των γεωπολυμερικών κονιαμάτων επιβεβαιώνει την άποψη που διατύπωσε η ερευνητική ομάδα του van Deventer [40] σύμφωνα με την οποία τα ανόργανα αυτά πολυμερή προσβάλλονται από τα οξέα, παρουσιάζοντας επιφανειακή διάβρωση, με αποτέλεσμα να τίθεται υπό αμφισβήτηση η επικρατούσα άποψη περί πολύ υψηλής ανθεκτικότητας των υλικών αυτών έναντι των οξέων. Στην συγκεκριμένη εργασία της ομάδας αυτής μάλιστα προέκυψε το συμπέρασμα ότι όχι μόνο τα γεωπολυμερή δεν είναι ανθεκτικά έναντι της όξινης προσβολής αλλά η συμπεριφορά τους είναι χειρότερη από την αντίστοιχη συμπεριφορά των δοκιμίων που παρασκευάστηκαν από ασβεσταργλικό τσιμέντο, αλκαλικά ενεργοποιημένη σκωρία και τσιμέντο Portland.

Στην παρούσα διατριβή, ωστόσο, τα αποτελέσματα των αντοχών έδειξαν ότι τα γεωπολυμερή εμφανίζουν ανταγωνιστική συμπεριφορά σε σύγκριση με τα συμβατικά τσιμέντα. Μάλιστα, τα γεωπολυμερικά κονιάματα της σύνθεσης FA-1 παρουσίασαν τη μικρότερη μείωση αντοχών από όλα τα δοκίμια, συμβατικά και μη, η οποία μετά από παραμονή 4 μηνών στο οξικό οξύ άγγιξε το 51.4%. Η μείωση αυτή ήταν σημαντικά μικρότερη της αντίστοιχης μείωσης των τσιμεντοκονιαμάτων της σύνθεσης CEM I 42.5, η οποία έφτασε το 60.9% και οριακά μικρότερη της μείωσης των δοκιμίων CEM II 32.5 (53.4%) για το ίδιο χρονικό διάστημα έκθεσης στο διάλυμα οξικού οξέος. Εν κατακλείδι τα γεωπολυμερικά κονιάματα της σύνθεσης FA-1 με βάση τις μετρήσεις των θλιπτικών αντοχών έχουν ανταγωνιστική συμπεριφορά, ίσως και οριακά καλύτερη, της αντίστοιχης συμπεριφοράς των δοκιμίων της σύνθεσης CEM II 32.5.

Αντίθετα τα δοκίμια της σύνθεσης FA-0.5 μετά από 4 μήνες έκθεσης στο οξικό οξύ παρουσίασαν τη μεγαλύτερη μείωση αντοχών από όλα τα δοκίμια φτάνοντας το 64.4%. Ας σημειωθεί ότι τα συγκεκριμένα δοκίμια είχαν εμφανίσει και τη μεγαλύτερη απώλεια μάζας και επομένως η αποδόμηση του γεωπολυμερικού πλέγματος τους δεν θα μπορούσε να αφήσει ανεπηρέαστη τη δομή και άρα τις θλιπτικές αντοχές τους.

Συγκρίνοντας τα τελικά ποσοστά μείωσης των θλιπτικών αντοχών των γεωπολυμερών των διαφόρων συνθέσεων μεταξύ τους προκύπτει το συμπέρασμα ότι το ποσοστό της προστιθέμενης ασβεστολιθικής άμμου επηρεάζει σημαντικά τη συμπεριφορά των δοκιμίων στο οξικό οξύ. Η προσθήκη της άμμου γενικά θα μπορούσε να χαρακτηριστεί ως ευεργετική λαμβάνοντας υπόψη το γεγονός ότι η μείωση των αντοχών των δοκιμίων της σύνθεσης FA-1 (51.4%) ήταν σημαντικά μικρότερη της αντίστοιχης μείωσης των δοκιμίων της σύνθεσης FA-0.5 (64.4%). Όταν όμως η ποσότητα της άμμου ξεπέρασε το 50% κ.β. (FA-2) η απώλεια των αντοχών των συγκεκριμένων δοκιμίων έφτασε το 58.3%.

Τέλος, η διαπιστωθείσα βελτιωμένη συμπεριφορά των δοκιμίων της σύνθεσης CEM II 32.5 σε σχέση με την αντίστοιχη της σύνθεσης CEM I 42.5 όσον αφορά τη προκληθείσα μείωση των αντοχών από το οξικό οξύ ήταν αναμενόμενη και αποδίδεται στη ευεργετική δράση της προσθήκης των ποζολανικών υλικών στο κλίνκερ κατά την παρασκευή του σύνθετου τσιμέντου του τύπου II.

### 6.7.3.2. Ανθεκτικότητα σε διάλυμα θειικού οξέος

Για τη δοκιμή ανθεκτικότητας σε θειικό οξύ χρησιμοποιήθηκαν 18 δοκίμια – κονιάματα αλκαλικά ενεργοποιημένης ιπτάμενης τέφρας, 6 για κάθε σύνθεση FA-0.5, FA-1, FA-2, και 10 συμβατικά δοκίμια – τσιμεντοκονιάματα, 5 για κάθε τύπο τσιμέντου CEM II 32.5, CEM I 42.5.

Η πειραματική διαδικασία που ακολουθήθηκε για τη μελέτη της διερεύνησης της συμπεριφοράς των δοκιμίων στο θειικό οξύ ήταν η ίδια με την αντίστοιχη στο οξικό οξύ. Αρχικά, όλα τα δοκίμια τοποθετήθηκαν σε νερό και παρέμειναν σε αυτό μέχρι κορεσμού. Οι τιμές των κορεσμένων μαζών, οι οποίες αποτέλεσαν τις μάζες αναφοράς των δοκιμίων που υποβάλλονται στη δοκιμή ανθεκτικότητας σε θειικό οξύ, δίνονται στον Πίνακα 6-35.

Όπως κατά την έκθεση στο οξικό οξύ έτσι και στην παρούσα δοκιμή μετρήθηκε η απορρόφηση του νερού σε κάθε δοκίμιο χωριστά και μέσω αυτής εκτιμήθηκε το ανοιχτό πορώδες των γεωπολυμερών και των τσιμεντοκονιαμάτων. Όπως περιγράφεται στην ενότητα 6-3, η συνεκτικότητα των γεωπολυμερικών τσιμεντοκονιαμάτων βελτιώνεται όσο αυξάνεται η ποσότητα της προστιθέμενης ασβεστολιθικής άμμου.

### Μετρήσεις μαζών

Η έκθεση των κονιαμάτων ιπτάμενης τέφρας και των συμβατικών τσιμεντοκονιαμάτων στο θειικό οξύ διήρκεσε μικρότερο χρονικό διάστημα σε σύγκριση με το αντίστοιχο χρόνο παραμονής των δοκιμίων στο οξικό οξύ. Το ισχυρότερο θειικό οξύ προκάλεσε ταχεία φθορά σε όλα τα δοκίμια, όπως θα παρουσιαστεί αναλυτικά παρακάτω, και για το λόγο αυτό η δοκιμή σταμάτησε μετά τη συμπλήρωση 2 μηνών.

Κατά το χρονικό διάστημα παραμονής στο θειικό οξύ γίνονταν τακτικά μετρήσεις των μαζών όλων των δοκιμίων και καταγραφόταν οποιαδήποτε μεταβολή στις τιμές τους. Τα αποτελέσματα των μέσων τιμών των μαζών σε συνάρτηση με το χρόνο έκθεσης στο διαβρωτικό περιβάλλον του θειικού οξέος από το χρόνο 0 (δοκίμια αναφοράς) μέχρι και τη συμπλήρωση των 2 μηνών παρατίθενται στον πίνακα που ακολουθεί (Πίνακας 6-35):

Πίνακας 6-35: Μάζα δοκιμίων για διάφορους χρόνους έκθεσης σε θειικό οξύ 5% κ.β.

Συνθέσεις	Μάζα δοκιμίων (g)			
	0 ημέρες (δοκ.αναφοράς)	4 ημέρες	7 ημέρες	11 ημέρες
FA-0.5	234.0	230.8	231.4	232.1
FA-1	247.9	247.2	248.6	250.8
FA-2	251.7	252.0	256.0	259.0
CEM II 32.5	281.8	286.0	284.9	285.1
CEM I 42.5	285.0	281.0	275.5	274.2
Συνθέσεις	Μάζα δοκιμίων (g)			
	14 ημέρες	17 ημέρες	21 ημέρες	24 ημέρες
FA-0.5	232.6	233.0	233.6	233.6
FA-1	251.5	251.9	251.8	250.9
FA-2	253.3	246.2	244.8	242.8
CEM II 32.5	280.6	277.3	267.9	263.3
CEM I 42.5	266.7	255.8	247.4	241.1

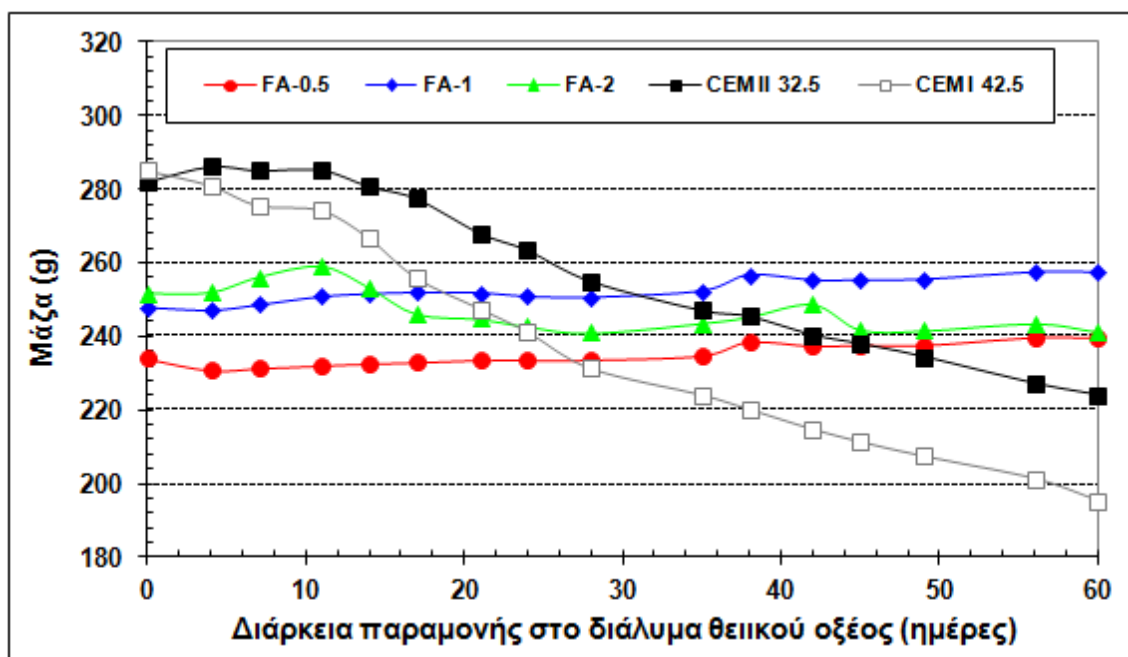
Πίνακας 6-35: συνέχεια

Συνθέσεις	Μάζα δοκιμίων (g)			
	28 ημέρες	35 ημέρες	38 ημέρες	42 ημέρες
FA-0.5	233.7	234.7	238.4	237.3
FA-1	250.7	252.3	256.5	255.1
FA-2	241.0	243.6	245.3	248.7
CEM II 32.5	254.8	246.9	245.3	240.3
CEM I 42.5	231.2	224.0	220.0	214.7

Συνθέσεις	Μάζα δοκιμίων (g)			
	45 ημέρες	49 ημέρες	56 ημέρες	60 ημέρες
FA-0.5	237.6	237.5	239.6	239.5
FA-1	255.2	255.4	257.2	257.3
FA-2	241.9	241.7	243.5	241.3
CEM II 32.5	237.9	234.4	227.2	224.0
CEM I 42.5	211.3	207.3	201.3	195.3

Στο Σχήμα 6-53 απεικονίζονται οι μάζες των δοκιμίων σε συνάρτηση με τη διάρκεια παραμονής τους στο διαβρωτικό διάλυμα του θειικού οξέος.

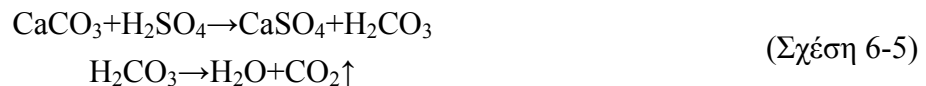
Σχήμα 6-53: Μάζα δοκιμίων σε συνάρτηση με τη διάρκεια παραμονής στο δ. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>

Όπως προκύπτει με τη βοήθεια του Σχήματος 6-53, τα τσιμεντοκονιάματα παρουσιάζουν διαφορετική συμπεριφορά σε σχέση με τα γεωπολυμερικά κονιάματα κατά την έκθεσή τους σε θειικό οξύ. Συγκεκριμένα μετά τη συμπλήρωση δύο μηνών, τα τσιμεντοκονιάματα υπέστησαν σημαντική μείωση της μάζας τους ενώ τα γεωπολυμερή των συνθέσεων FA-0.5 και FA-1 εμφάνισαν αύξηση της μάζας τους. Κατ' εξαίρεση στα γεωπολυμερή της σύνθεσης FA-2 σημειώθηκε, επίσης, μείωση της μάζας τους η οποία ήταν σημαντικά μικρότερη της αντίστοιχης μείωσης της μάζας των τσιμεντοκονιαμάτων.

Αξιοσημείωτο είναι το γεγονός ότι η μάζα των γεωπολυμερικών κονιαμάτων δεν μεταβάλλεται με τον ίδιο τρόπο σε όλο το χρονικό διάστημα των 2 μηνών αλλά διαφοροποιείται ανάλογα με τη διάρκεια παραμονής των δοκιμίων στο δ. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. Συγκεκριμένα όσον αφορά τα δοκίμια των συνθέσεων FA-0.5 και FA-1 παρατηρείται μείωση της μάζας τους τις πρώτες 4 ημέρες της παραμονής τους στο θειικό οξύ. Μετά όμως από το χρονικό αυτό διάστημα, η μάζα των δοκιμίων αρχίζει να αυξάνεται με αποτέλεσμα μετά από 28 ημέρες και 7 ημέρες, τα δοκίμια των συγκεκριμένων συνθέσεων να εμφανίζουν τιμές μαζών μεγαλύτερες και από τις αρχικές. Αντίθετα, τα δοκίμια της σύνθεσης FA-2 παρουσιάζουν αύξηση της μάζας τους τις πρώτες 11 ημέρες. Μετά το χρονικό αυτό διάστημα ακολουθεί συνεχής ελάττωση στις τιμές των μαζών όλων των δοκιμίων της σύνθεσης αυτής. Ως εκ τούτου από την 17 κιόλας ημέρα καταγράφονται μικρότερες τιμές μαζών από τις αρχικές.

Η συνεχής μείωση της μάζας των γεωπολυμερικών δοκιμίων επιβεβαιώνει τον προαναφερθέντα μηχανισμό φθοράς που πρότεινε η ερευνητική ομάδα του van Deventer [40] σύμφωνα με τον οποίο η διάβρωση των γεωπολυμερικών κονιαμάτων κατά την έκθεσή τους σε οξέα δεν σταματάει μόλις εξουδετερωθεί το όξινο διάλυμα, όπως υποστήριζαν άλλοι ερευνητές, αλλά συντελείται σε δύο στάδια. Σε πρώτο στάδιο λαμβάνει χώρα άμεση διάβρωση ο ρυθμός της οποίας ελέγχεται από την ταχύτητα της χημικής αντίδρασης ανάμεσα στο διαβρωτικό όξινο περιβάλλον και στο γεωπολυμερικό πλέγμα υψηλού pH (≈12). Σε δεύτερο στάδιο η όξινη προσβολή συνεχίζεται μέσω διάχυσης. Τα ιόντα H<sup>+</sup> διαχέονται στο εσωτερικό των δοκιμίων μέσω των τριχοειδών πόρων προκαλώντας αποδόμηση του αργιλοπυριτικού γεωπολυμερικού πλέγματος.

Ο προαναφερθέντας μηχανισμός εξηγεί μερικώς τη μεταβολή της μάζας των γεωπολυμερικών κονιαμάτων παρουσία του θειικού οξέος. Όπως έχει αναφερθεί, στην παρούσα διατριβή, χρησιμοποιήθηκε ασβεστολιθική άμμος η οποία αντιδρά με το θειικό οξύ με μια αντίδραση διπλής αντικατάστασης ως εξής (Σχέση 6-5):



Επομένως, η μεταβολή της μάζας των δοκιμίων της ιπτάμενης τέφρας είναι συνδυασμός της φθοράς της γεωπολυμερικής πάστας αλλά και της ασβεστολιθικής άμμου από το θειικό οξύ.

Η σημαντική διαφορά κατά την αντίδραση του θειικού οξέος με την ασβεστολιθική άμμο σε σχέση με το οξικό οξύ είναι ότι παράγεται θειικό ασβέστιο (γύψος) αντί για οξικό ασβέστιο. Η γύψος επικάθεται στην επιφάνεια των δοκιμίων και προκαλεί αύξηση της μάζας των δοκιμίων.

Με βάση τα παραπάνω συμπεραίνεται ότι αν και τα γεωπολυμερικά κονιάματα υφίστανται υποβάθμιση των ιδιοτήτων τους εξαιτίας της διαβρωτικής δράσης του θειικού οξέος, η μάζα τους ενδέχεται να αυξάνεται εξαιτίας του σχηματισμού της γύψου. Επιπρόσθετα, και τα προϊόντα της αντίδρασης του αργιλοπυριτικού άμορφου πλέγματος των γεωπολυμερών με τα οξέα δεν είναι διαλυτά σε όξινες συνθήκες. Τα προϊόντα αυτά, επίσης, συνεισφέρουν στην αύξηση της μάζας των δοκιμίων, ενώ δεν παρέχουν κανένα δομικό όφελος [40].

Η αύξηση της μάζας των δοκιμίων των συνθέσεων FA-0.5 και FA-1 που παρατηρείται στο τέλος των 2 μηνών στο Σχήμα 6-53, αποδίδεται στο σχηματισμό της γύψου και των άμορφων προϊόντων της αντίδρασης των δοκιμίων αυτών με το θειικό οξύ.

Σε όλο το χρονικό διάστημα της έκθεσης των γεωπολυμερών στο θειικό οξύ, η τάση για μείωση της μάζας εξαιτίας της αποδόμησης του γεωπολυμερικού πλέγματος ανταγωνίζεται

την τάση για αύξηση της μάζας ως αποτέλεσμα της δημιουργίας αδιάλυτων αλάτων π.χ. γύψου. Το ποια τάση κυριαρχεί αποτυπώνεται στο διάγραμμα του παραπάνω σχήματος.

Όπως όμως έχει αναφερθεί, τις πρώτες 4 ημέρες μετρήθηκαν μειωμένες τιμές μαζών των δοκιμίων των συνθέσεων FA-0.5 και FA-1 σε σχέση με τις μάζες αναφοράς. Αντίθετα στα δοκίμια της σύνθεσης FA-2 από τις πρώτες ημέρες σημειώθηκε αύξηση της μάζας τους. Η μεγαλύτερη ποσότητα ασβεστολιθικής άμμου που εμπεριέχεται στα δοκίμια της σύνθεσης FA-2, η οποία αντιδρά με το οξύ παράγοντας γύψο, φαίνεται να επικρατεί της απώλειας μάζας με αποτέλεσμα τις πρώτες ημέρες έκθεσης τα συγκεκριμένα δοκίμια να εμφανίζουν αύξηση της μάζας τους. Για τον ίδιο λόγο τα δοκίμια της σύνθεσης FA-1, επίσης τις πρώτες ημέρες, παρουσιάζουν μικρότερη απώλεια μάζας σε σχέση με τα δοκίμια της σύνθεσης FA-0.5. Ενώ δηλαδή η αποδόμηση του γεωπολυμερικού πλέγματος φαίνεται να οδηγεί σε μείωση των μαζών των δοκιμίων των συνθέσεων FA-0.5 και FA-1, εντούτοις η μεγαλύτερη ποσότητα των δοκιμίων της σύνθεσης FA-1 σε ασβεστολιθική άμμο επιφέρει μικρότερη απώλεια μάζας για το λόγο που εξηγήθηκε παραπάνω.

Όσο προχωράει η διάβρωση των δοκιμίων όλο και περισσότερη άμμος που δεν αντέδρασε αρχικά, διασπάται παράγοντας γύψο οδηγώντας σε ολοένα μεγαλύτερες τιμές μαζών των δοκιμίων των συνθέσεων FA-0.5 και FA-1. Μια πιθανή εξήγηση της μείωσης των μαζών που υφίστανται τα δοκίμια της σύνθεσης FA-2 από την 11 κιάλας ημέρα είναι η εξής: το γεωπολυμερικό πλέγμα έχει αποδομηθεί σε τέτοιο βαθμό προκαλώντας την αποκόλληση μεγάλων τμημάτων των δοκιμίων. Η απομάκρυνση των κομματιών αυτών συμπαρασύρει και τμήματα της γύψου που έχουν επικαθίσει στην επιφάνεια των δοκιμίων.

Με βάση τα παραπάνω, το συμπέρασμα που προκύπτει είναι ότι η συμπεριφορά των γεωπολυμερικών κονιαμάτων κατά την έκθεσή τους σε θειικό οξύ είναι διαφορετική από την αντίστοιχη συμπεριφορά κατά την έκθεσή τους στο οξικό οξύ. Όπως έχει αναφερθεί, σε όλα τα δοκίμια, ανεξαρτήτου σύνθεσης, είχε σημειωθεί μείωση της μάζας τους εξαιτίας της διαβρωτικής δράσης του οξικού οξέος. Αντίθετα, κατά την παραμονή τους στο θειικό οξύ μόνο τα γεωπολυμερή της σύνθεσης FA-2 παρουσίασαν μείωση της μάζας τους.

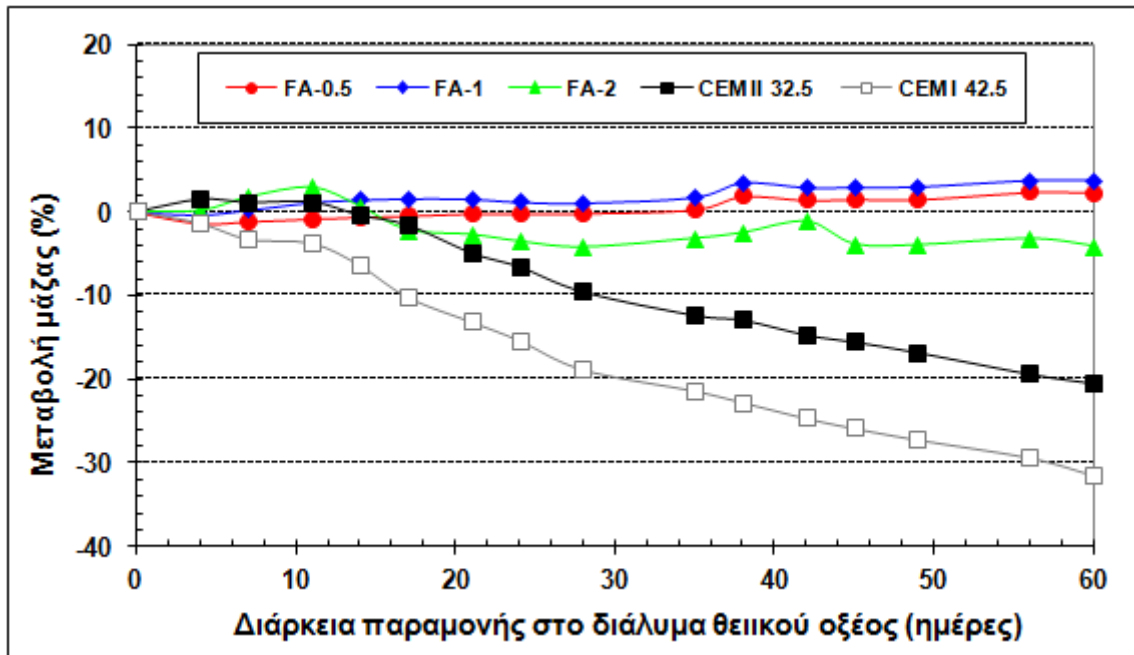
Όσον αφορά τη συμπεριφορά των τσιμεντοκονιαμάτων των συνθέσεων CEM II 32.5 και CEM I 42.5 κατά την έκθεσή τους στο διαβρωτικό διάλυμα του θειικού οξέος 5% κ.β., με τη βοήθεια του Σχήματος 6-53 διαπιστώνεται ότι οι μάζες των δοκιμίων και των δύο συνθέσεων εμφανίζουν μια συνεχή μείωση μέχρι την ολοκλήρωση της δοκιμής στους 2 μήνες.

Η απώλεια αυτή της μάζας είναι αποτέλεσμα της διαβρωτικής δράσης του θειικού οξέος. Η φθοροποιός δράση των οξέων στα τσιμεντοκονιάματα είναι η ίδια ανεξάρτητα από το είδος του οξέος στο οποίο εκτίθενται τα δοκίμια. Στην ενότητα 6.7.3.1 έχει περιγραφεί ο μηχανισμός φθοράς των τσιμεντοκονιαμάτων παρουσία του οξικού οξέος. Η μόνη διαφορά έγκειται στο γεγονός ότι κατά την αντίδραση των δοκιμίων με το θειικό οξύ παράγεται γύψος και όχι οξικό ασβέστιο. Η γύψος επικάθεται στην επιφάνεια των δοκιμίων και μπορεί να δώσει παραπλανητικά αποτελέσματα ότι η μάζα τους αυξάνεται ενώ στην πραγματικότητα δεν προσφέρει κανένα απολύτως δομικό όφελος. Ωστόσο, με βάση τα αποτελέσματα της παρούσας διατριβής δεν προκύπτει κάτι τέτοιο. Η αποκόλληση τμημάτων από την επιφάνεια των δοκιμίων είναι σημαντική και οδηγεί σε μείωση των μαζών τους.

Ακολούθως παρατίθενται τα αποτελέσματα της % μεταβολής της μάζας των δοκιμίων στο διαβρωτικό περιβάλλον του δ.  $H_2SO_4$ . Ο υπολογισμός της % μεταβολής της μάζας επιτρέπει τη συγκριτική αξιολόγηση της συμπεριφοράς των δοκιμίων κατά την έκθεσή τους στο διάλυμα θειικού οξέος ανεξάρτητα από τις αρχικές μάζες αναφοράς τους, το είδος της πρώτης ύλης ή τη ποσότητα της προστιθέμενης ασβεστολιθικής άμμου που χρησιμοποιήθηκε για την παρασκευή τους.



Στο Σχήμα 6-54 παρουσιάζεται γραφικά η % μεταβολή των μαζών όλων των δοκιμίων σε συνάρτηση με το χρόνο παραμονής τους στο διάλυμα θειικού οξέος 5% κ.β.



Σχήμα 6-54: % Μεταβολή μάζας δοκιμίων σε συνάρτηση με τη διάρκεια παραμονής στο δ. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>

Το γεγονός ότι τα τσιμεντοκονιάματα παρουσιάζουν διαφορετική συμπεριφορά σε σχέση με τα γεωπολυμερικά κονιάματα κατά την έκθεσή τους σε θειικό οξύ έχει αναφερθεί διεξοδικά προηγουμένως. Επιγραμματικά διαπιστώθηκε ότι τα τσιμεντοκονιάματα υπέστησαν σημαντική μείωση της μάζας τους ενώ τα γεωπολυμερή με εξαίρεση τα δοκίμια της σύνθεσης FA-2 εμφάνισαν αύξηση της μάζας τους.

Επιπρόσθετα με τη βοήθεια του Σχήματος 6-54, το οποίο επιτρέπει την άμεση σύγκριση της μεταβολής των μέσων τιμών των μαζών των γεωπολυμερών με τα τσιμεντοκονιάματα, διαπιστώνεται ότι τα γεωπολυμερή παρουσιάζουν μεγαλύτερη σταθερότητα στη μάζα τους. Οποιαδήποτε μεταβολή μάζας είναι απόρροια της διαβρωτικής δράσης του θειικού οξέος. Ακόμα και η θετική μεταβολή (αύξηση μάζας) οφείλεται στην παρασκευή του θειικού ασβεστίου το οποίο δεν προσφέρει κανένα δομικό όφελος. Για το λόγο αυτό, η σύγκριση της μάζας των γεωπολυμερών με τα τσιμεντοκονιάματα γίνεται με όρους «απόλυτης» τιμής (αν και καταγράφονται με πρόσημο για να υποδηλώνεται η αύξηση ή η μείωση της τιμής τους).

Η % μεταβολή μάζας που παρατηρήθηκε στα γεωπολυμερή η οποία στο τέλος των 2 μηνών κυμάνθηκε στο 2,4, 3,8, -4,1 για τα δοκίμια των συνθέσεων FA-0,5, FA-1 και FA-2 αντίστοιχα. Η μεταβολή αυτή της μάζας είναι σημαντικά μικρότερη της αντίστοιχης % μεταβολής της μάζας των τσιμεντοκονιαμάτων η οποία άγγιξε το -20,5 και -31,5 για τα δοκίμια των συνθέσεων CEM II 32,5 και CEM I 42,5 αντίστοιχα. Μάλιστα, η μείωση των μαζών των τσιμεντοκονιαμάτων ήταν τόσο μεγάλη με αποτέλεσμα παρά τις αρκετά μεγαλύτερες αρχικές τιμές μετά τη συμπλήρωση των 2 μηνών να εμφανίζουν μικρότερες τελικές μάζες σε σχέση με τις αντίστοιχες των γεωπολυμερικών κονιαμάτων.

Με βάση τα δεδομένα της % μεταβολής των μέσων τιμών των μαζών των δοκιμίων φαίνεται ότι τα γεωπολυμερή εμφανίζουν βελτιωμένη συμπεριφορά σε θειικό οξύ σε σχέση με τα τσιμεντοκονιάματα. Σε κάθε περίπτωση ωστόσο, οι μετρήσεις όμως των μαζών των δοκιμίων είναι επισφαλείς και δεν μπορούν από μόνες τους να χρησιμοποιηθούν για την εκτίμηση της

ανθεκτικότητας των γεωπολυμερών και τη σύγκρισή της με την αντίστοιχη συμπεριφορά των συμβατικών δοκιμίων σε περιβάλλον οξέων. Η μέτρηση της μάζας των δοκιμίων αποτελεί μια έμμεση μέτρηση και για το λόγο αυτό είναι πολύ πιθανό να δώσει εσφαλμένα αποτελέσματα όταν συγκρίνονται διαφορετικά συνδετικά υλικά που εκτίθενται σε οξέα, ειδικά αν ο μηχανισμός της αποσύνθεσης ή οι διαλυτότητες των προϊόντων της αποσύνθεσης διαφέρουν όπως στην συγκεκριμένη περίπτωση.

Η μείωση της μάζας των δοκιμίων της σύνθεσης FA-2 σε αντίθεση με την αύξηση της μάζας που παρατηρείται στα δοκίμια των συνθέσεων FA-0.5, FA-1 μετά από παραμονή 2 μηνών στο θειικό οξύ και η πιθανή αιτία που συμβαίνει αυτό έχει σχολιαστεί με τη βοήθεια του Σχήματος 6-53.

Συγκρίνοντας τις % μεταβολές των μαζών των δοκιμίων των διαφόρων ενώσεων με τη βοήθεια του Σχήματος 6-54, διαπιστώνεται ότι τα δοκίμια της σύνθεσης FA-2 έχουν χειρότερη συμπεριφορά σε σχέση με τα γεωπολυμερικά κονιάματα των υπολοίπων συνθέσεων. Η άποψη αυτή στηρίζεται στο γεγονός ότι τα δοκίμια αυτά παρουσίασαν τη μεγαλύτερη μεταβολή (μείωση) της μέσης τιμής των μαζών τους και εξηγείται ως εξής:

Κατά τα γνωστά, η αύξηση της μάζας είναι αποτέλεσμα της διαβρωτικής δράσης του θειικού οξέος και αποδίδεται στη παρουσία της γύψου και άλλων άμορφων προϊόντων. Όπως έχει τονιστεί, τόσο η γύψος όσο και τα άλλα προϊόντα που παράγονται κατά την αποδόμηση του γεωπολυμερικού πλέγματος και της άμμου δεν βελτιώνουν με οποιονδήποτε τρόπο τις μηχανικές ιδιότητες των κονιαμάτων. Η αύξηση όμως της μάζας είναι σημάδι ότι η αποδόμηση του γεωπολυμερικού δικτύου δεν έχει φτάσει σε τέτοιο σημείο ώστε να παρατηρούνται αποκολληθείς τμημάτων των δοκιμίων οι οποίες συμπαρασύρουν τα προϊόντα αυτά και οδηγούν σε μείωση της μάζας. Κατά αυτό τον τρόπο μπορεί να θεωρηθεί ότι η αύξηση της μάζας που σημείωσαν τα δοκίμια των συνθέσεων FA-0.5, FA-1 είναι προτιμητέα σε σχέση με την απώλεια μάζας των αντίστοιχων δοκιμίων της σύνθεσης FA-2 παρόλο που και αυτή είναι επίσης προϊόν φθοράς των γεωπολυμερών από το θειικό οξύ.

Με βάση τα παραπάνω, συμπεραίνεται ότι δεν θα πρέπει η προσθήκη της ασβεστολιθικής άμμου κατά την παρασκευή γεωπολυμερικών κονιαμάτων να ξεπερνά το 50% κ.β. Βέβαια το συμπέρασμα αυτό ελέγχεται ως προς την αξιοπιστία του και μόνο οι μετρήσεις των θλιπτικών αντοχών θα αποδείξουν την ορθότητά του ή όχι. Επίσης είναι εξίσου επισφαλές να αποφανθούμε για το αν θα πρέπει να προτιμάται η σύνθεση των δοκιμίων να πραγματοποιείται με λόγο άμμου/ιπτάμενη τέφρα (A/IT)=0.5 ή 1 όταν τα δοκίμια αυτά πρόκειται να υποβληθούν σε έκθεση σε περιβάλλον θειικού οξέος. Σε κάθε περίπτωση, τα γεωπολυμερικά κονιάματα φαίνεται να παρουσιάζουν βελτιωμένη συμπεριφορά σε σύγκριση με τα συμβατικά τσιμεντοκονιάματα όσον αφορά την απώλεια της μάζας τους στο θειικό οξύ.

Όπως είναι φανερό στο Σχήμα 6-54, τα δοκίμια της σύνθεσης CEM I 42.5 υπέστησαν μεγαλύτερη απώλεια (-31.5%) μάζας σε σχέση με τα δοκίμια της σύνθεσης CEM II 32.5 (-20.5%). Όπως και στην περίπτωση της έκθεσης των τσιμεντοκονιαμάτων στο οξικό οξύ, η προσθήκη ποζολανικών υλικών κατά την παρασκευή του τσιμέντου τύπου II βελτίωσε τη συμπεριφορά του παραγόμενου κονιάματος σε θειικό οξύ. Η προσθήκη ποζολανικών υλικών στο κλίνκερ, για τους ίδιους λόγους που έχουν αναφερθεί στην ενότητα 6.7.3.1, αυξάνει την ανθεκτικότητα των συμβατικών τσιμεντοειδών δομικών υλικών σε οξέα με αποτέλεσμα να καταγράφεται μικρότερη απώλεια μάζας.

### Οπτική επιθεώρηση

Στην ενότητα αυτή παρουσιάζονται τα αποτελέσματα της οπτικής επιθεώρησης που πραγματοποιούνταν σε διάφορα χρονικά διαστήματα σε όλα τα δοκίμια που εκτίθενται στο θειικό οξύ. Σε επιλεγμένα διαστήματα, επίσης, λαμβάνονταν και φωτογραφίες που

αποτυπώνουν καθαρά την υποβάθμιση των ιδιοτήτων των δοκιμίων εξαιτίας της διαβρωτικής δράσης του οξέος.

Η πρώτη σημαντική μεταβολή στη δομή των δοκιμίων σημειώθηκε κατά την τοποθέτησή τους στο διάλυμα του θεικού οξέος. Μόλις ήρθαν σε επαφή τα δοκίμια με το θεικό οξύ παρατηρήθηκε έντονη αντίδραση του οξέος με όλα τα δοκίμια η οποία συνοδεύτηκε από την έκλυση φυσαλίδων. Η αντίδραση αυτή ήταν πιο έντονη στα γεωπολυμερή ιπτάμενης τέφρας σε σχέση με τα τσιμεντοκονιάματα. Και στις δύο περιπτώσεις ωστόσο η αντίδραση αυτή, επέφερε σημαντική επιφανειακή φθορά στα δοκίμια και προκάλεσε τη δημιουργία ιζήματος. Μετά από 1 h ωστόσο η έντονη αντίδραση των γεωπολυμερών στο διάλυμα θεικού οξέος φάνηκε να έχει σταματήσει όπως και η δημιουργία φυσαλίδων απομακρύνοντας τον κίνδυνο γρήγορης αστοχίας τους.

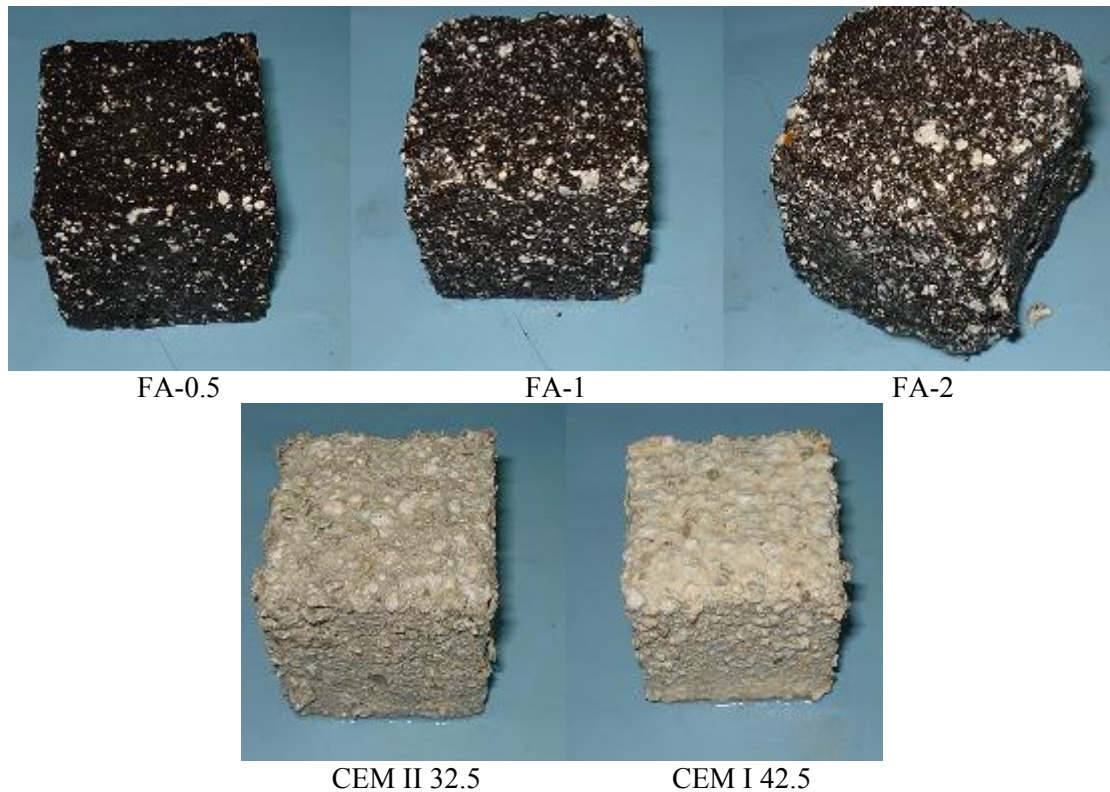
Όπως έχει αναφερθεί, οι μικρές φυσαλίδες που παρατηρήθηκαν στην επιφάνεια των δοκιμίων οφείλονται στην έκλυση CO<sub>2</sub>. Το CO<sub>2</sub> αποτελεί προϊόν της αντίδρασης διπλής αντικατάστασης της ασβεστολιθικής άμμου που εμπεριέχεται σε όλα τα δοκίμια με το θεικό οξύ. Σε κάθε περίπτωση, η διαβρωτική δράση του θεικού οξέος δεν περιορίζεται μόνο στην ασβεστολιθική άμμο, αλλά προκαλεί φθορά και στο συνδετικό υλικό των κονιαμάτων δηλαδή το τσιμέντο ή το γεωπολυμερικό πλέγμα.

Την 14 ημέρα παραμονής των δοκιμίων στο θεικό οξύ πραγματοποιήθηκε εκ νέου οπτική επιθεώρηση η οποία έδειξε τα εξής:

Όσον αφορά τα κονιάματα τσιμέντου που εκτίθενται σε περιβάλλον θεικού οξέος σημειώθηκε συνεχής απώλεια μάζας η οποία επιβεβαιώθηκε και πειραματικά μέσω των μετρήσεων της μάζας των δοκιμίων. Η διαβρωτική δράση του οξέος προκάλεσε σημαντική επιφανειακή φθορά, αποσάθρωση και αποκολλήσεις τμημάτων των δοκιμίων. Η απώλεια αυτή της μάζας είχε ως αποτελέσματα τη δημιουργία ενός λευκού ιζήματος. Τέλος, παρατηρήθηκε μερικός αποχρωματισμός της τσιμεντόπαστας των δοκιμίων από γκρι σε ανοιχτό γκρι. Μεταβολή του χρώματος έλαβε χώρα και στους κόκκους της ασβεστολιθικής άμμου οι οποίοι χρωματίστηκαν άσπροι προφανώς λόγω της αντίδρασης τους με το οξύ.

Στις 14 ημέρες παραμονής στο θεικό οξύ, σε όλα τα γεωπολυμερικά κονιάματα της ιπτάμενης τέφρας μακροσκοπικά παρατηρήθηκε διόγκωση του υλικού στην επιφάνεια των δοκιμίων. Η διόγκωση αυτή είναι το αποτέλεσμα της δημιουργίας της γύψου, η οποία οφείλεται στην αντίδραση του ασβεστίου που περιέχεται στην ασβεστολιθική άμμο αλλά και σε σημαντικό ποσοστό και στην ασβεστούχα ιπτάμενη τέφρα με το θεικό οξύ. Όπως επιβεβαιώθηκε και πειραματικά, η παρασκευή της γύψου προκάλεσε αύξηση της μάζας των δοκιμίων των συνθέσεων FA-0.5, FA-1 μετά από τη σημαντική απώλεια μάζας που σημειώθηκε στην αρχή κατά την τοποθέτησή τους στο οξύ. Η διόγκωση του δοκιμίου ήταν πιο έντονη όσο αυξανόταν ο λόγος της άμμου προς την ιπτάμενη τέφρα. Αποτέλεσμα της έντονης διόγκωσης που σημειώθηκε στα δοκίμια της σύνθεσης FA-2 ήταν η αποκόλληση τμημάτων από τις ακμές εντονότερα αλλά και από την επιφάνεια των δοκιμίων της σύνθεσης αυτής. Τέλος, όπως και στα τσιμεντοκονιάματα και για τον ίδιο λόγο οι κόκκοι της άσπροι χρωματίστηκαν άσπροι.

Εξαιτίας της έντονης επιφανειακής διάβρωσης που έλαβε χώρα σε όλα τα δοκίμια ελήφθησαν φωτογραφίες. Στο Σχήμα 6-55 απεικονίζονται οι φωτογραφίες ενός δοκιμίου ανά σύνθεση μετά από τη συμπλήρωση 14 ημερών παραμονής στο θεικό οξύ.



Σχήμα 6-55: Φωτογραφίες των δοκιμίων μετά τη συμπλήρωση 14 ημερών στο δ.  $H_2SO_4$

Στις 28 ημέρες παραμονής στο θειικό οξύ τα τσιμεντοκονιάματα είχαν απωλέσει μεγάλο μέρος της μάζας τους. Η φθοροποιός δράση του οξέος έχει προκαλέσει σημαντική φθορά. Η εκτίμηση που έγινε στο διάστημα αυτό ήταν ότι τα δοκίμια αυτά θα αστοχούσαν πλήρως σύντομα.

Όσον αφορά τα γεωπολυμερή, παρατηρήθηκε εξίσου σημαντική επιφανειακή φθορά και διόγκωση σε όλα τα δοκίμια. Η επιφανειακή αυτή φθορά προκάλεσε την αποκόλληση τμημάτων από την επιφάνεια των δοκιμίων. Η μεγαλύτερη απώλεια μάζας σημειώθηκε στα δοκίμια της σύνθεσης FA-2 εξαιτίας της απομάκρυνσης μεγάλων κομματιών από την επιφάνεια τους.

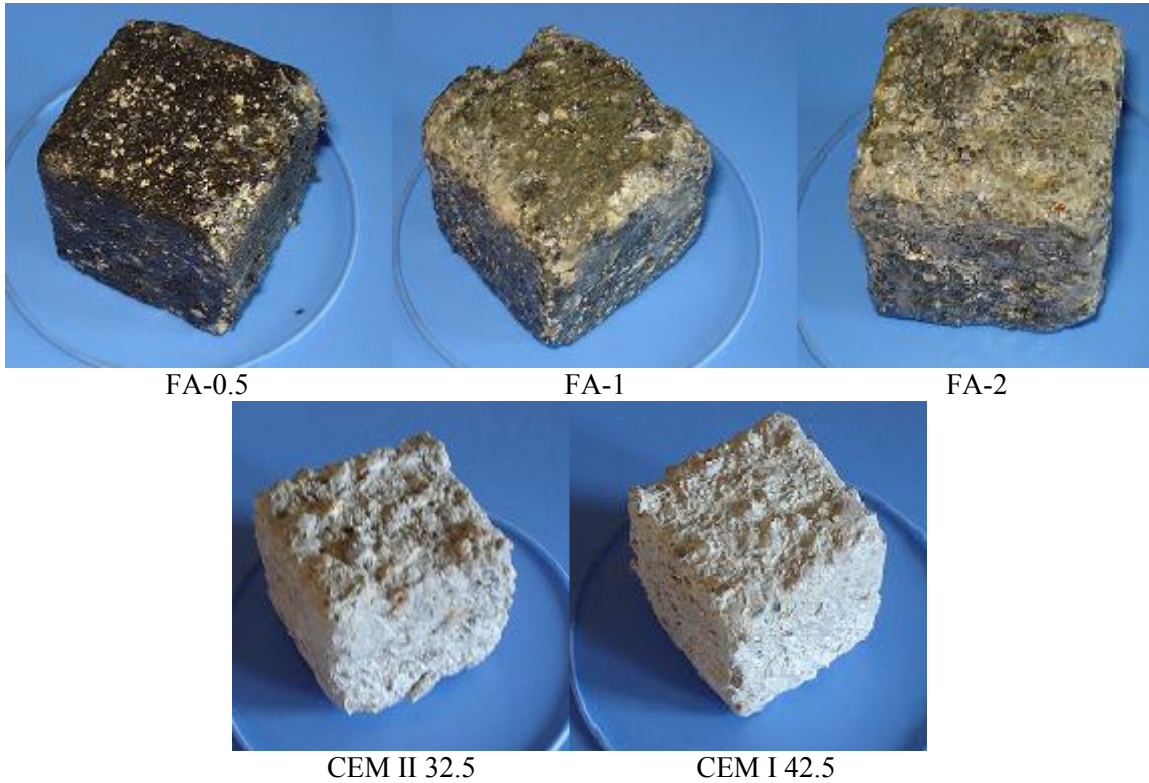
Με τον ίδιο προαναφερθέντα τρόπο συνεχίστηκε η διαβρωτική δράση του θειικού οξέος σε όλα τα δοκίμια, συμβατικά και μη. Στους 2 μήνες, η φθορά όλων των δοκιμίων ήταν τόσο μεγάλη που κρίθηκε σκόπιμο να διακοπεί η δοκιμή. Η οπτική επιθεώρηση που πραγματοποιήθηκε λόγω της συμπλήρωσης των 2 μηνών ανέδειξε τη σημαντική φθορά όλων των δοκιμίων. Παρά την αρχική πεποίθηση, που διατυπώθηκε στις 28 ημέρες, σύμφωνα με την οποία τα τσιμεντοκονιάματα θα αστοχούσαν πλήρως και δεν θα άντεχαν μέχρι τους 2 μήνες, εντούτοις διατήρησαν τη συνοχή τους. Ωστόσο εμφάνισαν αποκολλήσεις τμημάτων από τη δομή τους εξαιτίας των οποίων σημειώθηκε μεγάλη απώλεια μάζας η οποία ξεπέρασε ακόμα και το 31.5% όσον αφορά τα δοκίμια της σύνθεσης CEM I 42.5. Τέλος, όλα τα τσιμεντοκονιάματα φάνηκε να καλύπτονται από ένα λευκο-κίτρινο στρώμα πιθανά εξαιτίας της δημιουργίας της γύψου.

Αναφορικά με τα γεωπολυμερικά κονιάματα, που εκτέθηκαν σε θειικό οξύ για χρονικό διάστημα 2 μηνών, εκτός της προαναφερθείσας διόγκωσης, μακροσκοπικά παρατηρήθηκε σε όλα τα δοκίμια ένα ζελοειδές πήγμα. Η ύπαρξη του πηγματος αυτού στην επιφάνεια των γεωπολυμερών πιθανά αποδίδεται στην αποδόμηση του γεωπολυμερικού πλέγματος εξαιτίας



της αντίδρασης του με το οξύ. Η αντίδραση αυτή όπως είναι γνωστό έχει ως αποτέλεσμα τη δημιουργία προϊόντων τα οποία είναι άμορφα και αδιάλυτα στα οξέα.

Οι παραπάνω μακροσκοπικές μεταβολές όλων των δοκιμίων μετά από τη συμπλήρωση 2 μηνών παραμονής στο διαβρωτικό περιβάλλον του θεικού οξέος απεικονίζονται στις φωτογραφίες που παρατίθενται στο Σχήμα 6-56.



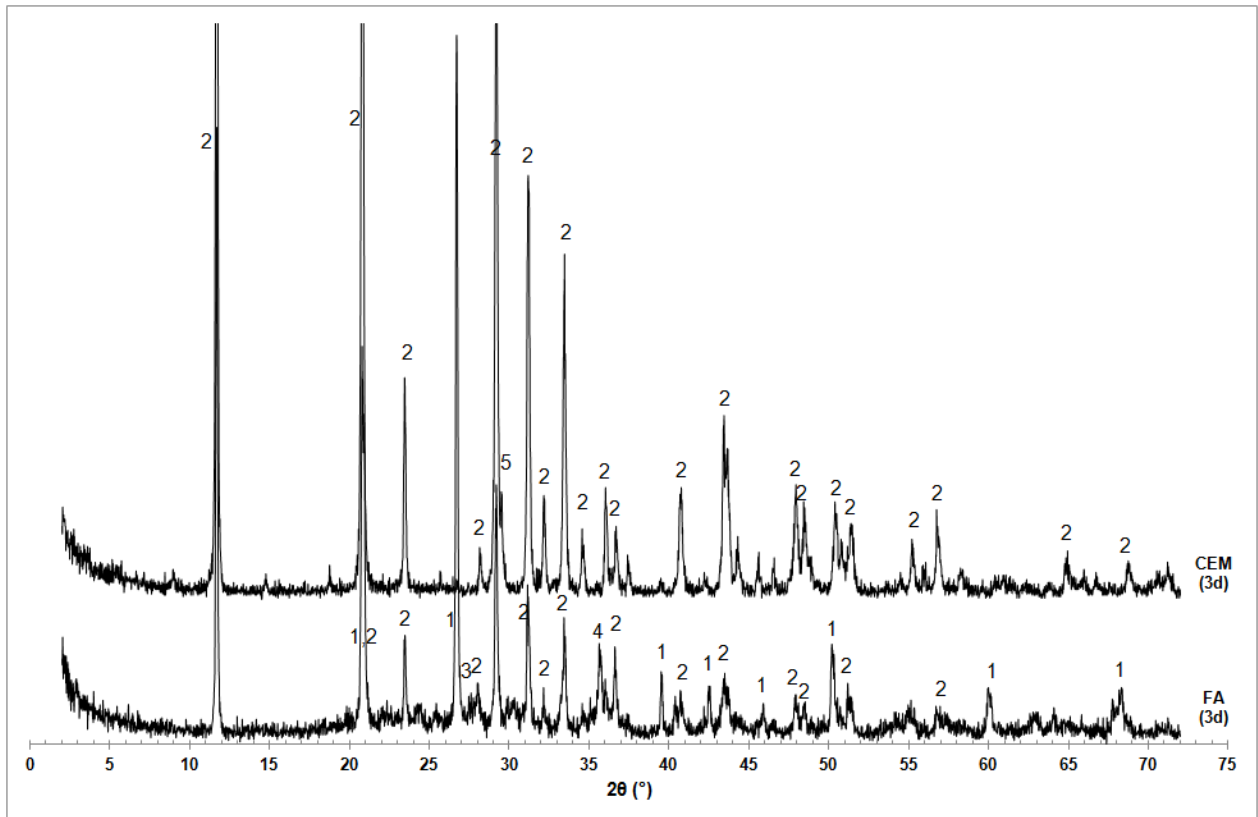
Σχήμα 6-56: Φωτογραφίες των δοκιμίων μετά τη συμπλήρωση 2 μηνών στο δ.  $H_2SO_4$

### Ορυκτολογική ανάλυση

Στην παράγραφο αυτή παρατίθενται τα διαγράμματα XRD των γεωπολυμερικών κονιαμάτων και των τσιμεντοκονιαμάτων όλων των συνθέσεων που υποβλήθηκαν σε θειικό οξύ. Η μελέτη της δομής των δοκιμίων με περίθλαση ακτίνων X αποτυπώνει οποιαδήποτε ορυκτολογική μεταβολή έχει επέλθει εξαιτίας της διαβρωτικής δράσης του θεικού οξέος.

Για το σκοπό αυτό συλλέχθηκαν δείγματα για ανάλυση σε διάφορα χρονικά διαστήματα. Η συλλογή αυτή δεν έγινε μόνο από τον κύριο όγκο των δοκιμίων αλλά και από τα ιζήματα που δημιουργήθηκαν εξαιτίας της φθοράς τους από το θειικό οξύ. Επίσης, ανάλυση με XRD πραγματοποιήθηκε και σε ένα κολλοειδές πήγμα που παρατηρήθηκε μακροσκοπικά στην επιφάνεια των κονιαμάτων της ιπτάμενης τέφρας και στο διάλυμα του οξέος στο τέλος των 2 μηνών. Το πήγμα αυτό αφού υπέστη ξήρανση μελετήθηκε η δομή του με περίθλαση ακτίνων X.

Τα πρώτα δείγματα που εξετάστηκαν με XRD συλλέχθηκαν μετά από 3 μέρες παραμονής και αφορούν τα ιζήματα που παράχθηκαν εξαιτίας της αντίδρασης των κονιαμάτων ιπτάμενης τέφρας και των τσιμεντοκονιαμάτων με το θειικό οξύ. Στο Σχήμα 6-57 παρατίθενται τα ακτινογραφήματα των ιζημάτων αυτών.



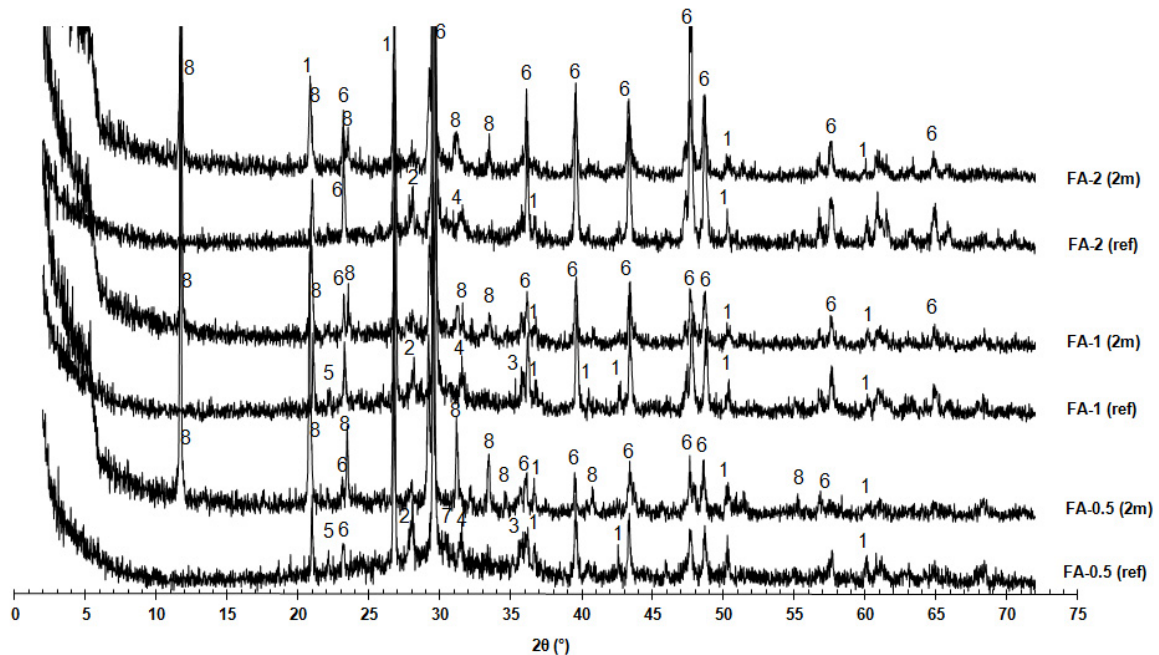
Σχήμα 6-57: Διαγράμματα XRD των ιζημάτων που παρατηρήθηκαν στα δ.  $H_2SO_4$  κατά τη συντήρηση των γεωπολυμερών ιπτάμενης τέφρας (FA) και των τσιμεντοκονιαμάτων (CEM) για 3 ημέρες (3d)  
(1. Χαλαζίας, 2. Γύψος, 3. Αλβίτης (Αστρίος), 4. Μαγγελμίτης, 5. Ασβεστίτης)

Σύμφωνα με το Σχήμα 6-57, στο ακτινοδιάγραμμα του ιζήματος των γεωπολυμερικών κονιαμάτων εντοπίστηκαν οι ορυκτολογικές φάσεις του χαλαζία, των αστρίων, του μαγγελμίτη, του ασβεστίτη και της γύψου. Με εξαίρεση τη γύψο, οι υπόλοιπες ορυκτολογικές φάσεις προϋπήρχαν της έκθεσης στο θεικό οξύ στα γεωπολυμερικά κονιάματα. Επομένως η μόνη νέα κρυσταλλική φάση που ανιχνεύθηκε είναι η γύψος. Όπως έχει αναφερθεί, η δημιουργία της γύψου οφείλεται στην αντίδραση της ασβεστολιθικής άμμου και της ασβεστούχας ιπτάμενης τέφρας με το θεικό οξύ.

Σύμφωνα με την ορυκτολογική ανάλυση που πραγματοποιήθηκε στο ίζημα των τσιμεντοκονιαμάτων, η μόνη μεταβολή στη δομή των συγκεκριμένων δοκιμίων εξαιτίας της έκθεσής τους στο θεικό οξύ ήταν, επίσης, ο εντοπισμός των χαρακτηριστικών κορυφών της γύψου. Ο ασβεστίτης προϋπήρχε στα τσιμεντοκονιάματα και η ανίχνευσή του αποδίδεται στην παρουσία της ασβεστολιθικής άμμου. Η ανίχνευση της γύψου οφείλεται στη φθοροποιό δράση του θεικού οξέος, σύμφωνα με τον προαναφερθέντα μηχανισμό φθοράς των τσιμεντοκονιαμάτων από τα οξέα.

Η δοκιμή της ανθεκτικότητας όλων των δοκιμίων στο θεικό οξύ συνεχίστηκε μέχρι τους 2 μήνες. Η διαβρωτική δράση στο διάστημα αυτό επέφερε σημαντική υποβάθμιση των δοκιμίων, όπως διαπιστώθηκε μέσω μετρήσεων μάζας, αντοχών και οπτικής επιθεώρησης. Η φθορά αυτή δεν θα μπορούσε να αφήσει ανεπηρέαστη τη δομή των δοκιμίων. Για το λόγο αυτό, σε όλα τα δοκίμια πραγματοποιήθηκε ορυκτολογική ανάλυση με τη βοήθεια του XRD.

Στο Σχήμα 6-58 απεικονίζονται τα ακτινογραφήματα των γεωπολυμερικών κονιαμάτων μετά από παραμονή 2 μηνών στο διάλυμα του θεικού οξέος. Τα διαγράμματα που προέκυψαν συγκρίθηκαν με τα αντίστοιχα διαγράμματα αναφοράς των δοκιμίων προ έκθεσης στο οξύ.



Σχήμα 6-58: Διαγράμματα XRD των γεωπολυμερών ιπτάμενης τέφρας πριν (ref) και μετά από 2 μήνες (2m) έκθεσης στο δ.  $H_2SO_4$

(1. Χαλαζίας, 2. Αλβίτης (Άστριος), 3. Μαγγελμίτης, 4. Γκελενίτης, 5. Χριστοβαλίτης, 6. Ασβεστίτης, 7. Νατρίτης, 8. Γύψος)

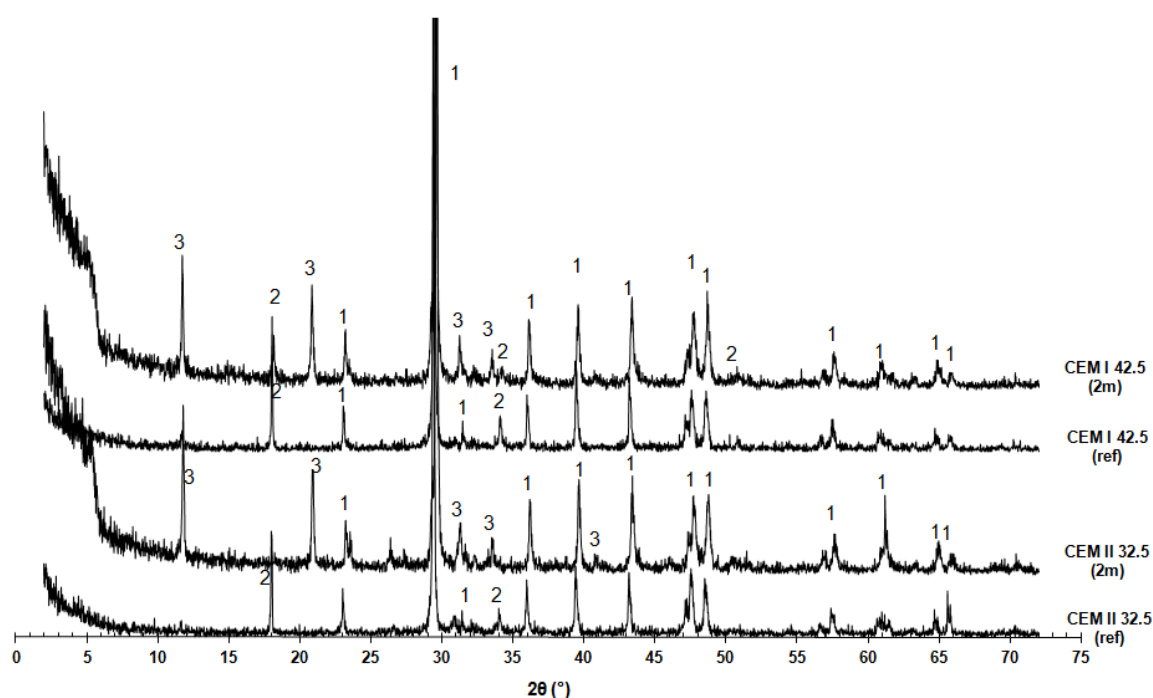
Με τη βοήθεια του σχήματος αυτού είναι προφανές ότι σε όλα τα γεωπολυμερικά κονιάματα, ανεξάρτητα από τη σύνθεσή τους, εντοπίστηκαν οι ίδιες χαρακτηριστικές κορυφές του χαλαζία, του ασβεστίτη και της γύψου μετά από 2 μήνες παραμονής στο θειικό οξύ. Σε σχέση με την ορυκτολογική ανάλυση της δομής των δοκιμίων πριν την έκθεσή τους στο θειικό οξύ, οι σημαντικότερες μεταβολές που παρατηρήθηκαν ήταν οι ακόλουθες:

- Η μόνη νέα κρυσταλλική φάση που ανιχνεύθηκε ήταν η γύψος.
- Με εξαίρεση τον χαλαζία, δεν απεικονίζονται σε κανένα ακτινογράφημα οι υπόλοιπες χαρακτηριστικές ανακλάσεις των υπολοίπων κρυσταλλικών φάσεων που υπήρχαν στα αντίστοιχα διαγράμματα προ έκθεσης στο οξύ όπως π.χ. του γκελενίτη ή του μαγγελμίτη. Η απουσία των φάσεων αυτών και πάλι θα πρέπει να αποδοθεί στη διαβρωτική δράση του θειικού οξέος. Εξαιτίας της δράσης αυτής δημιουργήθηκαν νέες άμορφες φάσεις [29] οι οποίες πιθανά να επικάλυψαν τις κορυφές αυτές δυσχεραίνοντας την ανίχνευσή τους με τη βοήθεια του XRD.
- Σε όλα τα δοκίμια ανεξαρτήτως σύνθεσης παρατηρήθηκε σημαντική μείωση της ευρείας καμπύλης μεταξύ 20 και 35°. Η καμπύλη αυτή είναι ενδεικτική του άμορφου γεωπολυμερικού πλέγματος και το γεγονός ότι η καμπύλη αυτή εξαφανίζεται οφείλεται στην αποδόμηση του γεωπολυμερικού πλέγματος εξαιτίας της παρουσίας του οξέος.
- Τέλος, όπως διαπιστώνεται με τη βοήθεια του Σχήματος 6-58, η ένταση των κορυφών του ασβεστίτη μειώνεται όσο ελαττώνεται η προστιθέμενη ποσότητα της άμμου στα γεωπολυμερικά δοκίμια. Η πιθανή αιτία του φαινομένου αυτού είναι ότι η άμμος διασπάται από το θειικό οξύ, επομένως εξασθενεί και η ένταση των χαρακτηριστικών

κορυφών της στο ακτινογράφημα. Η μεγαλύτερη ωστόσο ποσότητα που περιέχεται στα δοκίμια της σύνθεσης FA-2 αυξάνει το ποσοστό εκείνο της άμμου που δεν είναι διαβρωμένο και δύναται να ανιχνευθεί με τη βοήθεια του XRD.

Το γεγονός ότι με εξαίρεση τη γύψο σε κανένα διάγραμμα δεν ανιχνεύθηκαν νέες ζεολιθικές φάσεις εξαιτίας της έκθεσης των κονιαμάτων της ιπτάμενης τέφρας στο θειικό οξύ έρχεται σε συμφωνία με τα αποτελέσματα εργασιών [29,95] της ερευνητικής ομάδας της Bakharev et al. η οποία είχε επισημάνει ότι μόνο τα γεωπολυμερή χαμηλής απόδοσης φθείρονται μέσω σχηματισμού νέων ζεολιθικών φάσεων κατά την έκθεσή τους σε οξέα.

Κατά αντιστοιχία με τα δοκίμια ιπτάμενης τέφρας, μετά από χρονικό διάστημα 2 μηνών παραμονής στο θειικό οξύ, συλλέχθηκαν δείγματα από τα τσιμεντοκονιάματα με σκοπό τη μελέτη της δομής τους με περίθλαση ακτίνων Χ. Στο Σχήμα 6-59, καταγράφονται τα ακτινοδιαγράμματα των τσιμεντοκονιαμάτων και των δύο συνθέσεων πριν και μετά την έκθεσή τους στο θειικό οξύ.



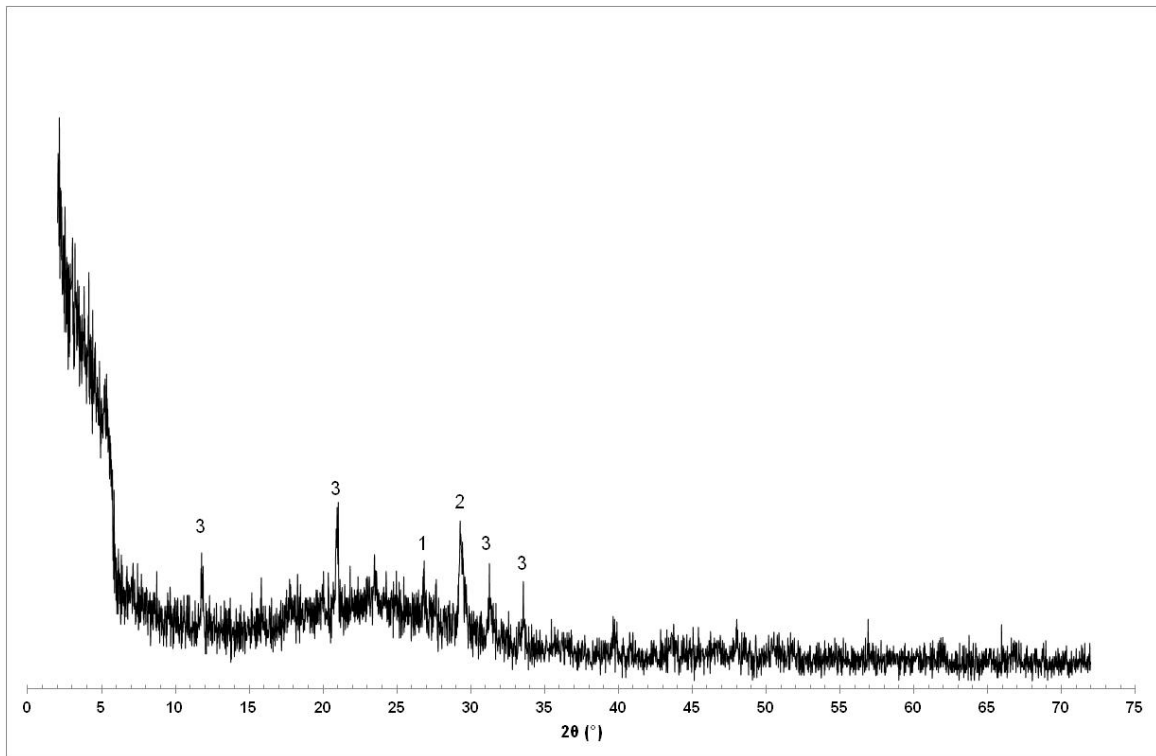
Σχήμα 6-59: Διαγράμματα XRD των τσιμεντοκονιαμάτων πριν (ref) και μετά από 2 μήνες (2m) έκθεσης στο δ.  $H_2SO_4$   
(1. Ασβεστίτης, 2. Πορτλαντίτης, 3. Γύψος)

Και στα δύο ακτινοδιαγράμματα των συνθέσεων των τσιμεντοκονιαμάτων, οι μόνες κορυφές που ανιχνεύθηκαν ήταν οι χαρακτηριστικές του ασβεστίτη, οι οποίες οφείλονται στην παρουσία της ασβεστολιθικής άμμου, και της γύψου. Στην περίπτωση, ωστόσο, των δοκιμίων της σύνθεσης CEM I 42.5 ανιχνεύθηκε και πορτλαντίτης. Οι ανιχνευθείσες ανακλάσεις του πορτλαντίτη και του ασβεστίτη, ωστόσο, προϋπήρχαν της έκθεσης των τσιμεντοκονιαμάτων στο θειικό οξύ. Η μόνη νέα κρυσταλλική φάση που εντοπίστηκε ήταν η γύψος, προϊόν της αντίδρασης των ένυδρων ασβεστοπυριτικών και ασβεσταργιλιθικών φάσεων του τσιμεντοπολτού, και της άμμου με το θειικό οξύ.

Μετά το πέρας των 2 μηνών, που σηματοδότησε και την ολοκλήρωση της δοκιμής, στην επιφάνεια των κονιαμάτων της ιπτάμενης τέφρας και στο διάλυμα του οξέος παρατηρήθηκε ένα αιωρούμενο κolloειδές άχρωμο πήγμα. Η ουσία αυτή μετά από ξήρανση υποβλήθηκε σε



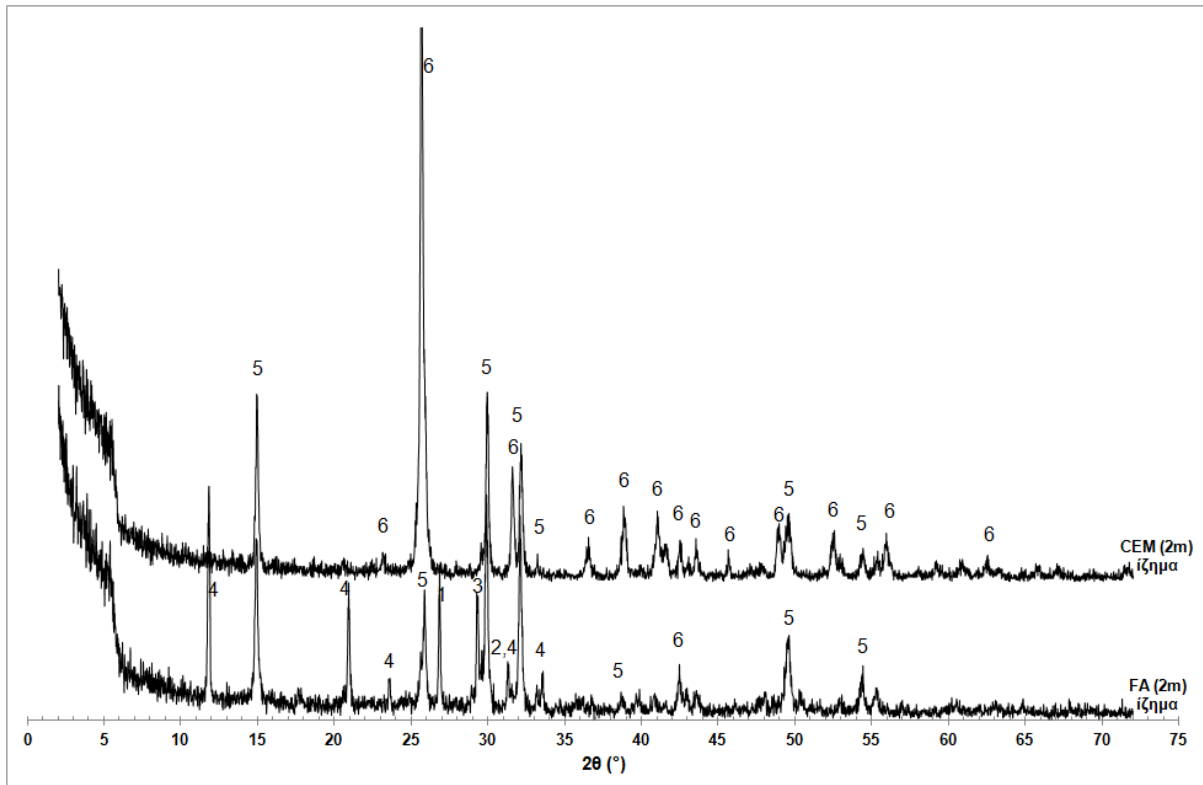
ανάλυση με XRD προκειμένου να διερευνηθεί η δομή της. Το ακτινοδιάγραμμα που προέκυψε δίνεται στο Σχήμα 6-60.



Σχήμα 6-60: Διάγραμμα XRD του αιωρήματος που παρατηρήθηκε στο δ.  $H_2SO_4$  κατά τη συντήρηση των γεωπολυμερών ιπτάμενης τέφρας για 2 μήνες  
(1. Χαλαζίας, 2. Ασβεστίτης, 3. Γύψος)

Η ορυκτολογική ανάλυση της δομής του αιωρήματος (Σχήμα 6-60) επιβεβαίωσε την αποδόμηση του γεωπολυμερικού πλέγματος. Η ανίχνευση των χαρακτηριστικών κορυφών του χαλαζία, του ασβεστίτη και της γύψου στο συγκεκριμένο ακτινοδιάγραμμα φανερώνει την σημαντική φθορά των γεωπολυμερών η οποία είχε ως αποτέλεσμα τμήματα της δομής τους να αιωρούνται στο διάλυμα του θειικού οξέος. Το γεγονός ότι δεν εντοπίστηκαν νέες κρυσταλλικές φάσεις κατά την όξινη προσβολή των γεωπολυμερών ενισχύει την προαναφερθείσα άποψη της Bakharev [29], σύμφωνα με την οποία κατά την φθορά τους από το οξύ δημιουργούνται νέες άμορφες πυριτικές ή αργιλοπυριτικές ενώσεις. Το γεγονός ότι οι ενώσεις αυτές δεν είναι κρυσταλλικές δεν επιτρέπει την ανίχνευση τους με XRD.

Τέλος, όπως έχει αναφερθεί προηγουμένως, ανάλυση με XRD πραγματοποιήθηκε και στα ιζήματα που δημιουργήθηκαν κατά τη φθορά των γεωπολυμερικών κονιαμάτων και των τσιμεντοκονιαμάτων από το θειικό οξύ μετά τη συμπλήρωση 2 μηνών σε αυτό. Τα ακτινογραφήματα των δειγμάτων αυτών παρουσιάζονται γραφικά στο Σχήμα 6-61.



Σχήμα 6-61: Διαγράμματα XRD των ιζημάτων που παρατηρήθηκαν στα δ.  $H_2SO_4$  κατά τη συντήρηση των γεωπολυμερών ιπτάμενης τέφρας (FA) και τσιμεντοκονιαμάτων (CEM) για 2 μήνες (2m)  
(1. Χαλαζίας, 2. Γκελενίτης, 3. Ασβεστίτης, 4. Γύψος, 5. Θεικό Ασβέστιο, 6. Ανυδρίτης)

Όπως προκύπτει με τη βοήθεια του Σχήματος 6-61, στο ακτινοδιάγραμμα του ιζήματος των γεωπολυμερικών κονιαμάτων μετά από παραμονή 2 μηνών στο θεικό οξύ εντοπίστηκαν οι ορυκτολογικές φάσεις του ασβεστίτη, της γύψου, του θεικού ασβεστίου και του χαλαζία. Με εξαίρεση το χαλαζία, ο οποίος αποτελεί χαρακτηριστική κρυσταλλική φάση της ιπτάμενης τέφρας και τον ασβεστίτη, η παρουσία του οποίου αποδίδεται στην προσθήκη της άμμου, οι υπόλοιπες ορυκτολογικές φάσεις που εντοπίστηκαν είναι αποτέλεσμα της διαβρωτικής δράσης του θεικού οξέος. Η εμφάνιση των χαρακτηριστικών ανακλάσεων του θεικού ασβεστίου οφείλεται στη ξήρανση του δείγματος που προηγήθηκε της ορυκτολογικής του ανάλυσης. Η ξήρανση αυτή προκαλεί αφυδάτωση και ως εκ τούτου, η ανίχνευση της «αφυδατωμένης» γύψου δηλαδή του θεικού ασβεστίου εξηγείται με τον τρόπο αυτό.

Συγκρίνοντας το παρόν ακτινοδιάγραμμα με το αντίστοιχο ακτινοδιάγραμμα του ιζήματος που ελήφθη σε ηλικία 3 ημερών, η μόνη σημαντική μεταβολή που παρατηρήθηκε ήταν η ανίχνευση του χαλαζία. Ο χαλαζίας είναι μια πολύ ανθεκτική κρυσταλλική ένωση και επομένως ακόμα και μετά από 2 μήνες σε οξύ είναι δυνατός ο εντοπισμός του.

Το γεγονός ότι με εξαίρεση τον χαλαζία, δεν εντοπίστηκαν οι χαρακτηριστικές ανακλάσεις των υπολοίπων κρυσταλλικών φάσεων που υπήρχαν στα αντίστοιχα διαγράμματα προ έκθεσης στο οξύ όπως π.χ. του γκελενίτη ή του μαγγελίτη και πάλι θα πρέπει να αποδοθεί στη πιθανή δημιουργία νέων άμορφων φάσεων οι οποίες επικάλυψαν τις κορυφές αυτές δυσχεραίνοντας την ανίχνευση τους με τη βοήθεια του XRD.

Όσον αφορά το ακτινοδιάγραμμα του ιζήματος των τσιμεντοκονιαμάτων μετά από παραμονή 2 μηνών στο θεικό οξύ (Σχήμα 6-61) εντοπίστηκαν οι χαρακτηριστικές κορυφές του ανυδρίτη που αποτελεί μια άνυδρη μορφή του θεικού ασβεστίου. Όπως έχει αναφερθεί, η συνεχής διαβρωτική δράση του οξέος διασπά τις ένυδρες ασβεστοπυριτικές φάσεις του

τσιμεντοπολτού και τις ασβεστούχες ενώσεις της άμμου, δημιουργώντας θειικό ασβέστιο. Συνήθως το θειικό ασβέστιο εντοπίζεται με τη μορφή της γύψου  $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ . Η ξήρανση όμως που προηγήθηκε της ανάλυσης της δομής με περίθλαση ακτίνων X του συγκεκριμένου δείγματος είχε ως αποτέλεσμα την απομάκρυνση των κρυσταλλικών νερών με αποτέλεσμα να εντοπιστεί ανυδρίτης.

Εντύπωση προκαλεί το γεγονός ότι στο συγκεκριμένο ακτινογράφημα απουσιάζουν οι χαρακτηριστικές κορυφές του ασβεστίτη. Πιθανά, η άμμος έχει διαβρωθεί από το θειικό οξύ σε τέτοιο ποσοστό που ξεπερνάει τη διακριτική ικανότητα ανίχνευσης του XRD.

### Αντοχές σε θλίψη

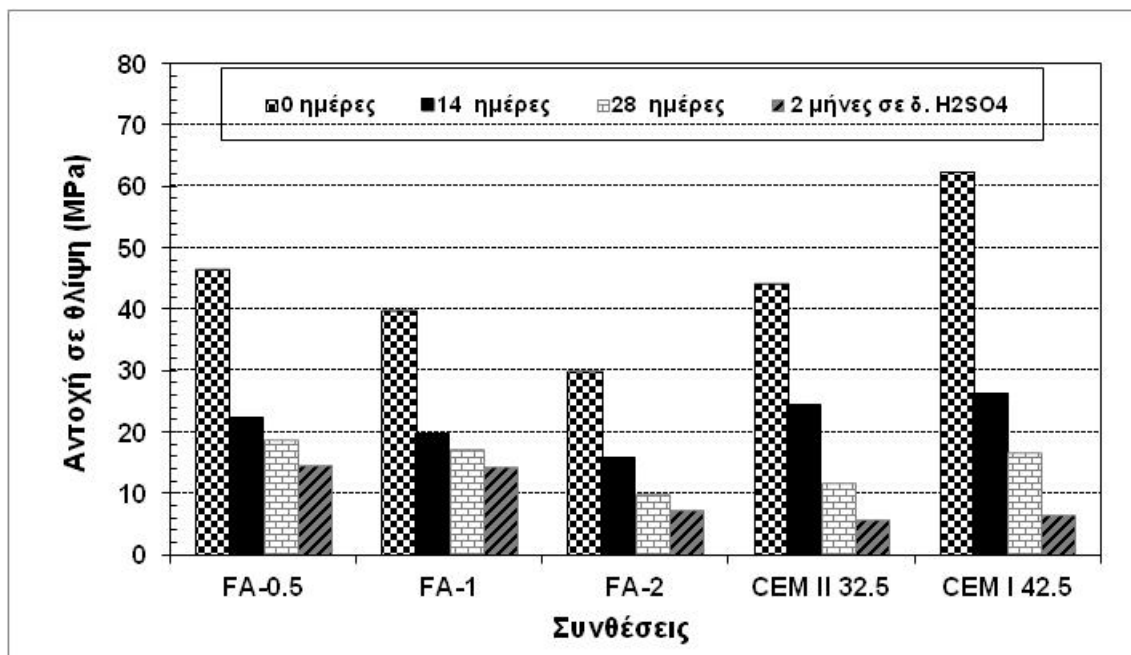
Ο Πίνακας 6-36 εμφανίζει τις μέσες τιμές των θλιπτικών αντοχών των γεωπολυμερών και των τσιμεντοκονιαμάτων μετά από παραμονή τους στο θειικό οξύ για χρονικό διάστημα 14 ημερών, 28 ημερών και 2 μηνών. Οι τιμές αυτές συγκρίθηκαν με τις αντίστοιχες μέσες τιμές των αντοχών αναφοράς. Κατά σύμβαση ως αντοχή αναφοράς θεωρήθηκε η αντοχή που εμφάνισαν δοκίμια των ίδιων συνθέσεων που δεν εκτέθηκαν σε κανένα οξύ στους 6 μήνες από την παρασκευή τους. Η επιλογή της συγκεκριμένης ηλικίας των 6 μηνών δεν έγινε τυχαία. Τα δοκίμια που υποβλήθηκαν στο θειικό οξύ είχαν παρασκευαστεί 6 μήνες πριν την δοκιμή και επομένως η αρχική αντοχή τους αναμένεται να βρίσκεται κοντά στην αντοχή αναφοράς των 6 μηνών.

Πίνακας 6-36: Αντοχή σε θλίψη των δοκιμίων μετά από 0 (δοκίμια αναφοράς), 14 ημέρες, 28 ημέρες και 2 μήνες παραμονής στο θειικό οξύ 5% κ.β.

Συνθέσεις	Αντοχή σε θλίψη (MPa)			
	0 ημέρες (δοκ.αναφοράς)	14 ημέρες	28 ημέρες	2 μήνες
FA-0.5	46.5	22.3	18.5	14.5
FA-1	39.6	19.8	17.0	14.0
FA-2	29.9	15.9	9.7	7.2
CEM II 32.5	44.2	24.5	11.5	5.5
CEM I 42.5	62.3	26.4	16.6	6.2

Η γραφική απεικόνιση των τιμών αυτών σε συνάρτηση με το χρόνο έκθεσης στο θειικό οξύ γίνεται στο Σχήμα 6-62.

Από το Σχήμα 6-62 είναι προφανές ότι σε όλα τα δοκίμια, γεωπολυμερικά και τσιμεντοκονιάματα λαμβάνει χώρα σημαντική μείωση των θλιπτικών αντοχών τους κατά την έκθεσή τους στο διάλυμα του θειικού οξέος, με αποτέλεσμα οι απομένουσες αντοχές τους στο τέλος των 2 μηνών να κινούνται σε αρκετά χαμηλά επίπεδα. Ειδικά για τα τσιμεντοκονιάματα της σύνθεσης CEM II 32.5 οι τελικές αντοχές των δοκιμίων εμφάνισαν μια μέση τιμή, η οποία κινούνταν στα όρια της πλήρους αστοχίας, της τάξης των 5.5 MPa. Σε κάθε περίπτωση οι απομένουσες θλιπτικές αντοχές όλων των δοκιμίων που εκτέθηκαν σε θειικό οξύ ήταν σημαντικά μικρότερες των αντιστοιχών αντοχών στο οξικό οξύ, παρά το γεγονός ότι η έκθεσή στο οξικό οξύ διήρκεσε το διπλάσιο χρονικό διάστημα. Η υποβάθμιση αυτή των αντοχών των δοκιμίων οφείλεται στην αποδόμηση του γεωπολυμερικού πλέγματος και την αποασβεστοποίηση των C-S-H φάσεων και του πορτλαντίτη του τσιμεντοπολτού εξαιτίας της διαβρωτικής δράσης του θειικού οξέος.



Σχήμα 6-62: Αντοχές σε θλίψη δοκιμίων μετά από 0 (δοκίμια αναφοράς), 14 ημέρες, 28 ημέρες και 2 μήνες παραμονής στο δ. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>

Η σημαντική μείωση των μαζών των δοκιμίων των συνθέσεων FA-2, CEM II 32.5 και CEM I 42.5 συνοδεύτηκε από αντίστοιχη μείωση των θλιπτικών αντοχών τους. Η αποκόλληση μεγάλων τμημάτων από την επιφάνεια των δοκιμίων των συγκεκριμένων συνθέσεων κατά την προσβολή από το θεικό οξύ είναι ενδεικτική της φθοράς της δομής τους. Εκτός από την οπτική επιθεώρηση, ο σχηματισμός της γύψου και η μείωση της ευρείας καμπύλης μεταξύ 20 και 35° (στην περίπτωση των δοκιμίων της σύνθεσης FA-2) που παρατηρήθηκαν κατά την ορυκτολογική ανάλυση των δοκιμίων των συνθέσεων αυτών, επίσης ανέδειξαν τη προκληθείσα φθορά. Με βάση τα παραπάνω, οι θλιπτικές αντοχές των δοκιμίων των συνθέσεων αυτών ήταν αναμενόμενο να μειωθούν.

Αξιοσημείωτο είναι το γεγονός ότι ενώ τα γεωπολυμερικά κονιάματα των συνθέσεων FA-0.5 και FA-1 εμφάνισαν αύξηση της μάζας τους, υπέστησαν σημαντική απώλεια των αντοχών τους. Όπως και στην περίπτωση της έκθεσης σε οξικό οξύ όπου, επίσης, σε κάποιες περιπτώσεις σημειώθηκε αύξηση των μαζών τους ενώ οι αντοχές τους μειώθηκαν, έτσι και κατά την έκθεση σε θεικό οξύ η αύξηση των μαζών ήταν παραπλανητική. Για άλλη μια φορά θα πρέπει να τονιστεί ότι ενώ τα προϊόντα της αποδόμησης του γεωπολυμερικού πλέγματος είναι αδιάλυτα στα οξέα και δύναται να αυξήσουν τις μάζες τους, εντούτοις δεν έχουν κανένα δομικό όφελος.

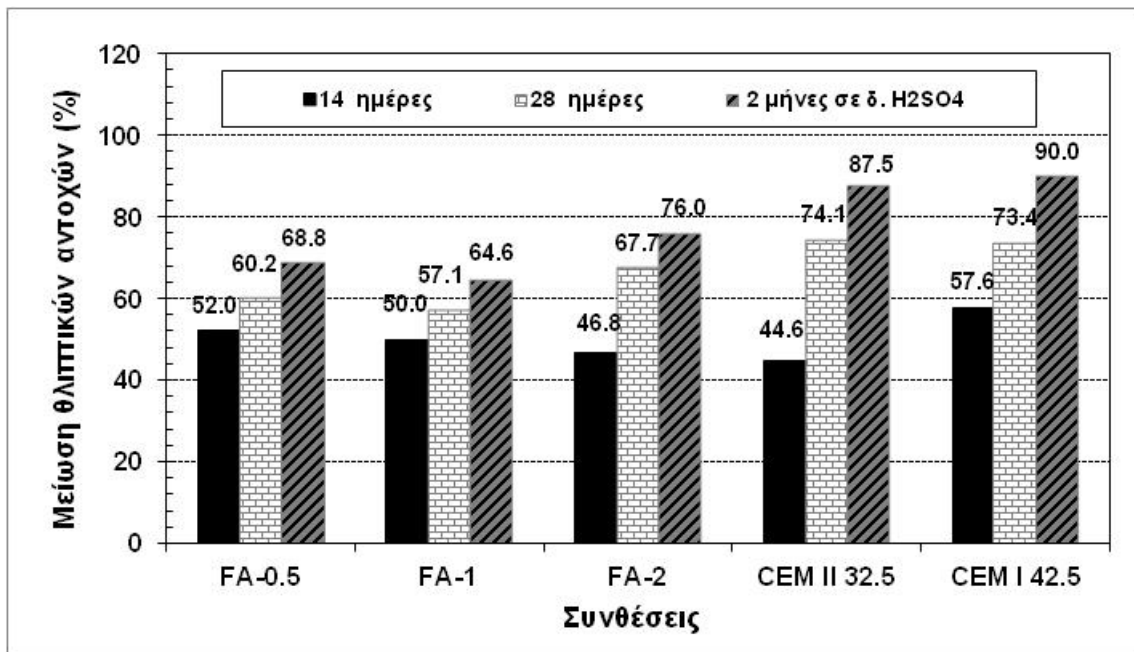
Παρά το γεγονός ότι οι τελικές αντοχές των γεωπολυμερικών κονιαμάτων στο θεικό οξύ είναι μεγαλύτερες των αντιστοίχων αντοχών των τσιμεντοκονιαμάτων, ειδικά οι αντοχές των δοκιμίων των συνθέσεων FA-0.5 και FA-1 (Πίνακας 6-36) σε καμία περίπτωση δεν θα μπορούσαν τα γεωπολυμερή να χαρακτηριστούν ως ιδιαίτερα ανθεκτικά υλικά έναντι των οξέων. Την άποψη αυτή ότι δηλαδή τα ανόργανα αυτά πολυμερή προσβάλλονται σε μεγάλο βαθμό από τα οξέα έχουν υποστηρίξει διάφορες ερευνητικές ομάδες όπως του van Deventer, των Slavik et al. και των Song et al. [24,40,118].

Στον πίνακα που ακολουθεί (Πίνακας 6-37) καταγράφεται η μείωση (%) των θλιπτικών αντοχών όλων των δοκιμίων μετά από παραμονή 14 ημερών, 28 ημερών και 2 μηνών στο διάλυμα θεικού οξέος.

Πίνακας 6-37: Μείωση (%) των θλιπτικών αντοχών των δοκιμίων μετά από 14 ημέρες, 28 ημέρες και 2 μήνες παραμονής στο θειικό οξύ 5% κ.β.

Συνθέσεις	Μείωση θλιπτικών αντοχών (%)		
	14 ημέρες	28 ημέρες	2 μήνες
FA-0.5	52.0	60.2	68.8
FA-1	50.0	57.1	64.6
FA-2	46.8	67.7	76.0
CEM II 32.5	44.6	74.1	87.5
CEM I 42.5	57.6	73.4	90.0

Στο Σχήμα 6-63 απεικονίζεται το ποσοστό μείωσης των θλιπτικών αντοχών των δοκιμίων για κάθε σύνθεση, όπως καταγράφεται στον παραπάνω πίνακα, σε συνάρτηση με τη διάρκεια έκθεσης στο διαβρωτικό περιβάλλον του θειικού οξέος.



Σχήμα 6-63: Μείωση θλιπτικών αντοχών (%) των δοκιμίων μετά από 28 ημέρες, 1 μήνα και 2 μήνες παραμονής στο δ. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>

Από το Σχήμα 6-63 είναι φανερό ότι όλα τα δοκίμια υφίστανται σημαντική μείωση των αντοχών τους κατά την έκθεσή τους στο θειικό οξύ επιβεβαιώνοντας τις προηγούμενες παρατηρήσεις.

Το μικρότερο ποσοστό μείωσης των αντοχών που σημειώθηκε μετά από έκθεση 2 μηνών στο θειικό οξύ ήταν 64.6% και αφορούσε τα δοκίμια της σύνθεσης FA-1 ενώ η μεγαλύτερη απώλεια αντοχών παρατηρήθηκε στην περίπτωση των δοκιμίων της σύνθεσης CEM I 42.5 φτάνοντας ακόμα και το 90.0%. Από τα παραπάνω είναι προφανές ότι το ισχυρότερο θειικό οξύ προκαλεί σημαντικότερη φθορά σε σχέση με το οξικό οξύ όπου η μεγαλύτερη μείωση αντοχών μετά από 4 μήνες έκθεσης ήταν 64.4% για τα δοκίμια της σύνθεσης FA-0.5.

Με τη βοήθεια του σχήματος αυτού επίσης παρατηρείται ότι η απώλεια της αντοχής των τσιμεντοκονιαμάτων ήταν σημαντικά μεγαλύτερη της αντίστοιχης απώλειας των γεωπολυμερικών κονιαμάτων. Η μείωση της αντοχής ήταν 90.0% και 87.5% στα δοκίμια της

σύνθεσης CEM I 42.5 και CEM II 32.5 αντίστοιχα. Πρακτικά, με βάση τις απομένουσες αντοχές των τσιμεντοκονιαμάτων μπορεί να ειπωθεί ότι τα δοκίμια αυτά έφτασαν κοντά στην ολική ρήξη της δομής τους. Αξιοσημείωτο είναι το γεγονός ότι με βάση τα αποτελέσματα των αντοχών της παρούσας εργασίας, η προσθήκη των ποζολανικών υλικών στο κλίνκερ στα δοκίμια που παρασκευάστηκαν με σύνθετο τσιμέντο Portland δεν επέφερε καμία βελτίωση στη συμπεριφορά των δοκιμίων στο θειικό οξύ. Μπορεί στη μικρότερη ηλικία έκθεσης των 14 ημερών, η προκληθείσα μείωση αντοχής να ήταν σημαντικά μικρότερη (44.6% για CEM II 32.5 και 57.6% για τα δοκίμια CEM I 42.5), μετά από 2 μήνες παραμονής όμως στο θειικό οξύ, όλα τα δοκίμια ανεξάρτητα από τον τύπο τσιμέντου παρουσίασαν την ίδια μεταβολή στις αντοχές τους.

Τα γεωπολυμερικά κονιάματα αντιθέτως αν και επίσης υπέστησαν σημαντική φθορά, η μείωση αυτή των αντοχών τους ήταν αρκετά μικρότερη. Η μεγαλύτερη μεταβολή που σημειώθηκε ήταν 76.0% και αφορούσε τα δοκίμια της σύνθεσης FA-2 ενώ όπως έχει αναφερθεί τα δοκίμια της σύνθεσης FA-1 είχαν την καλύτερη συμπεριφορά (64.6% μείωση αντοχής).

Οι βελτιωμένες μηχανικές ιδιότητες των γεωπολυμερικών κονιαμάτων στο θειικό οξύ πιθανά οφείλονται στη χαμηλή περιεκτικότητα της ιπτάμενης τέφρας Ca (~8.28% σε CaO) σε σχέση με το τσιμέντο Portland (~65% CaO), καθώς και στην άμορφη κατάσταση της ιπτάμενης τέφρας, η οποία είναι ελάχιστα διαλυτή στο διάλυμα του οξέος.

Συγκρίνοντας τις απομένουσες θλιπτικές αντοχές των γεωπολυμερικών κονιαμάτων μεταξύ τους προκύπτει ότι τα γεωπολυμερή της σύνθεσης FA-1 εμφανίζουν βελτιωμένη συμπεριφορά σε σχέση με τα δοκίμια των άλλων συνθέσεων. Η προσθήκη επομένως της άμμου, η οποία βελτιώνει τη συνοχή των σύνθετων γεωπολυμερικών υλικών δρα θετικά όταν δεν ξεπερνά το 50% κ.β. Για μεγαλύτερη ποσότητα προστιθέμενης ασβεστολιθικής άμμου π.χ. παρασκευή δοκιμίων με λόγο άμμου/ιπτάμενη τέφρα=2, τα παραγόμενα δοκίμια της σύνθεσης FA-2 παρουσίασαν απώλεια μάζας (4.1%), αποκόλληση μεγάλων τμημάτων από τη δομή τους και επομένως και υποβάθμιση των θλιπτικών αντοχών τους (76.0%) μετά από παραμονή 2 μηνών στο θειικό οξύ.

#### 6.7.4. Συμπεράσματα

Από την έκθεση των δοκιμίων σε διάλυμα οξικού οξέος προέκυψαν τα εξής συμπεράσματα:

- Όλα τα δοκίμια, γεωπολυμερή και τσιμεντοκονιάματα, υπέστησαν σημαντική μείωση, των αντοχών τους, ακόμη και πάνω από 50%, κατά την έκθεσή τους για 4 μήνες στο διαβρωτικό περιβάλλον του οξικού οξέος.
- Η διάβρωση των γεωπολυμερικών κονιαμάτων κατά την έκθεσή τους σε οξέα συντελείται σε δύο στάδια. Στο πρώτο στάδιο λαμβάνει χώρα άμεση διάβρωση ο ρυθμός της οποίας ελέγχεται από την ταχύτητα της χημικής αντίδρασης ανάμεσα στο διαβρωτικό όξινο περιβάλλον και στο γεωπολυμερικό πλέγμα υψηλού pH ( $\approx 12$ ). Στο δεύτερο στάδιο η όξινη προσβολή συνεχίζεται μέσω διάχυσης των  $H^+$  στο εσωτερικό των δοκιμίων, προκαλώντας αποδόμηση του αργιλοπυριτικού γεωπολυμερικού πλέγματος.
- Τα γεωπολυμερή με ασβεστολιθική άμμο 50% παρουσιάζουν την καλύτερη συμπεριφορά.

Από την έκθεση των δοκιμίων σε διάλυμα θειικού οξέος προέκυψαν τα εξής συμπεράσματα:

- Σε όλα τα δοκίμια, γεωπολυμερικά και τσιμεντοκονιάματα, έλαβε χώρα σημαντική μείωση των θλιπτικών αντοχών τους με αποτέλεσμα οι απομένουσες αντοχές στο τέλος των 2 μηνών να κινούνται σε αρκετά χαμηλά επίπεδα. Η υποβάθμιση αυτή των

αντοχών οφείλεται στην αποδόμηση του γεωπολυμερικού πλέγματος και στην αποασβεστοποίηση των C-S-H φάσεων και του πορτλαντίτη του τσιμεντοπολτού, εξαιτίας της διαβρωτικής δράσης του θειικού οξέος.

- Τα γεωπολυμερή εμφανίζουν καλύτερη συμπεριφορά σε θειικό οξύ, με βάση τις αντοχές σε θλίψη, από τα τσιμεντοκονιάματα.
- Συγκρίνοντας τις αντοχές σε θλίψη των γεωπολυμερικών κονιαμάτων μετά από 2 μήνες έκθεση στο θειικό οξύ, προκύπτει ότι τα γεωπολυμερή με 50% άμμο (FA-1) εμφανίζουν βελτιωμένη συμπεριφορά σε σχέση με τις άλλες συνθέσεις. Για μεγαλύτερη ποσότητα άμμου (67% - FA-2) τα δοκίμια παρουσίασαν αξιόλογη απώλεια μάζας (4.1%) λόγω της αποκόλλησης μεγάλων τμημάτων από τη δομή τους και υποβάθμιση των θλιπτικών αντοχών τους σε ποσοστό 76%.
- Τα τσιμεντοκονιάματα και των δύο συνθέσεων υπέστησαν ακόμα μεγαλύτερη απώλεια αντοχών η οποία έφτασε το 87.5% και το 90% για τα δοκίμια των συνθέσεων CEM II 32.5 και CEM I 42.5 αντίστοιχα με αποτέλεσμα οι τελικές αντοχές των τσιμεντοκονιαμάτων να κινούνται στα όρια της πλήρους αστοχίας

## 6.8. Διάχυση χλωριόντων

Όπως έχει αναφερθεί στο Κεφάλαιο 5, ο προσδιορισμός των συνολικών χλωριόντων στα διάφορα βάθη (0-5 mm, 5-10 mm, 10-15 mm, 15-20 mm, 20-25 mm, 25-30 mm) των γεωπολυμερών και των τσιμεντοκονιαμάτων μετά από 3 μήνες παραμονής στο διάλυμα NaCl (Nordest test build 443) πραγματοποιήθηκε βάσει του προτύπου ΕΛΟΤ EN 196-2 με τη βοήθεια της Σχέσης 5-1.

Στη συνέχεια μελετήθηκε η κινητική της διάχυσης των χλωριόντων χρησιμοποιώντας ένα μαθηματικό μοντέλο που βασίστηκε στο 2<sup>ο</sup> νόμο του Fick με την παραδοχή μη μόνιμης κατάστασης. Η φορμαλιστική διατύπωση της παραπάνω βερμπαλιστικής έκφρασης είναι η εξής:

$$C_{(x,t)} = C_s \left( 1 - \operatorname{erf} \frac{x}{2\sqrt{Dt}} \right) \quad (\text{Σχέση 6-6})$$

όπου:

$C_{(x,t)}$ : η περιεκτικότητα (%) σε Cl<sup>-</sup> σε βάθος  $x$ , μετά απο χρόνο  $t$

$C_s$ : η περιεκτικότητα (%) σε Cl<sup>-</sup> στην επιφάνεια του δοκιμίου

$x$ : το βάθος (m)

$\operatorname{erf}$ : η συνάρτηση σφάλματος (error function)

$D$ : ο συντελεστής διάχυσης (m<sup>2</sup>/s)

$t$ : ο χρόνος συντήρησης του δοκιμίου στο διάλυμα NaCl (s)

Ακολούθως, ο συντελεστής διάχυσης  $D$  και η συγκέντρωση  $C_s$  στην επιφάνεια του κάθε δοκιμίου προσδιορίστηκαν με τη βοήθεια της ρουτίνας Solver της εφαρμογής MS Excel, κάνοντας την παραδοχή ότι τα δύο αυτά μεγέθη παραμένουν σταθερά, είναι δηλαδή ανεξάρτητα του βάθους και του χρόνου διάχυσης.

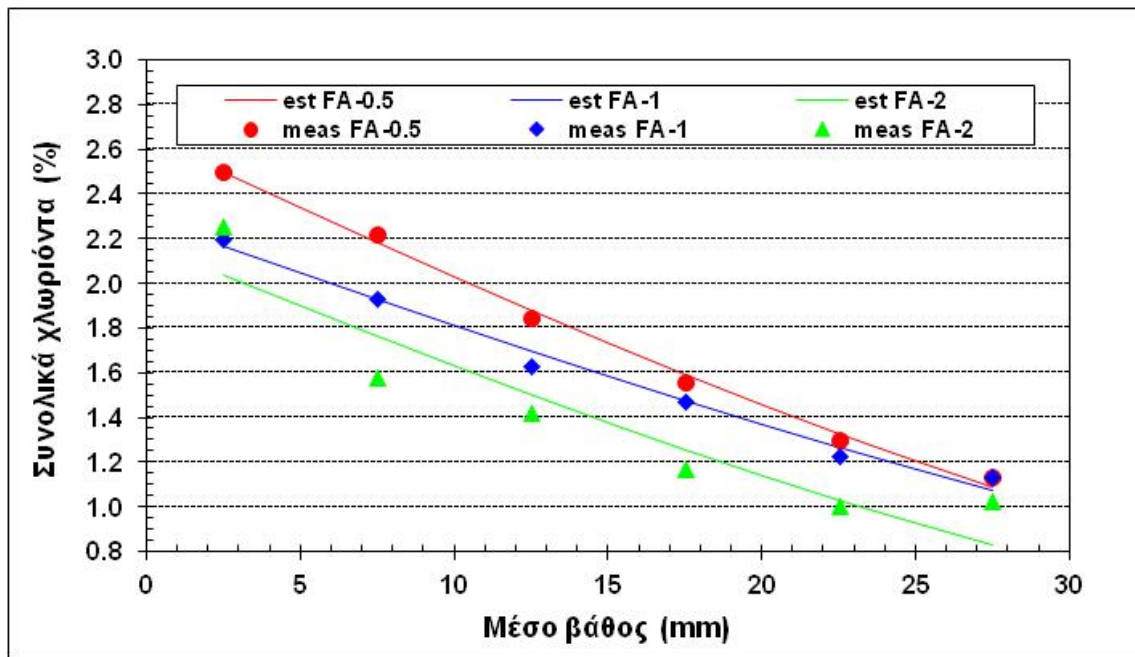
### 6.8.1. Προσδιορισμός των συνολικών χλωριόντων και των συντελεστών διάχυσης

Οι προσδιορισθείσες τιμές της περιεκτικότητας σε συνολικά χλωριόντα στα έξι διαφορετικά μέσα βάθη των δοκιμίων των γεωπολυμερών και των τσιμεντοκονιαμάτων παρουσιάζονται σε αντίστοιχους πίνακες (Πίνακας 6-38 και Πίνακας 6-39). Στους ίδιους πίνακες παρατίθενται, επίσης, οι τιμές της επιφανειακής συγκέντρωσης  $C_s$  των χλωριόντων και ο συντελεστής διάχυσής τους  $D$ , όπως προκύπτουν με την εφαρμογή της ρουτίνας Solver. Τέλος, σε αυτούς δίνονται και οι συντελεστές  $R^2$  που δείχνουν την προσαρμογή των δεδομένων στο μοντέλο της Σχέσης 6-5. Στα Σχήματα 6-64 και 6-65 οπτικοποιείται η συσχέτιση μεταξύ των πειραματικά προσδιορισμένων τιμών των συνολικών χλωριόντων και της προσαρμογής τους στο 2<sup>ο</sup> νόμο του Fick για τα γεωπολυμερή και τα τσιμεντοκονιάματα, αντίστοιχα.

Πίνακας 6-38: Περιεκτικότητα των γεωπολυμερών σε συνολικά χλωριόντα μετά από 3 μήνες παραμονής στο δ. NaCl (16.5% κ.β.). Εφαρμογή του 2<sup>ου</sup> νόμου του Fick

Συνθέσεις	Περιεκτικότητα σε συνολικά Cl <sup>-</sup> (%) στα διάφορα μέσα βάθη (mm)						C <sub>s</sub> (%)	D (x10 <sup>-11</sup> m <sup>2</sup> /s)	R <sup>2</sup> (%)
	2.5	7.5	12.5	17.5	22.5	27.5			
FA-0.5	2.50	2.22	1.85	1.56	1.30	1.13	2.66	7.10	99.6
FA-1	2.20	1.93	1.63	1.47	1.23	1.14	2.66	5.69	99.1
FA-2	2.25	1.58	1.42	1.17	1.00	1.02	2.66	3.68	90.0





Σχήμα 6-64: Συγκέντρωση συνολικών Cl συναρτήσεως του μέσου βάθους για τα γεωπολυμερή και προσαρμογή στο 2<sup>ο</sup> νόμο του Fick (meas: μέτρηση, est: προσαρμογή)

Γενικά, παρατηρείται ότι στα γεωπολυμερή όσο αυξάνεται το βάθος από την επιφάνεια των δοκιμίων, τόσο μειώνεται η συγκέντρωση των συνολικών χλωριόντων. Επίσης, είναι εμφανές ότι η αύξηση της ποσότητας της προστιθέμενης άμμου στα γεωπολυμερή έχει ως αποτέλεσμα την ελάττωση της συγκέντρωσης των χλωριόντων. Τη μικρότερη περιεκτικότητα σε συνολικά χλωριόντα δείχνει η σύνθεση με λόγο άμμου/ιπτάμενη τέφρα = 2 (FA-2). Τα αποτελέσματα αυτά μπορούν να αποδοθούν στη μείωση του ανοιχτού πορώδους των γεωπολυμερών ιπτάμενης τέφρας εξαιτίας της προσθήκης της άμμου. Η βελτίωση της συνεκτικότητας των γεωπολυμερών ως αποτέλεσμα της προσθήκης ασβεστολιθικής άμμου διαπιστώθηκε κατά την εμβάπτιση των δοκιμίων σε νερό όπου και παρέμειναν μέχρι τον κορεσμό τους (δες ενότητα 6-3). Τα γεωπολυμερή με τη μεγαλύτερη περιεκτικότητα σε άμμο, της σύνθεσης FA-2, απορρόφησαν την μικρότερη ποσότητα νερού γεγονός που υποδεικνύει ότι τα συγκεκριμένα δοκίμια έχουν πιθανότατα το μικρότερο ανοιχτό πορώδες.

Την άποψη αυτή έχουν υποστηρίξει και άλλες ερευνητές. Οι Temujin et al. αναφέρουν ότι η προσθήκη αδρανών (χαλαζίας, βασάλτης, γρανίτης, αμμόλιθος, ασβεστόλιθος) στη γεωπολυμερική πάστα επιφέρει μείωση στο σχηματισμό ρωγμών, μείωση του πορώδους και βελτίωση της ανθεκτικότητας των παραγόμενων προϊόντων. Όπως και στην παρούσα διατριβή, οι συγκεκριμένοι ερευνητές βρήκαν ότι η μείωση του ανοιχτού πορώδους ήταν μεγαλύτερη όσο αυξανόταν η ποσότητα των προστιθέμενων αδρανών [61]. Οι Buchwald et al. υποστηρίζουν, ομοίως, ότι η χρησιμοποίηση των αδρανών στα γεωπολυμερή συμβάλει στη μείωση του πορώδους του σκληρυμένου υλικού, ενώ περιορίζει και τη συρρίκνωσή του [4].

Η προσαρμογή των πειραματικά προσδιοριζόμενων τιμών των συγκεντρώσεων των συνολικών χλωριόντων στο μαθηματικό μοντέλο που βασίστηκε στο 2<sup>ο</sup> νόμο Fick κρίνεται ως πολύ ικανοποιητική, εφόσον οι τιμές του  $R^2$  ξεπερνούν το 90% και προσεγγίζουν έως και το 99.6%.

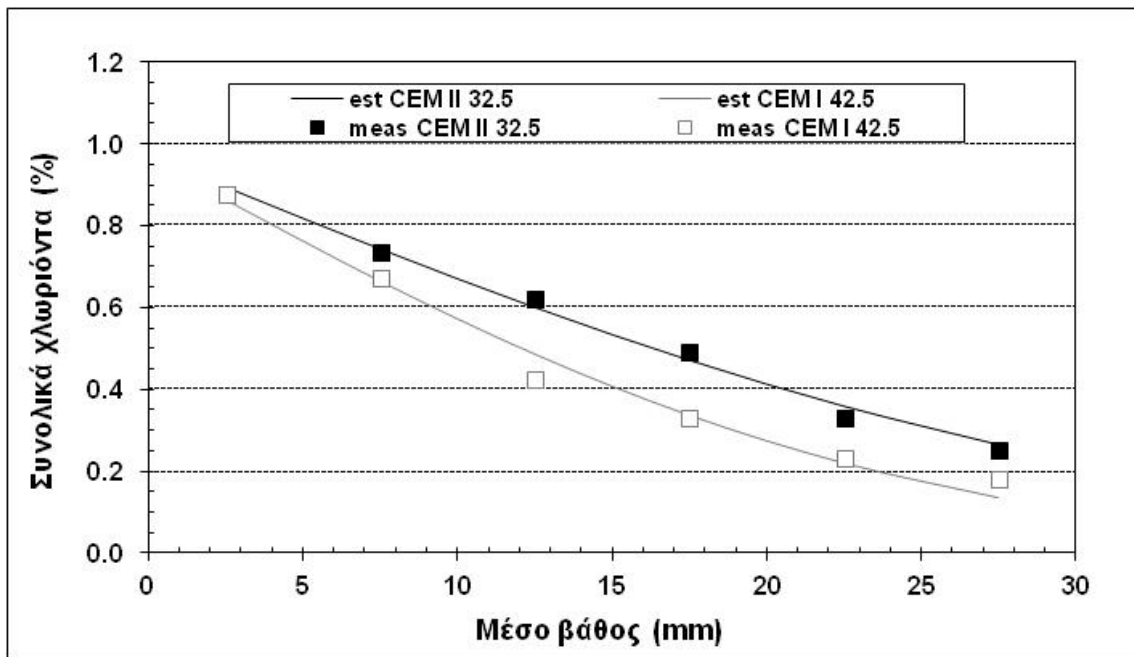
Οι τιμές των συντελεστών διάχυσης είναι της ίδιας τάξης μεγέθους ( $10^{-11}$ ) με εκείνες που αναφέρονται σε εργασίες της επιστημονικής ομάδας του van Deventer [40,44]. Ο Muntingh

[119], στην διδακτορική διατριβή του έχει ανακοινώσει συντελεστές διάχυσης σημαντικά μικρότερης τάξης μεγέθους ( $10^{-15}$ - $10^{-18}$ ), οι οποίοι, όμως, σύμφωνα με τον van Deventer, προέκυψαν λόγω της εφαρμογής επιταχυνόμενης διάχυσης. Στην περίπτωση αυτή η εφαρμογή του ηλεκτρικού πεδίου πιθανόν να προκάλεσε ιοντική κίνηση (λόγω φορτίου) παρά διάχυση (λόγω διαφορετικής συγκέντρωσης), με αποτέλεσμα να μετρηθούν χαμηλότεροι συντελεστές διάχυσης.

Τα αποτελέσματα της παρούσας διδακτορικής διατριβής δείχνουν ότι η αυξανόμενη ποσότητα της προστιθέμενης άμμου οδηγεί σε μικρότερους συντελεστές διάχυσης. Αυτό ενισχύει την παραπάνω άποψη ότι η προσθήκη της άμμου βελτιώνει τη συνεκτικότητα των δοκιμίων και επομένως μειώνει τη διαπερατότητά τους σε χλωρίοντα.

Πίνακας 6-39: Περιεκτικότητα των τσιμεντοκονιαμάτων σε συνολικά χλωρίοντα μετά από 3 μήνες στο διάλυμα 16.5% κ.β. NaCl. Εφαρμογή του 2<sup>ου</sup> νόμου του Fick

Συνθέσεις	Περιεκτικότητα σε συνολικά Cl <sup>-</sup> (%) στα διάφορα μέσα βάθη (mm)						C <sub>s</sub> (%)	D (x10 <sup>-11</sup> m <sup>2</sup> /s)	R <sup>2</sup> (%)
	2.5	7.5	12.5	17.5	22.5	27.5			
CEM II 32.5	0.88	0.74	0.62	0.49	0.33	0.25	0.97	4.03	99.3
CEM I 42.5	0.88	0.67	0.43	0.33	0.23	0.18	0.96	2.26	98.4



Σχήμα 6-65: Συγκέντρωση συνολικών Cl<sup>-</sup> συναρτήσει του μέσου βάθους για τα τσιμεντοκονιάματα και προσαρμογή στο 2ο νόμο του Fick (meas: μέτρηση, est: προσαρμογή)

Όσον αφορά στα τσιμεντοκονιάματα, παρατηρείται, επίσης, ότι η συγκέντρωση των συνολικών χλωριόντων μειώνεται σε όλα τα δείγματα αυξανόμενου του βάθους μέτρησης. Επιπλέον, διαπιστώνεται ότι τα τσιμεντοκονιάματα με τσιμέντο CEM I 42.5 εμφανίζουν χαμηλότερες συγκεντρώσεις συνολικών χλωριόντων, έναντι εκείνων που παρασκευάστηκαν με το τσιμέντο CEM II 32.5. Αυτό οφείλεται στο μικρότερο πορώδες των τσιμεντοκονιαμάτων τύπου CEM I 42.5, τα οποία κατατάσσονται σε μεγαλύτερη κατηγορία θλιπτικής αντοχής. Ωστόσο, οι τιμές των συγκεντρώσεων και στα δύο τσιμεντοκονιάματα είναι συγκρίσιμες, παρά τη διαφορετική κατηγορία αντοχής, κάτι που αποδίδεται στην προσθήκη ποζολανών στο CEM II 32.5.

Οι πειραματικά προσδιοριζόμενες τιμές των συνολικών χλωριόντων προσαρμόστηκαν, και σε αυτή την περίπτωση, ικανοποιητικά στο μαθηματικό μοντέλο που βασίστηκε στο 2<sup>ο</sup> νόμο Fick. Οι τιμές του  $R^2$  ήταν πάνω από 98% και για τα δύο τσιμεντοκονιάματα. Οι τιμές των συντελεστών διάχυσης ήταν της ίδιας τάξης μεγέθους ( $10^{-11}$ ) με εκείνες που αναφέρονται σε άλλες εργασίες [44,83]. Τα δοκίμια με τσιμέντο τύπου CEM I 42.5 παρουσιάζουν μικρότερο συντελεστή διάχυσης σε σχέση με εκείνα του τσιμέντου τύπου CEM II 32.5, λόγω του μικρότερου πορώδους τους.

Οι τιμές των συγκεντρώσεων των συνολικών χλωριόντων είναι υψηλότερες στα γεωπολυμερή σε σχέση με τις αντίστοιχες στα τσιμεντοκονιάματα. Το ίδιο ισχύει και για τους συντελεστές διάχυσης, παρότι είναι της ίδιας τάξης μεγέθους αν θεωρήσουμε ότι η συγκέντρωση των χλωριόντων στην επιφάνεια των δοκιμίων ( $C_s$ ) είναι η ίδια για όλα τα δοκίμια. Όπως είναι προφανές, η διάχυση και, ως εκ τούτου, η περιεκτικότητα σε συνολικά χλωριόντα συνδέονται άμεσα με τη διαπερατότητα του υλικού. Δεδομένου ότι τα χλωριόντα εισέρχονται στο εσωτερικό των δοκιμίων όντας διαλελυμένα σε νερό, τα αποτελέσματα της παρούσας διατριβής συμφωνούν με τα ευρήματα των Wongra et al.. Οι ερευνητές αυτοί βρήκαν ότι ο συντελεστής διαπερατότητας σε νερό γεωπολυμερικού σκυροδέματος είναι πολύ υψηλότερος (~2390 φορές) από εκείνον του συμβατικού σκυροδέματος, για ίδιες τιμές θλιπτικής αντοχής [48]. Όσον αφορά στους συντελεστές διάχυσης, η ερευνητική ομάδα του van Deventer παρατήρησε ότι οι συντελεστές διάχυσης των χλωριόντων στα γεωπολυμερή είναι παρόμοιοι με τους αντίστοιχους για το τσιμέντο Portland, δηλαδή της ίδιας τάξης των  $10^{-12} \text{ m}^2/\text{s}$  [44].

### 6.8.2. Προσδιορισμός των ελεύθερων χλωριόντων και σύγκρισή τους με τα συνολικά χλωριόντα

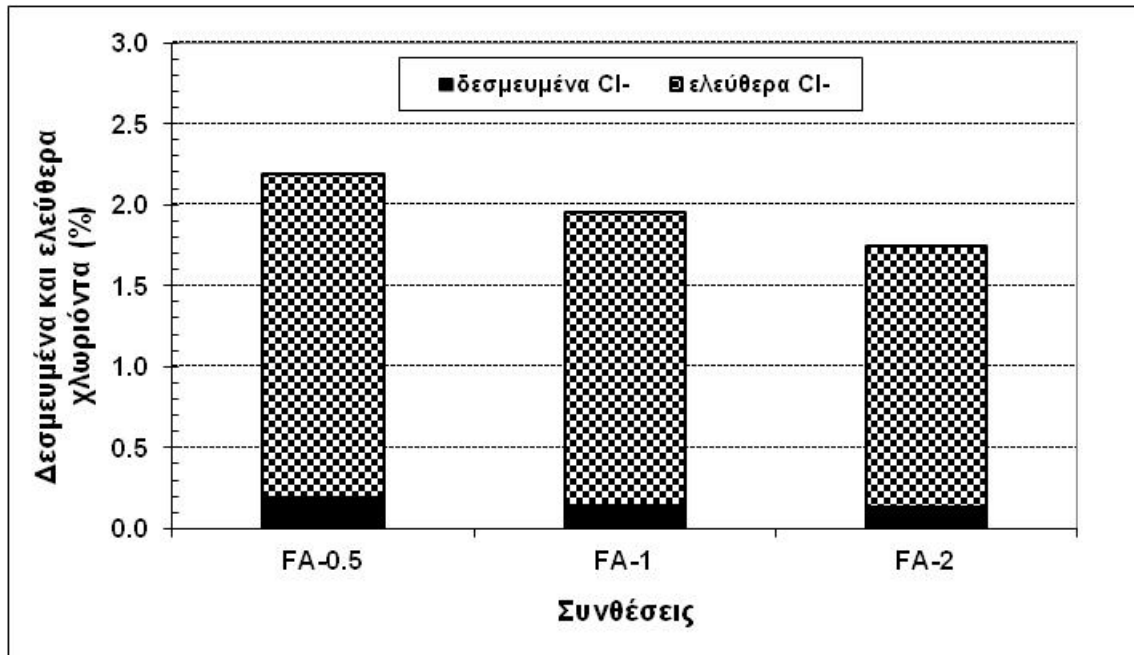
Οι τιμές των υπολογισμένων συνολικών χλωριόντων και των προσδιορισθέντων ελεύθερων χλωριόντων, για μέσο βάθος 7.5 mm (0-15 mm) για τα γεωπολυμερή και τα τσιμεντοκονιάματα παρατίθενται σε σχετικούς πίνακες (Πίνακας 6-40 και Πίνακας 6-41 αντίστοιχα). Στους ίδιους πίνακες δίνονται και το ποσοστό των συνολικών χλωριόντων που παραμένει ελεύθερο. Στα Σχήματα 6-66 και 6-67 γίνεται γραφική απεικόνιση των αποτελεσμάτων αυτών. Ο προσδιορισμός των ελεύθερων χλωριόντων έγινε με συνδυασμό των μεθόδων από τα πρότυπα ASTM C128/C 1218M-99 και ΕΛΟΤ EN 196-2.

Πίνακας 6-40: Περιεκτικότητα των γεωπολυμερών σε συνολικά και ελεύθερα χλωριόντα για βάθος 0-15 mm, μετά από 3 μήνες παραμονής στο διάλυμα NaCl (16.5% κ.β.)

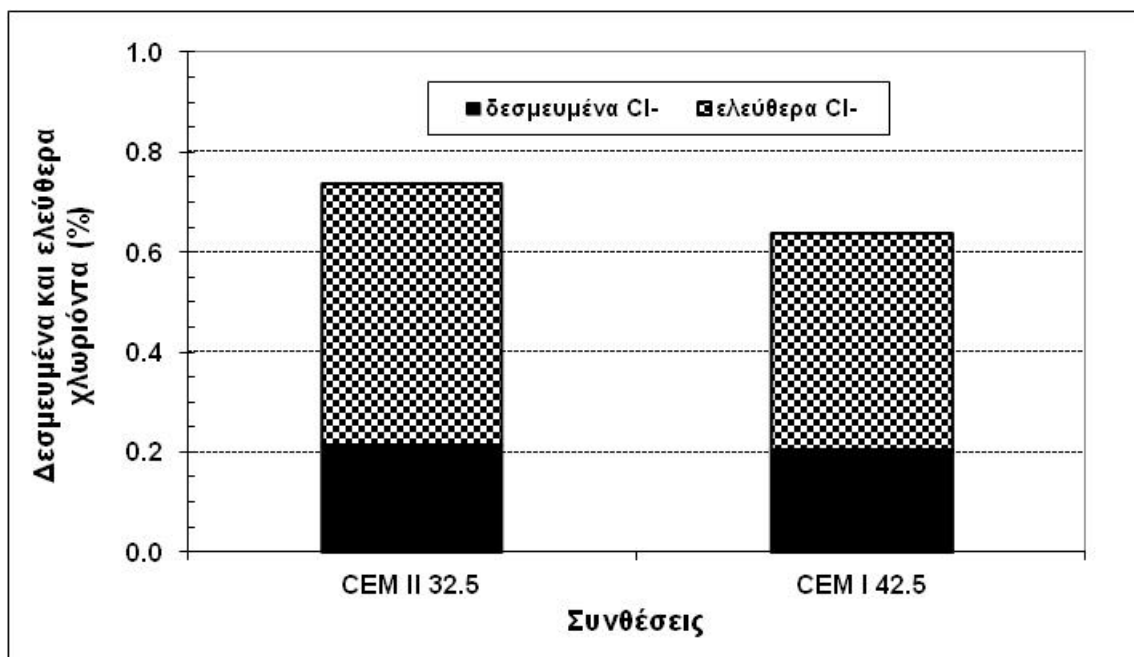
Συνθέσεις	Συνολικά Cl (%)	Ελεύθερα Cl (%)	Ελεύθερα Cl /Συνολικά Cl (%)
FA-0.5	2.19	2.00	91.4
FA-1.0	1.95	1.80	92.6
FA-2.0	1.75	1.62	92.7

Πίνακας 6-41: Περιεκτικότητα των τσιμεντοκονιαμάτων σε συνολικά και ελεύθερα χλωριόντα για βάθος 0-15 mm, μετά από 3 μήνες παραμονής στο διάλυμα NaCl (16.5% κ.β.)

Συνθέσεις	Συνολικά Cl (%)	Ελεύθερα Cl (%)	Ελεύθερα Cl /Συνολικά Cl (%)
CEM II 32.5	0.74	0.52	70.8
CEM I 42.5	0.64	0.43	68.0



Σχήμα 6-66: Ελεύθερα και δεσμευμένα χλωριόντα για τα γεωπολυμερή



Σχήμα 6-67: Ελεύθερα και δεσμευμένα χλωριόντα για τα τσιμεντοκονιάματα

Τόσο στα γεωπολυμερή όσο και στα τσιμεντοκονιάματα παρατηρείται ότι το μεγαλύτερο ποσοστό των χλωριόντων που εισέρχονται στο εσωτερικό των δοκιμίων παραμένει αδέσμευτο. Στην περίπτωση, βέβαια, των γεωπολυμερών, το ποσοστό των ελεύθερων χλωριόντων είναι πολύ υψηλό (>90%) και αρκετά μεγαλύτερο από εκείνο των τσιμεντοκονιαμάτων (~70%). Η ποσότητα της προστιθέμενης άμμου στα γεωπολυμερή δεν φαίνεται να επηρεάζει σημαντικά τη δέσμευση των χλωριόντων. Το ίδιο ισχύει και για τον τύπο του τσιμέντου που χρησιμοποιήθηκε για την παρασκευή των τσιμεντοκονιαμάτων. Το γεγονός ότι παρατηρείται μια οριακή αύξηση των ελεύθερων χλωριόντων στα γεωπολυμερή

αυξανόμενης της προστιθέμενης άμμου μπορεί να αποδοθεί στη μείωση του συνδετικού υλικού που ενδεχομένως συμβάλει στη δέσμευση των χλωριόντων.

Όπως είναι γνωστό, στα τσιμεντοειδή συστήματα η δέσμευση των χλωριόντων γίνεται κυρίως από τις ασβεσταργλικές φάσεις που περιέχονται στο κλίνκερ. Συγκεκριμένα, η φάση  $C_3A$  στα ενυδατωμένα τσιμέντα Portland δεσμεύει τα χλωριόντα, κατά την αντίδρασή της με αυτά, προς παραγωγή της χλωροαργλικής φάσης AFm  $C_3A \cdot CaCl_2 \cdot 10H_2O$  (ή  $3CaO \cdot Al_2O_3 \cdot CaCl_2 \cdot 10H_2O$ ) ή αλλιώς του άλατος του Friedel, όπως αναφέρεται και στη διδακτορική διατριβή του Κ. Σωτηριάδη [83]. Επίσης, ο Αθ. Τριανταφύλλου [82] σημειώνει ότι ο πορτλαντίτης, που προκύπτει κατά την ενυδάτωση του τσιμέντου, αντιδρά με τα χλωριόντα και τα δεσμεύει.

Αντίθετα, στην περίπτωση των γεωπολυμερών η σημαντικά χαμηλότερη περιεκτικότητα της ιπτάμενης τέφρας σε οξειδίο του ασβεστίου, σε σχέση με το κλίνκερ του τσιμέντου Portland, δυσχεραίνει τη δέσμευση των χλωριόντων με αυτό τον τρόπο. Για το λόγο αυτό η περιεκτικότητα των ελεύθερων χλωριόντων στα γεωπολυμερή είναι αρκετά υψηλότερη από εκείνη στα τσιμεντοκονιάματα. Μια άλλη πιθανή εξήγηση είναι η ακόλουθη. Όπως είναι γνωστό, το γεωπολυμερικό δίκτυο αποτελείται από τετράεδρα  $SiO_4$  και  $AlO_4$ , τα οποία συνδέονται με γέφυρες οξυγόνου. Το αρνητικό φορτίο του αργιλοπυριτικού δικτύου εξισορροπείται, συνήθως, από τα ιόντα  $Na^+$ ,  $K^+$ , που προέρχονται από το διάλυμα ενεργοποίησης. Τα  $Cl^-$ , όμως, είναι αρνητικά φορτισμένα ιόντα και για το λόγο αυτό όχι μόνο δεν μπορούν να εξουδετερώσουν το αρνητικό φορτίο των τετραέδρων αργιλίου αλλά απωθούνται από το, επίσης, αρνητικό φορτίο της αργιλοπυριτικής δομής. Αποτέλεσμα της δράσης αυτής είναι να μην μπορούν να δεσμευτούν από το γεωπολυμερικό πλέγμα σε ικανοποιητικό βαθμό.

Η ύπαρξη, έστω και σε μικρό ποσοστό δεσμευμένων χλωριόντων, πιθανά να οφείλεται στο γεγονός ότι η ιπτάμενη τέφρα Μεγαλόπολης που χρησιμοποιήθηκε στην παρούσα διατριβή είναι υψηλού ασβεστίου με αποτέλεσμα το σχηματισμό ένυδρων ασβεστοπυριτικών, ασβεσταργλικών φάσεων και πορτλαντίτη. Οι ενώσεις αυτές μπορούν να συνυπάρχουν με το γεωπολυμερικό δίκτυο [27,41] και να δεσμεύουν ένα μέρος των εισερχόμενων χλωριόντων.

### 6.8.3. Συμπεράσματα

- Οι τιμές των συγκεντρώσεων των συνολικών χλωριόντων είναι υψηλότερες στα γεωπολυμερή σε σχέση με τις αντίστοιχες στα τσιμεντοκονιάματα. Το ίδιο ισχύει και για τους συντελεστές διάχυσης, παρότι είναι της ίδιας τάξης μεγέθους.
- Η αύξηση της ποσότητας της προστιθέμενης άμμου στα γεωπολυμερή έχει ως αποτέλεσμα την ελάττωση της συγκέντρωσης των χλωριόντων. Τη μικρότερη περιεκτικότητα σε συνολικά χλωριόντα δείχνει η σύνθεση με λόγο άμμου/ιπτάμενη τέφρα = 2 (FA-2.0). Το ίδιο ισχύει και για τους συντελεστές διάχυσης όπου επίσης προέκυψε ότι η αυξανόμενη ποσότητα της προστιθέμενης άμμου οδηγεί σε μικρότερες τιμές ενισχύοντας την άποψη περί της θετικής επίδρασης που έχει η προσθήκη της άμμου στη διαπερατότητα των δοκιμίων.
- Όσον αφορά τα τσιμεντοκονιάματα, διαπιστώνεται ότι τα δοκίμια με τσιμέντο CEM I 42.5 εμφανίζουν χαμηλότερες συγκεντρώσεις συνολικών χλωριόντων και μικρότερο συντελεστή διάχυσης, έναντι εκείνων που παρασκευάστηκαν με το τσιμέντο CEM II 32.5.
- Η προσαρμογή των πειραματικά προσδιοριζόμενων τιμών των συγκεντρώσεων των συνολικών χλωριόντων στο μαθηματικό μοντέλο που βασίζεται στο 2<sup>ο</sup> νόμο του Fick κρίνεται ως πολύ ικανοποιητική, δεδομένου ότι οι τιμές του  $R^2$  ξεπερνούν το

90% Τόσο στα γεωπολυμερή όσο και στα τσιμεντοκονιάματα παρατηρείται ότι το μεγαλύτερο ποσοστό των χλωριόντων που εισέρχονται στο εσωτερικό των δοκιμών παραμένει αδέσμευτο (ελεύθερα ή υδατοδιαλυτά χλωριόντα). Στην περίπτωση, βέβαια, των γεωπολυμερών, το ποσοστό των ελεύθερων χλωριόντων είναι πολύ υψηλό (>90%) και αρκετά μεγαλύτερο από εκείνο των τσιμεντοκονιαμάτων (~70%). Η ποσότητα της προστιθέμενης άμμου στα γεωπολυμερή δεν φαίνεται να επηρεάζει σημαντικά τη δέσμευση των χλωριόντων. Το ίδιο ισχύει και για τον τύπο του τσιμέντου που χρησιμοποιήθηκε για την παρασκευή των τσιμεντοκονιαμάτων.

- Στα τσιμεντοειδή συστήματα η δέσμευση των χλωριόντων γίνεται κυρίως από τις ασβεσταργλικές φάσεις που περιέχονται στο κλίνκερ. Η απουσία τέτοιων φάσεων στα γεωπολυμερή λόγω της αργιλοπυριτικής σύστασης του γεωπολυμερικού πλέγματος και της σημαντικά χαμηλότερης περιεκτικότητας της ιπτάμενης τέφρας σε οξείδιο του ασβεστίου, σε σχέση με το κλίνκερ του τσιμέντου Portland, δυσχεραίνει τη δέσμευση των χλωριόντων με αυτό τον τρόπο. Για το λόγο αυτό η περιεκτικότητα των ελεύθερων χλωριόντων στα γεωπολυμερή είναι αρκετά υψηλότερη από εκείνη στα τσιμεντοκονιάματα. Η δέσμευση έστω και σε μικρό ποσοστό ενός μέρους των συνολικών χλωριόντων, πιθανά να οφείλεται στο γεγονός ότι η ιπτάμενη τέφρα Μεγαλόπολης που χρησιμοποιήθηκε στην παρούσα διατριβή είναι υψηλού ασβεστίου με αποτέλεσμα το σχηματισμό ένυδρων ασβεστοπυριτικών, ασβεσταργλικών φάσεων και πορτλαντίτη. Οι ενώσεις αυτές μπορούν να συνυπάρχουν με το γεωπολυμερικό δίκτυο και να δεσμεύσουν ένα μέρος των εισερχόμενων χλωριόντων.

## 6.9. Ανθεκτικότητα σε υψηλές θερμοκρασίες

### 6.9.1. Γενικά

Όπως είναι γνωστό, η συμπεριφορά των παραδοσιακών δομικών υλικών κατά την έκθεσή τους σε υψηλές θερμοκρασίες έχει αποδειχτεί προβληματική. Συγκεκριμένα, τα μεν οργανικά πολυμερή μαλακώνουν και αναφλέγονται στους 400-600°C, τα δε τσιμεντοειδή υλικά από αμιγές ή σύνθετο τσιμέντο Portland υφίστανται σημαντικές φθορές εξαιτίας της αφυδάτωσης των ένυδρων ασβεστοπυριτικών και ασβεσταργλικών φάσεων, της αποσύνθεσης του περιεχόμενου σε αυτά πορτλαντίτη γύρω στους 500°C, της θερμικής ασυμβατότητας ανάμεσα στην άμμο και στο τσιμεντοπολλτό, της πίεσης των υδρατμών στους πόρους των δοκιμίων (δες ενότητα 3.1.8). Επομένως, η ανάγκη χρησιμοποίησης εναλλακτικών δομικών υλικών με μεγαλύτερη ανθεκτικότητα σε θερμική καταπόνηση είναι επιτακτική. Τα γεωπολυμερή ανήκουν στην οικογένεια των κεραμικών υλικών και για το λόγο αυτό πιστεύεται ότι εμφανίζουν υψηλή ανθεκτικότητα σε θερμική καταπόνηση. Η πεποίθηση αυτή αποτέλεσε την αιτία να στραφεί το ενδιαφέρον της επιστημονικής κοινότητας προς τα γεωπολυμερή.

Οι ήδη δημοσιευμένες εργασίες που διερεύνησαν την ανθεκτικότητα των γεωπολυμερών σε υψηλές θερμοκρασίες, παρουσίασαν αντικρουόμενα αποτελέσματα. Υπάρχουν αρκετές εργασίες όπου τα γεωπολυμερή εμφάνισαν ικανοποιητική αντίσταση σε υψηλές θερμοκρασίες [2,28,52,57,120] και άλλες μελέτες όπου διαπιστώθηκε μεγάλη μείωση αντοχών και η συμπεριφορά τους δεν ήταν η αναμενόμενη [1,4,14,32,38,39]. Σε κάποιες περιπτώσεις η υποβάθμιση των αντοχών των γεωπολυμερών ήταν εφάμιλλη της αντίστοιχης μείωσης αντοχών των τσιμεντοειδών δομικών υλικών. Επομένως, ακόμα και η άποψη ότι η συμπεριφορά των γεωπολυμερών είναι a priori βελτιωμένη σε σχέση με τα συμβατικά υλικά, επίσης, αμφισβητείται.

Η διερεύνηση της συμπεριφοράς κονιαμάτων ιπτάμενης τέφρας σε θερμική καταπόνηση και η συγκριτική αξιολόγηση της με την αντίστοιχη συμπεριφορά συμβατικών τσιμεντοκονιαμάτων αποτέλεσε, εκτός των άλλων, αντικείμενο μελέτης της παρούσας διδακτορικής διατριβής. Χρησιμοποιώντας την ίδια σύνθεση και μεταβάλλοντας την ποσότητα της προστιθέμενης άμμου κατά την παρασκευή των κονιαμάτων ιπτάμενης τέφρας, εξετάστηκε η επίδραση της άμμου στη συμπεριφορά αυτή. Η έκθεση των γεωπολυμερών και των τσιμεντοκονιαμάτων στις ίδιες συνθήκες θερμικής καταπόνησης παρέιχε τη δυνατότητα για μια αξιόπιστη σύγκριση της συμπεριφοράς των δύο διαφορετικών αυτών δομικών υλικών.

### 6.9.2. Παράμετροι ανθεκτικότητας σε υψηλές θερμοκρασίες

Όπως αναφέρθηκε, αρκετοί ερευνητές ασχολήθηκαν με τη μελέτη της ανθεκτικότητας των γεωπολυμερών σε υψηλές θερμοκρασίες. Τα αποτελέσματα των εργασιών αυτών παρουσίασαν αρκετές διαφοροποιήσεις. Παρά τις όποιες διαφοροποιήσεις σε όλες τις μελέτες τονίζεται ότι η ανθεκτικότητα των γεωπολυμερών σε υψηλές θερμοκρασίες έχει σχέση με τη διαδικασία και τις συνθήκες της γεωσύνθεσης και συνεπώς με την μικροδομή τους.

Έπειτα από βιβλιογραφική ανασκόπηση προέκυψε ότι οι σημαντικότεροι παράγοντες που επηρεάζουν τη δομή των γεωπολυμερών και επομένως και την ανθεκτικότητά τους σε θερμική καταπόνηση είναι οι εξής: ο τύπος του κατιόντος εξισορρόπησης φορτίου, ο λόγος Si/Al, η χημική και ορυκτολογική σύσταση της αργιλοπυριτικής πρώτης ύλης, οι αρχικές θλιπτικές αντοχές των γεωπολυμερών, η ποσότητα του νερού που χρησιμοποιήθηκε για τη σύνθεση τους, η ενδεχόμενη προσθήκη αδρανών ή φίλλερ και ο τύπος των αδρανών που προστίθεται στην περίπτωση παρασκευής γεωπολυμερικών κονιαμάτων. Δεδομένου ότι και το μέγεθος των δοκιμίων επηρεάζει τις τιμές των θλιπτικών αντοχών των δοκιμίων ένας

ερευνητής θα πρέπει να συνυπολογίζει και αυτή την παράμετρο κατά τον πειραματικό σχεδιασμό μιας μελέτης.

Όλοι οι προαναφερθείσες παράγοντες σχετίζονται μονοσήμαντα με το ίδιο το υλικό που υποβάλλεται σε θερμική καταπόνηση. Προφανώς υπάρχουν και οι περιβαλλοντικοί παράγοντες οι οποίοι σχετίζονται με τις συνθήκες της θερμικής καταπόνησης και επηρεάζουν σε καταλυτικό βαθμό τη ανθεκτικότητα των υπό εξέταση υλικών σε υψηλές θερμοκρασίες. Οι σημαντικότεροι περιβαλλοντικοί παράμετροι είναι η τελική θερμοκρασία έκθεσης, ο ρυθμός αύξησης της θερμοκρασίας, ο χρόνος παραμονής σε αυτή, ο τρόπος ψύξης και η αρχική υγρασία του υλικού.

Κατά το σχεδιασμό της πειραματικής διαδικασίας, στο μέτρο του δυνατού, οι παράγοντες αυτοί ελήφθησαν υπόψη προκειμένου να παρασκευαστούν δοκίμια που να εμφανίζουν ικανοποιητική ανθεκτικότητα σε υψηλές θερμοκρασίες.

Η σύσταση του διαλύματος ενεργοποίησης βελτιστοποιήθηκε με τη χρήση του πολυπαραγοντικού μοντέλου Taguchi εξασφαλίζοντας στα παραγόμενα γεωπολυμερή τις μεγαλύτερες θλιπτικές αντοχές. Σύμφωνα με τους Barbosa και MacKenzie ικανή και αναγκαία συνθήκη για να υπάρξει υψηλή ανθεκτικότητα σε θερμική καταπόνηση είναι η βελτιστοποίηση της σύνθεσης των γεωπολυμερών και η ιδανική συντήρηση [2]. Σε άλλη εργασία των Provis et al. όπου μελετήθηκε η ανθεκτικότητα γεωπολυμερών ιπτάμενης τέφρας σε θερμική καταπόνηση επίσης διαπιστώθηκε ότι τα γεωπολυμερή που είχαν τις μεγαλύτερες θλιπτικές αντοχές παρουσίασαν την καλύτερη συμπεριφορά [52]. Η βελτιστοποίηση της σύνθεσης με τη βοήθεια του μοντέλου Taguchi και η ανάπτυξη υψηλών θλιπτικών αντοχών αναφοράς είχε ακριβώς αυτό το στόχο, δηλαδή την παρασκευή δοκιμίων με τη όσο τον δυνατό καλύτερα σχηματισμένη δομή.

Ο τύπος του κατιόντος, κάλιο ή νάτριο, που χρησιμοποιείται στο διάλυμα ενεργοποίησης με σκοπό την διαλυτοποίηση – ενεργοποίηση της αργιλοπυριτικής πρώτης ύλης παίζει επίσης σημαντικό ρόλο στη συμπεριφορά του παραγόμενου γεωπολυμερούς σε θερμική καταπόνηση. Στη βιβλιογραφία αναφέρεται ότι θα πρέπει να προτιμάται το υδροξείδιο του καλίου και το πυριτικό κάλιο αντί του υδροξειδίου του νατρίου και του πυριτικού νατρίου [1,15] ώστε τα δοκίμια να εμφανίσουν ικανοποιητική ανθεκτικότητα σε υψηλές θερμοκρασίες. Στην παρούσα ωστόσο διατριβή η επιλογή του είδους του αλκαλίου και η επίδρασή της στην ανθεκτικότητα των γεωπολυμερών σε θερμική καταπόνηση δεν μελετήθηκε ξεχωριστά. Αντίθετα αποτέλεσε παράμετρο σύνθεσης και προσδιορίστηκε με τη βοήθεια του πολυπαραγοντικού μοντέλου του Taguchi. Σύμφωνα με τον Taguchi για να επιτευχθούν οι μέγιστες θλιπτικές αντοχές θα πρέπει η αλκαλική ενεργοποίηση της ιπτάμενης τέφρας να γίνει με μείγμα πυριτικού και υδροξειδίου του νατρίου.

Η επιλογή της ιπτάμενης τέφρας Μεγαλόπολης ως αργιλοπυριτική πρώτη ύλη για την παρασκευή των γεωπολυμερικών παστών και κονιαμάτων δεν έγινε τυχαία. Η συγκεκριμένη ιπτάμενη τέφρα περιέχει μεγάλες ποσότητες πυριτίου και αργιλίου και επομένως αποτελεί καλή πρώτη ύλη για τη γεωσύνθεση. Επιπρόσθετα εμφανίζει μικρή περιεκτικότητα σε οξείδιο του σιδήρου το οποίο είναι αρκετά θετικό σύμφωνα με τους Richard et al. Οι συγκεκριμένοι ερευνητές απέδειξαν ότι η ύπαρξη μεγάλων ποσοτήτων ενώσεων του σιδήρου στην ιπτάμενη τέφρα είναι ανεπιθύμητη επειδή όταν εκτεθεί ο σίδηρος σε υψηλές θερμοκρασίες οξειδώνεται σχηματίζοντας κρυστάλλους αιματίτη. Αποτέλεσμα της οξείδωσης αυτής είναι η δημιουργία ρωγμών και ως εκ τούτου η υποβάθμιση των αντοχών των γεωπολυμερών [14].

Εκτός από την προαναφερθείσα ικανοποιητική χημική σύστασή της, η ιπτάμενη τέφρα παρουσιάζει και μια σειρά από άλλες παραμέτρους, όπως είναι το σχήμα της και το πορώδες της, οι οποίες επιδρούν θετικά στη συμπεριφορά των παραγόμενων γεωπολυμερών σε θερμική καταπόνηση. Μάλιστα οι Kong et al. υποστηρίζουν ότι θα πρέπει να προτιμάται η χρήση ιπτάμενης τέφρας σε σχέση με άλλες αργιλοπυριτικές πρώτες ύλες για την παρασκευή



γεωπολυμερών με ικανοποιητική αντοχή σε υψηλές θερμοκρασίες. Σύμφωνα με τους ερευνητές αυτούς, η καλύτερη συμπεριφορά των δοκιμίων ιπτάμενης τέφρας οφείλεται στο μεγάλο αριθμό μικρών πόρων που έχουν, οι οποίοι διευκολύνουν τη διαφυγή της υγρασίας κατά τη θέρμανση, προκαλώντας, με αυτό τον τρόπο, ελάχιστη φθορά στη γεωπολυμερική μήτρα. Ο μεγάλος αυτός αριθμός μικρών πόρων δημιουργείται κατά τη διαλυτοποίηση των κενών σφαιρικών σωματιδίων που περιέχονται στην ιπτάμενη τέφρα [38].

Όπως αναφέρεται στη βιβλιογραφία η έκθεση σε υψηλές θερμοκρασίες επηρεάζει δυσμενέστερα τα μεγαλύτερα δοκίμια. Ο λόγος της συμπεριφοράς αυτής είναι ο εξής: Η αγωγή της θερμότητας μειώνεται σημαντικά όσο το μέγεθος των δοκιμίων αυξάνεται. Συνεπώς, υπάρχει μεγαλύτερη διαφορά στη βαθμίδα θερμότητας μεταξύ του θερμότερου εξωτερικού τμήματος και του ψυχρότερου εσωτερικού τμήματος αυτών των μεγαλύτερων δοκιμίων. Οι βαθμίδες θερμότητας αυξάνονται με την αύξηση του μεγέθους του δοκιμίου, και προκαλούν ρωγμές στα δοκίμια [32,38]. Στην παρούσα εργασία όλα τα δοκίμια ήταν κυβικά ακμής 50 mm. Οι διαστάσεις αυτές των δοκιμίων είναι οι πρότυπες διαστάσεις κατά ASTM όσον αφορά τα τσιμεντοκονιάματα. Για λόγους συγκριτικής αξιολόγησης θα έπρεπε όλα τα δοκίμια να έχουν τις ίδιες διαστάσεις. Επομένως και τα γεωπολυμερή παρασκευάστηκαν με μεταλλικές κυβικές μήτρες ακμής 50 mm. Το μέγεθος των δοκιμίων της παρούσας διατριβής είναι μεγαλύτερο από το αντίστοιχο των κυβικών δοκιμίων των παραπάνω εργασιών των Kong et al. [32,38] με αποτέλεσμα να υφίστανται πιο έντονη θερμική καταπόνηση. Το γεγονός όμως ότι όλα τα δοκίμια έχουν το ίδιο μέγεθος καθιστά ρεαλιστική την σύγκριση των διαφορετικών δομικών υλικών.

Η προσθήκη κολλοειδούς διαλύματος πυριτίας κατά τη παρασκευή του διαλύματος ενεργοποίησης, επίσης, δεν έγινε τυχαία. Όπως αναφέρεται στη βιβλιογραφία, ο λόγος Si/Al έχει επίσης σημαντική επίδραση στην ανθεκτικότητα των γεωπολυμερών σε θερμική καταπόνηση. Όσο αυξάνεται ο λόγος αυτός τόσο αυξάνεται η πιθανότητα να υπάρχουν σωματίδια πυριτίου που δεν είχαν αντιδράσει κατά τη γεωσύνθεση. Τα σωματίδια αυτά ενδέχεται να αντιδράσουν σε υψηλές θερμοκρασίες και να δώσουν εκ νέου ισχυρούς δεσμούς Si-O-Si [15]. Σύμφωνα με τα αποτελέσματα της διατριβής που παρατίθενται παρακάτω δεν παρατηρήθηκε αύξηση των θλιπτικών αντοχών σε μεγάλες θερμοκρασίες. Ενδεχομένως το πυρίτιο είχε προστεθεί σε βέλτιστη ποσότητα όπως αυτή προέκυψε με τη βοήθεια του μοντέλου Taguchi και επομένως είχε αντιδράσει όλο κατά τη γεωσύνθεση. Δεν θα πρέπει να αποκλειστεί η πιθανότητα οι προαναφερθείσες αντιδράσεις στερεάς κατάστασης των πυριτικών ιόντων να συνέβαιναν αν τα δοκίμια εκτίθονταν σε υψηλότερες θερμοκρασίες της τάξης των 1000°C.

Στη βιβλιογραφία επίσης αναφέρεται ότι θα πρέπει κατά τη σύνθεση των δοκιμίων να επιλέγεται όσο το δυνατόν μεγαλύτερος λόγος στερεά προς υγρά προκειμένου να επιτευχθούν γεωπολυμερή με ικανοποιητική ανθεκτικότητα σε υψηλές θερμοκρασίες [1,57]. Για το λόγο αυτό, η σύνθεση των γεωπολυμερών έγινε με την ελάχιστη δυνατή ποσότητα νερού έτσι ώστε να εξασφαλίζεται ικανοποιητική εργασιμότητα για τη συμπύκνωση των δοκιμίων.

Η ανθεκτικότητα των γεωπολυμερών σε υψηλές θερμοκρασίες εκτός από τη χημική σύσταση της αργιλοπυριτικής πρώτης ύλης και τη σύσταση του διαλύματος ενεργοποίησης επηρεάζεται σε σημαντικό βαθμό και από την παρουσία των αδρανών που χρησιμοποιούνται κατά την παρασκευή γεωπολυμερικών κονιαμάτων και σκυροδέματος. Όπως είναι γνωστό, η προσθήκη αδρανών συμβάλει στην μείωση του πορώδους και στο περιορισμό της συρρίκνωσης του σκληρυμένου υλικού με αποτέλεσμα να βελτιώνει τις ιδιότητες των σύνθετων υλικών σε θερμοκρασία περιβάλλοντος. Όταν όμως τα γεωπολυμερικά κονιάματα εκτεθούν σε υψηλές θερμοκρασίες στις περισσότερες περιπτώσεις παρατηρούνται σημαντικές απώλειες αντοχών εξαιτίας της θερμικής ασυμβατότητας που προκαλεί η προσθήκη των αδρανών στη γεωπολυμερική πάστα [15,32].

Κατά το σχεδιασμό της πειραματικής διαδικασίας της διδακτορικής διατριβής για την παρασκευή των κονιαμάτων της ιπτάμενης τέφρας επιλέχθηκε η χρησιμοποίηση ασβεστολιθικής άμμου. Ο κύριος λόγος της επιλογής αυτής βασίστηκε στην πεποίθηση ότι τα παραγόμενα σύνθετα υλικά θα εμφάνιζαν καλύτερη συμπεριφορά από την ενδεχόμενη προσθήκη της συνήθους πρότυπης πυριτικής άμμου. Η πεποίθηση αυτή στηρίχτηκε σε βιβλιογραφικές πηγές σύμφωνα με τις οποίες τα ασβεστολιθικά αδρανή είναι πιο σταθερά σε σχέση με τα πυριτικά αδρανή. Όπως είναι γνωστό, τα ασβεστολιθικά αδρανή διασπώνται σε υψηλές θερμοκρασίες άνω των 800°C σχηματίζοντας οξειδίο του ασβεστίου και διοξειδίο του άνθρακα. Το φαινόμενο αυτό ονομάζεται ασβεστοποίηση των αδρανών και εξαιτίας αυτού σημειώνεται διαστολή, ρωγμές και θραύση στα αδρανή αυτά. Ωστόσο τα πυριτικά αδρανή είναι περισσότερο ευάλωτα σε σχέση με τα ασβεστολιθικά σε χαμηλότερες θερμοκρασίες. Ο χαλαζίας αλλάζει μοριακή δομή στους 573°C με αποτέλεσμα να μετατρέπεται από την κρυσταλλική μορφή  $\alpha$  στην κρυσταλλική μορφή  $\beta$ . Αυτή η μοριακή αλλαγή συνοδεύεται από μία αύξηση του όγκου του κατά 1% προκαλώντας διαστολή των πυριτικών αδρανών. Εξαιτίας της διαστολής αυτής δημιουργούνται ρωγμές στο σύνθετο υλικό [82,108].

Στο σημείο αυτό θα πρέπει να τονιστεί ότι κατά τη σύνθεση των γεωπολυμερικών κονιαμάτων θα μπορούσαν να χρησιμοποιηθούν εναλλακτικά αδρανή όπως π.χ. ηλεκτρική πορσελάνη ή βερμικουλίτης. Τα υλικά αυτά όπως αναφέρεται στη βιβλιογραφία είναι αρκετά ανθεκτικά σε υψηλές θερμοκρασίες, δεν διογκώνονται και αποδεδειγμένα αυξάνουν την ανθεκτικότητα των γεωπολυμερών κονιαμάτων σε υψηλές θερμοκρασίες σε σχέση με τα συνηθισμένα αδρανή [6]. Τα υλικά αυτά δεν χρησιμοποιούνται ως αδρανή κατά τη σύνθεση των συμβατικών τσιμεντοκονιαμάτων. Για το λόγο αυτό επιλέχθηκε τελικά να χρησιμοποιηθεί ασβεστολιθική άμμος και στα δύο δομικά υλικά προκειμένου να είναι πιο αξιόπιστη η σύγκριση της συμπεριφοράς τους σε θερμική καταπόνηση.

Όπως αναφέρθηκε προηγουμένως οι συνθήκες θερμικής καταπόνησης παίζουν σημαντικό ρόλο στη συμπεριφορά των γεωπολυμερών και των τσιμεντοκονιαμάτων σε υψηλές θερμοκρασίες. Στις εργασίες που έχουν δημοσιευτεί οι συνθήκες θερμικής καταπόνησης είναι 1 ή 2 h παραμονής στη κάθε θερμοκρασία έκθεσης και χαμηλός, ήπιος ρυθμός αύξησης της θερμοκρασίας της τάξης των 3-4°C/min. Μετά την έκθεση 1 ή 2 h στην υψηλή θερμοκρασία τα δοκίμια έφταναν σε θερμοκρασία περιβάλλοντος στις περισσότερες περιπτώσεις με φυσικό τρόπο ψύξης.

Στην παρούσα διατριβή εφαρμόστηκαν παρόμοιες συνθήκες θερμικής καταπόνησης ( $\Delta\theta/\Delta t=3^\circ\text{C}/\text{min}$ , χρόνος παραμονής σε κάθε θερμοκρασία 2 h και ψύξη με φυσικό τρόπο). Οι θερμοκρασίες στις οποίες υποβλήθηκαν τα δοκίμια ήταν οι 200°C, 300°C, 400°C, 500°C, 600°C και 800°C προσφέροντας τη δυνατότητα να διερευνηθεί οποιαδήποτε μεταβολή συντελείται εξαιτίας της θερμικής καταπόνησης σε ένα μεγάλο εύρος θερμοκρασιών. Η εφαρμογή παρόμοιων συνθηκών θερμικής καταπόνησης επιτρέπει την συγκριτική αξιολόγηση της συμπεριφοράς των γεωπολυμερών και των τσιμεντοκονιαμάτων μεταξύ τους αλλά και την παράθεση των αποτελεσμάτων αυτών με τη βιβλιογραφία.

### 6.9.3. Αποτελέσματα

Στην παρούσα ενότητα παρουσιάζονται τα αποτελέσματα που προέκυψαν από τη μελέτη της συμπεριφοράς γεωπολυμερικών κονιαμάτων ιπτάμενης τέφρας και τσιμεντοκονιαμάτων κατά την έκθεσή τους σε υψηλές θερμοκρασίες.

Για το σκοπό αυτό, όπως έχει ήδη αναφερθεί στο Κεφάλαιο 5, παρασκευάστηκαν τρεις (3) σειρές δοκιμίων από ιπτάμενη τέφρα με λόγο άμμου προς ιπτάμενη τέφρα 0.5, 1 και 2 και δύο σειρές κονιαμάτων με τσιμέντο τύπου Portland κατηγορίας CEM I 42.5 N και CEM II 32.5 N αντίστοιχα. Μετά τη συντήρηση των δοκιμίων για κατάλληλα χρονικά διαστήματα, έγινε

έκθεση τους σε θερμοκρασίες από τους 25°C έως τους 800°C (25°C αναφοράς, 200°C, 300°C, 400°C, 500°C, 600°C και 800°C). Στο σημείο αυτό θα πρέπει να τονιστεί ότι για λόγους στατιστικής επεξεργασίας των δεδομένων αλλά και για να αποκλειστεί η πιθανότητα τυχαίου σφάλματος, σε κάθε θερμοκρασία εκτέθηκαν τρία δοκίμια από κάθε σύνθεση – σειρά πλην μιας τριάδας από κάθε σειρά τα οποία δεν υποβλήθηκαν σε θερμική καταπόνηση ώστε να χρησιμοποιηθούν ως δοκίμια αναφοράς.

Ο συνολικός αριθμός των δοκιμίων που παρασκευάστηκαν για την εκτέλεση της δοκιμής αυτής ήταν: 63 γεωπολυμερικά δοκίμια ιπτάμενης τέφρας, 21 για κάθε διαφορετικό λόγο άμμου/IT (FA-0.5, FA-1, FA-2), και 42 τσιμεντοκονιάματα, 21 για κάθε τύπο τσιμέντου (CEM II 32.5, CEM I 42.5).

Για τη μελέτη της επίδρασης των υψηλών θερμοκρασιών στην ανθεκτικότητα των παραπάνω υλικών πραγματοποιήθηκαν μετρήσεις της αντοχής των δοκιμίων σε μονοαξονική ανεμπόδιστη θλίψη καθώς επίσης εξετάστηκε η ύπαρξη πιθανών ορυκτολογικών μεταβολών με τη χρήση XRD. Επιπλέον, προσδιορίστηκαν οι μεταβολές στις διαστάσεις και στις μάζες των δοκιμίων, ενώ εκτιμήθηκε και η συνοχή τους με μέτρηση της ταχύτητας υπερήχων. Χρησιμοποιώντας την ίδια σύνθεση και μεταβάλλοντας την ποσότητα της προστιθέμενης άμμου εξετάστηκε, επίσης, η επίδραση της άμμου στη σταθερότητα των δοκιμίων από ιπτάμενη τέφρα μετά από θερμική καταπόνηση.

Στις παραγράφους που ακολουθούν παρουσιάζονται αναλυτικά τα αποτελέσματα των παραπάνω μετρήσεων.

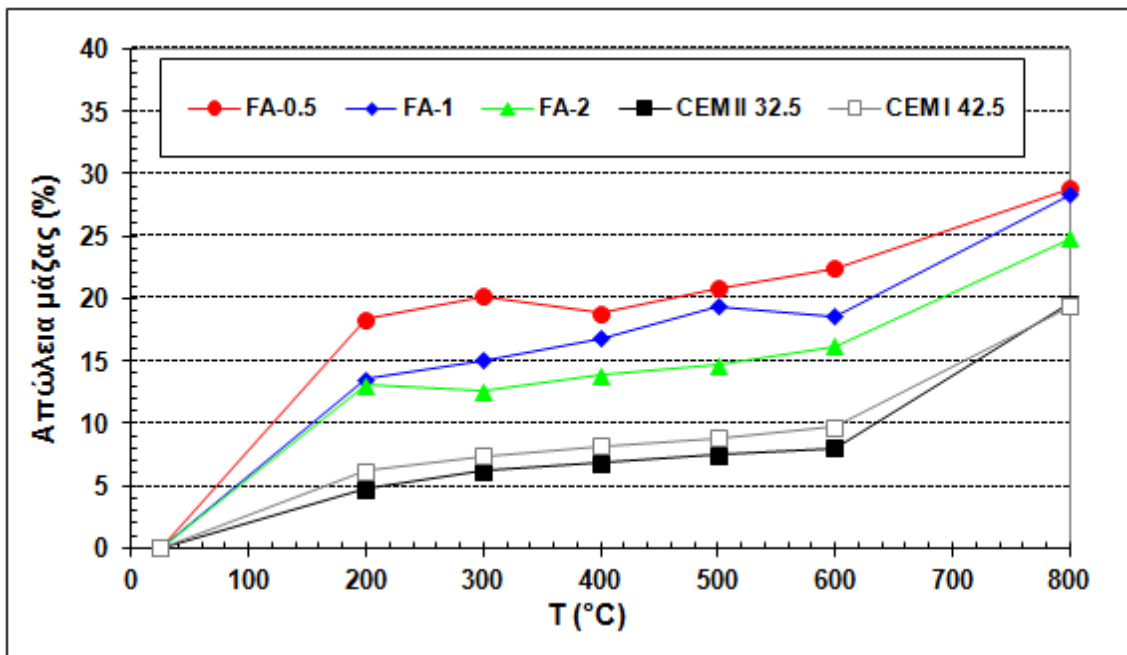
### Μεταβολή μάζας

Στην ενότητα αυτή παρατίθενται τα αποτελέσματα της % μεταβολής της μάζας των δοκιμίων που υποβλήθηκαν σε θερμική καταπόνηση. Ο υπολογισμός της % μεταβολής μάζας επιτρέπει την καλύτερη αξιολόγηση της συμπεριφοράς των δοκιμίων που εκτέθηκαν σε διάφορες θερμοκρασίες καθιστώντας εφικτή ακόμα την άμεση σύγκριση των επιμέρους αποτελεσμάτων παρά τις διαφορετικές αρχικές μάζες τους. Στον παρακάτω πίνακα (Πίνακας 6-42) καταγράφονται τα αποτελέσματα αυτά.

Πίνακας 6-42: Απώλεια (%)μάζας των δοκιμίων μετά από παραμονή 2 h σε διάφορες θερμοκρασίες έκθεσης

Συνθέσεις	Απώλεια μάζας (%)		
	200°C	300°C	400°C
FA-0.5	18.32	20.15	18.85
FA-1	13.57	15.04	16.81
FA-2	13.05	12.56	13.86
CEM II 32.5	4.77	6.16	6.84
CEM I 42.5	6.21	7.40	8.19
Συνθέσεις	Απώλεια μάζας (%)		
	500°C	600°C	800°C
FA-0.5	20.84	22.39	28.78
FA-1	19.36	18.60	28.35
FA-2	14.66	16.21	24.85
CEM II 32.5	7.47	8.00	19.59
CEM I 42.5	8.82	9.69	19.36

Τα αποτελέσματα του Πίνακα 6-42 οπτικοποιούνται στο Σχήμα 6-68 όπου απεικονίζεται η % απώλεια μάζας των δοκιμίων σε συνάρτηση με τη θερμοκρασία στην οποία εκτέθηκαν.



Σχήμα 6-68: Απώλεια μάζας (%) των δοκιμίων σε διάφορες θερμοκρασίες έκθεσης

Με τη βοήθεια του Σχήματος 6-68 είναι προφανές ότι όλα τα δοκίμια, γεωπολυμερικά και τσιμεντοειδή, υπέστησαν αξιόλογη μείωση της μάζας τους εξαιτίας της έκθεσής τους σε υψηλές θερμοκρασίες. Ωστόσο, σε όλο το θερμοκρασιακό εύρος έκθεσης (200°C με 800°C) η μείωση της μάζας των γεωπολυμερικών δοκιμίων ήταν σημαντικά μεγαλύτερη της αντίστοιχης των τσιμεντοκονιαμάτων. Στο ίδιο σχήμα επίσης διαπιστώνεται ότι όσο αυξάνεται η προστιθέμενη ποσότητα των γεωπολυμερικών κονιαμάτων σε ασβεστολιθική άμμο τόσο μειώνεται η απώλεια της μάζας τους εξαιτίας της θερμικής καταπόνησης.

Η μεταβολή της μάζας των γεωπολυμερικών κονιαμάτων δεν είναι η ίδια σε όλο το θερμοκρασιακό εύρος έκθεσης αλλά διακρίνονται τρεις θερμοκρασιακές περιοχές στις οποίες συντελείται η απώλεια αυτή.

Συγκεκριμένα σε θερμοκρασίες έως τους 200°C (1<sup>η</sup> θερμοκρασιακή περιοχή) παρατηρείται μια απότομη μείωση των μαζών των δοκιμίων η οποία είναι της τάξης του 18.3%, 13.6% και 13.1% για τα δοκίμια των συνθέσεων FA-0.5, FA-1 και FA-2 αντίστοιχα. Η μεταβολή αυτή της μάζας αποδίδεται στην απώλεια, λόγω εξάτμισης, του φυσικά προσροφημένου νερού στο γεωπολυμερικό πλέγμα.

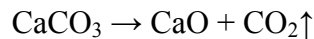
Σε θερμοκρασίες μεγαλύτερες των 200°C και μέχρι τους 600°C (2<sup>η</sup> θερμοκρασιακή περιοχή) η απώλεια της μάζας των δοκιμίων συνεχίστηκε με μικρότερο, όμως, ρυθμό. Πρακτικά μπορεί να ειπωθεί ότι στο θερμοκρασιακό εύρος ανάμεσα στους 200°C και τους 600°C η μάζα των κονιαμάτων σχεδόν σταθεροποιήθηκε. Η συμπεριφορά αυτή μπορεί να εξηγηθεί λαμβάνοντας υπόψη ότι η μεγαλύτερη ποσότητα του φυσικά συγκρατούμενου νερού έχει πρακτικά διαφύγει σε θερμοκρασίες έως τους 200°C.

Η μείωση των μαζών που σημειώθηκε μετά από παραμονή 2 h τους 600°C έφτασε το 22.4%, το 18.6% και το 16.2% για τα δοκίμια των συνθέσεων FA-0.5, FA-1 και FA-2 αντίστοιχα. Με βάση τα αποτελέσματα αυτά είναι προφανές ότι όσο αυξάνεται η περιεκτικότητα των

δοκιμίων σε ασβεστολιθική άμμο τόσο μειώνεται και η απώλεια μάζας τους. Η μικρότερη απώλεια μάζας που παρατηρήθηκε στα γεωπολυμερικά κονιάματα της σύνθεσης FA-2 οφείλεται στη μικρότερη περιεκτικότητά τους σε αλκαλικά ενεργοποιημένη αργιλοπυριτική ύλη εξαιτίας της μερικής αντικατάστασης της ιπτάμενης τέφρας από την αδρανή ασβεστολιθική άμμο. Η άμμος όμως δεν δεσμεύει χημικά το νερό. Η όποια συγκράτηση του νερού γίνεται από το γεωπολυμερικό πλέγμα. Μειώνοντας την ποσότητα της ιπτάμενης τέφρας ελαττώνεται και το διαθέσιμο γεωπολυμερικό πλέγμα για τη δέσμευση του νερού με αποτέλεσμα να υπάρχει λιγότερο νερό προς εξάτμιση κατά τη θερμική καταπόνηση των δοκιμίων.

Σε θερμοκρασίες άνω των 600°C (3<sup>η</sup> θερμοκρασιακή περιοχή) όπως είναι φανερό και με τη βοήθεια του Σχήματος 6-68 σημειώθηκε περαιτέρω μείωση στις τιμές των μαζών των γεωπολυμερικών κονιαμάτων. Δεδομένου ότι η αφυδάτωση του αργιλοπυριτικού άμορφου πλέγματος αναμένεται να έχει ολοκληρωθεί σε θερμοκρασίες έως τους 600°C, η σημαντική αυτή απώλεια της μάζας των κονιαμάτων συνδέεται με την περιεκτικότητά τους σε ασβεστολιθική άμμο ως εξής:

Όπως είναι γνωστό, όταν η ασβεστολιθική άμμος εκτεθεί σε υψηλές θερμοκρασίες διογκώνεται και τελικά διασπάται απελευθερώνοντας διοξείδιο του άνθρακα και οξείδιο του ασβεστίου σύμφωνα με την αντίδραση:



Το φαινόμενο είναι γνωστό και ως ασβεστοποίηση των ασβεστολιθικών αδρανών και η αρχική θερμοκρασία στην οποία λαμβάνει χώρα είναι περίπου 680°C. Η αντίδραση αυτή προκαλεί διαστολή, ρωγμές και θραύση των ασβεστολιθικών αδρανών, ενώ το αέριο CO<sub>2</sub> διαφεύγει στο περιβάλλον. Οι φθορές που παρατηρήθηκαν κατά τον μακροσκοπικό έλεγχο σε όλα τα γεωπολυμερικά κονιάματα καθώς επίσης και η εμφάνιση λευκών κόκκων στην επιφάνεια των δοκιμίων είναι το αποτέλεσμα της φθοράς αυτής. Προφανώς και η αντίστοιχη απώλεια της μάζας που σημειώθηκε στα γεωπολυμερικά κονιάματα σε θερμοκρασίες άνω των 600°C οφείλεται στην αντίδραση αυτή.

Αξιοσημείωτο είναι το γεγονός ότι η συνολική απώλεια της μάζας στη μεγαλύτερη θερμοκρασία έκθεσης των 800°C ήταν περίπου η ίδια (25% έως 28%) για όλα τα κονιάματα ανεξάρτητα από την ποσότητα της προστιθέμενης άμμου. Ενδεχομένως, η σημαντική απώλεια της μάζας που έλαβε χώρα στα γεωπολυμερικά κονιάματα σε θερμοκρασίες άνω των 600°C εξαιτίας της ασβεστοποίησης της άμμου να αντιστάθμισε τις όποιες διαφορές είχαν σημειωθεί σε μικρότερες θερμοκρασίες λόγω της αποβολής του νερού με αποτέλεσμα η συνολική μεταβολή της μάζας των δοκιμίων στο τέλος της δοκιμής να είναι ίδια για όλα τα δοκίμια ανεξάρτητα από την περιεκτικότητά τους σε ασβεστολιθική άμμο.

Τα αποτελέσματα των μαζών των γεωπολυμερικών δοκιμίων ιπτάμενης τέφρας της παρούσας διατριβής έρχονται σε συμφωνία με τα αντίστοιχα αποτελέσματα δημοσιευμένων εργασιών που παρατίθενται στη βιβλιογραφία [2,9,10,28,32,37,39]. Αν και γενικά η συμπεριφορά των γεωπολυμερών έπειτα από έκθεση σε υψηλές θερμοκρασίες παρουσιάζει μεγάλες διαφοροποιήσεις και για το λόγο αυτό χρήζει περαιτέρω διερεύνησης εντούτοις όλοι οι ερευνητές συμφωνούν ότι η θερμική καταπόνηση συνεπάγεται τη μείωση της μάζας των γεωπολυμερών εξαιτίας της αποβολής του νερού που περιέχεται στο γεωπολυμερικό πλέγμα. Αν και το ποσοστό μείωσης διαφέρει από εργασία σε εργασία, οι θερμοκρασιακές περιοχές στις οποίες λαμβάνει χώρα η μεταβολή αυτή δεν αμφισβητείται από καμιά ερευνητική ομάδα. Συγκεκριμένα όλοι οι ερευνητές υποστηρίζουν ότι το μεγαλύτερο ποσοστό του νερού που περιέχεται στο γεωπολυμερικό πλέγμα είναι ελεύθερο ή φυσικά προσροφημένο και για το λόγο αυτό αποβάλλεται σχετικά εύκολα σε θερμοκρασίες έως τους 250-300°C με αποτέλεσμα να σημειώνονται σημαντικές μειώσεις στις μάζες των γεωπολυμερικών δοκιμίων στο συγκεκριμένο θερμοκρασιακό εύρος. Σε θερμοκρασίες μεγαλύτερες των 250°C λαμβάνει

χώρα η εξάτμιση του νερού που είναι χημικά δεσμευμένο στους νανοπόρους του γεωπολυμερικού πλέγματος. Η ποσότητα του νερού αυτού είναι σημαντικά μικρότερη και για το λόγο στο θερμοκρασιακό διάστημα ανάμεσα στους 300°C και 600°C σημειώνεται μικρότερη απώλεια μάζας. Σε κάποιες εργασίες διαπιστώθηκε ότι η μείωση της μάζας των δοκιμίων ήταν τόσο μικρή που θα μπορούσε να ειπωθεί στο συγκεκριμένο θερμοκρασιακό εύρος οι μάζες των γεωπολυμερών σταθεροποιούνται. Αν και οι Skvara et al., υποστηρίζουν ότι η αφυδάτωση του αργιλοπυριτικού πλέγματος ολοκληρώνεται σε θερμοκρασίες άνω των 600°C έως τους 800°C, η επικρατούσα άποψη είναι ότι η αποβολή του νερού έχει επέλθει έως τους 600°C και η όποια απώλεια μάζας παρατηρείται σε θερμοκρασίες άνω των 600°C συνδέεται με πιθανές ορυκτολογικές μεταβολές της δομής των δοκιμίων ή με αποκολλήσεις τμημάτων εξαιτίας της θερμικής καταπόνησης. Σύμφωνα με τους Barbosa και MacKenzie η απομάκρυνση του χημικά δεσμευμένου νερού έχει ολοκληρωθεί σε ακόμα μικρότερες θερμοκρασίες και συγκεκριμένα έως τους 500°C [2].

Οι παραπάνω ωστόσο μεταβολές της μάζας των γεωπολυμερών συνδέονται αποκλειστικά με την αφυδάτωση του γεωπολυμερικού πλέγματος και δεν υπεισέρχονται άλλοι παράγοντες που θα μπορούσαν να μεταβάλλουν σημαντικά τη συμπεριφορά αυτή όπως π.χ. η ασβεστοποίηση της ασβεστολιθικής άμμου σε θερμοκρασία 680°C ή η θερμική διάγκωση της πυριτικής άμμου σε θερμοκρασίες άνω των 573°C, φαινόμενα τα οποία προκαλούν περαιτέρω απώλεια της μάζας των σύνθετων δοκιμίων σε υψηλότερες θερμοκρασίες των 600°C.

Όπως αναφέρθηκε, το ποσοστό μείωσης ενδέχεται να διαφέρει από εργασία σε εργασία. Ενδεικτικά αναφέρεται ότι στην παρούσα διατριβή τα δοκίμια της σύνθεσης FA-0.5 απώλεσαν το 18.3% της μάζας τους ή διαφορετικά το 63.7% της συνολικής απώλειας που έλαβε χώρα κατά τη μέγιστη θερμοκρασία της καταπόνησής τους έως τους 200°C. Για μεγαλύτερες θερμοκρασίες έκθεσης έως τους 600°C η περαιτέρω μείωση που σημειώθηκε ήταν πολύ μικρή αγγίζοντας μόλις το 4.1% της αρχικής μάζας των δοκιμίων (ή 14.1% της συνολικής απώλειας). Πρακτικά η εξάτμιση του νερού έχει ουσιαστικά ολοκληρωθεί έως τους 600°C και επομένως το επιπλέον 6.4% (ή το 22.2% της συνολικής μάζας που αποβλήθηκε έως τους 800°C) σχετίζεται με τη φθορά που προκαλεί η ασβεστοποίηση της άμμου και ο σχηματισμός του νεφελίνη όπως περιγράφεται στην παράγραφο της ορυκτολογικής ανάλυσης.

Στην εργασία των Skvara et al., όπου βέβαια μελετάται η συμπεριφορά των παστών ιπτάμενης τέφρας έπειτα από έκθεση σε υψηλές θερμοκρασίες προέκυψε ότι τα συγκεκριμένα δοκίμια απώλεσαν το 65% του συνολικού περιεχόμενου νερού τους κατά την έκθεσή τους σε θερμοκρασίες έως τους 180°C. Για μεγαλύτερες θερμοκρασίες θερμικής καταπόνησης έως τους 600°C αποβλήθηκε το υπόλοιπο 30% του συνολικού νερού. Τέλος οι ερευνητές αυτοί υποστηρίζουν ότι η συνολική αφυδάτωση του αργιλοπυριτικού πλέγματος, ένα επιπλέον 5% κ.β., ολοκληρώνεται σε θερμοκρασίες 600°C < T < 800°C [10].

Αν και όπως τονίστηκε η διάσπαση της ασβεστολιθικής άμμου προκαλεί περαιτέρω απώλεια μάζας στα γεωπολυμερικά κονιάματα κατά τη θερμική καταπόνησή τους εντούτοις θα μπορούσε να ειπωθεί ότι έως τους 600°C όπου διαδραματίζεται η εξάτμιση του νερού που περιέχεται στο γεωπολυμερικό πλέγμα τα αποτελέσματα της παρούσας διατριβής εν πολλοίς συμφωνούν με τα αντίστοιχα της εργασίας των Skvara et al..

Όσον αφορά τη συμπεριφορά των τσιμεντοκονιαμάτων κατά την έκθεσή τους σε υψηλές θερμοκρασίες και στις δύο συνθέσεις (CEM II 32.5 και CEM I 42.5) παρατηρήθηκε μείωση στις τιμές των μαζών τους (Σχήμα 6-68).

Όπως είναι προφανές από το σχήμα αυτό όλα τα συμβατικά δοκίμια παρουσίασαν την ίδια απώλεια μάζας ανεξάρτητα από τον τύπο του τσιμέντου που χρησιμοποιήθηκε κατά τη παρασκευή τους.

Συγκεκριμένα η μέση απώλεια μάζας μέχρι τους 200°C ήταν της τάξης του 4.8% και 6.2% για τα τσιμεντοκονιάματα της σύνθεσης CEM II 32.5 και της σύνθεσης CEM I 42.5 αντίστοιχα. Η μείωση αυτή αποδίδεται στην εξάτμιση του φυσικά προσροφημένου νερού και του ελεύθερου νερού του μεσοστρώματος των ένυδρων φάσεων του τσιμεντοπολτού [108].

Για θερμοκρασίες άνω των 200°C και μέχρι τους 600°C, η μείωση της μάζας των δοκιμών συνεχίστηκε με μικρότερο όμως ρυθμό. Ενώ τα δοκίμια είχαν απωλέσει το 4.8% και 6.2% της αρχικής μάζας τους μέχρι τους 200°C η αντίστοιχη μείωση στο θερμοκρασιακό αυτό διάστημα των 200 με 600°C ήταν μόλις 3.2 και 3.5% για CEM II 32.5 και CEM I 42.5 αντίστοιχα. Η ελάττωση αυτή της μάζας των τσιμεντοκονιαμάτων οφείλεται αφενός στην εξάτμιση του ενδοστρωσιακού νερού και του χημικά δεσμευμένου νερού των ένυδρων ασβεστοπυριτικών φάσεων και αφετέρου στην αποσύνθεση του υδροξειδίου του ασβεστίου, η αρχή του οποίου τοποθετείται περίπου στους 500°C. Η ολοκληρωτική απώλεια του χημικά δεσμευμένου νερού των ένυδρων φάσεων τοποθετείται στους 600°C προκαλώντας αποσύνθεση του τσιμεντοπολτού [82,108].

Σε θερμοκρασίες μεγαλύτερες των 600°C και μέχρι τους 800°C σημειώθηκε σημαντική απώλεια μάζας. Αξίζει να σημειωθεί ότι η μείωση αυτή των μαζών των δοκιμών και των δύο συνθέσεων στο θερμοκρασιακό αυτό εύρος ήταν μεγαλύτερη (11.6% και 9.7% για τα δοκίμια CEM II 32.5 και CEM I 42.5 αντίστοιχα) από την αντίστοιχη μείωση που είχε λάβει χώρα μέχρι τους 600°C (8.0% και 9.6% για τα δοκίμια CEM II 32.5 και CEM I 42.5 αντίστοιχα). Η παρατήρηση αυτή φαίνεται ξεκάθαρα στον σχετικό πίνακα, όπου παρατίθενται οι τιμές της % μεταβολής της μέσης τιμής των μαζών των τσιμεντοκονιαμάτων σε συνάρτηση με τη θερμοκρασία θερμικής καταπόνησης (Πίνακας 6-42).

Τα πιθανά αίτια της μεγάλης αυτής μείωσης της μάζας σε θερμοκρασίες άνω των 600°C συνδέονται με φυσικές, χημικές και ορυκτολογικές μεταβολές που συντελούνται κατά την θερμική καταπόνηση των τσιμεντοκονιαμάτων όπως είναι: η αποσύνθεση των C-S-H φάσεων λόγω της απώλειας του χημικά δεσμευμένου νερού τους σε προηγούμενα στάδια, η αποσύνθεση του πορτλαντίτη, η οποία έχει ξεκινήσει σε θερμοκρασίες μικρότερες των 500°C, η διάσπαση της ασβεστολιθικής άμμου η οποία λαμβάνει χώρα σε θερμοκρασίες άνω των 680°C και τέλος οι αποκολλήσεις τμημάτων από την επιφάνεια και τις ακμές των δοκιμών εξαιτίας των παραπάνω δράσεων συμπεριλαμβανομένης και της θερμικής ασυμβατότητας ανάμεσα στην άμμο και τον τσιμεντοπολτό.

Στο σημείο αυτό αξίζει να σημειωθεί ότι στην μέγιστη θερμοκρασία έκθεσης των 800°C η απώλεια μάζας ήταν ίδια στα δοκίμια και των δύο συνθέσεων ανεξάρτητα από το είδος του τσιμέντου που χρησιμοποιήθηκε για την παρασκευή τους.

### **Μεταβολή όγκου**

Στην ενότητα αυτή παρατίθενται τα αποτελέσματα της % μεταβολής του όγκου των δοκιμών μετά από παραμονή 2 h σε διάφορες θερμοκρασίες. Ο Πίνακας 6-43 καταγράφει τα αποτελέσματα αυτά.

Πίνακας 6-43: Μεταβολή όγκου (%) των δοκιμίων μετά από παραμονή 2 h σε διάφορες θερμοκρασίες έκθεσης

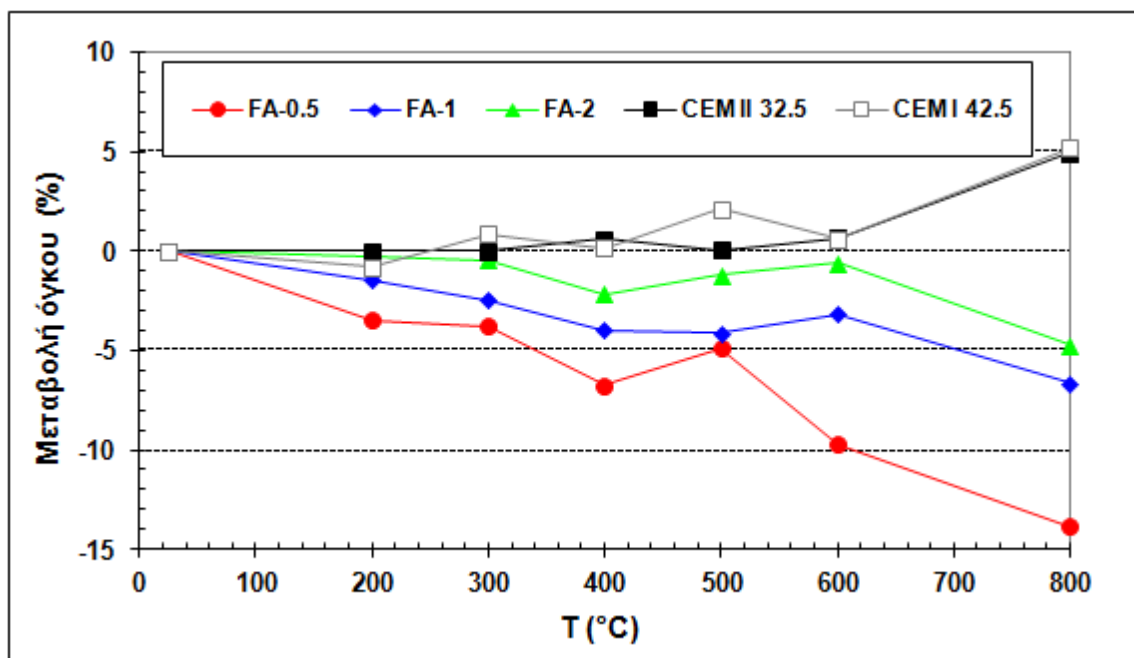
Συνθέσεις	Μεταβολή όγκου (%)		
	200°C	300°C	400°C
FA-0.5	-3.51	-3.82	-6.75
FA-1	-1.44	-2.49	-3.96
FA-2	-0.28	-0.49	-2.20
CEM II 32.5	-0.01	-0.02	0.59
CEM I 42.5	-0.83	0.84	0.12

Συνθέσεις	Μεταβολή όγκου (%)		
	500°C	600°C	800°C
FA-0.5	-4.90	-9.76	-13.89
FA-1	-4.13	-3.18	-6.66
FA-2	-1.23	-0.62	-4.73
CEM II 32.5	0.05	0.62	4.93
CEM I 42.5	2.11	0.59	5.15

Στο Σχήμα 6-69 παρουσιάζεται γραφικά η μεταβολή του όγκου (%) των δοκιμίων, όπως αυτές δίνονται στον παραπάνω πίνακα, σε συνάρτηση με τις θερμοκρασίες στις οποίες υποβλήθηκαν.

Στο σχήμα αυτό παρατηρείται καθαρά ότι τα γεωπολυμερή συμπεριφέρονται διαφορετικά σε σχέση με τα τσιμεντοκονιάματα όσον αφορά τη μεταβολή του όγκου τους μετά από έκθεση σε διάφορες θερμοκρασίες. Αν και σε όλα τα δοκίμια, συμβατικά και μη, παρατηρείται μείωση του όγκου τους σε θερμοκρασίες έως τους 200°C εντούτοις μετά από παραμονή 2 h στη μέγιστη θερμοκρασία των 800°C τα τσιμεντοκονιάματα υπέστησαν διόγκωση ενώ τα γεωπολυμερικά κονιάματα συρρίκνωσαν.



Σχήμα 6-69: Μεταβολή του όγκου (%) των δοκιμίων σε διάφορες θερμοκρασίες έκθεσης



Συγκεκριμένα, όπως διαπιστώνεται με τη βοήθεια του Σχήματος 6-69, όλα τα γεωπολυμερικά δοκίμια υπέστησαν σημαντική συρρίκνωση κατά την έκθεσή τους σε υψηλές θερμοκρασίες έως τους 800°C. Η συρρίκνωση αυτή είναι απόρροια της απώλειας μάζας που υφίστανται τα δοκίμια όταν υποβάλλονται σε υψηλές θερμοκρασίες εξαιτίας αφενός της αποβολής του φυσικά και χημικά δεσμευμένου νερού στο γεωπολυμερικό πλέγμα σε θερμοκρασίες έως τους 600°C, αφετέρου των διαφόρων χημικών και ορυκτολογικών μεταβολών που συντελούνται σε θερμοκρασίες άνω των 600°C οι οποίες αναλύονται στις παραγράφους που ακολουθούν.

Όπως αναφέρθηκε κατά την έκθεση των γεωπολυμερικών κονιαμάτων σε θερμοκρασίες έως τους 600°C προκαλείται μείωση του όγκου τους ως αποτέλεσμα της αφυδάτωσης του γεωπολυμερικού πλέγματος. Στο σημείο αυτό πρέπει να τονιστεί ότι η συρρίκνωση των δοκιμίων στο συγκεκριμένο θερμοκρασιακό εύρος ήταν μεγαλύτερη όσο μικρότερη ήταν η περιεκτικότητά τους σε ασβεστολιθική άμμο. Συγκεκριμένα, η μείωση του όγκου των γεωπολυμερικών κονιαμάτων ήταν της τάξης του 9.8%, 3.2% και μόλις του 0.6% στα δοκίμια με λόγο άμμου/ιπτάμενη τέφρα 0.5, 1.0 και 2.0 αντίστοιχα.

Ένα πρώτο συμπέρασμα που προκύπτει με βάση τη συμπεριφορά αυτή είναι ότι η συρρίκνωση των γεωπολυμερών κατά τη θερμική καταπόνησή τους μειώνεται όσο αυξάνεται η ποσότητα της προστιθέμενης άμμου. Το γεγονός αυτό οφείλεται στην θερμική διαστολή που υφίσταται η άμμος κατά την έκθεσή της σε υψηλές θερμοκρασίες η οποία ανταγωνίζεται τη συρρίκνωση του συνδετικού υλικού. Αποτέλεσμα των ανταγωνιστικών αυτών δράσεων είναι σε θερμοκρασίες έκθεσης έως τους 600°C, τα δοκίμια με τη μεγαλύτερη περιεκτικότητα σε άμμο να υφίστανται τη μικρότερη συρρίκνωση. Μείωση της συρρίκνωσης ή ακόμα και διόγκωση των γεωπολυμερικών κονιαμάτων που εκτίθενται σε υψηλές θερμοκρασίες εξαιτίας της διαστολής των αδρανών έχει παρατηρηθεί σε αρκετές δημοσιευμένες εργασίες που μελέτησαν την ανθεκτικότητα των γεωπολυμερικών κονιαμάτων σε θερμική καταπόνηση [32,57,120].

Στο θερμοκρασιακό εύρος των 600°C με 800°C ο όγκος των κονιαμάτων ιπτάμενης τέφρας συνέχισε να μειώνεται σε όλα τα δοκίμια παρά τη διαφορετική περιεκτικότητά τους σε ασβεστολιθική άμμο. Όπως κατά τη θερμική καταπόνηση των δοκιμίων σε θερμοκρασίες έως τους 600°C έτσι και στο θερμοκρασιακό εύρος των 600°C με 800°C διαπιστώθηκε ότι τα δοκίμια με την μικρότερη περιεκτικότητα σε άμμο υπέστησαν τη μικρότερη συρρίκνωση. Το φαινόμενο της θερμικής ασυμβατότητας που περιγράφηκε προηγουμένως εξηγεί τη συμπεριφορά αυτή.

Δεδομένου ότι η διαστολή της άμμου κατά την έκθεσή της σε υψηλές θερμοκρασίες αυξάνεται όσο μεγαλύτερη είναι η θερμοκρασία θερμικής καταπόνησης, η περαιτέρω μείωση του όγκου που σημειώθηκε στα γεωπολυμερικά κονιάματα σε θερμοκρασίες άνω των 600°C αρχικά θα μπορούσε να χαρακτηριστεί ως μη αναμενόμενη.

Όλοι οι ερευνητές συμφωνούν ότι η αποβολή του νερού από το γεωπολυμερικό τζελ αν και ευθύνεται για τη συρρίκνωση των δοκιμίων σε θερμοκρασίες έως τους 200 με 300°C δεν έχει σημαντική επίδραση στον όγκο των δοκιμίων σε θερμοκρασίες άνω των 300°C. Όπως αναφέρεται στη βιβλιογραφία [2,9,10,28,32,37,39] η αποβολή του ελεύθερου και του φυσικά και χημικά δεσμευμένου από το γεωπολυμερικό τζελ έχει ουσιαστικά ολοκληρωθεί έως τους 300°C. Στην παρούσα διατριβή ωστόσο παρατηρήθηκε ότι η μείωση του όγκου των δοκιμίων συνεχίστηκε ακόμα και μετά από έκθεση στους 800°C.

Η συμπεριφορά αυτή των δοκιμίων της παρούσας διατριβής συνδέεται άμεσα με την αποβολή του χημικά δεσμευμένου νερού (αφυδροξυλίωση του γεωπολυμερικού πλέγματος) καθώς επίσης και με ορυκτολογικές μεταβολές που προκαλεί η θερμική καταπόνηση στη δομή των δοκιμίων.

Η ερευνητική ομάδα του van Deventer η οποία μελέτησε την συμπεριφορά γεωπολυμερών ιπτάμενης τέφρας σε διάφορες θερμοκρασίες συσχέτισε την απώλεια του νερού με τη μεταβολή του όγκου τους. Σύμφωνα με την ομάδα αυτή διακρίνονται τέσσερις θερμοκρασιακές περιοχές στις οποίες λαμβάνουν χώρα τα εξής:

(α) μικρή συρρίκνωση κάτω από τους 100°C, εξαιτίας της απώλειας του ελεύθερου νερού (Περιοχή I), (β) συρρίκνωση από τους 100 έως τους 250°C καθώς το νερό των πόρων απελευθερώνεται από το τζελ (Περιοχή II), (γ) πολύ βαθμιαία (εάν υπάρχει) συρρίκνωση στην περιοχή 250-600°C εξαιτίας της απώλειας των δεσμευμένων υδροξυλίων από το γεωπολυμερικό πλέγμα (Περιοχή III) και τέλος, στις περισσότερες περιπτώσεις, (δ) πύκνωση η οποία αποδίδεται σε μια διεργασία που μοιάζει με κολλώδη πυροσυσσωμάτωση (Περιοχή IV) και που ξεκινάει από τους περίπου 600°C [52]. Στην τέταρτη αυτή περιοχή αλλάζει η ορυκτολογική σύσταση των δοκιμίων. Σε κάποιες περιπτώσεις σχηματίζονται νέοι δεσμοί Si-O-Si και σε άλλες νέες κρυσταλλικές φάσεις.

Επομένως, η μείωση του όγκου του δοκιμίων που παρατηρήθηκε σε όλα τα γεωπολυμερή της παρούσας διατριβής σε θερμοκρασίες έως τους 600°C οφείλεται στην απώλεια του χημικά δεσμευμένου νερού από το γεωπολυμερικό πλέγμα όπως αυτή προτείνεται από την ερευνητική ομάδα του van Deventer.

Σε θερμοκρασίες ωστόσο έκθεσης άνω των 600°C λογικά θα αναμενόταν αύξηση του όγκου των γεωπολυμερικών κονιαμάτων αφενός εξαιτίας της σημαντικής διαστολής της ασβεστολιθικής άμμου και αφετέρου λόγω μιας πιθανής αντίδρασης πυροσυσσωμάτωσης των στερεών σωματιδίων πυριτίου που δεν είχαν αντιδράσει κατά τη γεωσύνθεση. Η αντίδραση της πυροσυσσωμάτωσης συνήθως συνοδεύεται από μικρή αύξηση του όγκου των δοκιμίων όπως διαπιστώθηκε στις εργασίες των Provis et al., και της Bakharev [1,52]. Ωστόσο και στις δύο εργασίες οι ερευνητές παρατήρησαν ότι για να λάβει χώρα διόγκωση θα πρέπει να υπάρχει αρκετά πυκνό διάλυμα ενεργοποίησης πλούσιο σε διαλυτή πυριτία. Όταν αυξανόταν η ποσότητα του προστιθέμενου νερού και επομένως μειωνόταν η συγκέντρωση του διαλύματος ενεργοποίησης σε διαλυτή πυριτία η διόγκωση αυτή μειωνόταν σημαντικά και μάλιστα για μικρή συγκέντρωση σε διαλυτή κολλοειδή πυριτία ή μεγάλη συγκέντρωση νερού προς συνδετικό υλικό παρατηρήθηκε ακόμα και συρρίκνωση των δοκιμίων συνοδευόμενη από ρωγμές.

Στην τελευταία αυτή παρατήρηση κρίβεται πιθανά η εξήγηση της συρρίκνωσης που προκλήθηκε στα γεωπολυμερικά κονιάματα σε θερμοκρασίες άνω των 600°C.

Η βελτιστοποίηση της γεωσύνθεσης με την εφαρμογή του πολυπαραγοντικού μοντέλου Taguchi εξασφάλισε την παρασκευή των δοκιμίων με τις βέλτιστες τιμές των λόγων Na/Al, [Si]/Na<sub>2</sub>O και Na/(Na+K). Επομένως δεν αναμένεται να υπάρχουν σημαντικές ποσότητες στερεών σωματιδίων πυριτίου που δεν είχαν αντιδράσει κατά το γεωπολυμερισμό και οι οποίες θα μπορούσαν εν δυνάμει να προκαλέσουν διόγκωση των δοκιμίων κατά τη θερμική καταπόνησή τους.

Επιπρόσθετα, όπως αναφέρθηκε στο Κεφάλαιο 5, τα γεωπολυμερικά κονιάματα παρασκευάστηκαν με σημαντικά μικρότερες ποσότητες ιπτάμενης τέφρας (άρα και μικρότερης διαλυτής πυριτίας) εξαιτίας της μερικής υποκατάστασής της με αδρανή ασβεστολιθική άμμο. Εξαιτίας της προσθήκης αυτής της άμμου, στα δοκίμια προστέθηκε σημαντικά μεγαλύτερη ποσότητα νερού προκειμένου να επιτευχθεί ικανοποιητική εργασιμότητα δεδομένου ότι ένα μέρος του προστιθέμενου νερού απορροφάται από την ασβεστολιθική άμμο.

Η παρασκευή των κονιαμάτων με ένα αρκετά πιο αραιωμένο διάλυμα ενεργοποίησης μικρότερης περιεκτικότητας σε διαλυτή πυριτία εξηγεί τη συρρίκνωση που παρατηρήθηκε στα δοκίμια αυτά ακόμα και μετά από έκθεση στους 800°C παρά τη αντιτιθέμενη διόγκωση

της ασβεστολιθικής άμμου. Επιπρόσθετα δεν θα πρέπει να αγνοηθεί το γεγονός ότι οι αποκολλήσεις τμημάτων από την επιφάνεια των κονιαμάτων προκαλούν μείωση στις διαστάσεις των δοκιμίων άρα και του όγκου τους. Οι αποκολλήσεις αυτές δημιουργούν τη λανθασμένη εντύπωση μιας ακόμα μεγαλύτερης συρρίκνωσης από αυτή που πραγματικά συμβαίνει.

Όπως αναφέρεται στην εργασία των Provis et al. [52], κατά τη συρρίκνωση αυτή λαμβάνει χώρα αναδιοργάνωση του γεωπολυμερικού πλέγματος. Ενδεχομένως περαιτέρω έκθεση των κονιαμάτων σε μεγαλύτερες θερμοκρασίες από τους 800°C θα οδηγούσε σε βελτίωση των αντοχών λόγω της πιθανής αναδιοργάνωσης του πλέγματος τους.

Στο σημείο αυτό πρέπει να τονιστεί ότι το φαινόμενο της διόγκωσης σε περιπτώσεις όπου υπάρχει περίσσεια ιόντων πυριτίου είναι πιο έντονο στα γεωπολυμερή ιπτάμενης τέφρας σε σχέση με τα γεωπολυμερή από αλκαλικά ενεργοποιημένο μετακαολίνη. Τα γεωπολυμερή μετακαολίνη υφίστανται στις περισσότερες περιπτώσεις συρρίκνωση, όπως τα κονιάματα ιπτάμενης τέφρας της παρούσας διατριβής, ακόμα και μετά από έκθεση σε θερμοκρασίες μεγαλύτερες των 800°C. Η αιτία της συρρίκνωσης αυτής είναι η μεγαλύτερη περιεκτικότητα του μετακαολίνη σε αργίλιο οπότε και ευνοείται ο σχηματισμός των δεσμών Si-O-Al αντί για τους δεσμούς Si-O-Si στους οποίους αποδίδεται η διόγκωση των δοκιμίων. Ενδεικτικά αναφέρεται η εργασία των Anja Buchwald et al., οι οποίοι μελέτησαν τη συμπεριφορά δοκιμίων μετακαολίνη κατά την έκθεσή τους σε υψηλές θερμοκρασίες και παρατήρησαν ότι ο όγκος των δοκιμίων υπέστη σημαντική συρρίκνωση της τάξης του 15% ακόμα και σε αρκετά υψηλές θερμοκρασίες άνω των 850°C[4].

Τέλος θα πρέπει να σημειωθεί ότι ακόμα και στα δοκίμια της σύνθεσης FA-2 όπου σημειώθηκε η μικρότερη μείωση όγκου από όλα τα δοκίμια, γεωπολυμερικά και τσιμεντοειδή, της τάξης του 4.7% μετά από έκθεση στους 800°C, εντούτοις ούτε τα δοκίμια αυτά θα μπορούσαν να χαρακτηριστούν πυρίμαχα δεδομένου ότι για να θεωρηθεί ένα υλικό πυρίμαχο, θα πρέπει η γραμμική συρρίκνωση που υφίσταται να μην υπερβαίνει το όριο του 1.5% [1].

Στο ίδιο σχήμα (Σχήμα 6-69) παρουσιάζονται γραφικά οι τιμές της % μεταβολής του όγκου των τσιμεντοκονιαμάτων σε συνάρτηση με τη θερμοκρασία θερμικής καταπόνησης. Με τη βοήθεια του σχήματος αυτού, διαπιστώνεται ότι όλα τα κονιάματα τσιμέντου, ανεξάρτητα από τον τύπο τσιμέντου που χρησιμοποιήθηκε για τη σύνθεσή τους, υπέστησαν μικρή διόγκωση  $\approx 5\%$  μετά από παραμονή 2 h στους 800°C. Βέβαια η συμπεριφορά των δοκιμίων δεν ήταν η ίδια σε όλες τις διαφορετικές θερμοκρασίες έκθεσης. Αρχικά για χαμηλές θερμοκρασίες μέχρι τους 200°C, η απώλεια του φυσικά προσροφημένου και του ελεύθερου νερού του μεσοστρώματος των ένυδρων φάσεων του τσιμεντοπολτού προκάλεσε οριακή συρρίκνωση των δοκιμίων μόλις 0.01% για τα κονιάματα με CEM II 32.5 και 0.8% για τα κονιάματα με CEM I 42.5. Όταν η θερμοκρασία ξεπέρασε τους 200°C, τότε μόνο παρατηρήθηκε διόγκωση σε όλα τα τσιμεντοκονιάματα. Η θερμική διαστολή που υφίστανται η ασβεστολιθική άμμος όταν θερμανθεί πιθανά υπερίσχυσε της συρρίκνωσης του τσιμεντοπολτού με αποτέλεσμα ο όγκος των κονιαμάτων τσιμέντου να αυξηθεί ανεξάρτητα από το είδος του τσιμέντου που χρησιμοποιήθηκε κατά την παρασκευή τους.

### Οπτική επιθεώρηση

Μετά την έκθεση των δοκιμίων σε υψηλές θερμοκρασίες σε όλα τα γεωπολυμερικά δοκίμια παρατηρήθηκε σημαντική μεταβολή του χρώματος τους από μαύρο σε σκούρο γκρι και τελικά σε ερυθρό-καφέ. Στην μέγιστη θερμοκρασία έκθεσης, των 800°C, το χρώμα των δοκιμίων ήταν ανοιχτό ερυθρό-καφέ, ανεξάρτητα από την ποσότητα της προστιθέμενης άμμου. Η αλλαγή αυτή του χρώματος συνοδεύτηκε με την εμφάνιση ρωγμών στην επιφάνεια

των δοκιμίων αλλά και αποκολλήσεων από τις ακμές τους. Η ένταση των ρωγμών αυτών ήταν μεγαλύτερη όσο αυξανόταν η θερμοκρασία έκθεσης. Με βάση τα παραπάνω προκύπτει το συμπέρασμα ότι το χρώμα του γεωπολυμερικού δοκιμίου παρέχει τη δυνατότητα εκτίμησης της μέγιστης θερμοκρασίας στην οποία εκτέθηκε το δοκίμιο αυτό.

Στο σημείο αυτό πρέπει να τονιστεί ότι η αρχική θερμοκρασία εμφάνισης των ρωγμών διαφοροποιήθηκε ανάλογα με την ποσότητα της προστιθέμενης άμμου ως εξής: στα δοκίμια της σύνθεσης FA-0.5 πρωτοεμφανίστηκαν ρωγμές όταν η θερμοκρασία έκθεσης άγγιξε τους 600°C ενώ οι αντίστοιχες θερμοκρασίες εμφάνισης ρωγμών ήταν οι 500°C και 400°C για τα γεωπολυμερικά κονιάματα των συνθέσεων FA-1 και FA-2 αντίστοιχα.

Η δημιουργία ρωγμών κατά τη θερμική καταπόνηση των δοκιμίων είναι το αποτέλεσμα μιας σειράς από δράσεων που συντελούνται σε υψηλές θερμοκρασίες όπως: η συρρίκνωση, η ασκούμενη πίεση στους πόρους των δοκιμίων από τους παραχθέντες υδρατμούς, ο σχηματισμός νεφελίνη σε υψηλές θερμοκρασίες ο οποίος αυξάνει το πορώδες των υλικών, αλλά και η θερμική ασυμβατότητα μεταξύ της άμμου και του γεωπολυμερικού συνδετικού υλικού.

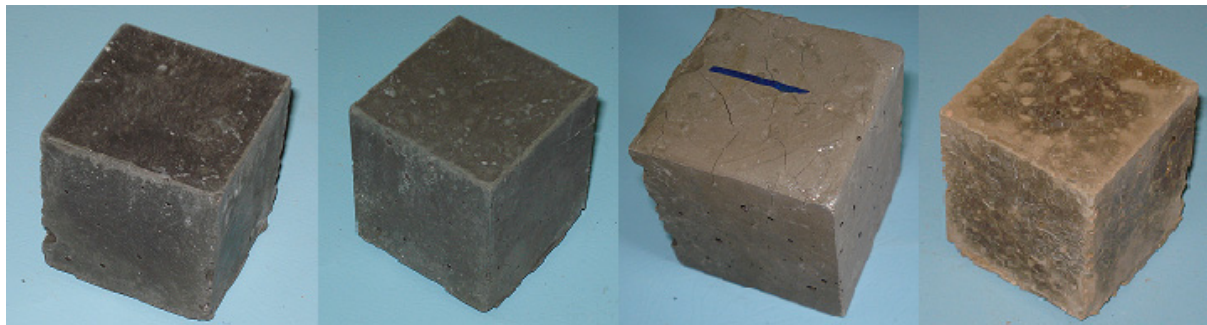
Η συρρίκνωση οφείλεται σε μεταβολές της δομής δοκιμίων (πιθανή πυροσυσσωμάτωση) σε υψηλές θερμοκρασίες άνω των 600°C αλλά και στην αποβολή του φυσικά και χημικά δεσμευμένου νερού από το γεωπολυμερικό πλέγμα εξαιτίας της έκθεσης σε θερμοκρασίες έως τους 600°C. Η προαναφερθείσα αυτή εξάτμιση του νερού συνεπάγεται τη δημιουργία ατμών. Λόγω της καλοσχηματισμένης δομής των γεωπολυμερικών δοκιμίων είναι αρκετά πιθανό το ενδεχόμενο οι παραγόμενοι αυτοί υδρατμοί να εγκλωβιστούν στο εσωτερικό των δοκιμίων. Στην προσπάθεια τους να διαπεράσουν το δοκίμιο και να εξέλθουν διαμέσου των πόρων στην ατμόσφαιρα ασκούν πίεση στα τοιχώματα των πόρων. Η πίεση αυτή σε ένα ήδη σκληρυμένο δοκίμιο ενδέχεται να υπερβεί το όριο της πλαστικότητας του με αποτέλεσμα τη δημιουργία ρωγμών τόσο στο εσωτερικό όσο και στην επιφάνεια του. Ο σχηματισμός του νεφελίνη επίσης ευθύνεται για την αύξηση του πορώδους και τη δημιουργία ρωγμών στα γεωπολυμερικά δοκίμια που εκτίθενται σε υψηλές θερμοκρασίες άνω των 600°C.

Εκτός από τις προαναφερθείσες πιθανές αιτίες, η εμφάνιση των ρωγμών οφείλεται και στη θερμική ασυμβατότητα που παρατηρείται ανάμεσα στη ασβεστολιθική άμμο και στο γεωπολυμερικό πλέγμα. Όπως είναι γνωστό, το γεωπολυμερικό πλέγμα συρρικνώνεται κατά την έκθεσή του σε υψηλές θερμοκρασίες ενώ η ασβεστολιθική άμμος διογκώνεται. Η διαφορετική αυτή συμπεριφορά των δύο υλικών που συνθέτουν το κονίαμα αποτελεί ένα ακόμα παράγοντα πρόκλησης ρωγμών στα γεωπολυμερικά κονιάματα. Όσο αυξάνεται η περιεκτικότητα των δοκιμίων σε ασβεστολιθική άμμο, η θερμική αυτή ασυμβατότητα γίνεται όλο και πιο έντονη με αποτέλεσμα να μειώνεται και η αρχική θερμοκρασία στην οποία αρχίζουν να παρατηρούνται ρωγμές στα γεωπολυμερικά κονιάματα. Για το λόγο αυτό, στα κονιάματα της σύνθεσης FA-0.5 σημειώθηκαν ρωγμές όταν η θερμοκρασία έκθεσης άγγιξε τους 600°C ενώ στα δοκίμια των υπολοίπων συνθέσεων οι αντίστοιχες θερμοκρασίες εμφάνισης ρωγμών ήταν μικρότερες φτάνοντας ακόμα και τους 400°C για τα γεωπολυμερικά κονιάματα της σύνθεσης FA-2.

Τέλος η εμφάνιση των λευκών κόκκων που παρατηρήθηκε στην επιφάνεια όλων των γεωπολυμερικών κονιαμάτων σε υψηλές θερμοκρασίες άνω των 600°C είναι το αποτέλεσμα της προαναφερθείσας αποδόμησης – ασβεστοποίησης της ασβεστολιθικής άμμου εξαιτίας της θερμικής καταπόνησής της.

Στο Σχήμα 6-70 παρατίθενται των δοκιμίων της σύνθεσης FA-0.5 μετά από έκθεση στους 200°C, 300°C, 400°C, 500°C, 600°C και 800°C. Οι φωτογραφίες αυτές συμβάλλουν στην οπτικοποίηση των ευρημάτων της οπτικής επιθεώρησης που αναφέρθηκαν προηγουμένως. Αντίστοιχα στα Σχήματα 6-71 και 6-72 απεικονίζονται οι φωτογραφίες των κονιαμάτων των συνθέσεων FA-1 και FA-2 στις ίδιες θερμοκρασίες θερμικής καταπόνησης. Στα σχήματα

αυτά εμφανίζονται και οι φωτογραφίες ενός δοκιμίου από κάθε σύνθεση πριν την έκθεση του σε υψηλές θερμοκρασίες (δοκίμια αναφοράς).



REF (δοκ.αναφοράς)

200°C

300°C

400°C



500°C

600°C

800°C

Σχήμα 6-70: Φωτογραφίες γεωπολυμερικών κονιαμάτων της σύνθεσης FA-0.5 πριν (ref) και μετά από έκθεση σε διάφορες θερμοκρασίες



REF (δοκ.αναφοράς)

200°C

300°C

400°C



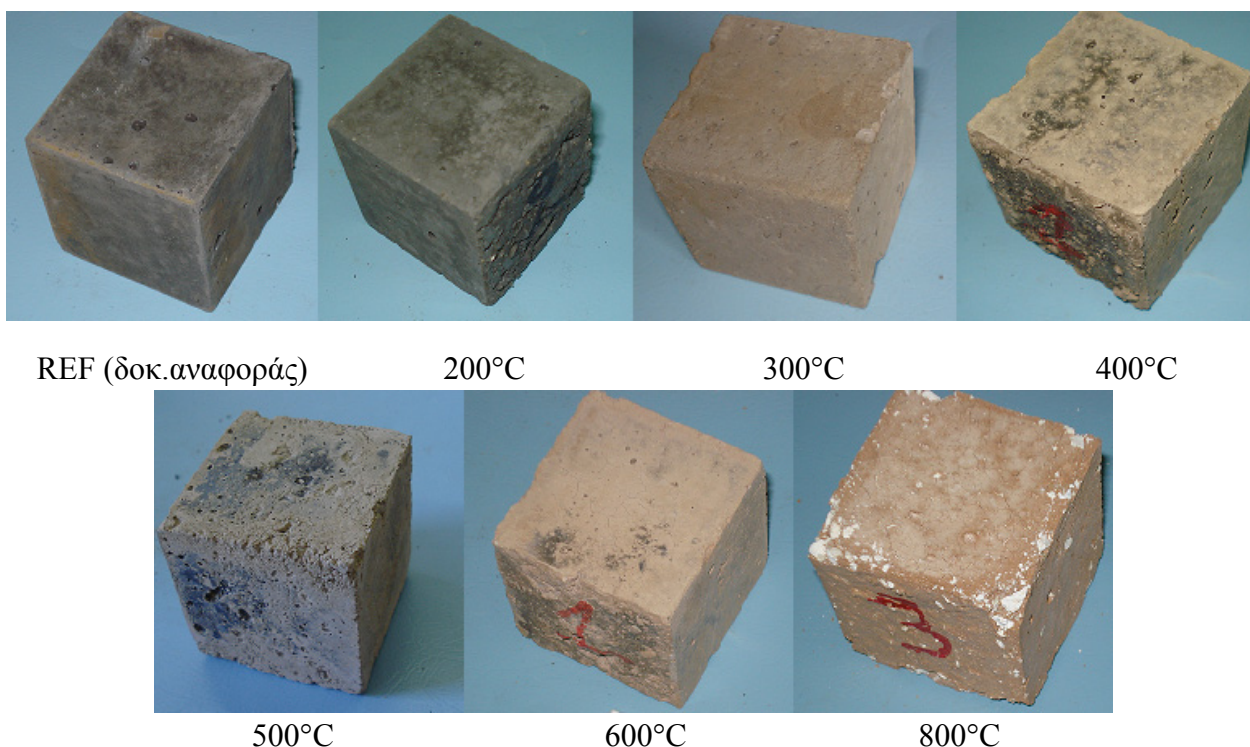
500°C

600°C

800°C

Σχήμα 6-71: Φωτογραφίες γεωπολυμερικών κονιαμάτων της σύνθεσης FA-1 πριν (ref) και μετά από έκθεση σε διάφορες θερμοκρασίες





Σχήμα 6-72: Φωτογραφίες γεωπολυμερικών κονιαμάτων της σύνθεσης FA-2 πριν (ref) και μετά από έκθεση σε διάφορες θερμοκρασίες

Ρωγμές και μεταβολή του χρώματος των γεωπολυμερών που υποβλήθηκαν σε θέρμανση παρατηρήθηκε και σε άλλες εργασίες [1,15,28]. Επιπρόσθετα, οι Rickard et al., εξήγησαν το λόγο για τον οποίο μετατρέπεται το σκούρο γκρι των δοκιμίων ιπτάμενης τέφρας σε ερυθρό-καφέ κατά την έκθεσή τους σε υψηλές θερμοκρασίες. Οι ερευνητές αυτοί απέδωσαν το κόκκινο χρώμα των δοκιμίων στην περιεκτικότητά της ιπτάμενης τέφρας σε οξείδιο του σιδήρου, το οποίο και οξειδώθηκε εξαιτίας της έκθεσης σε υψηλές θερμοκρασίες [14].

Κατά την οπτική επιθεώρηση που διεξήχθη στα τσιμεντοκονιάματα μετά την έκθεσή τους σε υψηλές θερμοκρασίες, επίσης, παρατηρήθηκε σημαντική αλλαγή του χρώματός τους. Το χρώμα από σκούρο γκρι που ήταν αρχικά σε θερμοκρασία περιβάλλοντος, το οποίο και παρέμεινε γκρι ακόμα και μετά από έκθεση σε θερμοκρασίες μέχρι τους 300°C, μετατράπηκε σε ανοιχτό γκρι όταν η θερμοκρασία ξεπέρασε τους 400°C. Το χρώμα αυτό διατηρήθηκε μέχρι τους 600°C και έπειτα μετατράπηκε σε ανοιχτή απόχρωση του ροζ όταν τα δοκίμια εκτέθηκαν στους 800°C.

Η μεταβολή του χρώματος συνοδεύτηκε από την εμφάνιση ενός δικτύου ρωγμών στην επιφάνεια όλων των δοκιμίων. Η ένταση των ρωγμών αυτών όπως και η θερμοκρασία στην οποία έκαναν την εμφάνισή τους εξαρτήθηκε από τον τύπο του τσιμέντου που χρησιμοποιήθηκε κατά τη σύνθεση των δοκιμίων.

Αναλυτικά, όσον αφορά τα κονιάματα που παρασκευάστηκαν με τσιμέντο τύπου II κατηγορίας αντοχής 32.5 N, ο μακροσκοπικός έλεγχος έδειξε τα εξής:

Όταν η θερμοκρασία έφτασε τους 500°C τα συγκεκριμένα δοκίμια ανέπτυξαν ένα δίκτυο τριχοειδών ρωγμών. Οι ρωγμές αυτές έγιναν βαθύτερες, εντονότερες όταν η θερμοκρασία ξεπέρασε τους 500°C προκαλώντας ακόμα και απολέπιση τμημάτων από την επιφάνεια των δοκιμίων όταν η θερμοκρασία άγγιξε τους 600°C. Η προκληθείσα φθορά από επιφανειακή που ήταν μέχρι τους 600°C όταν η μέγιστη θερμοκρασία έκθεσης έφτασε τους 800°C ήταν

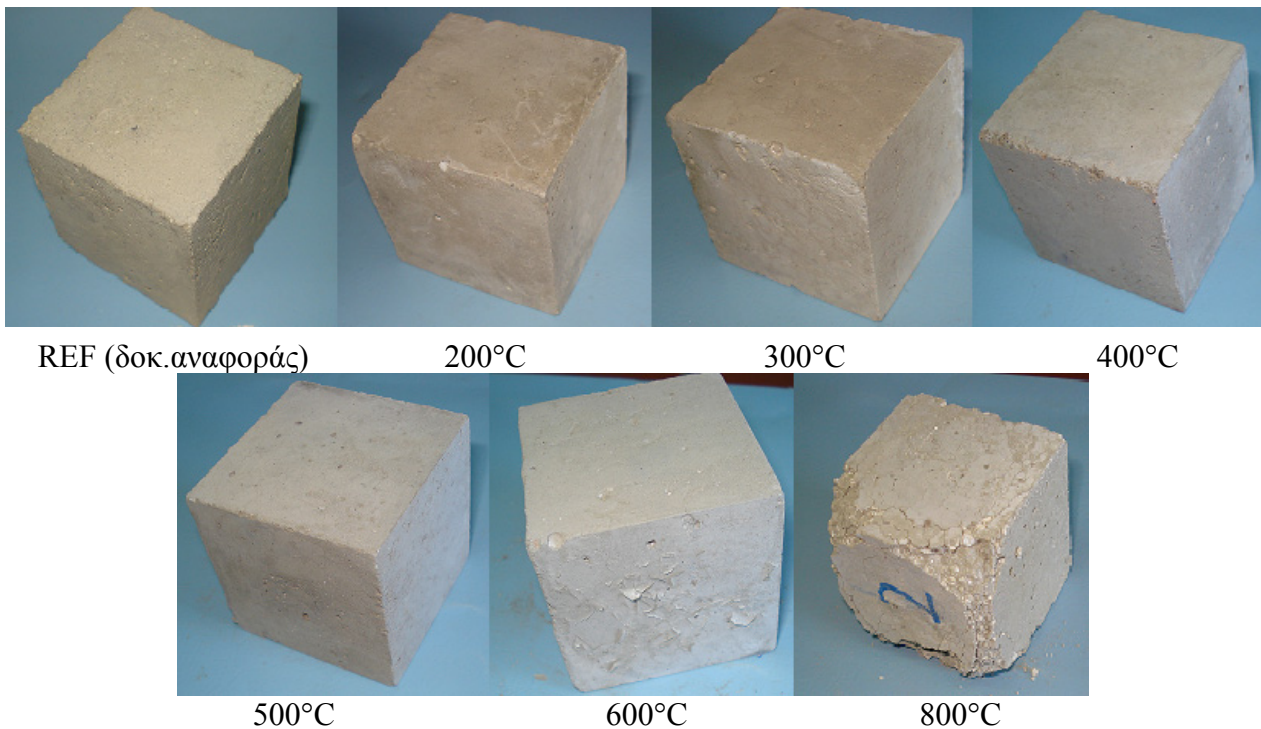
αρκετά πιο έντονη. Σε όλα τα δοκίμια της σύνθεσης CEM II 32.5 παρατηρήθηκαν σημαντικές ρωγμές στην επιφάνεια τους ενώ αποκολλήθηκαν και τμήματα από τις γωνίες και τις ακμές τους.

Όσον αφορά τα κονιάματα που παρασκευάστηκαν με τσιμέντο τύπου CEM I κατηγορίας αντοχής 42.5 N η θερμοκρασία στην οποία πρωτοεμφανίστηκαν οι ρωγμές ήταν μικρότερη συγκρινόμενη με την αντίστοιχη των κονιαμάτων της σύνθεσης CEM II 32.5. Συγκεκριμένα κατά τον μακροσκοπικό έλεγχο παρατηρήθηκε ένα δίκτυο επιφανειακών τριχοειδών ρωγμών όταν η θερμοκρασία στην οποία υποβλήθηκαν τα δοκίμια έφτασε του 400°C. Υπενθυμίζεται ότι η αντίστοιχη θερμοκρασία εμφάνισης ρωγμών στα δοκίμια της σύνθεσης CEM II 32.5 ήταν οι 500°C. Μετέπειτα όταν τα δοκίμια της σύνθεσης CEM I 42.5 εκτέθηκαν στους 500°C η ένταση των ρωγμών αυτών αυξήθηκε σημαντικά και μόλις η θερμοκρασία άγγιξε τους 600°C οι ρωγμές αυτές θα μπορούσαν να χαρακτηριστούν ως ιδιαίτερος σοβαρές και επικίνδυνες απειλώντας τη συνοχή της δομής των δοκιμίων.

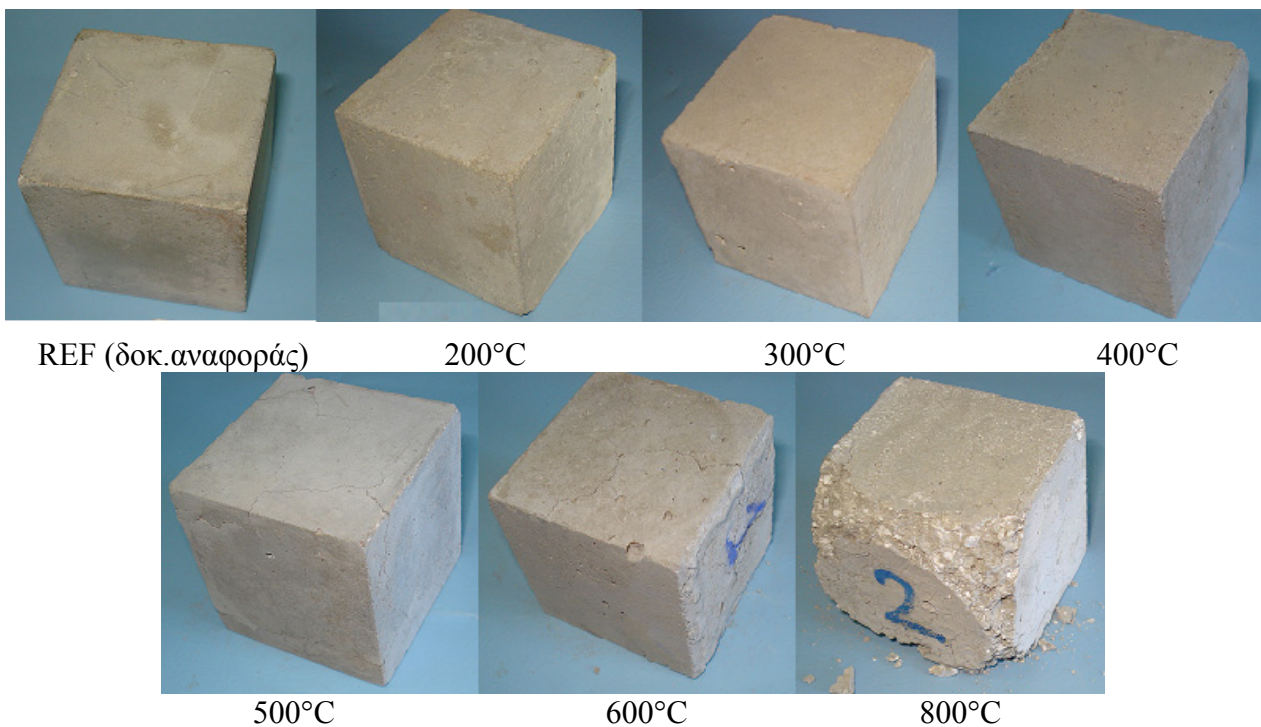
Στο σημείο αυτό πρέπει να τονιστεί ότι όταν η θερμοκρασία έφτασε τη μέγιστη τιμή των 800°C, τα κονιάματα τα οποία παρασκευάστηκαν με τσιμέντο CEM I 42.5 N παρουσίασαν την ίδια συμπεριφορά με την αντίστοιχη των τσιμεντοκονιαμάτων που παρασκευάστηκαν με τσιμέντο CEM II 32.5 N.

Στα Σχήματα 6-73 και 6-74 παρατίθενται ενδεικτικές φωτογραφίες οι οποίες ελήφθησαν σε δοκίμια της σύνθεσης CEM II 32.5 και της σύνθεσης CEM I 42.5 αντίστοιχα μετά από θερμική καταπόνηση σε διάφορες θερμοκρασίες. Στις φωτογραφίες αυτές είναι ορατή η αλλαγή του χρώματος καθώς επίσης και η εμφάνιση ρωγμών που διαπιστώθηκε κατά τον μακροσκοπικό έλεγχο.

Χημικές και φυσικές μεταβολές όπως η αποβολή του νερού (ελεύθερου, φυσικά προσροφημένου, χημικά δεσμευμένου), η αποσύνθεση του  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ , η θερμική ασυμβατότητα μεταξύ της άμμου και της τσιμεντόπαστας και η ασκηθείσα πίεση λόγω δημιουργίας υδρατμών στο εσωτερικό των πόρων όλων των δοκιμίων είναι υπεύθυνες για τη δημιουργία ρωγμών και την υποβάθμιση των μηχανικών ιδιοτήτων των τσιμεντοκονιαμάτων μετά από έκθεση σε υψηλές θερμοκρασίες. Επιπρόσθετα, το γεγονός ότι τα κονιάματα της σύνθεσης CEM I 42.5 είχαν παρασκευαστεί με τσιμέντο Portland μεγαλύτερης κατηγορίας αντοχής 42.5 N εξηγεί το λόγο για τον οποία στα εν λόγω δοκίμια εμφανίστηκαν ρωγμές σε μικρότερη θερμοκρασία. Όπως είναι γνωστό, όσο μεγαλύτερη είναι η αντοχή ενός δοκιμίου τόσο μικρότερο είναι το πορώδες του. Ενδεχομένως, εξαιτίας του μικρότερου πορώδους των συγκεκριμένων δοκιμίων να παρεμποδίστηκε η διαφυγή των παραγόμενων υδρατμών προκαλώντας τάσεις στο εσωτερικό των δοκιμίων. Οι τάσεις αυτές πιθανά προκάλεσαν τη δημιουργία ρωγμών σε χαμηλότερες θερμοκρασίες σε σχέση με τα κονιάματα της σύνθεσης CEM II 32.5.



Σχήμα 6-73: Φωτογραφίες τσιμεντοκονιαμάτων της σύνθεσης CEM II 32.5 πριν (ref) και μετά από έκθεση σε διάφορες θερμοκρασίες



Σχήμα 6-74: Φωτογραφίες τσιμεντοκονιαμάτων της σύνθεσης CEM I 42.5 πριν (ref) και μετά από έκθεση σε διάφορες θερμοκρασίες

Με βάση τα παραπάνω συμπεραίνεται ότι το χρώμα των τσιμεντοκονιαμάτων εξαρτάται από τη θερμοκρασία στην οποία υποβλήθηκαν τα δοκίμια και συνδέεται με την απώλεια των μηχανικών αντοχών τους. Το συμπέρασμα αυτό αναδεικνύει τη χρησιμότητα της οπτικής



επιθεώρησης ως ένα πολύτιμο εργαλείο για την εκτίμηση της φέρουσας ικανότητας ενός δομικού υλικού μετά από έκθεση σε υψηλές θερμοκρασίες.

Στο ίδιο συμπέρασμα κατέληξαν και οι Lau et al. οι οποίοι μάλιστα πρότειναν ο προσδιορισμός της μέγιστης θερμοκρασίας, στην οποία έχει εκτεθεί μια κατασκευή σκυροδέματος που υποβλήθηκε σε πραγματική πυρκαγιά, να γίνεται με τη βοήθεια του χρώματος του σκυροδέματος και με βάση την θερμοκρασία αυτή να προσδιορίζονται οι απομένουσες μηχανικές ιδιότητες. Όπως και στην παρούσα διατριβή, οι συγκεκριμένοι ερευνητές διαπίστωσαν ότι ο γκρι χρωματισμός αντιστοιχεί στις θερμοκρασίες  $T \leq 300^{\circ}\text{C}$ , το ανοιχτό γκρι στο θερμοκρασιακό εύρος  $400^{\circ}\text{C} \leq T \leq 600^{\circ}\text{C}$  ενώ το δοκίμιο χρωματίζεται ροζ όταν η θερμοκρασία υπερβεί τους  $600^{\circ}\text{C}$  και πριν τους  $800^{\circ}\text{C}$ . Σε δεύτερο στάδιο συνέδεσαν το χρώμα με τις θλιπτικές αντοχές των δοκιμίων και επισήμαναν ότι το σκυρόδεμα που περνάει το στάδιο του γκρι χρωματισμού είναι εύθραυστο και πορώδες [107]. Ομοίως τα αποτελέσματα των θλιπτικών αντοχών που παρουσιάζονται σε επόμενη ενότητα του παρόντος κεφαλαίου έδειξαν ότι τα δοκίμια απώλεσαν το μεγαλύτερο ποσοστό των αντοχών τους όταν η θερμοκρασία στην οποία υποβλήθηκαν ξεπέρασε τους  $600^{\circ}\text{C}$ .

### Μέτρηση ταχύτητας υπερήχων

Η ταχύτητα των υπερήχων μετρήθηκε σε όλα τα δοκίμια πριν και μετά την έκθεσή τους σε θερμική καταπόνηση. Οι μέσες τιμές για κάθε σύνθεση παρατίθενται στον παρακάτω πίνακα (Πίνακας 6-44).

Πίνακας 6-44: Ταχύτητα υπερήχων (km/s) των δοκιμίων πριν (δοκίμια αναφοράς) και μετά από έκθεση σε διάφορες θερμοκρασίες

Συνθέσεις	Ταχύτητας υπερήχων (km/s)			
	25°C (δοκ.αναφοράς)	200°C	300°C	400°C
FA-0.5	2.78	2.03	1.42	1.32
FA-1	2.11	2.00	1.83	1.73
FA-2	2.22	2.29	2.25	2.00
CEM II 32.5	3.88	3.47	3.10	2.76
CEM I 42.5	4.00	3.61	3.22	2.82
Συνθέσεις	Ταχύτητας υπερήχων (km/s)			
	500°C	600°C	800°C	
FA-0.5	1.12	1.08	0.00	
FA-1	1.60	1.59	1.10	
FA-2	1.65	1.65	1.44	
CEM II 32.5	2.27	2.26	1.32	
CEM I 42.5	2.09	2.08	1.22	

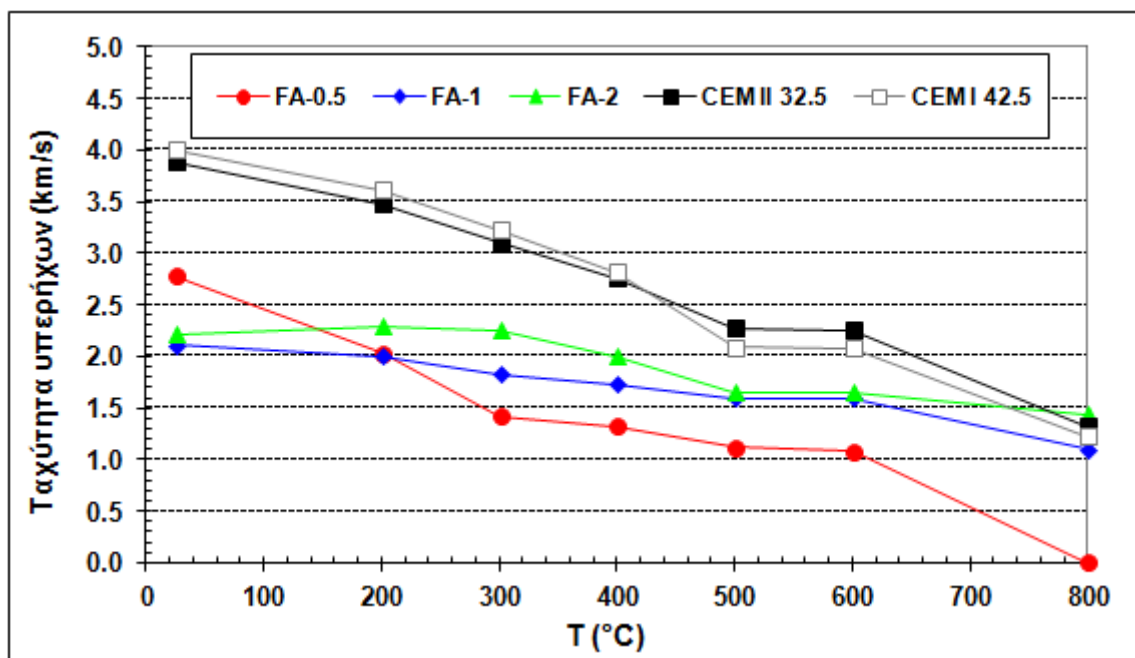
Η μέτρηση της ταχύτητας υπερήχων είναι μια ένδειξη της συνεκτικότητας των δοκιμίων. Όσο πιο συμπαγές είναι ένα υλικό τόσο μεγαλύτερη είναι η ταχύτητα υπερήχων του. Προφανώς, μείωση της συνεκτικότητας για οποιαδήποτε λόγο (δημιουργία ρωγμών, πιθανές ορυκτολογικές μεταβολές) συνεπάγεται τη μείωση της ταχύτητας υπερήχων.

Στο Σχήμα 6-75 παρουσιάζονται γραφικά οι μέσες τιμές της ταχύτητας υπερήχων των δοκιμίων, όπως αυτές καταγράφονται στον παραπάνω πίνακα, σε διάφορες θερμοκρασίες

θερμικής καταπόνησης. Όπως είναι φανερό, με τη βοήθεια του σχήματος αυτού, σε όλα τα δοκίμια, γεωπολυμερικά και τσιμεντοειδή, η ταχύτητα υπερήχων μειώθηκε σημαντικά με την αύξηση της θερμοκρασίας έκθεσης.

Στο σχήμα αυτό παρατηρείται ότι η μείωση της ταχύτητας των υπερήχων ήταν πιο απότομη για τα κονιάματα με λόγο άμμου προς ιπτάμενη τέφρα ίσο με 0.5. Αντίθετα, τα κονιάματα των συνθέσεων FA-1 και FA-2 που παρασκευάστηκαν με λόγο άμμου προς ιπτάμενη τέφρα ίσο με 1.0 και 2.0 αντίστοιχα εμφάνισαν πιο ομαλή μείωση της ταχύτητας υπερήχων τους οδηγώντας στο συμπέρασμα ότι η προσθήκη της άμμου βελτίωσε τη συνεκτικότητα των δοκιμίων σε θερμική καταπόνηση.

Η διαφορετική αυτή συμπεριφορά των δοκιμίων που παρασκευάστηκαν με λόγο άμμου προς ιπτάμενη τέφρα A/IT=0.5 σε σχέση με την αντίστοιχη των δοκιμίων που παρασκευάστηκαν με λόγο A/IT=1.0 και A/IT=2.0 αναλύεται στις παραγράφους που ακολουθούν.



Σχήμα 6-75: Ταχύτητα υπερήχων των δοκιμίων μετά από έκθεση σε διάφορες θερμοκρασίες

Η μεγάλη μείωση της ταχύτητας υπερήχων που σημειώθηκε στα δοκίμια της σύνθεσης FA-0.5 κατά την έκθεσή τους σε θερμοκρασίες έως τους 300°C (Σχήμα 6-75) οφείλεται στη σημαντική συρρίκνωση των συγκεκριμένων δοκιμίων εξαιτίας της θερμικής καταπόνησης (δες μεταβολή του όγκου). Οι αντίστοιχες τιμές της ταχύτητας υπερήχων των δοκιμίων των συνθέσεων FA-1 και FA-2 παρέμειναν σχεδόν σταθερές στο ίδιο θερμοκρασιακό εύρος. Μάλιστα στην περίπτωση των δοκιμίων της σύνθεσης FA-2 παρατηρήθηκε μικρή αύξηση στη ταχύτητα αυτή.

Αντίθετα, στη θερμοκρασιακή περιοχή των 300°C με 600°C σημειώθηκε μείωση της ταχύτητας υπερήχων σε όλα τα δοκίμια. Βέβαια και πάλι η μείωση αυτή ήταν αρκετά μεγαλύτερη στα δοκίμια φτάνοντας το 61.2% της αρχικής τιμής τους στους 600°C. Η αντίστοιχη μείωση της ταχύτητας υπερήχων άγγιξε το 24.6% και οριακά ξεπέρασε το 25% (25.7%) στα δοκίμια των συνθέσεων FA-1 και FA-2. Η προσθήκη της άμμου φάνηκε και πάλι να βελτιώνει τη συμπεριφορά των δοκιμίων των συνθέσεων αυτών. Η δομή των συγκεκριμένων δοκιμίων υπέστη μικρότερη φθορά σε σχέση με τα δοκίμια της σύνθεσης FA-0.5 όπως αποδεικνύει η σημαντικά μικρότερη μείωση της ταχύτητας υπερήχων τους που διαπιστώθηκε στο θερμοκρασιακό διάστημα 300°C με 600°C.

Η διαστολή της ασβεστολιθικής άμμου ανταγωνίζεται τη συρρίκνωση του συνδετικού υλικού η οποία προκαλείται από την αποβολή του νερού και από την αποδόμηση του γεωπολυμερικού πλέγματος με αποτέλεσμα να καλύπτονται μερικώς οι κενοί πόροι που δημιουργούνται εξαιτίας της συρρίκνωσης. Οι μετρήσεις των διαστάσεων των δοκιμίων επιβεβαίωσαν την παραπάνω άποψη. Ωστόσο η μείωση αυτή του πορώδους δεν έχει κανένα δομικό όφελος καθώς αφενός τα διογκωμένα αδρανή έχουν απωλέσει μέρος των αντοχών τους εξαιτίας της θερμικής καταπόνησής τους (ασβεστοποίησης) και αφετέρου τα αδρανή δεν αποτελούν το κύριο συνδετικό υλικό των γεωπολυμερικών δοκιμίων και επομένως δεν μπορούν να αναπληρώσουν την προκληθείσα φθορά που προκαλεί η αποδόμηση του γεωπολυμερικού πλέγματος. Τα αποτελέσματα των θλιπτικών αντοχών που παρατίθενται σε επόμενη ενότητα του παρόντος κεφαλαίου επιβεβαιώνουν τα παραπάνω.

Η έκθεση των δοκιμίων σε θερμοκρασίες άνω των 600°C προκάλεσε περαιτέρω μείωση στις τιμές των ταχυτήτων υπερήχων σε όλα τα δοκίμια. Και πάλι η μείωση αυτή ήταν πιο απότομη στα δοκίμια της σύνθεσης FA-0.5. Αξίζει να σημειωθεί ότι τα συγκεκριμένα δοκίμια υπέστησαν σχεδόν πλήρη ρήξη της δομής τους όταν η μέγιστη θερμοκρασία έκθεσης άγγιξε τους 800°C καθιστώντας αδύνατη ακόμα και τη μέτρηση της ταχύτητας υπερήχων τους. Αντίθετα τα δοκίμια των συνθέσεων FA-1 και FA-2 αν και επίσης υπέστησαν σημαντικές φθορές όταν η θερμοκρασία έκθεσης ξεπέρασε τους 600°C διατήρησαν τη συνοχή τους ακόμα και μετά από παραμονή 2 h στη θερμοκρασία των 800°C. Η σημαντική ελάττωση των ταχυτήτων υπερήχων που παρατηρήθηκε σε όλα τα δοκίμια σε θερμοκρασίες άνω των 600°C οφείλεται αφενός στη δημιουργία του κρυσταλλικού νεφελίνη και αφετέρου στη διάσπαση της ασβεστολιθικής άμμου. Και στις δύο περιπτώσεις δημιουργούνται ρωγμές με αποτέλεσμα το πορώδες των δοκιμίων να αυξάνεται σημαντικά. Η υποβάθμιση αυτή της δομής των δοκιμίων δικαιολογεί τη μείωση που σημειώθηκε στην ταχύτητα υπερήχων.

Ανάλογη συμπεριφορά (αύξηση πορώδους – μείωση της συνεκτικότητας) των γεωπολυμερών εξαιτίας της θερμικής καταπόνησής τους έχει διαπιστωθεί και σε άλλες εργασίες. Η αύξηση αυτή του πορώδους έχει προκαλέσει την μείωση των αντοχών των γεωπολυμερών μετά την έκθεσή τους σε υψηλές θερμοκρασίες. Ενδεικτικά αναφέρεται η εργασία της Bakharev η οποία μελέτησε την ανθεκτικότητα των γεωπολυμερών ιπτάμενης τέφρας κλάσης F σε θερμική καταπόνηση. Όταν για την αλκαλική ενεργοποίηση της ιπτάμενης τέφρας χρησιμοποιήθηκε πυριτικό νάτριο και υδροξείδιο του νατρίου παρατηρήθηκε σημαντική αύξηση του μέσου μεγέθους των πόρων του υλικού σε θερμοκρασίες έως τους 800°C. Η Bakharev απέδωσε την αύξηση αυτή στη δημιουργία αστρίων (νεφελίνη και αλβίτη). Στο σημείο αυτό πρέπει να τονιστεί ότι οι μετρήσεις του πορώδους των δοκιμίων στη συγκεκριμένη εργασία έγιναν με MIP, η οποία είναι μια άμεση και αξιόπιστη μέθοδος προσδιορισμού του πορώδους [1].

Τα αποτελέσματα των μετρήσεων της ταχύτητας υπερήχων που διεξήχθησαν στα τσιμεντοκονιάματα μετά από έκθεση σε υψηλές θερμοκρασίες σε συνάρτηση με τις θερμοκρασίες αυτές φανερώνουν ότι σε όλα τα δείγματα η ταχύτητα υπερήχων μειώθηκε. Προφανώς η μείωση αυτή σημαίνει ότι η θερμική καταπόνηση προκάλεσε υποβάθμιση της δομής των δοκιμίων. Λαμβάνοντας υπόψη τη μείωση της μάζας που σημειώθηκε αλλά και την εμφάνιση των ρωγμών που παρατηρήθηκε κατά την οπτική επιθεώρηση σε όλα τα τσιμεντοκονιάματα, η μείωση της ταχύτητας υπερήχων ήταν μάλλον αναμενόμενη. Η δημιουργία ρωγμών μειώνει τη συνεκτικότητα των δοκιμίων με αποτέλεσμα να αυξάνεται το πορώδες τους οδηγώντας σε μικρότερες ταχύτητες υπερήχων.

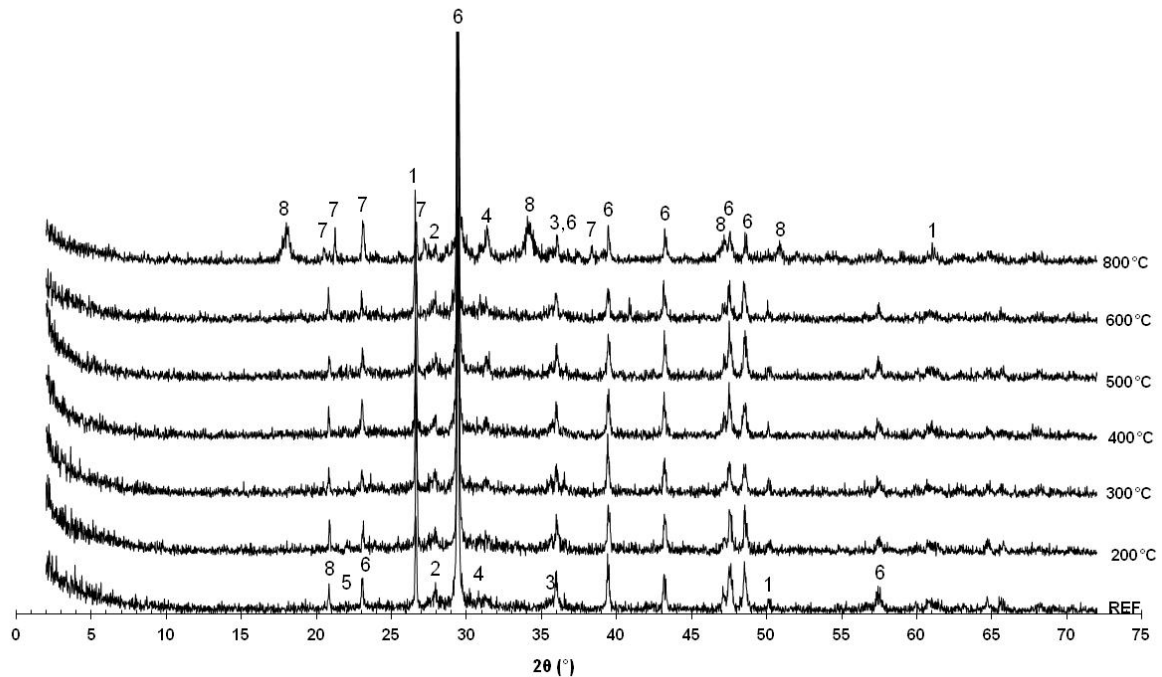
Με βάση τα αποτελέσματα του σχετικού πίνακα (Πίνακας 6-44), όπως αυτά παρουσιάστηκαν γραφικά στο Σχήμα 6-75 προκύπτει ότι μέχρι και τους 400°C η ταχύτητα υπερήχων των δοκιμίων της σύνθεσης CEM I 42.5 ήταν μεγαλύτερη της αντίστοιχης των δοκιμίων της σύνθεσης CEM II 32.5. Όπως είναι γνωστό, όσο μεγαλύτερη είναι η θλιπτική αντοχή ενός

δοκιμίου τόσο συνεκτικότερη αναμένεται να είναι η δομή του. Για το λόγο αυτό, τα τσιμεντοκονιάματα της σύνθεσης CEM I 42.5, τα οποία παρασκευάστηκαν με μεγαλύτερης κατηγορίας αντοχής τσιμέντο, εμφανίζουν μεγαλύτερη ταχύτητα υπερήχων πριν τη θερμική τους καταπόνηση σε σχέση με τα δοκίμια της σύνθεσης CEM II 32.5. Η μεγαλύτερη ταχύτητα υπερήχων των δοκιμίων αυτών φάνηκε να διατηρείται μέχρι και τους 400°C. Για μεγαλύτερες θερμοκρασίες έκθεσης από τους 400°C, διαπιστώθηκε ότι οι ταχύτητες υπερήχων των δοκιμίων της σύνθεσης CEM I 42.5 ήταν μικρότερες σε σχέση με τις αντίστοιχες των δοκιμίων της σύνθεσης CEM II 32.5. Προφανώς, στο θερμοκρασιακό εύρος μεταξύ των 500°C και 800°C όπου η θερμική ασυμβατότητα μεταξύ της άμμου και του τσιμεντοπολτού γίνεται πιο έντονη, όπου λαμβάνει χώρα αποσύνθεση του πορτλαντίτη και της ασβεστολιθικής άμμου ενώ συντελείται ταυτόχρονα και αποβολή του χημικά δεσμευμένου νερού των C-S-H φάσεων, η δομή των δοκιμίων της σύνθεσης CEM I 42.5 υποβαθμίστηκε σε μεγαλύτερο βαθμό σε σχέση με την αντίστοιχη των CEM II 32.5. Ενδεχομένως η εξήγηση για τη συμπεριφορά αυτή να βρίσκεται στο γεγονός ότι τα δοκίμια της σύνθεσης CEM I 42.5 περιέχουν μεγαλύτερες ποσότητες πορτλαντίτη σε σχέση με τα δοκίμια της σύνθεσης CEM II 32.5. Η αποσύνθεση του τελευταίου σε θερμοκρασίες άνω των 500°C, όπως αναφέρθηκε σε συνδυασμό με τις υπόλοιπες δράσεις, προκαλεί υποβάθμιση της δομής των εκτιθέμενων σε υψηλές θερμοκρασίες τσιμεντοκονιαμάτων. Επομένως, η μικρότερη περιεκτικότητα των δοκιμίων που παρασκευάστηκαν με τσιμέντο CEM II 32.5 σε πορτλαντίτη, λόγω της ποζολανικής αντίδρασης βελτίωσε τη συμπεριφορά τους κατά την έκθεσή τους σε υψηλές θερμοκρασίες μεταξύ των 500°C και 800°C.

Αξιοσημείωτο είναι το γεγονός ότι και για στις δύο συνθέσεις η ταχύτητα υπερήχων μειώθηκε κατά τον ίδιο τρόπο με την αντίστοιχη μείωση των αντοχών τους σε μονοαξονική ανεμπόδιση θλίψη (δες ενότητα αντοχές σε θλίψη).

### **Ορυκτολογική ανάλυση**

Στο Σχήμα 6-76 παρουσιάζονται ενδεικτικά τα ακτινογραφήματα των γεωπολυμερικών κονιαμάτων της σύνθεσης FA-1 που υποβλήθηκαν σε θερμική καταπόνηση. Συλλέχθηκαν δείγματα για ανάλυση πριν και μετά από έκθεση στους 200°C, 300°C, 400°C, 500°C, 600°C και 800°C. Στο ίδιο σχήμα για λόγους αντιπαράθεσης απεικονίζεται και το διάγραμμα XRD το οποίο ελήφθη από ένα δοκίμιο αναφοράς το οποίο δεν υποβλήθηκε σε υψηλές θερμοκρασίες. Η μελέτη της δομής των δοκιμίων με περίθλαση ακτίνων X έχει ως σκοπό τη διερεύνηση οποιασδήποτε ορυκτολογικής μεταβολής έχει συμβεί εξαιτίας της έκθεσής τους σε θερμική καταπόνηση.



Σχήμα 6-76: Διαγράμματα XRD των γεωπολυμερικών κονιαμάτων της σύνθεσης FA-1 πριν (ref) και μετά από έκθεση σε διάφορες θερμοκρασίες

(1. Χαλαζίας, 2. Αλβίτης (Άστριος), 3. Μαγγελίτης, 4. Γκελενίτης, 5. Χριστοβαλίτης, 6. Ασβεστίτης, 7. Νεφελίνης, 8. Πορτλαντίτης)

Στο ακτινογράφημα του δοκιμίου αναφοράς του Σχήματος 6-76 διακρίνεται καθαρά η ευρεία καμπύλη μεταξύ των 20 και 35° η οποία είναι ενδεικτική του γεωπολυμερισμού και υποδεικνύει τη χαρακτηριστική άμορφη φάση των γεωπολυμερών πριν τη θερμική τους καταπόνηση. Στο ίδιο διάγραμμα απεικονίζονται οι κύριες ορυκτολογικές φάσεις του χαλαζία, του χριστοβαλίτη, του αλβίτη (άστριος), του μαγγελίτη και του γκελενίτη, οι οποίες υπήρχαν στην ιτάμενη τέφρα πριν την αλκαλική της ενεργοποίηση. Η ανίχνευση των χαρακτηριστικών ανακλάσεων του ασβεστίτη οφείλεται κυρίως στην παρουσία της ασβεστολιθικής άμμου χωρίς ωστόσο να μπορεί να αποκλειστεί η πιθανότητα της μερικής ενανθράκωσης κατά τη γεωσύνθεση όπως διαπιστώθηκε κατά τον χαρακτηρισμό των παραγόμενων γεωπολυμερών ιτάμενης τέφρας με περίθλαση ακτίνων X. Όπως περιγράφηκε στην ενότητα 6.1.3.2 μια λογική εξήγηση της πιθανολογούμενης αυτής ενανθράκωσης είναι η εξής: ο ανυδρίτης και η άσβεστος (ασβεστούχες ενώσεις και οι δύο), που είχαν ανιχνευθεί στην ιτάμενη τέφρα, καταναλώθηκαν απελευθερώνοντας ιόντα ασβεστίου τα οποία εν συνεχεία ενανθράκωθηκαν σχηματίζοντας ασβεστίτη.

Όσον αφορά τη δομή των γεωπολυμερικών κονιαμάτων τα οποία εκτέθηκαν σε θερμική καταπόνηση δεν παρατηρήθηκαν σημαντικές ορυκτολογικές μεταβολές μέχρι τους 600°C. Όπως προκύπτει με τη βοήθεια του Σχήματος 6-76 δεν ανιχνεύθηκαν νέες κρυσταλλικές φάσεις οι οποίες να αποδίδονται στη πιθανή φθορά των δοκιμίων εξαιτίας των υψηλών θερμοκρασιών. Οι μόνες ορυκτολογικές φάσεις που εντοπίστηκαν στα ακτινοδιαγράμματα ήταν ο χαλαζίας, ο χριστοβαλίτης, ο αλβίτης, ο μαγγελίτης, ο γκελενίτης και ο ασβεστίτης, οι οποίες ωστόσο περιείχονταν στα γεωπολυμερή προ θερμικής καταπόνησης. Η μόνη αξιόλογη μεταβολή που έλαβε χώρα στο θερμοκρασιακό αυτό διάστημα από τους 25 έως τους 600°C ήταν η μείωση της άμορφης φάσης, όπως υποδεικνύεται από τη καμπύλη μεταξύ 20 και 35°,

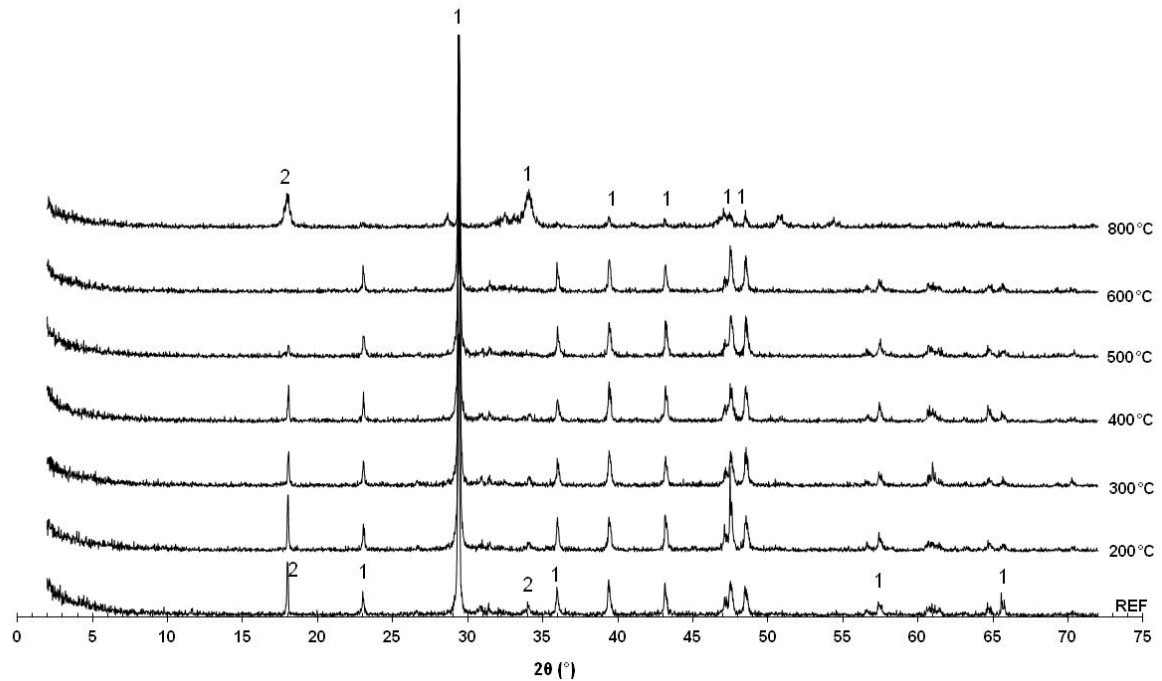
η οποία προφανώς οφείλεται στην αποδόμηση του γεωπολυμερικού πλέγματος εξαιτίας της θερμικής καταπόνησης.

Στη μέγιστη θερμοκρασία έκθεσης των 800°C διακρίνεται καθαρά ότι έχει καταναλωθεί πλήρως η άμορφη φάση (πιθανή αναδιοργάνωση του πλέγματος λόγω πυροσυσσωμάτωσης), ότι έχει μειωθεί σημαντικά η ένταση των κορυφών του ασβεστίτη ενώ ταυτόχρονα έκαναν την εμφάνισή τους οι χαρακτηριστικές κορυφές του νεφελίνη  $\text{AlNaSiO}_4$  και του πορτλαντίτη. Ο νεφελίνης είναι άστριος του νατρίου έχει κρυσταλλική δομή, σχηματίζεται σε υψηλές θερμοκρασίες άνω των 600°C και γενικά ευθύνεται για την αύξηση του πορώδους και την απότομη μείωση των αντοχών των γεωπολυμερικών δοκιμίων που εκτίθενται στις θερμοκρασίες αυτές. Ο σχηματισμός του νεφελίνη είναι αποτέλεσμα της αποσύνθεσης του αργιλοπυριτικού πλέγματος των γεωπολυμερών και της απελευθέρωσης ιόντων νατρίου, πυριτίου, αργιλίου τα οποία ήταν δεσμευμένα στο γεωπολυμερικό τζελ πριν τη θερμική καταπόνηση. Σε πολύ υψηλές θερμοκρασίες είναι δυνατή η επανακρυσταλλοποίηση των ιόντων αυτών με αποτέλεσμα τη δημιουργία του νεφελίνη. Ο σχηματισμός του πορτλαντίτη στους 800°C οφείλεται στην αποδόμηση της ασβεστολιθικής άμμου. Όπως είναι γνωστό, η ασβεστολιθική άμμος σε υψηλές θερμοκρασίες που ξεπερνούν τους 680°C διασπάται απελευθερώνοντας οξείδιο του ασβεστίου και διοξείδιο του άνθρακα. Το οξείδιο του ασβεστίου όμως είναι εξαιρετικά ασταθές και για το λόγο αυτό προθύμως ενυδατώνεται, απορροφώντας την υγρασία της ατμόσφαιρας, σχηματίζοντας πορτλαντίτη.

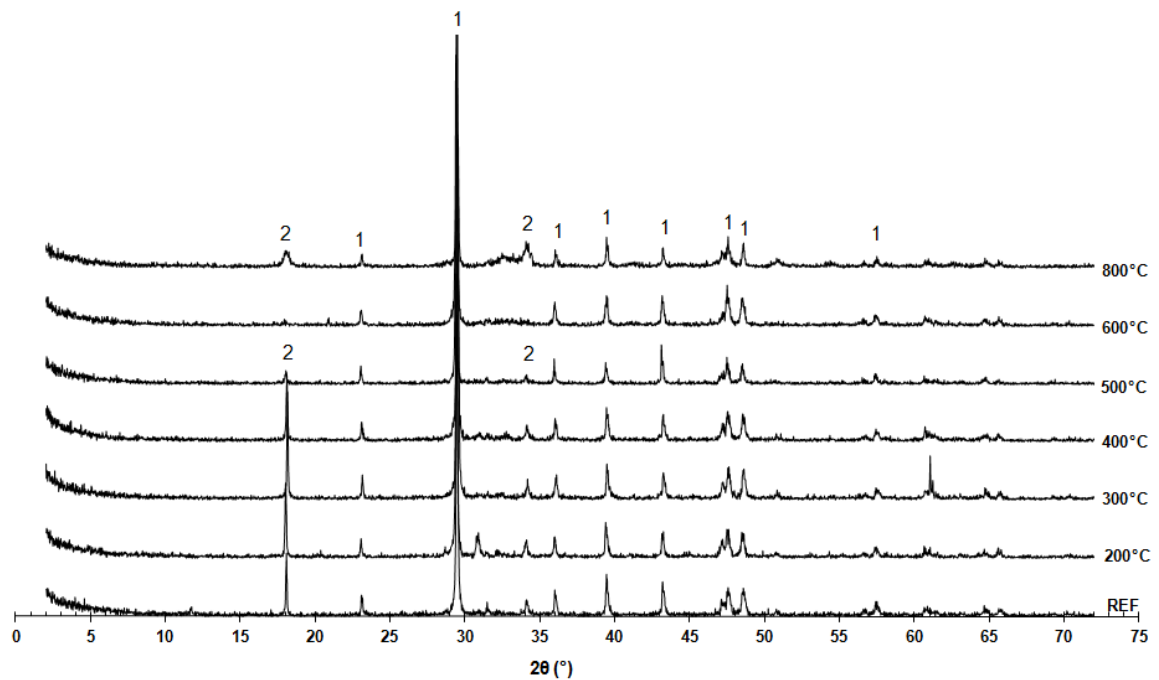
Στο σημείο αυτό πρέπει να τονιστεί ότι η διαφορετική περιεκτικότητα των κονιαμάτων σε ασβεστολιθική άμμο δεν επέφερε καμία διαφοροποίηση στη δομή τους εξαιτίας της θερμικής καταπόνησης. Οι ίδιες κρυσταλλικές φάσεις ανιχνεύθηκαν σε όλα τα κονιάματα έπειτα από έκθεση σε υψηλές θερμοκρασίες. Για το λόγο αυτό στο Σχήμα 6-76 απεικονίζονται ενδεικτικά τα ακτινογραφήματα των δειγμάτων που ελήφθησαν από τα γεωπολυμερικά κονιάματα της σύνθεσης FA-1.

Ανάλογες ορυκτολογικές μεταβολές στη δομή των γεωπολυμερών ιπτάμενης τέφρας εξαιτίας της έκθεσής τους σε υψηλές θερμοκρασίες παρατηρήθηκαν και στη μελέτη της Bakharev. Η θερμική καταπόνηση δοκιμίων από ιπτάμενη τέφρα χαμηλού ασβεστίου, η οποία ενεργοποιήθηκε αλκαλικά με πυριτικό νάτριο και υδροξείδιο του νατρίου, προκάλεσε σημαντικές δομικές μεταβολές. Σε θερμοκρασίες υψηλές της τάξης των 800°C οι άμορφες φάσεις του γεωπολυμερικού πλέγματος αντικαταστάθηκαν από κρυσταλλικούς άστριους νατρίου της μορφής  $\text{NaAlSiO}_4$  και  $\text{NaAlSi}_2\text{O}_6$ . Και στην περίπτωση αυτή η δημιουργία των συγκεκριμένων ενώσεων συνεισέφερε στην αύξηση του πορώδους και στη μείωση της αντοχής [1].

Στα Σχήματα 6-77 και 6-78 παρατίθενται τα διαγράμματα XRD των τσιμεντοκονιαμάτων των συνθέσεων CEM II 32.5 και CEM I 42.5 που υποβλήθηκαν σε θερμική καταπόνηση σε διάφορες θερμοκρασίες. Για την ανίχνευση των εν δυνάμει προϊόντων φθοράς συλλέχθηκαν δείγματα για ανάλυση από δοκίμια που παρέμειναν 2 h στους 200°C, 300°C, 400°C, 500°C, 600°C και 800°C. Η συλλογή των δειγμάτων έγινε από το εσωτερικό των δοκιμίων δεδομένου ότι η θερμική καταπόνηση φθείρει το δοκίμιο συνολικά και δεν προκαλεί μόνο επιφανειακή υποβάθμιση όπως στην περίπτωση της έκθεσης σε περιβάλλον θεικών ιόντων ή οξέων.



Σχήμα 6-77: Διαγράμματα XRD των τσιμεντοκονιαμάτων της σύνθεσης CEM II 32.5 πριν (ref) και μετά από έκθεση σε διάφορες θερμοκρασίες  
(1. Ασβεστίτης, 2. Πορτλαντίτης)



Σχήμα 6-78: Διαγράμματα XRD των τσιμεντοκονιαμάτων της σύνθεσης CEM I 42. πριν (ref) και μετά από έκθεση σε διάφορες θερμοκρασίες  
(1. Ασβεστίτης, 2. Πορτλαντίτης)

Η ορυκτολογική ανάλυση που πραγματοποιήθηκε στα δοκίμια και των δύο συνθέσεων δεν έδειξε καμία αξιολογή μεταβολή στη δομή τους (Σχήμα 6-77 και Σχήμα 6-78). Σε κανένα ακτινογράφημα των παραπάνω σχημάτων δεν εντοπίστηκε κάποια νέα κρυσταλλική φάση που να αποδίδεται στη θερμική καταπόνηση των τσιμεντοκονιαμάτων.

Οι μόνες κορυφές που ανιχνεύθηκαν ήταν του ασβεστίτη και του πορτλαντίτη οι οποίες προϋπήρχαν της έκθεσης σε υψηλές θερμοκρασίες. Ο εντοπισμός του ασβεστίτη οφείλεται στην παρουσία της ασβεστολιθικής άμμου ενώ ο πορτλαντίτης αποτελεί προϊόν ενυδάτωσης του τσιμέντου. Αξιοσημείωτο είναι το γεγονός ότι με βάση τα ακτινοδιαγράμματα αυτά, η άμμος φαίνεται να επισκιάζει τις υπόλοιπες κρυσταλλικές ενώσεις του τσιμεντοπολλτού έτσι ώστε να μην είναι δυνατή η ανίχνευσή τους με περίθλαση ακτίνων Χ.

Αναλυτικά όσον αφορά τη θερμική καταπόνηση των δοκιμίων σε θερμοκρασίες μέχρι τους 400°C η ορυκτολογική τους ανάλυση δεν έδειξε καμία απολύτως σημαντική αλλαγή στη δομή των δοκιμίων. Η μόνη μεταβολή που έλαβε χώρα κατά την έκθεση των τσιμεντοκονιαμάτων ήταν η βαθμιαία ελάττωση της έντασης των κορυφών του πορτλαντίτη κατά το θερμοκρασιακό εύρος μεταξύ των 400°C και 600°C. Στους 600°C οι χαρακτηριστικές ανακλάσεις του πορτλαντίτη εξαφανίστηκαν και επανεμφανίστηκαν στην θερμοκρασία των 800°C. Η αποσύνθεση του  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  σε  $\text{CaO}$  και  $\text{H}_2\text{O}$ , η οποία διαδραματίζεται στο θερμοκρασιακό εύρος μεταξύ των 400°C και 600°C εξηγεί την απουσία του πορτλαντίτη στο διάστημα αυτό. Η επανεμφάνιση του στην θερμοκρασία των 800°C οφείλεται σε επανενυδάτωση της ασβέστου και μετατροπή της εκ νέου σε  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ .

Αντίθετα, οι κορυφές του ασβεστίτη ήταν ορατές σε όλα τα διαγράμματα XRD αν και η έντασή τους επίσης μειωνόταν με την αύξηση της θερμοκρασίας. Η συμπεριφορά αυτή οφείλεται στην φθοροποιό επίδραση των υψηλών θερμοκρασιών στα ασβεστολιθικά αδρανή επιφέροντας ακόμα και την αποσύνθεσή τους σε θερμοκρασίες άνω των 680°C.

### **Αντοχές σε θλίψη**

Ο Πίνακας 6-45 παρουσιάζει τις μέσες τιμές των θλιπτικών αντοχών όλων των δοκιμίων μετά από παραμονή 2 h στους 200°C, 300°C, 400°C, 500°C, 600°C και 800°C. Οι μέσες τιμές που προέκυψαν συγκρίθηκαν με τις αντίστοιχες τιμές των αντοχών αναφοράς. Ως αντοχή αναφοράς για τα γεωπολυμερή θεωρήθηκε η αντοχή σε ηλικία 28 ημερών ενώ για τα τσιμεντοκονιάματα η αντοχή σε ηλικία 3 μηνών. Η επιλογή των συγκεκριμένων ηλικιών δεν ήταν τυχαία. Όπως αναφέρεται στη βιβλιογραφία και αποδείχτηκε στην παρούσα διατριβή, η αντοχή των γεωπολυμερών δεν μεταβάλλεται σημαντικά μετά από τη θερμική ωρίμανσή τους. Για το λόγο αυτό δεν κρίθηκε σκόπιμο να παραμείνουν τα δοκίμια αυτά σε θερμοκρασία περιβάλλοντος για μεγαλύτερο χρονικό διάστημα από τις 28 ημέρες. Αντίθετα όπως είναι γνωστό η ενυδάτωση των τσιμεντοκονιαμάτων απαιτεί μεγαλύτερο χρονικό διάστημα για την ολοκλήρωσή της. Ωστόσο, μετά από 3 μήνες από την παρασκευή τους τα τσιμεντοκονιάματα έχουν αναπτύξει το μεγαλύτερο ποσοστό των αντοχών τους. Επομένως τα δοκίμια υποβλήθηκαν σε μονοαξονική ανεμπόδιση θλίψη μετά από 3 μήνες από τη σύνθεσή τους και οι τιμές αυτές θεωρήθηκαν αντοχές αναφοράς. Αν επιλέγονταν μικρότερη ηλικία αναφοράς ενδεχομένως οι αντοχές των τσιμεντοκονιαμάτων θα αυξανόταν μέχρι να υποβληθούν ανά τριάδες σε θερμική καταπόνηση με αποτέλεσμα να παρατηρείται μικρότερη απώλεια αντοχών από αυτή που συμβαίνει πραγματικά.



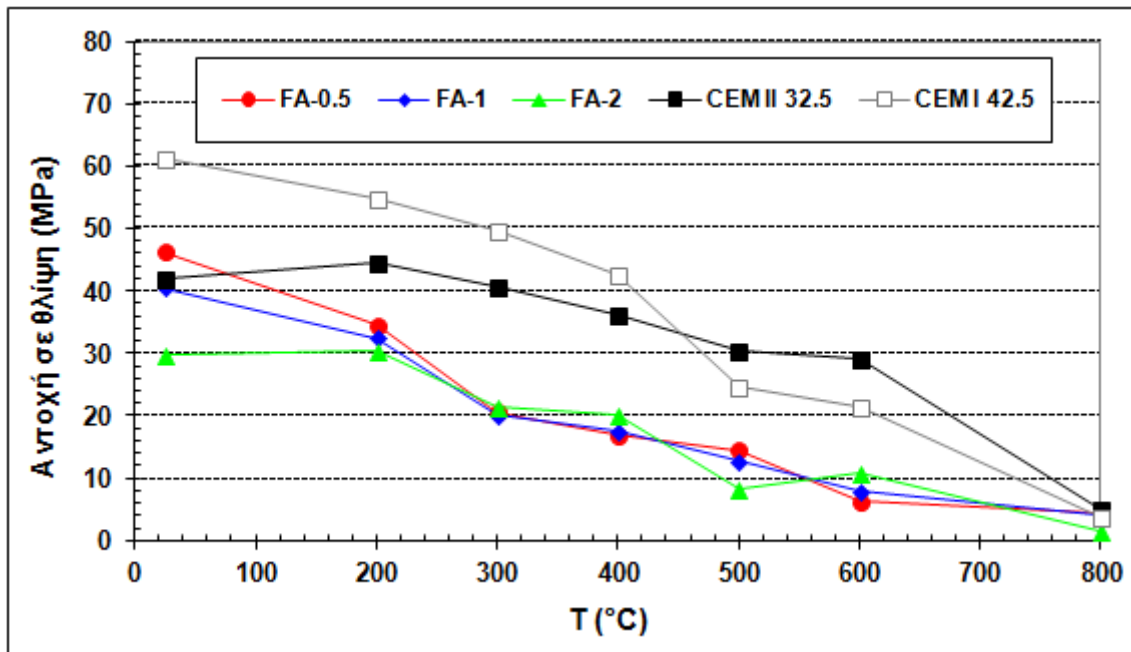
Πίνακας 6-45: Αντοχές σε θλίψη (MPa) δοκιμών πριν (δοκίμια αναφοράς) και μετά από έκθεση σε διάφορες θερμοκρασίες

Συνθέσεις	Αντοχή σε θλίψη (MPa)			
	25°C (δοκ.αναφοράς)	200°C	300°C	400°C
FA-0.5	46.3	34.7	20.6	17.0
FA-1	40.5	32.5	20.0	17.5
FA-2	29.9	30.5	21.4	20.2
CEM II 32.5	42.0	44.6	40.6	36.3
CEM I 42.5	61.1	54.7	49.7	42.6

Συνθέσεις	Αντοχή σε θλίψη (MPa)			
	500°C	600°C	800°C	
FA-0.5	14.5	6.3	4.5	
FA-1	12.8	8.0	4.3	
FA-2	8.3	10.9	1.5	
CEM II 32.5	30.3	29.1	5.0	
CEM I 42.5	24.6	21.4	3.7	

Η απεικόνιση των θλιπτικών αντοχών των δοκιμών σε συνάρτηση με τη θερμοκρασία έκθεσης στην οποία υποβλήθηκαν γίνεται στο Σχήμα 6-79.



Σχήμα 6-79: Αντοχή σε θλίψη δοκιμών πριν και μετά από έκθεση σε διάφορες θερμοκρασίες

Στο Σχήμα 6-79 είναι προφανές ότι οι αντοχές όλων των δοκιμών μειώθηκαν σημαντικά εξαιτίας της έκθεσής τους σε υψηλές θερμοκρασίες. Και τα δύο δομικά υλικά επέδειξαν μικρή θερμική σταθερότητα. Στην μέγιστη θερμοκρασία των 800°C οι θλιπτικές αντοχές τόσο των γεωπολυμερικών κονιαμάτων όσο και των τσιμεντοκονιαμάτων ήταν ιδιαίτερος χαμηλές φτάνοντας τα 4.5 MPa, 4.3 MPa, 1.5 MPa, 5.0 MPa και 3.7 MPa στα δοκίμια των συνθέσεων FA-0.5, FA-1, FA-2, CEM II 32.5 και CEM I 42.5 αντίστοιχα.

Με τη βοήθεια του σχήματος αυτού παρατηρείται, επίσης, ότι όσο αυξάνεται η ποσότητα της προστιθέμενης άμμου τόσο μειώνονται οι αρχικές αντοχές των κονιαμάτων ιπτάμενης τέφρας. Όπως αναλύεται στην ενότητα 6.2 του παρόντος κεφαλαίου, η συμπεριφορά αυτή οφείλεται στην αντικατάσταση μέρους της ιπτάμενης τέφρας, η οποία αποτελεί το κύριο συνδετικό υλικό των γεωπολυμερών, από τη αδρανή ασβεστολιθική.

Στο παραπάνω σχήμα είναι επίσης εμφανές ότι όλα τα γεωπολυμερή παρουσίασαν μείωση των αντοχών τους μετά την έκθεσή τους σε υψηλές θερμοκρασίες. Η απώλεια αυτή των αντοχών οφείλεται σε ένα συνδυασμό δράσεων που συντελούνται κατά την έκθεση των γεωπολυμερών σε υψηλές θερμοκρασίες όπως είναι:

- η αφυδάτωση του γεωπολυμερικού πλέγματος, η οποία ευθύνεται για τη συρρίκνωση των δοκιμίων και την εμφάνιση ρωγμών. Όταν δε η αποβολή αυτή του νερού γίνει απότομα από καλοσηματισμένα δοκίμια με μικρό πορώδες ενδέχεται να εγκλωβιστεί στο εσωτερικό τους και να ασκήσει πίεση στους πόρους των δοκιμίων προκαλώντας περαιτέρω υποβάθμιση της δομής τους,
- οι ορυκτολογικές μεταβολές της γεωπολυμερικής δομής, (μείωση της άμορφης φάσης, πιθανή πυροσυσσωμάτωση, σχηματισμός νεφελίνη). Ειδικά ο σχηματισμός του νεφελίνη ευθύνεται για την αύξηση του πορώδους των δοκιμίων σε υψηλές θερμοκρασίες και τέλος
- η θερμική ασυμβατότητα, η οποία προκαλείται εξαιτίας της διαφορετικής συμπεριφοράς της ασβεστολιθικής άμμου και της γεωπολυμερικού συνδετικού υλικού σε υψηλές θερμοκρασίες. Όπως έχει αναφερθεί, η άμμος διογκώνεται ενώ η πάστα συρρικνώνεται όταν εκτίθεται σε υψηλές θερμοκρασίες. Αποτέλεσμα του φαινομένου αυτού είναι η μείωση των αντοχών των γεωπολυμερικών κονιαμάτων. Στο σημείο αυτό πρέπει να τονιστεί ότι το φαινόμενο της θερμικής ασυμβατότητας μπορεί να λάβει χώρα και ως εξής: Όπως είναι γνωστό, η αγωγή της θερμότητας μειώνεται σημαντικά όσο το μέγεθος των δοκιμίων αυξάνεται. Συνεπώς, είναι δυνατόν να υπάρξει σημαντική διαφορά θερμοκρασίας μεταξύ του θερμότερου εξωτερικού τμήματος και του ψυχρότερου εσωτερικού τμήματος αυτών. Στην περίπτωση αυτή τα θερμότερα τμήματα διογκώνονται περισσότερο σε σύγκριση με τα ψυχρότερα. Η θερμοκρασιακή αυτή διαφορά επίσης προκαλεί ρωγμές και αποτελεί μια ακόμα αιτία φθοράς των παστών που υποβάλλονται σε θερμική καταπόνηση. Αυτή τη μορφή θερμικής ασυμβατότητας είχαν παρατηρήσει και οι Kong et al. [32,38].

Οι παραπάνω δράσεις δεν λαμβάνουν χώρα κατά ανάγκη στις ίδιες θερμοκρασίες έκθεσης. Πράγματι στις χαμηλότερες θερμοκρασίες έως τους 300°C όπως διαπιστώθηκε με τις μετρήσεις μαζών, όγκου καθώς επίσης και κατά την ορυκτολογική ανάλυση, συντελείται κυρίως η αποβολή του ελεύθερου και του φυσικά προσροφημένου νερού. Σε ενδιάμεσες θερμοκρασίες έως τους 600°C ολοκληρώνεται η αφυδάτωση του γεωπολυμερικού πλέγματος (αφυδροξυλίωση), παρατηρείται μείωση της άμορφης φάσης και αρχίζει να διογκώνεται η άμμος προκαλώντας ρωγμές στα κονιάματα εξαιτίας της θερμικής ασυμβατότητας. Τέλος σε υψηλές θερμοκρασίες άνω των 600°C και έως τους 800°C, η διογκωμένη άμμος αποσυντίθεται πλήρως, η άμορφη φάση έχει πλήρως εξαφανιστεί (λόγω πιθανής αναδιοργάνωσης του γεωπολυμερικού πλέγματος) ενώ ταυτόχρονα λαμβάνει χώρα και ο σχηματισμός του νεφελίνη. Οι σημαντικές αυτές μεταβολές είναι υπεύθυνες για τη σημαντική αύξηση του πορώδους των δοκιμίων με αποτέλεσμα να σημειώνονται μικρές τελικές θλιπτικές αντοχές.

Παρόλο που η αφυδάτωση του γεωπολυμερικού πλέγματος επιφέρει απώλεια αντοχών εξαιτίας της συρρίκνωσης και της δημιουργίας ρωγμών εντούτοις σε αρκετές περιπτώσεις η κύρια αιτία της φθοράς των δοκιμίων δεν σχετίζεται με την αφυδάτωση καθεαυτή αλλά με

τον τρόπο που αυτή συντελείται αν δηλαδή γίνεται με βίαια τρόπο. Όπως είναι γνωστό, οι υδρατμοί που παράγονται εξαιτίας της εξάτμισης του νερού σε θερμοκρασίες έως τους 300°C είναι αρκετό πιθανό να εγκλωβιστούν στο εσωτερικό των πόρων των δοκιμίων και να προκαλέσουν ρωγμές. Όσο μικρότερο είναι το ανοιχτό πορώδες των δοκιμίων τόσο δυσχεραίνεται η διαφυγή των υδρατμών στην ατμόσφαιρα.

Η μείωση των αντοχών των γεωπολυμερών κατά την έκθεσή τους σε θερμοκρασίες έως τους 250°C ως αποτέλεσμα της άσκησης εσωτερικής πίεσης στους πόρους του γεωπολυμερικού πλέγματος εξαιτίας του σχηματισμού υδρατμών είχε επισημανθεί και από τους Hui Hu et al. Σύμφωνα με τους ερευνητές το νερό που περιέχεται στο γεωπολυμερικό πλέγμα μετατρέπεται σε υδρατμούς κατά την αντίδραση (Σχέση 6-7):



και προκαλεί την εμφάνιση ρωγμών σε υψηλές θερμοκρασίες άνω των 250°C [28].

Αξιοσημείωτο είναι το γεγονός ότι η απώλεια των θλιπτικών αντοχών των δοκιμίων της σύνθεσης FA-2 μετά από έκθεση στους 300°C ήταν μόλις 28.3%, αρκετά μικρότερη σε σχέση με την μείωση των αντοχών των δοκιμίων των συνθέσεων FA-0.5 και FA-1 η οποία κυμάνθηκε στο 55.5% και 50.6% αντίστοιχα. Αν και με βάση τα παραπάνω το μικρότερο ανοιχτό πορώδες των δοκιμίων της σύνθεσης με λόγο A/IT=2.0 (όπως εκτιμήθηκε μέσω μετρήσεων μάζας κατά την εμβάπτιση και κορεσμό των δοκιμίων σε νερό – δεξ ενότητα 6-3) θα έπρεπε να προκαλέσει ακόμα μεγαλύτερη απώλεια αντοχών στα συγκεκριμένα δοκίμια, τα αποτελέσματα των θλιπτικών αντοχών δεν έδειξαν κάτι τέτοιο.

Ενδεχομένως οι σχετικά ήπιες συνθήκες θερμικής καταπόνησης των δοκιμίων (γραμμικός ρυθμός αύξησης της θερμοκρασία 3°C/min από τη θερμοκρασία περιβάλλοντος, φυσική ψύξη των δοκιμίων) να επέτρεψαν τη διαφυγή των παραγόμενων υδρατμών διαμέσου των τριχοειδών πόρων χωρίς να ασκηθεί μεγάλη πίεση που θα προκαλούσε μεγάλη υποβάθμιση των αντοχών των δοκιμίων. Επομένως η μείωση των αντοχών των δοκιμίων κατά την έκθεσή τους σε θερμοκρασίες έως τους 300°C δεν οφείλεται στη βίαια διαφυγή των υδρατμών τους αλλά στην συρρίκνωση που προκαλεί η αφυδάτωση αυτή.

Είναι επίσης γνωστό ότι η εξαμιζόμενη ποσότητα του νερού μειώνεται σημαντικά όσο αυξάνεται η ποσότητα των κονιαμάτων σε ασβεστολιθική άμμο λόγω της μερικής αντικατάστασης της ιπτάμενης τέφρας, η οποία δεσμεύει το νερό, από την αδρανή άμμο. Όσο ελαττώνεται η ποσότητα των υδρατμών που διαφεύγει στο περιβάλλον τόσο μειώνεται η συρρίκνωση των δοκιμίων οδηγώντας σε μεγαλύτερες απομένουσες θλιπτικές αντοχές.

Πράγματι, η μικρότερη αποβολή νερού των δοκιμίων της σύνθεσης FA-2 λόγω της μικρότερης περιεκτικότητας σε ιπτάμενη τέφρα, όπως επιβεβαιώθηκε από τις μετρήσεις μαζών, προκάλεσε πρακτικά μηδενική μείωση του όγκου τους (μικρότερη από 0.5% έως τους 300°C). Η συρρίκνωση, όπως είναι γνωστό, προκαλεί μικρορωγμές και άρα υποβάθμιση των αντοχών των δοκιμίων. Επομένως μικρή συρρίκνωση συνεπάγεται σε μεγαλύτερη συνεκτικότητα και άρα μικρότερη απώλεια αντοχής. Η μικρή αύξηση της ταχύτητας των υπερήχων των δοκιμίων της σύνθεσης FA-2 στους 300°C ενισχύει την παραδοχή αυτή.

Ενδεχομένως και η διόγκωση της άμμου λόγω της θέρμανσής της να έπαιξε καταλυτικό ρόλο στη συμπεριφορά αυτή. Είναι πιθανό, η όποια συρρίκνωση έλαβε χώρα εξαιτίας της αποβολής του νερού από το γεωπολυμερικό πλέγμα να αντισταθμίστηκε μερικώς από τη διόγκωση της άμμου. Η μικρή διόγκωση της άμμου πιθανά κάλυψε τους κενούς χώρους που προκάλεσε η συρρίκνωση του αργιλοπυριτικού υλικού και για το λόγο αυτό η μείωση του όγκου των δοκιμίων ήταν μικρότερη όσο αυξανόταν η περιεκτικότητά τους σε άμμο. Σε αυτή την περίπτωση η θερμική ασυμβατότητα των δύο υλικών πιθανά να λειτούργησε ευεργετικά όσον αφορά τις αντοχές των κονιαμάτων. Προφανώς σε μεγαλύτερες θερμοκρασίες, όπου η

ασβεστολιθική άμμος διογκώνεται σημαντικά και τελικά αποσυντίθεται, η θερμική ασυμβατότητα είναι ένα ανεπιθύμητο και ιδιαίτερος επικίνδυνο φαινόμενο.

Για τους λόγους αυτούς, η μείωση των αντοχών των κονιαμάτων ήταν μικρότερη όσο μεγαλύτερη ήταν η περιεκτικότητά τους σε άμμο με αποτέλεσμα οι τιμές των θλιπτικών αντοχών μετά από έκθεση στους 300°C να είναι περίπου ίδιες (20 MPa) σε όλα τα κονιάματα ιπτάμενης τέφρας παρά τις διαφορετικές αρχικές αντοχές τους.

Την ίδια άποψη ότι η απώλεια νερού – μάζας από το γεωπολυμερικό πλέγμα εξαιτίας της θερμικής καταπόνησης συνοδεύεται από μείωση των θλιπτικών αντοχών είχαν υποστηρίξει και οι ερευνητικές ομάδες των van Deventer και Skvara [43,52]. Μάλιστα στο άρθρο των Skvara et al., αναφέρεται ότι οι πάστες ιπτάμενης τέφρας διατήρησαν μόλις το 40% των αρχικών αντοχών τους έπειτα από έκθεση στους 250°C [43].

Με βάση τα αποτελέσματα της παρούσας διατριβής, αν και τα γεωπολυμερικά κονιάματα που υποβλήθηκαν σε θερμική καταπόνηση επίσης υπέστησαν αξιόλογη μείωση των αντοχών τους σε θερμοκρασίες έως τους 300°C λόγω της αποβολής του νερού εντούτοις διατήρησαν έως και το 71.7% των αρχικών αντοχών τους στην περίπτωση των δοκιμίων της σύνθεσης FA-2. Προφανώς τα δοκίμια της παρούσας διατριβής εμφανίζουν βελτιωμένη συμπεριφορά δεδομένου ότι η αντίστοιχη απώλεια ήταν μόλις 28.3% σε σύγκριση με το 60% των παστών ιπτάμενης τέφρας που αναφέρεται στην εργασία των Skvara et al.

Σε ενδιάμεσες θερμοκρασίες έκθεσης από τους 300°C έως τους 600°C η θερμική καταπόνηση των δοκιμίων επιφέρει περαιτέρω αφυδάτωση του γεωπολυμερικού πλέγματος (αφυδροξυλίωση) ενώ ταυτόχρονα λαμβάνουν χώρα και ορυκτολογικές μεταβολές. Η μείωση της ευρείας καμπύλης μεταξύ 20 και 35° που παρατηρήθηκε στα ακτινογράφημα όλων των δοκιμίων μετά από τη θερμική καταπόνησή τους υποδηλώνει την μετατροπή της άμορφης δομής των γεωπολυμερών σε κρυσταλλική. Ταυτόχρονα η διαστολή της ασβεστολιθικής άμμου επιτείνει το ανεπιθύμητο φαινόμενο της θερμικής ασυμβατότητας.

Από το Σχήμα 6-79 προκύπτει ότι όλα τα γεωπολυμερικά κονιάματα παρουσίασαν σημαντική απώλεια θλιπτικών αντοχών στο θερμοκρασιακό διάστημα μεταξύ των 300°C και των 600°C ανεξάρτητα από την ποσότητα της προστιθέμενης ασβεστολιθικής άμμου που χρησιμοποιήθηκε για την παρασκευή τους. Ενδεικτικά αναφέρεται ότι στους 500°C τα κονιάματα των συνθέσεων FA-0.5, FA-1 και FA-2 διατήρησαν μόλις το 31.3%, 31.6% και 27.8% των αρχικών αντοχών τους αντίστοιχα.

Η σημαντική αυτή ελάττωση των αντοχών όλων των δοκιμίων οφείλεται, όπως αναφέρθηκε, αφενός στην αποβολή του χημικά δεσμευμένου νερού από το γεωπολυμερικό πλέγμα (αφυδροξυλίωση) και στο φαινόμενο της θερμικής ασυμβατότητας μεταξύ του συνδετικού υλικού και της άμμου εξαιτίας της θερμικής καταπόνησης των δοκιμίων. Προφανώς, η ένταση του φαινομένου αυτού μεγαλώνει όσο αυξάνει η θερμοκρασία έκθεσης. Για το λόγο η προκληθείσα μείωση στο θερμοκρασιακό διάστημα των 300 με 600°C είναι μεγαλύτερη της αντίστοιχης στο διάστημα 25 με 300°C.

Σε θερμοκρασίες μεγαλύτερες των 600°C η μείωση των αντοχών των δοκιμίων συνεχίστηκε με μεγαλύτερο ρυθμό. Υπεύθυνη για την απότομη αυτή μείωση των αντοχών ήταν η μετατροπή της άμορφης έως ημικρυσταλλικής δομής των γεωπολυμερών σε κρυσταλλικό νεφελίνη γεγονός που υποβαθμίζει τις αντοχές των δοκιμίων, όπως εξηγήθηκε προηγουμένως στην ενότητα της ταυτοποίησης ορυκτολογικών φάσεων με περίθλαση ακτίνων X (XRD). Η πλήρη διάσπαση της ασβεστολιθικής άμμου σε θερμοκρασίες που υπερβαίνουν τους 600°C επίσης προκαλεί περαιτέρω υποβάθμιση των αντοχών των γεωπολυμερικών κονιαμάτων. Εξαιτίας των ορυκτολογικών αυτών μεταβολών οι τελικές τιμές των δοκιμίων μετά από έκθεση 2 h στους 800°C ήταν αμελητέες και δεν υπερέβαιναν σε καμία σύνθεση τα 4.5 MPa.

Την ανάδειξη της θερμικής ασυμβατότητας ανάμεσα στα αδρανή και στο γεωπολυμερικό συνδετικό υλικό ως τη σημαντικότερη αιτία υποβάθμισης των ιδιοτήτων των γεωπολυμερικών κονιαμάτων που εκτίθενται σε υψηλές θερμοκρασίες είχαν επισημάνει αρκετοί ερευνητές όπως αναφέρεται ρητά και στη βιβλιογραφική ανασκόπηση που παρατίθεται στην εργασία της ερευνητικής ομάδας του Robert Černý. Στις εργασίες αυτές είχαν ομοίως σημειωθεί εξαιρετικά χαμηλές θλιπτικές αντοχές μετά από έκθεση στους 800°C. Ενδεικτικά αναφέρονται οι ακόλουθες: σκυρόδεμα αλκαλικά ενεργοποιημένης σκωρίας με βασάλτικα χονδρόκοκκα αδρανή παρουσίασε θλιπτική αντοχή, έπειτα από θερμική καταπόνηση στους 800°C, ίση με το 10% της αρχικής αντοχής του ενώ ταυτόχρονα τα εν λόγω δοκίμια θρυμματίστηκαν. Στην περίπτωση κονιάματος σκωρίας με χαλαζιακή άμμο, η απομένουσα θλιπτική αντοχή ήταν μόλις το 20% των αντοχών αναφοράς [6].

Αντίστοιχα μικρές αντοχές σημειώθηκαν και κατά την θερμική καταπόνηση παστών και κονιαμάτων ιπτάμενης τέφρας κλάσης F με βασάλτικα αδρανή ή/και κονιορτοποιημένη σκωρία στις εργασίες των Kong et al. [32,57]. Σύμφωνα με τα αποτελέσματα των εργασιών αυτών οι γεωπολυμερικές πάστες υπέστησαν απώλεια αντοχής της τάξης του 73.4% ενώ τα κονιάματα δεν διατήρησαν κάποια έστω μικρή υπολειμματική αντοχή αλλά καταστράφηκαν πλήρως μετά από έκθεση στους 800°C. Οι ερευνητές αυτοί επίσης απέδωσαν την προβληματική συμπεριφορά των γεωπολυμερικών κονιαμάτων στην θερμική ασυμβατότητα των δύο υλικών.

Ομοίως η Bakhaev η οποία διερεύνησε τη θερμική σταθερότητα σε γεωπολυμερή τα οποία παρασκευάστηκαν από δύο είδη ιπτάμενης τέφρας διαφορετικής χημικής σύστασης κατέληξε στο συμπέρασμα ότι όταν για την διαλυτοποίηση της αργιλοπυριτικής πρώτης ύλης χρησιμοποιήθηκε πυριτικό νάτριο και υδροξείδιο του νατρίου παρατηρήθηκε ταχεία μείωση της αντοχής των γεωπολυμερών στους 800°C, η οποία συνοδεύτηκε από σημαντική αύξηση του μέσου μεγέθους των πόρων του υλικού. Αν και παρασκευάστηκαν διάφορες συνθέσεις οι οποίες διαφοροποιούνταν τόσο ως προς τη πρώτη ύλη (χρησιμοποιήθηκαν μείγματα των δύο τεφρών με διαφορετική περιεκτικότητα στις δύο τέφρες) όσο και ως προς τη σύσταση του διαλύματος ενεργοποίησης εντούτοις σε όλες τις συνθέσεις, τα δοκίμια απώλεσαν έως και το 90% των αρχικών αντοχών τους [1].

Με βάση τα παραπάνω αποτελέσματα της παρούσας διατριβής δεν επιβεβαιώνεται η πεποίθηση που θέλει τα γεωπολυμερή να εμφανίζουν εξαιρετική ανθεκτικότητα σε υψηλές θερμοκρασίες λόγω του ότι ανήκουν στην οικογένεια των κεραμικών υλικών. Αντιθέτως η θερμική σταθερότητα των γεωπολυμερών που μελετήθηκαν στην εργασία αυτή, ήταν αρκετά μικρή ανεξάρτητα από την ποσότητα της προστιθέμενης άμμου που χρησιμοποιήθηκε για την παρασκευή τους. Όπως αναφέρθηκε στον πειραματικό σχεδιασμό υπάρχουν αρκετοί παράγοντες που επηρεάζουν τη συμπεριφορά των γεωπολυμερών σε θερμική καταπόνηση. Αν και σε μεγάλο βαθμό η σύνθεση των δοκιμίων ήταν τέτοια που να εξασφαλίζει ικανοποιητική ανθεκτικότητα εντούτοις τα αποτελέσματα δεν έδειξαν κάτι τέτοιο. Ενδεχομένως η συμπεριφορά των δοκιμίων θα μπορούσε να βελτιωθεί αν για την παρασκευή των κονιαμάτων χρησιμοποιούνταν άλλα πιο θερμοάντοχα αδρανή όπως π.χ. ηλεκτρική πορσελάνη ή/και βερμικουλίτη.

Όπως αναφέρεται σε εργασία ερευνητικής ομάδας Τσέχων ερευνητών με επικεφαλής τον Robert Černý η χρήση μίγματος διογκωμένου βερμικουλίτη και ηλεκτρικής πορσελάνης για την παρασκευή γεωπολυμερικών σύνθετων υλικών βελτίωσε σημαντικά την ανθεκτικότητα των κονιαμάτων σκωρίας σε υψηλές θερμοκρασίες, η οποία μάλιστα ήταν αρκετά ανώτερη της αντίστοιχης των συμβατικών κονιαμάτων από τσιμέντο Portland. Αξίζει να σημειωθεί ότι τα κονιάματα αυτά διατήρησαν το 35% της αρχικής αντοχής τους έπειτα από θερμική καταπόνηση στους 800°C [6].

Ο σχεδιασμός των δοκιμίων της παρούσας διατριβής στηρίχτηκε στην άποψη ότι ικανή και αναγκαία συνθήκη για να υπάρξει υψηλή ανθεκτικότητα σε θερμική καταπόνηση είναι η βελτιστοποίηση της σύνθεσης των γεωπολυμερών και η ιδανική συντήρηση. Την ίδια άποψη είχαν διατυπώσει αρκετοί ερευνητές όπως οι Barbosa και MacKenzie και οι Provis et al. [2,52]. Για το λόγο αυτό η σύνθεση των δοκιμίων βελτιστοποιήθηκε με τη χρήση του πολυπαραγοντικού μοντέλου Taguchi εξασφαλίζοντας στα παραγόμενα γεωπολυμερή τις μεγαλύτερες θλιπτικές αντοχές.

Στη βιβλιογραφία υπήρχαν ωστόσο και αντιρρήσεις ως προς τα παραπάνω. Οι Rickard et al. διατύπωσαν την άποψη ότι προκειμένου να χρησιμοποιηθεί ένα υλικό όπως γεωπολυμερή, σε εφαρμογές υψηλών θερμοκρασιών δεν απαιτούνται απαραίτητως υψηλές αρχικές μηχανικές αντοχές. Η πιο σημαντική παράμετρος που θα πρέπει να λαμβάνεται υπόψη ώστε ένα υλικό να μπορεί να χρησιμοποιηθεί σε συνθήκες υψηλών θερμοκρασιών είναι η ικανότητα του να διατηρεί σταθερές τις ιδιότητες του τόσο κατά τη διάρκεια της έκθεσης σε υψηλή θερμοκρασία όσο και μετά από αυτήν [14]. Πράγματι οι Pan et al. οι οποίοι διερεύνησαν την συμπεριφορά των κονιαμάτων ιπτάμενης τέφρας σε υψηλές θερμοκρασίες (800°C) διαπίστωσαν ότι τα κονιάματα ιπτάμενης τέφρας τα οποία είχαν υψηλές αντοχές αναφοράς υπέστησαν μεγάλη απώλεια αντοχής εξαιτίας της μικρότερης ικανότητάς τους να παραμορφώνονται χωρίς να καταστρέφονται [39].

Για το λόγο αυτό προτείνεται σε μελλοντικές εργασίες να παρασκευαστούν γεωπολυμερή τα οποία να διαφοροποιούνται ως προς το μέγεθος των θλιπτικών αντοχών τους προκειμένου να διερευνηθεί η επίδραση των θλιπτικών αντοχών στην ανθεκτικότητά τους σε υψηλές θερμοκρασίες.

Όπως είναι γνωστό, το μέγεθος των αδρανών επηρεάζει, επίσης σε καθοριστικό βαθμό, τη συμπεριφορά των σύνθετων γεωπολυμερικών υλικών σε υψηλές θερμοκρασίες. Τα αδρανή μικρότερου μεγέθους (<10 mm) προάγουν το θρυμματισμό και το εκτεταμένο ράγισμα των δοκιμίων, ενώ όταν χρησιμοποιούνται μεγαλύτερα αδρανή (>10 mm) τα δοκίμια είναι πιο σταθερά [15,32]. Αντικείμενο μελέτης της παρούσας διατριβής αποτέλεσε η συγκριτική αξιολόγηση της συμπεριφοράς των κονιαμάτων ιπτάμενης τέφρας σε υψηλές θερμοκρασίες με την αντίστοιχη των συμβατικών τσιμεντοκονιαμάτων. Για το λόγο αυτό δεν χρησιμοποιήθηκαν αδρανή μεγαλύτερου μεγέθους. Δεδομένου ότι η ανθεκτικότητα των γεωπολυμερών θα μπορούσε να είχε διαφοροποιηθεί αν είχαν χρησιμοποιηθεί χονδρόκοκκα αδρανή προτείνεται σε μελλοντικές εργασίες η παρασκευή γεωπολυμερών με χονδρόκοκκα αδρανή και η έκθεσή τους σε υψηλές θερμοκρασίες.

Τέλος μια τελευταία κίνηση που θα μπορούσε πιθανά να βελτιώσει τη συμπεριφορά των γεωπολυμερών σε θερμική καταπόνηση θα ήταν η χρησιμοποίηση ενώσεων του καλίου για την αλκαλική ενεργοποίηση της ιπτάμενης τέφρας. Εξάλλου στη βιβλιογραφία αναφέρεται ότι θα πρέπει να προτιμάται το υδροξείδιο του καλίου και το πυριτικό κάλιο αντί του υδροξειδίου του νατρίου και του πυριτικού νατρίου [1,15] ώστε τα δοκίμια να εμφανίσουν ικανοποιητική ανθεκτικότητα σε υψηλές θερμοκρασίες. Η χρησιμοποίηση NaOH και κolloειδούς διαλύματος πυριτίας για την αλκαλική ενεργοποίηση της ιπτάμενης τέφρας στην παρούσα διατριβή έγινε με γνώμονα την επίτευξη των όσο το δυνατόν μεγαλύτερων αρχικών μηχανικών αντοχών σύμφωνα με το μοντέλο Taguchi. Αν συνυπολογιστεί το γεγονός ότι οι μεγάλες αρχικές αντοχές όχι μόνο δεν εξασφαλίζουν ικανοποιητική συμπεριφορά σε υψηλές θερμοκρασίες αλλά σύμφωνα με αρκετούς ερευνητές [14,39] επιδρούν αρνητικά σε αυτή προκύπτει το συμπέρασμα ότι θα πρέπει να παρασκευαστεί μια σειρά δοκιμίων με NaOH ή/και KOH και πυριτικό κάλιο ή πυριτικό νάτριο και να εκτεθεί σε θερμική καταπόνηση.

Όσον αφορά τη συμπεριφορά των τσιμεντοκονιαμάτων σε θερμική καταπόνηση, όπως παρατηρείται στο Σχήμα 6-79, οι τιμές των αντοχών τους σε μονοαξονική ανεμπόδιστη θλίψη μετά από παραμονή 2 h σε διάφορες θερμοκρασίες μειώνονται όσο αυξάνεται η θερμοκρασία

στην οποία υποβλήθηκαν. Στο σημείο αυτό πρέπει να τονιστεί ότι η μείωση των αντοχών των κονιαμάτων τσιμέντου ήταν σημαντική αλλά όχι καταστροφική, ειδικά σε θερμοκρασίες μικρότερες των 400°C, ανεξάρτητα από τον τύπο του τσιμέντου που χρησιμοποιήθηκε για τη σύνθεση των δοκιμίων.

Συγκεκριμένα οι μέσες τιμές των θλιπτικών αντοχών των κονιαμάτων μετά από 2 h έκθεσης στους 400°C ήταν αρκετά αξιόλογες φτάνοντας τα 36.3 MPa και τα 42.6 MPa στα δοκίμια της σύνθεσης CEM II 32.5 και της σύνθεσης CEM I 42.5 αντίστοιχα.

Με τη βοήθεια του σχήματος αυτού διαπιστώνεται, επίσης, ότι η απώλεια των αντοχών ήταν μεγαλύτερη για τα δοκίμια που παρασκευάστηκαν με τσιμέντο CEM I 42.5 N. Η μείωση αυτή έφτασε το 30.3% στα δοκίμια της σύνθεσης αυτής μετά από έκθεση στους 400°C ενώ η αντίστοιχη μείωση στην ίδια θερμοκρασία ήταν μόλις 13.6% για τα δοκίμια της σύνθεσης CEM II 32.5. Εξαιτίας της συμπεριφοράς αυτής τα τσιμεντοκονιάματα και των δύο συνθέσεων παρουσίασαν παραπλήσιες τιμές θλιπτικών αντοχών σε θερμοκρασίες λίγο μεγαλύτερες από τους 400°C, παρά το γεγονός ότι οι αρχικές αντοχές τους ήταν αρκετά διαφορετικές.

Η μείωση των αντοχών των τσιμεντοκονιαμάτων και των δύο συνθέσεων εξαιτίας της έκθεσης σε υψηλές θερμοκρασίες εξηγείται με βάση το μηχανισμό φθοράς που συναντάται στη βιβλιογραφία [82,107,108].

Όταν εκτίθεται ο τσιμεντοπολτός σε θερμοκρασίες έως τους 400°C λαμβάνουν χώρα τα εξής: Στο θερμοκρασιακό εύρος 60-100°C, αποβάλλεται σε πρώτο στάδιο το φυσικά προσροφημένο νερό (έως τους 85°C) και σε δεύτερο στάδιο σε θερμοκρασίες 80-100°C το ελεύθερο νερό του μεσοστρώματος των ένυδρων φάσεων. Μεταξύ των 100 και 200°C αρχίζει να χάνεται η σταθερότητά του τσιμεντοπολτού. Η εξαμιζόμενη υγρασία συμβάλλει στη μείωση των δυνάμεων συνοχής μεταξύ των ένυδρων φάσεων (C-S-H φάσεις), στη συρρίκνωση τους και τελικά την ελάττωση της αντοχής. Παράλληλα αρχίζουν να επηρεάζονται οι χημικοί δεσμοί μεταξύ των ένυδρων φάσεων, το μέγεθος των πόρων, καθώς και η κατανομή τους. Τέλος, σε θερμοκρασίες άνω των 300°C εξαμιζείται το ενδοστρωσιακό νερό και μέρος του χημικά δεσμευμένου νερού στις ένυδρες ασβεστοπυριτικές φάσεις.

Με βάση τα παραπάνω ερμηνεύεται ικανοποιητικά το γεγονός ότι όλα τσιμεντοκονιάματα παρουσίασαν σημαντική αλλά όχι καταστροφική απώλεια αντοχών μέχρι τους 400°C.

Σε μεγαλύτερες όμως θερμοκρασίες των 400°C η συμπεριφορά των τσιμεντοκονιαμάτων διαφοροποιήθηκε σημαντικά. Όλα τα δοκίμια υπέστησαν σημαντική, απότομη απώλεια αντοχών με αποτέλεσμα οι απομένουσες θλιπτικές αντοχές να φτάσουν τα 5.0 MPa στα δοκίμια της σύνθεσης CEM II 32.5 και τα 3.7 MPa στα δοκίμια CEM I 42.5 έπειτα από παραμονή 2 h στους 800°C.

Η μεγάλη αυτή μείωση των αντοχών που παρατηρήθηκε στο θερμοκρασιακό εύρος  $400^{\circ}\text{C} \leq T \leq 800^{\circ}\text{C}$  οφείλεται σε ένα συνδυασμό δράσεων οι οποίες λαμβάνουν χώρα στο συγκεκριμένο θερμοκρασιακό διάστημα και προκαλούν υποβάθμιση στις αντοχές των τσιμεντοκονιαμάτων.

Στις δράσεις αυτές συγκαταλέγονται:

- η αποσύνθεση του πορτλαντίτη, η οποία συντελείται σε θερμοκρασίες άνω των 500°C. Η διάσπαση του πορτλαντίτη σε CaO και H<sub>2</sub>O δεν είναι κρίσιμη, με την έννοια της απώλειας αντοχής. Οι μηχανικές αντοχές των τσιμεντοκονιαμάτων οφείλονται κατά κύριο λόγο στις ένυδρες ασβεστοπυριτικές και ασβεσταργλικές φάσεις του. Η διαστολή που όμως προκαλεί η επανενυδάτωση της ασβέστου και μετατροπή της εκ νέου σε πορτλαντίτη συμβάλλει σημαντικά στη μείωση των αντοχών. Κατά την ορυκτολογική ανάλυση που παρατίθεται στην επόμενη ενότητα επιβεβαιώθηκε η επανεμφάνιση του Ca(OH)<sub>2</sub> στα δείγματα μετά από έκθεση 2 h στους 800°C.

- η περαιτέρω αφυδάτωση του τσιμεντοπολτού. Στη θερμοκρασιακή περιοχή των 400 – 600°C ολοκληρώνεται η εξάτμιση του χημικά δεσμευμένου νερού των ένυδρων ασβεστοπυριτικών φάσεων με αποτέλεσμα να συντελείται αποσύνθεση των φάσεων αυτών. Οι C-S-H φάσεις όμως προσδίδουν τις μηχανικές ιδιότητες στα τσιμεντοκονιάματα οπότε η αποσύνθεσή τους προκαλεί την υποβάθμισή των δοκιμίων αυτών. Η αποσύνθεση των φάσεων συνεχίζεται με εντονότερους ρυθμούς στο θερμοκρασιακό εύρος των 600 – 800°C οδηγώντας σε μικρές αντοχές της τάξης των 5 MPa.
- η διάσπαση της ασβεστολιθικής άμμου σε οξειδίο του ασβεστίου και σε διοξειδίο του άνθρακα. Η αποδόμηση της άμμου λαμβάνει χώρα σε υψηλές θερμοκρασίες άνω των 680°C και προκαλεί διαστολή, ρωγμές και θραύση στα τσιμεντοκονιάματα.

Στο Σχήμα 6-79 επίσης διακρίνεται ότι μόλις η θερμοκρασία έκθεσης άγγιξε τους 500°C, καθώς επίσης και σε όλο το θερμοκρασιακό εύρος των 500°C με 800°C, οι αντοχές των δοκιμίων της σύνθεσης CEM II 32.5 ξεπέρασαν τις αντίστοιχες αντοχές των δοκιμίων της σύνθεσης CEM I 42.5. Η συμπεριφορά αυτή των δοκιμίων επιβεβαιώνει τις μετρήσεις των ταχυτήτων υπερήχων που πραγματοποιήθηκαν στα τσιμεντοκονιάματα. Οι μικρότερες ταχύτητες υπερήχων που σημειώθηκαν στα δοκίμια της σύνθεσης CEM I 42.5 στο θερμοκρασιακό εύρος μεταξύ των 500°C και 800°C σε σχέση με τα δοκίμια της σύνθεσης CEM II 32.5 υποδεικνύουν ότι η δομή των δοκιμίων CEM I 42.5 έχει υποβαθμιστεί σε μεγαλύτερο βαθμό λόγω της θερμικής καταπόνησης. Προφανώς η υποβάθμιση αυτή της συνεκτικότητας των δοκιμίων δεν μπορούσε να αφήσει ανεπηρέαστες τις θλιπτικές αντοχές τους.

Όπως αναφέρθηκε και κατά το σχολιασμό των αποτελεσμάτων της ταχύτητας υπερήχων των τσιμεντοκονιαμάτων, η υποδεέστερη συμπεριφορά των κονιαμάτων που παρασκευάστηκαν με τσιμέντο τύπου CEM I 42.5 N σε θερμοκρασίες άνω των 400°C οφείλεται στην μεγαλύτερη περιεκτικότητα των συγκεκριμένων δοκιμίων σε πορτλαντίτη. Ο πορτλαντίτης αποτελεί προϊόν της ενυδάτωσης του τσιμέντου και ως εκ τούτου περιέχεται σε σημαντικές ποσότητες σε όλα τα προϊόντα τσιμέντου. Η αποσύνθεσή του σε θερμοκρασίες άνω των 500°C προκαλεί, σε συνδυασμό και με άλλες δράσεις που αναλύθηκαν παραπάνω, περαιτέρω υποβάθμιση της δομής των τσιμεντοκονιαμάτων που υποβάλλονται σε θερμική καταπόνηση. Το γεγονός ότι τα δοκίμια που παρασκευάστηκαν με σύνθετο τσιμέντο τύπου II περιέχουν σημαντικά μικρότερες ποσότητες σε πορτλαντίτη εξαιτίας της κατανάλωσης του τελευταίου κατά την ποζολανική αντίδραση εξηγεί ικανοποιητικά τη βελτιωμένη συμπεριφορά τους (μικρότερη απώλεια αντοχών) κατά την έκθεσή τους στο θερμοκρασιακό εύρος μεταξύ των 500°C και 800°C.

Όπως προκύπτει με βάση τα αποτελέσματα της παρούσας διατριβής, σαν κατώφλι κινδύνου για τη αξιοπιστία των τσιμεντοκονιαμάτων που εκτίθενται σε θερμική καταπόνηση είναι η θερμοκρασία των 400°C. Σε αυτή τη θερμοκρασία τα δοκίμια διατήρησαν το μεγαλύτερο μέρος των αρχικών θλιπτικών αντοχών τους δηλαδή το 86% στα δοκίμια CEM II 32.5 και το 70% για τα CEM I 42.5. Σε μεγαλύτερες θερμοκρασίες έκθεσης τα δοκίμια δεν κατέρρευσαν αλλά έχασαν το μεγαλύτερο μέρος της αντοχής τους.



#### 6.9.4. Συμπεράσματα

- Η θερμική σταθερότητα των γεωπολυμερών, ανεξάρτητα από την ποσότητα της προστιθέμενης άμμου, ήταν αρκετά μικρή. Τα δοκίμια υπέστησαν σημαντική μείωση αντοχών σε θλίψη μετά τη θερμική καταπόνηση, η οποία συνοδεύτηκε από απώλεια μάζας, μείωση του όγκου λόγω συρρίκνωσης και αύξηση του πορώδους όπως εκτιμήθηκε με τη μέτρηση της ταχύτητας των υπερήχων. Συγκεκριμένα, όλα τα γεωπολυμερικά δοκίμια εμφάνισαν αξιόλογη μείωση στις μάζες τους της τάξης του 25 – 28% μετά την έκθεση τους σε υψηλές θερμοκρασίες.
- Οι πιθανές αιτίες της μέτριας αυτής συμπεριφοράς είναι η απώλεια του νερού από το γεωπολυμερικό πλέγμα, η πίεση των υδρατμών στους πόρους του υλικού, η θερμική ασυμβατότητα μεταξύ άμμου και πάστας γεωπολυμερών, οι ορυκτολογικές μεταβολές της γεωπολυμερικής δομής (μείωση της άμορφης φάσης, σχηματισμός νεφελίνη) και τέλος πιθανώς η μη ολοκληρωμένη αντίδραση γεωπολυμερισμού.
- Τα κονιάματα τσιμέντου παρουσίασαν επίσης μείωση αντοχών μετά από έκθεση σε υψηλές θερμοκρασίες. Η μείωση αυτή των αντοχών συνοδεύτηκε από απώλεια μάζας των δοκιμίων, αύξηση του όγκου (μετά τους 400°C) και αύξηση του πορώδους όπως εκτιμήθηκε με τη μείωση της ταχύτητας υπερήχων. Οι σημαντικότεροι λόγοι της συμπεριφοράς αυτής είναι η αφυδάτωση των ένυδρων CSH φάσεων της τσιμεντόπαστας, η αποσύνθεση και επανεμφάνιση του πορτλαντίτη, η θερμική ασυμβατότητα μεταξύ άμμου και συνδετικού υλικού και η πίεση των υδρατμών στους πόρους του υλικού.
- Μετά την έκθεση των δοκιμίων σε υψηλές θερμοκρασίες σε όλα τα γεωπολυμερικά δοκίμια παρατηρήθηκε σημαντική μεταβολή του χρώματος τους από μαύρο σε σκούρο γκρι και τελικά σε ερυθρό-καφέ. Στην μέγιστη θερμοκρασία έκθεσης, των 800°C, το χρώμα των δοκιμίων ήταν ανοιχτό ερυθρό-καφέ, ανεξάρτητα από την ποσότητα της προστιθέμενης άμμου. Η αλλαγή αυτή του χρώματος συνοδεύτηκε με την εμφάνιση ρωγμών στην επιφάνεια των δοκιμίων αλλά και αποκολλήσεων από τις ακμές τους.
- Ομοίως και κατά την οπτική επιθεώρηση που διεξήχθη στα τσιμεντοκονιάματα μετά την έκθεση τους σε υψηλές θερμοκρασίες παρατηρήθηκε σημαντική αλλαγή του χρώματός τους. Το χρώμα από σκούρο γκρι που ήταν αρχικά σε θερμοκρασία περιβάλλοντος, το οποίο και παρέμεινε γκρι ακόμα και μετά από έκθεση σε θερμοκρασίες μέχρι τους 300°C, μετατράπηκε σε ανοιχτό γκρι όταν η θερμοκρασία ξεπέρασε τους 400°C. Το χρώμα αυτό διατηρήθηκε μέχρι τους 600°C και έπειτα μετατράπηκε σε ανοιχτή απόχρωση του ροζ όταν τα δοκίμια εκτέθηκαν στους 800°C. Η μεταβολή του χρώματος συνοδεύτηκε από την εμφάνιση ενός δικτύου ρωγμών στην επιφάνεια όλων των δοκιμίων. Η ένταση των ρωγμών αυτών όπως και η θερμοκρασία στην οποία έκαναν την εμφάνισή τους εξαρτάται από τον τύπο του τσιμέντου που χρησιμοποιήθηκε κατά τη σύνθεση των δοκιμίων.
- Το χρώμα του γεωπολυμερικού ή του συμβατικού τσιμεντοκονιάματος μετά από θερμική καταπόνηση παρέχει τη δυνατότητα εκτίμησης της μέγιστης θερμοκρασίας στην οποία εκτέθηκε και συνδέεται με την απώλεια των μηχανικών αντοχών του. Το συμπέρασμα αυτό αναδεικνύει τη χρησιμότητα της οπτικής επιθεώρησης ως ένα πολύτιμο εργαλείο για την εκτίμηση της φέρουσας ικανότητας ενός δομικού υλικού μετά από έκθεση σε υψηλές θερμοκρασίες.
- Συγκριτικά, τα κονιάματα τσιμέντου παρουσίασαν καλύτερη συμπεριφορά σε σχέση με τα γεωπολυμερή μετά από έκθεση σε υψηλές θερμοκρασίες. Μπορεί να εμφάνισαν σημαντική μείωση αντοχών, σε κάθε περίπτωση όμως η απομένουσα αντοχή ήταν

αξιόλογη, μη καταστροφική, ειδικά σε θερμοκρασίες μικρότερες των 400°C. Ακόμη, η μείωση μάζας των τσιμεντοκονιαμάτων είναι επίσης μικρότερη σε σχέση με την αντίστοιχη των γεωπολυμερών.

- Δεν επιβεβαιώθηκε η πεποίθηση που θέλει τα γεωπολυμερή να εμφανίζουν εξαιρετική ανθεκτικότητα σε υψηλές θερμοκρασίες λόγω του ότι ανήκουν στην οικογένεια των κεραμικών υλικών. Αντιθέτως, η θερμική σταθερότητα των γεωπολυμερών που μελετήθηκαν στην εργασία αυτή, ήταν αρκετά μικρή ανεξάρτητα από την ποσότητα της προστιθέμενης άμμου που χρησιμοποιήθηκε για την παρασκευή τους.
- Η συμπεριφορά των γεωπολυμερικών δοκιμίων σε υψηλές θερμοκρασίες θα μπορούσε να βελτιωθεί με: α) αριστοποίηση της σύνθεσης τους (Taguchi) με βάση την ανθεκτικότητα σε υψηλές θερμοκρασίες και όχι με βάση τις αντοχές σε θλίψη β) χρησιμοποίηση πιο θερμοάντοχων αδρανών όπως π.χ. ηλεκτρική πορσελάνη ή/και βερμικουλίτη και γ) χρησιμοποίηση ενώσεων του καλίου για την αλκαλική ενεργοποίηση της ιπτάμενης τέφρας.

## 6.10. Συνολική αποτίμηση συμπεριφοράς κονιαμάτων

### 6.10.1. Αξιολόγηση κονιαμάτων

Στον Πίνακα 6-46 δίνονται συγκεντρωτικά όλα τα αποτελέσματα που προέκυψαν από τις δοκιμές ανθεκτικότητας. Στην δοκιμή ψύξης-απόψυξης δεν παρουσιάζονται οι αντοχές σε θλίψη, ενώ στην ανθεκτικότητα σε υψηλές θερμοκρασίες παρουσιάζονται στον πίνακα μόνο τα αποτελέσματα από τις μετρήσεις στους 600°C.

Πίνακας 6-46: Συνολικά αποτελέσματα ιδιοτήτων κονιαμάτων γεωπολυμερών και τσιμέντων

Ιδιότητα	Μέθοδος εκτίμησης	Γεωπολυμερή (Α/Π)			Τσιμέντα	
		0.5	1	2	CEM II 32.5	CEM I 42.5
Ανάπτυξη αντοχών	Αντοχές 1 d (Mpa)	40.6	29.1	17.8		
	Αντοχές 2 d (Mpa)				14.0	23.2
	Αντοχές 3 d (Mpa)	42.5	33.2	22.3		
	Αντοχές 7 d (Mpa)	47.3	41.0	29.4	25.8	43.2
	Αντοχές 14 d (Mpa)	46.7	40.2	29.7		
	Αντοχές 28 d (Mpa)	46.2	40.5	29.5	39.6	59.8
	Αντοχές 3 m (Mpa)	47.1	39.5	30.3	42.0	61.1
	Αντοχές 6 m (Mpa)	46.5	39.6	29.9	44.2	62.3
	Αντοχές 12 m (Mpa)	44.3	39.4	28.6	45.0	60.6
Υδατοαπορροφητικότητα	S (mm/min <sup>0.5</sup> )	0.18	0.14	0.29	0.05	0.04
Πορώδες	%	12.3	11.3	10.1	14.1	12.1
Ξήρανση - εμβάπτιση	dm (%)-100 κύκλοι	-1.5	-1.4	-0.7	0.4	0.5
	Αντοχές (Mpa)-100 κύκλοι	45.4	41.4	33.5	48.2	66.7
Ψύξη-απόψυξη	Αριθμός κύκλων (dm>50%)	1	28	42	21	>42
Ενανθράκωση	Βάθος (mm)-10 m	0	0	0	0	0
Ανθεκτικότητα σε περιβάλλον θειικών ιόντων – 25°C	dm (%)-12 m	0.6	0.4	1.7	5.3	4.3
	Αντοχές (Mpa)-12 m	41.6	39.6	29.7	49.1	59.2
Ανθεκτικότητα σε περιβάλλον θειικών ιόντων – 5°C	dm (%)-12 m	1.2	1.0	1.9	4.0	3.3
	Αντοχές (Mpa)-12 m	39.8	38.4	29.6	38.5	57.9
Ανθεκτικότητα σε οξέα (οξικό οξύ)	dm (%)-4 m	-7.5	-3.5	-5.1	-2.8	-4.9
	Αντοχές (Mpa)-4 m	17.9	20.9	12.5	20.6	24.4
Ανθεκτικότητα σε οξέα (θειικό οξύ)	dm (%)-2 m	2.4	3.8	-4.1	-20.5	-31.5
	Αντοχές (Mpa)-4 m	14.5	14.0	7.2	5.5	6.2
Διάχυση χλωριόντων	D (x10 <sup>-11</sup> m <sup>2</sup> /s)	7.1	5.7	3.7	4.0	2.3
	Ελευθερα Cl (%)	91.4	92.6	92.7	70.8	68.0
Ανθεκτικότητα σε υψηλές θερμοκρασίες (600°C)	dm (%)	22.4	18.6	16.2	8.0	9.7
	Αντοχές (Mpa)	6.3	8.0	10.9	29.1	21.4
	dV (%)	-9.8	-3.2	-0.6	0.6	0.6
	dU (%)	-61.2	-24.6	-25.7	-41.8	-48.0

Από τον Πίνακα 6-46 είναι φανερό ότι στις περισσότερες από τις δοκιμές, τα μετρούμενα μεγέθη είναι πάνω από 1. Έτσι πχ. στην ανάπτυξη θλιπτικών αντοχών, μετρήθηκαν οι

αντοχές σε 9 διαφορετικές ηλικίες, ενώ στην ανθεκτικότητα σε υψηλές θερμοκρασίες αποτιμούνται σε αρκετές διαφορετικές θερμοκρασίες (200-800°C) 4 μεγέθη και ειδικότερα η μάζα, η αντοχή σε θλίψη, η ταχύτητα υπερήχων και ο όγκος των δοκιμίων. Για να διευκολυνθεί η αποτίμηση των κονιαμάτων στον Πίνακα 6-47 επιλέγεται 1 μετρούμενο μέγεθος ανά δοκιμή, αυτό που εκτιμάται ότι προσεγγίζει ακριβέστερα ή αποτιμά καλύτερα τη συμπεριφορά των δοκιμίων. Έτσι οι πρώιμες αντοχές αποτιμούνται με την αντοχή σε θλίψη στις 2 ημέρες, οι προχωρημένες αντοχές με την αντοχή σε θλίψη στις 28 ημέρες, η ανθεκτικότητα σε ξήρανση-εμβάπτιση, σε SO<sub>4</sub>, σε οξικό οξύ, σε θειικό οξύ και σε υψηλές θερμοκρασίες με την αντοχή σε θλίψη των κονιαμάτων μετά την υποβολή τους στη δοκιμή. Σχετικά με την ανθεκτικότητα σε SO<sub>4</sub> και επειδή τα δοκίμια παρουσίασαν παραπλήσια συμπεριφορά στους 25°C και στους 5°C, λαμβάνεται ο μέσος όρος των αντοχών στις 2 θερμοκρασίες.

Πίνακας 6-47: Επιλεγμένες (1 ανά κατηγορία) ιδιότητες κονιαμάτων γεωπολυμερών και τσιμέντων

Ιδιότητα	Μέθοδος εκτίμησης	Γεωπολυμερή (Α/Γ)			Τσιμέντα	
		0.5	1	2	CEM II 32.5	CEM I 42.5
Πρώιμες αντοχές	Αντοχές 2 d (Μpa)	41.6	31.2	20.1	14.0	23.2
Προχωρημένες αντοχές	Αντοχές 28 d (Μpa)	46.2	40.5	29.5	39.6	59.8
Υδατοαπορροφητικότητα	S (mm/min <sup>0.5</sup> )	0.18	0.14	0.29	0.05	0.04
Πορώδες	%	12.3	11.3	10.1	14.1	12.1
Ξήρανση - εμβάπτιση	Αντοχές (Μpa)-100 κύκλοι	45.4	41.4	33.5	48.2	66.7
Ψύξη-απόψυξη	Αριθμός κύκλων (dm>50%)	1	28	42	21	>42
Ενανθράκωση	Βάθος (mm)-10 m	0	0	0	0	0
Ανθεκτικότητα σε SO <sub>4</sub>	Αντοχές (Μpa)-12 m	40.7	39.0	29.7	43.8	58.6
Ανθεκτικότη. σε οξικό οξύ	Αντοχές (Μpa)-4 m	17.9	20.9	12.5	20.6	24.4
Ανθεκτικότη. σε θειικό οξύ	Αντοχές (Μpa)-4 m	14.5	14.0	7.2	5.5	6.2
Διάχυση χλωριόντων	D (x10 <sup>-11</sup> m <sup>2</sup> /s)	7.1	5.7	3.7	4.0	2.3
Ανθεκτ σε υψηλές θερμ.	Αντοχές (Μpa)	6.3	8.0	10.9	29.1	21.4

Στον Πίνακα 6-48 ταξινομούνται (αποτιμούνται) οι ιδιότητες των γεωπολυμερών και των τσιμεντοκονιαμάτων με βάση μια πενταβάθμια κλίμακα 1-5, όπου το 5 είναι η βέλτιστη τιμή. Η ταξινόμηση αυτή έχει την ευκολία της απλής εφαρμογής της, αλλά και το μειονέκτημα ότι δεν λαμβάνει υπόψη το βαθμό διαφοροποίησης μιας ιδιότητας αλλά μόνο τη σειρά αξιολόγησης. Από τον Πίνακα 6-48 προκύπτει ότι το κονίαμα CEM I 42.5 παρουσιάζει την υψηλότερη βαθμολογία (52), ενώ τα 3 γεωπολυμερή και το CEM II 32.5 παρουσιάζουν παραπλήσια συνολική βαθμολογία στην περιοχή 31-38. Συγκρίνοντας μόνο τα γεωπολυμερή μεταξύ τους προκύπτει ότι στις μελετούμενες ιδιότητες, τα δοκίμια της σύνθεσης FA-0.5 είναι τα καλύτερα σε 5 ιδιότητες και τα χειρότερα σε 4 ιδιότητες (δεν λαμβάνεται υπόψη η ενανθράκωση). Τα δοκίμια της σύνθεσης FA-1 είναι τα καλύτερα σε 2 ιδιότητες και τα χειρότερα σε καμία (0) ιδιότητα, ενώ τα δοκίμια της σύνθεσης FA-2 είναι τα καλύτερα σε 4 ιδιότητες και τα χειρότερα σε 7 ιδιότητες. Από τα αποτελέσματα αυτά φαίνεται ότι η μέση περιεκτικότητα σε άμμο (Α/Γ=1) οδηγεί συνολικά σε μια μέση συμπεριφορά του γεωπολυμερούς, χωρίς ακραία χαρακτηριστικά (πολύ κακή ή πολύ καλή συμπεριφορά).

Πίνακας 6-48: Ταξινόμηση (αξιολόγηση) ιδιοτήτων κονιαμάτων γεωπολυμερών και τσιμέντων  
(Κλίμακα 1-5, το 5 είναι το καλύτερο)

Ιδιότητα	Μέθοδος εκτίμησης	Γεωπολυμερή (Α/Π)			Τσιμέντα	
		0.5	1	2	CEM II 32.5	CEM I 42.5
Πρώιμες αντοχές	Αντοχές 2 d (Μρα)	5	4	2	1	3
Προχωρημένες αντοχές	Αντοχές 28 d (Μρα)	4	3	1	2	5
Υδατοαπορροφητικότητα	S (mm/min <sup>0.5</sup> )	2	3	1	4	5
Πορώδες	%	2	4	5	1	3
Ξήρανση - εμβάπτιση	Αντοχές (Μρα)-100 κύκλοι	3	2	1	4	5
Ψύξη-απόψυξη	Αριθμός κύκλων (dm>50%)	1	3	4	2	5
Ενανθράκωση	Βάθος (mm)-10 m	5	5	5	5	5
Ανθεκτικότητα σε SO <sub>4</sub>	Αντοχές (Μρα)-12 m	3	2	1	4	5
Ανθεκτικότητας σε οξικό οξύ	Αντοχές (Μρα)-4 m	2	4	1	3	5
Ανθεκτικότητας σε θειικό οξύ	Αντοχές (Μρα)-4 m	5	4	3	1	2
Διάχυση χλωριόντων	D (x10 <sup>-11</sup> m <sup>2</sup> /s)	1	2	4	3	5
Ανθεκτ σε υψηλές θερμ.	Αντοχές (Μρα)	1	2	3	5	4
<b>Συνολική αξιολόγηση</b>		<b>34</b>	<b>38</b>	<b>31</b>	<b>35</b>	<b>52</b>
<b>Θέση (1: καλύτερο)</b>		<b>4</b>	<b>2</b>	<b>5</b>	<b>3</b>	<b>1</b>

Στον Πίνακα 6-49 αποτιμούνται οι ιδιότητες των γεωπολυμερών και των τσιμεντοκονιαμάτων με βάση το επίπεδο των μετρούμενων μεγεθών ή τη μεταβολή τους κατά τη δοκιμή και λαμβάνοντας υπόψη ότι η βέλτιστη τιμή αξιολογείται με 100. Ενδεικτικά παρατίθενται κάποιοι υπολογισμοί:

#### Πρώιμες αντοχές (MPa):

FA-0.5: 41.6, FA-1: 31.2, FA-2: 20.1, CEM II 32.5: 14.0, CEM I 42.5: 23.2.

Τη βέλτιστη συμπεριφορά παρουσιάζουν τα δοκίμια FA-0.5, που βαθμολογούνται με 100. Τη χειρότερη συμπεριφορά παρουσιάζουν τα τσιμεντοκονιάματα CEM II 32.5, που βαθμολογούνται με  $100 \cdot (14.0/46.1) = 33.7 = 34$ .

#### Ανθεκτικότητα σε θειικό οξύ:

Αρχικές αντοχές (Μρα): FA-0.5: 46.2, FA-1: 40.5, FA-2: 29.5, CEM II 32.5: 39.6, CEM I 42.5: 59.8.

Τελικές αντοχές (Μρα): FA-0.5: 14.2, FA-1: 14.0, FA-2: 7.2, CEM II 32.5: 5.5, CEM I 42.5: 6.2.

Παραμένουσες αντοχές (%): FA-0.5: 31.4%, FA-1: 34.6%, FA-2: 24.4%, CEM II 32.5: 13.9%, CEM I 42.5: 10.4%.

Τη βέλτιστη συμπεριφορά παρουσιάζουν τα FA-1 που βαθμολογούνται με 100. Τη χειρότερη συμπεριφορά παρουσιάζουν τα CEM I 42.5, που βαθμολογούνται με  $100 \cdot (10.4/34.6) = 30.1 = 30$ .

Από τον Πίνακα 6-49 προκύπτει ότι τα κονιάματα CEM I 42.5 παρουσιάζουν την υψηλότερη βαθμολογία (8.1), ακολουθούμενα από τα CEM II 32.5 και τα γεωπολυμερή με αυξημένη συμμετοχή άμμου (Α/ΙΤ: 1 και 2) με βαθμολογία στην περιοχή 7-7.4. Η μικρότερη βαθμολογία αποδίδεται στα γεωπολυμερή με τη μικρότερη συμμετοχή της άμμου (Α/ΙΤ: 0.5).

Πίνακας 6-49: Αξιολόγηση ιδιοτήτων κονιαμάτων γεωπολυμερών και τσιμεντών  
(Κλίμακα 1-100, 100: αξιολόγηση για τη βέλτιστη τιμή της ιδιότητας)

Ιδιότητα	Μέθοδος εκτίμησης	Γεωπολυμερή (Α/ΙΤ)			Τσιμέντα	
		0.5	1	2	CEM II 32.5	CEM I 42.5
Πρώιμες αντοχές	Αντοχές 2 d (Μpa)	100	75	48	34	56
Προχωρημένες αντοχές	Αντοχές 28 d (Μpa)	77	68	49	66	100
Υδατοαπορροφητικότητα	S (mm/min <sup>0.5</sup> )	23	30	14	80	100
Πορώδες	%	82	89	100	72	83
Ξήρανση - εμβάπτιση	Αντοχές (Μpa)-100 κύκλοι	81	84	93	100	92
Ψύξη-απόψυξη	Αριθμός κύκλων (dm>50%)	2	50	75	38	100
Ενανθράκωση	Βάθος (mm)-10 m	100	100	100	100	100
Ανθεκτικότητα σε SO <sub>4</sub>	Αντοχές (Μpa)-12 m	80	87	91	100	89
Ανθεκτικότητας σε οξικό οξύ	Αντοχές (Μpa)-4 m	74	99	81	100	78
Ανθεκτικότητας σε θειικό οξύ	Αντοχές (Μpa)-4 m	91	100	71	40	30
Διάχυση χλωριόντων	D (x10 <sup>-11</sup> m <sup>2</sup> /s)	32	40	61	56	100
Ανθεκτ σε υψηλές θερμ.	Αντοχές (Μpa)	19	27	50	100	49
<b>Συνολική αξιολόγηση</b>		<b>760</b>	<b>849</b>	<b>834</b>	<b>885</b>	<b>977</b>
<b>Μ.Ο. αξιολόγησης (με άριστα το 10)</b>		<b>6.3</b>	<b>7.1</b>	<b>7.0</b>	<b>7.4</b>	<b>8.1</b>
<b>Θέση (1: καλύτερο)</b>		<b>5</b>	<b>3</b>	<b>4</b>	<b>2</b>	<b>1</b>

Με την παρούσα διδακτορική διατριβή προκύπτουν πολλά δεδομένα για τη συγκριτική ανθεκτικότητα των γεωπολυμερικών κονιαμάτων ιπτάμενης τέφρας και των τσιμεντοκονιαμάτων (Πίνακας 6-46). Στον Πίνακα 6-49 παρουσιάστηκε ενδεικτικά η μεθοδολογία αποτίμησης της συμπεριφοράς των κονιαμάτων, θεωρώντας ότι όλες οι ιδιότητες συμβάλλουν εξίσου στην αξιολόγηση του υλικού και στη λήψη απόφασης. Όμως, στην πράξη, ανάλογα με τη φύση του έργου, οι απαιτήσεις για συγκεκριμένα χαρακτηριστικά (ιδιότητες) του υλικού, παίζουν πολύ σοβαρό λόγο στην αξιολόγηση του. Επομένως ανάλογα με την εφαρμογή θα διαμορφώνεται ένας πίνακας με τους συντελεστές βαρύτητας των επιμέρους ιδιοτήτων (Πίνακας 6-50). Από τον πολλαπλασιασμό του Πίνακα 6-49 με τον Πίνακα 6-50 θα προκύπτει η σταθμισμένη αξιολόγηση κάθε υλικού για συγκεκριμένο έργο.

Πίνακας 6-50: Συντελεστές βαρύτητας

Ιδιότητα	Συντελεστής βαρύτητας
Πρώιμες αντοχές	wf1
Προχωρημένες αντοχές	wf2
Υδατοαπορροφητικότητα	wf3
Πορώδες	wf4
Ξήρανση - εμβάπτιση	wf5
Ψύξη-απόψυξη	wf6
Ενανθράκωση	wf7
Ανθεκτικότητα σε SO <sub>4</sub>	wf8
Ανθεκτικότη. σε οξικό οξύ	wf9
Ανθεκτικότη. σε θειικό οξύ	wf10
Διάχυση χλωριόντων	wf11
Ανθεκτ σε υψηλές θερμ.	wf12

Η δημιουργία πινάκων συντελεστών βαρύτητας για διάφορες εφαρμογές δεν είναι στο αντικείμενο της παρούσης διαδακτορικής διατριβής, είναι όμως μια πολύ καλή πρόταση για μελλοντική εργασία.

### 6.10.2 Συμπεράσματα

- Παραγωγή πολλών δεδομένων για τη συγκριτική ανθεκτικότητα των γεωπολυμερικών κονιαμάτων ιπτάμενης τέφρας και των τσιμεντοκονιαμάτων.
- Σε κλίμακα αξιολόγησης 1-5 (5: καλύτερο) ανά ιδιότητα, τα κονιάματα CEM I 42.5 παρουσιάζουν την υψηλότερη βαθμολογία (52), ενώ τα 3 γεωπολυμερή και τα CEM II 32.5 παρουσιάζουν παραπλήσια συνολική βαθμολογία στην περιοχή 31-38.
- Η μέση περιεκτικότητα σε άμμο (A/IT=1) οδηγεί συνολικά σε μια μέση συμπεριφορά του γεωπολυμερούς, χωρίς ακραία χαρακτηριστικά (πολύ κακή ή πολύ καλή συμπεριφορά).
- Σε κλίμακα αξιολόγησης με βάση το επίπεδο των μετρούμενων μεγεθών ή τη μεταβολή τους κατά τη δοκιμή, προκύπτει ότι τα κονιάματα CEM I 42.5 παρουσιάζουν την υψηλότερη συνολική βαθμολογία (8.1), ακολουθούμενα από τα CEM II 32.5 και τα γεωπολυμερή με αυξημένη συμμετοχή άμμου (A/IT: 1 και 2) με βαθμολογία στην περιοχή 7-7.4. Η μικρότερη βαθμολογία αποδίδεται στα γεωπολυμερή με τη μικρότερη συμμετοχή της άμμου (A/IT: 0.5).
- Η αριστοποίηση της σύνθεσης των γεωπολυμερών θα πρέπει να γίνεται ανάλογα με τις απαιτήσεις ανθεκτικότητας και την εφαρμογή που θα χρησιμοποιηθούν. Συνίσταται αξιολόγηση των συνθέσεων με θέσπιση συντελεστών βαρύτητας για τα διάφορα κριτήρια και οι οποίοι θα διαφοροποιούνται ανάλογα με την εφαρμογή.

## 7. ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ

Τα κύρια συμπεράσματα της διδακτορικής διατριβής από τη συγκριτική μελέτη κονιαμάτων γεωπολυμερών με ιπτάμενη τέφρα και τσιμεντοκονιαμάτων μπορούν να συνοψιστούν στα παρακάτω σημεία.

- Η ιπτάμενη τέφρα μπορεί να χρησιμοποιηθεί αποτελεσματικά για την παραγωγή κονιαμάτων γεωπολυμερών με ασβεστολιθική άμμο. Οι ιδιότητες των γεωπολυμερών διαφοροποιούνται ανάλογα με τη σύνθεσή τους και την περιεχόμενη άμμο.
- Το πολυπαραγοντικό μοντέλο Taguchi είναι σημαντικό εργαλείο για την αριστοποίηση της σύνθεσης των γεωπολυμερών ως προς συγκεκριμένη ιδιότητα. Η βέλτιστη, ως προς τις αντοχές θλίψης, σύνθεση γεωπολυμερών από ιπτάμενη τέφρα Μεγαλόπολης είναι για  $R/Al=1$ ,  $Na/Na+K=1$  και  $[Si]/R_2O=1$ . Η παράμετρος με την μεγαλύτερη επίδραση στη διαμόρφωση των μηχανικών αντοχών των γεωπολυμερών ιπτάμενης τέφρας είναι το είδος του αλκαλίου (λόγος  $Na/Na+K$ ).
- Τα γεωπολυμερή εμφανίζουν αντοχές σε θλίψη 7 ημερών στην περιοχή 29-47 MPa, ανάλογα με το λόγο άμμου προς ιπτάμενη τέφρα ( $A/IT = 0.5-2.0$ ). Τα τσιμεντοκονιάματα έχουν αντοχές θλίψης 28 ημερών από 40 και 60 MPa για τα CEM II 32.5 και CEM I 42.5 αντίστοιχα. Σημαντικό χαρακτηριστικό των γεωπολυμερών είναι ότι παρουσιάζουν τις μέγιστες αντοχές τους λίγες μόνο μέρες μετά την εφαρμογή τους.
- Τόσο τα γεωπολυμερή όσο και τα τσιμεντοκονιάματα παρουσίασαν πολύ καλή συμπεριφορά (με μικρές διαφοροποιήσεις) στις δοκιμές ξήρανσης-εμβάπτισης, ενανθράκωσης και ανθεκτικότητας σε περιβάλλον θεικών ιόντων.
- Τα τσιμεντοκονιάματα παρουσίασαν γενικά καλύτερη συμπεριφορά από τα γεωπολυμερή στις δοκιμές υδατοαπορροφητικότητας, ψύξης – απόψυξης, διάχυσης χλωριόντων και έκθεσης σε υψηλές θερμοκρασίες. Ακόμη όμως και σε αυτές τις δοκιμές υπάρχουν κάποιες συνθέσεις γεωπολυμερών (κριτήριο ο λόγος  $A/IT$ ) που υπερτερούν κάποιων συνθέσεων τσιμέντων (κριτήριο η κλάση αντοχών).
- Τα γεωπολυμερή εμφάνισαν γενικά καλύτερη συμπεριφορά από τα τσιμεντοκονιάματα κατά την έκθεσή τους σε περιβάλλον οξέων.
- Συνολικά, με βάση όλες τις δοκιμές ανθεκτικότητας, το κονιάμα CEM I 42.5 παρουσιάζει την καλύτερη συμπεριφορά, ακολουθούμενο από το CEM II 32.5 και τα γεωπολυμερή με αυξημένη συμμετοχή άμμου ( $A/IT$ : 1 και 2). Η μέση περιεκτικότητα σε άμμο ( $A/IT=1$ ) οδηγεί συνολικά σε μια μέση συμπεριφορά του γεωπολυμερούς, χωρίς ακραία χαρακτηριστικά (πολύ κακή ή πολύ καλή συμπεριφορά).
- Από τις εργαστηριακές δοκιμές προέκυψαν πολλά δεδομένα για διάφορες παραμέτρους της ανθεκτικότητας τόσο των γεωπολυμερικών κονιαμάτων ιπτάμενης τέφρας όσο και



των τσιμεντοκονιαμάτων. Τα δεδομένα αυτά είναι πολύ χρήσιμα τόσο για την εμβάθυνση και την αξιολόγηση της συμπεριφοράς των υλικών όσο και για την επιλογή των κατάλληλων υλικών για συγκεκριμένες εφαρμογές.

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

*Με βάση τα παραπάνω συμπεράσματα προκύπτει ότι είναι εφικτή η αξιοποίηση της ιπτάμενης τέφρας στην παραγωγή γεωπολυμερικών κονιαμάτων και τίθενται οι βάσεις για την ορθολογική (σταθμισμένη) αξιολόγηση εναλλακτικών δομικών υλικών με βάση τις απαιτήσεις μιας κατασκευής.*

**ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ**

1. Bakharev T., Thermal behaviour of geopolymers prepared using class F fly ash and elevated temperature curing, *Cem Concr Res.*, **36**, 1134-1147 (2006)
2. Barbosa V.F.F., MacKenzie K.J.D., Thermal behaviour of inorganic geopolymers and composites derived from sodium polysialate, *Mater Res Bull.*, **38**, 319-331 (2003)
3. Παναγιωτοπούλου Χρυσάνθη, Σύνθεση και Ιδιότητες Γεωπολυμερών από Βιομηχανικά Πετρώματα και Παραπροϊόντα, Διδακτορική Διατριβή, Ε.Μ.Π., Αθήνα, 2009
4. Buchwald A., Vicent M., Kriegel R., Kaps Ch., Monzó M., Barba A., Geopolymeric binders with different fine fillers – Phase transformations at high temperatures, *Appl Clay Sci.*, **46**, 190-195 (2009)
5. Muñiz-Villarreal M.S., Manzano-Ramírez A., Sampieri-Bulbarela S., Gasca-Tirado J.R., Reyes-Araiza J.L., Rubio-Ávalos J.C., Pérez-Bueno J.J., Apatiga L.M., The effect of temperature on the geopolymerization process of a metakaolin-based geopolymer, *Mater Lett.*, **65**, 995-998 (2011)
6. Zuda L., Drchalová J., Rovnaník P., Bayer P., Keršner Z., Černý R., Alkali-activated aluminosilicate composite with heat-resistant lightweight aggregates exposed to high temperatures: Mechanical and water transport properties, *Cem Concr Compos.*, **32**, 157-163 (2010)
7. Juenger M.C.G., Winnefeld F., Provis J.L., Ideker J.H., Advances in alternative cementitious binders, *Cem Concr Res.*, **41**, 1232-1243 (2011)
8. Sakulich A.R., Anderson E., Schauer C., Barsoum M.W., Mechanical and microstructural characterization of an alkali-activated slag/limestone fine aggregate concrete, *Constr Build Mater.*, **23**, 2951-2957 (2009)
9. Andini S., Cioffi R., Colangelo F., Grieco T., Montagnaro F., Santoro L., Coal fly ash as a raw material for the manufacture of geopolymer-based products, *Waste Manage.*, **28**, 416-423 (2008)
10. Škvára F., Kopecký L., Šmilauer V., Bittnar Z., Material and structural characterization of alkali activated low-calcium brown coal fly ash, *J Hazard Mater.*, **168**, 711-720 (2009)
11. Duxson P., Provis J.L., Lukey G.C., Mallicoat S.W., Kriven W.M., Van Deventer J.S.J., Understanding the relationship between geopolymer composition, microstructure and mechanical properties, *Colloids Surf., A*, **269**, 47-58 (2005)

12. Winnefeld F., Leemann A., Lucuk M., Svoboda P., Neuroth M., Assessment of phase formation in alkali activated low and high calcium fly ashes in building materials, *Constr Build Mater.*, **24**, 1086-1093 (2010)
13. Guo X., Shi H., Dick W.A., Compressive strength and microstructural characteristics of class C fly ash geopolymer, *Cem Concr Compos.*, **32**, 142-147 (2010)
14. Rickard W.D.A., Williams R., Temuujin J., Van Riessen A., Assessing the suitability of three Australian fly ashes as an aluminosilicate source for geopolymers in high temperature applications, *Mater Sci Eng., A*, **528**, 3390-3397 (2011)
15. Kong D.L.Y., Sanjayan J.G., Sagoe-Crentsil K., Factors affecting the performance of metakaolin geopolymers exposed to elevated temperatures, *J Mater Sci.*, **43**, 824-831 (2008)
16. Cheng T.W., Chiu J.P., Fire-resistant geopolymer produced by granulated blast furnace slag, *Miner Eng.*, **16**, 205-210 (2003)
17. Aly Z., Vance E.R., Perera D.S., Hanna J.V., Griffith C.S., Davis J., Durce D., Aqueous leachability of metakaolin-based geopolymers with molar ratios of Si/Al = 1.5–4, *J Nucl Mater.*, **378**, 172-179 (2008)
18. Rattanasak U., Chindaprasirt P., Influence of NaOH solution on the synthesis of fly ash geopolymer, *Miner Eng.*, **22**, 1073-1078 (2009)
19. Williams R.P., Van Riessen A., Determination of the reactive component of fly ashes for geopolymer production using XRF and XRD, *Fuel*, **89**, 3683-3692 (2010)
20. Palomo A., Blanco-Varela M.T., Granizo M.L., Puertas F., Vazquez T., Grutzeck M.W., Chemical stability of cementitious materials based on metakaolin, *Cem Concr Res.*, **29**, 997-1004 (1999)
21. Somna K., Jaturapitakkul Ch., Kajitvichyanukul P., Chindaprasirt P., NaOH-activated ground fly ash geopolymer cured at ambient temperature, *Fuel*, **90**, 2118-2124 (2011)
22. Duxson P., Mallicoat S.W., Lukey G.C., Kriven W.M., Van Deventer J.S.J., The effect of alkali and Si/Al ratio on the development of mechanical properties of metakaolin-based geopolymers, *Colloids Surf., A*, **292**, 8-20 (2007)
23. Bakharev T., Geopolymeric materials prepared using Class F fly ash and elevated temperature curing, *Cem Concr Res.*, **35**, 1224-1232 (2005)
24. Slavik R., Bednarik V., Vondruska M., Nemecek A., Preparation of geopolymer from fluidized bed combustion bottom ash, *J Mater Process Technol.*, **200**, 265-270 (2008)

25. Κουτελιά Αριστέα, Ανθεκτικότητα Γεωπολυμερών από Ιπτάμενη Τέφρα – Σύγκριση με Τσιμεντοκονιάματα, Μεταπτυχιακή εργασία, Ε.Μ.Π., Αθήνα, 2011
26. Komljenović M., Bašćarević Z., Bradić V., Mechanical and microstructural properties of alkali-activated fly ash geopolymers, *J Hazard Mater.*, **181**, 35-42 (2010)
27. Yip Ch.K, Provis J.L., Lukey G.C., Van Deventer J.S.J., Carbonate mineral addition to metakaolin-based geopolymers, *Cem Concr Compos.*, **30**, 979-985 (2008)
28. Xu H., Li Q., Shen L., Wang W., Zhai J., Synthesis of thermostable geopolymer from circulating fluidized bed combustion (CFBC) bottom ashes, *J Hazard Mater.*, **175**, 198-204 (2010)
29. Bakharev T., Resistance of geopolymer materials to acid attack, *Cem Concr Res.*, **35**, 658-670 (2005)
30. Songpiriyakij S., Kubprasit T., Jaturapitakkul C., Chindaprasirt P., Compressive strength and degree of reaction of biomass- and fly ash-based geopolymer, *Constr Build Mater.*, **24**, 236-240 (2010)
31. Andi Arham Adam, Strength and Durability Properties of Alkali Activated Slag and Fly ash based Geopolymer Concrete, Ph. D Thesis, University of Melbourne, Australia, 2009
32. Kong D.L.Y., Sanjayan J.G., Effect of elevated temperatures on geopolymer paste, mortar and concrete, *Cem Concr Res.*, **40**, 334-339 (2010)
33. Duxson P., Provis J.L., Lukey G.C., Van Deventer J.S.J., The role of inorganic polymer technology in the development of “green concrete”, *Cem Concr Res.*, **37**, 1590-1597 (2007)
34. Bakharev T., Durability of geopolymer materials in sodium and magnesium sulfate solutions, *Cem Concr Res.*, **35**, 1233-1246 (2005)
35. Criado M., Palomo A., Fernández-Jiménez A., Alkali activation of fly ashes. Part 1: Effect of curing conditions on the carbonation of the reaction products, *Fuel*, **84**, 2048-2054 (2005)
36. Sazama P., Bortnovsky O., Dědeček J., Tvarůžk vá Z., S balík Z., Geopolymer based catalysts – New group of catalytic materials, *Catal Today.*, **164**, 92-99 (2011)
37. Mingyu H., Xiaomin Z., Fumei L., Alkali-activated fly ash-based geopolymers with zeolite or bentonite as additives, *Cem Concr Compos.*, **31**, 762-768 (2009)

38. Kong D.L.Y., Sanjayan J.G., Sagoe-Crentsil K., Comparative performance of geopolymers made with metakaolin and fly ash after exposure to elevated temperatures, *Cem Concr Res.*, **37**, 1583-1589 (2007)
39. Pan Z., Sanjayan J.G., Rangan B.V., An investigation of the mechanisms for strength gain or loss of geopolymer mortar after exposure to elevated temperature, *J Mater Sci.*, **44**, 1873-1880 (2009)
40. Lloyd R.R., Provis J.L., Van Deventer J.S.J., Acid resistance of inorganic polymer binders. 1. Corrosion rate, *Mater Struct.*, **45**, 1-14 (2012)
41. Temuujin J., van Riessen A., Williams R., Influence of calcium compounds on the mechanical properties of fly ash geopolymer pastes, *J Hazard Mater.*, **167**, 82-88 (2009)
42. Lee W.K.W., van Deventer J.S.J., Structural reorganization of class F fly ash in alkaline silicate solutions, *Colloids Surf., A*, **211**, 49-66 (2002)
43. Škvára F., Jílek T., Kopecký L., Geopolymer materials based on fly ash, *Ceram Silik.*, **49**, 195-204 (2005)
44. Lloyd R.R., Provis J.L., Van Deventer J.S.J., Pore solution composition and alkali diffusion in inorganic polymer cement, *Cem Concr Res.*, **40**, 1386-1392 (2010)
45. Diaz E.I., Allouche E.N., Eklund S., Factors affecting the suitability of fly ash as source material for geopolymers, *Fuel*, **89**, 992-996 (2010)
46. Chen-Tan N.W., van Riessen A., Chi V.L.Y., Southam D.C., Determining the reactivity of a fly ash for production of geopolymer, *J. Am. Ceram. Soc.* **92**, 881-887 (2009)
47. Temuujin J., Williams R.P., Van Riessen A., Effect of mechanical activation of fly ash on the properties of geopolymer cured at ambient temperature, *J Mater Process Technol.*, **209**, 5276-5280 (2009)
48. Wongpa J., Kiattikomol K., Jaturapitakkul C., Chindapasirt P., Compressive strength, modulus of elasticity, and water permeability of inorganic polymer concrete, *Mater Des.*, **31**, 4748-4754 (2010)
49. Papias D., Giannopoulou I.P., Perraki Th., Effect of synthesis parameters on the mechanical properties of fly ash-based geopolymers, *Colloids Surf., A*, **301**, 246-254 (2007)
50. Lloyd R.R., Provis J.L., Smeaton K.J., van Deventer J.S.J., Spatial distribution of pores in fly ash-based inorganic polymer gels visualised by Wood's metal intrusion, *Microporous Mesoporous Mater.*, **126**, 32-39 (2009)

- 51.** Chindaprasirt P., Chareerat T., Sirivivatnanon V., Workability and strength of coarse high calcium fly ash geopolymer, *Cem Concr Compos.*, **29**, 224-229 (2007)
- 52.** Provis J.L., Yong C.Z., Duxson P., Van Deventer J.S.J., Correlating mechanical and thermal properties of sodium silicate-fly ash geopolymers, *Colloids Surf., A*, **336**, 57-63 (2009)
- 53.** Lee W.K.W., Van Deventer J.S.J., The effects of inorganic salt contamination on the strength and durability of geopolymers, *Colloids Surf., A*, 211, 115-126 (2002)
- 54.** Miranda J.M., Fernández-Jiménez A., González J.A., Palomo A., Corrosion resistance in activated fly ash mortars, *Cem Concr Res.*, **35**, 1210-1217 (2005)
- 55.** Fernandez-Jimenez A., García-Lodeiro I., Palomo A., Durability of alkali-activated fly ash cementitious materials, *J Mater Sci.*, **42**, 3055-3065 (2007)
- 56.** Lee W.K.W., Van Deventer J.S.J., The interface between natural siliceous aggregates and geopolymers, *Cem Concr Res.*, **34**, 195-206 (2004)
- 57.** Kong D.L.Y., Sanjayan J.G., Damage behavior of geopolymer composites exposed to elevated temperatures, *Cem Concr Compos.*, **30**, 986-991 (2008)
- 58.** Jo B., Park S., Park J., Properties of concrete made with alkali-activated fly ash lightweight aggregate (AFLA), *Cem Concr Compos.*, **29**, 128-135 (2007)
- 59.** Song X.J., Marosszeky M., Brungs M., Munn R., Durability of fly ash based geopolymer concrete against sulphuric acid attack, 10DBMC International Conference on Durability of Building Materials and Components, Lyon, France, TT3-48 (2005)
- 60.** Criado M., Fernández Jiménez A., Palomo A., Effect of sodium sulfate on the alkali activation of fly ash, *Cem Concr Compos.*, **32**, 589-594 (2010)
- 61.** Temuujin J., Van Riessen A., MacKenzie K.J.D., Preparation and characterization of fly ash based geopolymer mortars, *Constr Build Mater.*, **24**, 1906-1910 (2010)
- 62.** Rees C.A., Provis J.L., Lukey G.C., van Deventer J.S.J., The mechanism of geopolymer gel formation investigated through seeded nucleation, *Colloids Surf., A*, **318**, 97-105 (2008)
- 63.** Fu Y., Cai L., Wu Y., Freeze-thaw cycle test and damage mechanics models of alkali-activated slag concrete, *Constr Build Mater.*, **25**, 3144-3148 (2011)
- 64.** García-Lodeiro I., Palomo A., Fernández-Jiménez A., Alkali-aggregate reaction in activated fly ash systems, *Cem Concr Res.*, **37**, 175-183 (2007)

65. Xu J.Z., Zhou Y.L., Chang Q., Qu H.Q., Study on the factors of affecting the immobilization of heavy metals in fly ash-based geopolymers, *Mater Lett.*, **60**, 820-822 (2006)
66. Hammell J.A., Balaguru P.N., Lyon R.E., Strength retention of fire resistant aluminosilicate – carbon composites under wet – dry conditions, *Composites Part B.*, **31**, 107-111 (2000)
67. Della M. Roy., Alkali – activated cements, Opportunities and challenges, *Cem Concr Res.*, **29**, 249-254 (1999)
68. EURACOAL (European Association for Coal and Lignite) 2009  
[euracoal.be/newsite/overview.php](http://euracoal.be/newsite/overview.php)
69. Koukouzas N., Kakaras E., Grammelis P., The lignite electricity-generating sector in Greece: current status and future prospects, *International Journal of Energy Research*, **28**, 785-798, (2004)
70. Καρακάση Όλγα, Διερεύνηση της Συμβολής της Ιπτάμενης Τέφρας από Καύση Λιγνιτών στην Απορρύπανση Οργανικών Φορτίων, Διδακτορική Διατριβή, Ε.Μ.Π., Αθήνα, 2009
71. Τσίμας Σ., Τσιβιλής Σ., Επιστήμη και Τεχνολογία Τσιμέντου, Πανεπιστημιακές εκδόσεις Ε.Μ.Π., Αθήνα, 2011
72. Filippidis A., Georgakopoulos A., Mineralogical and chemical investigation of fly ash from the Main and Northern lignite fields in Ptolemais, Greece, *Fuel*, **71**, 373-376, (1992)
73. Sear L. K. A., The properties and use of coal fly ash: a valuable industrial by-product, Thomas Telford, 2001.
74. Παπαδέλης Θ., Χατζηφώτης Γ., Καστανάκη Α., Σωτηρόπουλος Δ., Ιπτάμενη τέφρα: ένα παραπροϊόν της παραγωγής ηλεκτρικής ενέργειας από λιγνιτικούς ΑΗΣ, 2<sup>ο</sup> Πανελλήνιο Συνέδριο για την Αξιοποίηση βιομηχανικών παραπροϊόντων στη δόμηση, Αιανή Κοζάνης, (2009)
75. Koukouzas N., Papayianni I., Tsikardani E., Papanikolaou D., Ketikidis C., Greek fly ash as a cement replacement in the production of paving blocks, 2007 World of Coal Ash (WOCA), Kentucky, USA, (2007)
76. ΕΛΟΤ EN 197-1, Τσιμέντο – Μέρος 1: Σύνθεση, προδιαγραφές και κριτήρια συμμόρφωσης για τα κοινά τσιμέντα, ΕΛΟΤ, Αθήνα, 2000

77. Τσίμας Σ., Δομικά Υλικά (Τσιμέντο – Ασβέστης – Σκυρόδεμα - Κονιάματα), Πανεπιστημιακές εκδόσεις Ε.Μ.Π., Αθήνα, 2001.
78. Κανονισμός Τεχνολογίας Σκυροδέματος, Υπουργική Απόφαση Δ14/191164/28.3.97, ΦΕΚ Β315/17.4.97, 1997
79. ΕΛΟΤ EN 206-1, Concrete – Part 1: Specification, performance, production and conformity, CEN, Brussels, 2000
80. Glass G.K., Deterioration of steel reinforced concrete, Comprehensive Structural Integrity, Vol. 6, Elsevier 2003, 321-350
81. Cao J., Chung D.D.L., Damage evolution during freeze-thaw cycling of cement mortar, studied by electrical resistivity measurement, *Cem Concr Res.*, **32**, 1657-1661 (2002)
82. Τριανταφύλλου Α.Χ., Δομικά υλικά, Πανεπιστήμιο Πατρών, 7η έκδοση, Πάτρα, 2005.
83. Σωτηριάδης Κωνσταντίνος, Διερεύνηση και Ερμηνεία της Συμπεριφοράς Ασβεστολιθικών Τσιμέντων σε Συνδυασμένο Περιβάλλον Χλωριόντων και Θεικών Ιόντων, Διδακτορική Διατριβή, Ε.Μ.Π., Αθήνα, 2011
84. Bhatti J.I., Taylor P.C., Sulfate resistance of concrete using blended cements or supplementary cementitious materials, R&D Serial No. 2916a, Portland Cement Association, Skokie, Illinois (USA), 2006
85. Persson B., Sulphate resistance of self-compacting concrete, *Cem Concr Res.*, **33**, 1933-1938 (2003)
86. Brown P., Hooton R.D., Ettringite and thaumasite formation in laboratory concretes prepared using sulfate-resisting cements, *Cem Concr Compos.*, **24**, 361-370 (2002)
87. Sahu S., Badger S., Thaulow N., Evidence of thaumasite formation in Southern California concrete, *Cem Concr Compos.*, **24**, 379-384 (2002)
88. Brown P.W., Thaumasite formation and other forms of sulfate attack, *Cem Concr Compos.*, **24**, 301-303 (2002)
89. Sahmaran M., Erdem T.K., Yaman I.O., Sulfate resistance of plain and blended cements exposed to wetting-drying and heating-cooling environments, *Constr Build Mater.*, **21**, 1771-1778 (2007)
90. Crammond N., The occurrence of thaumasite in modern construction – a review, *Cem Concr Compos.*, **24**, 393-402 (2002)



91. Sims I., Huntley (née Hartshorn) S.A., The thaumasite form of sulfate attack-breaking the rules, *Cem Concr Compos.*, **26**:7, 837-844 (2004)
92. Czerewko M.A., Cripps J.C., Reid J.M., Duffell C.G., Sulfur species in geological materials-sources and quantification, *Cem Concr Compos.*, **25**, 657-671 (2003)
93. Barnett S.J., Halliwell M.A., Crammond N.J., Adam C.D., Jackson A.R.W., Study of thaumasite and ettringite phases formed in sulfate/blast furnace slag slurries using XRD full pattern fitting, *Cem Concr Compos.*, **24**, 339-346 (2002)
94. Zhou Q., Hill J., Byars E.A., Cripps J.C., Lynsdale C.J., Sharp J.H., The role of pH in thaumasite sulfate attack, *Cem Concr Res.*, **36**, 160-170 (2006)
95. Bakharev T., Sanjayan J.G., Cheng Y.-B., Resistance of alkali-activated slag concrete to acid attack, *Cem Concr Res.*, **33**, 1607-1611 (2003)
96. Μπατής Γ., Φθορά και προστασία των υλικών, Πανεπιστημιακές εκδόσεις Ε.Μ.Π., Αθήνα, 1999
97. Hladky K., Callow L.M., Dawson J.L., Corrosion rates from impedance measurements: an introduction, *Br Corros J.*, **15**, 20-25 (1980)
98. Κουλουμπή Ν., Διάβρωση και προστασία, Πανεπιστημιακές εκδόσεις Ε.Μ.Π., Αθήνα, 1994
99. Read P., Carrette G.G., Malhotra V.M., Strength development characteristics of high strength concrete incorporating supplementary cementing materials, 2nd International Symposium on Utilization of High – Strength Concrete, Berkeley, California, USA, (1990)
100. Gaidis J.M., Rosenberg A.M., Avoiding corrosion damage in reinforced concrete. Corrosion-inhibiting admixture protect steel reinforcing, *Concr Int.*, **23**, 80-83 (2001)
101. Sakr K., Effect of cement type on the corrosion of reinforcing steel bars exposed to acidic media using electrochemical techniques, *Cem Concr Res.*, **35**, 1820-1826 (2005)
102. Dhir R.K., El-Mohr M.A.K., Dyer T.D., Chloride binding in GGBS concrete, *Cem Concr Res.*, **26**, 1767-1773 (1996)
103. Reddy B., Glass G.K., Lim P.J., Buenfeld N.R., On the corrosion risk presented by chloride bound in concrete, *Cem Concr Compos.*, **24**, 1-5 (2002)

- 104.** Suryavanshi A.K., Scantlebury J.D., Lyon S.B., Corrosion of reinforcement steel embedded in high water-cement ratio concrete contaminated with chloride, *Cem Concr Compos.*, **20**, 263-281 (1998)
- 105.** Suryavanshi A.K., Scantlebury J.D., Lyon S.B., The binding of chloride ions by sulphate resistant portland cement, *Cem Concr Res.*, **25**, 581-592 (1995)
- 106.** Kouloumbi N., Batis G., Malami Ch., The anticorrosive effect of fly ash, slag and a Greek pozzolan in reinforced concrete, *Cem Concr Compos.*, **16**, 253-260 (1994)
- 107.** Lau A., Anson M., Effect of high temperatures on high performance steel fibre reinforced concrete, *Cem Concr Res.*, **36**, 1698-1707 (2006)
- 108.** Sideris K., Manita P., Chaniotakis E., Performance of thermally damaged fibre reinforced concretes, *Constr Build Mater.*, **23**, 1232-1239 (2009)
- 109.** Lee W.K.W., van Deventer J.S.J., The effects of inorganic salt contamination on the strength and durability of geopolymers, *Colloids Surf., A*, **211**, 115-26 (2002)
- 110.** Pacheco-Togal F., Castro-Gomes J., Jalali S., Investigation about the effect of aggregates on strength and microstructure of geopolymeric mine waste mud binders, *Cem Concr Res.*, **37**, 933-41 (2007)
- 111.** Bakharev T., Sanjayan J.G., Cheng Y.-B., Sulfate attack on alkali-activated slag concrete, *Cem Concr Res.*, **32**, 211-216 (2002)
- 112.** Bakharev T., Sanjayan J.G., Cheng Y.-B., Resistance of alkali-activated slag concrete to carbonation, *Cem Concr Res.*, **31**, 1277-1283 (2001)
- 113.** Allahverdi A., Skvara F., Nitric acid attack on hardened paste of geopolymeric cements: part 1, *Ceramics- Silikaty*, **45**, 81-88 (2001)
- 114.** Bernal S.A., Mejia de Gutierrez R., Pedraza A.L., Provis J.L., Rodriguez E.D., Delvasto S., Effect of binder content on the performance of alkali-activated slag concretes, *Cem Concr Res*, **41**, 1-8 (2011)
- 115.** Lee W.K.W., van Deventer J.S.J., The interface between natural siliceous aggregates and geopolymers, *Cem Concr Res*, **34**, 195-206 (2004)
- 116.** Asbridge A.H., Page C.L., Page M.M., Effects of metakaolin, water/binder ratio and interfacial transition zones on the microhardness of cement mortars, *Cem Concr Res*, **32**, 1365-1369 (2002)

117. Jiang W., Silsbee M.R., Breval E., Roy D.M., Alkali activated cementitious materials in chemically aggressive environments, in: K.L Scrivener, J.F. Young (Eds.), *Mechanisms of Chemical Degradation of Cement-Based Systems*, E & FN Spon, London, pp. 289–296 (1997)
118. Song X., Marosszeky M., Chang Z.-T., Rate of sulphuric acid penetration in a geopolymer concrete, *Dev Porous Biol Geopol Ceram.*, ??, 363-372 (2008)
119. Yolandi Muntingh, *Durability and Diffusive Behaviour Evaluation of Geopolymer Material*, Master of Science in Engineering, University of Stellenbosch, South Africa, 2006
120. Zuda L., Černý R., Measurement of linear thermal expansion coefficient of alkali-activated aluminosilicate composites up to 1000°C, *Cem Concr Compos.*, **31**, 263-267 (2009)
121. ΕΛΟΤ EN 196-1, Μέθοδοι δοκιμών τσιμέντου – Μέρος 1: Προσδιορισμός αντοχών, ΕΛΟΤ, Αθήνα, 2005
122. ΕΛΟΤ EN 196-2, Μέθοδοι δοκιμών τσιμέντου – Μέρος 2: Χημική ανάλυση τσιμέντου, ΕΛΟΤ, Αθήνα, 2005
123. ASTM C1218/ C1218M-99, Standard test method of water soluble chloride in mortar and concrete, ASTM, USA, 2008
124. ΕΛΟΤ EN 933-1, Δοκιμές γεωμετρικών ιδιοτήτων των αδρανών – Μέρος 1: Προσδιορισμός του διαγράμματος κοκκομετρίας – Μέθοδος με κόσκινα, ΕΛΟΤ, Αθήνα, 2012
125. ΕΛΟΤ EN 196-7, Μέθοδοι δοκιμών τσιμέντου – Μέρος 7: Μέθοδοι δειγματοληψίας και προετοιμασία δειγμάτων τσιμέντου, ΕΛΟΤ, Αθήνα, 2005
126. ASTM International, C 666/C 666M- 03, Standard Test Method for Resistance of Concrete to Rapid Freezing and Thawing, Reapproved 2008
127. Ρηγοπούλου Β., Φτίκος Χ., Μουτσάτσου Α., Κακάλη Γ., Μπεάζη Μ., Βόγκλης Ν., Κωστογλούδης Γ., Μπαδογιάννης Σ., Οδηγός Εργαστηριακών Ασκήσεων, Διαδικασίες Υψηλών Θερμοκρασιών, Ε.Μ.Π., Αθήνα, 1998
128. Μιτζήθρα Μαρία – Ελένη, Διάβρωση Κονιαμάτων με Ασβεστολιθικά Τσιμέντα σε Συνδυασμένο Περιβάλλον Χλωριόντων και Θεικών Ιόντων και Χαμηλές Θερμοκρασίες, Διπλωματική Εργασία, Ε.Μ.Π., Αθήνα, 2008
129. Skaropoulou A., Tsivilis S., Kakali G., Sharp J.H., Swamy R.N., Long term behavior of Portland limestone cement mortars exposed to magnesium sulfate attack, *Cem Concr Compos.*, **31**, 628-636 (2009)

## ΒΙΟΓΡΑΦΙΚΟ ΣΗΜΕΙΩΜΑ

του

### ΑΣΠΡΟΓΕΡΑΚΑ ΑΡΙΣΤΕΙΔΗ

Διεύθυνση: Μάνου Χατζηδάκη 17, 152 38 Χαλάνδρι, Αθήνα, Ελλάδα

Τηλέφωνο: +306977502269, +302106018201

E-mail: aasprogerakas@hotmail.com

Ημερομηνία γέννησης: 11 Απριλίου 1977

Οικογενειακή κατάσταση: Έγγαμος

Στρατιωτικές υποχρεώσεις: Εκπληρωμένες (17/3/2003)

#### ΑΚΑΔΗΜΑΪΚΟΙ ΤΙΤΛΟΙ

- 24/7/2002: Διπλωματούχος Χημικός Μηχανικός (Βαθμός: 7.77 – λίαν καλώς)  
Εθνικό Μετσόβιο Πολυτεχνείο (Ε.Μ.Π.)

#### ΞΕΝΕΣ ΓΛΩΣΣΕΣ

- Αγγλική – πολύ καλή γνώση  
First Certificate in English, *University of Cambridge* (1993)
- Γαλλική – επίπεδο αρχαρίων

#### ΒΡΑΒΕΙΑ

- 2009: Βραβείο «Δ. Θωμαΐδη» για την πρόοδο επιστημών και τεχνών  
Εθνικό Μετσόβιο Πολυτεχνείο (Ε.Μ.Π.)

#### ΕΠΑΓΓΕΛΜΑΤΙΚΗ ΔΡΑΣΤΗΡΙΟΤΗΤΑ

- Από 10/02/2004 έως τώρα: Υπάλληλος του Κεντρικού Εργαστηρίου Δημοσίων Έργων (ΚΕΔΕ) της Γενικής Γραμματείας Δημοσίων Έργων (ΓΓΔΕ) του Υπουργείου Ανάπτυξης, Ανταγωνιστικότητας, Υποδομών, Μεταφορών και Δικτύων

#### ΣΥΜΜΕΤΟΧΗ ΣΕ ΕΠΙΤΡΟΠΕΣ

- Από 04/10/2012 έως τώρα: Εκπρόσωπος της ΓΓΔΕ του Υπουργείου Ανάπτυξης, Ανταγωνιστικότητας, Υποδομών, Μεταφορών και Δικτύων  
Με Απόφαση Γενικού Γραμματέα  
στην Τεχνική Επιτροπή ΕΛΟΤ/ΤΕ/51 «Τσιμέντα-Δομική Ασβεστος» για την παρακολούθηση και εισήγηση για θέματα Τεχνολογίας Τσιμέντων και Δομικής Ασβέστου
- Από 12/2011 έως 02/2012: Τακτικό μέλος της επιτροπής για τη διαπίστευση δοκιμών στα εργαστήρια του ΚΕΔΕ  
Με Απόφαση Προϊσταμένου Δ/σης ΚΕΔΕ

- Για τα έτη 2006, 2007, 2008: Αναπληρωματικό μέλος της επιτροπής για τη διενέργεια Με Απόφαση Προϊσταμένου ελέγχου ποιότητας χαλύβων οπλισμού σκυροδέματος Δ/σης ΚΕΔΕ

### ΔΙΔΑΚΤΙΚΗ ΚΑΙ ΕΠΑΓΓΕΛΜΑΤΙΚΗ ΠΡΟΫΠΗΡΕΣΙΑ

- Από 10/2008 έως 06/2011: Ε.Μ.Π., Σχολή Χημικών Μηχανικών, Δ.Π.Μ.Σ. «Επιστήμη και Τεχνολογία Υλικών»  
Διδασκαλία εργαστηριακών ασκήσεων στα μαθήματα:  
1) Προχωρημένη Ανόργανη Χημεία,  
2) Διαδικασίες Υψηλών Θερμοκρασιών,  
3) Προχωρημένες Εργαστηριακές Ασκήσεις Υλικών  
Βοηθός επιβλέποντα σε 2 μεταπτυχιακές εργασίες
- Από 07/2001 έως 08/2001: Αθηναϊκή Ζυθοποιία  
Δίμηνη εργασία στο τμήμα βιολογικού ελέγχου
- 08/2000: Αθηναϊκή Ζυθοποιία  
Μηνιαία πρακτική άσκηση στο τμήμα παραγωγής

### ΔΗΜΟΣΙΕΥΣΕΙΣ

#### Διεθνή Επιστημονικά Περιοδικά

1. Ch. Panagiotopoulou., A. Asprogerakas, G. Kakali, S. Tsvivilis, Synthesis and Thermal Properties of Fly – Ash Based Geopolymer Pastes and Mortars, Ceramic Engineering and Science Proceedings, **32**, 17-28 (2011).
2. S. Tsvivilis, A. Asprogerakas, A Study on the Chloride Diffusion into Portland Limestone Cement Concrete, Mater Sci Forum., Vols. 636-637, 1355-1361 (2010).

#### Συνέδρια

1. A. Asprogerakas, C. Panagiotopoulou., G. Kakali, S. Tsvivilis, Behaviour of Fly - Ash Geopolymers at Elevated Temperatures Compared to that of Cement Mortars, 13<sup>th</sup> International Congress on the Chemistry of Cement 13<sup>th</sup> ICC, Madrid, Spain (2011).
2. Α. Ασπρογέρακας, Χ. Παναγιωτοπούλου, Γ. Κακάλη, Σ. Τσιβιλής, Σύγκριση της συμπεριφοράς σε υψηλές θερμοκρασίες γεωπολυμερών ιπτάμενης τέφρας με κονιάματα τσιμέντου, 8<sup>ο</sup> Πανελλήνιο Επιστημονικό Συνέδριο Χημικής Μηχανικής, Θεσσαλονίκη (2011).
3. Ch. Panagiotopoulou., A. Asprogerakas, G. Kakali, S. Tsvivilis, Synthesis and Thermal Properties of Fly - Ash Based Geopolymer Pastes and Mortars, 35<sup>th</sup> International Conference on Advanced Ceramics and Composites ICACC'11, Daytona Beach, Florida (2011).
4. S. Tsvivilis, A. Asprogerakas, A Study on the Chloride Diffusion into Portland Limestone Cement Concrete, 5<sup>th</sup> International Materials Symposium MATERIAIS 2009, Lisbon, Portugal (2009).
5. S. Tsvivilis, A. Asprogerakas, Chloride Diffusion into Portland Limestone Cement Concrete, 1<sup>st</sup> South East European Congress of Chemical Engineering SEECChel, Belgrade, Serbia and Montenegro (2005).

### **ΓΝΩΣΗ ΥΠΟΛΟΓΙΣΤΩΝ**

- Microsoft Windows XP/Vista/7 Operating Systems
- MS Office 2003/2007
- Internet
- Βασικές γνώσεις της γλώσσας προγραμματισμού FORTRAN 77
- Βασικές γνώσεις hardware

### **ΆΛΛΕΣ ΠΛΗΡΟΦΟΡΙΕΣ**

- Μέλος του Τεχνικού Επιμελητηρίου Ελλάδος (2003) (Αρ. 94955)
- Μέλος του Πανελληνίου Συλλόγου Χημικών Μηχανικών
- Δίπλωμα οδήγησης (Κατηγορίας Β)