

ΕΘΝΙΚΟ ΜΕΤΣΟΒΙΟ ΠΟΛΥΤΕΧΝΕΙΟ

ΣΧΟΛΗ ΧΗΜΙΚΩΝ ΜΗΧΑΝΙΚΩΝ

ΤΟΜΕΑΣ ΧΗΜΙΚΩΝ ΕΠΙΣΤΗΜΩΝ

ΕΡΓΑΣΤΗΡΙΟ ΑΝΟΡΓΑΝΗΣ ΚΑΙ ΑΝΑΛΥΤΙΚΗΣ ΧΗΜΕΙΑΣ



ΔΙΔΑΚΤΟΡΙΚΗ ΔΙΑΤΡΙΒΗ

**ΑΕΙΟΠΟΙΗΣΗ ΕΛΛΗΝΙΚΩΝ ΚΑΘΛΙΝΩΝ
ΣΤΗΝ ΤΕΧΝΟΛΟΓΙΑ ΤΩΝ ΓΕΩΠΟΛΥΜΕΡΩΝ**

ΑΛΕΞΑΝΔΡΟΣ Δ. ΤΣΙΤΟΥΡΑΣ

ΧΗΜΙΚΟΣ ΜΗΧΑΝΙΚΟΣ Ε.Μ.Π.

ΦΑΡΜΑΚΟΠΟΙΟΣ Ε.Κ.Π.Α.

ΑΘΗΝΑ 2013

ΕΘΝΙΚΟ ΜΕΤΣΟΒΙΟ ΠΟΛΥΤΕΧΝΕΙΟ

ΣΧΟΛΗ ΧΗΜΙΚΩΝ ΜΗΧΑΝΙΚΩΝ

ΤΟΜΕΑΣ ΧΗΜΙΚΩΝ ΕΠΙΣΤΗΜΩΝ

ΕΡΓΑΣΤΗΡΙΟ ΑΝΟΡΓΑΝΗΣ ΚΑΙ ΑΝΑΛΥΤΙΚΗΣ ΧΗΜΕΙΑΣ



ΔΙΔΑΚΤΟΡΙΚΗ ΔΙΑΤΡΙΒΗ

**ΑΞΙΟΠΟΙΗΣΗ ΕΛΛΗΝΙΚΩΝ ΚΑΘΛΙΝΩΝ
ΣΤΗΝ ΤΕΧΝΟΛΟΓΙΑ ΤΩΝ ΓΕΩΠΟΛΥΜΕΡΩΝ**

ΑΛΕΞΑΝΔΡΟΣ Δ. ΤΣΙΤΟΥΡΑΣ

ΧΗΜΙΚΟΣ ΜΗΧΑΝΙΚΟΣ Ε.Μ.Π.

ΦΑΡΜΑΚΟΠΟΙΟΣ Ε.Κ.Π.Α.

Επίβλεψη

Γλυκερία Κακάλη
(Καθηγήτρια Ε.Μ.Π.)

ΑΘΗΝΑ 2013

ΣΥΜΒΟΥΛΕΥΤΙΚΗ ΕΠΙΤΡΟΠΗ

Γ. Κακάλη, Καθ. ΕΜΠ, Σχολή Χημ. Μηχ. (Επιβλέπουσα)

Σ. Τσιβιλής, Καθ. ΕΜΠ, Σχολή Χημ. Μηχ.

Θ. Περράκη, τ. Καθ. ΕΜΠ, Σχολή Μ. Μ. -Μ.

ΕΞΕΤΑΣΤΙΚΗ ΕΠΙΤΡΟΠΗ

Γ. Κακάλη, Καθ. ΕΜΠ, Σχολή Χημ. Μηχ.

Κ. Κομνίτσας, Καθ. Πολυτεχνείου Κρήτης, Σχολή Μηχ. Ο. Π.

Γ. Μπατής, Καθ. ΕΜΠ, Σχολή Χημ. Μηχ.

Θ. Περράκη, τ. Καθ. ΕΜΠ, Σχολή Μ. Μ.-Μ.

Σ. Τσιβιλής, Καθ. ΕΜΠ, Σχολή Χημ. Μηχ.

Σ. Τσίμας, Καθ. ΕΜΠ, Σχολή Χημ. Μηχ.

Ε. Μπαδογιάννης, Λέκτορας ΕΜΠ, 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)»

ΠΡΟΛΟΓΟΣ

Η παρούσα διδακτορική διατριβή πραγματοποιήθηκε στη Σχολή Χημικών Μηχανικών του ΕΜΠ, στο Εργαστήριο Ανόργανης και Αναλυτικής Χημείας του Τομέα Χημικών Επιστημών (Τομέας Ι).

Αντικείμενο της διατριβής αποτέλεσε η αξιοποίηση διαφόρων καολινών στην τεχνολογία των γεωπολυμερών. Ειδικότερα η μελέτη περιλαμβάνει:

- Τη θερμική επεξεργασία των καολινών για την παραλαβή μετακαολινών προκειμένου να χρησιμοποιηθούν στην παρασκευή γεωπολυμερών.
- Τη μελέτη της επίδρασης του είδους του αλκαλικού ιόντος και της θερμοκρασίας έψησης των καολινών στην αλκαλική διαλυτοποίηση των πρώτων υλών.
- Τη μελέτη της επίδρασης συγκεκριμένων παραμέτρων στο γεωπολυμερισμό των μετακαολινών και την αριστοποίηση της σύνθεσης των γεωπολυμερών.
- Την ανθεκτικότητα των γεωπολυμερικών παστών και κονιαμάτων σε υψηλές θερμοκρασίες.
- Τη συσχέτιση των συνθηκών σύνθεσης με τις αντοχές, την ορυκτολογία και την μικροδομή των τελικών προϊόντων.

Η διδακτορική διατριβή απαρτίζεται από τα εξής μέρη:

- ✓ Το **Θεωρητικό Μέρος** (Κεφάλαια 1-4) όπου δίνονται βασικά στοιχεία για τη χημεία, τη σύνθεση, τις πρώτες ύλες, τη δομή, τις ιδιότητες και τις εφαρμογές των γεωπολυμερών καθώς επίσης και μία σύντομη περιγραφή του πολυπαραγοντικού μοντέλου σχεδιασμού πειραμάτων Taguchi που χρησιμοποιήθηκε για τον σχεδιασμό των πειραμάτων.
- ✓ Την **Τοποθέτηση του Θέματος** της διατριβής (Κεφάλαιο 5).
- ✓ Το **Πειραματικό Μέρος** (Κεφάλαιο 6) όπου δίνεται ο χαρακτηρισμός των πρώτων υλών που χρησιμοποιήθηκαν, περιγράφονται όλες οι πειραματικές διαδικασίες που πραγματοποιήθηκαν και αναφέρονται όλες οι αναλυτικές τεχνικές που χρησιμοποιήθηκαν για τον χαρακτηρισμό των υλικών.
- ✓ Τα **Κεφάλαια 7 έως και 12** όπου περιλαμβάνονται τα αποτελέσματα των μετρήσεων, η ερμηνεία και τα σχόλια που αφορούν τη σύνθεση, τον χαρακτηρισμό και την ανθεκτικότητα των γεωπολυμερικών παστών και κονιαμάτων σε υψηλές θερμοκρασίες.
- ✓ Τα **Συμπεράσματα** της διατριβής (Κεφάλαιο 13).
- ✓ Τη **Βιβλιογραφία**.

ΕΥΧΑΡΙΣΤΙΕΣ

Με την ολοκλήρωση αυτής της διατριβής κλείνει ένας μεγάλος κύκλος σπουδών που δεν θα ήταν εφικτός χωρίς την βοήθεια αρκετών ανθρώπων. Το ελάχιστο που θα μπορούσα να κάνω είναι να ευχαριστήσω όλους όσους με στήριξαν σε όλη μου την πορεία με οποιοδήποτε τρόπο. Σε καμία περίπτωση δε θα έφταναν όλες οι σελίδες των διατριβών του κόσμου ώστε να εκφράσω αυτές τις ευχαριστίες.

- Αρχικά οφείλω ένα μεγάλο ευχαριστώ στην κ. Κακάλη Γλυκερία, Καθηγήτρια Ε.Μ.Π. για την ανάθεση του θέματος και τη συνολική της βοήθεια από την αρχή μέχρι και το τελευταίο στάδιο της διατριβής. Η άψογη συνεργασία μας ήταν πολύ σημαντική στην πραγματοποίηση αυτού του πονήματος. Όλα αυτά τα χρόνια η αμέριστη συμπαράσταση, η καθοδήγηση, οι ατελείωτες συζητήσεις για την επίλυση όλων των θεμάτων που προέκυπταν είχαν καταλυτικό ρόλο στο να μπορέσω να κάνω σωστά τη δουλειά μου. Ελπίζω η παρούσα εργασία να ανταποκρίνεται στις προσδοκίες της.
- Το επόμενο πρόσωπο στο οποίο οφείλω επίσης ένα μεγάλο ευχαριστώ είναι ο κ. Τσιβιλής Σωτήρης, Καθηγητής Ε.Μ.Π. και μέλος της τριμελούς συμβουλευτικής επιτροπής μου. Πέραν της αμέριστης βοήθειας και συμπαράστασης που μου παρείχε επιλύοντάς μου κάθε απορία και στηρίζοντάς με ποικιλοτρόπως ήταν ο άνθρωπος που βοήθησε, όλα αυτά τα χρόνια, να αποκτήσει η καθημερινότητά μου πάντα καλή διάθεση και στις πιο δύσκολες εργαστηριακές -και μη- στιγμές.
- Θα ήθελα να ευχαριστήσω επίσης την κ. Θεοδώρα Περράκη, Καθηγήτρια Ε.Μ.Π. και μέλος της τριμελούς συμβουλευτικής επιτροπής μου για όλες τις σημαντικές συμβουλές της στα πλαίσια της διατριβής και όχι μόνο, καθώς και για όλη την υπομονή, τη στήριξη και το χρόνο που μου αφιέρωσε ώστε να είναι εφικτή η ολοκλήρωση της διατριβής αυτής.

Πριν προχωρήσω, θα ήθελα να σταθώ και να πω ότι ήμουν πάρα πολύ τυχερός που είχα τη συγκεκριμένη συμβουλευτική επιτροπή για την εκπόνηση της παρούσας διατριβής και την ευχαριστώ ξανά πάρα πολύ που με ανέχτηκε, με στήριξε και με βοήθησε πραγματικά να αποκτήσω εργαστηριακές γνώσεις και όχι μόνο. Οι παραπάνω γραμμές είναι πραγματικά πάρα πολύ λίγες μπροστά στα τόσα πολλά που μου προσέφεραν.

- Ευχαριστώ τον κ. Μπαδογιάννη Ευστράτιο, Λέκτορα Ε.Μ.Π. για την πολύτιμη βοήθεια του στις εψήσεις των καολινών και τις μετρήσεις των μηχανικών αντοχών και φυσικά για την υποστήριξή του και την επίλυση όλων των ζητημάτων και αποριών που ανέκυπταν. Τον ευχαριστώ επίσης για την τιμή που μου έκανε και δέχτηκε να αποτελέσει μέλος της επταμελούς εξεταστικής επιτροπής μου.
- Θα ήθελα επίσης να ευχαριστήσω τους κ. Σταμάτη Τσίμα και Γεώργιο Μπατή, Καθηγητές Ε.Μ.Π. όπως και τον κ. Κωνσταντίνο Κορνίτσα Καθηγητή Πολυτεχνείου

Κρήτης για την τιμή που μου κάνουν και δέχτηκαν να συμμετάσχουν στην εξεταστική επιτροπή μου.

- Ευχαριστώ πάρα πολύ την κ. Μαρία Περράκη, Λέκτορα Ε.Μ.Π. για την ουσιαστική συμβολή της στη διεξαγωγή των μετρήσεων SEM καθώς και όλες τις συμβουλές και την υποστήριξή της στα πλαίσια της διατριβής αυτής.
- Ευχαριστίες εκφράζω επίσης στο προσωπικό της εταιρίας TITAN Α.Ε. καθώς και τον Υ.Δ. Γιάννη Σφήκα του Εργ. Οπλισμένου Σκυροδέματος της Σχολής Πολιτικών Μηχανικών Ε.Μ.Π. για τη βοήθειά τους στη μέτρηση των μηχανικών αντοχών.
- Ευχαριστώ τους Υ.Δ. Ηλία Μασαβέτα και Χριστίνα Δρόσου για την πραγματοποίηση των μετρήσεων AAS και το υπέροχο συναδελφικό κλίμα που δημιούργησαν.
- Ένα μεγάλο ευχαριστώ στη Δρ. Μηχανικό Χρυσάνθη Παναγιωτοπούλου για τη βοήθεια, τη συμπαράσταση καθώς και τις πολύτιμες επιστημονικές γνώσεις της που συνέβαλλαν ουσιαστικά για την ολοκλήρωση της διατριβής αυτής. Την ευχαριστώ πολύ για τη συνεργασία μας στο εργαστήριο και όλες τις συμβουλές της όλα αυτά τα χρόνια και είμαι πολύ χαρούμενος που τη γνώρισα.
- Τα επόμενα άτομα που θα ήθελα να ευχαριστήσω είναι ο Σωκράτης – Κωνσταντίνος Τεκίδης και η Αριστέα Κουτελιά, Χημικοί Μηχανικοί, που με βοήθησαν στα πλαίσια των διπλωματικών τους εργασιών με τη διεξαγωγή πειραματικών μετρήσεων καθώς και για την υπέροχη συνεργασία τους και το ευχάριστο κλίμα που δημιουργούσαν.
- Ευχαριστώ θερμά τη Δρ. Μηχανικό Άννα Γάκη για τη βοήθεια που μου παρείχε στο να λειτουργώ σωστά σε έναν εργαστηριακό χώρο και για το άψογο συναδελφικό κλίμα που δημιούργησε.
- Τέλος θα ήθελα να ευχαριστήσω ΟΛΑ τα μέλη του εργαστηρίου που με στήριξαν σε αυτό το δύσκολο εγχείρημα με συμβουλές, επιστημονικές ή/και φιλικές. Ευχαριστώ πάρα πολύ την Αφροδίτη, την Αγγελική, τον Δημήτρη, τον Κώστα, τον Κώστα, τον Άρη, τον Βασίλη, τον Χάρη, τη Γεωργία και πολλούς άλλους για το ευχάριστο εργαστηριακό κλίμα, μα πιο πολύ κάποια άτομα από αυτά (?), για την αμέριστη συμπαράστασή τους όλα αυτά τα χρόνια, επιστημονική και ηθική.
- Ένα μεγάλο ευχαριστώ σε νέους φίλους και μέλη ΔΕΠ της Φαρμακευτικής Σχολής που με στήριξαν και με ενθάρρυναν στο δύσκολο εγχείρημα αυτό.
- Αφιερώνω τη συγκεκριμένη διατριβή στους γονείς μου και τους ευχαριστώ που με στήριξαν όλα αυτά τα χρόνια αφού χωρίς αυτούς δεν θα είχα πραγματοποιήσει τίποτα.
- Ευχαριστώ τους συγγενείς μου, τους κουμπάρους μου, τις φίλες μου και τους φίλους μου που με στήριξαν και με στηρίζουν όλα αυτά τα χρόνια και με βοήθησαν στην πραγματοποίηση της συγκεκριμένης διατριβής. Ένα ιδιαίτερο ευχαριστώ στον φίλο Μάκη που ανέχτηκε το μεγαλύτερο μέρος της γκρίνιας και για την υποστήριξή του στην πραγματοποίηση της διατριβής αυτής.
- Θέλω να ευχαριστήσω όσους παρέλειψα να αναφέρω και ζητώ συγγνώμη γιατί είναι πάρα πολλοί, για τη συμπαράστασή τους όλα αυτά τα χρόνια.

ΕΥΧΑΡΙΣΤΩ ΕΙΛΙΚΡΙΝΑ ΟΛΟΥΣ ΟΣΟΥΣ ΣΥΝΕΒΑΛΛΑΝ ΜΕ
ΟΠΟΙΟΝΔΗΠΟΤΕ ΤΡΟΠΟ ΣΤΗΝ ΠΡΑΓΜΑΤΟΠΟΙΗΣΗ ΤΗΣ
ΔΙΑΤΡΙΒΗΣ ΑΥΤΗΣ

Αλέξανδρος Τσιτούρας

Αθήνα, Ιούλιος 2013

ΠΕΡΙΛΗΨΗ

Το θέμα της διατριβής είναι η αξιοποίηση ελληνικών καολινών στην τεχνολογία των γεωπολυμερών. Η τεχνολογία του γεωπολυμερισμού είναι μία σχετικά νέα τεχνολογία με σημαντικές εφαρμογές τόσο στον τομέα των υλικών όσο και στην επεξεργασία αποβλήτων. Ο γεωπολυμερισμός περιλαμβάνει μια χημική αντίδραση μεταξύ ενός αργιλοπυριτικού υλικού και ενός διαλύματος ενεργοποίησης κάτω από έντονα αλκαλικές συνθήκες. Τα προϊόντα που προκύπτουν είναι κυρίως άμορφα και έχουν βελτιωμένες ιδιότητες συγκρινόμενα με τα συμβατικά υλικά, όπως ταχεία ανάπτυξη αντοχών, ανθεκτικότητα σε υψηλές θερμοκρασίες ή διαβρωτικό περιβάλλον κ.ά. Επιπλέον, η διαδικασία παραγωγής των γεωπολυμερών παρουσιάζει σημαντικά πλεονεκτήματα όπως αξιοποίηση βιομηχανικών παραπροϊόντων και αποβλήτων ως πρώτες ύλες, εξοικονόμηση ενέργειας, μειωμένες εκπομπές αερίων θερμοκηπίου και δυνατότητα αδρανοποίησης τοξικών αποβλήτων.

Στα πλαίσια της διατριβής εξετάστηκε ο γεωπολυμερισμός μετακαολινών που προέρχονται από καολίνες με διαφοροποιημένη χημική και ορυκτολογική σύσταση. Αρχικά, μελετήθηκε η αλκαλική διαλυτοποίηση των μετακαολινών και ειδικότερα η επίδραση της θερμοκρασίας έψησης των καολινών και του αλκαλικού ιόντος στο εύρος της διαλυτοποίησης. Στη συνέχεια, με την εφαρμογή του πολυπαραγοντικού μοντέλου σχεδιασμού πειραμάτων Taguchi, έγινε αριστοποίηση των συνθηκών σύνθεσης με κριτήριο τη βελτιστοποίηση των αντοχών σε θλίψη. Τα προϊόντα γεωπολυμερισμού χαρακτηρίστηκαν με περιθλασιμετρία ακτίνων X, φασματοσκοπία υπερύθρου και ηλεκτρονική μικροσκοπία. Τέλος, εξετάστηκε η ανθεκτικότητα γεωπολυμερικών παστών και κονιαμάτων σε υψηλές θερμοκρασίες.

Όπως προέκυψε, οι μετακαολίνες παρουσιάζουν υψηλή διαλυτοποίηση σε αλκαλικά διαλύματα. Το εύρος διαλυτοποίησης εξαρτάται από τη χημική και ορυκτολογική σύσταση των καολινών, την κρυσταλλικότητα του καολινίτη, τη θερμοκρασία έψησης των καολινών και το είδος του αλκαλικού ιόντος. Μεγαλύτερο εύρος διαλυτοποίησης παρουσιάζεται σε διαλύματα NaOH και στους μετακαολίνες που έχουν παραχθεί με έψηση των καολινών στους 650°C.

Ο γεωπολυμερισμός των μετακαολινών είναι μία πολύπλοκη διαδικασία η οποία επηρεάζεται τόσο από τη χημική και ορυκτολογική σύσταση της πρώτης ύλης, όσο και από τη σύσταση του διαλύματος ενεργοποίησης. Οι λόγοι M/Al, Na/(Na+K), [Si]/M₂O (M: Na ή/και K) στο αρχικό μείγμα καθορίζουν τη θλιπτική αντοχή, την ορυκτολογική σύσταση και τη μικροδομή των τελικών προϊόντων. Για όλους τους μετακαολίνες που μελετήθηκαν, ο παράγοντας με τη μεγαλύτερη συμβολή στην ανάπτυξη των αντοχών είναι ο λόγος [Si]/M₂O. Ακολουθεί ο λόγος M/Al, ενώ το είδος του αλκαλίου έχει οριακή επίδραση. Για σταθερές τιμές των παραπάνω παραμέτρων, η αύξηση του λόγου m_{στερεών}/m_{υγρών} προκαλεί σημαντική αύξηση των αντοχών.

Τα γεωπολυμερή με μετακαολίνη παρουσιάζουν αντοχές σε θλίψη μέχρι και 170 MPa, λίγες μόνο ημέρες μετά τη σύνθεσή τους. Οι αντοχές σε θλίψη ενισχύονται ιδιαίτερα από την ύπαρξη χαλαζία ή/και χριστοβαλίτη στην πρώτη ύλη. Έτσι, οι μετακαολίνες που προέρχονται

από πτωχούς καολίνες είναι προτιμητέοι, ως πρώτη ύλη γεωπολυμερισμού, έναντι των, υψηλής καθαρότητας και κόστους, εμπορικών μετακαολινών. Η προσθήκη ασβεστολιθικής άμμου μειώνει τις αντοχές στα γεωπολυμερικά κονιάματα. Η μείωση είναι ανάλογη με το ποσοστό της άμμου. Τα κονιάματα με αναλογία Άμμου/Μετακαολίνη = 3.0 διατηρούν το 30-55% των αντοχών των αντίστοιχων παστών.

Τα γεωπολυμερή με μετακαολίνη έχουν ικανοποιητική ανθεκτικότητα σε υψηλές θερμοκρασίες. Στους 600°C, οι γεωπολυμερικές πάστες διατηρούν μέχρι και το 55% των αντοχών τους, παρουσιάζοντας συρρίκνωση της τάξης του 8%. Στην ίδια θερμοκρασία, τα γεωπολυμερικά κονιάματα διατηρούν μέχρι και το 40% των αντοχών τους, παρουσιάζοντας συρρίκνωση της τάξης του 1%.

Από τα παραπάνω προκύπτει ότι κοιτάσματα πτωχά σε καολινίτη και μη κατάλληλα για τις συμβατικές χρήσεις μπορούν να αξιοποιηθούν στην τεχνολογία γεωπολυμερών.

ABSTRACT

The subject of this thesis is the exploitation of poor kaolins in geopolymer technology. The geopolymer technology has important applications both in the field of materials development and waste treatment. The geopolymer synthesis comprises a chemical reaction between an aluminosilicate material and an activation solution, under high alkaline conditions. The products are mainly amorphous with superior properties compared to conventional construction materials, such as rapid development of mechanical strength and resistance to chemical and thermal attack. Moreover, geopolymerisation exhibits significant benefits such as exploitation of industrial by-products as raw materials, energy save, reduced greenhouse gas emissions and immobilization of toxic waste.

In the present thesis the geopolymerisation of metakaolins coming from kaolins with varying chemical and mineral composition was studied. Initially, the alkaline dissolution of metakaolins and especially the effect of kaolins' calcination temperature and the type of alkali ion were investigated. Then, the Taguchi experimental design model was applied in order to optimize the synthesis conditions on the basis of higher compressive strength. The final products were examined by means of XRD, FTIR and SEM. Finally, the durability of geopolymer pastes and mortars at high temperature was investigated.

As it concluded, all metakaolins exhibit high dissolution in alkaline solutions. The extent of dissolution depends on the mineralogical composition of the kaolin, the crystallinity of the kaolinite, the calcination temperature of the kaolin and the type of the alkali ion. Higher degree of dissolution is achieved in NaOH solution and calcination temperature of 650°C.

The geopolymerisation of metakaolin is a complicated process affected, both, by the chemical and mineralogical composition of the raw material and the composition of the activation solution. The M/Al, Na/(Na+K), [Si]/M₂O (M: Na or/and K) ratios affect the compressive strength, the mineral composition and the microstructure of final products. In all cases, the factor, having the highest impact on the development of compressive strength, is [Si]/M₂O ratio, followed by M/Al ratio, while the kind of alkali ion has a marginal effect. For constant values of the above parameters, increase of the solid/water ratio causes significant increase of compressive strength.

The metakaolin geopolymers exhibit compressive strength up to 170 MPa, only after a few days. The presence of quartz and/or cristobalite in the raw material improves the compressive strength of geopolymers. Thus, metakaolins derived from poor kaolins are preferable, against commercial metakaolins of high cost and high purity. The addition of crashed calcareous sand reduces the compressive strength of geopolymer mortars. The reduction is proportional to the percentage of sand. Mortars with sand/metakaolin ratio of 3.0 maintain 30-55% of the strength of the respective pastes. Metakaolin geopolymers have satisfactory durability at high temperatures. At 600°C, geopolymer pastes maintain up to 55% of their initial strength exhibit an 8% shrinkage while geopolymer mortars maintain up to 40% of their initial strength with only 1% shrinkage.

As it concluded, poor kaolins, non suitable for conventional uses, can be used in geopolymer technology.

ΠΕΡΙΕΧΟΜΕΝΑ

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 1: ΓΕΩΠΟΛΥΜΕΡΗ	1
1.1. Ιστορική αναδρομή	1
1.2. Δομή γεωπολυμερών	5
1.3. Σύνθεση γεωπολυμερών	9
1.3.1. Ζεολιθική σύνθεση	10
1.3.2. Αλκαλική ενεργοποίηση	12
1.3.3. Γεωπολυμερική σύνθεση	13
1.3.4. Διαφορές ζεολιθικής-γεωπολυμερικής σύνθεσης	20
1.4. Πρώτες ύλες γεωπολυμερισμού	21
1.4.1. Ιπτάμενη Τέφρα	22
1.4.2. Σκωρία	23
1.4.3. Άλλες πρώτες ύλες	23
1.4.4. Πρόσθετα – αδρανή υλικά	23
1.5. Ιδιότητες γεωπολυμερών	25
1.5.1. Φυσικές Ιδιότητες	25
1.5.2. Χημικές Ιδιότητες	28
1.5.3. Ανθεκτικότητα σε διαβρωτικό περιβάλλον	29
1.5.4. Ανθεκτικότητα σε υψηλές θερμοκρασίες	29
1.6. Εφαρμογές γεωπολυμερών	31
1.6.1. Δομικά Υλικά	32
1.6.2. Σταθεροποίηση τοξικών αποβλήτων	35
1.6.3. Πυρίμαχα υλικά ειδικών χρήσεων	36
1.6.4. Διακοσμητικές κατασκευές	37
1.6.5. Αποκατάσταση έργων τέχνης	37
1.6.6. Τα γεωπολυμερή στην αρχαιότητα	39
1.7. Τα γεωπολυμερή σε σχέση με τα συμβατικά δομικά υλικά	41
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 2: ΚΑΟΛΙΝΗΣ-ΜΕΤΑΚΑΟΛΙΝΗΣ	45
2.1. Καολίνης	45
2.2. Μετακαολίνης	49
2.3. Οικονομικά στοιχεία	51
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 3: ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΚΗ ΑΝΑΣΚΟΠΗΣΗ	52
3.1. Παράμετροι γεωπολυμερισμού	52
3.1.1. Θερμοκρασία έψησης καολίνη	52
3.1.2. Συνθήκες ωρίμανσης	53

3.1.3. Διαλυτό πυρίτιο	53
3.1.4. Το Al στα γεωπολυμερή	55
3.1.5. Τα αλκάλια στο γεωπολυμερισμό	56
3.1.6. Αλκαλικότητα – συγκέντρωση διαλύματος ενεργοποίησης	58
3.1.7. Το νερό στο γεωπολυμερισμό	58
3.1.8. Ειδική επιφάνεια (specific surface area)	59
3.1.9. Υποβοήθηση γεωπολυμερισμού	59
3.2. Κινητική γεωπολυμερισμού	60
3.3. Μικροδομή γεωπολυμερών	62
3.4. Ιδιότητες και εφαρμογές γεωπολυμερών	65

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 4: ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΟΣ ΣΧΕΔΙΑΣΜΟΣ ΜΕ ΤΗ ΜΕΘΟΔΟ TAGUCHI

4.1 Πειραματικοί σχεδιασμοί	74
4.2. Μεθοδολογία Taguchi	75
4.3. Σχεδιασμός πειραμάτων με τη μέθοδο Taguchi	78

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 5: ΤΟΠΟΘΕΤΗΣΗ ΘΕΜΑΤΟΣ

80

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 6: ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ

83

6.1. Πρώτες ύλες	83
6.2. Θερμική επεξεργασία καολινών	90
6.3. Αλκαλική διαλυτοποίηση πρώτων υλών	90
6.4. Σύνθεση γεωπολυμερών	90
6.5. Σύνθεση κονιαμάτων γεωπολυμερών	95
6.6. Θερμική κατεργασία δειγμάτων	95
6.7. Αναλυτικές τεχνικές	96

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 7: ΘΕΡΜΙΚΗ ΕΠΕΞΕΡΓΑΣΙΑ ΠΡΩΤΩΝ ΥΛΩΝ

100

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 8: ΑΛΚΑΛΙΚΗ ΔΙΑΛΥΤΟΠΟΙΗΣΗ ΠΡΩΤΩΝ ΥΛΩΝ

105

8.1. Προσδιορισμός διαλυτού Si και Al	105
8.2. Επίδραση του αλκαλικού κατιόντος στη διαλυτοποίηση των πρώτων υλών	107
8.3. Επίδραση της θερμοκρασίας έψησης στη διαλυτοποίηση των πρώτων υλών	109
8.4. Σύγκριση μετακαολινών	112

8.5. Χαρακτηρισμός στερεού υπολείμματος	114
8.6. Συμπεράσματα	116

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 9: ΕΠΙΔΡΑΣΗ ΠΑΡΑΜΕΤΡΩΝ ΣΤΟΝ ΓΕΩΠΟΛΥΜΕΡΙΣΜΟ

9.1. Επίδραση λόγου Si/Al	117
9.1.1. Ανάπτυξη μηχανικών ανοχών	118
9.1.2. Χαρακτηρισμός γεωπολυμερών	119
9.1.3. Μικροδομή γεωπολυμερών	123
9.2. Επίδραση λόγου Na/(Na+K)	127
9.2.1. Ανάπτυξη μηχανικών ανοχών	127
9.2.2. Χαρακτηρισμός γεωπολυμερών	128
9.2.3. Μικροδομή γεωπολυμερών	130
9.3. Ερμηνεία-Σχολιασμός	132
9.4. Συμπεράσματα	133

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 10: ΑΡΙΣΤΟΠΟΙΗΣΗ ΣΥΝΘΗΚΩΝ ΣΥΝΘΕΣΗΣ

10.1. Επιλογή παραμέτρων σύνθεσης	134
10.2. Σχεδιασμός πειραμάτων με τη χρήση του πολυπαραγοντικού μοντέλου Taguchi	136
10.3. Προσδιορισμός των βέλτιστων συνθηκών σύνθεσης γεωπολυμερών με μετακαολίνη MSC	140
10.3.1. Ανάπτυξη μηχανικών ανοχών	140
10.3.2. Χαρακτηρισμός γεωπολυμερών	142
10.3.3. Μορφολογία γεωπολυμερών	152
10.3.4. Ερμηνεία-Σχολιασμός	156
10.3.5. Επίδραση λόγου $m_{\text{στερεών}}/m_{\text{υγρών}}$ γεωπολυμερών μετακαολίνη MSC	159
10.3.5.1. Μηχανικές αντοχές	159
10.3.5.2. Χαρακτηρισμός γεωπολυμερών	160
10.3.5.3. Ερμηνεία-Σχολιασμός	162
10.4. Προσδιορισμός των βέλτιστων συνθηκών σύνθεσης γεωπολυμερών με μετακαολίνη MK2	163
10.4.1. Ανάπτυξη μηχανικών ανοχών	163
10.4.2. Χαρακτηρισμός γεωπολυμερών	166
10.4.3. Ερμηνεία-Σχολιασμός	169
10.4.4. Επίδραση λόγου $m_{\text{στερεών}}/m_{\text{υγρών}}$ γεωπολυμερών μετακαολίνη MK2	171
10.4.4.1. Μηχανικές αντοχές	171
10.4.4.2. Χαρακτηρισμός γεωπολυμερών	172
10.4.4.3. Ερμηνεία-Σχολιασμός	174

10.5. Προσδιορισμός των βέλτιστων συνθηκών σύνθεσης γεωπολυμερών με μετακαολίνη ΜΚ0	177
10.5.1. Ανάπτυξη μηχανικών ανοχών	177
10.5.2. Χαρακτηρισμός γεωπολυμερών	180
10.5.3. Ερμηνεία-Σχολιασμός	186
10.5.4. Επίδραση λόγου $m_{\text{στερεών}}/m_{\text{υγρών}}$ γεωπολυμερών μετακαολίνη ΜΚ0	188
10.5.4.1. Μηχανικές αντοχές	188
10.5.4.2. Χαρακτηρισμός γεωπολυμερών	189
10.5.4.3. Ερμηνεία-Σχολιασμός	192
10.6. Δοκιμές επιβεβαίωσης	192
10.7. Σύγκριση μετακαολινών	194
10.8. Συμπεράσματα	196

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 11: ΣΥΝΘΕΣΗ ΚΑΙ ΧΑΡΑΚΤΗΡΙΣΜΟΣ

ΓΕΩΠΟΛΥΜΕΡΙΚΩΝ ΚΟΝΙΑΜΑΤΩΝ 197

11.1. Σύνθεση γεωπολυμερικών κονιαμάτων	197
11.2. Αντοχές σε θλίψη γεωπολυμερικών κονιαμάτων	198
11.3. Χαρακτηρισμός γεωπολυμερικών κονιαμάτων	200
11.4. Ερμηνεία-Σχολιασμός	202
11.5. Συμπεράσματα	203

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 12: ΑΝΘΕΚΤΙΚΟΤΗΤΑ ΓΕΩΠΟΛΥΜΕΡΩΝ

ΣΕ ΥΨΗΛΕΣ ΘΕΡΜΟΚΡΑΣΙΕΣ 204

12.1. Ανθεκτικότητα γεωπολυμερικών παστών με μετακαολίνη MSC	204
12.1.1. Οπτική επιθεώρηση	204
12.1.2. Μεταβολή μάζας	205
12.1.3. Μεταβολή όγκου	205
12.1.4. Μεταβολή ταχύτητας υπερήχων	206
12.1.5. Μηχανικές αντοχές	207
12.1.6. Χαρακτηρισμός γεωπολυμερικών παστών	207
12.1.7. Μορφολογία γεωπολυμερικών παστών	209
12.1.8. Ερμηνεία-Σχολιασμός	211
12.2. Ανθεκτικότητα γεωπολυμερικών κονιαμάτων με μετακαολίνη MSC	212
12.2.1. Οπτική επιθεώρηση	212
12.2.2. Μεταβολή μάζας	212
12.2.3. Μεταβολή όγκου	214
12.2.4. Μεταβολή ταχύτητας υπερήχων	214
12.2.5. Μηχανικές αντοχές	215
12.2.6. Χαρακτηρισμός γεωπολυμερικών κονιαμάτων	216

12.2.7. Ερμηνεία-Σχολιασμός	217
12.3. Ανθεκτικότητα γεωπολυμερικών παστών με μετακαολίνη MK2	219
12.3.1. Οπτική επιθεώρηση	219
12.3.2. Μεταβολή μάζας	219
12.3.3. Μεταβολή όγκου	220
12.3.4. Μεταβολή ταχύτητας υπερήχων	220
12.3.5. Μηχανικές αντοχές	222
12.3.6. Χαρακτηρισμός γεωπολυμερικών παστών	222
12.3.7. Ερμηνεία-Σχολιασμός	223
12.4. Ανθεκτικότητα γεωπολυμερικών κονιαμάτων με μετακαολίνη MSC	224
12.4.1. Οπτική επιθεώρηση	224
12.4.2. Μεταβολή μάζας	224
12.4.3. Μεταβολή όγκου	225
12.4.4. Μεταβολή ταχύτητας υπερήχων	226
12.4.5. Μηχανικές αντοχές	227
12.4.6. Χαρακτηρισμός γεωπολυμερικών κονιαμάτων	227
12.4.7. Ερμηνεία-Σχολιασμός	228
12.5. Σύγκριση γεωπολυμερικών παστών και κονιαμάτων	230
12.6. Συμπεράσματα	233
 ΚΕΦΑΛΑΙΟ 13: ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ	 235
 ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ	 237
 ΒΙΟΓΡΑΦΙΚΟ ΣΗΜΕΙΩΜΑ	 251

ΕΥΡΕΤΗΡΙΟ ΣΧΗΜΑΤΩΝ

Σχήμα 5.1:	Συνολικό διάγραμμα ροής της πειραματικής διαδικασίας	82
Σχήμα 6.1:	Διαγράμματα XRD των καολινών	84
Σχήμα 6.2:	Διάγραμμα XRD εμπορικού μετακαολίνη MSC	85
Σχήμα 6.3:	Διάγραμμα XRD ασβεστολιθικής άμμου	86
Σχήμα 6.4:	Διάγραμμα κοκκομετρικής κατανομής μετακαολίνη MK0	87
Σχήμα 6.5:	Διάγραμμα κοκκομετρικής κατανομής μετακαολίνη MK2	88
Σχήμα 6.6:	Διάγραμμα κοκκομετρικής κατανομής εμπορικού μετακαολίνη MSC	89
Σχήμα 6.7:	Διάγραμμα ροής διαλυτοποίησης πρώτων υλών	91
Σχήμα 6.8:	Διάγραμμα ροής σύνθεσης γεωπολυμερών	94
Σχήμα 6.9:	Διάγραμμα ροής πειραματικής διαδικασίας θερμικής κατεργασίας δειγμάτων	97
Σχήμα 7.1:	Διαγράμματα XRD του καολίνη K0 πριν και μετά τη θερμική του επεξεργασία στους 650, 750 και 850°C	101
Σχήμα 7.2:	Διαγράμματα XRD του καολίνη K1 πριν και μετά τη θερμική του επεξεργασία στους 650, 750 και 850°C	101
Σχήμα 7.3:	Διαγράμματα XRD του καολίνη K2 πριν και μετά τη θερμική του επεξεργασία στους 650, 750 και 850°C	102
Σχήμα 7.4:	Διαγράμματα XRD του καολίνη K3 πριν και μετά τη θερμική του επεξεργασία στους 650, 750 και 850°C	102
Σχήμα 7.5:	Διαγράμματα XRD του καολίνη K3 πριν και μετά τη θερμική του επεξεργασία στους 650, 750 και 850°C	103
Σχήμα 8.1:	Ποσοστό διαλυτοποιημένου Si (%) πρώτων υλών κατόπιν θερμικής επεξεργασίας τους (650°C), σε συνάρτηση με το είδος αλκαλικού ιόντος (Na, K)	107
Σχήμα 8.2:	Ποσοστό διαλυτοποιημένου Al (%) πρώτων υλών κατόπιν θερμικής επεξεργασίας τους (650°C), σε συνάρτηση με το είδος αλκαλικού ιόντος (Na, K)	108
Σχήμα 8.3:	Ποσοστό διαλυτοποιημένου Si (%) πρώτων υλών κατόπιν θερμικής επεξεργασίας τους (750°C), σε συνάρτηση με το είδος αλκαλικού ιόντος (Na, K)	108

Σχήμα 8.4:	Ποσοστό διαλυτοποιημένου Al (%) πρώτων υλών κατόπιν θερμικής επεξεργασίας τους (750°C), σε συνάρτηση με το είδος αλκαλικού ιόντος (Na, K)	109
Σχήμα 8.5:	Ποσοστό διαλυτοποιημένου Si (%) και Al (%) καολίνη KC, σε συνάρτηση με τη θερμοκρασία έψησης (NaOH 10M)	111
Σχήμα 8.6:	Ποσοστό διαλυτοποιημένου Si (%) πρώτων υλών (MK0, MK1, MK2 και MK3), σε συνάρτηση με τη θερμοκρασία έψησης (NaOH 10M)	111
Σχήμα 8.7:	Ποσοστό διαλυτοποιημένου Al (%) πρώτων υλών (MK0, MK1, MK2 και MK3), σε συνάρτηση με τη θερμοκρασία έψησης (NaOH 10M)	112
Σχήμα 8.8:	Ποσοστό Si (%) διαλυτοποιημένων πρώτων υλών κατόπιν θερμικής επεξεργασίας τους (650°C), σε διαλύματα NaOH/ KOH 10M	113
Σχήμα 8.9:	Ποσοστό Al (%) διαλυτοποιημένων πρώτων υλών κατόπιν θερμικής επεξεργασίας τους (650°C), σε διαλύματα NaOH/ KOH 10M	114
Σχήμα 8.10:	Διαγράμματα XRD των στερεών υπολειμμάτων των θερμικά επεξεργασμένων πρώτων υλών στους 650°C, μετά από παραμονή σε διάλυμα NaOH 10M	115
Σχήμα 8.11:	Διαγράμματα XRD των στερεών υπολειμμάτων των θερμικά επεξεργασμένων πρώτων υλών στους 750°C, μετά από παραμονή σε διάλυμα NaOH 10M	115
Σχήμα 9.1:	Αντοχές σε θλίψη γεωπολυμερών από μετακαολίνη MSC, σε συνάρτηση με το λόγο Si/Al	119
Σχήμα 9.2:	Διαγράμματα XRD του μετακαολίνη MSC και των αντίστοιχων γεωπολυμερών, σε σχέση με το λόγο Si/Al	120
Σχήμα 9.3:	FTIR φάσματα του μετακαολίνη MSC και των αντίστοιχων γεωπολυμερών, σε σχέση με το λόγο Si/Al	121
Σχήμα 9.4:	Αντοχές σε θλίψη γεωπολυμερών από μετακαολίνη, σε συνάρτηση με το λόγο Na/(Na+K)	128
Σχήμα 9.5:	Διαγράμματα XRD του εμπορικού μετακαολίνη MSC και των γεωπολυμερών με πρώτη ύλη τον μετακαολίνη MSC, σε συνάρτηση με το λόγο Na/(Na+K)	129
Σχήμα 9.6:	FTIR φάσματα του μετακαολίνη MSC και των γεωπολυμερών με πρώτη ύλη τον μετακαολίνη MSC, σε συνάρτηση με το λόγο Na/(Na+K)	130
Σχήμα 10.1:	Αντοχές σε θλίψη των γεωπολυμερών από τον μετακαολίνη MSC	141
Σχήμα 10.2:	Αποτελέσματα των πειραμάτων σύνθεσης των γεωπολυμερών από τον μετακαολίνη MSC, με βάση τις συνθήκες του γεωπολυμερισμού	141
Σχήμα 10.3:	Επίδραση των παραμέτρων σύνθεσης στις αντοχές των γεωπολυμερών από τον μετακαολίνη MSC, σύμφωνα με το εύρος τιμών τους	142

Σχήμα 10.4:	Διαγράμματα XRD του μετακαολίνη MSC και των γεωπολυμερών που παρασκευάστηκαν με $[Si]/M_2O = 0.00$, σύμφωνα με τις συνθήκες του Πίνακα 10.4	144
Σχήμα 10.5:	Διαγράμματα XRD του μετακαολίνη MSC και των γεωπολυμερών που παρασκευάστηκαν με $[Si]/M_2O = 0.50$, σύμφωνα με τις συνθήκες του Πίνακα 10.4	144
Σχήμα 10.6:	Διαγράμματα XRD του μετακαολίνη MSC και των γεωπολυμερών που παρασκευάστηκαν με $[Si]/M_2O = 1.00$, σύμφωνα με τις συνθήκες του Πίνακα 10.4	145
Σχήμα 10.7:	Διαγράμματα XRD του μετακαολίνη MSC και των γεωπολυμερών που παρασκευάστηκαν με $[Si]/M_2O = 1.50$, σύμφωνα με τις συνθήκες του Πίνακα 10.4	145
Σχήμα 10.8:	Διαγράμματα XRD του μετακαολίνη MSC και των γεωπολυμερών που παρασκευάστηκαν με $[Si]/M_2O = 2.00$, σύμφωνα με τις συνθήκες του Πίνακα 10.4	146
Σχήμα 10.9:	FTIR φάσματα του μετακαολίνη MSC και των γεωπολυμερών που παρασκευάστηκαν με $[Si]/M_2O = 0.00$, σύμφωνα με τις συνθήκες του Πίνακα 10.4	147
Σχήμα 10.10:	FTIR φάσματα του μετακαολίνη MSC και των γεωπολυμερών που παρασκευάστηκαν με $[Si]/M_2O = 0.50$, σύμφωνα με τις συνθήκες του Πίνακα 10.4	148
Σχήμα 10.11:	FTIR φάσματα του μετακαολίνη MSC και των γεωπολυμερών που παρασκευάστηκαν με $[Si]/M_2O = 1.00$, σύμφωνα με τις συνθήκες του Πίνακα 10.4	148
Σχήμα 10.12:	FTIR φάσματα του μετακαολίνη MSC και των γεωπολυμερών που παρασκευάστηκαν με $[Si]/M_2O = 1.50$, σύμφωνα με τις συνθήκες του Πίνακα 10.4	149
Σχήμα 10.13:	FTIR φάσματα του μετακαολίνη MSC και των γεωπολυμερών που παρασκευάστηκαν με $[Si]/M_2O = 2.00$, σύμφωνα με τις συνθήκες του Πίνακα 10.4	149
Σχήμα 10.14:	Αντοχές σε θλίψη των γεωπολυμερών από τον μετακαολίνη MSC για τιμές λόγων $M/Al = 0.75$, $Na/(Na+K) = 0.50$ και $[Si]/M_2O = 1.50$, σε συνάρτηση με το λόγο $m_{\text{στερεών}}/m_{\text{υγρών}}$	160
Σχήμα 10.15:	Διαγράμματα XRD του μετακαολίνη MSC και των γεωπολυμερών που παρασκευάστηκαν με τιμές λόγων $M/Al = 0.75$, $Na/(Na+K) = 0.50$ και $[Si]/M_2O = 1.50$, σε συνάρτηση με το λόγο $m_{\text{στερεών}}/m_{\text{υγρών}}$ (ή S/L)	161
Σχήμα 10.16:	FTIR φάσματα του μετακαολίνη MSC και των γεωπολυμερών που παρασκευάστηκαν με τιμές λόγων $M/Al = 0.75$, $Na/(Na+K) = 0.50$ και $[Si]/M_2O = 1.50$, σε συνάρτηση με το λόγο $m_{\text{στερεών}}/m_{\text{υγρών}}$ (ή S/L)	162
Σχήμα 10.17:	Αντοχές σε θλίψη των γεωπολυμερών από τον μετακαολίνη MK2	164

Σχήμα 10.18:	Αποτελέσματα των πειραμάτων σύνθεσης των γεωπολυμερών από τον μετακαολίνη MK2, με βάση τις συνθήκες του γεωπολυμερισμού	165
Σχήμα 10.19:	Επίδραση των παραμέτρων σύνθεσης στις αντοχές των γεωπολυμερών από τον μετακαολίνη MK2, σύμφωνα με το εύρος τιμών τους	165
Σχήμα 10.20:	Διαγράμματα XRD του μετακαολίνη MK2 και των γεωπολυμερών που παρασκευάστηκαν με $[Si]/M_2O = 0.00$, σύμφωνα με τις συνθήκες του Πίνακα 10.4	167
Σχήμα 10.21:	Διαγράμματα XRD του μετακαολίνη MK2 και των γεωπολυμερών που παρασκευάστηκαν με $[Si]/M_2O = 0.50$, σύμφωνα με τις συνθήκες του Πίνακα 10.4	167
Σχήμα 10.22:	Διαγράμματα XRD του μετακαολίνη MK2 και των γεωπολυμερών που παρασκευάστηκαν με $[Si]/M_2O = 1.00$, σύμφωνα με τις συνθήκες του Πίνακα 10.4	168
Σχήμα 10.23:	Διαγράμματα XRD του μετακαολίνη MK2 και των γεωπολυμερών που παρασκευάστηκαν με $[Si]/M_2O = 1.50$, σύμφωνα με τις συνθήκες του Πίνακα 10.4	168
Σχήμα 10.24:	Διαγράμματα XRD του μετακαολίνη MK2 και των γεωπολυμερών που παρασκευάστηκαν με $[Si]/M_2O = 2.00$, σύμφωνα με τις συνθήκες του Πίνακα 10.4	169
Σχήμα 10.25:	Αντοχές σε θλίψη των γεωπολυμερών από τον μετακαολίνη MK2 για τιμές λόγων $M/Al = 1.00$, $Na/(Na+K) = 0.25$ και $[Si]/M_2O = 1.00$, σε συνάρτηση με το λόγο $m_{\text{στερεών}}/m_{\text{υγρών}}$	172
Σχήμα 10.26:	Διαγράμματα XRD του μετακαολίνη MK2 και των γεωπολυμερών που παρασκευάστηκαν με τιμές λόγων $M/Al = 1.00$, $Na/(Na+K) = 0.25$ και $[Si]/M_2O = 1.00$, σε συνάρτηση με το λόγο $m_{\text{στερεών}}/m_{\text{υγρών}}$ (ή S/L)	173
Σχήμα 10.27:	FTIR φάσματα του μετακαολίνη MK2 και του γεωπολυμερούς που παρασκευάστηκε με τιμές λόγων $M/Al = 1.00$, $Na/(Na+K) = 0.25$, $[Si]/M_2O = 1.00$ και $m_{\text{στερεών}}/m_{\text{υγρών}} = 4.50$	174
Σχήμα 10.28:	Μηχανισμοί συμμετοχής SiO_2 στο γεωπολυμερισμό	177
Σχήμα 10.29:	Αντοχές σε θλίψη των γεωπολυμερών από τον μετακαολίνη MK0	179
Σχήμα 10.30:	Αποτελέσματα των πειραμάτων σύνθεσης των γεωπολυμερών από τον μετακαολίνη MK0, με βάση τις συνθήκες του γεωπολυμερισμού	179
Σχήμα 10.31:	Επίδραση των παραμέτρων σύνθεσης στις αντοχές των γεωπολυμερών από τον μετακαολίνη MK0, σύμφωνα με το εύρος τιμών τους	180
Σχήμα 10.32:	Διαγράμματα XRD του μετακαολίνη MK0 και των γεωπολυμερών που παρασκευάστηκαν με $[Si]/M_2O = 0.00$, σύμφωνα με τις συνθήκες του Πίνακα 10.5	181

Σχήμα 10.33:	Διαγράμματα XRD του μετακαολίνη MK0 και των γεωπολυμερών που παρασκευάστηκαν με $[Si]/M_2O = 0.50$, σύμφωνα με τις συνθήκες του Πίνακα 10.5	182
Σχήμα 10.34:	Διαγράμματα XRD του μετακαολίνη MK0 και των γεωπολυμερών που παρασκευάστηκαν με $[Si]/M_2O = 1.00$, σύμφωνα με τις συνθήκες του Πίνακα 10.5	182
Σχήμα 10.35:	Διαγράμματα XRD του μετακαολίνη MK0 και των γεωπολυμερών που παρασκευάστηκαν με $[Si]/M_2O = 1.50$, σύμφωνα με τις συνθήκες του Πίνακα 10.5	183
Σχήμα 10.36:	Διαγράμματα XRD του μετακαολίνη MK0 και των γεωπολυμερών που παρασκευάστηκαν με $[Si]/M_2O = 2.00$, σύμφωνα με τις συνθήκες του Πίνακα 10.5	183
Σχήμα 10.37:	FTIR φάσματα του μετακαολίνη MK0 και των γεωπολυμερών που παρασκευάστηκαν με τις συνθήκες των Πειραμάτων 05, 09, 16, 21, 22 και 25 του Πίνακα 10.5	185
Σχήμα 10.38:	Αντοχές σε θλίψη των γεωπολυμερών από τον μετακαολίνη MK0 για τιμές λόγων $M/Al = 1.30$, $Na/(Na+K) = 1.00$ και $[Si]/M_2O = 1.50$, σε συνάρτηση με το λόγο $m_{\text{στερεών}}/m_{\text{υγρών}}$	189
Σχήμα 10.39:	Διαγράμματα XRD του μετακαολίνη MK0 και των γεωπολυμερών που παρασκευάστηκαν με τιμές λόγων $M/Al = 1.30$, $Na/(Na+K) = 1.00$ και $[Si]/M_2O = 1.50$, σε συνάρτηση με το λόγο $m_{\text{στερεών}}/m_{\text{υγρών}}$ (ή S/L)	190
Σχήμα 10.40:	FTIR φάσματα του μετακαολίνη MK0 και των γεωπολυμερών που παρασκευάστηκαν με τιμές λόγων $M/Al = 1.30$, $Na/(Na+K) = 1.00$, $[Si]/M_2O = 1.50$ και τιμές $m_{\text{στερεών}}/m_{\text{υγρών}}$: 3.00 και 3.50	191
Σχήμα 11.1:	Αντοχές σε θλίψη των κονιαμάτων γεωπολυμερών με μετακαολίνη MSC, σε συνάρτηση με το λόγο A/M (Άμμος/Μετακαολίνης)	198
Σχήμα 11.2:	Αντοχές σε θλίψη των κονιαμάτων γεωπολυμερών με μετακαολίνη MK2, σε συνάρτηση με το λόγο A/M (Άμμος/Μετακαολίνης)	199
Σχήμα 11.3:	Συσχέτιση των αντοχών των γεωπολυμερικών κονιαμάτων με τις αντοχές των αντίστοιχων παστών	200
Σχήμα 11.4:	Διαγράμματα XRD του μετακαολίνη MSC, της ασβεστολιθικής άμμου και των αντίστοιχων κονιαμάτων, σε συνάρτηση με το λόγο A/M (Άμμος/Μετακαολίνης)	201
Σχήμα 11.5:	Διαγράμματα XRD του μετακαολίνη MK2, της ασβεστολιθικής άμμου και των αντίστοιχων κονιαμάτων, σε συνάρτηση με το λόγο A/M (Άμμος/Μετακαολίνης)	201
Σχήμα 12.1:	Φωτογραφίες των γεωπολυμερικών παστών από μετακαολίνη MSC, σε συνάρτηση με τη θερμοκρασία έκθεσης	205
Σχήμα 12.2:	Απώλεια μάζας (%) των γεωπολυμερικών παστών από μετακαολίνη MSC, σε συνάρτηση με τη θερμοκρασία έκθεσης	206

Σχήμα 12.3:	Απώλεια όγκου (%) των γεωπολυμερικών παστών από μετακαολίνη MSC, σε συνάρτηση με τη θερμοκρασία έκθεσης	206
Σχήμα 12.4:	Ταχύτητα υπερήχων των γεωπολυμερικών παστών από μετακαολίνη MSC, σε συνάρτηση με τη θερμοκρασία έκθεσης	207
Σχήμα 12.5:	Αντοχές σε θλίψη των γεωπολυμερικών παστών από μετακαολίνη MSC, σε συνάρτηση με τη θερμοκρασία έκθεσης	208
Σχήμα 12.6:	Διαγράμματα XRD του μετακαολίνη MSC και των αντίστοιχων γεωπολυμερικών παστών, σε συνάρτηση με τη θερμοκρασία έκθεσης	208
Σχήμα 12.7:	FTIR φάσματα του μετακαολίνη MSC και των αντίστοιχων γεωπολυμερικών παστών, σε συνάρτηση με τη θερμοκρασία έκθεσης	209
Σχήμα 12.8:	Φωτογραφίες των γεωπολυμερικών κονιαμάτων με μετακαολίνη MSC, σε συνάρτηση με τη θερμοκρασία έκθεσης	213
Σχήμα 12.9:	Απώλεια μάζας (%) των γεωπολυμερικών κονιαμάτων με μετακαολίνη MSC, σε συνάρτηση με τη θερμοκρασία έκθεσης	213
Σχήμα 12.10:	Απώλεια όγκου (%) των γεωπολυμερικών κονιαμάτων με μετακαολίνη MSC, σε συνάρτηση με τη θερμοκρασία έκθεσης	214
Σχήμα 12.11:	Ταχύτητα υπερήχων των γεωπολυμερικών κονιαμάτων με μετακαολίνη MSC, σε συνάρτηση με τη θερμοκρασία έκθεσης	215
Σχήμα 12.12:	Αντοχές σε θλίψη των γεωπολυμερικών κονιαμάτων με μετακαολίνη MSC, σε συνάρτηση με τη θερμοκρασία έκθεσης	216
Σχήμα 12.13:	Διαγράμματα XRD του μετακαολίνη MSC, της ασβεστολιθικής άμμου και των αντίστοιχων γεωπολυμερικών κονιαμάτων, σε σχέση με τη θερμοκρασία έκθεσης	217
Σχήμα 12.14:	Φωτογραφίες των γεωπολυμερικών παστών από μετακαολίνη MK2, σε συνάρτηση με τη θερμοκρασία έκθεσης	219
Σχήμα 12.15:	Απώλεια μάζας (%) των γεωπολυμερικών παστών από μετακαολίνη MK2, σε συνάρτηση με τη θερμοκρασία έκθεσης	220
Σχήμα 12.16:	Απώλεια όγκου (%) των γεωπολυμερικών παστών από μετακαολίνη MK2, σε συνάρτηση με τη θερμοκρασία έκθεσης	221
Σχήμα 12.17:	Ταχύτητα υπερήχων των γεωπολυμερικών παστών από μετακαολίνη MK2, σε συνάρτηση με τη θερμοκρασία έκθεσης	221
Σχήμα 12.18:	Αντοχές σε θλίψη των γεωπολυμερικών παστών από μετακαολίνη MK2, σε συνάρτηση με τη θερμοκρασία έκθεσης	222
Σχήμα 12.19:	Διαγράμματα XRD του μετακαολίνη MK2 και των αντίστοιχων γεωπολυμερικών παστών, σε συνάρτηση με τη θερμοκρασία έκθεσης	223
Σχήμα 12.20:	Φωτογραφίες των γεωπολυμερικών κονιαμάτων με μετακαολίνη MK2, σε συνάρτηση με τη θερμοκρασία έκθεσης	225

Σχήμα 12.21:	Απώλεια μάζας (%) των γεωπολυμερικών κονιαμάτων με μετακαολίνη MK2, σε συνάρτηση με τη θερμοκρασία έκθεσης	225
Σχήμα 12.22:	Απώλεια όγκου (%) των γεωπολυμερικών κονιαμάτων με μετακαολίνη MK2, σε συνάρτηση με τη θερμοκρασία έκθεσης	226
Σχήμα 12.23:	Ταχύτητα υπερήχων των γεωπολυμερικών κονιαμάτων με μετακαολίνη MK2, σε συνάρτηση με τη θερμοκρασία έκθεσης	226
Σχήμα 12.24:	Αντοχές σε θλίψη των γεωπολυμερικών κονιαμάτων με μετακαολίνη MK2, σε συνάρτηση με τη θερμοκρασία έκθεσης	227
Σχήμα 12.25:	Διαγράμματα XRD του μετακαολίνη MK2, της ασβεστολιθικής άμμου και των γεωπολυμερικών κονιαμάτων με πρώτη ύλη τον μετακαολίνη MK2, σε συνάρτηση με τη θερμοκρασία επεξεργασίας	228
Σχήμα 12.26:	Απώλεια μάζας (%) των γεωπολυμερικών παστών και των αντίστοιχων κονιαμάτων, σε σχέση με τη θερμοκρασία έκθεσης	230
Σχήμα 12.27:	Απώλεια όγκου (%) των γεωπολυμερικών παστών και των αντίστοιχων κονιαμάτων, σε σχέση με τη θερμοκρασία έκθεσης	231
Σχήμα 12.28:	Εναπομένουσα ταχύτητα υπερήχων των γεωπολυμερικών παστών και των αντίστοιχων κονιαμάτων, σε σχέση με τη θερμοκρασία έκθεσης	232
Σχήμα 12.29:	Παραμένουσες αντοχές (%) των γεωπολυμερικών παστών και των αντίστοιχων κονιαμάτων, σε συνάρτηση με τη θερμοκρασία έκθεσης	233

ΕΥΡΕΤΗΡΙΟ ΠΙΝΑΚΩΝ

Πίνακας 1.1:	Τύπος γεωπολυμερούς βάσει της δομικής του μονάδας	7
Πίνακας 1.2:	Συνθετικοί εμπορικοί ζεόλιθοι σύμφωνα με το λόγο Si/Al	11
Πίνακας 1.3:	Παράμετροι σύνθεσης και εύρος τιμών τους, σύμφωνα με τον Davidovits	13
Πίνακας 1.4:	Προϊόντα που σχηματίζονται σύμφωνα με την υδροθερμική μέθοδο από στερεές αργιλοπυριτικές πρώτες ύλες σε διαφορετικές θερμοκρασίες και λόγους στερεών/υγρά	20
Πίνακας 1.5:	Συρρίκνωση % γεωπολυμερικού τσιμέντου σε σύγκριση με το τσιμέντο Portland	26
Πίνακας 1.6:	Τιμές διαπερατότητας διάφορων υλικών	26
Πίνακας 1.7:	Ενδεικτικές τιμές μηχανικών ιδιοτήτων γεωπολυμερών	27
Πίνακας 1.8:	Τύποι γεωπολυμερών και τιμές pH	28
Πίνακας 1.9:	Χημικές ιδιότητες για γεωπολυμερή τύπου (K,Ca) – PSS και (K,Ca) – PSDS	29
Πίνακας 1.10:	Σύγκριση κατανάλωσης ενέργειας κατά τη σύνθεση τσιμέντου Portland και τσιμέντων από γεωπολυμερή, όπου η μέγιστη κατανάλωση αντιστοιχεί στο 100% για το Portland	42
Πίνακας 1.11:	Κατηγοριοποίηση ορισμένων αλκαλικών αντιδραστηρίων, σύμφωνα με τη χρήση τους	44
Πίνακας 2.1:	Κατανομή φορτίων καολινίτη	48
Πίνακας 3.1:	Περιγραφή των συμβόλων της Εικόνας 3.2	61
Πίνακας 3.2:	Αντοχές σε θλίψη γεωπολυμερούς μετακαολίνη μετά από κύκλους ψύξης/ απόψυξης και ξήρανσης/ εμβάπτισης συγκρινόμενες με τις αρχικές αντοχές στις 28 ημέρες	71
Πίνακας 6.1:	Χημική σύσταση πρώτων υλών (% w/w)	83
Πίνακας 6.2:	Ορυκτολογική σύσταση καολινών (% w/w)	85
Πίνακας 6.3:	Κοκκομετρική κατανομή μετακαολίνη MK0	87
Πίνακας 6.4:	Κοκκομετρική κατανομή μετακαολίνη MK2	88
Πίνακας 6.5:	Κοκκομετρική κατανομή εμπορικού μετακαολίνη MSC	89
Πίνακας 6.6:	Παράμετροι που μελετήθηκαν και εύρος διακύμανσής τους	93

Πίνακας 7.1:	Απώλειες βάρους (%) κατά τη θερμική επεξεργασία των πρώτων υλών για 3h	103
Πίνακας 7.2:	Περιεκτικότητα μετακαολινών σε SiO ₂ και Al ₂ O ₃ , σε σχέση με τη θερμοκρασία έψησης (% w/w)	104
Πίνακας 8.1:	Συγκέντρωση διαλυτού Si (mg/L)	105
Πίνακας 8.2:	Συγκέντρωση διαλυτού Al (mg/L)	106
Πίνακας 8.3:	% διαλυτοποιημένο Si	106
Πίνακας 8.4:	% διαλυτοποιημένο Al	106
Πίνακας 9.1:	Παράμετροι σύνθεσης γεωπολυμερών μετακαολίνη MSC	118
Πίνακας 9.2:	Κυματαριθμός κύριας απορρόφησης, σε συνάρτηση με τον λόγο Si/Al των γεωπολυμερών	121
Πίνακας 9.3:	Παράμετροι γεωπολυμερισμού μετακαολίνη MSC και τιμές τους	127
Πίνακας 9.4:	Κυματαριθμός κύριας απορρόφησης, σε συνάρτηση με τον λόγο Na/(Na+K)	129
Πίνακας 10.1:	Παράμετροι σύνθεσης με τη μέθοδο Taguchi και το εύρος τιμών τους	136
Πίνακας 10.2:	Παράμετροι σύνθεσης και επίπεδα διακύμανσης για τους μετακαολίνες MSC και MK2	137
Πίνακας 10.3:	Παράμετροι σύνθεσης και επίπεδα διακύμανσης για τον μετακαολίνη MK0	137
Πίνακας 10.4:	Συνθήκες πειραμάτων σύμφωνα με τον Πίνακα Taguchi για τους μετακαολίνες MSC και MK2	138
Πίνακας 10.5:	Συνθήκες πειραμάτων σύμφωνα με τον Πίνακα Taguchi για τον μετακαολίνη MK0	139
Πίνακας 10.6:	Συμβολή των παραμέτρων σύνθεσης στην ανάπτυξη αντοχών των γεωπολυμερών από τον μετακαολίνη MSC	142
Πίνακας 10.7:	Συνθήκες διερεύνησης επίδρασης του λόγου $m_{\text{στερεών}}/m_{\text{υγρών}}$ σε γεωπολυμερή από τον μετακαολίνη MSC	159
Πίνακας 10.8:	Συμβολή των παραμέτρων σύνθεσης στην ανάπτυξη αντοχών των γεωπολυμερών από τον μετακαολίνη MK2	166
Πίνακας 10.9:	Συνθήκες διερεύνησης επίδρασης του λόγου $m_{\text{στερεών}}/m_{\text{υγρών}}$ σε γεωπολυμερή από τον μετακαολίνη MK2	171
Πίνακας 10.10:	Συμβολή των παραμέτρων σύνθεσης στην ανάπτυξη αντοχών των γεωπολυμερών από τον μετακαολίνη MK0	180
Πίνακας 10.11:	Συνθήκες διερεύνησης επίδρασης του λόγου $m_{\text{στερεών}}/m_{\text{υγρών}}$ σε γεωπολυμερή από τον μετακαολίνη MK0	188

Πίνακας 10.12:	Πίνακας συνθηκών επαλήθευσης	192
Πίνακας 10.13:	Πίνακας επαλήθευσης μεθοδολογίας Taguchi	193
Πίνακας 10.14:	Συμβολή (%) των παραμέτρων σύνθεσης στην ανάπτυξη αντοχών των γεωπολυμερών	194
Πίνακας 10.15:	Βέλτιστες συνθήκες γεωπολυμερισμού των μετακαολινών και αντίστοιχες αντοχές σε θλίψη	195
Πίνακας 11.1:	Παράμετροι σύνθεσης γεωπολυμερών	197
Πίνακας 11.2:	Λόγος $m_{\text{στερεών}}/m_{\text{υγρών}}$ στα κονιάματα	198
Πίνακας 11.3:	Λόγος $m_{\text{στερεών}}/m_{\text{υγρών}}$ του συνδετικού υλικού στα κονιάματα	202
Πίνακας 12.1:	Παράμετροι σύνθεσης γεωπολυμερών	204

ΕΥΡΕΤΗΡΙΟ ΕΙΚΟΝΩΝ

Εικόνα 1.1:	Χρονολογική εξέλιξη έρευνας των γεωπολυμερών σε παγκόσμια κλίμακα	4
Εικόνα 1.2:	Χρονολογική εξέλιξη αριθμού δημοσιευμένων επιστημονικών εργασιών στα γεωπολυμερή	5
Εικόνα 1.3:	Παραδείγματα ανόργανων πολυμερών	6
Εικόνα 1.4:	Σχηματική απεικόνιση της τετραεδρικής διάταξης της δομικής μονάδας «sialate» Si-O-Al-O	7
Εικόνα 1.5:	Τύποι των polysialates σύμφωνα με τον Davidovits	8
Εικόνα 1.6:	A. Προτεινόμενη ημι-σχηματική δομή για γεωπολυμερές Na-PSS σύμφωνα με τους Barbosa et al. και B. δομή βασισμένη σε μοντέλο Na-PSS κατά Davidovits	9
Εικόνα 1.7:	Σχηματοποιημένη πολυσυμπύκνωση ζεόλιθου	10
Εικόνα 1.8:	Κρυσταλλικές δομές Na-PS και ζεόλιθου A	11
Εικόνα 1.9:	Υδροθερμική πολυσυμπύκνωση Na-PS	12
Εικόνα 1.10:	Αντιδράσεις σχηματισμού (Na,K)-PS μέσω διαλυτοποίησης και πολυσυμπύκνωσης ολιγομερών μονάδων orthosialate	14
Εικόνα 1.11:	Αντιδράσεις σχηματισμού (Na,K)-PSS μέσω διαλυτοποίησης και πολυσυμπύκνωσης ολιγομερών μονάδων oligo(sialate-siloxo)	14
Εικόνα 1.12:	Εννοιολογικό μοντέλο γεωπολυμερισμού	15
Εικόνα 1.13:	Σχηματική απεικόνιση πορείας σχηματισμού γεωπολυμερικής γέλης και εξέλιξης μηχανικών ιδιοτήτων, σε συνάρτηση με το χρόνο αντίδρασης	20
Εικόνα 1.14:	Θερμοκρασίες κρυσταλλοποίησης για το σύστημα $K_2O-Al_2O_3-SiO_2$	21
Εικόνα 1.15:	Φαινόμενη πυκνότητα για διάφορους τύπους γεωπολυμερών χωρίς πρόσθετα	25
Εικόνα 1.16:	Σύγκριση αρχικών αντοχών κονιαμάτων από γεωπολυμερή και τσιμέντο Portland	26
Εικόνα 1.17:	Κονιάματα γεωπολυμερών μετά από 150 κύκλους ψύξης απόψυξης	27
Εικόνα 1.18:	Κονιάματα γεωπολυμερών μετά από 600 ημέρες έκθεσής τους σε διαλύματα (α) NaCl (β) NaSO ₄ και (γ) MgSO ₄	28

Εικόνα 1.19:	Θερμοκρασία μαλάκυνσης για διάφορους τύπους γεωπολυμερών	30
Εικόνα 1.20:	Συρρίκνωση (%) γεωπολυμερούς τύπου K-PSS κατά την αφυδάτωση και την αφυδροξυλίωση	31
Εικόνα 1.21:	DTA γραφήματα με τις θερμικές κατεργασίες γεωπολυμερούς τύπου K-PSS	31
Εικόνα 1.22:	Εφαρμογές γεωπολυμερών σύμφωνα με το λόγο Si/Al	32
Εικόνα 1.23:	Κολώνες από γεωπολυμερή μετά την απομάκρυνσή τους από τα εκμαγεία	33
Εικόνα 1.24:	Τούβλο LTGS	33
Εικόνα 1.25:	Αναπαράσταση χρήσης τούβλων LTGS σε κατασκευές	34
Εικόνα 1.26:	Μονοπάτια από γεωπολυμερές στο Πανεπιστήμιο Curtin	34
Εικόνα 1.27:	Εφαρμογή τσιμέντου E-Crete™	35
Εικόνα 1.28:	Πλακάκια Zeostone σε διάφορους τύπους	35
Εικόνα 1.29:	Διατομή ενισχυμένης κολόνας από ίνες και γεωπολυμερές	37
Εικόνα 1.30:	Διακοσμητικές κατασκευές από K-PSS γεωπολυμερή	37
Εικόνα 1.31:	Αποκατάσταση αγάλματος με χρήση γεωπολυμερικού μείγματος	38
Εικόνα 1.32:	Οι τέσσερις αντιδράσεις που συμπεριλαμβάνονται στη γεωσύνθεση γεωπολυμερικής μήτρας	40
Εικόνα 1.33:	Εικονική αναπαράσταση μεθόδου κατασκευής πυραμίδων με γεωπολυμερή σύμφωνα με τη θεωρία του Davidovits	41
Εικόνα 1.34:	Σύγκριση εκπομπών CO ₂ κατά τη σύνθεση τσιμέντου Portland και τσιμέντων από γεωπολυμερή, όπου η μέγιστη εκπομπή αντιστοιχεί στο 100% για το Portland	42
Εικόνα 1.35:	Ειδική σήμανση διαβρωτικών και ερεθιστικών προϊόντων	43
Εικόνα 2.1:	Λατομείο καολίνη στη Μήλο	46
Εικόνα 2.2:	Τετραεδρικό φύλλο	47
Εικόνα 2.3:	Εξαγωνικά δίκτυα τετραέδρων στο χώρο	47
Εικόνα 2.4:	Οκταεδρικό φύλλο	47
Εικόνα 2.5:	Επίπεδη προβολή πλέγματος καολινίτη κατά τους άξονες a,c και b,c	48

Εικόνα 2.6:	Δομή καολινίτη στο χώρο	49
Εικόνα 2.7:	Διάγραμμα DTA καολίνη	50
Εικόνα 2.8:	Παγκόσμια παραγωγή καολίνη ανά χώρα κατά το 2011	51
Εικόνα 2.9:	Αυξητική τάση αγοράς μετακαολίνη μέχρι το 2016 (χιλιάδες τόνοι)	51
Εικόνα 3.1:	Αντοχές σε θλίψη 7 ημερών γεωπολυμερών μετακαολίνη	58
Εικόνα 3.2:	Πιθανά βήματα αντιδράσεων στο γεωπολυμερισμό	61
Εικόνα 3.3:	Εικόνες SEM γεωπολυμερών ιπτάμενης τέφρας και μετακαολίνη ενεργοποιημένα με διάλυμα πυριτικού νατρίου (α και β αντίστοιχα) και με διάλυμα NaOH (γ και δ αντίστοιχα)	64
Εικόνα 3.4:	Εικόνες SEM προϊόντων αλκαλικής ενεργοποίησης με διάλυμα πυριτικού καλίου / KOH (α) μετακαολίνη (β) μετακαολίνη/σκωρίας και (γ) σκωρίας	65
Εικόνα 4.1:	Γραφική παράσταση της συνάρτησης απώλειας του Taguchi	76
Εικόνα 6.1:	Αναμικτήρας	93
Εικόνα 6.2:	Μήτρες 50X50X50mm	93
Εικόνα 6.3:	Εργαστηριακό πυριατήριο	93
Εικόνα 6.4:	Φούρνος υψηλών θερμοκρασιών	93
Εικόνα 9.1:	Φωτογραφίες μικροσκοπίου SEM γεωπολυμερούς μετακαολίνη MSC με λόγο Si/Al = 1.25	124
Εικόνα 9.2:	Φωτογραφίες μικροσκοπίου SEM γεωπολυμερούς μετακαολίνη MSC με λόγο Si/Al = 2.00	126
Εικόνα 9.3:	Φωτογραφίες SEM γεωπολυμερούς μετακαολίνη MSC με λόγο Na/(Na+K) = 0.00	131
Εικόνα 10.1:	Φωτογραφίες μικροσκοπίου SEM γεωπολυμερούς μετακαολίνη MSC με συνθήκες Πειράματος 06, όπου M/Al = 0.75, Na/(Na+K) = 0.00 και [Si]/M ₂ O = 0.50	153
Εικόνα 10.2:	Φωτογραφίες μικροσκοπίου SEM γεωπολυμερούς μετακαολίνη MSC με συνθήκες Πειράματος 08, όπου M/Al = 0.75, Na/(Na+K) = 0.50 και [Si]/M ₂ O = 1.50	155
Εικόνα 10.3:	Φωτογραφίες μικροσκοπίου SEM γεωπολυμερούς μετακαολίνη MSC με συνθήκες Πειράματος 20, όπου M/Al = 1.25, Na/(Na+K) = 1.00 και [Si]/M ₂ O = 1.00	156

Εικόνα 12.1:	Φωτογραφία μικροσκοπίου SEM γεωπολυμερούς μετακαολίνη MSC	209
Εικόνα 12.2:	Φωτογραφίες μικροσκοπίου SEM γεωπολυμερούς μετακαολίνη MSC στους 200°C	210
Εικόνα 12.3:	Φωτογραφίες μικροσκοπίου SEM γεωπολυμερούς μετακαολίνη MSC στους 400°C	210
Εικόνα 12.4:	Φωτογραφίες μικροσκοπίου SEM γεωπολυμερούς μετακαολίνη MSC στους 1000°C	211

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 1

ΓΕΩΠΟΛΥΜΕΡΗ

1.1. Ιστορική αναδρομή

Οι καταστροφικές πυρκαγιές στη Γαλλία το 1970-1973 αποτέλεσαν το έναυσμα του καθηγητή *J. Davidovits* για την ανάγκη εξεύρεσης νέων υλικών ανθεκτικών σε υψηλές θερμοκρασίες υπό τη μορφή μη εύφλεκτων (non flammable) και μη καύσιμων (non combustible) πλαστικών υλικών.

Ο καθηγητής Davidovits συνδύασε στοιχεία από την επιστήμη των οργανικών υλικών και της ζεολιθικής σύνθεσης και κατόπιν εκτεταμένης έρευνας προέκυψαν άμορφα – ημικρυσταλλικά υλικά με τρισδιάστατες αργιλοπυριτικές δομές που ονομάστηκαν **γεωπολυμερή** ή **ανόργανα πολυμερή**.

Παρόλο που ο όρος ‘γεωπολυμερές’ (**geopolymer**) είναι πιο κοινός για το χαρακτηρισμό ενός συνθετικού αργιλοπυριτικού υλικού που προήλθε από την αντίδραση μίας στερεής αργιλοπυριτικής πρώτης ύλης με ένα υψηλής συγκέντρωσης υδατικό αλκαλικό διάλυμα ενεργοποίησης (που περιέχει κάποιο υδροξείδιο μετάλλου ή/και πηγή διαλυτού πυριτίου) αξίζει να σημειωθούν και άλλες ονοματολογίες [1] που αποδίδονται για το χαρακτηρισμό όμοιων υλικών όπως αυτές φαίνονται παρακάτω:

- Inorganic polymer [Van Wazer, 1970]
- Low-temperature aluminosilicate glass [Rahier, 1996]
- Alkali-activated cement [Roy, 1999 και Palomo, 2003]
- Alkali-activated binders [Torgal, Gomes και Jalali, 2008]
- Geocement [Krivenko, 1994]
- Alkali-bonded ceramic [Mallicoat, 2005]
- Inorganic polymer concrete [Sofi, 2006]
- Hydroceramic [Bao, 2005]
- Mineral Polymers [Davidovits, 1980]
- Inorganic polymer glasses [Rahier, 2003]
- Alkali ash material [Rostami, 2003]
- Soil cements [Glukhovskiy, 1965]
- Alkali Activated Binder [Provis και Deventer, 2009]

Μέχρι το 1978 η χρήση και η ανάπτυξη της χημείας και της τεχνολογίας των γεωπολυμερών ήταν παραμελημένη. Το ερευνητικό πεδίο του καθηγητή περιοριζόταν από το 1972 στο σχεδιασμό και την ανάπτυξη υλικών σε άλλους τομείς, όπως η αρχαιομετρία.

Για την επόμενη δεκαετία τα βήματα που έγιναν στο χώρο των γεωπολυμερών ήταν σε επίπεδα έρευνας και ανάπτυξης για λογαριασμό διαφόρων εταιριών και όχι για

ακαδημαϊκούς σκοπούς. Αυτός ήταν και ο λόγος για τον οποίο οι γνώσεις στο επιστημονικό πεδίο των γεωπολυμερών ήταν περιορισμένες.

Παρακάτω φαίνονται συνοπτικά τα σημαντικότερα γεγονότα και ερευνητές που οδήγησαν από την αλκαλική ενεργοποίηση της σκωρίας και το τσιμέντο στη σύνθεση γεωπολυμερικών υλικών [2]:

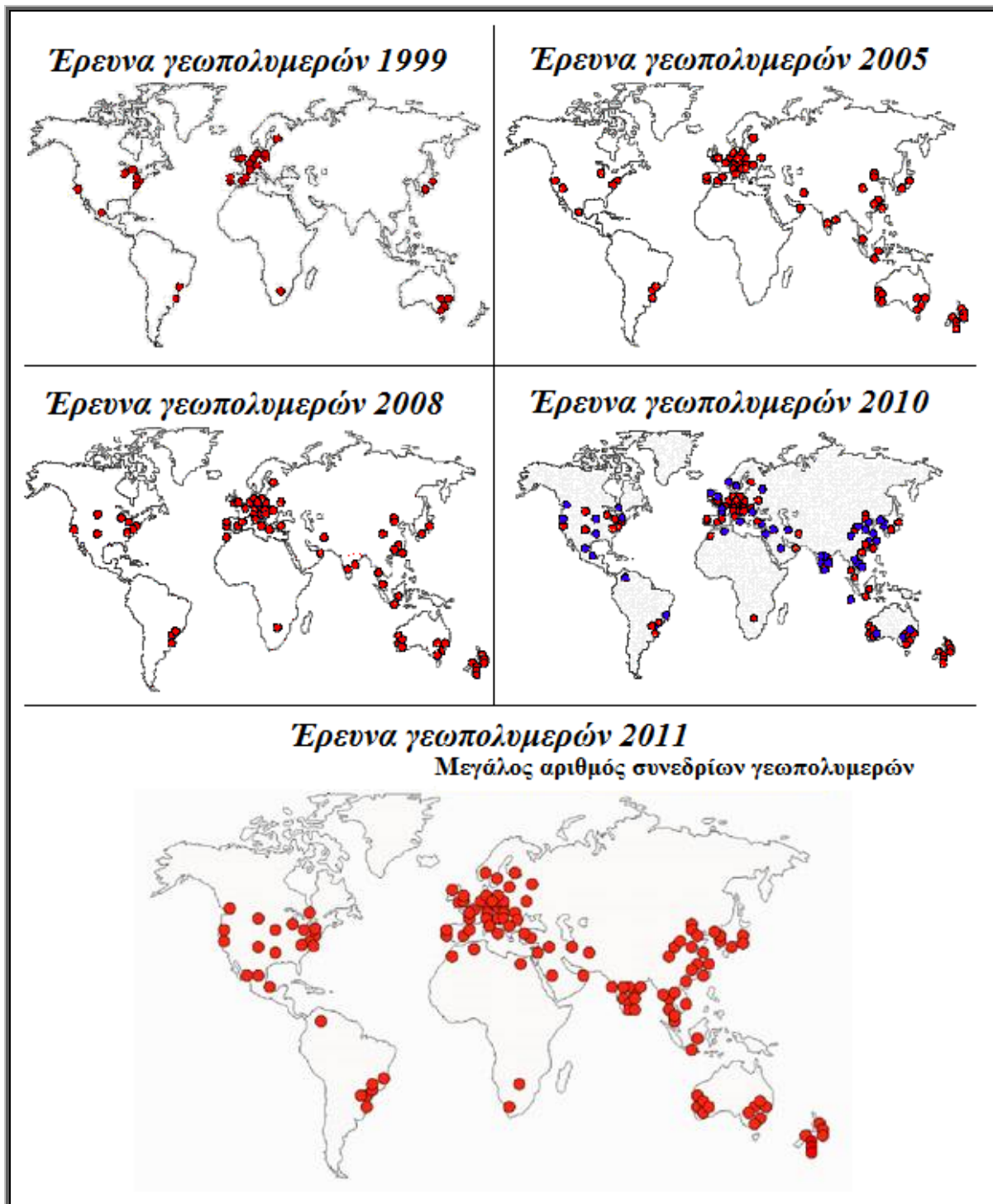
Έτος	Συγγραφέας	Συνοπτική περιγραφή της μελέτης
1939	Feret	Χρήση σκωρίας σε τσιμέντο
1940	Purdon	Συνδυασμοί αλκαλίων-σκωρίας
1959	Glukhovsky	Θεωρητικό υπόβαθρο και ανάπτυξη των αλκαλικών τσιμέντων
1965	Glukhovsky	Τα πρώτα «αλκαλικά τσιμέντα»
1979	Davidovits	Γεωπολυμερή
1979	Malinowski	Χαρακτηρισμός αρχαίων 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, $R_2O-RO-SiO_2-H_2O$
1986	Malolepsy και Petri	Ενεργοποίηση μελιλιτικών σκωριών
1986	Malek et al	Σκωριοτσιμέντα
1987	Davidovits	Σύγκριση αρχαίων και σύγχρονων σκυροδεμάτων
1989	Deja και Malolepsy	Αντοχή στην 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 $C_{12}A_7$ - 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	Glukhovsky	Αρχαία, σύγχρονα και μελλοντικά τσιμέντα
1994	Krivenko	Αλκαλικά τσιμέντα
1995	Wang και Scrivener	Μικροδομή σκωρίας και αλκαλικά ενεργοποιημένης σκωρίας
1996	Shi	Αντοχές, πορώδης δομή και διαπερατότητα αλκαλικά ενεργοποιημένης σκωρίας

1997	Fernández-Jiménez και Puertas	Μελέτη κινητικής αλκαλικής ενεργοποίησης τσιμέντων σκωρίας
1998	Katz	Μικροδομή αλκαλικά ενεργοποιημένης ιπτάμενης τέφρας
1999	Davidovits	Χημεία γεωπολυμερικών συστημάτων, Τεχνολογία
1999	Roy	Δυνατότητες και προκλήσεις αλκαλικά ενεργοποιημένων τσιμέντων
1999	Palomo	Αλκαλική ενεργοποίηση ιπτάμενης τέφρας – τσιμέντο του μέλλοντος
2000	Gong και Yang	Αλκαλική ενεργοποίηση τσιμέντου ερυθράς ιλύος – σκωρίας
2000	Puertas	Αλκαλική ενεργοποίηση τσιμέντου ιπτάμενης τέφρας – σκωρίας
2001-2	Bakharev	Αλκαλική ενεργοποίηση σκυροδέματος σκωρίας
2003	Palomo και Palacios	Αδρανοποίηση επικίνδυνων αποβλήτων
2004	Grutzeck	Σχηματισμός ζεόλιθων
2006	Sun	Τεχνολογία «sialite»
2007	Duxson	Τρέχουσα κατάσταση της τεχνολογίας των γεωπολυμερών
2008	Hajimohammadi, Provis και Van Deventer	Παρασκευή γεωπολυμερών μόνο με προσθήκη νερού σε μείγμα
2009	Provis και Van Deventer	Γεωπολυμερή: Δομή, διεργασίες, ιδιότητες, και βιομηχανικές εφαρμογές

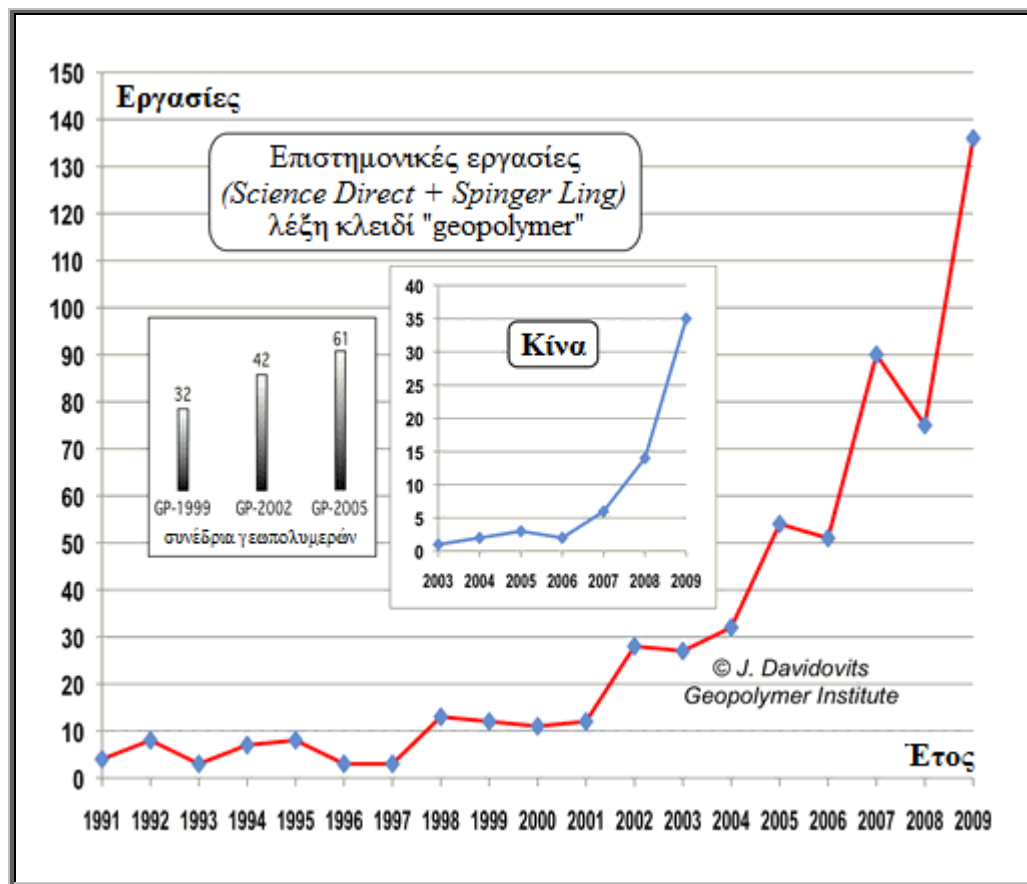
Από την ανακάλυψη των γεωπολυμερών και για περίπου 25 έτη, η έρευνα στο χώρο των γεωπολυμερών περιοριζόταν σε λίγα ερευνητικά εργαστήρια και ινστιτούτα σε ολόκληρο τον κόσμο. Τα τελευταία χρόνια παρατηρείται μια ραγδαία αύξηση στην έρευνα των γεωπολυμερών. Στην Εικόνα 1.1 γίνεται παράθεση του παγκόσμιου χάρτη που υποδεικνύει την εξέλιξη των εργαστηρίων που ασχολούνται με την έρευνα των γεωπολυμερών από το 1999, όπως παρουσιάστηκε από τον καθηγητή J. Davidovits [3].

Ο αριθμός των επιστημονικών εργασιών που σχετίζονται με την επιστήμη και την τεχνολογία των γεωπολυμερών ακολουθεί εκθετική αύξηση! Στο παρακάτω στατιστικό σχεδιάγραμμα της Εικόνας 1.2 παρουσιάζεται η εξέλιξη του αριθμού των επιστημονικών εργασιών στα γεωπολυμερή που έχουν δημοσιευθεί από το 1991 (με εναρκτήρια άρθρα εκείνα του καθηγητή Davidovits στο περιοδικό J. Thermal Analysis) έως το 2009 όπως προκύπτει από τις βάσεις επιστημονικών δεδομένων **Science Direct + SpringerLink** με τη χρήση λέξης κλειδιού “geopolymer” [3].

Οι υπόλοιπες δημοσιεύσεις όπως πρακτικά συνεδρίων δεν συνυπολογίζονται σε αυτές τις πηγές και κατηγοριοποιούνται ξεχωριστά σε ξεχωριστό διάγραμμα στην ίδια Εικόνα σε συνέδρια γεωπολυμερών: Geopolymer Conferences GP’1999, GP’2002, GP’2005 [3].



Εικόνα 1.1: Χρονολογική εξέλιξη έρευνας των γεωπολυμερών σε παγκόσμια κλίμακα



Εικόνα 1.2: Χρονολογική εξέλιξη αριθμού δημοσιευμένων επιστημονικών εργασιών στα γεωπολυμερή

1.2. Δομή γεωπολυμερών

Τα ανόργανα πολυμερή δεν έχουν βασικό στοιχείο τον άνθρακα σε αντίθεση με τα οργανικά πολυμερή. Τα περισσότερα ανόργανα πολυμερικά συστήματα που είναι γνωστά σήμερα, βασίζονται σε λίγα στοιχεία του περιοδικού πίνακα που ανήκουν στις ομάδες III, IV, V και VI (ή 13, 14, 15 και 16 κατά IUPAC) όπως είναι το πυρίτιο (Si), το γερμάνιο (Ge), ο κασσίτερος (Sn), ο φώσφορος (P) και το θείο (S). Από αυτά τα στοιχεία τα πολυμερή του πυριτίου και του φωσφόρου είναι τα περισσότερο διαδεδομένα [4].

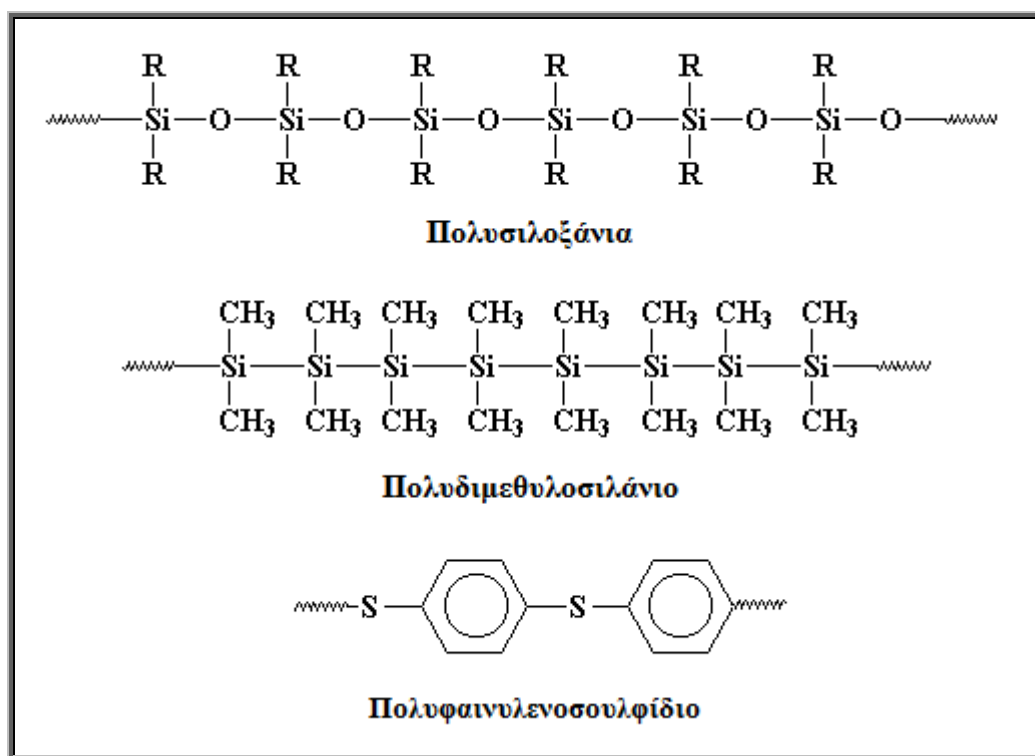
Τα ανόργανα πολυμερή μπορούν να διαχωριστούν σε τρεις κατηγορίες:

- Ομοατομικά πολυμερή (Homoeatomic polymers): το πολυμερές αποτελείται από το ίδιο άτομο στην κύρια αλυσίδα του
- Ετεροατομικά πολυμερή (Heteroeatomic polymers): το πολυμερές αποτελείται από περισσότερα του ενός άτομα στην κύρια αλυσίδα του
- Υβριδικά ετεροατομικά πολυμερή (Hybrid heteroeatomic polymers): τα ανόργανα ιόντα του πολυμερούς εναλλάσσονται με οργανικές ενώσεις στην κύρια αλυσίδα [5]

Οι σιλικόνες είναι ο πιο χαρακτηριστικός τύπος ανόργανων πολυμερών πυριτίου. Ένα παράδειγμα τύπου σιλικόνων είναι τα οργανοπολυσιλοξάνια **poly(siloxanes)**, τα οποία περιέχουν πυρίτιο, οξυγόνο και οργανικές ομάδες (ετεροατομικά πολυμερή).

Ένας άλλος τύπος σιλικόνης είναι τα πολυσιλάνια (ομοατομικά πολυμερή) όπου περιέχουν πυρίτιο και οργανικές ομάδες. Ένα χαρακτηριστικό πολυσιλάνιο είναι το πολυδιμεθυλοσιλάνιο **poly(silanes)**.

Αντίστοιχη δομή έχουν και τα ανόργανα πολυμερή του Ge και του Sn όπου στη δομή του πολυδιμεθυλοσιλάνιου αντί του πυριτίου το κύριο στοιχείο είναι το γερμάνιο και ο κασσίτερος. Τέλος στην κατηγορία των υβριδικών ετεροατομικών πολυμερών παρατίθεται ένα παράδειγμα πολυμερούς του θείου που είναι το πολυφαινυλενοσουλφίδιο **poly(phenylene sulphide)**, το οποίο εναλλάσσεται με φαινύλια στην κύρια αλυσίδα. Στην Εικόνα 1.3 φαίνονται ορισμένα παραδείγματα των ανόργανων πολυμερών με βασικό στοιχείο της κύριας αλυσίδας το Si και το S.



Εικόνα 1.3: Παραδείγματα ανόργανων πολυμερών [6]

Η λέξη «γεωπολυμερές» προκύπτει από τον όρο - γεω - που αναφέρεται στην ανόργανη φύση του υλικού και τον όρο - πολυμερές - υποδηλώνοντας μία δομή ανάλογη αυτής των οργανικών πολυμερών [7-10].

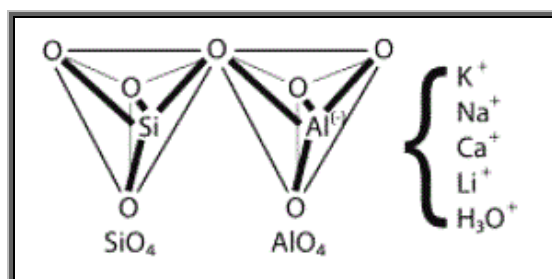
Οι βασικές μονάδες για το σχηματισμό των γεωπολυμερών **Si** (μονομερή) είναι οι εξής : $[-Si-O-Al-O-]$, $[-Si-O-Al-O-Si-O-]$ καθώς και $[-Si-O-Al-O-Si-O-Si-O-]$. Από τις μονάδες αυτές προκύπτουν και οι αντίστοιχοι τύποι των γεωπολυμερών, όπως φαίνεται παρακάτω στον Πίνακα 1.1 [7,8,11-15]:

Πίνακας 1.1 : Τύπος γεωπολυμερούς βάσει της δομικής του μονάδας

Τύπος γεωπολυμερούς	Σύντμηση	Βασική δομική μονάδα
Poly(sialate)	PS	– Si – O – Al – O –
Poly(sialate-siloxo)	PSS	– Si – O – Al – O – Si – O –
Poly(sialate-disiloxo)	PSDS	– Si – O – Al – O – Si – O – Si – O –

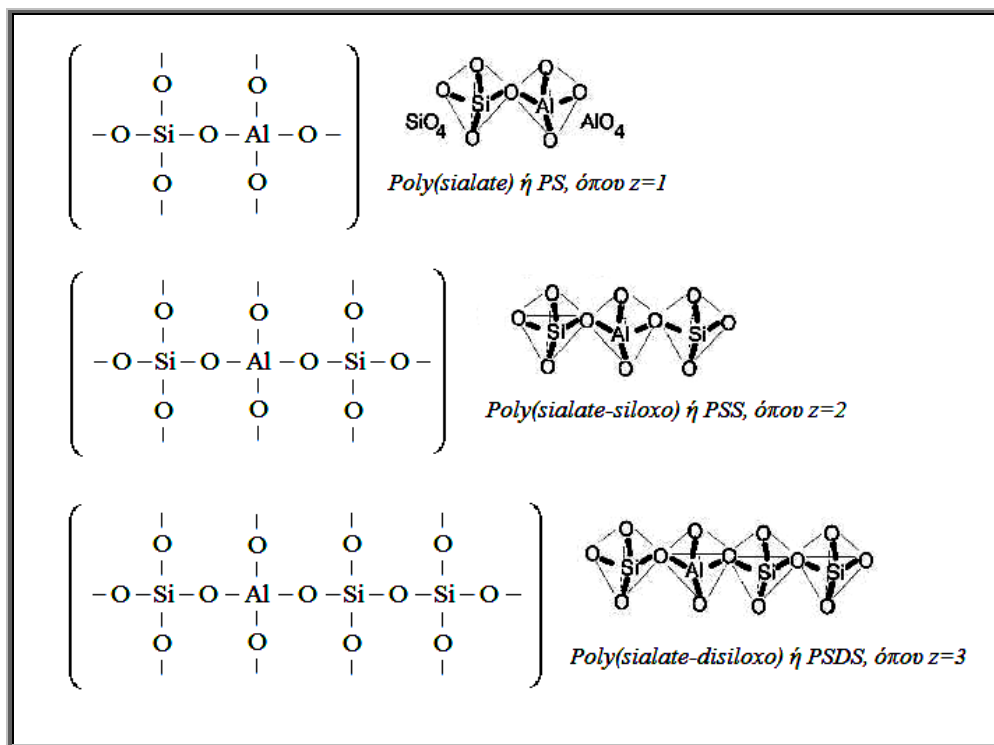
Σύμφωνα με τον Davidovits τα βασικά δομικά μονομερή των γεωπολυμερών είναι τετράεδρα πυριτίου και αργιλίου ενωμένα με άτομα οξυγόνου που μοιράζονται από κοινού (βασίζόμενο στον πρώτο κανόνα του Pauling όπου το Si^{+4} βρίσκεται σε τετραεδρικό προσανατολισμό **four fold coordination** με 4 οξυγόνα να σχηματίζουν το τετράεδρό του και αντίστοιχα το ίδιο συμβαίνει με το Al^{+3}) [16].

Στην Εικόνα 1.4 παρουσιάζεται η σχηματική απεικόνιση του βασικού μονομερούς των γεωπολυμερών και ονομάζεται «**sialate**», το οποίο αποτελεί τη συντομογραφία του όρου «**silicon-oxo-aluminate**». Ο εμπειρικός τύπος $\text{M}_n[-(\text{SiO}_2)_z-\text{AlO}_2]_n \cdot w\text{H}_2\text{O}$ αφορά τα «**poly(sialates)**», όπου Μ είναι ένα κατιόν, όπως κάλιο, νάτριο ή ασβέστιο. Η ύπαρξη των μεταλλοκατιόντων είναι απαραίτητη για το σχηματισμό ενός τρισδιάστατου γεωπολυμερικού πλέγματος. Έτσι, θα είναι εφικτή η ισορροπία που έχει διαταραχθεί από την ύπαρξη αρνητικού φορτίου που έχει προκύψει από την εναλλαγή του Si^{+4} από το Al^{+3} στο πλέγμα. Επιπλέον, το z μπορεί να λάβει τιμές 1,2,3 και το n αναφέρεται στο βαθμό πολυσυμπύκνωσης [8].



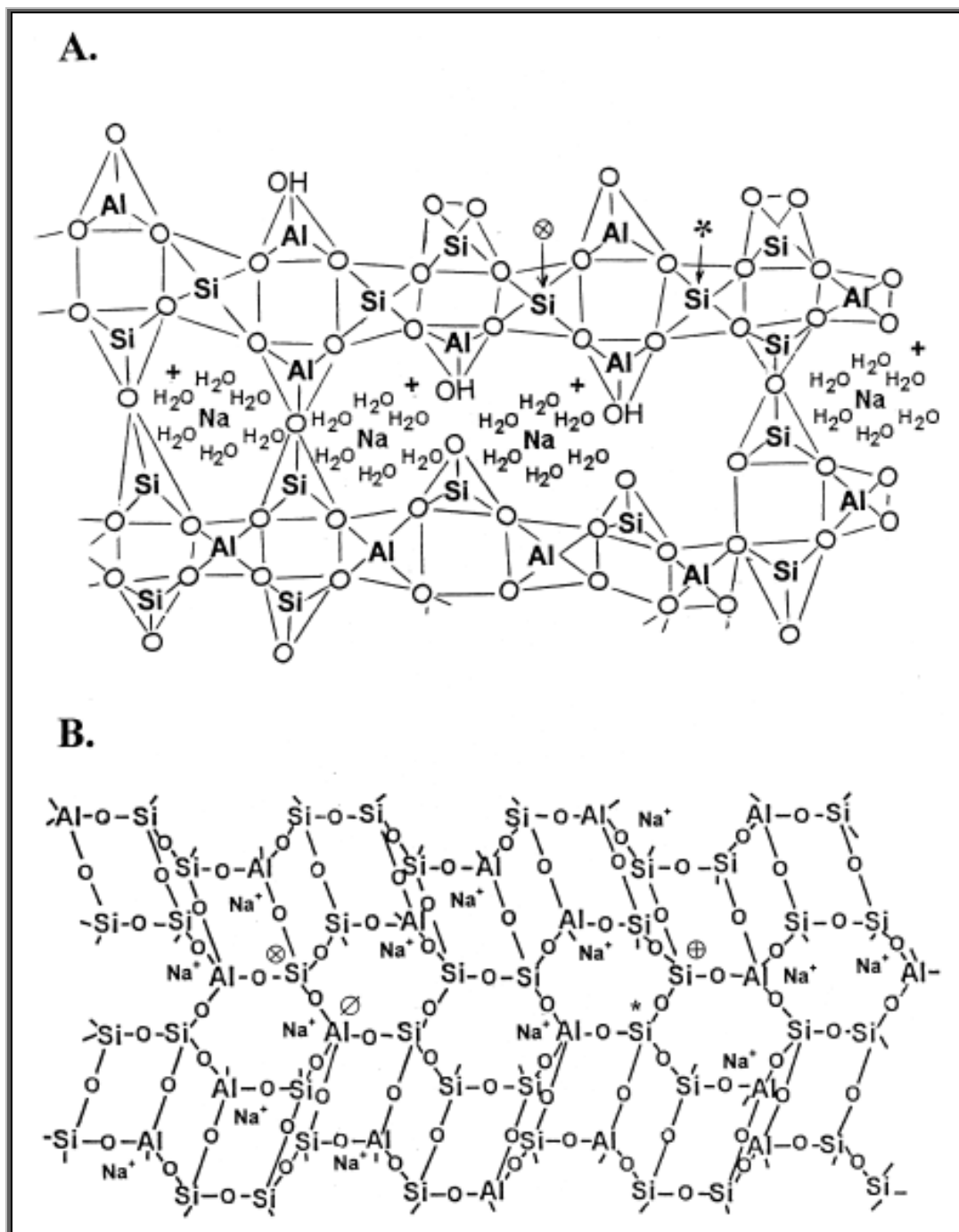
Εικόνα 1.4: Σχηματική απεικόνιση της τετραεδρικής διάταξης της δομικής μονάδας «**sialate**» Si-O-Al-O

Οι τύποι των «**polysialates**» παρουσιάζονται στην Εικόνα 1.5, όπως έχουν διακριθεί από τον J. Davidovits [7]. Οι διαφορετικοί τύποι αναφέρονται συντομογραφικά ως PS για το poly(sialate), PSS για το poly(sialate-siloxo) και PSDS για το poly(sialate-disiloxo) και σχετίζονται με τον ατομικό λόγο Si/Al.



Εικόνα 1.5: Τύποι των polysialates σύμφωνα με τον Davidovits

Η μελέτη της δομής των γεωπολυμερών αποτέλεσε αντικείμενο μελέτης αρκετών ερευνητών. Οι Barbosa et al. [13] στηριζόμενοι σε μετρήσεις MAS – NMR πρότειναν ένα μοντέλο για τη μοριακή δομή της γεωπολυμερικής γέλης, όπου σύμφωνα και με την Εικόνα 1.6 (A) οι δομές του πλέγματος είναι κορεσμένες σε Al π.χ. SiQ_4 (3Al) δηλαδή 3 γειτονικά Al για ένα τετράεδρο Si. Το μοντέλο των Barbosa et al. περιλαμβάνει τετράεδρα Si και Al τυχαία ενωμένα (cross-linked) με τέτοιο τρόπο ώστε να υπάρχουν σπηλαιώσεις – κενά (cavities) που έχουν τη δυνατότητα να συμπεριλάβουν τα ενυδατωμένα ιόντα του μετάλλου (Na) για να εξισορροπήσουν τη διαφορά του φορτίου. Το μοντέλο των Barbosa et al. που περιγράφεται φέρει περισσότερο αποδιοργανωμένη δομή σε αντίθεση με το μοντέλο του Davidovits [8] που προτείνει μία αρκετά οργανωμένη δομή [Εικόνα 1.6 (B)]. Η δομή των Barbosa et al. αποτελεί ικανοποιητική προσέγγιση της δομής των γεωπολυμερών χωρίς να αναφέρονται πουθενά στην Εικόνα δεσμοί Al-O-Al, οι οποίοι σύμφωνα με τον κανόνα Lowenstein [17] δεν είναι εφικτό να υπάρξουν διότι δύο τετράεδρα Al δε μπορούν να μοιραστούν από κοινού ένα οξυγόνο. Μεταγενέστερες έρευνες του P. Duxson [18] έδειξαν ότι είναι εφικτή θερμοδυναμικά η ύπαρξη Al-O-Al δεσμών σε ένα βαθμό εξαιτίας της ύπαρξης διαφορετικών μεταλλοκατιόντων στο γεωπολυμερισμό (δηλαδή εκτός από Na χρησιμοποιείται και K) και ως συνέπεια των ενεργειακών μεταβολών αυτών εμφανίζονται οι παραπάνω δεσμοί έστω και σε χαμηλό βαθμό. Η προτεινόμενη δομή των Barbosa et al. όμως δε λαμβάνει υπόψη την απαίτηση για ηλεκτρική ουδετερότητα στο πλέγμα αφού τα μεταλλοκατιόντα δε σχετίζονται άμεσα με το Al του πλέγματος, αλλά με το νερό στις κοιλότητες (cavities) του πλέγματος. Παρ' όλα τα παραπάνω, οι προσεγγίσεις των ερευνητών αυτών δίνουν σημαντικές πληροφορίες για τη δομή του πλέγματος.



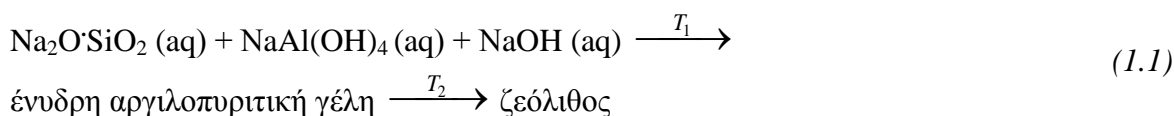
Εικόνα 1.6: Α. Προτεινόμενη ημι-σχηματική δομή για γεωπολυμερές Na-PSS σύμφωνα με τους Barbosa et al. [13] και Β. δομή βασισμένη σε μοντέλο Na-PSS κατά Davidovits [8]
[επεξήγηση συμβόλων ⊗:SiQ₄(3Al), *:SiQ₄(2Al), ⊕:SiQ₄(1Al), ∅:AlQ₄(4Si)]

1.3. Σύνθεση γεωπολυμερών

Η σύνθεση των αργιλοπυριτικών γεωπολυμερών παρουσιάζει μεγάλες ομοιότητες με τη σύνθεση των ζεολίθων και την αλκαλική ενεργοποίηση των αργιλοπυριτικών υλικών. Για το λόγο αυτό τα γεωπολυμερή αναφέρονται και ως τα άμορφα ανάλογα των ζεολίθων. Παρακάτω περιγράφονται συνοπτικά η ζεολιθική σύνθεση, η αλκαλική ενεργοποίηση και η γεωπολυμερική σύνθεση.

1.3.1. Ζεολιθική σύνθεση

Οι περισσότεροι ζεόλιθοι παρασκευάζονται με την υδροθερμική μέθοδο. Η ζεολιθική σύνθεση συμπεριλαμβάνει SiO_2 , Al_2O_3 , Na_2O , H_2O σε διάλυμα, θερμοκρασιακό εύρος κρυστάλλωσης από $50\text{-}150^\circ\text{C}$ και εξαιρετικά ισχυρό αλκαλικό περιβάλλον. Η διαδικασία μέσω της υδροθερμικής σύνθεσης των ζεόλιθων αποτελείται από δύο στάδια: τον αρχικό σχηματισμό μίας ένυδρης αργιλοπυριτικής γέλης και την επακόλουθη διαδικασία κρυσταλλοποίησης της γέλης αυτής. Η τυπική διαδικασία για τη σύνθεση ζεόλιθων πραγματοποιείται με ανάμειξη των πρώτων υλών που συνήθως είναι διαλύματα πυριτικού νατρίου ($\text{Na}_2\text{O}\cdot x\text{SiO}_2$) και αργλικού νατρίου [$\text{NaAl}(\text{OH})_4$] σε αλκαλικό μέσο όπου σχηματίζεται μία ομοιογενής γέλη η οποία υπόκειται σε ωρίμανση υπό συγκεκριμένες συνθήκες, κρυσταλλοποίηση σε αυτόκλειστο σε μέση θερμοκρασία για συγκεκριμένο χρονικό διάστημα και ανάκτηση των ζεόλιθων κατόπιν έκπλυσης, ξήρανσης και έψησης για το σχηματισμό του τελικού προϊόντος όπως φαίνεται σχηματικά στην Αντίδραση 1.1:



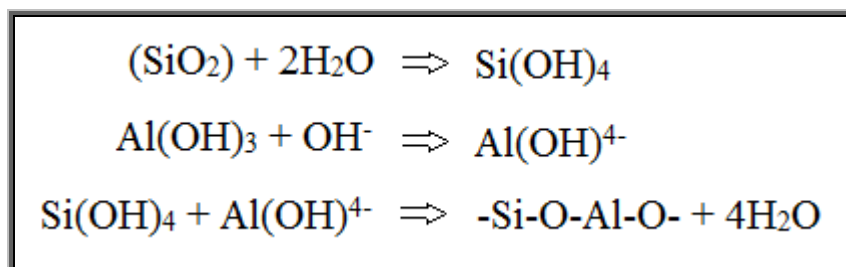
Όπου T_1 είναι η θερμοκρασία ωρίμανσης και T_2 η θερμοκρασία κρυσταλλοποίησης. [19]

Ως πηγή Si και Al έχουν χρησιμοποιηθεί και αργιλοπυριτικές πρώτες ύλες όπως είναι ο καολίνης [20,21] και η ιπτάμενη τέφρα [22-24].

Οι υδροθερμικές συνθήκες ενισχύουν την ικανότητα του νερού ως μέσου διάλυσης αυξάνουν τη διαλυτότητα των αντιδρώντων και ενεργοποιούν τη δραστηριότητα των πρώτων υλών οδηγώντας στην αναδιάταξη και τη διαλυτοποίηση της γέλης που σχηματίζεται κατά το πρώτο στάδιο και έχει ως αποτέλεσμα ένα αυξημένο ρυθμό πυρήνωσης και κρυστάλλωσης.

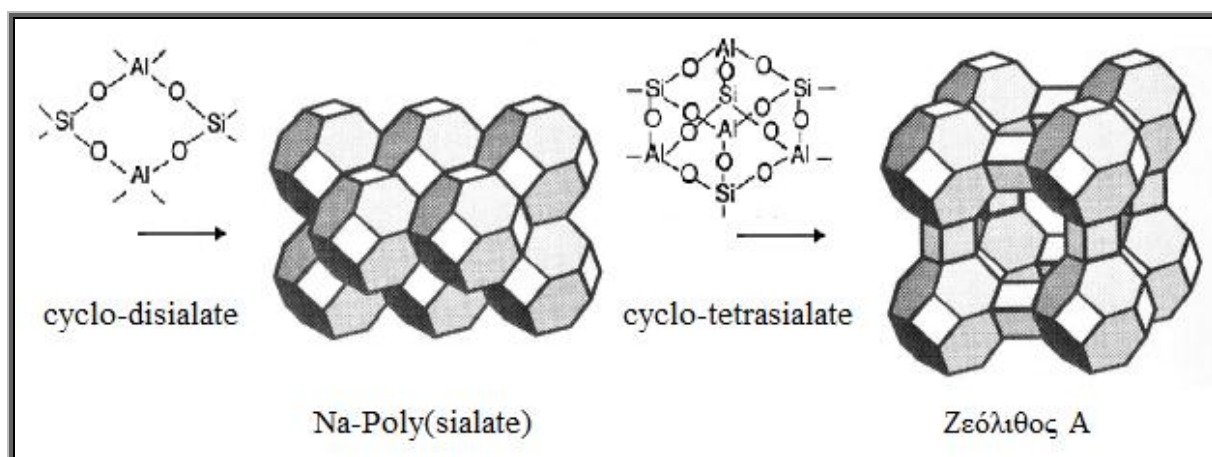
Η πορεία κρυσταλλοποίησης ακολουθεί κυρίως τέσσερα βήματα:

- I) τη συμπύκνωση των αργλικών και πυριτικών ειδών όπως φαίνεται και στην Εικόνα 1.7
- II) την πυρήνωση (**nucleation**) των ζεόλιθων
- III) την ανάπτυξη των πυρήνων
- IV) την ανάπτυξη των κρυστάλλων των ζεόλιθων όπου σε ορισμένες περιπτώσεις οδηγεί σε δευτεροβάθμια πυρήνωση [19]



Εικόνα 1.7: Σχηματοποιημένη πολυσυμπύκνωση ζεόλιθου [16]

Η ποιο συμπαγής δομή είναι η κυβική και αντιπροσωπεύεται από το φυσικό ορυκτό του σοδάλιθου (Sodalite) ($\text{Si}_3\text{Al}_3\text{O}_{12}, \text{Na}_3, \text{NaCl}$) όπου το συνθετικό ανάλογό του είναι ο υδροσοδάλιθος (Hydrosodalite) ($\text{Si}_2\text{O}_4, \text{Al}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{Na}$), $3\text{H}_2\text{O}$. Αυτό σύμφωνα και με την ορολογία των γεωπολυμερών αντιστοιχεί σε polysialate τύπου Na-poly(sialate) ή Na-PS. Το ζεολιθικό του ανάλογο είναι ο ζεόλιθος A (Zeolite A). Και οι δύο αργιλοπυριτικές αυτές δομές προκύπτουν από την πολυσυμπύκνωση του $\text{Na}(\text{Si-O-Al-O})$ με λόγο $\text{Si}/\text{Al} = 1$. Στην Εικόνα 1.8 παρουσιάζονται οι δομές τους.



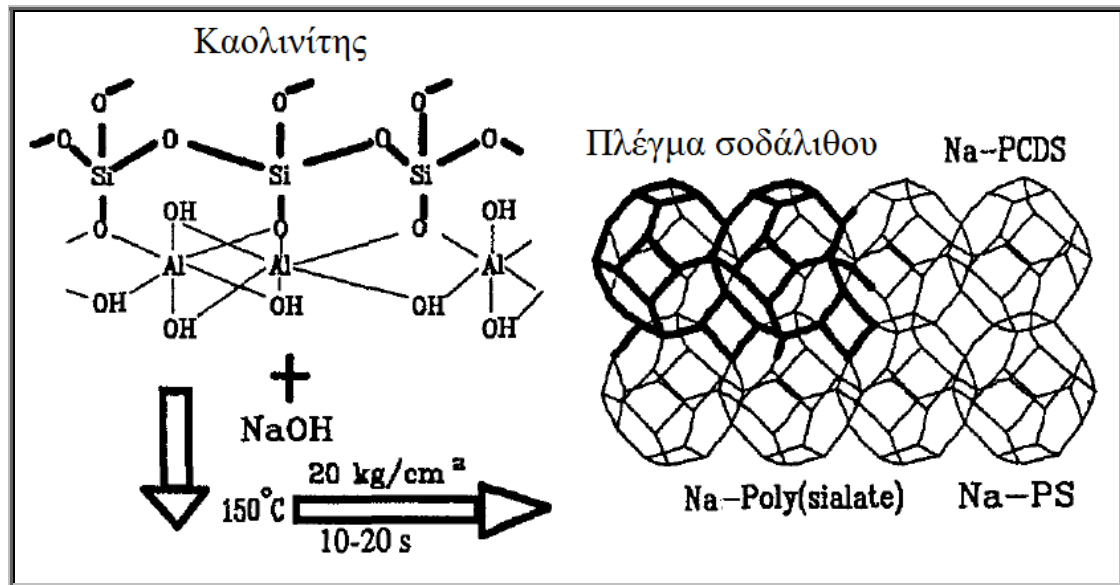
Εικόνα 1.8: Κρυσταλλικές δομές Na-PS και ζεόλιθου A [16]

Οι πρώτοι εμπορικοί ζεόλιθοι με διαφορετικούς λόγους Si/Al που παρασκευάστηκαν σε ευρεία κλίμακα βρίσκονται στον Πίνακα 1.2.

Πίνακας 1.2 : Συνθετικοί εμπορικοί ζεόλιθοι σύμφωνα με το λόγο Si/Al [16]

Τύπος ζεόλιθου	Λόγος Si/Al
Ζεόλιθος A	1.00
Ζεόλιθος X	1.25
Ζεόλιθος Y	2.40

Ο σχηματισμός κρυσταλλικής δομής Na-poly(sialate) (Na-PS) με την υδροθερμική μέθοδο έχοντας ως πρόδρομο ένωση των καολινίτη είναι δυνατό να σχηματιστεί in-situ άμεσα σε συνθήκες πίεσης 5-10 MPa στους 150°C με NaOH μέσα σε χρόνο 20 sec και παρουσιάζεται σχηματικά στην Εικόνα 1.9. Το πλέγμα του Na-PS είναι τύπου σοδάλιθου και παραλαμβάνεται ο υδροσοδάλιθος [16]. Με θερμική κατεργασία του καολίνη πάνω από τους 550°C ο καολινίτης μετατρέπεται σε άμορφο υλικό και με προσθήκη διαλύματος NaOH σε θερμοκρασία $80-100^\circ\text{C}$ μετατρέπεται σε ζεόλιθο A, το δομικό ανάλογο του υδροσοδάλιθου [25].



Εικόνα 1.9: Υδροθερμική πολυσυμπύκνωση Na-PS [16]

1.3.2. Αλκαλική ενεργοποίηση

Στα τέλη της δεκαετίας του '60 ο Glukhovski [26] ασχολήθηκε με την αλκαλική ενεργοποίηση αργιλοπυριτικών υλικών προτείνοντας ένα γενικό μηχανισμό που αφορά τη διαδικασία αυτή. Σύμφωνα με το μηχανισμό αυτό η διαδικασία χωρίζεται σε τρία στάδια:

- Πρώτο στάδιο: καταστροφή / αποδόμηση υλικού “ **destruction-coagulation** ”
- Δεύτερο στάδιο: αποδόμηση / συμπύκνωση “ **coagulation-condensation** ”
- Τρίτο στάδιο: συμπύκνωση/ κρυστάλλωση “ **condensation-crystallization** ”

Το πρώτο στάδιο αποσυσσωμάτωσης περιλαμβάνει το σπάσιμο των M–O, Si–O–Si, Al–O–Al και Al–O–Si δεσμών (όπου M: μεταλλοκατιόν) της αργιλοπυριτικής πρώτης ύλης. Ο Glukhovsky πρότεινε ότι η αποσυσσωμάτωση της στερεής φάσης κυριαρχείται από το σχηματισμό ασταθών συμπλόκων των οποίων η προέλευση έγκειται στην αλλαγή της ιοντικής ισχύος που προκαλείται από την προσθήκη των ατόμων που είναι δότες ηλεκτρονίων (αλκαλικά μέταλλα). Το αποτέλεσμα που προκύπτει είναι η ανακατανομή της ηλεκτρονιακής πυκνότητας γύρω από το Si. Η παρουσία των αλκαλικών μεταλλοκατιόντων εξουδετερώνει αυτά τα ανιόντα δημιουργώντας δεσμούς Si–O–Na⁺ καθιστώντας μη αναστρέψιμη την αντίδραση. Οι συνθήκες που δημιουργούνται από τα σύμπλοκα Si–O–Na⁺, τα οποία είναι σταθερά σε αλκαλικά μέσα, είναι κατάλληλες για τη μεταφορά των αντιδρώντων δομικών μονάδων που έχουν προκύψει από την αποδόμηση της πρώτης ύλης. Στο δεύτερο στάδιο ενισχύεται η συσσώρευση των δομικών μονάδων που έχουν σχηματιστεί ώστε να λάβει χώρα η πολυσυμπύκνωση. Ο ρυθμός πολυσυμπύκνωσης καθορίζεται από την κατάσταση των διαλυτοποιημένων ιόντων και την ύπαρξη κατάλληλων συνθηκών για την καταβύθιση προς σχηματισμό μίας πρώτης γέλης. Στο τρίτο στάδιο, η παρουσία σωματιδίων από την αρχική πρώτη ύλη μαζί με τις μονάδες που έχουν δημιουργηθεί από τη συμπύκνωση ευνοούν την καταβύθιση του προϊόντος προς σχηματισμό αργιλοπυριτικής γέλης. Η ορυκτολογική σύσταση της αρχικής φάσης, το είδος του αλκαλικού μέσου ενεργοποίησης και οι συνθήκες σκλήρυνσης καθορίζουν την ποιοτική και ποσοτική σύσταση των

κρυσταλλικών προϊόντων [27]. Η αλκαλική ενεργοποίηση βρήκε ευρεία εφαρμογή στον τομέα των δομικών υλικών με κύριο αλκαλικό ενεργοποιητή το $\text{Ca}(\text{OH})_2$. Τα προϊόντα στις περιπτώσεις αυτές είναι κυρίως ημικρυσταλλικές Ca-Si-Al-O φάσεις.

1.3.3. Γεωπολυμερική σύνθεση

Στη γεωπολυμερική σύνθεση χρησιμοποιούνται ισχυρότερα αλκαλικά διαλύματα (κυρίως Na ή/και K) σε σύγκριση με την αλκαλική ενεργοποίηση και μεγαλύτεροι λόγοι στερεών/υγρά σε σύγκριση με τη ζεολιθική σύνθεση.

Παρακάτω φαίνεται μία κατάταξη διάφορων ομάδων ενεργοποιητικών παραγόντων στο διάλυμα ενεργοποίησης (όπου M: αλκαλικό κατιόν) [28]

- Υδροξείδια των μετάλλων, MOH
- Ασθενή όξινα άλατα, M_2CO_2 , M_2SO_3 , M_3PO_4 , MF
- Πυριτικά αλκάλια, $\text{M}_2\text{O} \cdot n\text{SiO}_3$
- Αργιλικά αλκάλια, $\text{M}_2\text{O} \cdot n\text{Al}_2\text{O}_3$
- Αργιλοπυριτικά αλκάλια $\text{M}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot (2-6)\text{SiO}_2$
- Ισχυρά όξινα άλατα M_2SO_4

Οι συνήθεις αλκαλικοί ενεργοποιητές είναι NaOH, Na_2SO_4 , υδρύαλος (waterglass), Na_2CO_3 , K_2CO_3 , KOH, K_2SO_4 αλλά οι ευρέως χρησιμοποιούμενοι αλκαλικοί ενεργοποιητές είναι μείγματα NaOH ή/και KOH με πυριτικό νάτριο ή/και πυριτικό κάλιο [29].

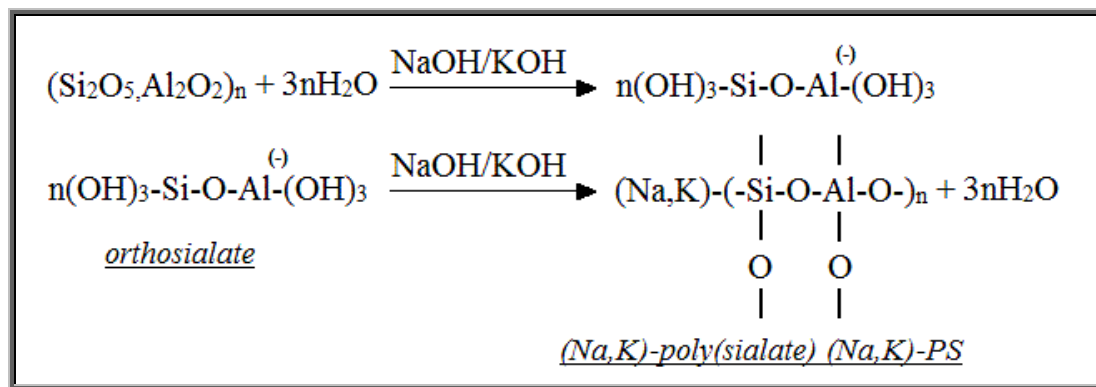
Ο Davidovits το 1983 είχε αρχικά προτείνει [30] για το σχηματισμό των γεωπολυμερών ένα εύρος τιμών από μία σειρά παραμέτρων (Πίνακας 1.3) που καθορίζουν τα τελικά προϊόντα όπως είναι ο λόγος $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$, ο λόγος $(\text{Na}_2\text{O}, \text{K}_2\text{O})/\text{SiO}_2$, ο λόγος $\text{H}_2\text{O}/(\text{Na}_2\text{O}, \text{K}_2\text{O})$ και τέλος ο λόγος $(\text{Na}_2\text{O}, \text{K}_2\text{O})/\text{Al}_2\text{O}_3$ σε θερμοκρασίες μέχρι 120°C για την ωρίμανση του προϊόντος.

Πίνακας 1.3 : Παράμετροι σύνθεσης και εύρος τιμών τους, σύμφωνα με τον Davidovits

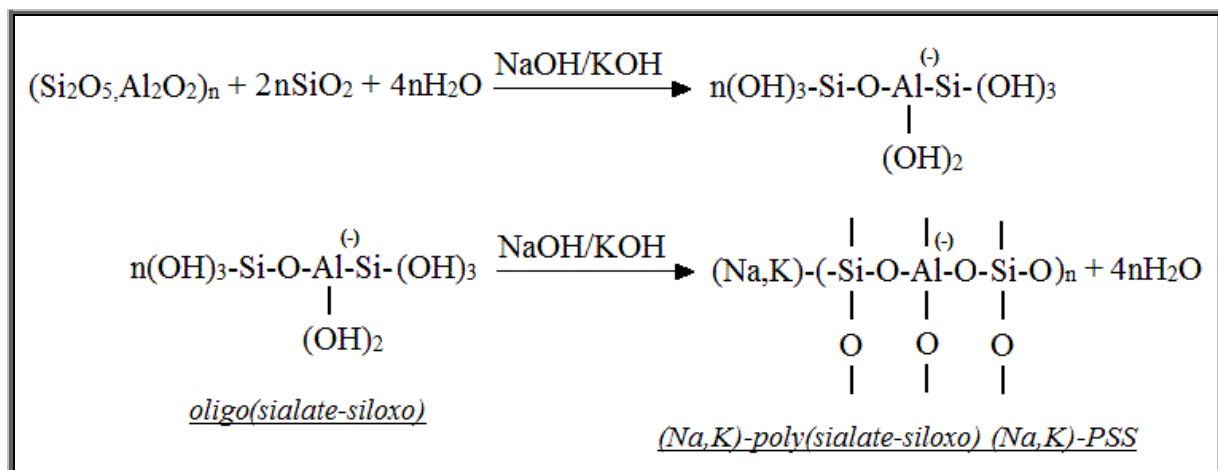
Παράμετρος	Εύρος τιμών
$\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$	3.5 – 4.5
$(\text{Na}_2\text{O}, \text{K}_2\text{O})/\text{SiO}_2$	0.20 – 0.28
$\text{H}_2\text{O}/(\text{Na}_2\text{O}, \text{K}_2\text{O})$	15 – 17.5
$(\text{Na}_2\text{O}, \text{K}_2\text{O})/\text{Al}_2\text{O}_3$	0.8 – 1.20

Οι προτεινόμενες αυτές τιμές σύμφωνα με μεταγενέστερες έρευνες δεν ήταν παρά μόνο κυρίως ενδεικτικές αφού για υλικά στα οποία εμπεριέχονται προσμίξεις όπως είναι τα αργιλοπυριτικά παραπροϊόντα είναι απλά μία προσεγγιστική άποψη. Ο λόγος που οι τιμές των παραμέτρων αυτών στηρίζονται σε χημικές αναλύσεις αν και δεν είναι αρκετά πιθανό όλο το αργίλιο και όλο το πυρίτιο να μπορέσει να λάβει μέρος στην αντίδραση του γεωπολυμερισμού.

Οι πρώτες προσπάθειες απόδοσης του μηχανισμού σύνθεσης των γεωπολυμερών αφορούν στο σχηματισμό υποθετικών ολιγομερών (διμερών και τριμερών) που προκύπτουν από την αλκαλική ενεργοποίηση της αργιλοπυριτικής πρώτης ύλης με NaOH/KOH (Εικόνα 1.10) ή την αλκαλική ενεργοποίηση της με NaOH/KOH μαζί με πηγή Si (Εικόνα 1.11). Οι υποθετικές ολιγομερείς δομικές μονάδες orthosialate και oligo(sialate-siloxo) που σχηματίζονται από την αντίδραση της πρώτης ύλης με τα αλκαλικά μέσα ενεργοποίησης πολυσυμπυκνώνονται και σχηματίζουν με τον τρόπο αυτό τις πραγματικές τρισδιάστατες μακρομοριακές δομές όπως φαίνεται στις Εικόνες 1.10 και 1.11. Οι μακρομοριακές αυτές δομές είναι κυρίως άμορφες σε αντίθεση με τα ζεολιθικά τους ανάλογα τα οποία είναι κυρίως κρυσταλλικά. Η αντίδραση του γεωπολυμερισμού είναι μία εξώθερμη αντίδραση [16]. Οι αργιλοπυριτικές πρώτες ύλες αναφέρονται ως $(\text{Si}_2\text{O}_5, \text{Al}_2\text{O}_5)_n$ αντί $(2\text{SiO}_2, \text{Al}_2\text{O}_3)$ για να δοθεί έμφαση στον τετραεδρικό προσανατολισμό του Al [Al(IV) four fold coordination] [8].

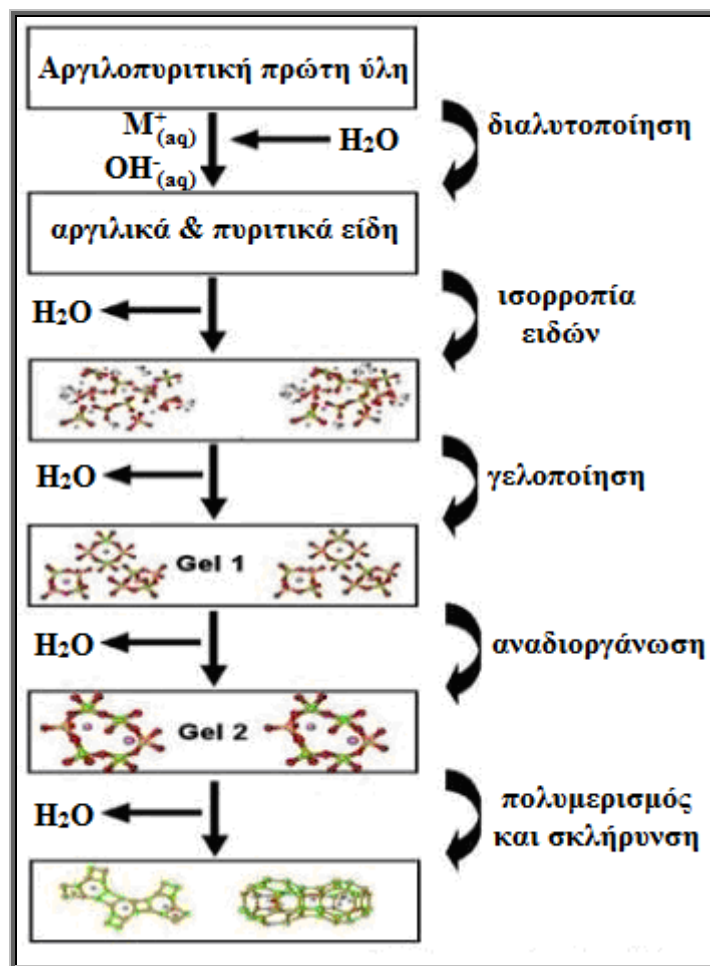


Εικόνα 1.10: Αντιδράσεις σχηματισμού (Na,K)-PS μέσω διαλυτοποίησης και πολυσυμπύκνωσης ολιγομερών μονάδων orthosialate [16]



Εικόνα 1.11: Αντιδράσεις σχηματισμού (Na,K)-PSS μέσω διαλυτοποίησης και πολυσυμπύκνωσης ολιγομερών μονάδων oligo(sialate-siloxo) [16]

Έχουν προταθεί διάφοροι μηχανισμοί για το γεωπολυμερισμό. Οι περισσότεροι από αυτούς περιλαμβάνουν τη διαλυτοποίηση της πρώτης ύλης, τον προσανατολισμό και τη διευθέτηση των ειδών Al και Si καθώς και επανακαταβύθιση (πολυσυμπύκνωση) με σχηματισμό μίας αρκετά δραστικής ενδιάμεσης φάσης γέλης που στο τέλος καταλήγει σε γεωπολυμερικό προϊόν [8,9,31,32]. Στην Εικόνα 1.12 παρουσιάζεται ένα περιγραφικό μοντέλο που αποδίδει εννοιολογικά το γεωπολυμερισμό [33].



Εικόνα 1.12: Εννοιολογικό μοντέλο γεωπολυμερισμού

Συγκεκριμένα ο γεωπολυμερισμός μπορεί να διαχωριστεί στα εξής στάδια:

- Διαλυτοποίηση** της στερεής αργιλοπυριτικής πρώτης ύλης από την προσβολή της σε ισχυρά αλκαλικό μέσο προς σχηματισμό ευκίνητων πρόδρομων ενώσεων Al και Si.
- Διάχυση** των πρόδρομων ενώσεων Al και Si στο χώρο που λαμβάνει μέρος η αντίδραση (interparticle space).
- Μερικός προσανατολισμός και εσωτερική αναδόμηση** των ενώσεων αυτών με σκοπό να αποκτήσουν μία πιο σταθερή θερμοδυναμικά κατάσταση πριν το στάδιο της γελοποίησης [34].
- Επανακαταβύθιση/ Πολυσυμπύκνωση** των δομικών μονάδων που έχουν σχηματιστεί έπειτα από τη διαλυτοποίηση της πρώτης ύλης και την εσωτερική αναδόμηση των ενώσεων

Al και Si με αποτέλεσμα το σχηματισμό της φάσης γέλης που προκύπτει από τον πολυμερισμό των μονάδων αυτών.

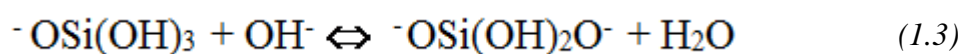
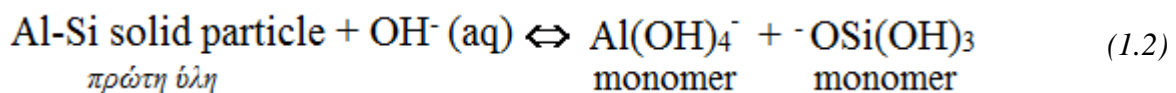
-Πήξη/ σκλήρυνση (setting/ hardening) της φάσης γέλης με τον αποκλεισμό του περισσευόμενου νερού για το σχηματισμό ενός μονολιθικού γεωπολυμερικού προϊόντος. Ο ακριβής μηχανισμός με τον οποίο συντελείται η πήξη και η σκλήρυνση του γεωπολυμερούς δεν είναι πλήρως κατανοητοί.

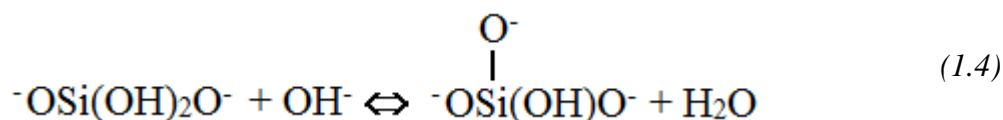
Ο γεωπολυμερισμός θα μπορούσε να χαρακτηριστεί ως μία «δυναμική» διεργασία, αφού συντελούνται ταυτόχρονα η διαλυτοποίηση, η δομική αναδιοργάνωση στο διάλυμα, ο πολυμερισμός για τη δημιουργία της φάσης γέλης και η σκλήρυνση της φάσης αυτής [35].

Σε γενικές γραμμές οποιαδήποτε αργιλοπυριτική πρώτη ύλη θεωρητικά μπορεί να γεωπολυμεριστεί. Εκτός από το μετακαολίνη έχουν χρησιμοποιηθεί στο γεωπολυμερισμό πρώτες ύλες όπως ιπτάμενη τέφρα [36-42] και σκωρία [41,43-45]. Οι μηχανισμοί αντιδράσεων του γεωπολυμερισμού φέρεται να ομοιάζουν ενώ το υψηλό περιεχόμενο ασβεστίου στις σκωρίες δυσχεραίνει τη μελέτη των μηχανισμών εξαιτίας της συνύπαρξης γεωπολυμερικής γέλης, C-S-H (calcium silicate hydrate) φάσης και υδροξειδίου ασβεστίου [46]. Στην Ενότητα 1.4 και στο Κεφάλαιο 2 γίνεται αναφορά στις πρώτες ύλες του γεωπολυμερισμού. Στις επόμενες παραγράφους περιγράφονται λίγο πιο αναλυτικά οι μηχανισμοί του γεωπολυμερισμού.

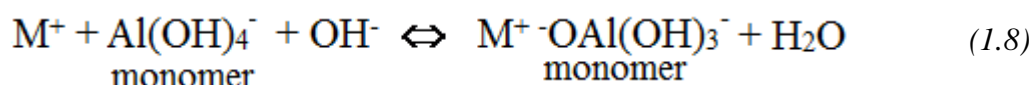
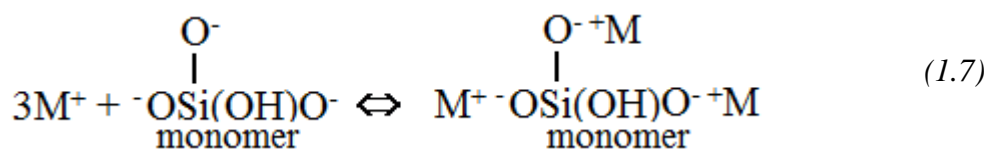
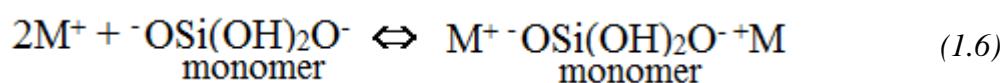
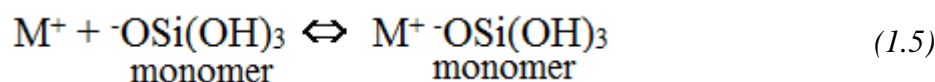
Σύμφωνα με τους Xu και Van Deventer [31] το στάδιο διαλυτοποίησης των αργιλοπυριτικών υλικών που λαμβάνουν μέρος στο γεωπολυμερισμό στηρίζεται στη θεωρία ζεύγους ιόντων (**ion-pair theory**). Αυτή η θεωρία έχει ερμηνεύσει ικανοποιητικά τη συμπεριφορά αρκετών διαλυμάτων ηλεκτρολυτών. Συγκεκριμένα, εάν δύο ισοδύναμα ιόντα διαφορετικού τύπου φορτίου δηλαδή ετερόνυμα βρίσκονται σε απόσταση μεταξύ τους λιγότερο από μία κρίσιμη απόσταση d μπορούν να θεωρηθούν ως μία χαρακτηριστική διακριτή κινητική οντότητα και ονομάζεται ζεύγος ιόντων. Η θεωρία αυτή χρησιμοποιήθηκε από τον Bjerrum για να επεκτείνει τη θεωρία Debye-Hückel σε υψηλότερες συγκεντρώσεις [47] όπου έχει ως αρχή ότι οι ηλεκτροστατικές δυνάμεις μεταξύ των ετερόνυμων ιόντων των ισχυρών ηλεκτρολυτών ασκούνται έντονες ηλεκτροστατικές έλξεις που ονομάζονται Debye-Hückel [48]. Οι πιθανές χημικές αντιδράσεις που λαμβάνουν χώρα κατά τη διαλυτοποίηση των αργιλοπυριτικών Al-Si πρώτων υλών υπό αλκαλικές συνθήκες όπως έχουν προταθεί από τους Babushkin et al. [49] και McCormick et al. [50] περιγράφονται παρακάτω.

Οι Αντιδράσεις 1.2 έως 1.4 είναι αντιδράσεις ενυδάτωσης όπου τα υδροξυλιόντα OH^- αντιδρούν με την επιφάνεια της στερεής αργιλοπυριτικής πρώτης ύλης (**Al-Si solid particle**) και σχηματίζουν $\text{Al}(\text{OH})_4^-$, $^-\text{OSi}(\text{OH})_3$, δισθενή και τρισθενή ιόντα ορθοπυριτικού οξέος.

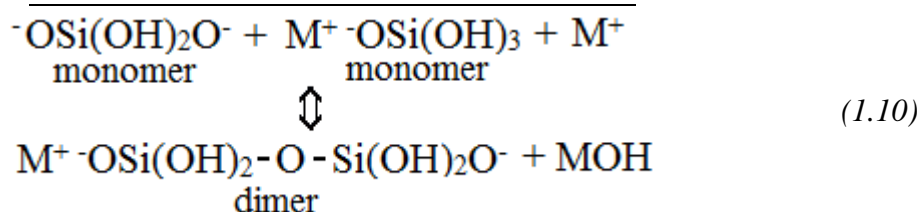
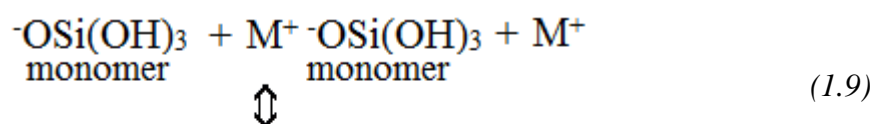


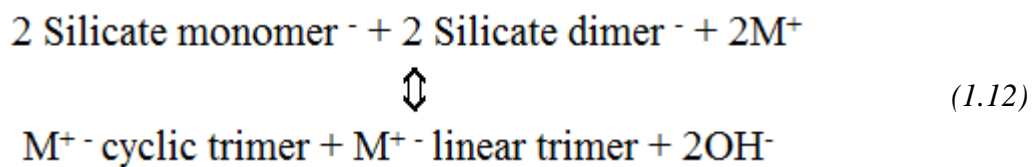
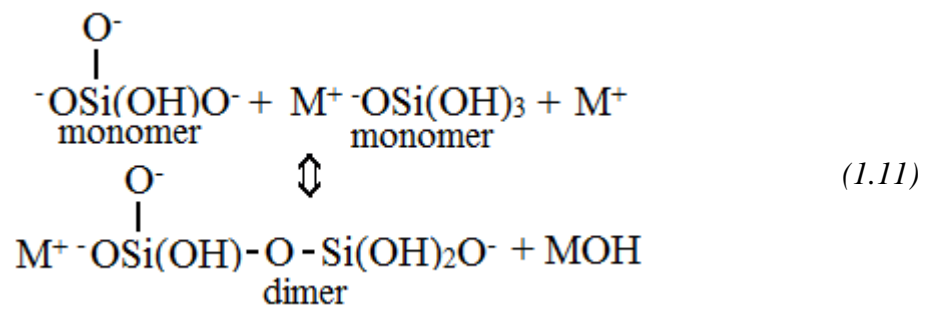


Οι Αντιδράσεις 1.5 έως 1.8 είναι αντιδράσεις ηλεκτροστατικής φύσεως όπου πραγματοποιούνται μεταξύ των αλκαλικών μεταλλοκατιόντων M^+ και $\text{}^-\text{OSi(OH)}_3$, δισθενών, τρισθενών ιόντων ορθοπυριτικού οξέος και Al(OH)_4^- αντίστοιχα με σκοπό να εξισορροπήσουν τις ηλεκτροστατικές απώσεις Coulomb.



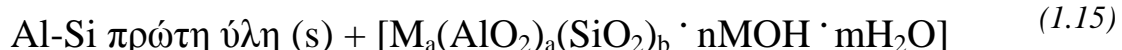
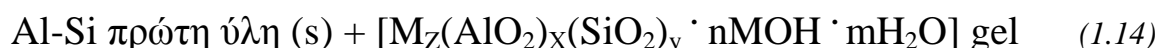
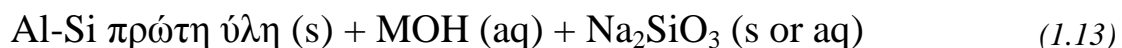
Οι Αντιδράσεις 1.9 έως 1.12 αποτελούν αλληλεπιδράσεις συμπύκνωσης ζευγών ανιόντων-κατιόντων που βασίζονται σε ηλεκτροστατικές έλξεις Coulomb. Στις Αντιδράσεις 1.8 έως 1.12 το μεταλλοκατιόν M^+ αντιδρά με Al(OH)_4^- και τα είδη ιόντων ορθοπυριτικού οξέος ώστε να σχηματιστούν τα αντίστοιχα μονομερή (**monomers**), διμερή (**dimers**) και τριμερή (**trimers**) ζεύγη ιόντων. Τα τριμερή ζεύγη ιόντων όπως φαίνεται στην Αντίδραση 1.12 είναι γραμμικά (**linear**) και κυκλικά (**cyclic**). Αυτό έχει ως αποτέλεσμα τη μείωση της ποσότητας του ελεύθερου Al(OH)_4^- και των ειδών των ιόντων του ορθοπυριτικού οξέος μετατοπίζοντας έτσι τις Αντιδράσεις 1.2 έως 1.4 προς τα δεξιά.





Θα πρέπει να σημειωθεί ότι η προσθήκη διαλυτού Si έχει ως αποτέλεσμα το σχηματισμό μεγαλύτερων πυριτικών μονάδων όπως 4-μερή, 5-μερή έως και 9-μερή καθώς και ενώσεων αυτών [51].

Όσο συντομότερος είναι ο χρόνος πήξης και σκλήρυνσης το προϊόν που θα προκύψει θα είναι γεωπολυμερές κυρίως άμορφο και θα διαφέρει σε σχέση με τους ζεόλιθους οι οποίοι έχουν κατά βάση δομή κρυσταλλικών κελιών. Στη συνέχεια οι προτεινόμενες Αντιδράσεις 1.13 έως 1.15 αφορούν το σχηματισμό τελικών προϊόντων μέσω της πολυσυμπύκνωσης της σχηματιζόμενης αργιλοπυριτικής γέλης όπως προέκυψε από τη διαλυτοποίηση της πρώτης ύλης.



Η ερευνητική ομάδα του Palomo στην Ισπανία ασχολήθηκε με την αλκαλική προσβολή της ιπτάμενης τέφρας και μελέτησε το μηχανισμό του γεωπολυμερισμού εστιάζοντας στη δημιουργία της φάσης της γέλης [52]. Στο στάδιο της διαλυτοποίησης η επαφή του αλκαλικού διαλύματος ενεργοποίησης με την πρώτη ύλη έχει ως αποτέλεσμα το σπάσιμο των δεσμών Si-O-Si, Si-O-Al και Al-O-Al και προκύπτουν σταδιακά τα είδη των μονάδων Si-OH και Al-OH. Κατά το στάδιο του σχηματισμού της γέλης οι δομικές μονάδες συμπυκνώνονται για να δημιουργήσουν Si-O-Al και Si-O-Si δεσμούς δίνοντας έτσι ανάπτυξη σε μία τρισδιάστατη γεωπολυμερική γέλη όπου τα αλκαλικά ιόντα εξισορροπούν το αρνητικό φορτίο που προκύπτει από την υποκατάσταση του Si από το Al. Στη φάση αυτή ο

σηματισμός Al-O-Al δεσμού δεν ευνοείται θερμοδυναμικά σύμφωνα με τον κανόνα του Lowenstein όπου αναφέρει ότι δύο τετράεδρα αργιλίου δε μπορεί να μοιράζονται από κοινού το ίδιο οξυγόνο [17] παρόλα αυτά δεν είναι απαγορευτικό σε κάποιο βαθμό όπως έχει προκύψει σε γεωπολυμερικά προϊόντα [18]. Κατά τα πρώτα στάδια της αντίδρασης η ταχύτητα σχηματισμού των διαλυτοποιημένων μονομερών είναι μεγαλύτερη από την ταχύτητα καταβύθισης της γέλης. Ο ρυθμός διαλυτοποίησης της αργιλοπυριτικής ύλης εξαρτάται από την ποσότητα και τη σύστασή της. Για παράδειγμα η ιπτάμενη τέφρα είναι πιθανό να περιέχει μουλίτη, χαλαζία, γκελενίτη κλπ. όπου είναι λιγότερο δραστικές ενώσεις με συνέπεια να έχουν μικρότερο βαθμό προσβολής από αλκαλικά διαλύματα σε σχέση με την άμορφη φάση της. Από τη συμπεριφορά διαφορετικών ιπτάμενων τεφρών προέκυψε ότι μία ελάχιστη (minimum) ενεργή ποσότητα Al είναι απαραίτητη για το σχηματισμό αργιλοπυριτικής γέλης. Έτσι αρχικά σχηματίζεται μία μετασταθής γέλη πλούσια σε Al και στη συνέχεια μία πλούσια σε Si [52] αφού πραγματοποιηθεί η συγχρονισμένη διαλυτοποίηση [31] του Si και Al από την πρώτη ύλη λόγω έλλειψης ενεργού Al. Στην αλκαλική προσβολή της πρώτης ύλης οι δεσμοί Al-O είναι ασθενέστεροι από τους Si-O δεσμούς κατά συνέπεια θραύονται ευκολότερα. Με αυτόν τον τρόπο, γίνεται αντιληπτό ότι ο ρυθμός της αντίδρασης είναι πολύ υψηλός όταν η ποσότητα του ενεργού αργιλίου φτάσει σε μία μέγιστη τιμή στο διάλυμα. Η πιθανότητα σχηματισμού Al-O-Si στην αργιλοπυριτική γέλη είναι μεγαλύτερη σε σχέση με αυτήν του Si-O-Si κατά την έναρξη της ενεργοποίησης. Για το λόγο αυτό ευνοείται η συμμετοχή του Al στην πρώιμη γέλη. Καθώς διεξάγεται η αλκαλική ενεργοποίηση προοδευτικά, τα αργιλοπυριτικά είδη καταβυθίζονται (συμπυκνώνονται) καλύπτοντας μερικώς τα σωματίδια της στερεής πρώτης ύλης. Αυτό συνεπάγεται μία σταδιακή μείωση της αντίδρασης καθυστερώντας με τον τρόπο αυτό την περαιτέρω διαλυτοποίηση που είναι αναγκαία για το σχηματισμό της γέλης. Καθώς η αντίδραση προχωρά, επιπλέον ποσότητες Si και Al διαλυτοποιούνται ευνοώντας το μετασχηματισμό της αρχικής πλούσιας σε Al φάσης γέλης σε μία νέα γέλη πλούσια σε Si [52].

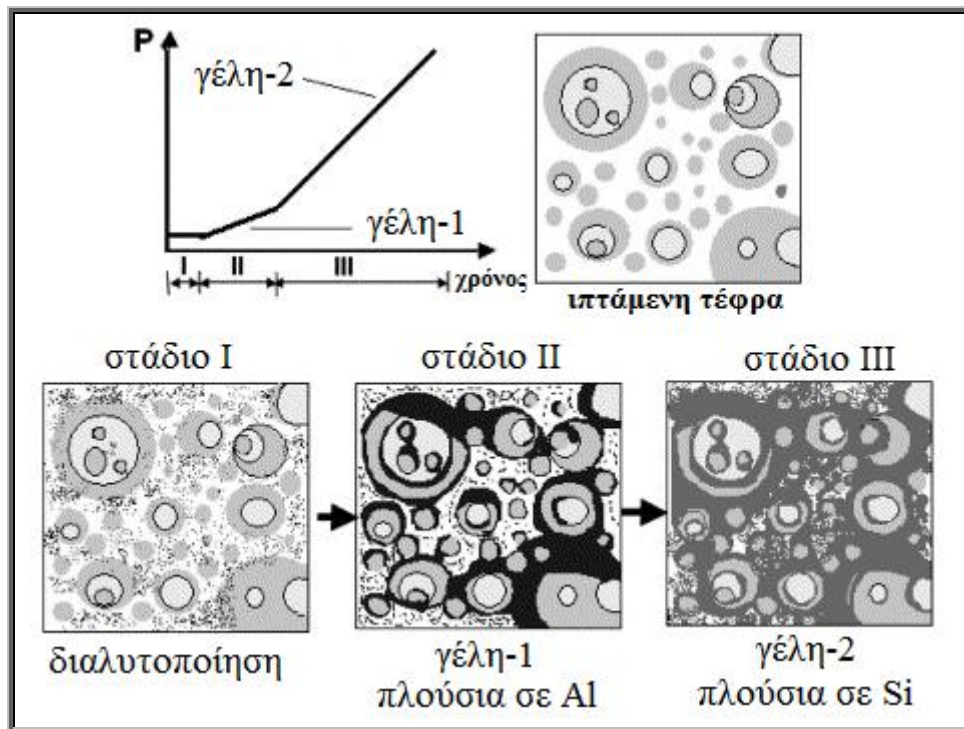
Η όλη πορεία από θερμοδυναμικής απόψεως της αλκαλικής ενεργοποίησης της πρώτης συνοψίζεται σε τρία κύρια στάδια όπως φαίνεται και στην Εικόνα 1.13:

Στάδιο 1 (στάδιο διαλυτοποίησης): Το μεγαλύτερο μέρος της πρώτης ύλης έχει διαλυτοποιηθεί. Κατά τη διαδικασία της διαλυτοποίησης δεν παρατηρείται ανάπτυξη μηχανικών αντοχών.

Στάδιο 2 (στάδιο επαγωγής/επώασης): Κατά το στάδιο αυτό λαμβάνει χώρα μία μαζική καταβύθιση της μετασταθούς γέλης (γέλη /gel 1) που περιβάλλει σταδιακά τα σωματίδια της πρώτης ύλης που δεν έχουν αντιδράσει. Η γέλη αυτή περιέχει μεγάλο μέρος του ενεργού Al (Gel 1 Rich in Al) που υφίσταται στην πρώτη ύλη αλλά όχι ολόκληρου του Si. Η έναρξη αυτού του σταδίου σχετίζεται με την αρχική πήξη (setting) της γεωπολυμερικής πάστας. Σε αυτήν την περίπτωση ο πραγματικός βαθμός της αντίδρασης εκτιμάται στο 70–80% (ο βαθμός της προκύπτει υπολογίζοντας μόνο το μέρος της πρώτης ύλης που έχει τη δυνατότητα να διαλυτοποιηθεί πλήρως -άμορφη υαλώδης φάση-) ενώ ο φαινόμενος βαθμός αντίδρασης περίπου 30–40% (για τον υπολογισμό του βαθμού αντίδρασης θεωρείται ότι συμμετέχει το 100% της πρώτης ύλης στις αντιδράσεις αλκαλικής ενεργοποίησης).

Στάδιο 3 (στάδιο ενσωμάτωσης Si): Το στάδιο αυτό αντιστοιχεί σε μία περίοδο που η γέλη 1 μετατρέπεται σε γέλη (Gel) 2. Η νέα αυτή γέλη είναι πλούσια σε Si αφού περιλαμβάνει πλέον

στο δομικό πλέγμα το Si το οποίο δεν είχε συμπεριληφθεί στο προηγούμενο στάδιο (Gel 2 Rich in Si).



Εικόνα 1.13: Σχηματική απεικόνιση πορείας σχηματισμού γεωπολυμερικής γέλης και εξέλιξης μηχανικών ιδιοτήτων, σε συνάρτηση με το χρόνο αντίδρασης [52]

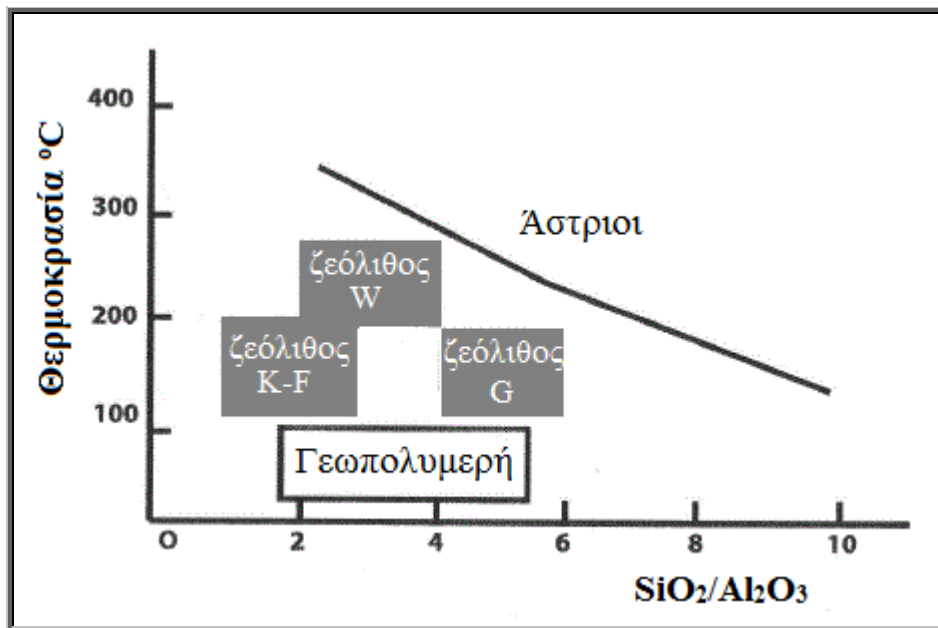
1.3.4. Διαφορές ζεολιθικής-γεωπολυμερικής σύνθεσης

Λαμβάνοντας υπόψη το σχηματισμό των ζεόλιθων και των γεωπολυμερών οι φυσικοχημικές συνθήκες υπό τις οποίες προκύπτουν οι ζεόλιθοι από το μετακαολίνη είναι παραπλήσιες με αυτές του γεωπολυμερισμού. Η θερμοκρασία και η χρησιμοποιούμενη ποσότητα νερού σύμφωνα με το λόγο στερεά/υγρά (S/L) είναι σε γενικές γραμμές μεγαλύτερες σε σχέση με αυτές που απαιτούνται στο γεωπολυμερισμό δίχως όμως να υπάρχει ξεκάθαρος διαχωρισμός μεταξύ των συνθηκών όπου λαμβάνεται το κάθε προϊόν. Μία ένδειξη για τα προϊόντα που λαμβάνονται σε διαφορετικές συνθήκες δίνεται στον Πίνακα 1.4.

Πίνακας 1.4: Προϊόντα που σχηματίζονται σύμφωνα με την υδροθερμική μέθοδο από στερεές αργιλοπυριτικές πρώτες ύλες σε διαφορετικές θερμοκρασίες και λόγους στερεών/υγρά

Λόγος S/L	Θερμοκρασία	
	Χαμηλή	Υψηλή
Υψηλός	Γεωπολυμερές	Γεωπολυμερές ή ζεόλιθος
Χαμηλός	Αργιλοπυριτική γέλη	Ζεόλιθος

Οι χαρακτηρισμοί «Χαμηλό» - «Υψηλό» για τη θερμοκρασία και το λόγο S/L παραμένουν σκόπιμα ασαφείς επειδή ο σχηματισμός των τελικών προϊόντων εξαρτάται και από άλλους παράγοντες όπως είναι ο λόγος Si/Al και ο χρόνος της αντίδρασης. Στην Εικόνα 1.14 παρουσιάζεται ένα διάγραμμα θερμοκρασιακού εύρους κρυσταλλοποίησης ζεόλιθων σε συνάρτηση με τον λόγο $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ για συστήματα $\text{K}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$. Συνήθως μεγαλύτεροι χρόνοι αντίδρασης τείνουν να αποδώσουν περισσότερο κρυσταλλικά προϊόντα. Η ενεργοποίηση του μετακαολίνης με αλκαλικό πυριτικό διάλυμα αντί σκέτου αλκαλικού διαλύματος κάποιου υδροξειδίου τείνει να δώσει γεωπολυμερικά παρά υψηλά κρυσταλλικά προϊόντα σε υψηλή θερμοκρασία και χαμηλό περιεχόμενο νερό όπου στις περισσότερες περιπτώσεις προκύπτει προϊόν αυξημένων αντοχών σε θλίψη [53].



Εικόνα 1.14: Θερμοκρασίες κρυσταλλοποίησης για το σύστημα $\text{K}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ [16]

Τα γεωπολυμερή όπως αναφέρθηκε θεωρούνται άμορφα ή ημικρυσταλλικά υλικά και λόγω παρόμοιας συνθετικής πορείας με τους ζεόλιθους είναι πιθανό να φέρουν στο συνδετικό υλικό τους συσσωματώματα από νανοκρυσταλλωμένους ζεόλιθους που έχουν συμπιεστεί κατά το σχηματισμό της γεωπολυμερικής φάσης γέλης. Ο βαθμός κρυσταλλικότητας ποικίλει πάντα από τις συνθήκες γεωπολυμερισμού και τη σύσταση των αργιλοπυριτικών πρώτων υλών και είναι εκείνες που καθορίζουν εάν το τελικό προϊόν θα είναι κυρίως άμορφο, ημι-κρυσταλλικό ή κρυσταλλικό [53].

1.4. Πρώτες ύλες γεωπολυμερισμού

Κάθε αργιλικό ή πυριτικό υλικό που έχει τη δυνατότητα να διαλυτοποιηθεί σε αλκαλικό διάλυμα μπορεί να γεωπολυμεριστεί. Τα γεωπολυμερή μπορούν να χωριστούν σε δύο μεγάλες κατηγορίες σε συνάρτηση με τη χημική σύσταση της πρώτης ύλης.

Η πρώτη κατηγορία αφορά τα γεωπολυμερή που παρασκευάζονται από υλικά που είναι πλούσια σε Ca, όπως είναι οι σκωρίες υψικαμίνων στις οποίες κατά την αντίδραση του γεωπολυμερισμού προκύπτουν και φάσεις $\text{CaO-SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-H}_2\text{O}$.

Η δεύτερη κατηγορία σχετίζεται με τις πρώτες ύλες χαμηλής περιεκτικότητας σε Ca και πλούσιες σε SiO_2 και Al_2O_3 , όπως είναι ο μετακαολίνης, τα οποία όταν ενεργοποιηθούν με ένα αλκαλικό διάλυμα ενεργοποίησης σχηματίζεται ένα άμορφο υλικό που αναπτύσσει υψηλές μηχανικές αντοχές σε πρώιμες ηλικίες με μία ελαφρά θερμική ωρίμανση [54].

Τα υλικά αυτά διαφέρουν από το τσιμέντο Portland καθότι ακολουθούν ένα εντελώς διαφορετικό μονοπάτι αντίδρασης ώστε να επιτευχθεί η δομική ακεραιότητα μέσω πήξης και σκλήρυνσης καθώς και η διατήρηση αυτής. Ο σχηματισμός της μήτρας και η ανάπτυξη των μηχανικών αντοχών του ποζολανικού τσιμέντου εξαρτώνται από την παρουσία της CSH φάσης σε αντίθεση με τα γεωπολυμερή που ουσιαστικά προκύπτουν κατόπιν πολυσυμπύκνωσης των Si και Al δομικών μονάδων έπειτα από έκθεση της πρώτης ύλης σε υψηλά αλκαλικό περιβάλλον [55].

Ο ρόλος των πρώτων υλών είναι αρκετά σημαντικός αφού από αυτές εξαρτάται κατά κύριο λόγο ο σχηματισμός των γεωπολυμερών. Υλικά με μεγάλη περιεκτικότητα σε Si όπως είναι η ιπτάμενη τέφρα και η σκωρία καθώς επίσης και εκείνα με μεγάλη περιεκτικότητα σε Al δηλαδή άργιλοι, μπεντονίτες κλπ. αποτελούν ιδανικές εν δυνάμει πηγές για τη σύνθεση των γεωπολυμερών [56].

Στη βιβλιογραφία ενδεικτικά αναφέρεται γεωπολυμερισμός με πρώτες ύλες κυρίως μετακαολίνη [7,8,57-62] και βιομηχανικά παραπροϊόντα (όπως η ιπτάμενη τέφρα [37,41,42,52,63-69] και η σκωρία [41,45,69-79]), αλλά και συνδυασμός πρώτων υλών [80-84]. Επίσης, γίνεται και αναφορά γεωπολυμερισμού άλλων υλικών, όπως φυσικών ορυκτών υλών [31,32,85]. Σε επόμενα Κεφάλαια της διατριβής γίνεται αναφορά στον καολίνη και μετακαολίνη (Κεφάλαιο 2), καθώς και στα γεωπολυμερή του μετακαολίνης (Κεφάλαιο 3).

1.4.1. Ιπτάμενη Τέφρα

Η ιπτάμενη τέφρα αποτελεί το βασικό παραπροϊόν της καύσης λιγνίτη ή ανθρακίτη για την παραγωγή ηλεκτρικού ρεύματος [86].

Ο γεωπολυμερισμός της Ιπτάμενης Τέφρας έχει αποτελέσει αντικείμενο μελέτης για πολλούς ερευνητές. Αντικείμενα μελέτης υπήρξαν η σύνθεση, η μικροδομή, τα ενδιάμεσα στάδια του γεωπολυμερισμού, η γεωπολυμερική γέλη, η σύνδεση της μορφολογίας και προέλευσης της ιπτάμενης τέφρας με τα τελικά προϊόντα καθώς και οι μηχανικές και θερμικές ιδιότητες [37,52,63-65].

Στην Ελλάδα έχουν πραγματοποιηθεί μελέτες στη Σχολή Μηχανικών Μεταλλείων-Μεταλλουργών Ε.Μ.Π. [66] και στο Εργ. Ανόργανης και Αναλυτικής Χημείας της Σχολής Χημικών Μηχανικών Ε.Μ.Π. σχετικά με τις παραμέτρους σύνθεσης και την επίδραση τους στις μηχανικές αντοχές γεωπολυμερών Ιπτάμενης Τέφρας [41,42,67-69] καθώς και η συνδυαστική επίδραση των παραμέτρων σύνθεσης με χρήση στατιστικού πολυπαραγοντικού μοντέλου Taguchi στις αντοχές των γεωπολυμερών ιπτάμενης τέφρας [41]. Επιπλέον έχει μελετηθεί και η ανθεκτικότητα γεωπολυμερών Ιπτάμενης Τέφρας σε υψηλές θερμοκρασίες [87].

1.4.2. Σκωρία

Οι σκωρίες αποτελούν βιομηχανικά παραπροϊόντα της παραγωγικής διαδικασίας των χαλυβουργιών και ανάλογα τη σύστασή τους και τον τρόπο παραλαβής τους διακρίνονται σε διάφορες κατηγορίες. Ένας τύπος σκωρίας που χρησιμοποιείται ευρέως είναι η σκωρία υψικαμίνων. Η δομή των γεωπολυμερών από σκωρία υψικαμίνου [70], η αδρανοποίηση βαρέων μετάλλων Pb- Cu [71], η ενίσχυση γεωπολυμερών με ίνες χάλυβα [72] είναι μερικές από τις μελέτες που έχουν πραγματοποιηθεί με τη χρήση σκωρίας υψικαμίνων.

Στην Ελλάδα έχουν γίνει σημαντικές έρευνες από την ερευνητική ομάδα του Πολυτεχνείου Κρήτης των Komnitsas et al. σχετικά με τη μελέτη των παραμέτρων σύνθεσης στο γεωπολυμερισμό αξιοποιώντας σκωρία σιδηρονικελίου [73], τη χρήση προσθέτων στα γεωπολυμερή σκωρίας [75], την αδρανοποίηση βαρέων μετάλλων Pb, Cu, Cr και Ni [74] καθώς και διάφορες ιδιότητες γεωπολυμερών [76].

Με τον ίδιο τύπο σκωρίας (σιδηρονικελίου) ασχολήθηκαν στη Σχολή Μηχανικών Μεταλλείων-Μεταλλουργών Ε.Μ.Π. οι Maragkos et al. που μελετώντας την επίδραση των παραμέτρων σύνθεσης παρασκεύασαν γεωπολυμερή με υψηλές αντοχές σε θλίψη (120 MPa) [77]. Ο γεωπολυμερισμός σκωρίας [41,69,78] και η συνδυαστική επίδραση των παραμέτρων σύνθεσης με χρήση του μοντέλου Taguchi [41] αποτέλεσαν αντικείμενο μελετών που πραγματοποιήθηκαν στο Εργ. Ανόργανης και Αναλυτικής Χημείας της Σχολής Χημικών Μηχανικών Ε.Μ.Π.

1.4.3. Άλλες πρώτες ύλες

Εκτός από τις συνηθισμένες πρώτες ύλες του γεωπολυμερισμού έχουν αναφερθεί περιπτώσεις και άλλων υλικών. Οι Yousef et al. [88] διερεύνησαν την απορρόφηση του κυανού του μεθυλενίου και ιόντων Cu^{2+} σε γεωπολυμερή ζεολίθου Ιορδανίας και τις μηχανικές τους ιδιότητες. Σε έρευνες του Εργ. Ανόργανης και Αναλυτικής Χημείας Ε.Μ.Π. μελετήθηκαν η αλκαλική διαλυτοποίηση ελληνικού ζεόλιθου και φυσικής ποζολάνης (Μηλαϊκή Γη) και οι μηχανικές ιδιότητες γεωπολυμερών τους [41]. Στη Σχολή Μηχανικών Μεταλλείων-Μεταλλουργών Ε.Μ.Π. αντικείμενο μελέτης αποτέλεσε η σύνθεση γεωπολυμερών από περλίτη ως υλικά θερμικής μόνωσης [89]. Οι Xu και Van Deventer [31] ασχολήθηκαν με την αλκαλική διαλυτοποίηση και το γεωπολυμερισμό 15 φυσικών ορυκτών (αλμανδίνης, γροσσουλάριος, σιλλιμανίτης, ανδαλουσίτης, κυανίτης, πουμπελίτης, σποδομένιο, αυγίτης, λεπιδόλιθος, ιλλίτης, κελσιανός, σοδάλιθος, στιλβίτης, χιουλανδίτης, ανορθίτης) παρατηρώντας ότι τα γεωπολυμερή του στιλβίτη είχαν τις μεγαλύτερες αντοχές σε θλίψη που όμως δεν ξεπέρασαν τα 20 MPa. Επίσης σε άλλες έρευνες ασχολήθηκαν με το γεωπολυμερισμό μείγματος καολινίτη/στιλβίτη [32] και καολινίτη/K- ή Na- αστρίων [85].

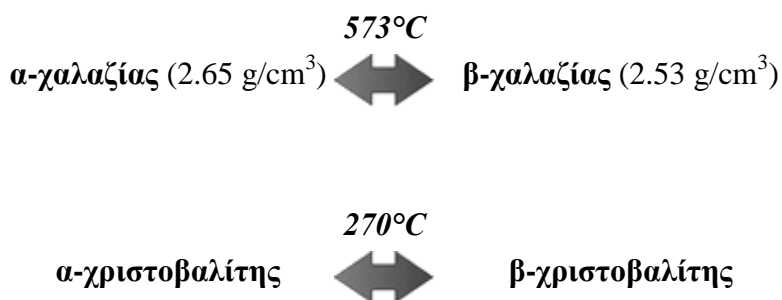
1.4.4. Πρόσθετα – αδρανή υλικά

Τα αδρανή υλικά στο γεωπολυμερικό σκυρόδεμα ή στα γεωπολυμερικά κονιάματα εξυπηρετούν τον ίδιο σκοπό όπως και στα αντίστοιχα προϊόντα που βασίζονται στο τσιμέντο Portland [29]. Είναι υλικά που συνίστανται από άθραυστες ή θραυστές φυσικές ή τεχνικές

ορυκτές ύλες κατάλληλες για χρήση στο σκυρόδεμα [90]. Τα υλικά αυτά έχουν ευρύτατη χρήση σε κατασκευές έργων καθώς και σε παραγωγή προϊόντων και ειδών καθημερινής χρήσης. Στη βιβλιογραφία των γεωπολυμερών η ορολογία που χρησιμοποιείται ευρέως είναι ‘**aggregate**’ και αφορά υλικά όπως χαλαζίακή άμμος [91], ανθρακικό ασβέστιο [92] κ.λ.π. και μεταφράζονται με την ευρύτερη έννοια ως αδρανή. Η ονομασία βέβαια παραπέμπει σε μη ενεργό συμμετοχή τους στις διαδικασίες πήξης και σκλήρυνσης των κλασσικών δομικών υλικών καθώς και στη διαδικασία του γεωπολυμερισμού. Πρακτικά όμως αυτό μπορεί να μη συμβαίνει, διότι η χημική αδράνεια των υλικών αυτών είναι πιθανό να επηρεαστεί από το μέγεθος, την ορυκτολογική τους σύσταση και τα χημικά αντιδραστήρια με τα οποία έρχονται σε επαφή. Στη βιβλιογραφία γίνεται αναφορά στην αλκαλοπυριτική αντίδραση (ASR) των αδρανών όπως είναι και ο μικρο-κρυσταλλικός χαλαζίας οδηγώντας σε διαλυτοποίησή του [29]. Από την άλλη, ο ασβεστόλιθος που κυριαρχεί στον Ελλαδικό χώρο λόγω των αρκετών ασβεστολιθικών πετρωμάτων, χρησιμοποιείται ευρύτατα ως αβεστολιθική άμμος (της οποίας η κύρια ορυκτολογική φάση δύναται να είναι ασβεστίτης ή δολομίτης) στην τεχνολογία των δομικών υλικών. Ο ασβεστίτης και ο δολομίτης κατά την επαφή με τα ισχυρά αλκαλικά διαλύματα των γεωπολυμερών μπορεί να επηρεάσει τη διαδικασία του γεωπολυμερισμού λόγω συμμετοχής του Ca στο γεωπολυμερικό πλέγμα [92].

Ως αδρανή υλικά έχουν χρησιμοποιηθεί ενδεικτικά επίσης σχιστόλιθος (schist), γρανίτης [93], θραυσμένα τούβλα (χαλαζία, αλβίτη, μουλίτη), σιδηρούχα άμμος [94], βασάλτης και ιλύλιθος (siltstone) [95].

Διαφορετική συμπεριφορά επιδεικνύουν τα αδρανή όταν εκτεθούν σε υψηλές θερμοκρασίες και θεωρητικά θα πρέπει να λαμβάνεται υπόψη στο σχεδιασμό των προϊόντων όπου αυτό απαιτείται. Για παράδειγμα ο ασβεστόλιθος διασπάται θερμικά σε υψηλές θερμοκρασίες καθώς και ο χαλαζίας και ο χριστοβαλίτης (που μπορεί να είναι δευτερεύουσες φάσεις του καολίνη) υφίστανται μετατροπή από την α στη β δομή αντίστοιχα στις παρακάτω θερμοκρασίες [96]:



Οι μεταπτώσεις που υφίσταται ο χριστοβαλίτης και ο χαλαζίας από την α- στη β- δομή είναι πλήρως αντιστρεπτές ακόμα και σε σχετικά γρήγορες θερμοκρασιακές μεταβολές.

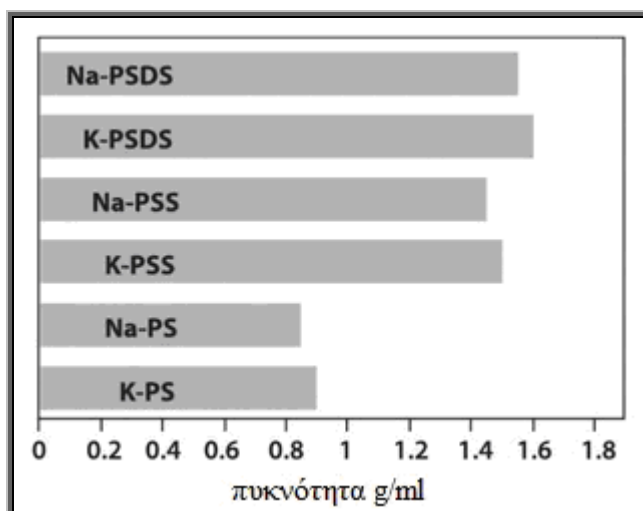
Όλες οι παραπάνω μεταβολές μπορούν να επηρεάσουν τη συνεκτικότητα των δοκιμίων στα οποία περιέχονται.

1.5. Ιδιότητες γεωπολυμερών

Οι ιδιότητες των γεωπολυμερών αποτελούν συνάρτηση της χημικής και ορυκτολογικής σύστασης της πρώτης ύλης, των παραμέτρων σύνθεσης καθώς και των αδρανών (aggregates) που μπορεί να χρησιμοποιηθούν για την παρασκευή των γεωπολυμερών τους. Οποιοσδήποτε μεταβολές στα προαναφερθέντα απαραίτητα στοιχεία για το γεωπολυμερισμό έχουν ως αποτέλεσμα την παραλαβή διαφορετικών προϊόντων ποικίλων ιδιοτήτων ανάλογα τη χρήση για την οποία προορίζονται.

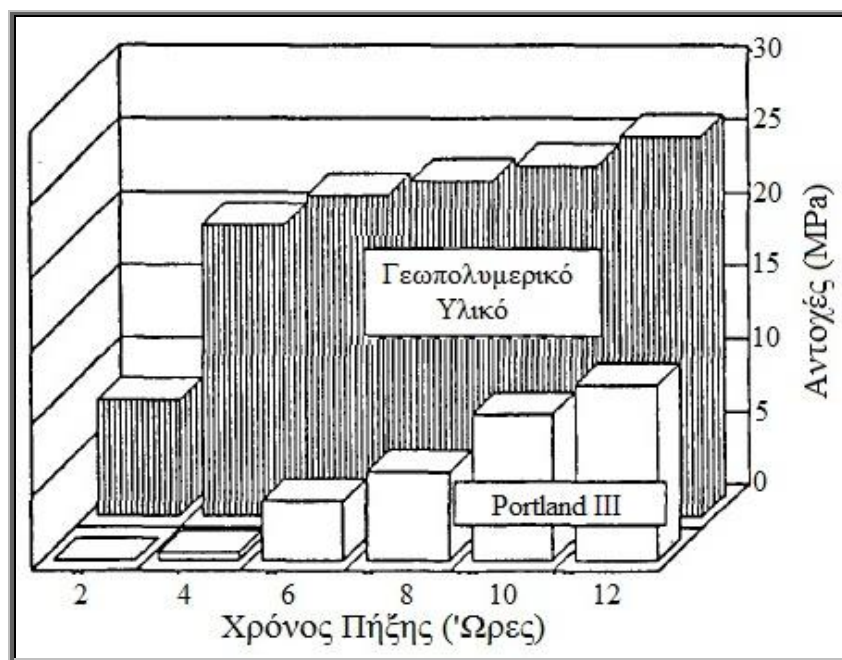
1.5.1. Φυσικές Ιδιότητες

Σε πολλές εφαρμογές είναι απαραίτητη η γνώση της τιμής της φαινόμενης πυκνότητας των τελικών προϊόντων χωρίς τη χρήση προσθέτων (fillers) (σε πρώτη φάση) κατά την πήξη και τον γεωπολυμερισμό. Τα γεωπολυμερή έχουν μικρή φαινόμενη πυκνότητα που συνδέεται με τη μικροπορώδη δομή τους. Στην Εικόνα 1.15 παρατηρείται ότι η φαινόμενη πυκνότητα αυξάνει με το λόγο Si/Al, με άλλα λόγια, με την πύκνωση (densification) της γεωπολυμερικής δομής [16].



Εικόνα 1.15: Φαινόμενη πυκνότητα για διάφορους τύπους γεωπολυμερών χωρίς πρόσθετα

Μία άλλη ιδιότητα των γεωπολυμερών είναι ο σύντομος χρόνος πήξης. Τα γεωπολυμερή μπορούν να αναπτύξουν το 70% των τελικών αντοχών τους στις 4 πρώτες ώρες της πήξης [9]. Στην Εικόνα 1.16 παρουσιάζεται συγκριτικό διάγραμμα των αντοχών κονιαμάτων από γεωπολυμερή και από τσιμέντο τύπου Portland III σε σχέση με το χρόνο πήξης. Οι αντοχές των γεωπολυμερικών υλικών αποκτώνται με μεγαλύτερη ταχύτητα συγκριτικά με εκείνες που αναπτύσσονται από τα κονιάματα του τσιμέντου Portland [97].



Εικόνα 1.16: Σύγκριση αρχικών αντοχών κονιαμάτων από γεωπολυμερή και τσιμέντο Portland

Η συρρίκνωση κατά την πήξη των γεωπολυμερών είναι πάρα πολύ μικρή συγκρινόμενη με εκείνη του τσιμέντου Portland. Στον Πίνακα 1.5 φαίνεται η % συρρίκνωση της γεωπολυμερικής μήτρας σε σχέση με τσιμέντα Portland τύπου I και III [9].

Πίνακας 1.5: Συρρίκνωση % γεωπολυμερικού τσιμέντου σε σύγκριση με το τσιμέντο Portland

Μήτρα	7 ημέρες	28 ημέρες
Τσιμέντο Portland τύπου I	1.0	3.3
Τσιμέντο Portland τύπου III	1.5	4.6
Τσιμέντο γεωπολυμερούς	2.0	0.5

Στον Πίνακα 1.6 παρατίθενται τιμές διαπερατότητας ορισμένων υλικών συγκρινόμενες με αυτήν των γεωπολυμερών. Παρατηρείται ότι τα γεωπολυμερή έχουν αρκετά χαμηλή διαπερατότητα γεγονός που τα καθιστά ικανά για τη συγκράτηση βαρέων μετάλλων [9].

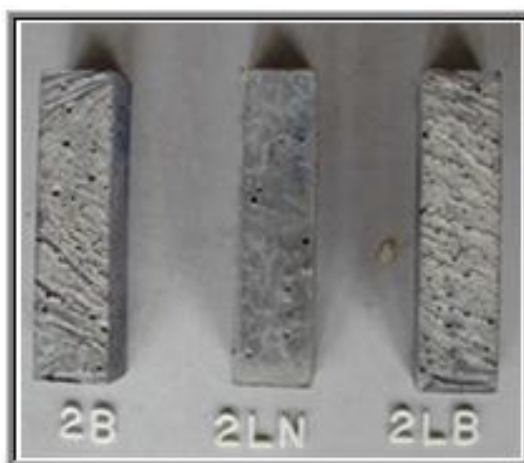
Πίνακας 1.6: Τιμές διαπερατότητας διάφορων υλικών

Υλικό	Διαπερατότητα (cm/s)
Άμμος	10^{-1} έως 10^{-3}
Αργίλος (clay)	10^{-7}
Γρανίτης (granite)	10^{-10}
Τσιμέντο από ιπτάμενη τέφρα	10^{-6}
Τσιμέντο Portland	10^{-10}
Συνδετικά υλικά από γεωπολυμερή (geopolymer binders)	10^{-9}

Τα γεωπολυμερή επιδεικνύουν καλή συνάφεια με άλλα υλικά. Γεωπολυμερή με λόγο $Si/Al = 2$ έχουν καλή συνάφεια με φυσικά πετρώματα όπως επίσης και γεωπολυμερή με λόγο $Si/Al > 20$ με μέταλλα. Η ιδιότητα αυτή καθιστά ιδανικά τα γεωπολυμερή σε εφαρμογές όπου δεν είναι θεμιτή η αποκόλληση των υλικών σε θερμοκρασιακές μεταβολές [16].

Η σκληρότητα Mohs των γεωπολυμερών μπορεί να κυμανθεί μεταξύ 4 έως 7 [97].

Τα γεωπολυμερή είναι εξίσου ανθεκτικά όσον αφορά τους κύκλους ψύξης - απόψυξης. Οι αντοχές σε θλίψη δειγμάτων που ολοκλήρωσαν 150 κύκλους ψύξης - απόψυξης είχαν απώλεια 30% των αρχικών αντοχών [98] με αποτέλεσμα τα γεωπολυμερή να ανθίστανται σε ακραίες τιμές θερμοκρασίας (Εικόνα 1.17).



Εικόνα 1.17: Κονιάματα γεωπολυμερών μετά από 150 κύκλους ψύξης απόψυξης

Θα πρέπει να σημειωθεί ότι στη βιβλιογραφία των γεωπολυμερών ως επί το πλείστον μελετώνται σε μεγάλο βαθμό οι μηχανικές αντοχές και συγκεκριμένα οι αντοχές σε θλίψη. Οι μεταβολές στη σύσταση των πρώτων υλών και στις παραμέτρους σύνθεσης των γεωπολυμερών μπορεί να οδηγήσουν στην παραλαβή προϊόντων με αρκετά μεγάλο εύρος τιμών των μηχανικών ιδιοτήτων. Η ευελιξία αυτή ευνοεί τη σύνθεση κατάλληλων προϊόντων που θα εξυπηρετούν τις ανάγκες διάφορων εφαρμογών με συγκεκριμένες απαιτήσεις μηχανικών αντοχών. Ενδεικτικά αναφέρονται ορισμένες τιμές μηχανικών ιδιοτήτων στον Πίνακα 1.7 [16].

Πίνακας 1.7: Ενδεικτικές τιμές μηχανικών ιδιοτήτων γεωπολυμερών

Ιδιότητα	
Αντοχές σε θλίψη (μονοαξονική)	> 90 MPa στις 28 ημέρες (ανάπτυξη πρόωρων αντοχών 20 MPa μετά από 4 ώρες)
Αντοχές σε κάμψη (Flexural Strength)	10-15 MPa στις 28 ημέρες (ανάπτυξη πρόωρων αντοχών 10 MPa μετά από 24 ώρες)
Μέτρο ελαστικότητας Young (Young Modulus)	> 2 GPa

1.5.2. Χημικές Ιδιότητες

Τα γεωπολυμερή μπορούν να ανταπεξέλθουν σε ακραίο χημικό περιβάλλον για αρκετούς μήνες χωρίς να αλλοιώνεται η επιφάνεια ή να υπάρχει ιδιαίτερη απώλεια μάζας όπως έχει παρατηρηθεί σε τσιμέντα τύπου Portland. Η υψηλή αλκαλικότητα ευνοεί περισσότερο το βαθμό της αντίδρασης του γεωπολυμερισμού και διατηρεί την πυκνότητα της μήτρας δίχως να επιτρέπει την εισβολή διαβρωτικών στοιχείων μέσα στο εσωτερικό πλέγμα των γεωπολυμερών [29]. Ενδεικτικά αναφέρεται ότι η εμφάνιση κονιαμάτων γεωπολυμερών σε διαλύματα θεικών αλάτων και NaCl προκάλεσε συρρίκνωση της τάξης μόλις του 0.015%, οι αντοχές σε θλίψη ήταν ισοδύναμες με τα γεωπολυμερή πριν την εμφάνισή τους στα χημικά διαλύματα καθώς επίσης οι οπτικές μεταβολές που παρατηρήθηκαν ήταν ελάχιστες (Εικόνα 1.18) [98].



Εικόνα 1.18: Κονιάματα γεωπολυμερών μετά από 600 ημέρες έκθεσής τους σε διαλύματα (α) NaCl (β) NaSO₄ και (γ) MgSO₄

Ενδεικτικά στον παρακάτω Πίνακα 1.8 [16] παρακάτω περιγράφονται ορισμένες τιμές pH διαφόρων τύπων γεωπολυμερών για τη σύγκρισή τους με τις αντίστοιχες τιμές του τσιμέντου Portland (pH =12 - 13) και με διάφορα φυσικά ορυκτά όπως είναι αμφίβολοι (pH =10), ολιβίνης (pH =10 - 11), άστριοι (pH =10 - 11).

Πίνακας 1.8: Τύποι γεωπολυμερών και τιμές pH

Τύπος γεωπολυμερούς	Συνθήκες – τιμές pH
(Na,K) – PS	9.0 - 10.0 (σε απιονισμένο νερό, μετά από 5 λεπτά) 9.5 - 11.0 (σε ισορροπία, φρέσκο δείγμα) 9.2 - 10.5 (σε ισορροπία, δείγμα 1 έτους)
K – PSS	11.0 - 11.5 (θραυσμένου και κονιορτοποιημένου δείγματος μετά από 5 λεπτά σε απιονισμένο νερό)
(K,Ca) – PSS και (K,Ca) – PSDS	11.5 - 11.8 (θραυσμένου και κονιορτοποιημένου δείγματος μετά από 5 λεπτά σε απιονισμένο νερό)
(K,Ca) – ιπτάμενη τέφρα	11.5 - 12.0 (θραυσμένου και κονιορτοποιημένου δείγματος μετά από 5 λεπτά σε απιονισμένο νερό)

Στον Πίνακα 1.9 [16] παρουσιάζονται αντίστοιχα ορισμένες πρακτικές τιμές χημικών ιδιοτήτων για γεωπολυμερή τύπου (K,Ca) – poly (sialate –siloxo) και (K,Ca) – poly (sialate – disiloxo)

Πίνακας 1.9: Χημικές ιδιότητες για γεωπολυμερή τύπου (K,Ca) – PSS και (K,Ca) – PSDS

Ιδιότητα	
Εκπλυσιμότητα σε νερό μετά από 180 ημέρες	$K_2O < 0.015\%$
Απορρόφηση νερού	< 3% (που δε σχετίζεται με τη διαπερατότητα)
Υδραυλική διαπερατότητα	10^{-10} m/s
Θεικό οξύ 10%	Απώλεια μάζας 0.1% / ημέρα
Υδροχλωρικό οξύ 5%	Απώλεια μάζας 1% / ημέρα
KOH 50%	Απώλεια μάζας 0.02% / ημέρα
Διάλυμα αμμωνίας	Μηδενική απώλεια μάζας
Θεικά διαλύματα	Συρρίκνωση 0.02% στις 28 ημέρες
Αντίδραση αλκαλίων – αδρανών	Δεν παρατηρείται διόγκωση μετά από 250 ημέρες (-0.01 %)

1.5.3. Ανθεκτικότητα σε διαβρωτικό περιβάλλον

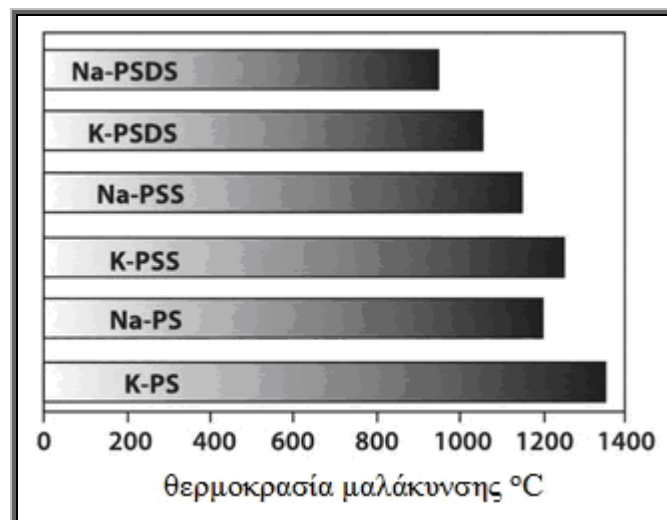
Η χρήση των γεωπολυμερών που περιέχει πρόσθετα για εμπορικούς σωλήνες αποχέτευσης είναι δυνατή λόγω της αντοχής τους σε θειικά περιβάλλοντα. Το θεικό οξύ παράγεται στα αποχετευτικά συστήματα κατά τη διάσπαση του HS από αερόβιους μικροοργανισμούς και αποτελεί τον κύριο παράγοντα διάβρωσης και αλλοίωσης του δικτύου σωληνώσεων με την πάροδο των χρόνων. Περίπου το 40% της ζημιάς των σωλήνων αποδίδεται στη διάβρωση λόγω προσβολής από θεικό οξύ που παράγεται με τη βοήθεια των μικροοργανισμών εξαιτίας της μακροχρόνιας ροής και του ανεπαρκούς εξαερισμού των λυμάτων. Τα γεωπολυμερή μπορούν να προσφέρουν μία οικονομική εναλλακτική πρόταση στα ήδη υπάρχοντα συστήματα κατά τις επισκευές των αποχετευτικών δικτύων [29].

Το θεικό οξύ μπορεί επίσης να δημιουργηθεί από οξείδωση του πυρίτη (pyrite) σε ορυχεία και για το σκοπό αυτό παρασκευάστηκε τσιμέντο από γεωπολυμερές ανθεκτικό σε θειικό οξύ και κατόπιν δοκιμών του σε διάλυμα 5% H_2SO_4 παρατηρήθηκε ότι διατηρούσε την αρχική του μάζα μετά από μετρήσεις 7, 28 και 60 ημερών. Το τσιμέντο αυτό που αποτελείται από 75% ορυκτά ονομάστηκε CARBUNCULUS™ [3].

1.5.4. Ανθεκτικότητα σε υψηλές θερμοκρασίες

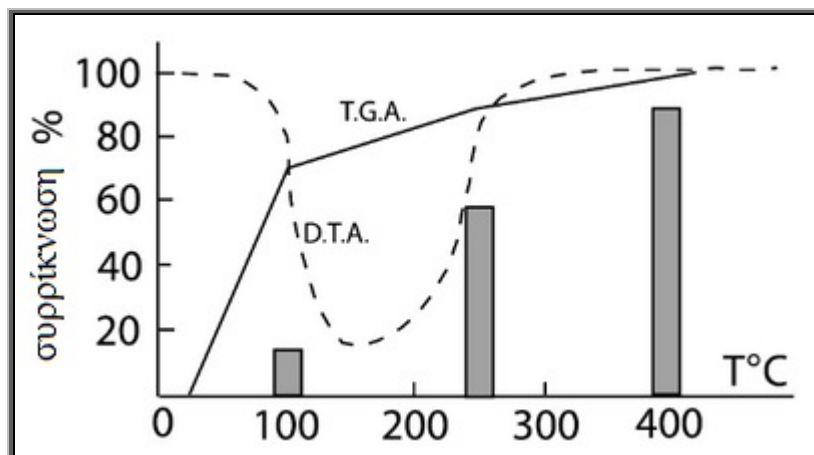
Τα γεωπολυμερή χαρακτηρίζονται στη βιβλιογραφία ως ανθεκτικά σε υψηλές θερμοκρασίες και έχουν θερμική σταθερότητα. Τα υλικά αυτά κατά την καταπόνησή τους σε υψηλές θερμοκρασίες μέχρι να φτάσουν το σημείο τήξης τους έχουν υποστεί διάφορες διεργασίες όπως απώλεια νερού και φάσεις κρυστάλλωσης. Η θερμοκρασία η οποία είναι

χαμηλότερη της θερμοκρασίας τήξης και ονομάζεται θερμοκρασία μαλάκυνσης (softening temperature) είναι σημαντική για τις εφαρμογές σχετίζονται με υψηλές θερμοκρασίες γιατί παρατηρείται κρυστάλλωση (ή κεραμικοποίηση/ ceramisation) της γεωπολυμερικής μήτρας. Για παράδειγμα, το σημείο που μαλακώνει το γεωπολυμερές K-PS ή K-poly(sialate) είναι περίπου στους 1350°C συγκρινόμενο με το σημείο τήξης του ισοδύναμου ορυκτού καλσιτίτη (kalsilite) KAlSiO_4 που είναι 1735°C. Για το γεωπολυμερές K-PSS ή K-poly(sialate-siloxo) το σημείο μαλάκυνσης είναι περίπου 1300°C ενώ το σημείο τήξης του ισοδύναμου ορυκτού που είναι ο λευκίτης (leucite) KAlSi_2O_6 είναι 1690°C. Η Εικόνα 1.19 παρουσιάζει τα σημεία μαλάκυνσης διαφόρων τύπων γεωπολυμερών [16].



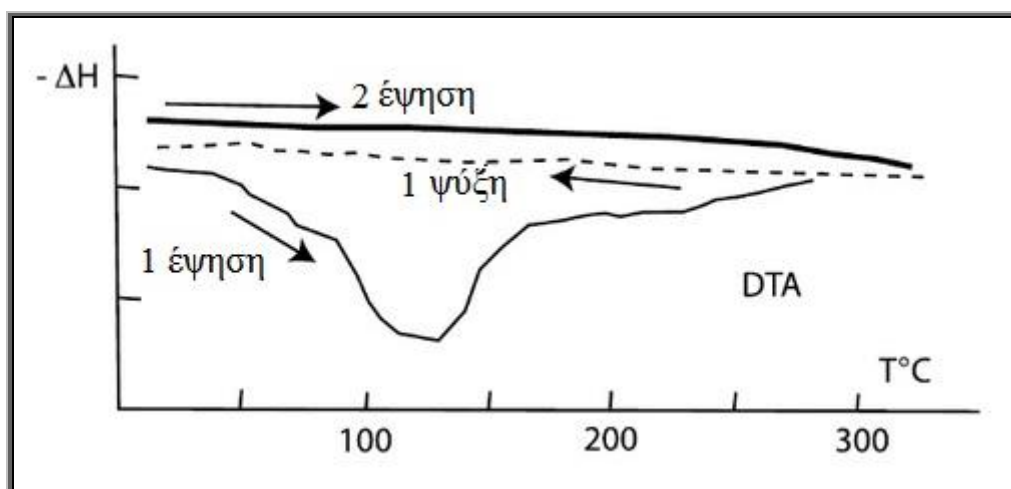
Εικόνα 1.19: Θερμοκρασία μαλάκυνσης για διάφορους τύπους γεωπολυμερών

Οι θερμικές ιδιότητες των γεωπολυμερών επηρεάζονται και από το νερό το οποίο περιέχουν. Κατά τη θερμική καταπόνησή τους το περιεχόμενο νερό απομακρύνεται σε διάφορες θερμοκρασίες. Το νερό που υφίσταται στα τελικά προϊόντα είναι φυσικά συνδεδεμένο, χημικά συνδεδεμένο ή υπό τη μορφή υδροξυλομάδων ($-\text{OH}$). Το μεγαλύτερο ποσοστό του περιεχόμενου νερού που ανέρχεται στο 70% της συνολικής ποσότητας (κυμαίνεται ανάλογα με το είδος της πρώτης ύλης και τις παραμέτρους σύνθεσης) απομακρύνεται πριν τους 100°C προκαλώντας πολύ μικρή συρρίκνωση. Η απώλεια αυτή του νερού αφήνει κενό χώρο εντός της μήτρας καθορίζοντας έτσι το μικροπορώδες των γεωπολυμερών. Το υπόλοιπο νερό που απομακρύνεται συνεισφέρει σε ποσοστό 90% στη συρρίκνωση των γεωπολυμερών (Εικόνα 1.20) [16].



Εικόνα 1.20: Συρρίκνωση (%) γεωπολυμερούς τύπου K-PSS κατά την αφυδάτωση και την αφυδροξυλίωση

Η πλήρης απομάκρυνση του νερού επιφέρει μη αναστρέψιμες αλλαγές στο πλέγμα οι οποίες σταθεροποιούν το γεωπολυμερές σε μετέπειτα θερμική κατεργασία. Τα γεωπολυμερικά προϊόντα μετά τη σταθεροποίηση (ολική απομάκρυνση νερού και συρρίκνωση) ακολουθούν την κλασική θερμική συμπεριφορά κεραμικών με αναστρέψιμη θερμική διαστολή και μη αναστρέψιμη συρρίκνωση λόγω των δομικών αλλαγών. Η συμπεριφορά αυτή περιγράφεται στην Εικόνα 1.21 με μετρήσεις DTA όπου μετά την πρώτη θερμική κατεργασία το δείγμα χάνει το νερό (ενδόθερμη αντίδραση) και έπειτα ψύχεται. Σε δεύτερη θερμική κατεργασία δεν παρατηρείται ενδόθερμη φάση και η καμπύλη γίνεται μονότονη και επίπεδη.

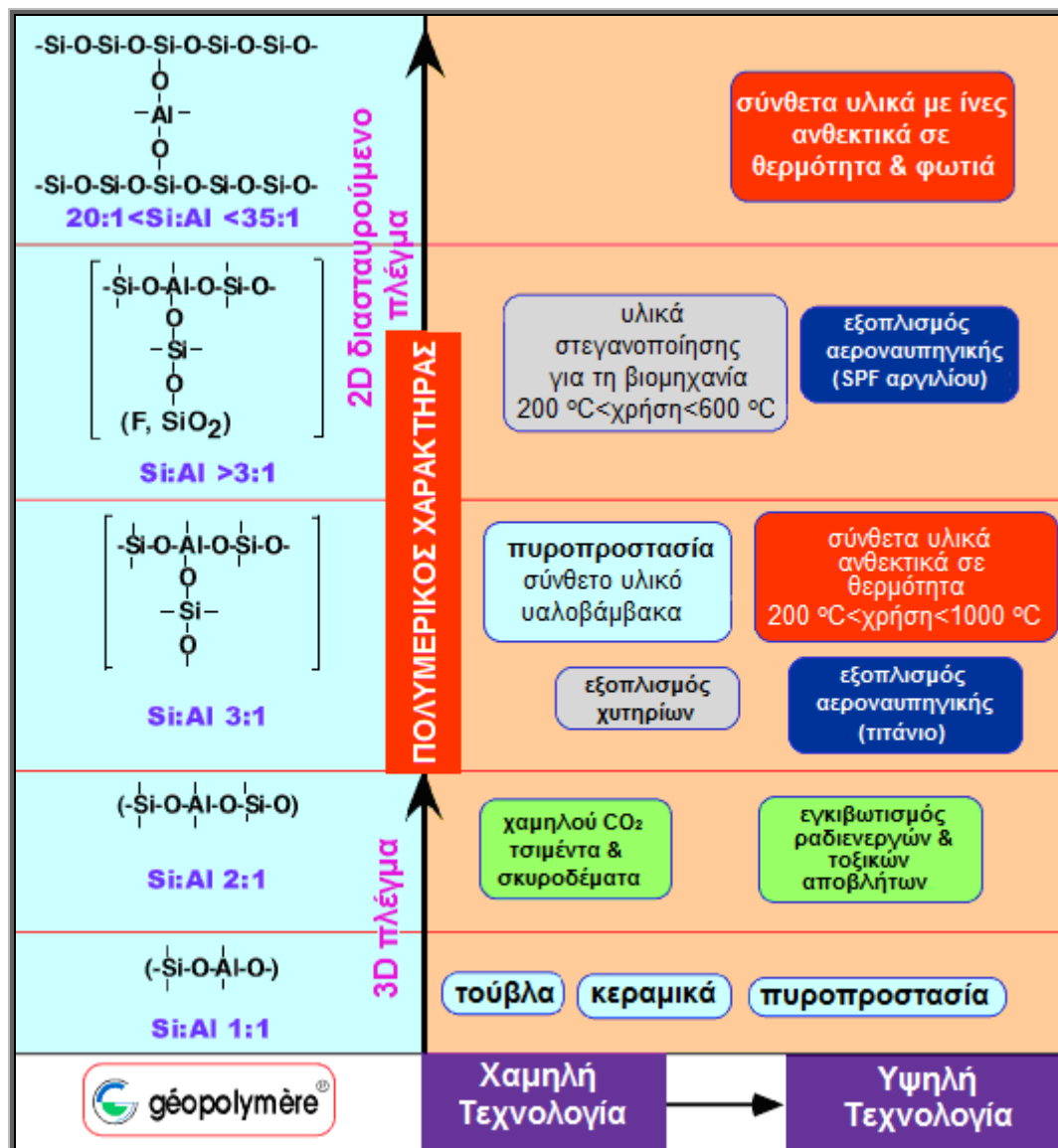


Εικόνα 1.21: DTA γραφήματα με τις θερμικές κατεργασίες γεωπολυμερούς τύπου K-PSS

1.6. Εφαρμογές γεωπολυμερών

Από το τις αρχές τις δεκαετίας του '80 που ξεκίνησε η ανάπτυξη της τεχνολογίας των γεωπολυμερών έχει σημειωθεί μεγάλη πρόοδος στις εφαρμογές των γεωπολυμερών. Ο καθηγητής Davidovits συσχέτισε τις εφαρμογές των γεωπολυμερών σύμφωνα με τις τιμές

του λόγου Si/Al που λαμβάνουν τα γεωπολυμερή (Εικόνα 1.22). Ορισμένες από αυτές αναφέρονται στις επόμενες παραγράφους.



Εικόνα 1.22: Εφαρμογές γεωπολυμερών σύμφωνα με το λόγο Si/Al [3]

1.6.1. Δομικά Υλικά

Το κίνητρο για τη χρήση των γεωπολυμερών είναι η παρασκευή υλικών που είναι φιλικά προς το περιβάλλον και έχουν ισοδύναμες ή ακόμα και να υπερτερούν σε μηχανικές αντοχές και ανθεκτικότητα σε σχέση με τα παραδοσιακά προϊόντα τσιμέντου Portland. Σε μελέτη των Rangan et al. [99] τα γεωπολυμερή ιπτάμενης τέφρας χαμηλής περιεκτικότητας ασβεστίου με προσθήκη χονδρόκοκκων αδρανών από γρανίτη και λεπτόκοκκων αδρανών άμμου επιδεικνύουν εξαιρετικές αντοχές σε θλίψη και είναι κατάλληλα για δομικές χρήσεις. Οι ελαστικές ιδιότητες των υλικών που προέκυψαν ήταν παρόμοιες με εκείνες του σκυροδέματος τσιμέντου Portland. Στην Εικόνα 1.23 παρουσιάζονται κολώνες που έχουν παρασκευαστεί από γεωπολυμερή.



Εικόνα 1.23: Κολώνες από γεωπολυμερή μετά την απομάκρυνσή τους από τα εκμαγεία [29]

Μία άλλη πρόταση του ινστιτούτου των γεωπολυμερών είναι το τούβλο LTGS (Low Temperature Geopolymeric Setting) (Εικόνα 1.24) από γεωπολυμερή για αναπτυσσόμενες χώρες που ικανοποιούν τις αυξημένες απαιτήσεις του πληθυσμού για δομικά υλικά.



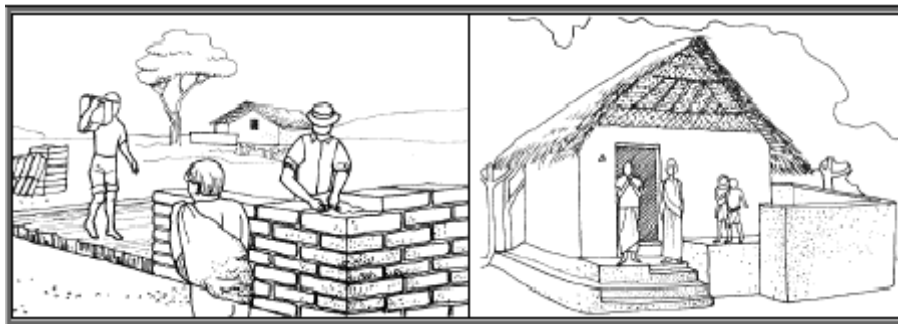
Εικόνα 1.24: Τούβλο LTGS

Οι λατεριτικοί άργιλοι (lateritic clay) αποτελούν την αρκετά φτηνή πρώτη ύλη για τη σύνθεση των τούβλων αυτών και απαντώνται σε αφθονία στη Γη.

Η ανάμιξη του λατερίτη με ένα απλό γεωπολυμερικό συνδετικό υλικό και με ωρίμανση σε θερμοκρασία 85°C έχει ως αποτέλεσμα τη δημιουργία των τούβλων LTGS τα οποία είναι σταθερά στο νερό και έχουν ικανοποιητικές αντοχές σε θλίψη για τη χρήση τους σε τοίχους.

Συγκρινόμενα με τα παραδοσιακά τούβλα που ψήνονται στους 1000°C σε κάμινους, τα LTGS τούβλα απαιτούν 8 φορές λιγότερη ενέργεια για την ανάπτυξη ισοδύναμων αντοχών. Για μία κατασκευή π.χ. αυλής με χρήση τούβλων LTGS (Εικόνα 1.25) απαιτείται λιγότερος εξοπλισμός και χαμηλότερο κόστος.

Ως μειονέκτημα μπορεί να σημειωθεί ότι ο ιδιώτης που θέλει να παρασκευάσει τούβλα LTGS θα πρέπει να έχει το υπόβαθρο και τη δυνατότητα για να αναπτύξει την κατάλληλη χημική φόρμουλα για κάθε λατεριτικό χρώμα.



Εικόνα 1.25: Αναπαράσταση χρήσης τούβλων LTGS σε κατασκευές

Μία άλλη εφαρμογή των γεωπολυμερών ήταν η παρασκευή του τσιμέντου Pyrament (R) από γεωπολυμερή το οποίο διέθετε υψηλές αντοχές. Το προϊόν αυτό αναπτύχθηκε στα τέλη του '80 κατόπιν συνεργασίας της εταιρίας Lone Star Industries και του ερευνητικού κέντρου Houston στα πλαίσια δομικών αναγκών για πολεμικούς σκοπούς. Το υλικό αυτό είχε τη δυνατότητα να επισκευάσει αεροδιαδρόμους από σκυρόδεμα, βιομηχανικά πεζοδρόμια και δρόμους εθνικών οδών. Στην περίπτωση κατασκευής αεροδιαδρόμου, 4 έως 6 ώρες σκλήρυνσης είναι αρκετές για την προσγείωση αεροπλάνου. Το Pyrament (R) αναπτύσσει αντοχές σε θλίψη της τάξης των 20 MPa μετά από 4 ώρες σε αντίθεση με το απλό σκυρόδεμα που απαιτεί μερικές μέρες. Το 1996 η εταιρία σταμάτησε την εμπορευματοποίηση του Pyrament (R) για εταιρικούς – οικονομικούς λόγους [3].



Εικόνα 1.26: Μονοπάτια από γεωπολυμερές στο Πανεπιστήμιο Curtin

Τα γεωπολυμερή μπορούν να χρησιμοποιηθούν για την κατασκευή πεζοδρόμων.

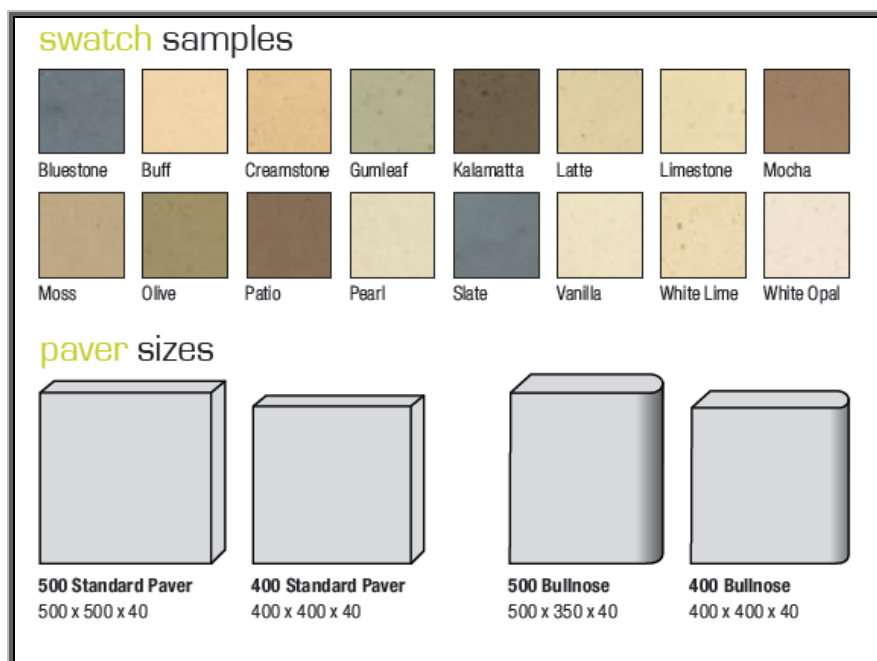
Στο Πανεπιστήμιο του Curtin της Αυστραλίας κατόπιν μελετών του κέντρου έρευνας υλικών CMR (Centre for Materials Research) συνέθεσαν γεωπολυμερή για την επίστρωση μονοπατιών ανάμεσα στις σχολές (Bentley campus) (Εικόνα 1.26) [100].

Στην Αυστραλία δραστηριοποιείται η εταιρία Zeobond σε συνεργασία με το πανεπιστήμιο της Μελβούρνης για την παρασκευή γεωπολυμερών από ιπτάμενη τέφρα και σκωρία για την κατασκευή αυτοκινητόδρομων, μονοπατιών κλπ. Το προϊόν αυτό με την ονομασία E-Crete™ (Εικόνα 1.27) έχει παρόμοιες επιδόσεις με το OPC και σε πολλές εφαρμογές τις ξεπερνούν όπως είναι η μεγαλύτερη ανθεκτικότητα σε χημική προσβολή και πυρκαγιές. Το υλικό αυτό, όπως και το OPC, έχει προδιαγραφές για παράδειγμα 25, 32, 40 ή 55 MPa [101].



Εικόνα 1.27: Εφαρμογή τσιμέντου E-Crete™

Η εταιρία Zeostone, τμήμα της εταιρίας Zeobond, δραστηριοποιείται στην παρασκευή επιστρώσεων όπως είναι τα πλακάκια για οικιακή χρήση σε διάφορα χρώματα και μεγέθη (Εικόνα 1.28). Τα υλικά που χρησιμοποιούνται και σε αυτές τις εφαρμογές είναι γεωπολυμερή που προέρχονται από ανακυκλωμένο νερό και βιομηχανικά παραπροϊόντα [102].



Εικόνα 1.28: Πλακάκια Zeostone σε διάφορους τύπους

1.6.2. Σταθεροποίηση τοξικών αποβλήτων

Η διαχείριση και η σταθεροποίηση τοξικών και ραδιενεργών αποβλήτων, συμπεριλαμβανομένου στερεών και υγρών μορφών, αποτελεί μία σημαντική εφαρμογή των γεωπολυμερών. Τα απόβλητα μπορούν να εγκλωβιστούν εσωτερικά ή να ενωθούν χημικά στο τρισδιάστατο πλέγμα των γεωπολυμερών.

Ο Davidovits [103] παράλληλα με τις έρευνες για τις εφαρμογές των γεωπολυμερών ως υλικά με αντοχές σε υψηλές θερμοκρασίες άρχισε να ερευνά τις δυνατότητες αδρανοποίησης βαρέων μετάλλων από εμπορικά γεωπολυμερικά προϊόντα. Από διάφορες μελέτες εκπλυσιμότητας σε απόβλητα που προέρχονται από δραστηριότητες εξόρυξης παρατηρήθηκε

ότι πάνω από το 90% της ποσότητας των βαρέων μετάλλων έχει στερεοποιηθεί εντός του γεωπολυμερούς. Οι ερευνητικές δραστηριότητες των Van Jaarsveld–Van Deventer et al. [9,104-106] αφορούσαν την αποτελεσματικότητα στη σταθεροποίηση ιόντων βαρέων μετάλλων από γεωπολυμερή με πρώτη ύλη την ιπτάμενη τέφρα δίνοντας έμφαση στον τρόπο σύνδεσης των βαρέων μετάλλων παρατηρώντας φυσικό εγκλεισμό και χημική σύνδεση στο γεωπολυμερικό πλέγμα με αναλυτικές τεχνικές όπως XRD, IR και MAS-NMR καθώς και με μελέτες εκπλυσιμότητας.

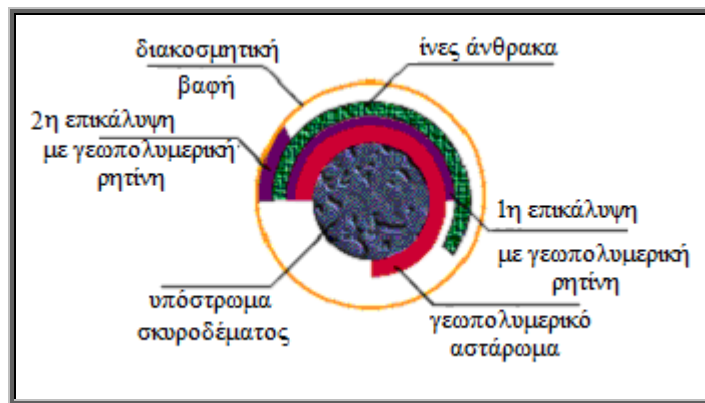
Το 1987-1988 η κυβέρνηση του Καναδά (CANMET 1988) έδειξε ενδιαφέρον για τη διαχείριση τοξικών αποβλήτων χρησιμοποιώντας την τεχνολογία των γεωπολυμερών. Σε τέσσερα δείγματα τοξικών αποβλήτων που προήλθαν από ορυχεία του Καναδά διάφορα τοξικά και επιβλαβή στοιχεία είχαν εγκλωβιστεί σε ποσοστό που έφτανε το 100% [16].

Ένα ευρωπαϊκό πρόγραμμα με την ονομασία GEOCISTEM (Geopolymeric cement for innocuous stabilization of toxic elements) το 1997, που ακολούθησε το καναδικό πρόγραμμα CANMET, εξέτασε επιτυχώς τη σταθεροποίηση ραδιενεργών αποβλήτων ουρανίου από ορυχεία της ανατολικής Γερμανίας στο Wismut όπου από το 1945 μέχρι το 1990 αποτελούσε την τρίτη παγκόσμια πηγή παραγωγής ουρανίου [107].

1.6.3. Πυρίμαχα υλικά ειδικών χρήσεων

Η Federal Aviation Administration (FAA) στην Αμερική και το ινστιτούτο γεωπολυμερών (Cordi-Gerpolymere SA) στη Γαλλία ανέπτυξαν ένα ερευνητικό πρόγραμμα για τη δημιουργία εργαλείων και μητρών χαμηλού κόστους και φιλικών προς το περιβάλλον με σκοπό τη χρήση σε εξαρτήματα αεροπλάνων και το περίβλημα των καμπίνων τους. Οι απαιτήσεις ευφλεκτότητας για νέα υλικά είναι να αντέχουν ροή θερμότητας 50 kW/m^2 χαρακτηριστική της πυρκαγιάς καυσίμων αεροπλάνου που διαπερνά το άνοιγμα της καμπίνας δίχως όμως τη μετάδοσή της μέσα στο χώρο της καμπίνας. Ο στόχος της έρευνας είναι να εξαλειφθεί η φωτιά στην καμπίνα που είναι και η κύρια αιτία θανάτου σε αεροπορικά ατυχήματα. Στα πλαίσια της έρευνας αυτής χρησιμοποιήθηκαν διάφοροι τύποι πρόσθετων ινών στα γεωπολυμερή όπως είναι ίνες άνθρακα, γυαλιού, SiC κλπ. για την ενίσχυση των αντοχών σε φωτιά και υψηλές θερμοκρασίες. Για τη σύγκριση των σύνθετων γεωπολυμερών χρησιμοποιήθηκαν υλικά όπως ενισχυμένος με άνθρακα πολυεστέρας, βινύλιο, πολυιμίδιο κλπ. οργανικά υλικά όπου οι δοκιμές έδειξαν ότι τα οργανικά πολυμερή αναφλέγονται ευκολότερα αποδεδειγμένα μεγάλα ποσά θερμότητας και καπνού ενώ τα ενισχυμένα με ίνες άνθρακα γεωπολυμερή δεν αναφλέγονται, καίγονται ή εκλύουν καπνό ακόμη και έπειτα από παρατεταμένη έκθεση ροής θερμότητας. Σύμφωνα με τις μελέτες αυτές παρήχθησαν μερικά μη – εύφλεκτα υλικά για καμπίνες επιβατηγών αεροπλάνων και στους εσωτερικούς χώρους αεροπλάνων τύπου cargo – μεταφορικών το 1998 στην Αμερική (Atlantic City, NJ) [108].

Σύμφωνα με το ινστιτούτο των γεωπολυμερών στη Γαλλία [3] τα γεωπολυμερή με ίνες άνθρακα επειδή διαθέτουν αντοχές σε υψηλές θερμοκρασίες χρησιμοποιούνται για τη δημιουργία συνθετικών κατασκευαστικών κολόνων ανθεκτικών σε πυρκαγιά (Εικόνα 1.29) και μπορούν να ενισχύσουν παλιές κατασκευές ή/και να αξιοποιηθούν σε καινούριες.



Εικόνα 1.29: Διατομή ενισχυμένης κολόνας από ίνες και γεωπολυμερές

1.6.4. Διακοσμητικές κατασκευές

Εκτός από τις παραπάνω εφαρμογές τα γεωπολυμερή μπορούν να χρησιμοποιηθούν για την παρασκευή διάφορων διακοσμητικών κατασκευών ορισμένες εκ των οποίων φαίνονται στην Εικόνα 1.30 [109].



Εικόνα 1.30: Διακοσμητικές κατασκευές από K-PSS γεωπολυμερή

1.6.5. Αποκατάσταση έργων τέχνης

Μία άλλη εφαρμογή των γεωπολυμερών είναι η αποκατάσταση ιστορικών μνημείων και έργων τέχνης.

Στην Τσεχία πραγματοποιήθηκε η αποκατάσταση με χρήση γεωπολυμερικού υλικού ενός πήλινου γλυπτού αγάλματος που δημιουργήθηκε από τον Giuseppe Maria Mazza (1653-1741). Το άγαλμα ύφους Μπαρόκ απεικονίζει την Παρθένο και τον μικρό Ιησού με το νήπιο Άγιο Ιωάννη και έχει ύψος 1.42 m. Οι σχολές αποκατάστασης έργων τέχνης της Ακαδημίας καλών τεχνών και του ινστιτούτου Χημικής τεχνολογίας της Ακαδημίας επιστημών της Πράγας πραγματοποίησαν σταδιακά την αποκατάσταση του αγάλματος το οποίο είχε υποστεί

εκτεταμένες φθορές. Για την αποκατάσταση του αγάλματος ήταν απαραίτητος ο συσχετισμός της χημικής σύστασης, του πορώδους και του χρώματός του με το γεωπολυμερικό υλικό που επρόκειτο να χρησιμοποιηθεί. Το μείγμα που χρησιμοποιήθηκε είχε σύσταση 28% κ.β. γεωπολυμερικού συνδετικού υλικού και 72% κ.β. πρόσθετων υλικών. Το συνδετικό υλικό προέκυψε από την ανάμειξη δύο άργιλων καολινίτη όπου η μία είχε μεγαλύτερη περιεκτικότητα σε Fe ώστε να πλησιάζει, μετά από έψησή τους, ακριβώς στο χρώμα του αγάλματος. Τα πρόσθετα υλικά που χρησιμοποιήθηκαν ήταν άργιλος μοντμοριλλονίτη, ασβεστόλιθος και σχιστόλιθος. Το νερό που προστέθηκε για την παρασκευή του γεωπολυμερικού μείγματος υπολογίστηκε από το λόγο H_2O/Na_2O . Στην Εικόνα 1.31 φαίνεται η σταδιακή αποκατάσταση του αγάλματος με τη χρήση του γεωπολυμερικού μείγματος [110].



Εικόνα 1.31: Αποκατάσταση αγάλματος με χρήση γεωπολυμερικού μείγματος

(**i.** το γλυπτό πριν την αποκατάσταση – πρόοψη, **ii.** το γλυπτό πριν την αποκατάσταση – οπίσθια όψη, **iii.** Το πλάνο κατανομής των πλευρών, **iv.** η ενίσχυση των πλευρών με το γεωπολυμερικό υλικό στο εσωτερικό μέρος της πρόοψης του γλυπτού, **v.** το ανοικτό επάνω μέρος του γλυπτού της οπίσθιας όψης και προετοιμασία για την επικόλληση των κάτω τμημάτων, **vi.** οπίσθια όψη του γλυπτού – επικόλληση κατακεραματισμένων τμημάτων, **vii.** λεπτομερής άποψη του τελικού σταδίου της γεωπολυμερικής κατασκευής)

1.6.6. Τα γεωπολυμερή στην αρχαιότητα

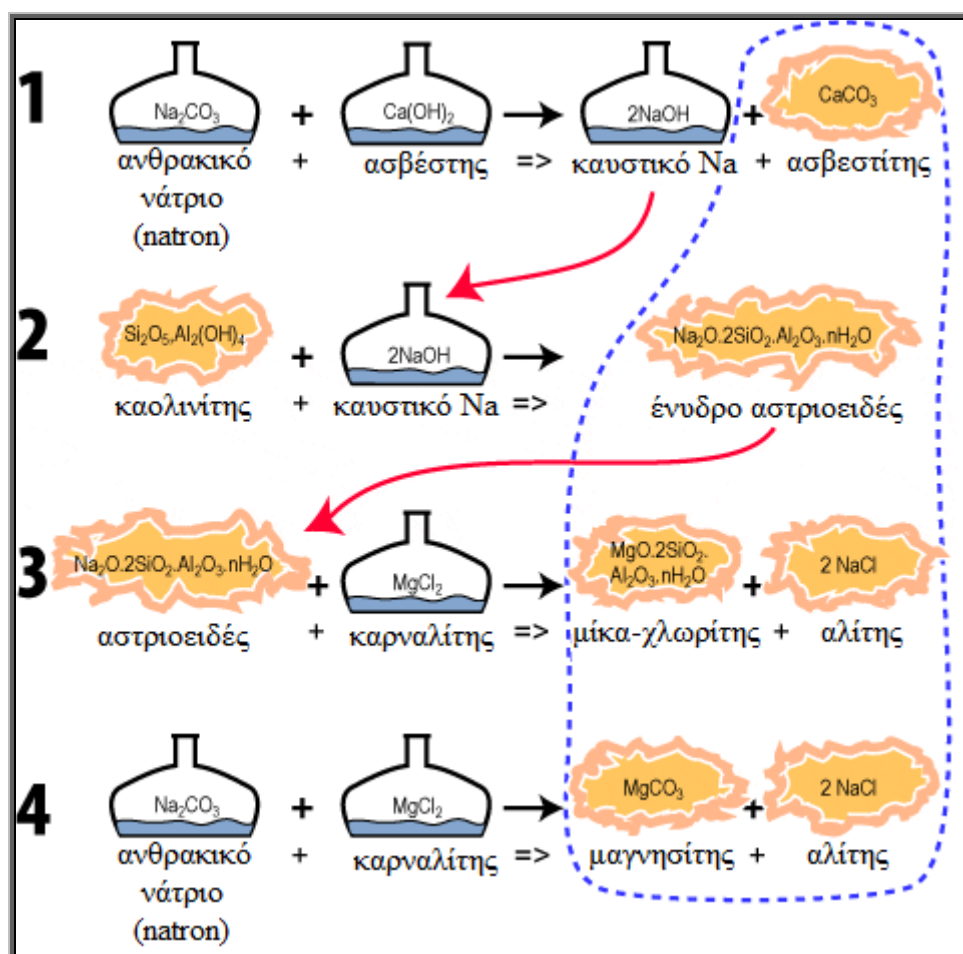
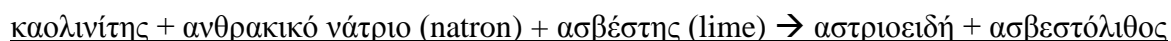
Σύμφωνα με την άποψη που επικρατεί για τη δημιουργία των πυραμίδων της Γκίζας, οι Αιγύπτιοι εργάτες μετέφεραν μεγάλους λαξευμένους ασβεστόλιθους από τα λατομεία για την κατασκευή τους. Ο καθηγητής J. Davidovits ισχυρίζεται ότι για την ανέγερση των πυραμίδων χρησιμοποιήθηκαν γεωπολυμερικά υλικά [3].

Στα μέσα της δεκαετίας του '80 ο Davidovits παρουσίασε τα πρώτα αποτελέσματα των ερευνών του που διεξήχθησαν σε πραγματικές λίθους των πυραμίδων. Ο καθηγητής ισχυρίστηκε ότι οι αρχαίοι Αιγύπτιοι γνώριζαν τον τρόπο με τον οποίο μπορούσαν να παράγουν εκ νέου συσσωματωμένο ασβεστόλιθο μέσω γεωπολυμερικής αντίδρασης (γεωσύνθεσης) [16]. Η ανάλυση της χημικής σύστασης και οι μετρήσεις XRD που πραγματοποίησε σε πρώτες ύλες στα λατομεία των Turah και Mokattam έδειξαν ότι υπάρχει διαφορά σε σχέση με τη χημική και ορυκτολογική σύσταση τμημάτων από τους λίθους του περιβλήματος (casing stones) των πυραμίδων του Χέοπα, Τέτι και Σνεφρού [111]. Μετέπειτα μετρήσεις PIXE, PIGE (Proton Induced Gamma / X-ray Emission) και NMR στους λίθους του περιβλήματος της πυραμίδας του Χέοπα παρατηρήθηκαν ομοιότητες με γεωπολυμερικό λίθο που έχει ανασυσταθεί [112]. Ακολούθως πραγματοποιήθηκαν SEM και TEM μετρήσεις ασβεστόλιθων από τα λατομεία και τις πυραμίδες. Η συνολική εκτίμηση των μετρήσεων και των αναλύσεων στο σύνολό τους έδωσε τη δυνατότητα στον καθηγητή Davidovits το 2006 να παρουσιάσει ένα μηχανισμό γεωπολυμερισμού για το σχηματισμό των ασβεστολιθικών μητρών [16].

Στην Εικόνα 1.32 περιγράφονται οι αντιδράσεις που συμπεριλαμβάνονται κατά τη γεωσύνθεση των δομικών λίθων που παρασκευάστηκαν κατόπιν γεωπολυμερισμού. Οι χημικές αντιδράσεις της Εικόνας 1.32 αφορούν στη χημεία των λίθων του πυρήνα (core stones). Η γεωσύνθεση ή γεωπολυμερισμός συμπεριλάμβανε καολινίτη (φυσικό συστατικό στον ασβεστόλιθο της Γκίζας) που αντιδρά με NaOH. Για το σχηματισμό του καυστικού νατρίου οι Αιγύπτιοι χρησιμοποιούσαν το Na₂CO₃ (natron) και Ca(OH)₂ (lime) (Εικόνα 1.32-1). Το ανθρακικό νάτριο (natron) ήταν διαθέσιμο στην έρημο και στην κοιλάδα Wadi (Wadi-El-Natron) 100 km βορειοδυτικά του Καΐρου. Ο ασβέστης (lime) σύμφωνα με τον καθηγητή Davidovits προέκυπτε από την τέφρα κατόπιν της καύσης των φοινικόδεντρων. Το καυστικό Na αντιδρά με τον καολινίτη που περιέχεται στον ασβεστόλιθο (Εικόνα 1.32-2). Από τη χημική αντίδραση προκύπτει ορυκτό Na-poly(sialate), ανάλογο του φυσικού ένυδρου αστριοειδούς hydrosodalite όπως επίσης και καθαρός ασβεστόλιθος (ασβεστίτης-CaCO₃). Η μέθοδος αυτή έχει ως μειονέκτημα τη δυσκολία χειρισμού του μείγματος με γυμνά χέρια επειδή είναι αρκετά καυστικό. Για το λόγο αυτό, η πτώση του pH προέκυπτε με προσθήκη αλάτων όπως για παράδειγμα ο καρναλίτης (Εικόνα 1.32-3,4), ο οποίος ήταν διαθέσιμος σε εβαπορίτες σε διαφορετικές περιοχές από το natron. Η περίσσεια του NaOH μετατρέπεται σε άλατα μαγνησίτη και χαλίτη επιβεβαιώνοντας τις μετρήσεις του υψηλού περιεχομένου NaCl στις λίθους των πυραμίδων. Θα πρέπει να σημειωθεί ότι πραγματοποιείται ιοντοεναλλαγή μεταξύ του Na του αστριοειδούς γεωπολυμερούς με το Mg σχηματίζοντας ένα νέο γεωπολυμερές τύπου μίκας-χλωρίτη [16].

Οι λίθοι του περιβλήματος (casing stones) είναι περισσότερο σκληροί σε σχέση με εκείνους του πυρήνα (core stones) και είναι από ασβεστόλιθο που περιέχει μέχρι και 10% SiO₂ [111]. Η άργιλος που περιέχει καολινίτη ήταν εφικτό να αντικατασταθεί μερικώς (ή ολικώς) από διάφορα ένυδρα πυριτικά ορυκτά όπως άμορφη ενυδατωμένη γη διατόμων (Εικόνα 1.32-2) και να προκύψει υδρύαλος που θα αντιδρούσε στη συνέχεια με τον καρναλίτη (Εικόνα 1.32-3) με σχηματισμό πυριτικού μαγνησίου (magnesium silicate). Οι λίθοι του περιβλήματος περιέχουν πολύ περισσότερο πυριτικό μαγνήσιο σε σχέση με τους λίθους πυρήνα [16].

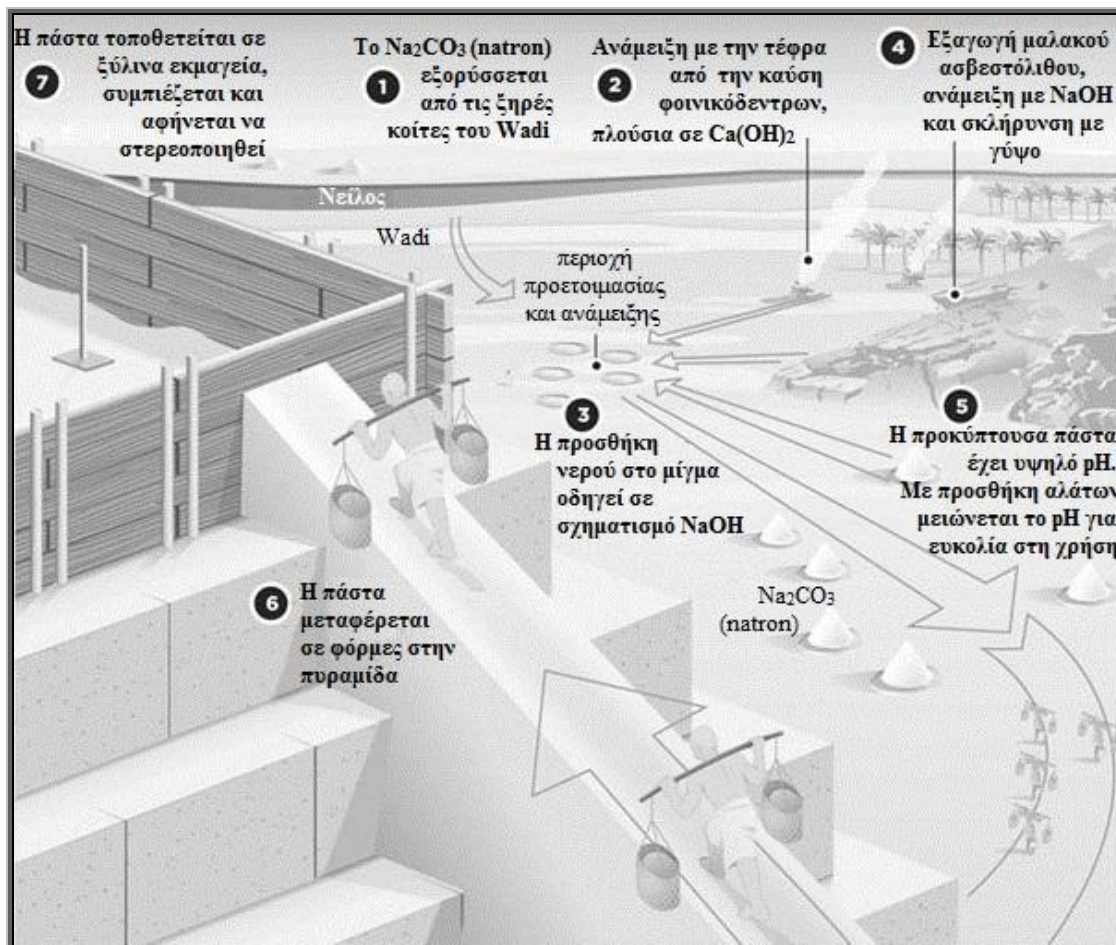
Η συνολική χημική αντίδραση για το σχηματισμό εκ νέου συσσωματωμένου ασβεστόλιθου μέσω γεωπολυμερισμού θα μπορούσε να αποδοθεί συνοπτικά ως εξής:



Εικόνα 1.32: Οι τέσσερις αντιδράσεις που συμπεριλαμβάνονται στη γεωσύνθεση γεωπολυμερικής μήτρας

Η θεωρία του καθηγητή Davidovits δεν είναι πλήρως αποδεκτή από την επιστημονική κοινότητα, εντούτοις οι χημικές αναλύσεις και οι μετρήσεις που έχουν πραγματοποιηθεί καθιστούν πιθανή μία τέτοια θεωρία σχετικά με την κατασκευή των πυραμίδων.

Στην Εικόνα 1.33 φαίνεται σε αναπαράσταση ο τρόπος κατασκευής των πυραμίδων σύμφωνα με τη θεωρία του Davidovits [113].



Εικόνα 1.33: Εικονική αναπαράσταση μεθόδου κατασκευής πυραμίδων με γεωπολυμερή σύμφωνα με τη θεωρία του Davidovits

1.7. Τα γεωπολυμερή σε σχέση με τα συμβατικά δομικά υλικά

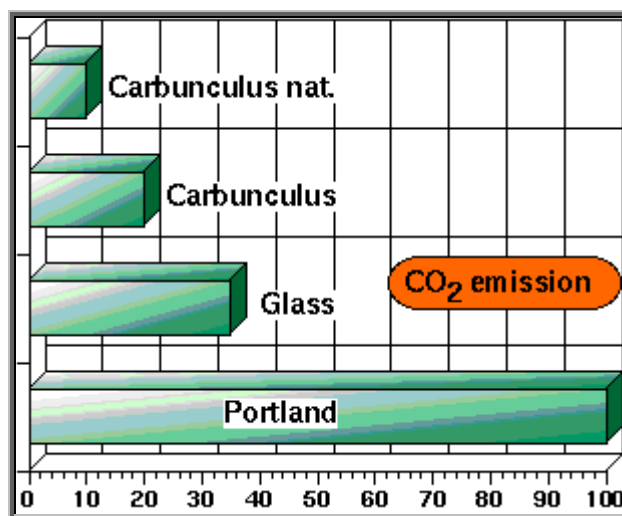
Το τσιμέντο Portland μέχρι σήμερα θεωρείται η πιο δημοφιλής και ευρέως διαδεδομένη πηγή δομικών υλικών λόγω της μεγάλης διαθεσιμότητας των πρώτων υλών και της ευκολίας στην παρασκευή και χρήση του. Οι εφαρμογές του σκυροδέματος σε όλους τους τομείς κατασκευών έχουν βελτιώσει την ανάπτυξη πολιτισμών και την ποιότητα ζωής. Η τεχνολογία του τσιμέντου Portland χρησιμοποιείται παγκόσμια με μία ετήσια κατανάλωση 1000 Mt διανύοντας μία πορεία 180 χρόνων και ενδεχομένως περισσότερο. Η γνώση που απορρέει από την επεξεργασία του υλικού αυτού, την μακροχρόνια συμπεριφορά του και τη σύνθεσή του από ασβεστόλιθο που είναι ένα από τα πλέον σε αφθονία υλικά στον πλανήτη καθιστά δυνατή τη θέση του στην αγορά. Παρόλα αυτά υπάρχουν ορισμένα εγγενή μειονεκτήματα του τσιμέντου Portland που πρέπει να ξεπεραστούν. Το κυριότερο μειονέκτημα που έχουν τα υλικά αυτά είναι οι μεγάλες εκπομπές CO_2 . Για την παραγωγή 1 τόνου OPC υπολογίζεται ότι απελευθερώνεται στην ατμόσφαιρα περίπου 1 τόνος CO_2 . Η συνολική ενέργεια που απαιτείται για την παραγωγή τσιμέντου Portland είναι περίπου 3660 MJ/t ενώ για την παρασκευή γεωπολυμερών η ενεργειακή κατανάλωση είναι περίπου 990 MJ/t [114]. Η διαφορά αυτή οφείλεται στη χαμηλότερη θερμοκρασία έψησης (calcination)

της πρώτης ύλης για τα γεωπολυμερή (υπολογισμένη ενέργεια για 800°C) σε σχέση με το τσιμέντο Portland (στους 1450°C). Λαμβάνοντας υπόψη το φαινόμενο του θερμοκηπίου και τις συνεχείς έρευνες για προσπάθεια ελάττωσης των αερίων που επιδεινώνουν το φαινόμενο αυτό, σύμφωνα με το πρωτόκολλο του Κιότο, τα γεωπολυμερή έχουν τη δυνατότητα να συνεισφέρουν στην ανάπτυξη στρατηγικών μείωσης CO₂.

Στον παρακάτω Πίνακα 1.10 παρουσιάζεται ενδεικτικά η κατανάλωση ενέργειας και στην Εικόνα 1.34 οι αντίστοιχες εκπομπές CO₂ για τρεις διαφορετικούς τύπους τσιμέντου από γεωπολυμερές και του OPC θεωρώντας ότι η μέγιστη κατανάλωση ενέργειας και εκπομπής CO₂ είναι το 100% όπως προέκυψε από το ερευνητικό πρόγραμμα GEOCISTEM [3,107] που αφορούσε τη σύνθεση διάφορων γεωπολυμερικών τσιμέντων.

Πίνακας 1.10: Σύγκριση κατανάλωσης ενέργειας κατά τη σύνθεση τσιμέντου Portland και τσιμέντων από γεωπολυμερή, όπου η μέγιστη κατανάλωση αντιστοιχεί στο 100% για το Portland

Τύπος τσιμέντου	Θερμοκρασία Σύνθεσης	Κατανάλωση Ενέργειας (%)
Portland	1450-1500°C	100
Glass	750°C-1350°C	64 (-36%)
Carbunculus™	750-800°C	40 (-60%)
Carbunculus™	nat. 20-80°C	30 (-70%)



Εικόνα 1.34: Σύγκριση εκπομπών CO₂ κατά τη σύνθεση τσιμέντου Portland και τσιμέντων από γεωπολυμερή, όπου η μέγιστη εκπομπή αντιστοιχεί στο 100% για το Portland

Ένα άλλο μειονέκτημα του OPC σκυροδέματος είναι η φτωχή αντίσταση στη διάβρωση και την προβολή από χημικά μέσα σε αντίθεση με τα γεωπολυμερή που φέρουν μεγαλύτερη αντίσταση σε χημικά μέσα καθώς επίσης ο βραχύς χρόνος πήξης τους και η ανάπτυξη ικανοποιητικών αντοχών τα καθιστά ιδανικά για επισκευές αεροδιαδρόμων και εθνικών οδών. Τα γεωπολυμερή όμως σε αντίθεση με το OPC concrete δεν έχουν δώσει δείγματα μακροχρόνιας συμπεριφοράς μιας και είναι υλικά τα οποία έχουν επικεντρώσει ερευνητικά αρκετά το ενδιαφέρον τα τελευταία 15-20 χρόνια από την ανακάλυψή τους. Ο κύριος σκοπός τους δεν είναι να αντικαταστήσουν την ήδη υπάρχουσα τεχνολογία τσιμέντου Portland και

να καλύψουν τις παγκόσμιες υπάρχουσες ανάγκες για τσιμέντο στο προσεχές μέλλον αλλά σταδιακά αναπτύσσονται βιομηχανίες γεωπολυμερών όπως είναι η εταιρία Zeobond της Αυστραλίας. Οικονομικά εκτιμάται ότι τα γεωπολυμερικά προϊόντα ως pre-cast σκυροδέματα κοστίζουν 10-15% περισσότερο από τα αντίστοιχα του OPC παρόλο που οι ιδιότητες τους είναι καλύτερες σε αρκετές περιπτώσεις, περιορίζει τις απαιτήσεις σε γεωπολυμερικό σκυρόδεμα. Αντίθετα, όταν απαιτείται η χρήση τους σε κατασκευές που η ανθεκτικότητα κρίνεται αναγκαία σε ακραίες περιβαλλοντικές συνθήκες π.χ. πετρελαιοπηγές, τα γεωπολυμερή είναι αρκετά συμφέρουσα οικονομική λύση. Άλλο ένα πλεονέκτημα των γεωπολυμερών που διαθέτουν λόγω της δομής τους και φέρεται να αποκτά ευρεία αποδοχή είναι η αδρανοποίηση τοξικών υλικών δημιουργώντας ένα μονωτικό περίβλημα για ραδιενεργά υλικά. Μία επιτυχής εφαρμογή κατασκευής από γεωπολυμερή που χρησιμοποιήθηκε για τον εγκλωβισμό ραδιενεργών αποβλήτων αφορούσε τον αντιδραστήρα 4 του Chernobyl [114].

Παρά το γεγονός ότι ο γεωπολυμερισμός δε βασίζεται σε οργανικούς διαλύτες αλλά μόνο σε νερό, είναι αναγκαία η χρήση χημικών αντιδραστηρίων τα οποία είναι εν δυνάμει επικίνδυνα. Για το σκοπό αυτό απαιτούνται ορισμένες διαδικασίες ασφάλειας. Ο κανονισμός ασφάλειας υλικών ταξινομεί τα αλκαλικά προϊόντα σε δύο κατηγορίες:

- Διαβρωτικά προϊόντα
- Ερεθιστικά προϊόντα



Οι δύο κατηγορίες διακρίνονται από τις παρακάτω χαρακτηριστικές σημάνσεις (Εικόνα 1.35).



Εικόνα 1.35: Ειδική σήμανση διαβρωτικών και ερεθιστικών προϊόντων

Η χρήση των διαβρωτικών προϊόντων θα πρέπει να γίνεται με γάντια, μάσκες και ειδικά γυαλιά. Είναι εχθρικά στη χρήση (**User-hostile**) και δεν μπορούν να βρουν εφαρμογή σε μεγάλες εφαρμογές δίχως τις απαραίτητες διαδικασίες ασφαλείας. Στη δεύτερη κατηγορία εμπίπτει το τσιμέντο Portland και η ενυδατωμένη άσβεστος (lime) τα οποία είναι τυπικά προϊόντα μαζικής χρήσης. Τα γεωπολυμερικά μείγματα που εμπίπτουν σε αυτήν την κατηγορία χαρακτηρίζονται ως φιλικά στη χρήση (**User-friendly**). Στον παρακάτω Πίνακα 1.11 παρουσιάζονται ορισμένα χημικά υλικά με την αντίστοιχη επισήμανση ασφαλείας [3].

Πίνακας 1.11: Κατηγοριοποίηση ορισμένων αλκαλικών αντιδραστηρίων, σύμφωνα με τη χρήση τους

 εχθρικό	 φιλικό
<p>CaO, NaOH, KOH</p> <p>Μεταπυριτικό νάτριο $SiO_2:Na_2O = 1.0$</p> <p>Κάθε διαλυτή πυριτική ύλη $SiO_2:Na_2O < 1.45$</p>	<p>Ca(OH)₂ (ενυδατωμένο) Τσιμέντο Portland Σιδηρούχος σκωρία Μείγμα διαλυτού πυριτίου/ καολίνη $1.25 < SiO_2:Na_2O < 1.45$</p> <p>Κάθε διαλυτή πυριτική ύλη $SiO_2:Na_2O > 1.45$</p>

Σύμφωνα με την ερευνητική ομάδα του καθηγητή J. Davidovits και του Ινστιτούτου γεωπολυμερών (Geopolymer Institute) οι αρχικοί λόγοι $SiO_2:M_2O$ για τη σύνθεση γεωπολυμερών τύπου (Na,K,Ca)-Poly(sialate-siloxo) και K-Poly(sialate) κυμάνθηκαν από 1.45 μέχρι 1.85. Η ερευνητική κοινότητα όμως σύμφωνα με τη βιβλιογραφία σήμερα χρησιμοποιεί διάφορες τιμές του λόγου που είναι χαμηλότερες από 1.0 για τη μείωση του κόστους. Μέχρι σήμερα η χρήση του τσιμέντου Portland πλεονεκτεί στην ασφάλεια και δεν απαιτεί εξειδικευμένο προσωπικό σε αντίθεση με τη χρήση γεωπολυμερικών υλικών.

Εκτός από την ασφάλεια των υλικών που χρησιμοποιούνται στο γεωπολυμερισμό, η μέχρι σήμερα προϋπάρχουσα δομική τεχνολογία δεν υποστηρίζει τη χρήση θερμότητας που απαιτείται στο γεωπολυμερισμό.

Η έλλειψη προτυποποίησης είναι άλλο ένα μειονέκτημα στην τεχνολογία των γεωπολυμερών παρόλο που τα τελευταία χρόνια έχουν παραχθεί προϊόντα που ακολουθούν συγκεκριμένες προδιαγραφές [101].

Συνοψίζοντας, οι ικανοποιητικές ιδιότητες που έχουν τα γεωπολυμερή σε μεγαλύτερο βαθμό από τα συμβατικά υλικά καθώς και τα οικονομικά και περιβαλλοντικά πλεονεκτήματά τους έχουν κινητοποιήσει το ερευνητικό ενδιαφέρον και σε πρώιμα στάδια την ανάπτυξή τους από βιομηχανίες. Με την αναπτυσσόμενη έρευνα των υλικών αυτών ειδικά τα τελευταία χρόνια γίνεται προσπάθεια να ξεπεραστούν προβλήματα προκειμένου να χρησιμοποιηθούν σε περιπτώσεις όπου τα συμβατικά υλικά υστερούν. Επίσης θα πρέπει να τονιστεί ότι τα γεωπολυμερή δεν στοχεύουν στην αντικατάσταση των συμβατικών δομικών υλικών σε όλες τις εφαρμογές τους αφενός μεν γιατί δεν είναι εφικτό λόγω της ανεπαρκούς ποσότητας των πρώτων υλών για τη σύνθεση των γεωπολυμερών που απαιτούνται για να ικανοποιήσουν τις απαιτήσεις δόμησης, αφετέρου δε η μακροχρόνια παγίωση της βιομηχανίας τσιμέντου και λοιπών δομικών υλικών είναι ανέφικτο να τροποποιήσει εξοπλισμό και τεχνογνωσία ετών για την παρασκευή των γεωπολυμερών.

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 2

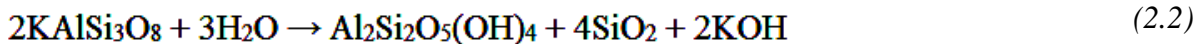
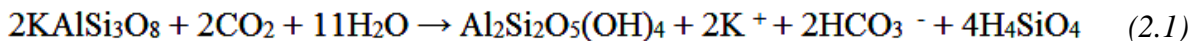
ΚΑΟΛΙΝΗΣ-ΜΕΤΑΚΑΟΛΙΝΗΣ

2.1. Καολίνης

Ο **καολίνης** είναι ένα πέτρωμα λευκού χρώματος, ειδικούς βάρους 2.2-2.6 g/cm³ με κύριο συστατικό τον **καολινίτη** Al₂O₃·2SiO₂·2H₂O. Όταν ο καολινίτης περιέχει Fe ή Mn, τότε ο καολίνης λαμβάνει μια ελαφρά κίτρινη ή φαιά απόχρωση. Η ονομασία του καολίνης έχει προκύψει από την ομώνυμη περιοχή της Κίνας, όπου το υλικό αυτό χρησιμοποιήθηκε για πρώτη φορά περίπου τον 3^ο αιώνα π.Χ. [115]. (καολίνης: 高岭 / 高嶺)

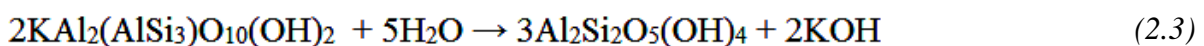
Προέλευση – σχηματισμός καολίνης

Τα κοιτάσματα του καολίνης διακρίνονται σε πρωτογενή και δευτερογενή. Τα πρωτογενή κοιτάσματα προέρχονται από την υδροθερμική-ατμιδική ή με μετεωρικά ύδατα, εξαλλοίωση πετρωμάτων πλούσιων σε άστριους σύμφωνα με τις Αντιδράσεις 2.1 και 2.2 [115]:



Η εξαλλοίωση των αστριούχων πετρωμάτων εξαρτάται ανάλογα με τις επικρατούσες συνθήκες, καθώς έντονη βροχόπτωση, απόπλυση και όξινο pH, διευκολύνουν το σχηματισμό του. Θεωρείται ότι σχηματίζεται κάτω από υγρές τροπικές και υποτροπικές συνθήκες, αν και έχει αποδειχθεί ότι μπορεί να σχηματιστεί και σε ψυχρά, εύκρατα κλίματα με μέτρια βροχόπτωση και χαμηλή θερμοκρασία. Απαραίτητη είναι επίσης η ύπαρξη ενός σχετικά ομαλού ανάγλυφου και ήρεμων τεκτονικών συνθηκών, ώστε η χημική αποσάθρωση να είναι πιο αποτελεσματική από τη διάβρωση [116].

Σε περιβάλλον με χαμηλή βροχόπτωση και μικρή ροή των υπογείων υδάτων, η απόπλυση του K από το μητρικό πέτρωμα είναι μικρή, με αποτέλεσμα τη δημιουργία ιλλίτη [2KAl₂(AlSi₃)O₁₀(OH)₂]. Ο ιλλίτης με επιπλέον απόπλυση, οπότε απομακρύνεται το K, δίνει καολινίτη, σύμφωνα με την Αντίδραση 2.3:



Τα δευτερογενή κοιτάσματα καολίνης προέρχονται από την αποσάθρωση πρωτογενών κοιτασμάτων. Συχνά τα κοιτάσματα αυτά είναι εμπλουτισμένα και σε άλλα αργιλικά ορυκτά καθώς επίσης και ενώσεις όπως π.χ. TiO₂ [115].

Στην Ελλάδα ο καολίνης προέρχεται από την υδροθερμική και ατμιδική εξαλλοίωση των αστρίων ηφαιστειακών, κυρίως, αλλά και πλουτώνειων πετρωμάτων. Απαντά, συνήθως, ως ακανόνιστες συγκεντρώσεις στους όξινους ηφαιστίτες και τόφφους, στη Μήλο, Κίμωλο, Σαντορίνη, Μυτιλήνη. Συχνά συνοδεύεται από κονδύλους άμορφου SiO_2 , που σχηματίζεται κατά την καολινιτώση. Τα αποθέματα καολίνη της Ελλάδας είναι αρκετά εκατομμύρια τόνοι και αποτελούν σημαντικό τομέα του ορυκτού πλούτου της χώρας. Τα σημαντικότερα κοιτάσματα απαντούν στη Μήλο και Μυτιλήνη [115]. Στην Εικόνα 2.1 φαίνεται η φωτογραφία ενός λατομείου καολίνη στη Μήλο.



Εικόνα 2.1: Λατομείο καολίνη στη Μήλο [117]

Ορυκτολογική σύσταση καολινών

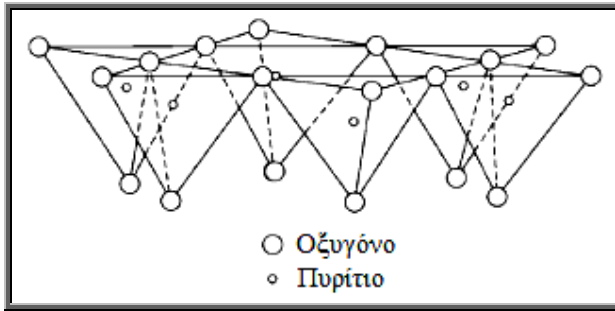
Εκτός από το ορυκτό καολινίτη, στους καολίνες είναι δυνατόν να συνυπάρχουν ανάλογα τον τόπο προέλευσης και άλλα ορυκτά, όπως χαλαζίας, χριστοβαλίτης, μαρμαρυγίες (micas) άστριοι, ιλλίτης, μοσχοβίτης, μοντμοριλλονίτης, σμεκτίτης, αλουνίτης, γκαιτίτης, αιματίτης, πυρίτης, ανατάσης, ρουτίλιο, ιλμενίτης, και ίχνη τουρμαλίνη, κυανίτη, ζirkονίου κλπ.

Η θεωρητική χημική σύστασή του είναι SiO_2 : 46.54%, Al_2O_3 : 39.50% και H_2O : 13.96% [118,119].

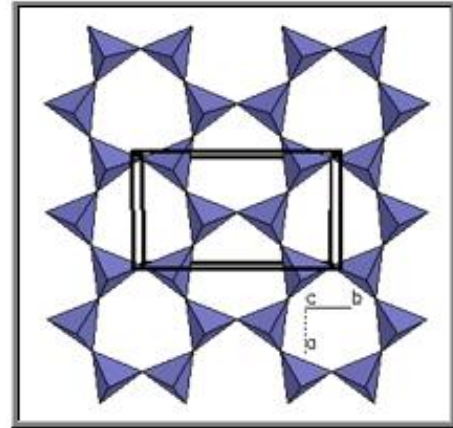
Δομή καολινίτη

Ο καολινίτης είναι ένα φυλλοπυριτικό ορυκτό του Al δομής 1:1. Ανήκει στην κατηγορία των φυλλοπυριτικών ορυκτών στην οποία βασική δομική μονάδα είναι το τετράεδρο $[\text{SiO}_4]^{4-}$ [115].

Η βασική δομή των φυλλοπυριτικών βασίζεται στην ένωση των τετραέδρων σχηματίζοντας εξαμελείς δακτυλίους όπου 3 από τα 4 οξυγόνα από κάθε τετράεδρο μοιράζονται με άλλα τετράεδρα σχηματίζοντας με τον τρόπο αυτό τετραεδρικά φύλλα. Στην Εικόνα 2.2 παρουσιάζεται η δομή ενός τετραεδρικού φύλλου πυριτίου [118] και στην Εικόνα 2.3 [115] η ανάπτυξη των εξαγωνικών δικτύων τετραέδρων στο χώρο. Σε κάθε τετράεδρο ένα μόνο οξυγόνο μένει ελεύθερο παρουσιάζοντας αρνητικό σθένος. Το επίπεδο δίκτυο των τετραέδρων που σχηματίζεται έχει γενικό τύπο $n[\text{Si}_2\text{O}_5]^{2-}$ [120]. Όλα τα οξυγόνα της κορυφής των τετραέδρων πυριτίου είναι προσανατολισμένα προς την ίδια κατεύθυνση ώστε να συνδεθούν με άλλα ιόντα για την εξισορρόπηση του φορτίου [118].



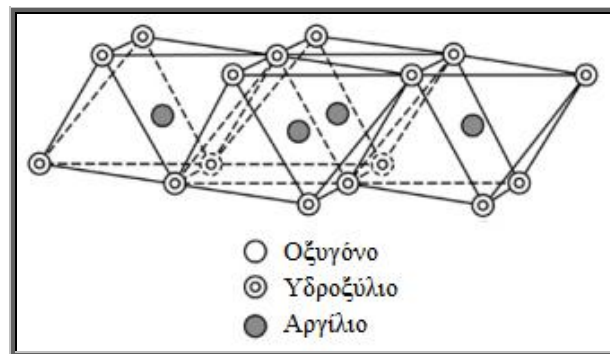
Εικόνα 2.2: Τετραεδρικό φύλλο



Εικόνα 2.3: Εξαγωνικά δίκτυα τετραέδρων στο χώρο

Με τη διάταξη αυτή που προκύπτει από το σχηματισμό των φύλλων τετραέδρων δημιουργούνται τρία οκταεδρικά κενά/θέσεις, το κέντρο των οποίων καταλαμβάνεται, συνήθως, από Al^{+3} (ή Mg^{+2} ή Fe^{+2}) ενώ οι κορυφές τους καταλαμβάνονται από οξυγόνα ή υδροξύλια. Η ένωση των οκταέδρων Al^{+3} (ή Mg^{+2} ή Fe^{+2}) μεταξύ τους έχει ως αποτέλεσμα τη δημιουργία φύλλων οκταέδρων Al^{+3} (ή Mg^{+2} ή Fe^{+2}).

Στην Εικόνα 2.4 φαίνεται η δομή ενός οκταεδρικού φύλλου αργιλίου [118].

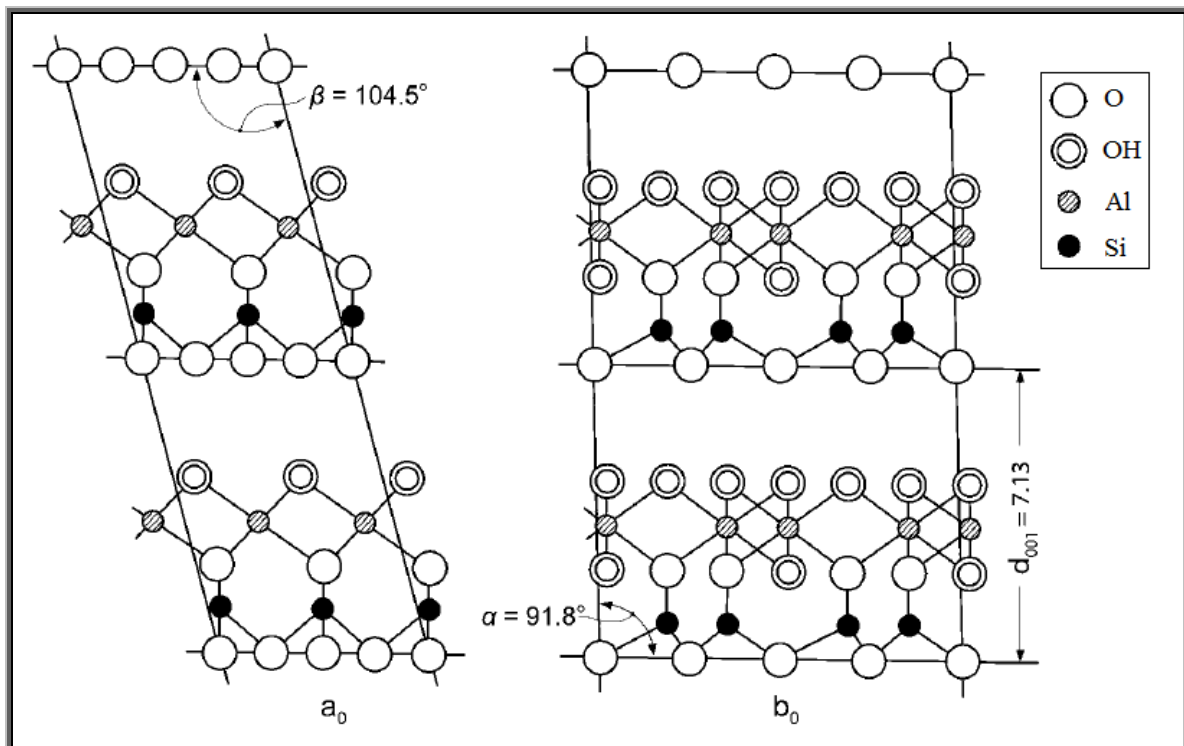


Εικόνα 2.4: Οκταεδρικό φύλλο

Όταν οι οκταεδρικές θέσεις καταλαμβάνονται από δύο τρισθενή κατιόντα όπως είναι το Al^{+3} τότε καλύπτονται τα 2/3 των πιθανών θέσεων αυτών για την εξισορρόπηση των φορτίων σχηματίζοντας ορυκτά διοκταεδρικής δομής. Στην περίπτωση που οι οκταεδρικές θέσεις του καταλαμβάνονται από τρία δισθενή κατιόντα (π.χ. Mg^{+2} ή Fe^{+2}) τότε καλύπτονται όλες οι διαθέσιμες θέσεις έχοντας ως αποτέλεσμα τη δημιουργία ορυκτών τριοκταεδρικής δομής [115,118].

Ο καολινίτης σχηματίζεται από την εναλλαγή ενός φύλλου τετραέδρων πυριτίου και ενός φύλλου οκταέδρων αργιλίου τα οποία εκτείνονται στο επίπεδο που ορίζεται από τις διευθύνσεις των κρυσταλλογραφικών αξόνων a και b και εναλλάσσονται το ένα επί του άλλου κατά τη διεύθυνση του άξονα c (Εικόνα 2.5) [115]. Στη δομή του καολινίτη υπάρχει εξισορρόπηση φορτίων και η κατανομή τους φαίνεται στον Πίνακα 2.1. Η χαρακτηριστική πλεγματική απόσταση d του καολινίτη είναι περίπου 7Å [118]. Η δομή αυτή οδηγεί σε μία

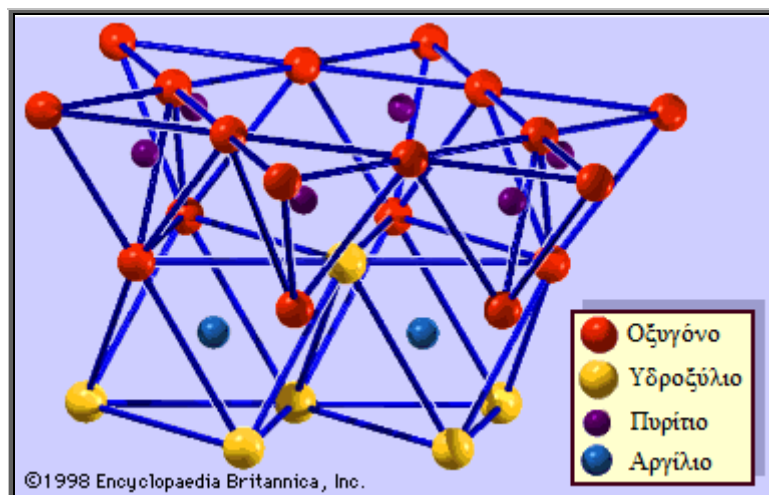
μορφολογία σχήματος πλάκας (plate-like) του καολινίτη [121]. Η Εικόνα 2.6 παρουσιάζει την τρισδιάστατη απεικόνιση της δομής του καολινίτη.



Εικόνα 2.5: Επίπεδη προβολή πλέγματος καολινίτη κατά τους άξονες a,c και b,c [118]

Πίνακας 2.1: Κατανομή φορτίων καολινίτη

Ιόντα	Φορτίο
6O^{2-}	12^-
4Si^{4+}	16^+
$4\text{O}^{2-} + 2(\text{OH})^-$	10^- (αφορά το κοινό επίπεδο που μοιράζονται τα φύλλα τετραέδρων και οκταέδρων)
4Al^{3+}	12^+
$6(\text{OH})^-$	6^-



Εικόνα 2.6: Δομή καολινίτη στο χώρο [122]

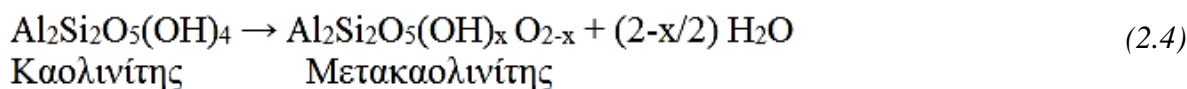
2.2. Μετακαολίνης

Κατά τη θέρμανση του καολίνης σε θερμοκρασίες μεγαλύτερες από ~400–450°C προκύπτει ο μετακαολίνης. Η θερμική κατεργασία του καολινίτη (που είναι το κύριο συστατικό του καολίνης) έχει ως αποτέλεσμα την καταστροφή του κρυσταλλικού του πλέγματος με την απομάκρυνση των υδροξυλίων μετατρέποντας το σε μετακαολινίτη [123]. Ο προσανατολισμός του Al^{3+} μετά την καταστροφή του πλέγματος του καολινίτη παύει να είναι οκταεδρικός και γίνεται κυρίως τετραεδρικός $Al(IV)$. Κατά το γεωπολυμερισμό ο προσανατολισμός του Si και του Al είναι τετραεδρικός και για το λόγο αυτό προτιμάται η χρήση του μετακαολίνης [8,16]. Παρακάτω περιγράφονται συνοπτικά τα στάδια που πραγματοποιούνται κατά τη θερμική επεξεργασία του καολίνης.

T: <100°C: απομάκρυνση προσροφημένου νερού σε πόρους, επιφάνειες κλπ.

T: ~100–400°C: απομάκρυνση OH επιφάνειας και αναδιοργάνωση του κρυσταλλικού πλέγματος του καολινίτη

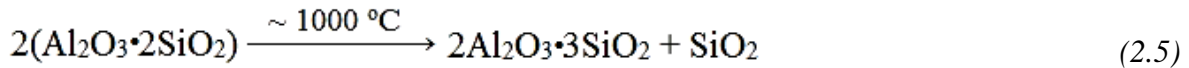
T: ~400–650°C: Αφυδροξυλίωση και διάσπαση κρυσταλλικού πλέγματος καολινίτη και σχηματισμός μετακαολινίτη σύμφωνα με την Αντίδραση 2.4:



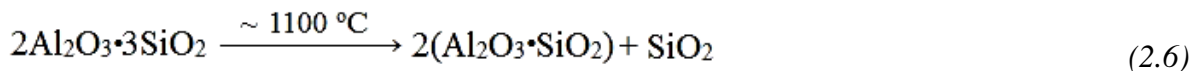
(όπου η τιμή x είναι πολύ μικρή και το 10% περίπου των υδροξυλίων παραμένουν συνδεδεμένα [124])

Στην Εικόνα 2.7 παρουσιάζεται ένα διάγραμμα διαφορικής θερμικής ανάλυσης του καολινίτη. Όπως παρατηρείται από το διάγραμμα η καμπύλη παρουσιάζει ένα ελάχιστο (ενδόθερμη αντίδραση-απορρόφηση ενέργειας) στην περιοχή των ~550°C που υποδεικνύει τις μεταβολές που πραγματοποιούνται στο κρυσταλλικό πλέγμα του καολινίτη [115].

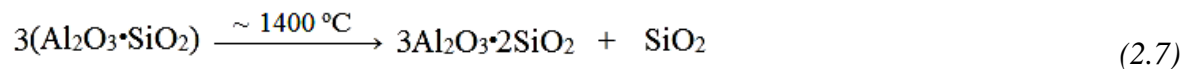
Σε θερμοκρασίες μεγαλύτερες από 700°C απομακρύνονται και τα υπόλοιπα υδροξύλια του μετακαολινίτη και προκύπτει ο σχηματισμός άμορφης πυριτίας, γ-Al₂O₃, σπινέλιου, και ορισμένων κρυστάλλων μουλίτη [125]. Οι Αντιδράσεις (2.5-2.7) που πραγματοποιούνται σε υψηλότερες θερμοκρασίες είναι οι παρακάτω [123]:



Μετακαολινίτης Σπινέλιο

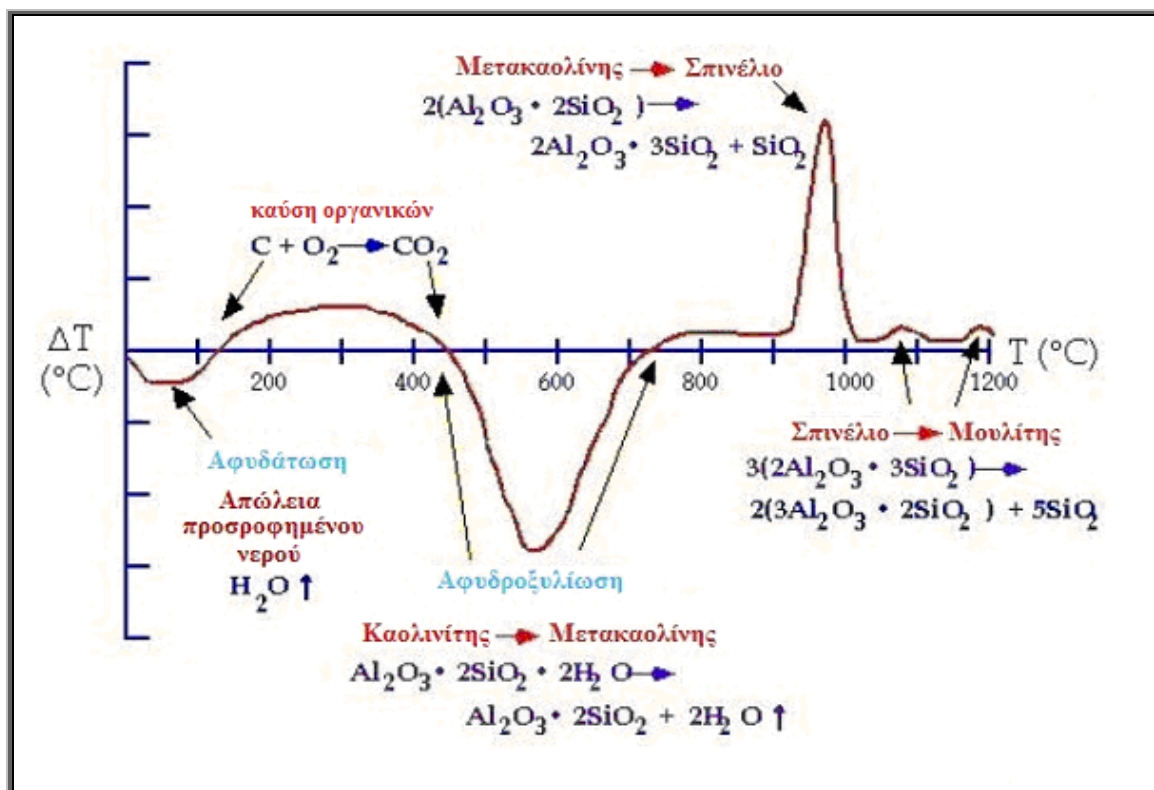


Σπινέλιο Ψευδο-μουλίτης



Ψευδο-μουλίτης Μουλίτης Χριστοβαλίτης

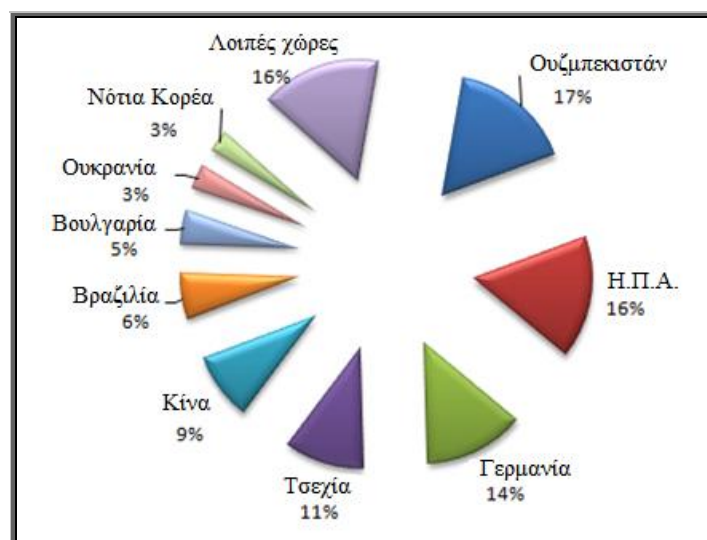
Σύμφωνα με την Εικόνα 2.7 στην περιοχή των ~980°C παρουσιάζεται ένα μέγιστο στην καμπύλη DTA του καολίνη (εξώθερμη αντίδραση-έκλυση ενέργειας) η οποία οφείλεται στην πλήρη καταστροφή του κρυσταλλικού πλέγματος και στο σχηματισμό των νέων κρυσταλλικών φάσεων [115].



Εικόνα 2.7: Διάγραμμα DTA καολίνη

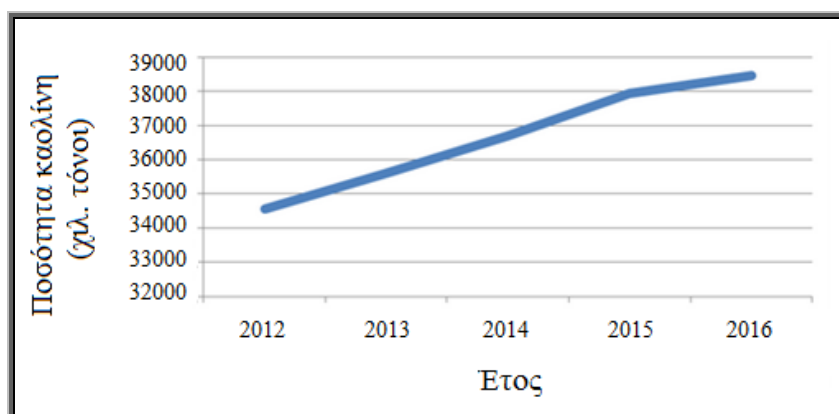
2.3. Οικονομικά στοιχεία

Σύμφωνα με πρόσφατα στοιχεία, η παγκόσμια παραγωγή καολίνη για το 2011 ανέρχεται περίπου σε **33.3 εκατομμύρια τόνους** με το Ουζμπεκιστάν, τις Η.Π.Α. και τη Γερμανία να έχουν παράξει τη μεγαλύτερη ποσότητα καολίνη που ανέρχεται περίπου σε 15.5 εκατομμύρια τόνους συνολικά το έτος. Στην παρακάτω Εικόνα 2.8 παρουσιάζεται διαγραμματικά η παραγωγή του καολίνη κατά το 2011 σε παγκόσμιο επίπεδο.



Εικόνα 2.8: Παγκόσμια παραγωγή καολίνη ανά χώρα κατά το 2011

Η παγκόσμια αγορά του καολίνη είναι πιθανό να αυξηθεί πάνω από 3.5% ανά χρόνο. Η μεγαλύτερη ποσότητα του υλικού πρόκειται να καταναλωθεί από κινέζικες εταιρίες. Στην παρακάτω Εικόνα 2.9 φαίνεται η αυξητική τάση στη ζήτηση καολίνη κατά τα επόμενα έτη.



Εικόνα 2.9: Αυξητική τάση αγοράς μετακαολίνη μέχρι το 2016 (χιλιάδες τόνοι)

[126]

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 3

ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΚΗ ΑΝΑΣΚΟΠΗΣΗ

Στα πρώτα στάδια της έρευνας και ανάπτυξης των γεωπολυμερών τα περισσότερα γεωπολυμερή είχαν ως αργιλοπυριτική πρώτη ύλη το μετακαολίνη που προέκυπτε ύστερα από τη θερμική κατεργασία του καολίνης [7,8,59-61]. Στο Κεφάλαιο αυτό περιγράφεται συνοπτικά η κυριότερη έρευνα που έχει πραγματοποιηθεί στα γεωπολυμερή με βασική πρώτη ύλη τον μετακαολίνη. Οι έρευνες επικεντρώθηκαν στα στάδια γεωπολυμερισμού, στη δομή των γεωπολυμερών καθώς και στην επίδραση που έχουν οι συνθήκες σύνθεσης και η διαφορετική σύσταση των μετακαολινών στις ιδιότητες των τελικών προϊόντων έτσι ώστε να χρησιμοποιηθούν σε διάφορες εφαρμογές.

3.1. Παράμετροι γεωπολυμερισμού

3.1.1. Θερμοκρασία έψησης καολίνης

Ο μετακαολίνης, όπως έχει αναφερθεί, προκύπτει από τον καολίνη κατόπιν θερμικής επεξεργασίας σε θερμοκρασίες μεγαλύτερες από 400–450°C προκειμένου να χρησιμοποιηθεί ως πρώτη ύλη στο γεωπολυμερισμό. Η επίδραση της θερμοκρασία έψησης του καολίνης στον γεωπολυμερισμό και τις τελικές ιδιότητες των προϊόντων έχει μελετηθεί από διάφορους ερευνητές.

Οι Wang et al. [127] παρασκεύασαν γεωπολυμερή από μετακαολίνη κατόπιν έψησης καολίνης σε δύο διαφορετικές θερμοκρασίες, τους 800 και τους 900°C. Τα γεωπολυμερή του καολίνης που επεξεργάστηκε στους 900°C είχαν καλύτερες αντοχές σε θλίψη και κάμψη από εκείνα του θερμικά επεξεργασμένου καολίνης στους 800°C. Εν τω μεταξύ, η χαμηλότερη θερμοκρασία έψησης του καολίνης είχε ως αποτέλεσμα τη χαμηλότερη θερμική αγωγιμότητα των γεωπολυμερών. Στην ίδια θερμοκρασία έψησης (900°C) αναπτύχθηκαν οι μεγαλύτερες αντοχές σε θλίψη των γεωπολυμερών των Zuhua et al. ύστερα από έψηση του καολίνης σε θερμοκρασιακό εύρος 600-1000°C [128]. Άλλη έρευνα [129] έδειξε ότι ο χρόνος πήξης (setting time) των γεωπολυμερών μειώνεται όταν η θερμοκρασία έψησης του καολίνης είναι μεταξύ 500 και 700°C, ενώ πάνω από τους 700°C παρατηρείται αύξηση του χρόνου πήξης. Οι αντοχές σε θλίψη αυξάνονται από τους 500 μέχρι τους 700°C παρατηρώντας τις μέγιστες αντοχές, ενώ παραπέρα αύξηση της θερμοκρασίας έψησης του καολίνης οδηγεί σε πτώση των αντοχών σε θλίψη. Κατά τους Kong et al. [130] η επίδραση της θερμοκρασίας έψησης του καολίνης (650–850°C) φέρεται να έχει οριακή επίδραση στις αντοχές σε θλίψη γεωπολυμερών μετακαολίνης πριν και μετά την έκθεσή τους σε υψηλές θερμοκρασίες. Με χρήση DSC οι Cioffi et al. [131] παρατήρησαν ότι κατά την έψηση καολίνης στους 650°C για δύο ώρες (σε θερμοκρασίες έψησης από 500 μέχρι 750°C για 2 μέχρι 6 ώρες) λαμβάνεται μετακαολίνης κατάλληλος που θα χρησιμοποιηθεί στην παρασκευή γεωπολυμερικών προϊόντων ως δομικά υλικά.

3.1.2. Συνθήκες ωρίμανσης

Η ωρίμανση των γεωπολυμερών είναι ένας παράγοντας που ουσιαστικά καταλύει την αντίδραση του γεωπολυμερισμού. Μία συγκεντρωτική μελέτη της επίδρασης που έχει η θερμοκρασία και ο χρόνος ωρίμανσης πραγματοποιήθηκε από τον Ronnanić [132] που μελέτησε τις συνθήκες ωρίμανσης σε κονίαμα γεωπολυμερούς με εύρος τιμών θερμοκρασίας από 10 έως 80°C και χρόνο από 1 ώρα έως 4 ώρες.

Η θερμοκρασία ωρίμανσης διαδραματίζει σημαντικό ρόλο στην πήξη, τη σκλήρυνση των δειγμάτων και στην ανάπτυξη των τελικών αντοχών των δοκιμών με τις ακραίες τιμές θερμοκρασίας σε γενικές γραμμές να δίνουν τα χαμηλότερα αποτελέσματα αντοχών. Οι Kriven et al. [133] εξέτασαν 3 διαφορετικές συνθήκες ωρίμανσης των γεωπολυμερών μετακαολίνη: ωρίμανση σε ατμοσφαιρική πίεση, με θερμή συμπίεση και ωρίμανση σε αυτόκλειστο υψηλών πιέσεων. Τα υλικά παρασκευάστηκαν σε θερμοκρασίες περιβάλλοντος έως 40-80°C.

Ενδεικτικά σε άλλες έρευνες χρησιμοποιήθηκαν συνθήκες ωρίμανσης 80°C για 24 ώρες [134] και για 48 ώρες στην ίδια θερμοκρασία [135]. Σε άλλη έρευνα οι Burciaga et al. [136] παρατήρησαν ότι η θερμοκρασία των 80°C για 24 ώρες είχε ως αποτέλεσμα γρήγορη ανάπτυξη αντοχών αλλά οι υψηλότερες τιμές αντοχών επιτεύχθηκαν μετά από 28 ημέρες σε ωρίμανση 20°C σε αντίθεση με τον Ronnanić [132] έχοντας υψηλότερες αντοχές σε θερμοκρασίες πάνω από τους 20°C. Τα γεωπολυμερή που παρασκεύασαν οι De Silva και Sagoe-Crenstil [137] ανέπτυξαν τις μέγιστες αντοχές για χρόνο ωρίμανσης πέραν των 24 ωρών σε εύρος χρόνου από 0.5 έως 72 ώρες.

Οι περισσότερες βιβλιογραφικές συνθήκες ωρίμανσης για όλα τα υλικά που έχουν χρησιμοποιηθεί και στηρίζονται και οι επιλογές των ερευνητών για το μετακαολίνη είναι στο εύρος μεταξύ 30-90°C για την ανάπτυξη αντοχών [56] ή 50-80°C [29] όπου πέραν των 48 ωρών σε θερμοκρασίες ωρίμανσης δε βελτιώνονται ιδιαίτερα οι μηχανικές αντοχές [56].

Η χρήση IR κατά το στάδιο της ωρίμανσης αντί κλασσικού πυριατηρίου είχε ως αποτέλεσμα την οριακή αύξηση του βαθμού γεωπολυμερισμού κατόπιν μετρήσεων ²⁷Al MAS NMR [138].

3.1.3. Διαλυτό πυρίτιο

Η επίδραση που φέρει η προσθήκη διαλυτού πυριτίου στο διάλυμα ενεργοποίησης στη δομή και τις ιδιότητες των τελικών προϊόντων εξετάστηκε από πολλούς ερευνητές. Οι πρώτες μελέτες που πραγματοποιήθηκαν συστηματικά για την επίδραση του διαλυτού πυριτίου αφορούσαν τη δομή των γεωπολυμερών. Η προσθήκη διαλυτού πυριτίου φέρεται πως διαδραματίζει ένα κεντρικό ρόλο στη δομή και στις τελικές ιδιότητες των παραγόμενων γεωπολυμερών μετακαολίνη καθιστώντας τα υλικά κατάλληλα για πολλαπλές χρήσεις εκτός των κλασσικών εφαρμογών για τις οποίες αρχικά είχαν κατασκευαστεί.

Η ποσοτική έκφραση του διαλυτού πυριτίου στο διάλυμα ενεργοποίησης αντικατοπτρίζεται στο λόγο Si/Al ή SiO₂/Al₂O₃ κατά Davidovits et al. [139] (όπου για καθαρό μετακαολίνη που δεν περιέχει ιδιαίτερες προσμίξεις ο αρχικός λόγος Si/Al είναι κοντά στο 1 γνωρίζοντας ότι η θεωρητική τιμή του λόγου Si/Al του μετακαολίνη είναι 1.0).

Οι τιμές του λόγου Si/Al που αναφέρονται στη βιβλιογραφία των γεωπολυμερών για “καθαρούς” μετακαολίνες, είναι κυρίως μεταξύ 1 μέχρι 2.5 [57] έχοντας παρατηρηθεί και μεγαλύτερες τιμές (4.0) [14] και αντίστοιχα διαφοροποιούνται οι τιμές του $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ σε όσους ερευνητές αναφέρονται στο λόγο αυτό [12,13,94,133].

Η χαμηλότερη τιμή του λόγου Si/Al δηλαδή κοντά στο 1 αναφέρεται σε συνθήκες αλκαλικής ενεργοποίησης [16] κατά τις οποίες χρησιμοποιείται αλκαλικό διάλυμα ενεργοποίησης χωρίς όμως την προσθήκη διαλυτού πυριτίου. Η προσθήκη διαλυτού πυριτίου φέρεται πως έχει ευεργετικές δράσεις σε κάποιες ιδιότητες όπως οι μηχανικές αντοχές [137,140,141] που παρατηρείται αύξησή τους μέχρι μίας βέλτιστης τιμής του λόγου Si/Al (περίπου 70 MPa θλιπτικές αντοχές επιτυγχάνονται για λόγο Si/Al 1.90 σε εύρος τιμών 1.15-2.15 [141] στην έρευνα των Duxson et al. ενώ οι Rowles και O’Connor [57] παρατήρησαν ότι οι μέγιστες αντοχές είναι 62 ± 3 MPa όταν ο λόγος Si:Al:Na είναι 2.5:1:1.3) ενώ περαιτέρω προσθήκη διαλυτού πυριτίου επιφέρει δυσμενή αποτελέσματα [57,141,142]. Το μέγιστο που λαμβάνει κάθε φορά η τιμή αυτή εξαρτάται και από άλλες παραμέτρους σύνθεσης όπως είναι το νερό και τα αλκάλια στο διάλυμα έχοντας αναφερθεί και τιμές $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ που φτάνουν το 300 [11]. Παρόμοια συμπεριφορά αφορά και το μέτρο ελαστικότητας Young (Young modulus) [141,143] και τη σκληρότητα Vickers [143]. Μία άλλη παράμετρος που χρησιμοποιείται για την προσθήκη διαλυτού πυριτίου στο διάλυμα ενεργοποίησης είναι ο λόγος [Si]/ M_2O (όπου M: μεταλλοκατιόν) ο οποίος βέβαια λαμβάνει ταυτόχρονα υπόψη το είδος του μετάλλου και την αλκαλικότητα του διαλύματος ενεργοποίησης. Όπως και για το λόγο Si/Al, αντίστοιχα, οι μηχανικές ιδιότητες του γεωπολυμερούς βελτιώνονται με την αύξηση της τιμής του λόγου [144] και αφού λάβουν μία βέλτιστη τιμή μειώνονται με παραπέρα προσθήκη διαλυτού πυριτίου [61,140,141]. Η αύξηση της τιμής του λόγου αυτού συμπεριλαμβάνει επίσης αύξηση του σημείου υαλώδους μεταπτώσεως (T_g) σηματοδοτώντας τη βελτίωση θερμικών ιδιοτήτων, την αύξηση των μετατοπίσεων στα φάσματα $^{29}\text{Si-NMR}$ και IR σε υψηλότερα ενεργειακά πεδία υποδεικνύοντας μία περισσότερο πολυμερισμένη δομή και τέλος μείωση της κρυσταλλικότητας με αποτέλεσμα την παραλαβή τελικών προϊόντων με μεγάλη ομοιογένεια. Εκτός των παραπάνω, ο λόγος επηρεάζει και τις διαδικασίες πήξης και σκλήρυνσης, καθώς πέραν μίας τιμής του λόγου αυτού, οι διαδικασίες αυτές επιβραδύνονται [61].

Ο μετακαολίνης που δεν αντέδρασε κατά το γεωπολυμερισμό καθώς και ο βαθμός της απόδοσης του γεωπολυμερισμού σχετίζονται με το διαλυτό πυρίτιο. Ο προσδιορισμός του μη αντιδρώντος μετακαολίνης και του βαθμού απόδοσης απασχόλησε ορισμένους ερευνητές [145,146]. Όσο αυξάνεται ο λόγος του Si/Al μέχρι μία βέλτιστη τιμή αυξάνεται και η ποσότητα του αντιδρώντος μετακαολίνης συνεπώς και ο βαθμός απόδοσης του γεωπολυμερισμού ενώ μεγαλύτερη αύξηση του λόγου αυτού έχει ως συνέπεια την παραμονή σωματιδίων μετακαολίνης που δεν αντιδρούν πλήρως [145]. Στη μελέτη της απόδοσης της αντίδρασης του γεωπολυμερισμού χρησιμοποιήθηκαν πρόσφατα τεχνικές όπως Laser Scanning Confocal Microscopy (LSCM) που αποδίδει τρισδιάστατα τη δομή του δείγματος μέσω H/Y [147] και έρχεται σε συμφωνία με τα μέχρι τώρα αποτελέσματα MAS-NMR που αναφέρουν ότι η προσθήκη υψηλών συγκεντρώσεων πυριτίας ελαττώνουν την απόδοση του γεωπολυμερισμού.

Η βέλτιστη ποσότητα Si στο διάλυμα ενεργοποίησης προκύπτει όταν το Al του μετακαολίνης αντιδρά πλήρως στο πλέγμα και γι’ αυτό το λόγο η βέλτιστη στοιχειομετρία του

Al:Na θεωρήθηκε 1 έχοντας υπόψη την εξισορρόπηση του πλεονάζοντα φορτίου στο πλέγμα και ότι δεν υπάρχουν δεσμοί Al-O-Al [59-61] άποψη που διαφοροποιείται λόγω ύπαρξης τέτοιων δεσμών σε ορισμένες περιπτώσεις [18].

Οι Gordon et al. επεσήμαναν την κοινή συμπεριφορά όσον αφορά τη δομή σε γεωπολυμερή που παρασκευάστηκαν με τεχνητό μετακαολίνη και φυσικό μετακαολίνη από διαλύματα ενεργοποίησης με ίδιες συγκεντρώσεις διαλυτού πυριτίου και αλκαλίων [148].

Μία διαφορετική προσέγγιση των Singh et al. για τη σύνθεση γεωπολυμερών μετακαολίνη αφορούσε τη χρήση αρκετά μεγάλης ποσότητας κolloειδούς πυριτίας σε διάλυμα ενεργοποίησης NaOH και πυριτικού νατρίου πλησιάζοντας τιμή λόγου $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ ίση με 15 προσθέτοντας μικρότερη ποσότητα μετακαολίνη σε σχέση με την κλασική μέθοδο σύνθεσης γεωπολυμερών ώστε να υπάρχει η δυνατότητα των πυριτικών ειδών να πραγματοποιήσουν το γεωπολυμερισμό. Στην προσπάθεια να αυξήσουν την απόδοση της αντίδρασης του γεωπολυμερισμού χωρίς να παρατηρούνται ποσότητες μη αντιδρώντος μετακαολίνη αύξησαν περισσότερο την ποσότητα διαλυτού πυριτίου για τιμές $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 \geq 20$ και συγκεντρώσεις μετακαολίνη $\leq 5 \text{ mol}\%$ [149,150]. Η ίδια ερευνητική ομάδα μελέτησε διαφορετικές πηγές Si με ή χωρίς NaOH για το σχηματισμό γεωπολυμερών μετακαολίνη καταλήγοντας, κατόπιν μετρήσεων ^{29}Si and ^{27}Al MAS-NMR, ότι η χρήση εναλλακτικών πηγών διαλυτού πυριτίου επιφέρει και διαφορές στο βαθμό του γεωπολυμερισμού ενώ χωρίς την προσθήκη NaOH η υδρόλυση των ειδών Al είναι αρκετά αργή και οι αντιδράσεις πολυσυμπύκνωσης παραμένουν ανολοκλήρωτες [151].

3.1.4. Το Al στα γεωπολυμερή

Στα γεωπολυμερή ο ρόλος του αργιλίου είναι σημαντικός αφού η διαθεσιμότητα του Al επηρεάζει τις ιδιότητες των γεωπολυμερών [2,152]. Το ποσοστό του Al και ο βαθμός διαλυτοποίησής του κατά τη διάρκεια της αντίδρασης του γεωπολυμερισμού όπου θα συμμετάσχει στο σχηματισμό του γεωπολυμερικού πλέγματος δεν επηρεάζει μόνο τις τελικές αντοχές των γεωπολυμερών αλλά και άλλες ιδιότητες [2].

Ο μετακαολίνης, σύμφωνα με μετρήσεις ^{27}Al MAS-NMR, θεωρείται ότι περιέχει Al(IV) (συχνότητα ~60 ppm), Al(V) (συχνότητα ~30 ppm) και Al(VI) (συχνότητα ~2 ppm) [123,153], όπου κατά την αντίδραση του γεωπολυμερισμού ύστερα από έκθεση σε αλκαλικό διάλυμα ενεργοποίησης, τα Al(V) και Al(VI) μετατρέπονται σε τετραεδρικές δομές ώστε να μπορέσουν να συσχετιστούν με το αλκαλικό μεταλλοκατιόν για τη διατήρηση της ηλεκτρικής ουδετερότητας [8]. Η συμπεριφορά του Al στο γεωπολυμερισμό μελετήθηκε με χρήση MAS-NMR [153] διαπιστώνοντας ότι δραστική φύση του Al (V) έχει ως αποτέλεσμα τη δημιουργία αυξημένων ποσοτήτων μονομερών $\text{Al}(\text{OH})_4^-$ που απελευθερώνονται από το μετακαολίνη κατά την επαφή με την προσθήκη του διαλύματος ενεργοποίησης που περιέχει το διαλυτό πυρίτιο. Η ταυτοποίηση μονάδων $\text{Al}(\text{OH})_4^-$ (aq) υποδεικνύουν την ύπαρξη υδατικού Al στα γεωπολυμερικά δείγματα. Σε λόγους $\text{Si}/\text{Al} \leq 1.40$ παρατηρείται $\text{Al}(\text{OH})_4^-$ (aq) σε ενυδατωμένη μορφή εντός των πόρων της γέλης (pore solution) επειδή ένα μέρος του Al κατά τη διαλυτοποίηση δε συμπεριλαμβάνεται στη μήτρα ενώ σε λόγους $\text{Si}/\text{Al} \geq 1.65$ το μεγαλύτερο μέρος Al έχει ενσωματωθεί στη μήτρα και δεν ευρίσκεται σε ενυδατωμένη μορφή. Η ύπαρξη $\text{Al}(\text{OH})_4^-$ (aq) στα δείγματα αυτά μπορεί εν μέρει να είναι αποτέλεσμα

μερικής διαλυτοποίησης των Al-O-Al δεσμών από το αλκαλικό διάλυμα που υπάρχει στους πόρους και σε τόσο χαμηλούς λόγους Si/Al είναι θερμοδυναμικά πιθανοί και διαλυτοποιούνται ευκολότερα σε σχέση με τους Si-O-Si και Si-O-Al δεσμούς. Στα δείγματα με Si/Al: 1 το περισσότερο Al βρίσκεται υπό τη μορφή $\text{Al}(\text{OH})_4^-$ (aq) σε ισορροπία με τα ολιγομερή Si και μικρή ποσότητα ολιγομερών αργιλοπυριτικών ειδών. Σε μεγαλύτερους λόγους από Si/Al > 5 το Al ευρίσκεται υπό μορφή αργιλοπυριτικών ολιγομερών ενώ πιο σταθερό αργιλοπυριτικό είδος είναι το κυκλικό τριμερές με λόγο Si/Al = 2.0. Όπως γίνεται αντιληπτό η συμμετοχή του Al στο αργιλοπυριτικό πλέγμα συνδέεται άρρηκτα από την περιεκτικότητα διαλυτού [Si] στο διάλυμα ενεργοποίησης αφού έτσι καθορίζονται οι τελικές ιδιότητες του γεωπολυμερούς. Από μετρήσεις MAS-NMR [154] η υποκατάσταση του Si από το Al είναι περίπου 3, αυξανόμενου του λόγου Si/Al, και παρουσιάζεται ως $\text{SiQ}^4(3\text{Al})$ στην τρισδιάστατη γεωπολυμερική δομή όπου τα συγκεκριμένα αποτελέσματα έρχονται σε συμφωνία με άλλους ερευνητές [61,146].

Σε συγκριτική μελέτη επίδρασης του Al_2O_3 στα γεωπολυμερή μετακαολίνη και γεωπολυμερή ηφαιστειακής τέφρας βρέθηκε ότι η προσθήκη κατάλληλης ποσότητας (20% Al_2O_3 στα γεωπολυμερή μετακαολίνη και 40% Al_2O_3 σε ηφαιστειακής τέφρας) είχε ως αποτέλεσμα την αύξηση των αντοχών σε θλίψη [155]. Σε αντίθετα αποτελέσματα κατέληξαν άλλες έρευνες [11,156] καθώς η αύξηση Al_2O_3 έχει ως συνέπεια την παραλαβή προϊόντων με χαμηλές αντοχές.

Σε άλλη έρευνα που χρησιμοποιήθηκε αργιλικό νάτριο στο διάλυμα ενεργοποίησης (NaAlO_2) οι μηχανικές ιδιότητες ήταν υποβαθμισμένες συγκριτικά με άλλα γεωπολυμερή που περιείχαν διαφορετικές πηγές Si στο διάλυμα ενεργοποίησης και καθόλου Al [157].

3.1.5. Τα αλκάλια στο γεωπολυμερισμό

Τα αλκαλικά μεταλλοκατιόντα επηρεάζουν κάθε στάδιο στη διαδικασία του γεωπολυμερισμού συμπεριλαμβάνοντας τη διαλυτοποίηση της πρώτης ύλης, την πολυσυμπύκνωση και την πήξη και σκλήρυνση του γεωπολυμερούς [31,158] επηρεάζοντας κατά συνέπεια στη δομή και τις τελικές ιδιότητες των προϊόντων. Οι αρχικές έρευνες για το πώς επιδρούν τα αλκάλια στο γεωπολυμερισμό είχαν σαν κύρια πρώτη ύλη ιπτάμενη τέφρα και μετακαολίνη ως πρόσθετο [159,160] όπως επίσης σε φυσικές αργιλοπυριτικές πρώτες ύλες [31] μεταξύ αυτών και καολινίτη, αστρίους [85] και μείγματα καολινίτη/στιλβίτη [32]. Έπειτα ακολούθησαν και άλλες έρευνες με αντικείμενο την επίδραση των αλκαλίων στο γεωπολυμερισμό του μετακαολίνη [61,141,153]. Σε αυτές τις έρευνες τα μέταλλα που χρησιμοποιήθηκαν στον αλκαλικό ενεργοποιητή ήταν το Na ή/και το K.

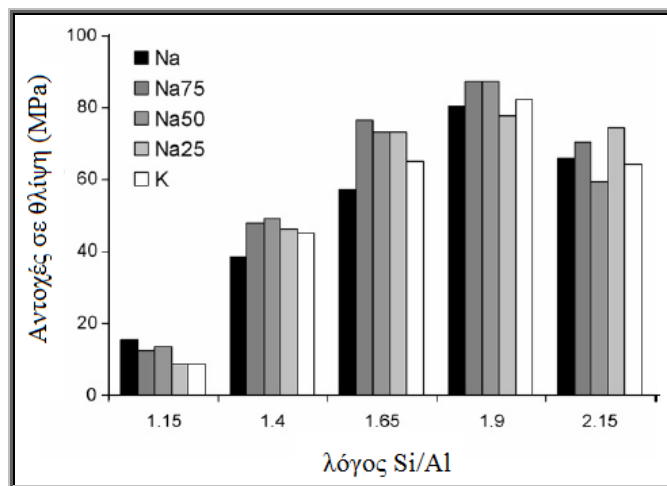
Στη χημεία των αργιλοπυριτικών διαλυμάτων το Na^+ σε γενικές γραμμές λόγω του μικρότερου μεγέθους του θεωρείται ότι ενισχύει τη διαλυτοποίηση ενώ το K^+ ενισχύει την ανάπτυξη του πλέγματος λόγω του συσχετισμού του με μεγαλύτερα αργιλοπυριτικά ανιόντα [161]. Με εξαίρεση το σοδαλίτη [31] η διαλυτοποίηση της πρώτης ύλης είναι μεγαλύτερη στο διάλυμα NaOH αντί του KOH και οι αντοχές σε θλίψη μεγαλύτερες όπου στο διάλυμα ενεργοποίησης περιέχεται μόνο το K^+ [31,159].

Το K^+ μπορεί να συσχετιστεί με περισσότερα μόρια H_2O (8) σε αντίθεση με το Na (5-6) με συνέπεια τα μόρια νερού που απελευθερώνονται κατά το στάδιο της συμπύκνωσης των

αργιλοπυριτικών oligομερών να συσχετιστούν με τα αλκαλικά μεταλλοκατιόντα. Από ενεργειακής απόψεως, η απορρόφηση μορίων νερού είναι περισσότερο ευνοϊκή για το Na^+ καθώς επίσης ευνοείται ο στενότερος συσχετισμός του K^+ με τα oligομερή ή η συμμετοχή του στη γεωπολυμερική μήτρα. Από μετρήσεις ^{23}Na MAS NMR προέκυψε ότι το ενυδατωμένο Na^+ (aq) ανιχνεύεται σε χαμηλούς λόγους Si/Al (≤ 1.40) για να διατηρήσει την ηλεκτρική ουδετερότητα των $\text{Al}(\text{OH})_4^-$ (aq) τα οποία ανιχνεύονται σε αυτούς τους λόγους Si/Al. Σε NaK - γεωπολυμερή (μείγμα αλκαλίων) τα αποτελέσματα έδειξαν την ύπαρξη περισσότερου αδέσμευτου Na σε σχέση με το K υποδεικνύοντας ότι το K έχει ενσωματωθεί σε μεγαλύτερο βαθμό στη γεωπολυμερική μήτρα [153]. Αντίστοιχα όπως για το Na, σε χαμηλούς λόγους Si/Al (≈ 1) παρατηρείται ελεύθερο ενυδατωμένο K^+ (aq) το οποίο βρίσκεται στους πόρους της γέλης ώστε να εξισορροπήσει το φορτίο των ενυδατωμένων $\text{Al}(\text{OH})_4^-$ (aq). Η ποσότητα του ελεύθερου $\text{Al}(\text{OH})_4^-$ (aq) που δεν έχει ενσωματωθεί στη μήτρα και βρίσκεται υπό ενυδατωμένη μορφή στο διάλυμα, για τιμές λόγου Si/Al κοντά στη μονάδα, ελαττώνεται κατά την εξής σειρά: $\text{Na} > \text{NaK} > \text{K}$ [162].

Μέσω ενός στατιστικού θερμοδυναμικού μοντέλου ανεπτυγμένο σε γεωπολυμερή μετακαολίνη οι Provis et al. [163] στηριζόμενοι σε προηγούμενες παρατηρήσεις [31] έδειξαν ότι τα συστήματα -Na γεωπολυμερών έχουν μεγαλύτερους ρυθμούς διαλυτοποίησης πηζοντας αργά οπότε βρίσκουν περισσότερο χρόνο και ελευθερία να περιέλθουν σε μία κατάσταση ελάχιστης ενέργειας ώστε να προσανατολιστούν ευκολότερα σε περισσότερο κρυσταλλικές δομές. Τα συστήματα -K γεωπολυμερών δεν έχουν την ίδια ελευθερία να αναδιοργανωθούν σε χαμηλότερες ενεργειακές καταστάσεις λόγω της ταχείας πολυσυμπύκνωσης και για το λόγο αυτό αυξάνεται η σταθερότητα μεγάλων πυριτικών και αργιλοπυριτικών δομικών μονάδων εμφανίζοντας μικρότερο βαθμό κρυσταλλικότητας. Ο βαθμός κρυσταλλικότητας επηρεάζεται παράλληλα και από το μέγεθος του ιόντος αφού ιόντα με μικρότερα μεγέθη όπως το Na έχουν την τάση να σχηματίζουν ζεόλιθους σε γεωπολυμερικά συστήματα [141] συγκριτικά με άλλα μέταλλα όπως το K^+ , Rb^+ ή Cs^+ που είναι μεγαλύτερα ή και με μικρότερα που ενυδατώνονται όμως πιο ισχυρά και είναι πιο αποτελεσματικά πιο ογκώδη όπως είναι το Li^+ [33].

Αξίζει στο σημείο αυτό να αναφερθεί ότι σε ορισμένες περιπτώσεις δεν είναι διακριτά τα πλεονεκτήματα του Na^+ υπέρ του K^+ όσον αφορά τις τελικές ιδιότητες αφού έχει παρατηρηθεί για παράδειγμα ότι οι μηχανικές αντοχές σε γεωπολυμερή σκωρίας είναι καλύτερες στην περίπτωση που το μεταλλοκατιόν στο διάλυμα ενεργοποίησης είναι μόνο το Na ενώ σε γεωπολυμερή ιπτάμενης τέφρας τα καλύτερα αποτελέσματα παρατηρήθηκαν με τη χρήση μόνο του K^+ [41]. Αντιστοίχως, όπως παρατηρείται στην Εικόνα 3.1 γεωπολυμερών μετακαολίνη η επίδραση του μετάλλου στις μηχανικές αντοχές σε κάθε λόγο Si/Al διαφοροποιείται [141].



Εικόνα 3.1: Αντοχές σε θλίψη 7 ημερών γεωπολυμερών μετακαολίνη

3.1.6. Αλκαλικότητα – συγκέντρωση διαλύματος ενεργοποίησης

Σε πολύ χαμηλές ή αρκετά υψηλές συγκεντρώσεις Na στο διάλυμα ενεργοποίησης έχουν αναφερθεί χαμηλές αντοχές σε θλίψη [61] λόγω μη ολοκληρωμένης διαλυτοποίησης του μετακαολίνη ή περίσσειας σε αλκάλια που αποδυναμώνουν τη δομή του γεωπολυμερούς αντίστοιχα [57]. Οι Wang et al. [164] παρατήρησαν αύξηση αντοχών σε θλίψη και κάμψη καθώς η συγκέντρωση του NaOH στο διάλυμα ενεργοποίησης (που περιέχει και διάλυμα πυριτικού νατρίου) αυξάνεται σταδιακά από 4 σε 12 mol/l.

Το pH των διαλυμάτων φέρεται να έχει εκθετική επίδραση στο ρυθμό διαλυτοποίησης των αργιλοπυριτικών υλικών και συνεπώς συνδέεται με το βαθμό της αντίδρασης [153]. Από συγκεντρωτικές παρατηρήσεις διάφορων ερευνητών, η παρασκευή γεωπολυμερών με βέλτιστες μηχανικές αντοχές επιτυγχάνεται σε εύρος τιμών pH 13-14 [56].

Σε διαλύματα NaOH 5M η διαλυτοποίηση του μετακαολίνη είναι αρκετά αργή και το προϊόν της αλκαλικής ενεργοποίησης δεν σκλήρυνε αλλά παρέμεινε σε πλαστική κατάσταση σε αντίθεση με την αλκαλική ενεργοποίηση του μετακαολίνη με διάλυμα NaOH 12 M όπου και η διαλυτοποίηση του μετακαολίνη ήταν ταχύτερη και ελήφθησαν σκληρυνόμενα προϊόντα έχοντας δομή τυπικού γεωπολυμερικού πλέγματος [165].

3.1.7. Το νερό στο γεωπολυμερισμό

Το νερό στην αντίδραση του γεωπολυμερισμού είναι ένας παράγοντας ο οποίος επηρεάζει τη δομή και τις ιδιότητες των γεωπολυμερών [128,166]. Η προσθήκη του νερού είναι απαραίτητη ώστε να λάβει χώρα η αντίδραση του γεωπολυμερισμού [13] αλλά σε μία ορισμένη ποσότητα ώστε να μην ελαττώσει το pH και μειώσει τη διαλυτοποίηση του μετακαολίνη [128]. Η ποσοτική έκφραση του νερού στο γεωπολυμερισμό αποδίδεται συνήθως με το λόγο H_2O/M_2O (M: μεταλλοκατιόν) [12,13,140,141] ή με το λόγο στερεά/υγρά (solid/liquid ratio ή S/L) [128,167,168].

Μειωμένες τιμές λόγου στερεά/υγρά μπορούν να επιταχύνουν τη διαλυτοποίηση των πρώτων υλών [128] ενώ από την άλλη, αυξάνεται η διάρκεια του γεωπολυμερισμού

(geopolymerization period) [169]. Οι αυξημένες τιμές του λόγου στερεά/υγρά προκαλούν τη μείωση του ιξώδους του μείγματος [169].

Με μελέτη των ενθαλιπών (-ΔH) μέσω DSC σε δείγματα που διερευνήθηκε η περιεκτικότητα σε νερό συναρτήσει του λόγου H₂O/R₂O (R:Na ή K) παρατηρήθηκε ότι σε μικρές τιμές περιεκτικότητας σε νερό (H₂O/Na₂O =6.6) στα γεωπολυμερή -Na η ανάμειξη του πυριτικού διαλύματος και του μετακαολίνης ήταν αδύνατη πιθανόν λόγω κακής διαβροχής των κόκκων του μετακαολίνης η οποία οδήγησε σε ατελή αντίδραση συνοδευόμενη από μικρή ενθαλπία (260 Jg⁻¹). Σε μεγαλύτερες τιμές περιεκτικότητας νερού (H₂O/Na₂O =10.0) αυξάνεται η ενθαλπία μέχρι ενός μεγίστου (580 Jg⁻¹) όπου και έπειτα ελαττώνεται πάλι (270 Jg⁻¹) σε μεγαλύτερες τιμές λόγου H₂O/Na₂O (18.9). Οι τιμές ενθαλπίας (270 Jg⁻¹) για τα γεωπολυμερή που περιέχουν K δεν έχουν τόσο μεγάλες διακυμάνσεις (440 – 560 Jg⁻¹) σε συνάρτηση με την περιεκτικότητα σε νερό στα δείγματα (εύρος H₂O/K₂O: 8.1 –21.0) [61].

Σύμφωνα με τους Liew et al. [167,168] η διερεύνηση του λόγου S/L σε εύρος 0.40 –1.20 έδειξε ότι οι καλύτερες αντοχές σε θλίψη επιτεύχθηκαν για τιμή 0.8 (περίπου 5 MPa) καθώς και τιμή λόγου Na₂SiO₃/NaOH = 0.20 στο διάλυμα ενεργοποίησης. Στην ίδια τιμή λόγου S/L κατέληξαν και οι Kong et al. [170] κατόπιν αρκετών πειραμάτων εύρεσης ιδανικής τιμής S/L αφού παρείχε ικανοποιητική εργασιμότητα και σχεδόν βέλτιστες αντοχές σε θλίψη.

3.1.8. Ειδική επιφάνεια (specific surface area)

Η μεταβολή στο μέγεθος του μετακαολίνης επηρεάζει το χρόνο πήξης των γεωπολυμερών. Τα γεωπολυμερή που παρασκευάστηκαν με μετακαολίνη υψηλότερης ειδικής επιφάνειας επιταχύνουν τη διαδικασία πήξης καθώς επίσης επιτυγχάνεται μείωση της συνάθροισης/ συσσώρευσης (aggregation) του μετακαολίνης αυξάνοντας έτσι την ομοιογένεια της μικροδομής. Η αύξηση της λεπτότητας (Blaine fineness) του μετακαολίνης από 15.67 σε 22.55 m²/g έχει ως αποτέλεσμα την αύξηση των αντοχών σε θλίψη από 55 σε 74 MPa [171].

Σύμφωνα με τους Granizo et al. [146] επιτυγχάνεται μεγαλύτερος βαθμός απόδοσης γεωπολυμερισμού (degree of reaction) σε γεωπολυμερή μετακαολίνης με μεγαλύτερη ειδική επιφάνεια (7.7 m²/g έναντι 6.7 m²/g) παρόλα αυτά η μεγαλύτερη απόδοση δεν καταλήγει σε υψηλότερες αντοχές σε κάμψη των δοκιμών αφού απαιτείται μεγαλύτερος όγκος αλκαλικού διαλύματος ενεργοποίησης οδηγώντας σε μεγαλύτερο πορώδες.

Οι Rahier et al. παρατήρησαν σε δείγματα μετακαολίνης ειδικής επιφάνειας από 9 μέχρι 19.8 m²/g ότι ο ρυθμός αντίδρασης του γεωπολυμερισμού αυξάνει μειώνοντας το μέγεθος των σωματιδίων του μετακαολίνης. Στις περιπτώσεις όπου η επιφάνεια των σωματιδίων είναι μεγαλύτερη από 14 m²/g η επίδραση στο ρυθμό είναι μικρή [172].

3.1.9. Υποβοήθηση γεωπολυμερισμού

Οι Feng et al. [173] μελέτησαν τη δυνατότητα της χρήσης υπερήχων για την ενίσχυση του γεωπολυμερισμού μιγμάτων μετακαολίνης/άμμου και ιπτάμενης τέφρας/μετακαολίνης. Η διαλυτοποίηση του μετακαολίνης και της ιπτάμενης τέφρας σε αλκαλικά διαλύματα ενισχύεται με τη χρήση υπερήχων αποδίδοντας μεγαλύτερες ποσότητες Si και Al στη

γεωπολυμερική γέλη για την πολυσυμπύκνωση. Τα γεωπολυμερή που προέκυψαν από τα παραπάνω μείγματα κατά το γεωπολυμερισμό τους με τα διαλύματα ενεργοποίησης, ανέπτυξαν αντοχές σε θλίψη οι οποίες είχαν αυξητική τάση όσο μεγαλύτερη η διάρκεια χρήσης υπερήχων μέχρι ενός συγκεκριμένου χρόνου.

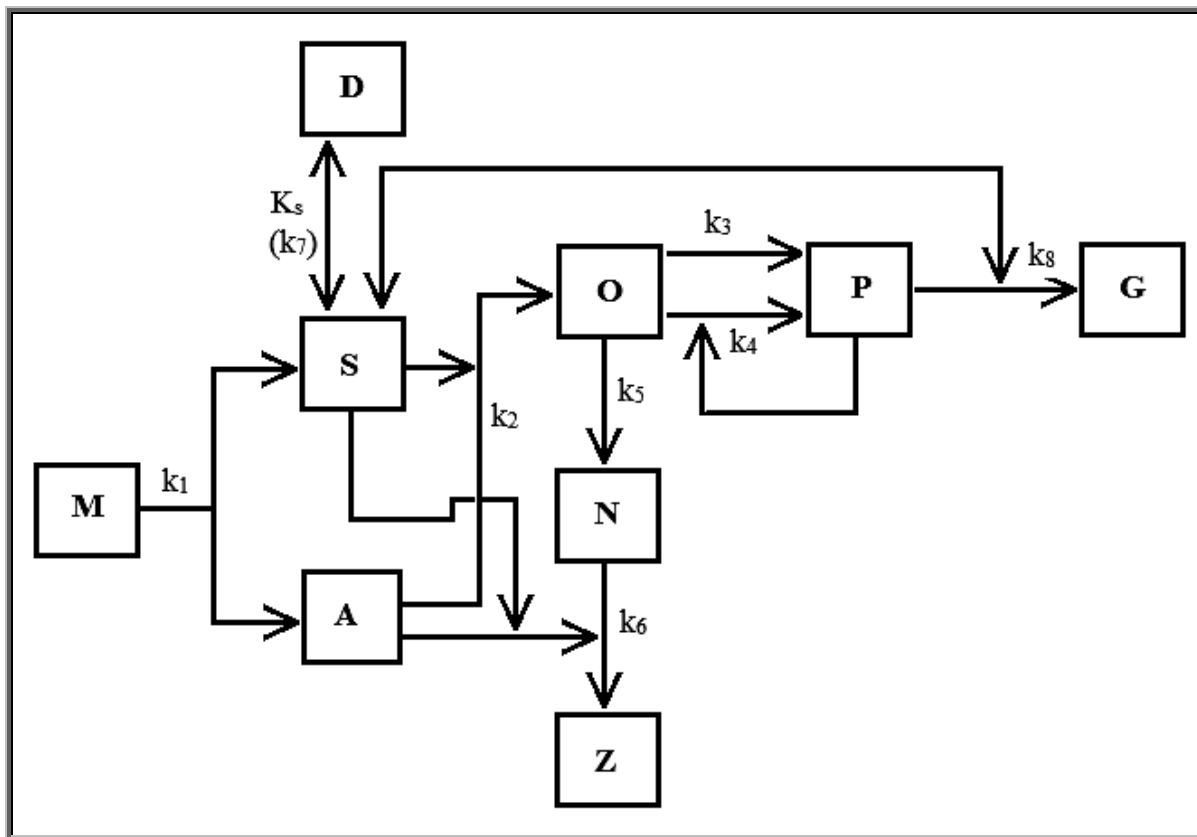
Ο συνδυασμός χαμηλών τιμών του λόγου αλκαλικού διαλύματος ενεργοποίησης/συνδεδετικού υλικού με την άσκηση πίεσης στο μείγμα έχει ευεργετική επίδραση στις μηχανικές αντοχές των γεωπολυμερών μετακαολίνη επηρεάζοντας την πορώδη δομή τους. Σε έρευνα των Živica et al. [174] η παρασκευή γεωπολυμερών μετακαολίνη με τιμή 0.08 του παραπάνω λόγου και 300 MPa πίεση είχε ως αποτέλεσμα το σχηματισμό μίας αρκετά πυκνής νάνο-πορώδους δομής αρκετά υψηλής ομοιογένειας με αντοχές σε θλίψη που υπερβαίνουν 500 φορές περίπου τα δείγματα αναφοράς που δεν ασκήθηκε πίεση. Σε άλλη έρευνα η άσκηση πίεσης 4 MPa στο μείγμα έχει ευεργετικές ιδιότητες στην ανάπτυξη υψηλών πρώιμων αντοχών σε θλίψη λόγω της απομάκρυνσης των φυσαλίδων που εγκλωβίζονται κατά την ανάμειξη [175].

3.2. Κινητική γεωπολυμερισμού

Για την έρευνα της κινητικής του γεωπολυμερισμού του μετακαολίνη έχουν χρησιμοποιηθεί θερμιδομετρικές πειραματικές μέθοδοι [54,176,177,178]. Οι πειραματικές μελέτες που έχουν πραγματοποιηθεί για τον καθορισμό των παραμέτρων που αφορούν την κινητική του γεωπολυμερισμού σχετίζονται με τα διάφορα στάδια της αντίδρασης του γεωπολυμερισμού. Κατά το στάδιο της πολυσυμπύκνωσης ο ρυθμός είναι μεγαλύτερος για τα είδη Al σε σχέση με τα είδη Si [179] και η κινητική του γεωπολυμερισμού όπως και η πήξη της γεωπολυμερικής γέλης ελέγχεται κυρίως από το Al όπου αυξανόμενου του λόγου Si/Al αυξάνεται και ο χρόνος πήξης ενώ όμως αναπτύσσονται μεγαλύτερες μηχανικές αντοχές (για τιμές SiO₂/Al₂O₃ μεταξύ 3.4-3.8) [156]. Οι Weng et al. [171] αφού μελέτησαν την επιτάχυνση του σταδίου της πολυσυμπύκνωσης εξαιτίας των ειδών Al κατέληξαν στο συμπέρασμα ότι το μέγεθος του μετακαολίνη παίζει ρόλο στις ιδιότητες του τελικού προϊόντος αναφέροντας ότι τα γεωπολυμερή από αλεσμένο μετακαολίνη με μεγαλύτερη ειδική επιφάνεια έχουν σύντομο χρόνο πήξης και περισσότερο ομοιογενή μικροδομή εξαιτίας της μεγαλύτερης διαθεσιμότητας Al. Παράλληλα, όσο αυξάνεται ο λόγος H₂O/M₂O τόσο καθυστερεί η διαδικασία σκλήρυνσης της γεωπολυμερικής γέλης [61].

Σύμφωνα με έρευνες των Provis et al. [35] προτάθηκε ένα υποθετικό μοντέλο βημάτων αντιδράσεων για τη σύνθεση γεωπολυμερών μετακαολίνη που παρουσιάζεται στην Εικόνα 3.2. Το μοντέλο αντιδράσεων βασίζεται σε προηγούμενη έρευνα που αφορά αργιλοπυριτικά υλικά που εκτίθενται σε αλκαλικό περιβάλλον [180]. Ο λόγος Si/Al θεωρείται σταθερός κατά την πορεία των αντιδράσεων (στην προκειμένη περίπτωση ήταν ίσος με 2.0). Το μοντέλο προέκυψε από την αλκαλική ενεργοποίηση μετακαολίνη σε DSC με σταθερή θερμοκρασία 35°C. Μέχρι τώρα το κινητικό μοντέλο είναι θεμελιώδες και το περισσότερο περιγραφικό σε σχέση με προηγούμενα μοντέλα. Παρόλα αυτά φέρει ελλείψεις πειραματικών δεδομένων έτσι ώστε να μπορέσει να υποστηρίξει πλήρως ως προς την εγκυρότητα κάθε βήματος σε διαφορετικά συστήματα στερεών-υγρών, σε θερμοκρασίες αντιδράσεων και σε περιεχόμενο

νερό στο μείγμα. Η περιγραφή κάθε συμβόλου της Εικόνας 3.2 δίνεται στον Πίνακα 3.1. Οι σταθερές « k_n » αφορούν τους συντελεστές ρυθμού κάθε αντίδρασης ξεχωριστά [181].



Εικόνα 3.2: Πιθανά βήματα αντιδράσεων στο γεωπολυμερισμό [35]

Πίνακας 3.1 : Περιγραφή των συμβόλων της Εικόνας 3.2

Σύμβολο	Περιγραφή
M	Μετακαολίνη
S	Πυριτικό μονομερές $Si(OH)_4$
A	Αργιλικό μονομερές $Al(OH)_4^-$
O	Αργιλοπυριτικό ολιγομερές $AlSi_2O_2(OH)_8^-$
D	Πυριτικό ολιγομερές- μη δραστικό, εκπροσωπείται από διμερές $Si_2O(OH)_6$
P	Άμορφο αργιλοπυριτικό πολυμερές, σχηματίζεται από το συνδυασμό δύο μονάδων ειδών O
N	Ζεολιθικός πυρήνας που σχηματίζεται από είδη O
G	Αργιλοπυριτική (υψηλού περιεχομένου σε Si) γέλη που σχηματίζεται από την προσθήκη πυριτικών μονομερών σε είδη P
Z	Ζεολιθικές φάσεις (χαμηλού περιεχομένου σε Si) που σχηματίζονται από την προσθήκη A, S και N

Η κινητική του γεωπολυμερισμού επηρεάζεται και από την θερμοκρασία ωρίμανσης αφού σε χαμηλές θερμοκρασίες ωρίμανσης (30°C) οι αντιδράσεις είναι πολύ αργές προκαλώντας μειωμένη απορρόφηση του διαλύματος ενεργοποίησης (πυριτικό νάτριο) στην επιφάνεια του μετακαολίνη. Σε υψηλές θερμοκρασίες ωρίμανσης (90°C) ο ρυθμός της αντίδρασης είναι μεγάλος όπως επίσης και ο χρόνος αντίδρασης μεταξύ της επιφάνειας του μετακαολίνη και του διαλύματος ενεργοποίησης. Το αποτέλεσμα και στις δύο περιπτώσεις είναι η μειωμένη διαλυτοποίηση του μετακαολίνη. Οι ενδιάμεσες θερμοκρασίες ωρίμανσης (60°C) έχουν ως αποτέλεσμα μικρότερες ποσότητες μη αντιδρώντος υλικού (Si) [182].

3.3. Μικροδομή γεωπολυμερών

Η μεταβολή των παραμέτρων σύνθεσης στο γεωπολυμερισμό μπορεί να προκαλέσει διαφοροποιήσεις στις τελικές ιδιότητες που σχετίζονται και με τις μεταβολές στη μικροδομή των γεωπολυμερών. Οι έρευνες στα γεωπολυμερή σχετίζονται με τις μεταβολές στις παραμέτρους σύνθεσης και πως επηρεάζουν τη μικροδομή των γεωπολυμερών.

Σε χαμηλές συγκεντρώσεις διαλυτού πυριτίου στα διαλύματα ενεργοποίησης έχουν βρεθεί κρυσταλλικές φάσεις του σοδάλιθου, ζεόλιθου A [57], ζεόλιθου X (φογιαζίτης) [57,183], υδροξυσοδάλιθου [61] ζεόλιθου V (σε μείγμα αλκαλίων Na, K) [183] και γίνεται συσχετισμός τους με τις μειωμένες αντοχές σε θλίψη. Η προσθήκη ικανοποιητικής ποσότητας διαλυτού πυριτίου αποτρέπει κατά κύριο λόγο το σχηματισμό κρυσταλλικών φάσεων. Σε συγκριτική μελέτη [184] αλκαλικής ενεργοποίησης μετακαολίνη με NaOH και παρασκευής γεωπολυμερών με NaOH και διαλύματος πυριτικού νατρίου παρατηρήθηκε ότι αυξάνεται ο βαθμός κρυστάλλωσης με την αύξηση του περιεχόμενου NaOH, ανιχνεύοντας ζεόλιθο A κατά την αλκαλική ενεργοποίηση ενώ με χαμηλές συγκεντρώσεις διαλυτού Si υδροσοδάλιθο (hydrosodalite). Σε μεγαλύτερες συγκεντρώσεις διαλυτού Si παρατηρείται άμορφο κυρίως προϊόν [184]. Ο παρατεταμένος χρόνος ωρίμανσης σε συνθήκες περιβάλλοντος για 7 μήνες ευνόησε το σχηματισμό κρυσταλλικών φάσεων του ζεόλιθου A και P σε ακραίες τιμές του λόγου $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ (2.5) και ο χαβαζίτης (5.0) με αντοχές σε θλίψη που δεν υπερέβησαν τα 10 MPa [185].

Από μετρήσεις SEM προκύπτει ότι η μικροδομή των γεωπολυμερών που παρασκευάζονται με χαμηλές τιμές διαλυτού πυριτίου είναι περισσότερο ανομοιογενής σε σχέση με τα δείγματα υψηλότερων τιμών διαλυτού πυριτίου [57,140,142,186]. Σε μελέτες των Duxson et al. [140] οι χαμηλές συγκεντρώσεις διαλυτού πυριτίου έχουν ως αποτέλεσμα το σχηματισμό μίας γέλης που αποτελείται μια συστοιχία συμπαγών σωματιδίων με μεγάλους πόρους διασύνδεσης ενώ όσο αυξάνεται η συγκέντρωση του διαλυτού πυριτίου το πορώδες ελαττώνεται.

Η συγκέντρωση του νερού μπορεί να επηρεάσει τη μικροδομή και τις ιδιότητες των γεωπολυμερών. Η αύξηση της περιεκτικότητας νερού έχει κατά τους Stevenson et al. [142] μικρότερη επίδραση στη μικροδομή των γεωπολυμερών μετακαολίνη σε σύγκριση με τη μειωμένη συγκέντρωση διαλυτού πυριτίου ή την αύξηση της συγκέντρωσης του αργιλίου, όπου το αυξημένο πορώδες που παρατηρείται μπορεί να αποδοθεί στο χώρο που καταλαμβάνει το νερό εντός του γεωπολυμερούς. Η μικροδομή συσχετίζεται με τις

μηχανικές αντοχές αφού η ύπαρξη μεγάλης ποσότητας νερού καταλήγει σε αυξημένου πορώδους γεωπολυμερή τα οποία κατά συνέπεια αποκτούν και χαμηλές αντοχές.

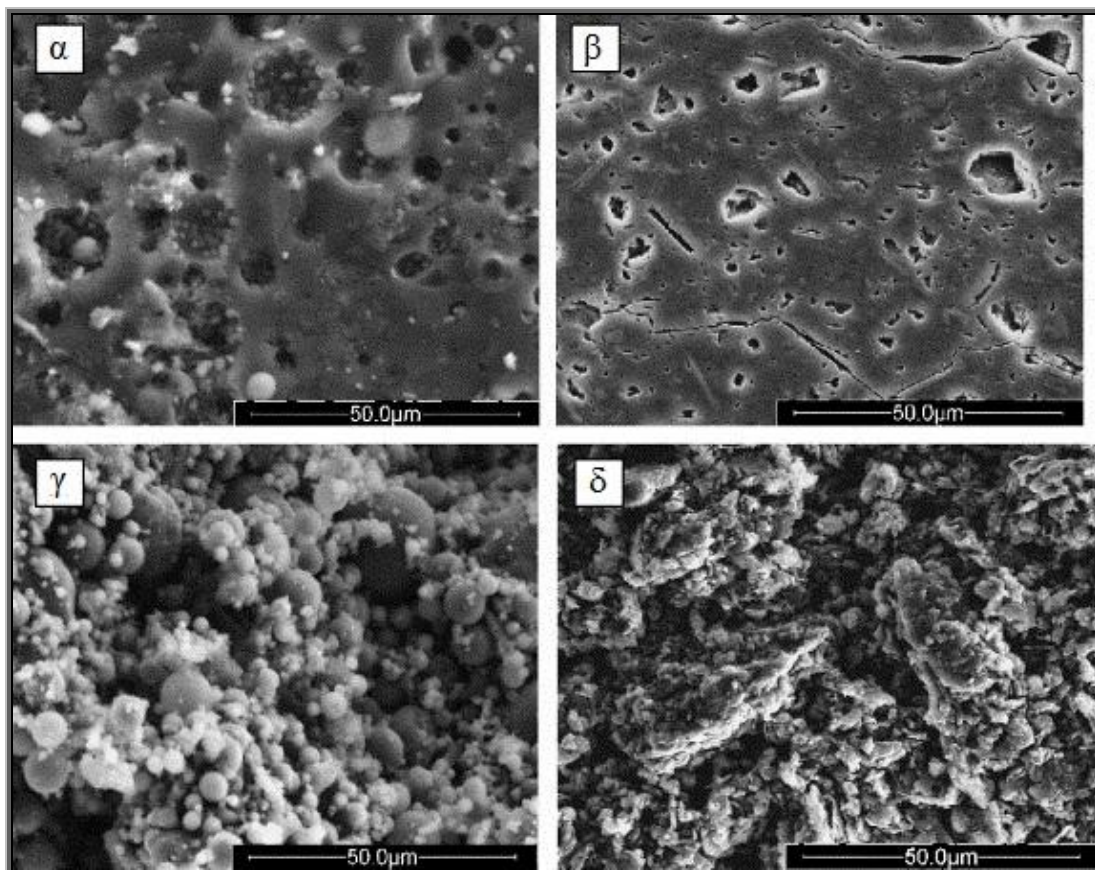
Ο λόγος H_2O/Al_2O_3 σύμφωνα με τους Okada et al. [166] είναι ο σημαντικότερος λόγος που ελέγχει το πορώδες αφού αυξημένες τιμές του λόγου αυτού (μελετήθηκε από 14.2 μέχρι 19.5) οδηγούν στο σχηματισμό προϊόντων μεγαλύτερου πορώδους από 0.26 σε 0.46 mL/g με μέγεθος πόρων από 15 σε 390 nm. Η απορρόφηση του νερού κυμάνθηκε από 27.2 μέχρι 51.1%.

Οι Lizcano et al. αναφέρουν ότι ανεξαρτήτως λόγου $H_2O/(SiO_2 + Al_2O_3)$ (2, 3, 4 καθώς και 2.2, 2.75 και 3.14 ώστε να διατηρείται η τιμή H_2O/Al_2O_3 ίση με 11 [187], τυπική τιμή που χρησιμοποιείται στο γεωπολυμερισμό [140]) τα γεωπολυμερή παρουσιάζουν τυπικά ακτινογραφήματα XRD και φάσματα NMR που αντιστοιχούν στη δομή των γεωπολυμερών ενώ μετά από ωρίμανση στους $60^\circ C$ για 24 h και έκθεση για 21 μέρες σε συνθήκες περιβάλλοντος η επίδραση της ποσότητας του νερού στην πυκνότητα και το ανοικτό πορώδες είναι αρκετά μεγάλη ενώ ο λόγος SiO_2/Al_2O_3 (με τιμές 2.5, 3 και 4) δεν παίζει ιδιαίτερο ρόλο σε αυτά.

Σύμφωνα με αναλύσεις διάφορων πειραματικών αποτελεσμάτων οι Provis et al. θεωρούν ότι το συνδετικό υλικό των γεωπολυμερών περιέχει συσσωματωμένους ζεολιθικούς νανοκρύσταλλους (προερχόμενους από την υδροθερμική σύνθεση) συμπιεζόμενους από την άμορφη αργιλοπυριτική γέλη. Ο βαθμός κρυσταλλικότητας σε κάθε περίπτωση εξαρτάται από τις συνθήκες σύνθεσης. Η θεωρία αυτή συμβαδίζει με τα μέχρι στιγμής αποτελέσματα αλλά απαιτεί περαιτέρω πειραματικά δεδομένα για την πλήρη διερεύνηση της μικροδομής των γεωπολυμερών [53].

Στην Εικόνα 3.3 παρουσιάζεται η μικροδομή των γεωπολυμερών, με SEM, ιπτάμενης τέφρας και μετακαολίνη που έχουν ενεργοποιηθεί με διάλυμα πυριτικού νατρίου με λόγο $SiO_2/Na_2O = 2$ (α και β αντίστοιχα) και με διάλυμα NaOH (γ και δ αντίστοιχα) [46]. Η μικροδομή του γεωπολυμερούς από μετακαολίνη (β) είναι περισσότερο ομοιογενής περιέχοντας ελάχιστες ποσότητες πρώτης ύλης που δεν έχει αντιδράσει σε αντίθεση με τη μικροδομή του γεωπολυμερούς της ιπτάμενης τέφρας (α) όπου περιέχεται μεγάλη ποσότητα πρώτης ύλης που δεν έχει αντιδράσει και έχει ενσωματωθεί στο συνδετικό υλικό. Παρά τις διαφορές της δομής των δύο γεωπολυμερών, η μικροδομή του συνδετικού υλικού είναι παρεμφερής στις περιπτώσεις του γεωπολυμερούς και του μετακαολίνη αφού και στις δύο περιπτώσεις αναπτύσσεται γεωπολυμερικό πλέγμα.

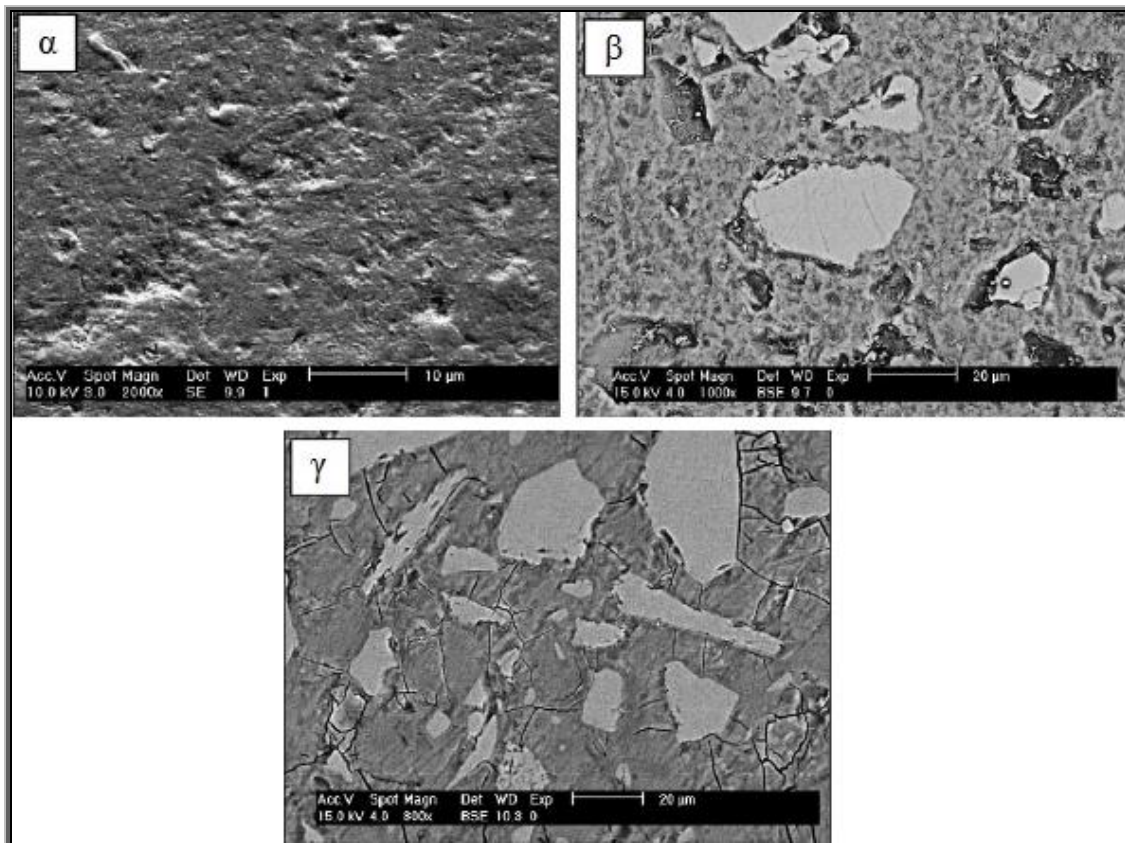
Η μικροδομή και η συμπεριφορά των γεωπολυμερών μετακαολίνη και ιπτάμενης τέφρας εξαρτάται από την ποσότητα του διαλυτού πυριτίου στο διάλυμα ενεργοποίησης [34,140]. Η μικροδομή που παρουσιάζουν τα γεωπολυμερή ιπτάμενης τέφρας και μετακαολίνη με διάλυμα NaOH (γ και δ) σε σύγκριση με τα αντίστοιχα δείγματα (α και β) που περιέχουν μεγάλη συγκέντρωση διαλυτού πυριτίου είναι αρκετά πορώδης. Η διαφοροποίηση αυτή υποδεικνύει ότι οι παράμετροι σύνθεσης επηρεάζουν την ανάπτυξη της και τις τελικές ιδιότητες των γεωπολυμερών και των δύο πρώτων υλών [46].



Εικόνα 3.3: Εικόνες SEM γεωπολυμερών ιπτάμενης τέφρας και μετακαολίνη ενεργοποιημένα με διάλυμα πυριτικού νατρίου (α και β αντίστοιχα) και με διάλυμα NaOH (γ και δ αντίστοιχα)

Στην Εικόνα 3.4 παρουσιάζονται φωτογραφίες SEM (α) μετακαολίνη, (β) μείγματος μετακαολίνη/ σκωρίας GGBFS και (γ) σκωρίας GGBFS που έχουν ενεργοποιηθεί με διάλυμα πυριτικού καλίου/ KOH [188]. Το γεωπολυμερές του μετακαολίνη (α) παρουσιάζει ένα αρκετά ομοιογενές συνδεδετικό υλικό όπως και στην προηγούμενη περίπτωση που ενεργοποιήθηκε με διαφορετικό διάλυμα ενεργοποίησης (Εικόνα 3.3) ενώ αντίστοιχα όπως και για την ιπτάμενη τέφρα, οι εικόνες SEM του αλκαλικά ενεργοποιημένου μείγματος μετακαολίνη/σκωρίας (β) και σκωρίας (γ) δείχνουν μεγάλη ανομοιογένεια στα δείγματα. Στις δύο τελευταίες περιπτώσεις παρατηρούνται σωματίδια διάφορων μεγεθών και σχημάτων της πρώτης ύλης που δεν έχει αντιδράσει και περικλείονται από το συνδεδετικό υλικό. Τα αλκαλικά ενεργοποιημένα δείγματα του μετακαολίνη (α) και του μετακαολίνη/σκωρίας (β) δεν έχουν καθόλου ρωγμές σε αντίθεση με το δείγμα της σκωρίας που περιέχει αρκετές. Οι ρωγμές είναι διάσπαρτες στο συνδεδετικό υλικό δίχως όμως να διαπερνούν τους κόκκους σκωρίας ή να εμφανίζονται στη διεπιφάνεια κόκκου - συνδεδετικού υλικού [188].

Η αλκαλική ενεργοποίηση διαφορετικών πρώτων υλών ή μείγματος αυτών έχει ως αποτέλεσμα την παραλαβή γεωπολυμερών με διαφορετική μικροδομή που επηρεάζει τις τελικές ιδιότητές τους.



Εικόνα 3.4: Εικόνες SEM προϊόντων αλκαλικής ενεργοποίησης με διάλυμα πυριτικού καλίου / ΚΟΗ (α) μετακαολίνη (β) μετακαολίνη/σκωρίας και (γ) σκωρίας

3.4. Ιδιότητες και εφαρμογές γεωπολυμερών

Η ανθεκτικότητα των γεωπολυμερών σε υψηλές θερμοκρασίες παρακίνησε πολλούς ερευνητές να ασχοληθούν με τις δυνατότητες που έχουν τα υλικά αυτά ώστε να μπορέσουν να χρησιμοποιηθούν σε αντίστοιχες εφαρμογές. Οι πρώτες έρευνες μετά τον Davidovits πραγματοποιήθηκαν από τους Rahier et al. [60] όπου με μετρήσεις DMA και TMA προσπάθησαν να συσχετίσουν το σημείο υαλώδους μετάπτωσης T_g γεωπολυμερικών υλικών μετακαολίνη όπου παρατήρησαν πως μεταβάλλεται ανάλογα με την αργιλοπυριτική σύσταση και επηρεάζεται από το λόγο Si/Al και Na/Al καθώς επίσης την απώλεια μάζας των γεωπολυμερών με τη θερμική συρρίκνωση που πραγματοποιείται από την απώλεια του νερού [60,61].

Με μελέτες διαστολομετρίας κατά τη θερμική επεξεργασία των γεωπολυμερών έχει παρατηρηθεί ότι η απώλεια μάζας και όγκου χωρίζεται σε τέσσερις περιοχές. Η πρώτη περιοχή συνοδεύεται από αμελητέα συρρίκνωση και μεγάλη απώλεια μάζας [152,189,190] οφειλόμενη στο «ελεύθερο νερό» που περιέχουν τα γεωπολυμερή μέχρι τους 125°C [190]. Η δεύτερη περιοχή σηματοδοτείται από την έναρξη της συρρίκνωσης των γεωπολυμερών μέχρι την εξάτμιση όλου του ελεύθερου νερού περίπου στους 300°C [189] ή «ενδιάμεσου νερού» (interstitial) από περίπου 125-250°C σύμφωνα με τους Kuenzel et al. [190]. Η τρίτη περιοχή αφορά την απώλεια βάρους και τη συρρίκνωση που οφείλεται στην αφυδροξυλίωση «dehydroxylation» περίπου μέχρι τους 700[189]-750°C[190] και τέλος η 4^η περιοχή

σχετίζεται με την έναρξη της πύκνωσης (densification) από την ιξώδη πυροσυσσωμάτωση (viscous sintering) [189,190]. Οι Barbosa et al. μελέτησαν τη συμπεριφορά γεωπολυμερών με μεταλλοκατιόν -K [12] και -Na [94] σε υψηλές θερμοκρασίες. Τα γεωπολυμερή -Na όπως και του -K διαθέτουν αξιοσημείωτη θερμική σταθερότητα. Πιο συγκεκριμένα, τα γεωπολυμερή -K δύο συνθέσεων με διαφορετικούς λόγους Al/Si (K-PS και K-PSDS) έχουν σημεία τήξης που φτάνουν μέχρι τους 1400°C όμως εκείνα με χαμηλούς λόγους Al/Si σε θερμοκρασίες πάνω από 1200°C αποκτούν μεγάλη ευθρυπτότητα και πορώδες. Τα γεωπολυμερή K-PS κρυσταλλώνονται πλήρως σε ένα μείγμα λευκίτη (leucite) (KAlSi_2O_6) και καλσιλίτη (kalsilite) (KAlSiO_4) στους 1000°C και δεν μεταβάλλονται ως τους 1400°C, ενώ τα γεωπολυμερή K-PSDS σε όλο το θερμοκρασιακό εύρος διατηρούν ως ένα βαθμό τον άμορφο χαρακτήρα τους μαζί με κρυσταλλικά περιεχόμενα. Στα γεωπολυμερή -Na [94] ο άμορφος, σύμφωνα με το XRD, χαρακτήρας τους διατηρείται κατά την θέρμανση μέχρι και το σημείο τήξης στους 1300°C. Ίχνη μουλίτη και κορούνδιου (α-αλούμινα) τα οποία εμφανίζονται στους 1200-1300°C που παρατηρήθηκαν προκύπτουν από την παρουσία μικρής ποσότητας μετακαολίνη που δεν αντέδρασε. Στα ίδια συμπεράσματα κατέληξαν οι Schmücker et al. [191]. Σε άλλη σύνθεση γεωπολυμερών -Na [94] εμφανίζεται και η κρυσταλλική φάση του νεφελίνης (NaAlSiO_4) στους 1100°C.

Οι Perera et al. [134] παρατήρησαν επίσης το σχηματισμό των φάσεων καλσιλίτη στους 1250-1400°C και λευκίτη στους 1200°C σε K-γεωπολυμερή σημειώνοντας ότι σχηματισμός των φάσεων αυτών ευνοεί τη χρήση τους ως πυρίμαχα υλικά με το σκεπτικό ότι τα T_m (melting points) του καλσιλίτη και του λευκίτη είναι ~ 1750 και 1686°C ενώ παράλληλα το αυξημένο πορώδες των συγκεκριμένων γεωπολυμερών τα καθιστά κατάλληλα για θερμική μόνωση. Ο λευκίτης αξιοποιείται σε βιομηχανικές εφαρμογές, κυρίως σε υλικά που χρησιμοποιούνται στην οδοντιατρική και για το σκοπό αυτό οι He et al. [192] ασχολήθηκαν με τη θερμική επεξεργασία γεωπολυμερών έχοντας σκοπό την παραλαβή σημαντικής ποσότητας λευκίτη κατόπιν έψησης στους 800°C για 2 ώρες. Κατέληξαν ότι τα προϊόντα τους κατέχουν ικανοποιητικές μηχανικές ιδιότητες γενικά αποδεκτές για χρήση σε οδοντιατρικά υλικά. Αντίστοιχα μετά από θερμική επεξεργασία γεωπολυμερών σε υψηλές θερμοκρασίες λευκίτης έχει παρατηρηθεί από τους White et al. και Bell et al. [193,194].

Οι Barbosa et al. [94] μελέτησαν την απώλεια μάζας και τη συρρίκνωση των δοκιμών στα γεωπολυμερή -Na χωρίς να μεταβάλουν τις παραμέτρους σύνθεσης όπως ασχολήθηκαν στη συνέχεια οι Duxson et al. [183,189] σε γεωπολυμερή εμπορικού μετακαολίνης. Η έρευνα τους επικεντρώθηκε στη μεταβολή των παραγόντων $[\text{Si}]/\text{M}_2\text{O}$ από 0.0 έως 2.0 (M: Na ή/και K) και $\text{Na}/(\text{Na}+\text{K}) = 0.0$ [33], 0.5 και 1 διατηρώντας σταθερούς τους υπόλοιπους παράγοντες σύνθεσης υποβάλλοντας δείγματα σε υψηλές θερμοκρασίες καταπόνησης. Η περιεκτικότητα του διαλύματος ενεργοποίησης, το είδος του αλκαλίου και ο ρυθμός θερμικής καταπόνησης επηρεάζουν τη συρρίκνωση των γεωπολυμερών [189] ενώ το είδος του αλκαλίου έχει ως αποτέλεσμα το σχηματισμό διαφορετικών κρυσταλλικών φάσεων όπως έχει παρατηρηθεί. Στα γεωπολυμερή -K σχηματίστηκε καλιοφιλίτης (KAlSiO_4) και λευκίτης και καλιούχος νεφελίνης [$\text{K}(\text{Na},\text{K})_3\text{Al}_4\text{Si}_4\text{O}_{16}$] στα -NaK δείγματα όπου αυξανόμενου του λόγου Si/Al και του ρυθμού θερμικής επεξεργασίας, ο βαθμός κρυσταλλικότητας έχει πτωτική τάση [183]. Ο λόγος Si/Al επηρεάζει τη μείωση των αντοχών μετά την έκθεση των γεωπολυμερών στους 800°C αφού η πτώση των αντοχών ελαττώνεται καθώς αυξάνεται η τιμή του λόγου Si/Al με

τα -K γεωπολυμερή να έχουν μικρότερη πτώση στις αντοχές συγκριτικά με τα -Na γεωπολυμερή [130].

Στην ίδια φιλοσοφία με τους προηγούμενους ερευνητές οι Bell et al. [195] παρασκεύασαν γεωπολυμερή όπου το διάλυμα ενεργοποίησης προέκυψε από τη χρήση $\text{Cs}_2\text{O}\cdot 2\text{SiO}_2\cdot 11\text{H}_2\text{O}$ αντικαθιστώντας με τον τρόπο αυτό το είδος του μετάλλου στο γεωπολυμερισμό και παρατήρησαν το σχηματισμό του αστριοειδούς πολουσσίτη (pollucite) ($\text{Cs}_2\text{O}\cdot \text{Al}_2\text{O}_3\cdot 4\text{SiO}_2$) γνωστό για τη χρήση του ως πυρίμαχο υλικό με σημείο τήξης άνω των 1500°C . Επίσης ανοίγεται η δυνατότητα χρήσης τους ως αδρανοποιητές ραδιενεργού ^{137}Cs .

Οι Medri et al. [135] μελέτησαν το σχεδιασμό ενός πυρίμαχου περιβλήματος SiC (υπό μορφή μιογιάς) όπου σε θερμοκρασίες 1300°C έδειξε πολύ μικρή συρρίκνωση (0.1-1.5%).

Στα πλαίσια των εφαρμογών αυτών η δημιουργία αυξημένου πορώδους [196] σε γεωπολυμερή μετακαολίνη καθιστά εφικτή τη χρήση τους ως μονωτικά υλικά με την προσθήκη παραγόντων αφρισμού όπως silica fume [197] που έχουν χαμηλή θερμική αγωγιμότητα μικρότερη από $0.2 \text{ W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ [198]. Γεωπολυμερή με λόγο Si/Al >24 [11] είχαν αυξανόμενα ελαστικές μηχανικές ιδιότητες, με αποτέλεσμα τον αποσχηματισμό και όχι τη θραύση των δοκιμίων και το σχηματισμό ενός σταθερού αφρώδους υλικού.

Τα γεωπολυμερή μετακαολίνη υπό τη μορφή περιβλημάτων έχουν ικανοποιητική συνάφεια σε υπόστρωμα χάλυβα (steel substrates) επιτυγχάνοντας αντοχές σε εφελκυσμό μεγαλύτερες από 3.5 MPa. Τα γεωπολυμερικά περιβλήματα σε υψηλές θερμοκρασίες ανάλογα τη σύστασή τους είτε διογκώθηκαν μέχρι 6% [199] ή 3% [200] είτε συρρικνώθηκαν μέχρι 4% [199] στους 800°C . Η θερμική επεξεργασία των περιβλημάτων στους 1000°C είχε ως αποτέλεσμα σε άλλα προϊόντα το σχηματισμό νεφελίνη [199] ή τη διατήρηση υψηλής ακεραιότητας φέροντας άμορφη δομή [200].

Η χρήση βασαλτικών προσθέτων [201] σε γεωπολυμερή μετακαολίνη συγκριτικά με τη χρήση τους σε τσιμέντο Portland είχε ως αποτέλεσμα την ανάπτυξη μεγαλύτερων αντοχών σε θλίψη. Επίσης μελετήθηκε η θερμική αγωγιμότητα των δύο δειγμάτων, όπου στο σκυρόδεμα από τσιμέντο Portland υπολογίστηκε ίση με $1.3 \text{ Wm}^{-1}\text{K}^{-1}$ και στο σκυρόδεμα από γεωπολυμερές μετακαολίνη περίπου $0.6 \text{ Wm}^{-1}\text{K}^{-1}$ τα οποία συνάδουν με την αντίστοιχη βιβλιογραφία [202,203] ενισχύοντας την άποψη ότι οι διαφορές στις τιμές αυτές οφείλονται στη διαφορά των δύο συνδετικών υλικών.

Η παρασκευή γεωπολυμερών χαμηλής πυκνότητας με χρήση παραγόντων αφρισμού από αργίλιο και ενίσχυση με ίνες πολυπροπυλενίου και η υποβολή τους σε εξομοιωμένες συνθήκες πυρκαγιάς είχε ως αποτέλεσμα να μειωθεί η θερμική αγωγιμότητα από τον αφρισμό αλλά δεν βελτιώνεται η ικανότητα μόνωσης κατά τη φωτιά εξαιτίας του χαμηλού περιεχόμενου νερού. Μελλοντικές προσπάθειες για τη χρήση αυτών των υλικών ως μονωτές σε υψηλές θερμοκρασίες για να τοποθετηθούν σε κατασκευές θα πρέπει να έχουν αρκετά χαμηλή θερμική αγωγιμότητα και να περιέχουν μεγαλύτερες ποσότητες νερού [204].

Η βελτίωση των μηχανικών ιδιοτήτων των γεωπολυμερών μετακαολίνη μέσω ενίσχυσης με μικρές ίνες άνθρακα (2,7,12 mm) πραγματοποιήθηκε από τους Lin et al. [205] αφού παρατηρήθηκαν μεγαλύτερες αντοχές σε κάμψη περίπου 4.4 φορές στα δείγματα με τις ίνες των 7 mm σε σχέση με αντίστοιχα δείγματα μη ενισχυμένα (16.8 σε 91.3 MPa) όπως επίσης αύξηση και στην ενέργεια θραύσης της γεωπολυμερικής μήτρας κατά περίπου 118 φορές (από 54.2 σε 6435.3 J/m^2). Επιπλέον μελέτησαν την προσθήκη των ινών σε διαφορετικές

περιεκτικότητες (από 3.5 μέχρι 7.5 vol.%) παρατηρώντας βελτιωμένες ιδιότητες στις περιπτώσεις χαμηλής περιεκτικότητας (από 3.5 και 4.5 vol.%) [206].

Ο καολίνης όπως έχει αναφερθεί στο Κεφάλαιο 1 μπορεί να περιέχει και άλλες ενώσεις σε διαφορετικές περιεκτικότητες πέραν της κύριας φάσης που είναι ο καολινίτης. Σε εργασία των Zibouche et al. [207] συγκρίνονται γεωπολυμερή από μετακαολίνη που προήλθε από δύο διαφορετικές πηγές καολίνης, έναν καθαρό (96% καολινίτη και 4% χαλαζία) και ένα με προσμίξεις χαλαζία 10% και ιλλίτη 20% από την Αλγερία καταλήγοντας στο ότι οι δευτερεύουσες φάσεις των παραπάνω περιεκτικοτήτων δεν εμποδίζουν την αντίδραση του γεωπολυμερισμού. Οι Burciaga et al. [136] χρησιμοποίησαν μετακαολίνη μεγαλύτερου μεγέθους σωματιδίων ($d_{50}=14.5 \mu\text{m}$) συγκριτικά με έναν εμπορικό μετακαολίνη, όπου περιείχε περίπου 70% μετακαολινίτη και 30% χαλαζία με σκοπό την παραλαβή προϊόντων υψηλών αντοχών. Οι μέγιστες αντοχές που αναπτύχθηκαν έφτασαν μέχρι $\sim 85\text{MPa}$. Άλλη συγκριτική μελέτη [208] γεωπολυμερών μετακαολίνης που προέρχονται από καθαρό καολίνη και καολίνη με 31% αλλοϋσίτη (halloysite) ως δευτερεύον ορυκτολογικό συστατικό, έδειξε ότι η ύπαρξη της δευτερεύουσας φάσης έχει θετική επίδραση στη σύνθεση των γεωπολυμερών. Τα γεωπολυμερή του μετακαολίνης με τη δευτερεύουσα φάση του αλλοϋσίτη ανέπτυξαν ταχύτερα αντοχές σε θλίψη από εκείνα του καθαρού μετακαολίνης.

Οι Aly et al. [209] ασχολήθηκαν με τη συμπεριφορά των γεωπολυμερών του μετακαολίνης σε υδατικά διαλύματα και την μακροχρόνια ανθεκτικότητά τους έχοντας σκοπό τη χρήση τους ως αδρανοποιητές ραδιοτοξικών αποβλήτων. Για τη μείωση της διαλυτοποίησης των ιόντων από το γεωπολυμερές ώστε να είναι εφικτή η συγκράτηση των διαφόρων αποβλήτων χρησιμοποίησαν KCl, KHCO_3 και ρυθμιστικά διαλύματα με pH ~ 6 and 10 mL φθαλικού καλίου αυξάνοντας το βαθμό ανταλλαγής $\text{Na}^+ \leftrightarrow \text{K}^+$ καθιστώντας λιγότερο διαλυτά στο νερό τα Al και Si του γεωπολυμερικού πλέγματος.

Οι Gasca-Tirado et al. [210] ασχολήθηκαν με τις οπτικές ιδιότητες γεωπολυμερών με τη βοήθεια μετρήσεων UV/Vis που συντέθηκαν σε τρεις διαφορετικές θερμοκρασίες ωρίμανσης (40, 60 και 90°C) συσχετίζοντας τη μεγαλύτερη φωταύγεια που παρατηρήθηκε στα γεωπολυμερή που παρασκευάστηκαν σε θερμοκρασία ωρίμανσης 90°C με το μεγάλο πορώδες τους [182]. Επίσης μελετήθηκε η χρήση των γεωπολυμερών στη φωτοκατάλυση [211] όπου αναπτύχθηκε μέθοδος ιοντοεναλλαγής στο γεωπολυμερικό πλέγμα ώστε να συμπεριληφθεί το φωτοενεργό TiO_2 παρατηρώντας ότι ο εγκλωβισμός του ανατάση στις κοιλότητες (σπηλαιώσεις- cavities) εντός του γεωπολυμερούς διαταράσσει το γεωπολυμερικό πλέγμα καθώς και η ποσότητά του διαφέρει στα δείγματα ως συνάρτηση των συνθηκών της ιοντοεναλλαγής. Η φωταύγεια των σωματιδίων στα υπό εξέταση γεωπολυμερή προσδιορίστηκε από φάσματα που προέκυψαν μέσω UV/Vis επιβεβαιώνοντας τη δυνατότητα χρήσης των γεωπολυμερών που προκύπτουν με ιοντοεναλλαγή, σε φωτοκαταλυτικές εφαρμογές.

Με τη μελέτη εγκιβωτισμού βαρέων μετάλλων σε γεωπολυμερή μετακαολίνης ασχολήθηκαν και οι Cheng et al. [212] όπου και αυτοί διαπίστωσαν την καλύτερη απορρόφηση του Pb^{2+} στα γεωπολυμερή συγκριτικά με τα ιόντα Cu^{2+} , Cr^{3+} και Cd^{2+} αποδίδοντας σε διάφορους παράγοντες τη συμπεριφορά αυτή όπως είναι το μέγεθος των ενυδατωμένων ιόντων, η ελεύθερη ενέργεια ενυδάτωσης και η δραστηκότητα των μεταλλοκατιόντων. Η σειρά μεγέθους της ενυδατωμένης ακτίνας είναι ως εξής: $\text{Cr}^{3+} > \text{Cd}^{2+} > \text{Cu}^{2+} > \text{Pb}^{2+}$ και η τάξη μεγέθους της ελεύθερης ενέργειας ενυδάτωσης:

$\text{Cr}^{3+} > \text{Cu}^{2+} > \text{Cd}^{2+} > \text{Pb}^{2+}$. Άλλα ιόντα που έχουν ενδιαφέρον κατά τη διαχείριση αποβλήτων που έχουν μελετηθεί σε γεωπολυμερή μετακαολίνη είναι το Sr [14,213] και το Cs [14,213,214]. Πιο συγκεκριμένα, τα γεωπολυμερή από μετακαολίνη με λόγο Na/Al ~ 1.0 και Si/Al ~ 2.0 ήταν τα καταλληλότερα για τη δέσμευση ιόντων Sr και Cs σε εύρος Si/Al = 1.5 – 4.0 [14].

Οι Palomo et al. [215] ασχολήθηκαν με τη χημική σταθερότητα γεωπολυμερών σε διαβρωτικά διαλύματα. Για τη μελέτη αυτή πραγματοποίησαν εμπάπτιση κατάλληλων πρισμάτων κονιαμάτων γεωπολυμερών μετακαολίνη με χαλαζιακή άμμο σε απιονισμένο νερό, θαλασσινό νερό, διάλυμα Na_2SO_4 (4.4% wt), και διάλυμα H_2SO_4 (0.001 M). Τα πρίσματα απομακρύνθηκαν από τα διαλύματα στις 7, 28, 56, 90, 180 και 270 ημέρες και παρατηρήθηκε ότι η φύση του διαλύματος είχε μικρή αρνητική επίδραση στη μικροδομή και τις αντοχές σε κάμψη. Τα δείγματα των 90 ημερών επέδειξαν και μία σχετικά ελαφρά αύξηση στις αντοχές σε κάμψη με πιο έντονη την τάση στα δείγματα που εμπάπτιστηκαν σε διάλυμα Na_2SO_4 . Σε ορισμένα δείγματα παρατηρήθηκε ο σχηματισμός κρυσταλλικών φάσεων τύπου φογιαζίτη.

Με την ανθεκτικότητα γεωπολυμερών σε διαλύματα 0.5 N HCl ασχολήθηκαν άλλοι ερευνητές [216]. Η απώλεια των αντοχών σε θλίψη των γεωπολυμερών κατόπιν της έκθεσης στα διαλύματα του οξέος είναι συνάρτηση του λόγου $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$. Η αποικοδόμηση των γεωπολυμερών στα όξινα μέσα οφείλεται στην καταστροφή του γεωπολυμερικού πλέγματος και την αποδέσμευση Na, Al και Si στο διάλυμα. Το αρνητικό φαινόμενο εκδηλώθηκε πιο έντονα στα δείγματα με λόγο $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 3$ ενώ σε εκείνα με λόγο $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 2.6$ απωλέσθηκε μόλις το 2% των αρχικών αντοχών τους μετά από 10 μέρες εμπάπτισης.

Πρόσφατες έρευνες πραγματοποιήθηκαν για τη δυνατότητα χρήσης των γεωπολυμερών στην κατάλυση [217]. Το γεωπολυμερικό πλέγμα δίνει τη δυνατότητα να συμπεριληφθούν στοιχεία μεταπτώσεως ως ενεργά κέντρα για καταλυτικές αντιδράσεις. Η καταλυτική δράση των γεωπολυμερικών καταλυτών που περιέχουν στο πλέγμα ιόντα Fe, Co και Cu και είδη Pt προκύπτει από την εκλεκτική καταλυτική αναγωγή των οξειδίων του αζώτου από την αμμωνία και από την ολική οξείδωση των πτητικών υδρογονανθράκων. Τα αποτελέσματα αυτά ανοίγουν το δρόμο στη σύνθεση νέων τύπων καταλυτών για την ετερογενή κατάλυση αντιδράσεων.

Για τη βελτίωση της απόδοσης των αλκαλικά ενεργοποιημένων συνδετικών υλικών χρησιμοποιούνται μείγματα πρώτων υλών όπως είναι η σκωρία υψικαμίνων GBFS, πλούσια σε Ca, και ο μετακαολίνης έτσι ώστε να προωθήσουν τη σταθερή συνύπαρξη C-S-H γέλης και της γεωπολυμερικής γέλης όπου προέρχονται από την ενεργοποίηση των πρώτων υλών.

Η C-S-H φάση που σχηματίζεται στα προϊόντα γεωπολυμερισμού σε μείγματα σκωρίας-μετακαολίνη έχει χαμηλότερο λόγο Ca/Si σε σχέση με τη C-S-H φάση που σχηματίζεται κατά την ενυδάτωση του τσιμέντου Portland [218]. Η ύπαρξη 20% σκωρίας σε μείγμα σκωρίας-μετακαολίνη κατά την αλκαλική ενεργοποίηση είχε ως αποτέλεσμα την αύξηση των αντοχών με το σχηματισμό C-S-H φάσης εντός του συνδετικού υλικού η οποία δρα ως μικροαδρανές σχηματίζοντας μία περισσότερο ομοιογενή δομή [43].

Σε ανάλογες παρατηρήσεις οδηγήθηκαν οι Buchwald et al. [219] με την αλκαλική ενεργοποίηση μείγματος μετακαολίνη-σκωρίας αφού τα προϊόντα της αντίδρασης ήταν C-S-H φάση από τη σκωρία και αργιλοπυριτικό γεωπολυμερικό πλέγμα από το μετακαολίνη καθώς και μείγμα των δύο αυτών φάσεων κατά την αλληλεπίδραση στην διεπιφάνειά τους.

Η πρόσθεση σκωρίας υψικαμίνων σε γεωπολυμερή μετακαολίνη διατηρώντας παράλληλα σταθερό το συνολικό λόγο $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ βελτίωσε τις μηχανικές ιδιότητες. Οι βέλτιστες αντοχές επιτυγχάνονται για προσθήκη σκωρίας 60% με τιμή του συνολικού λόγου $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 3.0$ ενώ οι αντοχές σε θλίψη αυξάνονται μονοτονικά για προσθήκη σκωρίας έως 80% για τιμές λόγου $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ από 3.4 και πάνω. Το υπερβολικά υψηλό περιεχόμενο Si είναι περισσότερο επιβλαβές στη συμπεριφορά των γεωπολυμερών μετακαολίνη απ'ότι στην περίπτωση που έχει προστεθεί σκωρία 20% επειδή είναι δυνατός ο σχηματισμός C-S-H φάσεων σε υψηλές τιμές λόγου $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$. Επίσης, η αλκαλικότητα των συστημάτων υψηλού περιεχομένου Si δεν είναι ικανοποιητική για το σχηματισμό γεωπολυμερικής γέλης [220].

Σε άλλη εργασία [221] σε μείγματα σκωρίας GBFS και μετακαολίνη παρατηρήθηκε ότι υψηλές συγκεντρώσεις αλκαλικού ενεργοποιητή οδηγούν σε ικανοποιητικές αντοχές σε θλίψη (>50 MPa) μετά από 90-180 ημέρες. Οι αντοχές σε κάμψη ενισχύθηκαν με τη συμμετοχή του μετακαολίνη στο συνδετικό υλικό όλων των δειγμάτων. Σε μετρήσεις διάχυσης χλωριόντων δεν παρατηρήθηκαν μεταβολές από τις 28 στις 90 ημέρες ενώ σε μετρήσεις ενανθράκωσης παρατηρήθηκε ενανθράκωση που συνοδεύτηκε από πτώση αντοχών σε θλίψη στα δείγματα υψηλού περιεχομένου σε μετακαολίνη.

Η επίδραση του καολίνη και του μετακαολίνη ως πρόσθετα κατά την αλκαλική ενεργοποίηση με πυριτικό νάτριο και KOH ή NaOH της σκωρίας σιδηρονικελίου μελετήθηκε από τους Komnitsas et al. [73]. Τα αποτελέσματα της εργασίας τους έδειξαν πτώση των αντοχών σε θλίψη με προσθήκη καολίνη και περαιτέρω πτώση με προσθήκη μετακαολίνη πιθανόν λόγω του αυξημένου πορώδους της τελικής δομής ως συνέπεια της θερμικής επεξεργασίας που υπέστη ο καολίνης για τη μετατροπή του σε μετακαολίνη.

Οι Y. Zhang et al. [84] κατέληξαν ότι τα γεωπολυμερή με 50% σκωρία και 50% μετακαολίνη σε συνθήκες ωρίμανσης 80°C για 8 h είχαν τις μεγαλύτερες αντοχές (75.2 MPa) και αντοχές σε κάμψη (10.1 MPa). Τεστ εκπλυσιμότητας έδειξαν για τα συγκεκριμένα γεωπολυμερή των βέλτιστων αντοχών ότι τα μέταλλα Cu και Pb αδρανοποιούνται σε ποσοστό μεγαλύτερο 98.5% όταν η ποσότητα των βαρέων μετάλλων κυμαίνεται μεταξύ 0.1-0.3% κατά βάρος του συνδετικού υλικού. Η αδρανοποίηση του Pb είναι μεγαλύτερη συγκριτικά με του Cu στην περίπτωση των υψηλών ποσοτήτων βαρέων μετάλλων. Σε αντίστοιχη έρευνα της ίδιας ερευνητικής ομάδας [83] με μείγματα μετακαολίνη και ιπτάμενης τέφρας προέκυψε ότι τα γεωπολυμερή που περιείχαν 70% μετακαολίνη και 30% ιπτάμενη τέφρα υπό τις ίδιες συνθήκες ωρίμανσης είχαν τις μεγαλύτερες αντοχές σε θλίψη και κάμψη (32.2 και 7.15 MPa αντίστοιχα). Ίδια συμπεριφορά έδειξαν τα τεστ εκπλυσιμότητας που πραγματοποιήθηκαν για τη μελέτη αδρανοποίησης του Cu και Pb τα οποία εγκλωβίστηκαν εντός των γεωπολυμερών σε ποσοστό μεγαλύτερο 90%. Η καλύτερη συμπεριφορά του Pb επισημάνθηκε και στα γεωπολυμερή που παρασκευάστηκαν μόνο με μετακαολίνη [212].

Σε άλλη μελέτη [82] ασχολήθηκαν με την ανθεκτικότητα των γεωπολυμερών μετακαολίνη-ιπτάμενης τέφρας στα οποία είχαν προστεθεί μικρού μήκους ίνες PVA με τη μέθοδο εκβολής. Η υποκατάσταση του μετακαολίνη από την ιπτάμενη τέφρα πραγματοποιήθηκε σε ποσοστά 0, 10, 30 και 50% κατά βάρος. Η υποκατάσταση του μετακαολίνη κατά 10% από ιπτάμενη τέφρα είχε ως αποτέλεσμα την παραλαβή δοκιμίων με το χαμηλότερο πορώδες και τις μεγαλύτερες αντοχές σε κρούση (impact strength) πριν και

μετά την υποβολή των δοκιμίων σε 20 κύκλους ψύξης-απόψυξης καθώς και σε διάλυμα θεικού οξέος.

Η αλκαλική ενεργοποίηση μείγματος μετακαολίνη- Ca(OH)_2 (σε αναλογία 1:1) με διάλυμα NaOH 5M και 12M αντίστοιχα απασχόλησε τους Granizo et al. [165]. Από τη μελέτη τους συμπεράναν ότι η παρουσία Ca(OH)_2 ευνοεί το σχηματισμό C-S-H φάσης ως κύριο προϊόν αντίδρασης σε συγκέντρωση NaOH 5M ενώ το αργιλοπυριτικό προϊόν του γεωπολυμερισμού είναι λιγότερο σε αντίθεση κατά την ενεργοποίηση με NaOH 12M το κύριο προϊόν που σχηματίστηκε είναι το ανόργανο γεωπολυμερικό συνδετικό υλικό. Σύμφωνα με την έρευνά τους η διαφοροποίηση αυτή οφείλεται στο ότι σε υψηλές συγκεντρώσεις OH^- εμποδίζεται η διαλυτοποίηση του Ca(OH)_2 σε αρχικά στάδια και λόγω ανεπαρκούς ποσότητας Ca^{2+} δε σχηματίζεται C-S-H γέλη. Σε χαμηλότερες συγκεντρώσεις OH^- η διαλυτοποίηση του Ca(OH)_2 δεν εμποδίζεται στον ίδιο βαθμό οπότε και παρατηρούνται και γεωπολυμερική και C-S-H φάση. Σε παρόμοια συμπεράσματα κατέληξε η μελέτη των Alonso και Palomo [54] κατά την οποία οι υψηλές συγκεντρώσεις αλκαλικού ενεργοποιητή οδηγεί σε σχηματισμό αργιλοπυριτικού πλέγματος αντίστοιχο αυτού που δημιουργείται κατά την απουσία Ca(OH)_2 και η C-S-H φάση που σχηματίζεται αποτελεί δευτερεύον προϊόν αντίδρασης.

Οι Pacheco-Torgal et al. [222] μελέτησαν την εργασιμότητα κονιαμάτων με άμμο και παρατήρησαν ότι μειώνεται καθώς αυξάνεται η συγκέντρωση NaOH ενώ αυξάνει αντικαθιστώντας το μετακαολίνη με Ca(OH)_2 . Η χρήση 3% υπερρευστοποιητή σε συνδυασμό με Ca(OH)_2 10% βελτιώνει τη ροή του μείγματος από <50% σε ποσοστό μεγαλύτερο του 90% διατηρώντας ταυτόχρονα υψηλές αντοχές σε θλίψη και κάμψη. Η περίπτωση που καταγράφηκε μείωση των μηχανικών αντοχών με τις συγκεκριμένες ποσότητες υπερρευστοποιητή και Ca(OH)_2 αφορούσε υψηλή συγκέντρωση NaOH 12M.

Στον Πίνακα 3.2 φαίνονται οι αντοχές σε θλίψη γεωπολυμερών μετακαολίνη [(MK-750 τυπικής σύστασης (K,Ca)-poly(sialate-siloxo) κατά Davidovits] πριν και μετά την υποβολή τους σε κύκλους ψύξης/ απόψυξης και ξήρανσης/ εμβάπτισης [16]:

Πίνακας 3.2: Αντοχές σε θλίψη γεωπολυμερούς μετακαολίνη μετά από κύκλους ψύξης/ απόψυξης και ξήρανσης/ εμβάπτισης συγκρινόμενες με τις αρχικές αντοχές στις 28 ημέρες

Δοκιμή	Αντοχές σε θλίψη (MPa)
50 κύκλοι ψύξης/ απόψυξης	60
10 κύκλοι ψύξης/ απόψυξης	73
50 κύκλοι ξήρανσης/ εμβάπτισης	68
28 ημέρες	77

Μία άλλη προσέγγιση των Aguilar et al. [223] ήταν η παρασκευή γεωπολυμερικού ελαφρού σκυροδέματος (lightweight concrete). Το συνδετικό υλικό αποτέλεσε ο μετακαολίνης με προσθήκη 0 και 25% ιπτάμενη τέφρα ενεργοποιούμενο με 15.2% Na_2O χρησιμοποιώντας πυριτικό νάτριο με λόγο $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O} = 1.2$. Τα προϊόντα που ελήφθησαν είχαν πυκνότητες 1200, 900 και 600 kg/m^3 με προσθήκη σκόνης Al_2O_3 ως παράγοντας αερισμού και σε μερικά δείγματα προστέθηκε σκωρία υψικαμίνου ως ελαφρύ αδρανές

(αναλογία συνδετικού υλικού/ αδρανούς 1:1) με ωρίμανση στους 20 και 70°C. Οι αντοχές σε θλίψη και κάμψη μετρήθηκαν στις 180 ημέρες. Τα αποτελέσματα της μελέτης τους έδειξαν ότι είναι εφικτή η παραλαβή ελαφρών σκυροδεμάτων γεωπολυμερικού τύπου από μετακαολίνη σε διάφορες πυκνότητες. Η αύξηση της θερμοκρασίας ωρίμανσης είχε ως αποτέλεσμα την επιτάχυνση της ανάπτυξης των αντοχών κατά τη διάρκεια της πρώτης μέρας αλλά η μείωση της πυκνότητας επέφερε τη μείωση των αντοχών. Η χρήση της σκωρίας είχε θετική επίδραση στις αντοχές των δειγμάτων που είχαν πυκνότητα 1200 kg/m³ ελαττώνοντας με τον τρόπο αυτό την ποσότητα του συνδετικού υλικού που χρησιμοποιήθηκε. Η θερμική αγωγιμότητα ελαττώνεται από 1.65 σε 0.47 W/mK για πυκνότητες από 1800 σε 600 kg/m³.

Η χρήση συνδυασμού ιπτάμενης τέφρας που προέκυψε από καύση ξύλου ευκαλύπτου ως καύσιμο σε εργοστάσιο παρασκευής χαρτιού στην Πορτογαλία με μετακαολίνη σε διάφορες αναλογίες (μετακαολίνης/τέφρα: 0, 20 και 40%) και προσθήκη λεπτής πυριτικής άμμου για την παρασκευή κονιαμάτων έδειξε ότι η προσθήκη μετακαολίνη κατά 40% είχε τις μεγαλύτερες αντοχές σε θλίψη (≈ 38 MPa) [224].

Εκτός από σκωρία και τέφρα στο γεωπολυμερισμό του μετακαολίνη έχουν χρησιμοποιηθεί φυσικά ορυκτά που περιέχουν Ca. Σε αυτές τις περιπτώσεις ο σχηματισμός της C-S-H φάσης πραγματοποιείται σε χαμηλό βαθμό λόγω μειωμένης διαλυτοποίησης Ca από τα ορυκτά. Η παραμονή των ορυκτών που δεν έχουν διαλυτοποιηθεί δρουν ως ελάττωμα στη γεωπολυμερική μήτρα [225]. Σε άλλη έρευνα η προσθήκη 20% κατά βάρος ασβεστίτη ($d_{50}=17.13$ μm) ή δολομίτη ($d_{50}=34.99$ μm) σε γεωπολυμερή μετακαολίνη φαίνεται να έχει θετική επίδραση στις αντοχές σε θλίψη των γεωπολυμερών ενώ σε μεγαλύτερες ποσότητες ορυκτών παρατηρείται πτώση στις τιμές τους. Τα γεωπολυμερή που περιείχαν ασβεστίτη έδωσαν καλύτερες αντοχές σε σχέση με αυτά του δολομίτη [92].

Με προσθήκη άλλων υλικών σε διαφορετικές περιεκτικότητες ασχολήθηκαν οι Buchwald et al. [226]. Τα υλικά που χρησιμοποιήθηκαν για την παρασκευή γεωπολυμερών μετακαολίνη ήταν ιλλιτική άργιλος, χαλαζίας και ανακυκλωμένες άργιλοι (chamotte). Η προσθήκη 20% χαλαζία ή αργίλων μείωσε το πορώδες των προϊόντων και αύξησε τις αντοχές σε θλίψη σε αντίθεση με τις μειωμένες αντοχές του προϊόντος που περιείχε ιλλιτική άργιλο.

Η προσθήκη στερεών λιπαντικών όπως πολυτετραφθοροαιθυλένιο (PTFE) και μολυβδαινίτης (MoS₂) βελτίωσαν τη συμπεριφορά των δοκιμίων κατά την τριβή [227].

Στα πλαίσια της αξιοποίησης των αποβλήτων ηλεκτρικού και ηλεκτρολογικού εξοπλισμού οι Lin et al. [228] υποκατέστησαν τον μετακαολίνη με ύαλο από τηλεοράσεις TFT-LCD (ποσοστά από 0 μέχρι 40%) και παρατήρησαν ικανοποιητικές αντοχές (62 MPa) στα γεωπολυμερή που περιείχαν 10% ύαλο από τις τηλεοράσεις και 90% μετακαολίνη. Αντίστοιχα, η υποκατάσταση μετακαολίνη από ανακυκλούμενο υαλόθραυσμα ηλιακών συλλεκτών (ποσοστά από 0 μέχρι 40%) είχε ως αποτέλεσμα την ανάπτυξη των μεγαλύτερων αντοχών σε θλίψη των γεωπολυμερών με 10% υαλοθραύσματος και 90% μετακαολίνη [229].

Οι Jämstorp et al. εξετάζουν τη δυνατότητα χρήσης γεωπολυμερών μετακαολίνη στη φαρμακευτική τεχνολογία. Ο προσανατολισμός των ερευνητών είναι η εύρεση νέων υλικών που θα μπορέσουν να χρησιμοποιηθούν ως φορείς φαρμάκων. Η διερεύνηση αφορά το συνδυασμό των ιδιοτήτων εκείνων για το σχεδιασμό per os συστημάτων ασφαλούς και παρατεταμένης αποδέσμευσης οπιοειδών για τη θεραπεία χρόνιου πόνου των ασθενών. Η μελέτη αφορούσε in vitro μετρήσεις αποδέσμευσης του οπιοειδούς αναλγητικού φαιντανύλης (fentanyl) καθώς και της ζολπιδέμης (zolpidem) ως ουσία μοντελοποίησης (model drug), η

οποία είναι αγγολυτική ουσία και έχει παρόμοια δομή με τη φεντανύλη [230]. Ως ουσία μοντελοποίησης χρησιμοποιήθηκε και η σακχαρίνη [231]. Οι ερευνητές παρατήρησαν ότι το περιεχόμενο νερό και το Si στα συστήματα αυτά επηρεάζουν τη μικροδομή, το πορώδες, τις αντοχές σε θλίψη και συνεπώς την αποδέσμευση των φαρμάκων [230]. Περαιτέρω έρευνες αφορούσαν τη χρήση συμπολυμερούς μεθακρυλικού οξέος/ ακρυλικού αιθυλεστέρα, PEG και αλγινικού οξέος για τη βελτίωση των ιδιοτήτων της αποδέσμευσης του μοντέλου φαρμάκου ζολπιδέμης για το σχεδιασμό του συστήματος της φεντανύλης. Από την μελέτη της χρήσης γεωπολυμερούς/πολυμερών προέκυψαν ικανοποιητικά αποτελέσματα αποδέσμευσης σε συνθήκες pH=1 (γαστρικού υγρού) και 6.8 (εντέρου) και ικανοποιητικές μηχανικές αντοχές των συστημάτων αυτών [232]. Στις έρευνές τους εισήγαγαν τη μέθοδο πεπερασμένων στοιχείων (FEM- Finite Element Method) για την κατανομή των συγκεντρώσεων της φεντανύλης κατά την αποδέσμευσή της από το γεωπολυμερές. Ως ουσίες μοντελοποίησης χρησιμοποιήθηκαν η σακχαρίνη καθώς επίσης η σουματριπτάνη (sumatriptan) και η θεοφυλλίνη (theophylline) [233].

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 4

ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΟΣ ΣΧΕΔΙΑΣΜΟΣ ΜΕ ΤΗ ΜΕΘΟΔΟ TAGUCHI

Η μέθοδος πειραματικού σχεδιασμού Taguchi επιλέχθηκε για την αριστοποίηση της σύνθεσης γεωπολυμερισμού διαφόρων μετακαολινών μελετώντας τους παράγοντες που επηρεάζουν τις αντοχές σε θλίψη των γεωπολυμερών. Η μελέτη αυτή περιγράφεται στο Κεφάλαιο 10. Στο παρόν Κεφάλαιο πραγματοποιείται συνοπτική αναφορά στον πειραματικό σχεδιασμό και στη μέθοδο Taguchi για τη διευκόλυνση κατανόησης των αποτελεσμάτων.

4.1 Πειραματικοί σχεδιασμοί

Η ορθολογική σχεδίαση και βελτίωση των προϊόντων και των παραγωγικών διαδικασιών μπορούν να επιτευχθούν με το σχεδιασμό, την εκτέλεση και την ανάλυση των αποτελεσμάτων των πειραματικών δοκιμών. Σκοπός των πειραμάτων είναι η επιβεβαίωση των υποθέσεων ή η διερεύνηση σχέσεων μεταξύ διαφόρων παραγόντων του εξεταζόμενου συστήματος. Ο πειραματισμός αποτελεί το κυριότερο στοιχείο της διαδικασίας ανάπτυξης νέων ή βελτίωσης προϊόντων και διαδικασιών που ήδη υφίστανται.

Μία μέθοδος πειραματισμού μεγάλης δημοτικότητας λόγω της απλότητάς της είναι η «αλλαγή ενός παράγοντα τη φορά» αλλάζοντας μόνο την κατάσταση/ επίπεδο ενός παράγοντα κάθε φορά διατηρώντας παράλληλα όλους τους άλλους σταθερούς [234,235]. Για τη χρήση της μεθόδου αλλαγής ενός παράγοντα τη φορά ο ερευνητής θα πρέπει να πειραματιστεί με όλους τους πιθανούς συνδυασμούς των επιπέδων των παραγόντων καταλήγοντας στη μέθοδο του «πλήρους παραγοντικού» σχεδιασμού πειραμάτων. Πολλές φορές η μέθοδος αυτή είναι αρκετά δαπανηρή ειδικά στις περιπτώσεις που μελετώνται αρκετοί παράγοντες με πολλά επίπεδα τιμών [235].

Από το 1920 ο Sir Ronald Fisher ανέπτυξε και χρησιμοποίησε την ανάλυση μεταβλητότητας στη μελέτη της επίδρασης διάφορων λιπασμάτων για τη βελτιστοποίηση της απόδοσης των καλλιεργειών. Οι τεχνικές του στη συνέχεια έγιναν αντικείμενο μελέτης για πολλούς ερευνητές και εξελίχθηκαν σταδιακά και σήμερα είναι γνωστές υπό τη γενική ορολογία «σχεδιασμός πειραμάτων» (Design Of Experiments – DOE). Ο σχεδιασμός πειραμάτων αφορά την ανάλυση των επιδράσεων μίας ή περισσότερων ανεξάρτητων μεταβλητών στη μέση τιμή μίας εξαρτημένης μεταβλητής [234,235]. Μερικές συνδυαστικές δομές για τους πειραματικούς σχεδιασμούς αφορούσαν τη χρήση ορθογώνιων διατάξεων, ελληνο-λατινικών τετραγώνων κλπ. Οι περισσότερες από τις δομές αυτές που αναπτύχθηκαν είναι «παραγοντικά κλάσματα» [235]. Η ιαπωνική βιομηχανία ήταν η πρώτη που ασχολήθηκε με το σχεδιασμό πειραμάτων και αφορούσαν μεθόδους «κλασματικού παραγοντικού πειράματος» σε αντίθεση με τη χρονοβόρα και δαπανηρή μέθοδο πειραματισμού της «αλλαγής ενός παράγοντα τη φορά» [234,235]. Ο κλασματικός

πειραματικός σχεδιασμός σχετίζεται με την αλλαγή πολλών παραγόντων την ίδια στιγμή με τρόπο που εξασφαλίζει την ανεξάρτητη μελέτη των επιδράσεων από τους παράγοντες [235].

Ο Dr. Genichi Taguchi ασχολήθηκε με μεθόδους βελτίωσης ποιότητας που αφορούσαν την προσαρμογή του κλασικού σχεδιασμού πειραμάτων. Οι έρευνές του αφορούσαν τη μελέτη επιδράσεων διαφόρων παραγόντων (ανεξάρτητες μεταβλητές) του προϊόντος και της παραγωγικής διαδικασίας στη μεταβλητότητα ενός χαρακτηριστικού ποιότητας (εξαρτημένη μεταβλητή). Σκοπός του Taguchi είναι η ελαχιστοποίηση της διασποράς γύρω από τις επιθυμητές τιμές των χαρακτηριστικών ποιότητας αφού πρώτα επιλεγθούν κατάλληλα οι πρακτικά ελεγχόμενοι παράγοντες του συστήματος [234].

4.2. Μεθοδολογία Taguchi

Ο G. Taguchi ορίζει την ποιότητα με αρνητικό τρόπο ως «την απώλεια που μεταβιβάζεται στην κοινωνία από τη στιγμή που της αποστέλλεται το προϊόν». Στην απώλεια αυτή μπορεί να συμπεριληφθεί το κόστος από τη δυσαρέσκεια του καταναλωτή, οι δαπάνες συντήρησης και γενικά η απόκλιση του προϊόντος από τους στόχους του. Ο σκοπός για τη βελτίωση της ποιότητας του προϊόντος θα πρέπει να είναι η ελαχιστοποίηση της διασποράς της απόδοσής του σε σχέση με το στόχο του. Μεγάλη διασπορά της απόδοσης σημαίνει και μεγάλη απώλεια ενώ αντίθετα μικρή διασπορά έχει ως αποτέλεσμα την καλύτερη ποιότητα [235,236].

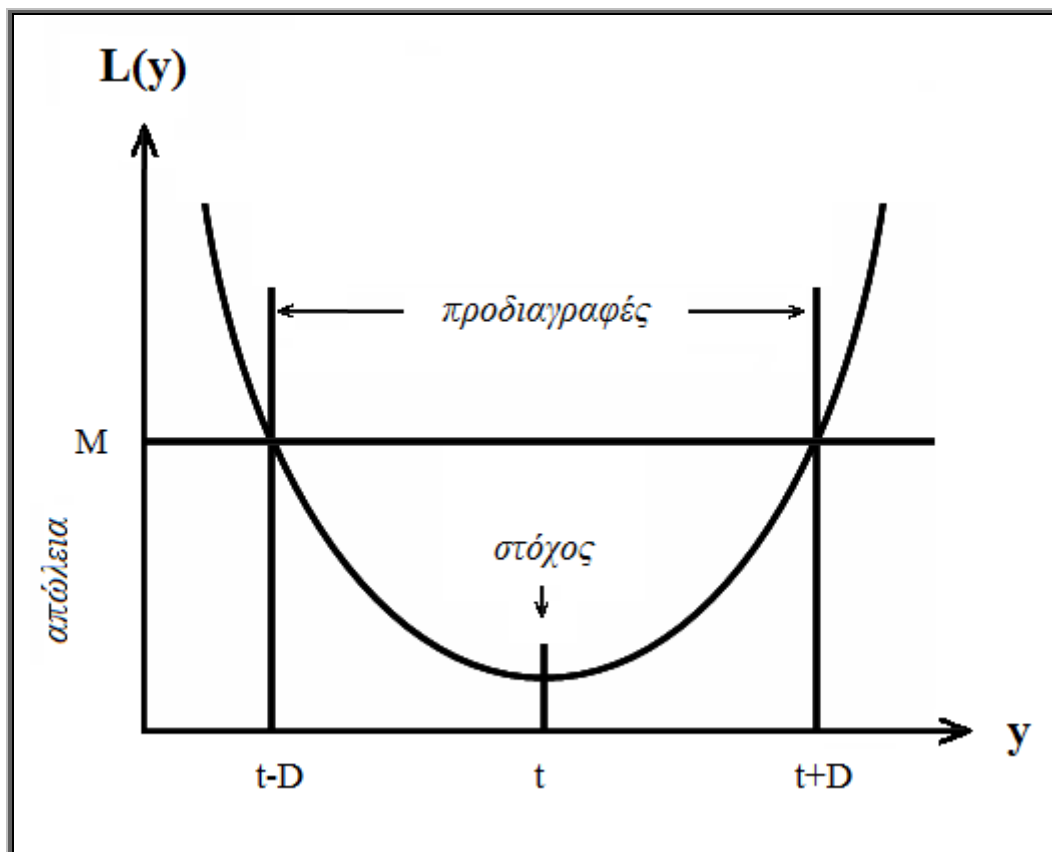
Η απώλεια αυτή μπορεί να υπολογιστεί από τη *συνάρτηση απώλειας* $L(y)$ του Taguchi, η οποία ενοποιεί την οικονομική απώλεια με τις προδιαγραφές λειτουργίας σύμφωνα με την παρακάτω Σχέση (4.1):

$$L(y) \approx \frac{M}{D^2} (y-t)^2 \quad (4.1)$$

Όπου y : η απόδοση του προϊόντος, t : ο επιθυμητός στόχος, M : η απώλεια του παραγωγού και D : οι ανοχές του πελάτη (προδιαγραφές) [234-237].

Η σχέση αυτή εκφράζεται σχηματικά στην Εικόνα 4.1 με τη γραφική παράσταση της απώλειας $L(y)$ για την κοινωνία, όταν η απόδοση y του προϊόντος αποκλίνει από τον επιθυμητό στόχο t . Η απώλεια του παραγωγού M (με οικονομικούς όρους) προκύπτει όταν η ανοχή (προδιαγραφές) D του πελάτη παραβιάζονται [235].

Σύμφωνα με τα προηγούμενα, αναπτύχθηκε και η έννοια της στιβαρής ποιότητας προϊόντος. Στιβαρό/ ανθεκτικό ποιοτικά προϊόν (quality robust) είναι αυτό που παράγεται σε ομοιόμορφη ποιότητα και διατηρεί την αξιοπιστία του ακόμη και όταν υπάρχει μικρή μεταβλητότητα στις συνθήκες που επηρεάζουν την παραγωγή του.



Εικόνα 4.1: Γραφική παράσταση της συνάρτησης απώλειας του Taguchi

Ένα από τα αξιοσημείωτα χαρακτηριστικά της θεωρίας που ανέπτυξε ο Taguchi είναι η άποψη ότι σε πολλές περιπτώσεις κοστίζει λιγότερο να εξαλειφθούν τα αποτελέσματα παρά οι αιτίες της κακής ποιότητας. Με αυτόν τον τρόπο δεν «καταστρέφεται» η ποιότητα του προϊόντος όταν παρουσιάζεται μικρής έκτασης μεταβλητότητα στα υλικά και στις διαδικασίες που συνδυάζονται για να επιτευχθεί το συγκεκριμένο προϊόν. Αν οι παράγοντες και οι σχετικές ρυθμίσεις που ελαχιστοποιούν το εύρος διασποράς της απόδοσης της παραγωγικής διαδικασίας (σχετικά με τα επιθυμητά χαρακτηριστικά του προϊόντος) ρυθμιστούν κατάλληλα, το προϊόν έχει τη δυνατότητα να γίνει στιβαρό/ ανθεκτικό (robust) ενάντια στις μεταβολές των παραγωγικών και περιβαλλοντικών συνθηκών εξαλείφοντας το αποτέλεσμα του αιτίου και όχι το ίδιο το αίτιο. Αυτό επιτυγχάνεται με τον παραμετρικό σχεδιασμό του Taguchi. Η συμπεριφορά ενός προϊόντος ή της παραγωγικής διαδικασίας που το παράγει χαρακτηρίζεται από παράγοντες που χωρίζονται σε δύο κατηγορίες:

α) **Ελεγχόμενοι παράγοντες (παράγοντες σχεδιασμού):** είναι αυτοί που μπορούν να καθοριστούν ή να ρυθμιστούν εύκολα από το τμήμα του σχεδιασμού ή το τμήμα ελέγχου της παραγωγής. Οι παράγοντες αυτοί μπορούν να χωριστούν σε:

- Παράγοντες ελέγχου του στόχου, οι οποίοι επηρεάζουν τα μέσα επίπεδα της ελεγχόμενης επίδοσης του προϊόντος.
- Παράγοντες ελέγχου της μεταβλητότητας, οι οποίοι επηρεάζουν τη μεταβλητότητα της επίδοσης.

-Παράγοντες κόστους, οι οποίοι δεν επηρεάζουν ούτε τη μέση μεταβλητότητα ούτε τη μέση επίδοση και προσαρμόζονται στις εκάστοτε οικονομικές απαιτήσεις.

β) **Μη ελεγχόμενοι παράγοντες (παράγοντες θορύβου)**: αυτοί είναι οι πηγές της διασποράς και σχετίζονται συνήθως με το παραγωγικό ή λειτουργικό περιβάλλον και η συνολική απόδοση θα πρέπει, στην ιδανικότερη περίπτωση, να μείνει ανεπηρέαστη από τη μεταβλητότητά τους [235,238].

Σκοπός της μεθόδου Taguchi είναι η διατήρηση της μέσης απόδοσης του προϊόντος στα επίπεδα του στόχου με τη μείωση της διασποράς που αφορά την επίδοση του προϊόντος. Αυτό επιτυγχάνεται με τον προσδιορισμό και τη ρύθμιση των ελεγχόμενων παραγόντων που επηρεάζουν την ποιότητα.

Από τις παρατηρήσεις που αφορούν τους ελεγχόμενους παράγοντες προκύπτουν δύο μέτρα απόδοσης:

-Μέτρο απόδοσης του θορύβου (Noise Performance Measure – NPM): Σχετίζεται με τη διασπορά της επίδοσης σε κάθε συνδυασμό παραγόντων και αναλύοντάς το προσδιορίζονται οι ελεγχόμενοι παράγοντες (παράγοντες ελέγχου της μεταβλητότητας) που επηρεάζουν τη διασπορά αυτή. Παράλληλα, προσδιορίζεται και ο καλύτερος συνδυασμός των παραγόντων αυτών με σκοπό τη μείωση της μεταβλητότητας ώστε να ληφθεί στιβαρό προϊόν.

Ο Taguchi προτείνει για τον υπολογισμό του NPM τη χρήση του λόγου : *σήμα προς θόρυβο* (Signal to Noise Ratio-SNR) όταν το χαρακτηριστικό της επίδοσης έχει συγκεκριμένη βέλτιστη τιμή (Σχέση 4.2).

$$SNR = 10 \log \left(\frac{\bar{y}^2}{s^2} \right) \quad (4.2)$$

Όπου \bar{y} : η μέση τιμή του δείγματος και s : η τυπική απόκλιση του δείγματος των (n) παρατηρήσεων κάθε δοκιμής.

Στην περίπτωση που το επιθυμητό χαρακτηριστικό της επίδοσης είναι του τύπου «όσο μικρότερο τόσο καλύτερο» ο Taguchi προτείνει τη χρήση της παρακάτω Σχέσης (4.3):

$$\eta = -10 \log \left(\frac{1}{n} \sum y^2 \right) \quad (4.3)$$

Ενώ όταν η επίδοση είναι του τύπου «όσο μεγαλύτερο τόσο καλύτερο» ο Taguchi προτείνει την παρακάτω Σχέση (4.4):

$$\theta = -10 \log \left(\frac{1}{n} \sum y^{-2} \right) \quad (4.4)$$

για τις (n) παρατηρήσεις (y) της κάθε δοκιμής. Το αρνητικό πρόσημο σχετίζεται με τη μεγιστοποίηση του NPM.

Όταν το χαρακτηριστικό της επίδοσης αποδίδεται σε δυαδική κλίμακα (καλή ή κακή, επιτυχημένη ή αποτυχημένη) ο Taguchi συνιστά την παρακάτω Σχέση (4.5):

$$z = 10 \log \left(\frac{p}{1-p} \right) \quad (4.5)$$

Όπου p: το ποσοστό του «καλός» ή «επιτυχής».

-Μέτρο απόδοσης του στόχου (Target Performance Measure – TPM): Σχετίζεται με το μέσο όρο της απόδοσης της διεργασίας σε κάθε συνδυασμό παραγόντων. Από την ανάλυσή του προσδιορίζονται οι παράγοντες που δεν είναι παράγοντες ελέγχου μεταβλητότητας αλλά επηρεάζουν τη μέση επίδοση (παράγοντες ελέγχου του στόχου) και η ρύθμισή τους θα προσαρμόσει τη μέση επίδοση στον επιθυμητό στόχο. Για τον υπολογισμό του TPM προτείνεται η χρήση του μέσου \bar{X} του δείγματος των παρατηρήσεων κάθε δοκιμής [235,239,240].

4.3. Σχεδιασμός πειραμάτων με τη μέθοδο Taguchi

Τα βήματα που προτείνει ο Taguchi για τη βελτίωση της ποιότητας ενός προϊόντος που θα πρέπει να λαμβάνονται υπόψη για τη διεξαγωγή των πειραματικών μελετών αναφέρονται παρακάτω:

Ορισμός του προβλήματος: Δίνεται σαφής διατύπωση του προβλήματος που θα πρέπει να επιλυθεί.

Προσδιορισμός αντικειμενικού σκοπού: Πραγματοποιείται καθορισμός χαρακτηριστικών εκροής (επιδόσεις) που πρέπει να μελετηθούν και ο προσδιορισμός μεθόδου των μετρήσεων.

Οργάνωση συνεδρίασης καταιγισμού ιδεών (brainstorming): Το στάδιο αυτό είναι αρκετά σημαντικό αφού καθορίζονται από τα άτομα που έχουν σχέση με την παραγωγική διαδικασία οι παράγοντες που αφορούν τη διαδικασία προσδιορίζοντας παράλληλα το εύρος των τιμών τους και τα αντίστοιχα επίπεδά τους.

Σχεδιασμός πειράματος: Αφορά στην επιλογή του καταλληλότερου πειραματικού σχεδιασμού (ορθογώνια διάταξη) για τη διεξαγωγή του πειράματος σύμφωνα με τον αριθμό παραγόντων και τα επίπεδα τιμών που έχουν επιλεγεί ορίζοντας με τον τρόπο αυτό τις συνθήκες εκτέλεσης κάθε πειράματος.

Διεξαγωγή πειράματος: Μετά το σχεδιασμό των πειραμάτων ακολουθεί η εκτέλεση των πειραματικών δοκιμών και η συλλογή των πειραματικών δεδομένων.

Ανάλυση δεδομένων: Αφού έχουν συλλεχθεί όλα τα δεδομένα μετά τη διεξαγωγή των πειραμάτων υπολογίζονται τα μέτρα απόδοσης των δοκιμών χρησιμοποιώντας κατάλληλες στατιστικές τεχνικές.

Ερμηνεία αποτελέσματος: Προσδιορίζονται τα βέλτιστα επίπεδα των ελεγχόμενων παραγόντων και πραγματοποιείται πρόβλεψη της απόδοσης της πειραματικής διαδικασίας σύμφωνα με τις βέλτιστες συνθήκες.

Διεξαγωγή επαληθευτικού πειράματος: Πραγματοποιούνται κάποιες επακόλουθες δοκιμές επαληθευτικού χαρακτήρα με σκοπό να επικυρωθούν τα αποτελέσματα που έχουν προβλεφθεί από το προηγούμενο στάδιο [235,241].

Η χρήση της κατάλληλης ορθογώνιας διάταξης στην παρούσα διατριβή προέκυψε σύμφωνα με τις ανάγκες των πειραμάτων αφού επιλέχθηκε μία σειρά κρίσιμων παραγόντων και τα επίπεδα τιμών τους από τη βιβλιογραφία.

Η διάταξη που χρησιμοποιήθηκε ήταν η L25 ή «ΟΑ» 25 για την πραγματοποίηση 25 πειραμάτων καλύπτοντας με τον τρόπο αυτό συνδυασμούς επιθυμητών επιπέδων τιμών των διαφόρων παραγόντων (Κεφάλαιο 10).

Η ανάλυση των δεδομένων μετά τη διεξαγωγή των πειραμάτων του Κεφαλαίου 10 πραγματοποιήθηκε με τη γνωστή μέθοδο της ανάλυσης της διακύμανσης (Analysis Of Variance ή ANOVA). Με τη χρήση της ANOVA είναι εφικτός ο έλεγχος σημαντικότητας του κάθε παράγοντα, ο υπολογισμός του ποσοστού συνεισφοράς του καθώς και ο υπολογισμός του διαστήματος εμπιστοσύνης για την απόκριση του συστήματος στις βέλτιστες συνθήκες. Για την επεξεργασία των δεδομένων χρησιμοποιήθηκε κατάλληλο εμπορικό λογισμικό της ASD με την ονομασία ANOVA-TM 4.0.

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 5

ΤΟΠΟΘΕΤΗΣΗ ΘΕΜΑΤΟΣ

Η τεχνολογία του γεωπολυμερισμού είναι μία σχετικά νέα τεχνολογία με σημαντικές εφαρμογές τόσο στον τομέα των υλικών όσο και στην επεξεργασία αποβλήτων. Ο γεωπολυμερισμός περιλαμβάνει μια χημική αντίδραση μεταξύ ενός αργιλοπυριτικού υλικού και ενός διαλύματος ενεργοποίησης κάτω από έντονα αλκαλικές συνθήκες. Τα προϊόντα που προκύπτουν είναι κυρίως άμορφα και έχουν βελτιωμένες ιδιότητες συγκρινόμενα με τα συμβατικά υλικά, όπως ταχεία ανάπτυξη αντοχών, ανθεκτικότητα σε υψηλές θερμοκρασίες ή διαβρωτικό περιβάλλον κ.ά. Επιπλέον, η διαδικασία παραγωγής των γεωπολυμερών παρουσιάζει σημαντικά πλεονεκτήματα όπως αξιοποίηση βιομηχανικών παραπροϊόντων και αποβλήτων ως πρώτες ύλες, εξοικονόμηση ενέργειας, μειωμένες εκπομπές αερίων θερμοκηπίου και δυνατότητα αδρανοποίησης τοξικών αποβλήτων.

Οι ιδιότητες των γεωπολυμερών καθορίζονται τόσο από την προέλευση και τα χαρακτηριστικά (χημικά, ορυκτολογικά) των πρώτων υλών όσο και από τις συνθήκες παρασκευής που ελέγχονται από μεγάλο αριθμό παραμέτρων. Η ποικιλία των πρώτων υλών που μπορούν να χρησιμοποιηθούν και το πλήθος των παραμέτρων της σύνθεσης που μπορούν να ρυθμιστούν, οδηγεί στην παραλαβή προϊόντων που καλύπτουν ένα ευρύ φάσμα ιδιοτήτων.

Τα τελευταία χρόνια παρατηρείται μία έντονη ερευνητική δραστηριότητα στον τομέα των γεωπολυμερών, με κύρια πεδία την ανάπτυξη νέων προϊόντων (μερικά έχουν ήδη εμπορευματοποιηθεί), την μέτρηση των ιδιοτήτων τους και την καταγραφή της συμπεριφοράς τους σε συγκεκριμένες συνθήκες καθώς και τη μελέτη της δομής τους. Η έρευνα που αφορά τη διαδικασία σύνθεσης και κυρίως τους παράγοντες που την επηρεάζουν και το εύρος της επίδρασής τους είναι σχετικά περιορισμένη.

Η διαδικασία γεωπολυμερισμού είναι ιδιαίτερα πολύπλοκη καθώς περιλαμβάνει χημικές και φυσικές διεργασίες οι οποίες προχωρούν παράλληλα και αλληλοεπηρεάζονται. Επιπλέον η διαδικασία δεν μπορεί να διακοπεί ώστε να απομονωθούν συγκεκριμένα στάδια και να εξετασθούν τα ενδιάμεσα προϊόντα. Μέχρι τώρα η μελέτη που αφορά την επίδραση διαφόρων παραγόντων γίνεται κυρίως με την τεχνική της “αλλαγής ενός παράγοντα τη φορά”, με συνέπεια να μην μπορεί να καταγραφεί η συνδυαστική επίδραση των παραγόντων και το εύρος της επίδρασής τους στη διαμόρφωση συγκεκριμένων ιδιοτήτων. Επιπλέον, τα αποτελέσματα που έχουν μέχρι στιγμής δημοσιευτεί δεν είναι εύκολο να συγκριθούν και να αξιολογηθούν συνολικά, εξαιτίας της τυχαίας διαφοροποίησης και της πληθώρας των συνθηκών σύνθεσης που υπάρχουν.

Στη συγκεκριμένη διατριβή χρησιμοποιήθηκε ως πρώτη ύλη μετακαολίνης υψηλής καθαρότητας έτσι ώστε να ελαχιστοποιηθούν οι δευτερεύουσες φάσεις που συμμετέχουν ή επηρεάζουν το γεωπολυμερισμό. Παράλληλα μελετήθηκαν διάφοροι καολίνες, μετά από κατάλληλη θερμική επεξεργασία, οι οποίοι δεν είναι εκμεταλλεύσιμοι λόγω της περιεκτικότητάς τους σε δευτερεύουσες ορυκτολογικές φάσεις χαλαζία, χριστοβαλίτη και

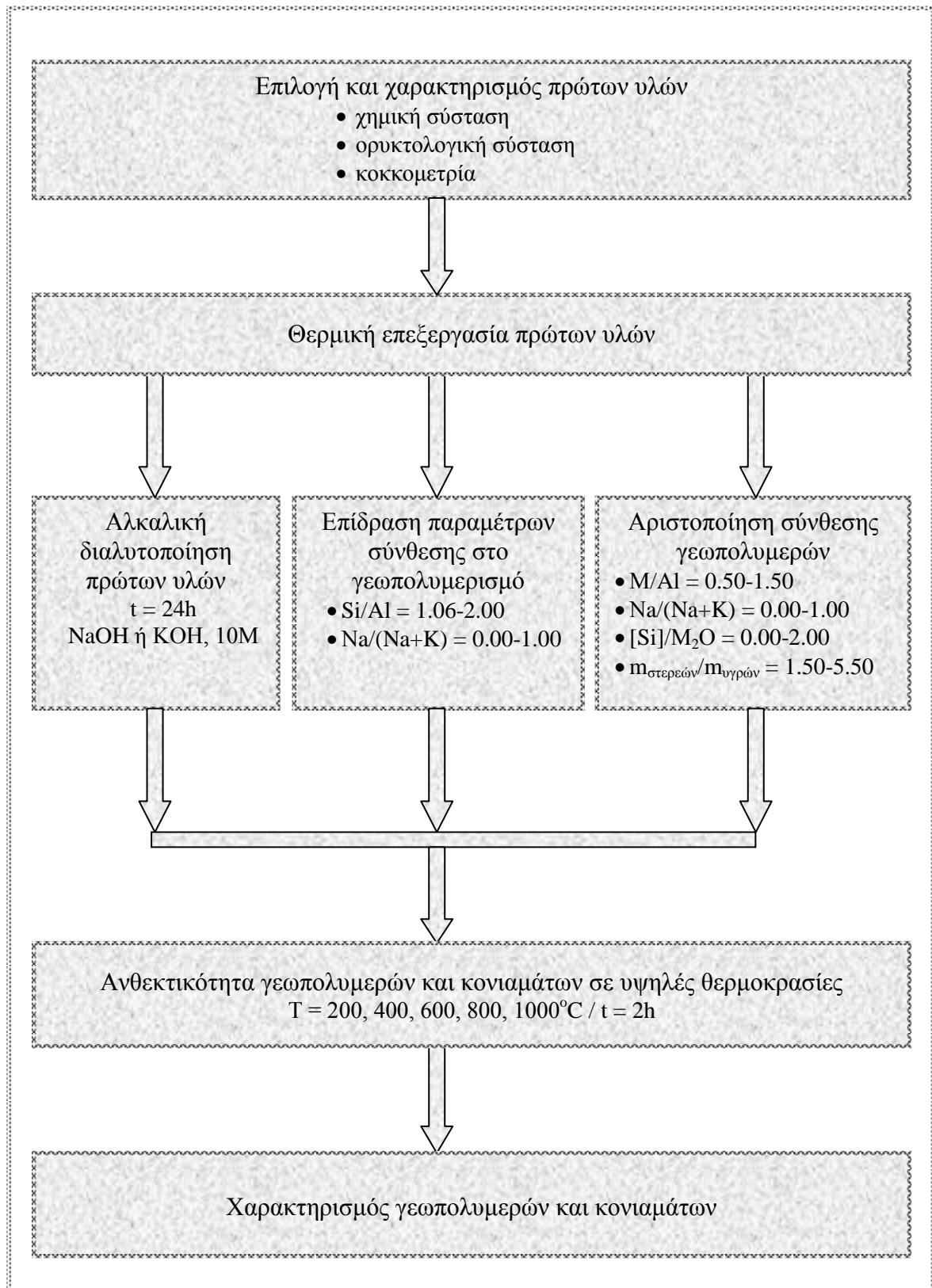
θεικά. Η επιλογή των καολινών έγινε με κριτήριο τη διαφοροποίηση της χημικής και της ορυκτολογικής τους σύστασης.

Η διατριβή επικεντρώνεται στον καθορισμό των παραγόντων που επηρεάζουν το γεωπολυμερισμό. Συγκεκριμένα μελετάται η επίδραση του είδους του αλκαλικού ιόντος και της θερμοκρασίας έψησης στο εύρος διαλυτοποίησης των μετακαολινών. Έπειτα μελετήθηκε η επίδραση ορισμένων παραγόντων που επηρεάζουν το γεωπολυμερισμό με την αλλαγή ενός παράγοντα τη φορά και στη συνέχεια, με χρήση πολυπαραγοντικού μοντέλου σχεδιασμού πειραμάτων, διερευνήθηκε η συνδυαστική επίδραση βασικών παραμέτρων με σκοπό την αριστοποίηση της σύνθεσης γεωπολυμερών από μετακαολίνες. Η δομή των τελικών προϊόντων αξιολογήθηκε με Περίθλαση Ακτίνων Χ, Φασματοσκοπία Υπερύθρου και Ηλεκτρονικό Μικροσκόπιο Σάρωσης και παράλληλα δόθηκε μία ερμηνεία για τη δράση των παραμέτρων που επηρεάζουν το γεωπολυμερισμό.

Σε επόμενο στάδιο παρασκευάστηκαν κονιάματα γεωπολυμερών με χρήση ασβεστολιθικής άμμου και μελετήθηκε η επίδραση της άμμου στην ανάπτυξη των αντοχών. Στην Ελλάδα κυριαρχούν τα ασβεστολιθικά πετρώματα και η χρήση άμμου στην τεχνολογία δομικών υλικών έχει πολλά οικονομικά οφέλη. Η χρήση ασβεστολιθικής άμμου δεν έχει διερευνηθεί ιδιαίτερα στην περίπτωση των γεωπολυμερών από μετακαολίνη.

Στο τελευταίο μέρος της διατριβής μελετάται η συμπεριφορά των γεωπολυμερών που εμφάνισαν τις βέλτιστες μηχανικές ιδιότητες καθώς και των αντίστοιχων κονιαμάτων, σε υψηλές θερμοκρασίες.

Στο Σχήμα 5.1 παρουσιάζεται σχηματικά η πειραματική διαδικασία που ακολουθήθηκε.



Σχήμα 5.1: Συνολικό διάγραμμα ροής της πειραματικής διαδικασίας

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 6

ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ

6.1. Πρώτες ύλες

Στην παρούσα έρευνα χρησιμοποιήθηκαν πέντε διαφορετικοί καολίνες K0, K1, K2, K3, KC και ένας μετακαολίνης MSC. Ο καολίνης KC καθώς και ο μετακαολίνης MSC αποτελούν εμπορικά προϊόντα. Οι καολίνες διαφοροποιούνται χημικά και ορυκτολογικά έτσι ώστε να είναι εφικτή η διερεύνηση της επίδρασης της ορυκτολογικής τους σύστασης, τόσο στη διαλυτοποίηση όσο και τον γεωπολυμερισμό του μετακαολίνη. Επίσης, χρησιμοποιήθηκε και ασβεστολιθική άμμος, ως αδρανές υλικό, για τη σύνθεση κονιαμάτων γεωπολυμερών.

Ο καολίνης KC προήλθε από την εταιρεία ECC International και ο μετακαολίνης MSC από την εταιρεία Imerys Minerals (UK) υπό την ονομασία Metastar 501. Ο καολίνης K0 προήλθε από την Ουκρανία ενώ οι υπόλοιποι K1, K2, K3 προήλθαν από τη νήσο Μήλο. Η ασβεστολιθική άμμος που χρησιμοποιήθηκε ήταν ελληνικής προέλευσης.

Χημική σύσταση πρώτων υλών

Η χημική σύσταση των καολινών καθώς και του εμπορικού μετακαολίνη που χρησιμοποιήθηκαν προσδιορίστηκε μέσω XRF και παρατίθεται στον Πίνακα 6.1.

Πίνακας 6.1: Χημική σύσταση πρώτων υλών (% w/w)

Σύσταση	K0	K1	K2	K3	KC	MSC
SiO ₂	64.00	73.45	72.47	38.92	47.85	54.56
Al ₂ O ₃	22.10	18.04	18.40	35.38	38.20	43.56
CaO	0.40	0.41	0.34	0.54	0.03	0.03
MgO	0.01	0.03	0.05	0.06	0.04	0.04
Fe ₂ O ₃	0.20	2.10	1.80	0.61	0.30	1.47
K ₂ O	0.04	0.80	0.80	2.51	0.27	0.31
SO ₃	0.08	3.00	3.12	10.03	-	-
Α.Π. *	8.70	8.10	8.00	21.57	12.30	0.70

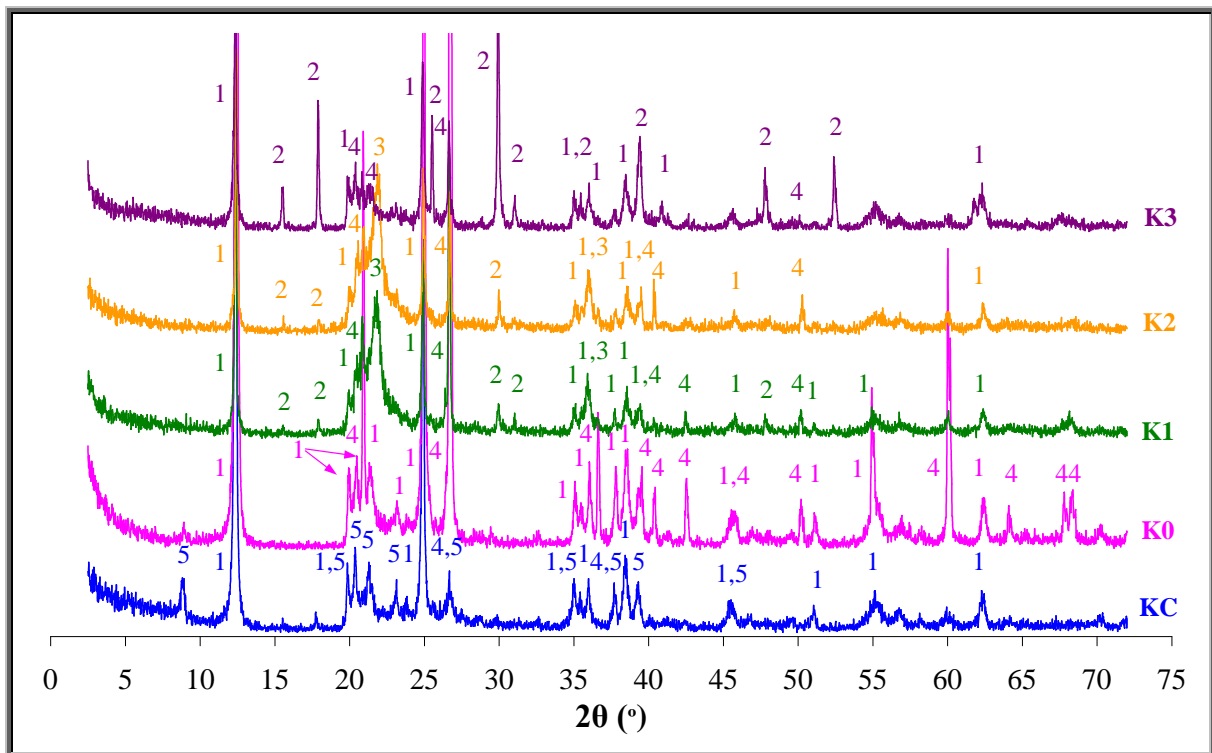
* Α.Π.: Απώλεια πύρωσης

Όπως παρατηρείται, οι καολίνες K1 και K2 περιέχουν μεγαλύτερο ποσοστό SiO₂ (περίπου 73%) σε σχέση με τους υπόλοιπους καολίνες, ενώ περιέχουν χαμηλότερο ποσοστό (περίπου 18%) Al₂O₃ σε σχέση με τους υπόλοιπους. Οι καολίνες K3 και KC περιέχουν χαμηλά ποσοστά SiO₂ σε σχέση με τους K1 και K2, ενώ ο K0 περιέχει ένα ενδιάμεσο

ποσοστό σε σχέση με τους K1, K2 και K3, KC. Τα ποσοστά Al_2O_3 για τους καολίνες K3 και KC είναι σχεδόν τα διπλάσια (περίπου 35-38%) σε σχέση με τους K1 και K2. Η βασική διαφοροποίηση του K3 είναι το ποσοστό SO_3^{2-} . Ο καολίνης K3 έχει το μεγαλύτερο ποσοστό SO_3^{2-} (περίπου 10%), οι καολίνες K1 και K2 πολύ χαμηλά ποσοστά (περίπου 3%), ενώ οι καολίνες K0 και KC σχεδόν καθόλου. Οι υπόλοιπες προσμίξεις κυμάνθηκαν περίπου από 0.6 έως 3.7 %, με τις λιγότερες για τους καολίνες K0 και KC και τις περισσότερες για τον καολίνη K3.

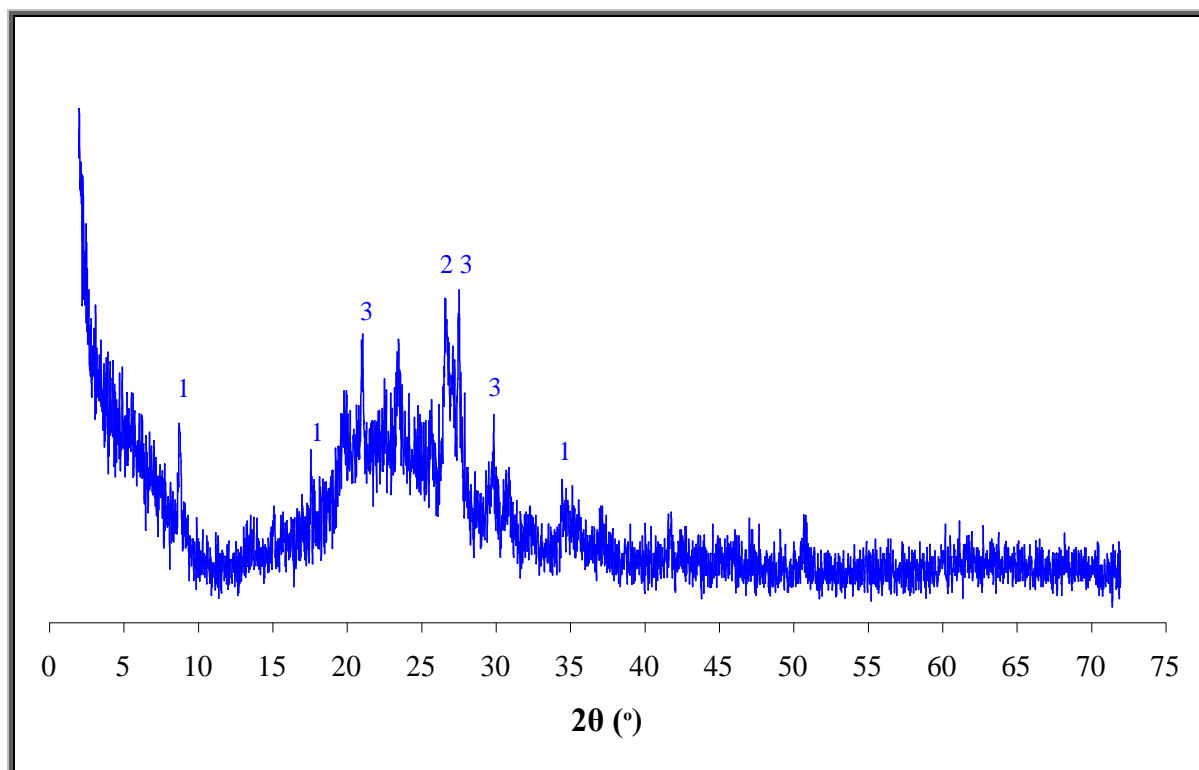
Ορυκτολογική σύσταση πρώτων υλών

Η ορυκτολογική μελέτη των καολινών πραγματοποιήθηκε με περιθλασιμετρία ακτίνων X (XRD). Τα ακτινογραφήματα όλων των καολινών παρουσιάζονται στο Σχήμα 6.1. Όπως παρατηρείται από το Σχήμα οι ορυκτολογικές φάσεις που περιέχονται στους καολίνες είναι οι εξής: καολινίτης $Al_2Si_2O_5(OH)_4$ ($d=7.17 \text{ \AA}$), αλουνίτης $KAl_3(SO_4)_2(OH)_6$ ($d=2.98 \text{ \AA}$), χαλαζίας SiO_2 ($d=3.34 \text{ \AA}$), χριστοβαλίτης SiO_2 ($d=4.05 \text{ \AA}$) και ιλλίτης $KAl_2Si_3AlO_{10}(OH)_2$ ($d=10.00 \text{ \AA}$). Η κύρια ορυκτολογική φάση σε όλους τους καολίνες είναι ο καολινίτης. Στον καολίνη K0 εκτός από την κύρια φάση του καολινίτη παρατηρείται και χαλαζίας, ενώ καμία άλλη ορυκτολογική φάση δεν εμφανίζεται. Στους καολίνες K1 και K2 εμφανίζεται ο καολινίτης, ο χαλαζίας καθώς επίσης ο χριστοβαλίτης και ο αλουνίτης. Στον K3 διακρίνονται ο καολινίτης, ο αλουνίτης και ο χαλαζίας, ενώ απουσιάζει ο χριστοβαλίτης. Ο εμπορικός καολίνης KC εκτός από καολινίτη εμφανίζει, ως πρόσμιξη, μόνο ιλλίτη και ίχνη χαλαζία.



Σχήμα 6.1: Διαγράμματα XRD των καολινών
(1: καολινίτης, 2: K-αλουνίτης, 3: χριστοβαλίτης, 4: χαλαζίας, 5: ιλλίτης)

Στο Σχήμα 6.2, παρατίθεται το ακτινογράφημα του εμπορικού μετακαολίνης (MSC). Σύμφωνα με το Σχήμα παρατηρούνται ίχνη χαλαζία SiO_2 ($d=3.34 \text{ \AA}$), ιλλίτη $\text{KAl}_2\text{Si}_3\text{AlO}_{10}(\text{OH})_2$ ($d=10.00 \text{ \AA}$), καθώς και άστριοι ($d=3.29 \text{ \AA}$).



Σχήμα 6.2: Διάγραμμα XRD εμπορικού μετακαολίνης MSC
(1: ιλλίτης, 2: χαλαζίας, 3: άστριοι)

Η ποσοτική εκτίμηση της ορυκτολογικής σύστασης των καολινών (% w/w) προέκυψε με βάση την ορυκτολογική σύσταση και τη χημική ανάλυση και παρουσιάζεται στον Πίνακα 6.2.

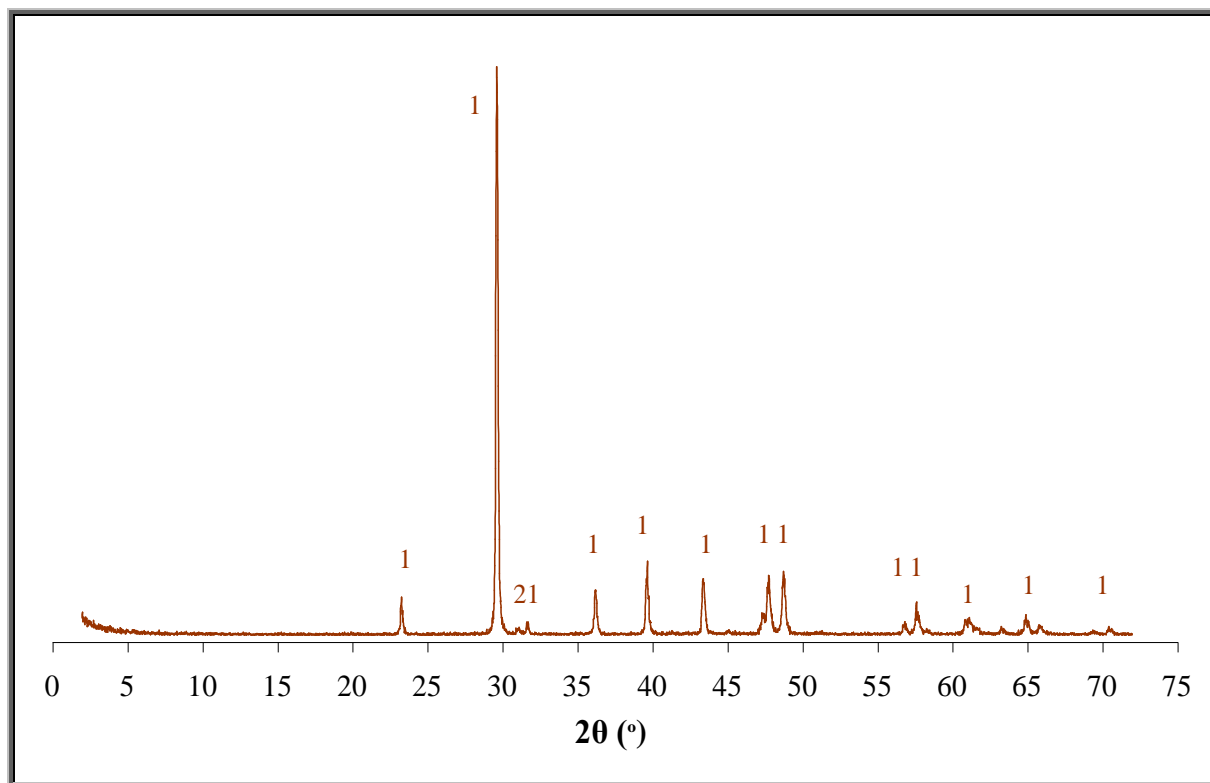
Πίνακας 6.2: Ορυκτολογική σύσταση καολινών (% w/w)

Ορυκτολογική φάση	K0	K1	K2	K3	KC
Καολινίτης	55	38	39	65	96
Αλουνίτης	-	7	7	22	-
Χαλαζίας & Χριστοβαλίτης	45	55	54	8	ίχνη
Ιλλίτης	-	-	-	-	3

Οι καολίνες K1 και K2 περιέχουν χαμηλό ποσοστό καολινίτη (38-39%), ένα μέσο ποσοστό (55%) ο K0, ενώ ο K3 αρκετά υψηλό ποσοστό (65%). Αντίστοιχα, ο αλουνίτης, περιέχεται σε χαμηλά ποσοστά στους καολίνες K1 και K2 (7%), στον K0 δεν υφίσταται καθόλου, ενώ περιέχεται σε υψηλό ποσοστό στον K3 (22%). Τέλος, σε σχέση με το χαλαζία και το χριστοβαλίτη, στον K3 περιέχεται μόνο χαλαζίας σε χαμηλό ποσοστό (8%), ενώ στους καολίνες K1, K2 ο χαλαζίας και ο χριστοβαλίτης υπάρχουν σε αρκετά μεγάλο ποσοστό (55-

54%) (από το οποίο υπερτερεί ο χαλαζίας). Στον Κ0 υπάρχει μόνο χαλαζίας σε ποσοστό 45%. Όσον αφορά τον εμπορικό καολίνη ΚC, η ορυκτολογική του σύσταση διαφοροποιείται αρκετά από τους υπόλοιπους καολίνες, καθώς περιέχεται καολινίτης σε υψηλό ποσοστό (96%), καθόλου αλουνίτης, σε πολύ μικρό ποσοστό ιλλίτης, καθώς και ίχνη χαλαζία.

Το αδρανές υλικό αποτελείται από φυσικής προέλευσης ασβεστολιθική άμμο, που χρησιμοποιείται συνήθως στην παρασκευή τσιμεντοκονιαμάτων και σκυροδέματος. Στο Σχήμα 6.3 παρουσιάζεται το ακτινογράφημα της ασβεστολιθικής άμμου. Η άμμος αποτελείται από ασβεστίτη CaCO_3 ($d=3.04 \text{ \AA}$) και ίχνη δολομίτη $\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$ ($d=2.89 \text{ \AA}$).



Σχήμα 6.3: Διάγραμμα XRD ασβεστολιθικής άμμου
(1: ασβεστίτης, 2: δολομίτης)

Κοκκομετρική κατανομή υλικών

Οι καολίνες που χρησιμοποιήθηκαν, ως πρώτη ύλη, για τον γεωπολυμερισμό αλέστηκαν σε εργαστηριακό σφαιρόμυλο με σκοπό να αποκτήσουν λεπτότητα παρόμοια, εκείνης που απαιτείται για τη χρήση τους στην τεχνολογία των δομικών υλικών (ως κύρια συστατικά στα σύνθετα τσιμέντα).

Ο προσδιορισμός της τελικής κοκκομετρίας των μετακαολινών (MK0, MK2 και MSC) που χρησιμοποιήθηκαν για τη σύνθεση γεωπολυμερών πραγματοποιήθηκε με χρήση κοκκομετρικής ανάλυσης, μέσω ακτίνων laser. Το όργανο που χρησιμοποιήθηκε για την ανάλυση αυτή ήταν αναλυτής Mastersizer, malvern instruments.

Η κοκκομετρία της ασβεστολιθικής άμμου που χρησιμοποιήθηκε, ως αδρανές υλικό, για τη σύνθεση δειγμάτων άμμου/μετακαολίνη είναι η τυπική κοκκομετρία των αδρανών που βρίσκουν εφαρμογή στον ελληνικό κλάδο των οικοδομικών και τεχνικών έργων για την

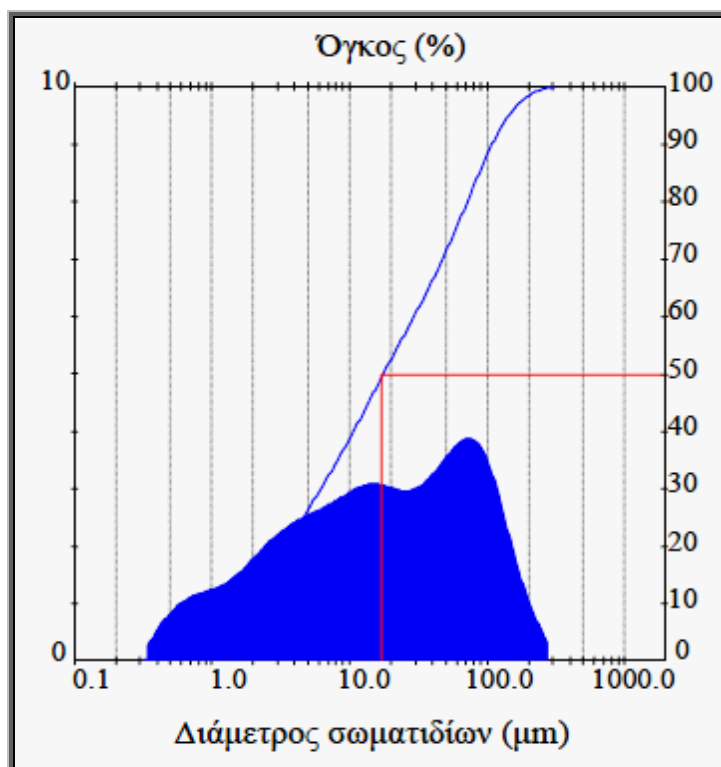
παραγωγή κονιαμάτων και σκυροδέματος. Το 95% του υλικού έχει μέγεθος μικρότερο από 4mm.

Στον Πίνακα 6.3 παρουσιάζεται η κοκκομετρική κατανομή του μετακαολίνη MK0, όπου όπως παρατηρείται το 50% του υλικού έχει μέγεθος κάτω από 17.60 μm . Ο Πίνακας προέκυψε από το λογισμικό του οργάνου. Στο Σχήμα 6.4 παρουσιάζεται η καμπύλη της κοκκομετρικής κατανομής του.

Πίνακας 6.3: Κοκκομετρική κατανομή μετακαολίνη MK0

Conc. = 0.0174 %Vol		Density = 2.600 g/cm ³		S.S.A.= 0.5390 m ² /g	
Distribution: Volume		D[4, 3] = 39.37 μm		D[3, 2] = 4.28 μm	
D(v, 0.1) = 1.49 μm		D(v, 0.5) = 17.60 μm		D(v, 0.9) = 108.41 μm	
Span = 6.074E+00		Uniformity = 1.895E+00			

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



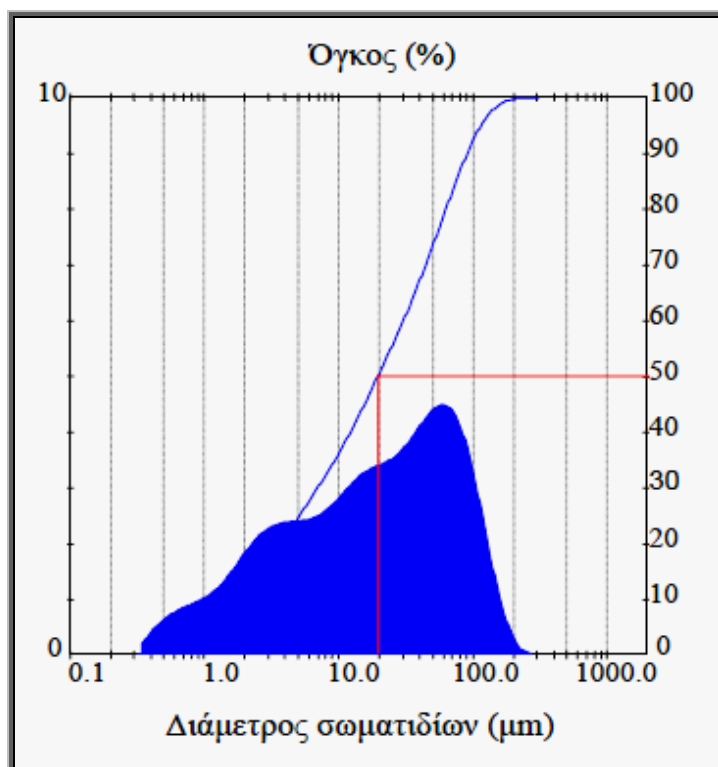
Σχήμα 6.4: Διάγραμμα κοκκομετρικής κατανομής μετακαολίνη MK0

Στον Πίνακα 6.4 και στο Σχήμα 6.5 παρουσιάζεται η κοκκομετρική κατανομή του μετακαολίνη MK2 και η καμπύλη της αντίστοιχα, όπου όπως φαίνεται το 50% του υλικού έχει μέγεθος κάτω από 19.52 μm .

Πίνακας 6.4: Κοκκομετρική κατανομή μετακαολίνη MK2

Conc. = 0.0166 %Vol		Density = 2.600 g/cm ³		S.S.A.= 0.4778 m ² /g	
Distribution: Volume		D[4, 3] = 34.68 μm		D[3, 2] = 4.83 μm	
D(v, 0.1) = 1.79 μm		D(v, 0.5) = 19.52 μm		D(v, 0.9) = 90.15 μm	
Span = 4.525E+00		Uniformity = 1.429E+00			

Size (um)	Volume Under%	Size (um)	Volume Under%	Size (um)	Volume Under%	Size (um)	Volume Under%
0.31	0.00	1.95	10.98	12.21	40.02	76.32	85.64
0.36	0.20	2.28	12.88	14.22	43.14	88.91	89.66
0.42	0.59	2.65	14.97	16.57	46.40	103.58	93.13
0.49	1.15	3.09	17.21	19.31	49.75	120.67	95.87
0.58	1.84	3.60	19.54	22.49	53.17	140.58	97.81
0.67	2.63	4.19	21.91	26.20	56.67	163.77	99.01
0.78	3.50	4.88	24.31	30.53	60.29	190.80	99.64
0.91	4.44	5.69	26.71	35.56	64.10	222.28	99.90
1.06	5.46	6.63	29.15	41.43	68.13	258.95	99.99
1.24	6.58	7.72	31.66	48.27	72.38	301.68	100.00
1.44	7.84	9.00	34.28	56.23	76.80		
1.68	9.30	10.48	37.06	65.51	81.28		



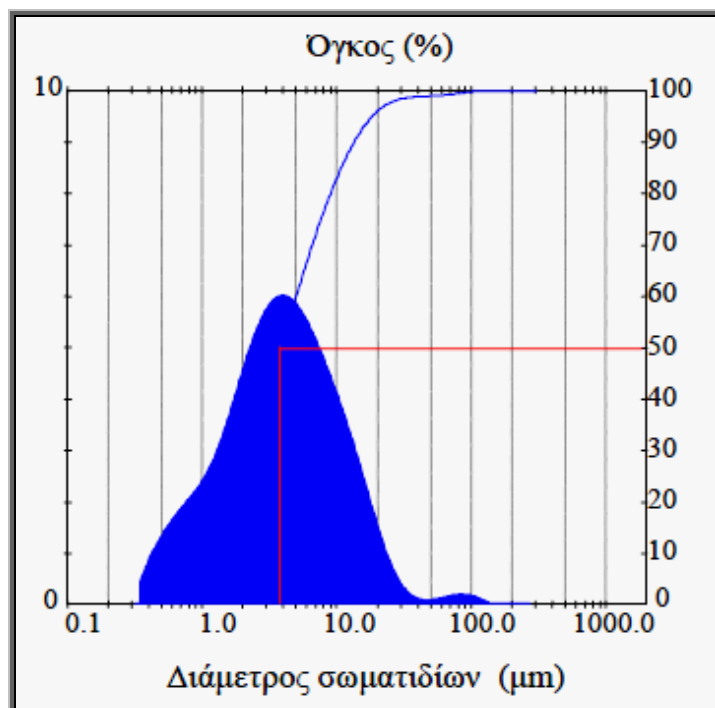
Σχήμα 6.5: Διάγραμμα κοκκομετρικής κατανομής μετακαολίνη MK2

Τέλος, στον Πίνακα 6.5 και στο Σχήμα 6.6 παρουσιάζεται η κοκκομετρική κατανομή του εμπορικού μετακαολίνης MSC, ο οποίος είναι εξαιρετικά υψηλής λεπτότητας, καθώς και η καμπύλη της, αντίστοιχα. Όπως προκύπτει από την κατανομή το 50% του υλικού έχει μέγεθος κάτω από 3.89 μm .

Πίνακας 6.5: Κοκκομετρική κατανομή εμπορικού μετακαολίνης MSC

Conc. = 0.0061 %Vol		Density = 2.400 g/cm ³		S.S.A.= 1.0097 m ² /g	
Distribution: Volume		D[4, 3] = 6.50 μm		D[3, 2] = 2.29 μm	
D(v, 0.1) = 0.94 μm		D(v, 0.5) = 3.89 μm		D(v, 0.9) = 13.52 μm	
Span = 3.236E+00		Uniformity = 1.161E+00			

Size (um)	Volume Under%	Size (um)	Volume Under%	Size (um)	Volume Under%	Size (um)	Volume Under%
0.31	0.00	1.95	25.44	12.21	87.81	76.32	99.39
0.36	0.41	2.28	30.17	14.22	90.99	88.91	99.60
0.42	1.22	2.65	35.41	16.57	93.59	103.58	99.79
0.49	2.37	3.09	41.05	19.31	95.58	120.67	99.94
0.58	3.82	3.60	46.95	22.49	97.00	140.58	100.00
0.67	5.52	4.19	52.95	26.20	97.91	163.77	100.00
0.78	7.44	4.88	58.90	30.53	98.44	190.80	100.00
0.91	9.57	5.69	64.67	35.56	98.72	222.28	100.00
1.06	11.94	6.63	70.14	41.43	98.87	258.95	100.00
1.24	14.61	7.72	75.23	48.27	98.96	301.68	100.00
1.44	17.69	9.00	79.90	56.23	99.07		
1.68	21.28	10.48	84.10	65.51	99.21		



Σχήμα 6.6: Διάγραμμα κοκκομετρικής κατανομής εμπορικού μετακαολίνης MSC

6.2. Θερμική επεξεργασία καολινών

Ο καολινίτης δε διαλυτοποιείται σε αλκαλικά διαλύματα. Για το σκοπό αυτό ο καολίνης υφίσταται θερμική κατεργασία, έτσι ώστε να μετατραπεί σε μετακαολίνη. Ο μετακαολινίτης που περιέχεται στο μετακαολίνη είναι άμορφος και μπορεί να διαλυτοποιηθεί σε αλκαλικά διαλύματα.

Οι παράγοντες που επηρεάζουν τη θερμική επεξεργασία των καολινών είναι ο χρόνος και η θερμοκρασία της επεξεργασίας τους. Οι θερμοκρασίες έψησης στην παρούσα διατριβή κυμάνθηκαν από 550 μέχρι 950°C. Ο χρόνος θερμικής επεξεργασίας διατηρήθηκε σταθερός και ίσος με 3 h.

6.3. Αλκαλική διαλυτοποίηση πρώτων υλών

Το εύρος της αλκαλικής διαλυτοποίησης των μετακαολινών αποτελεί ένα μέτρο της καταλληλότητάς τους ως πρώτες ύλες στο γεωπολυμερισμό.

Για την αλκαλική διαλυτοποίηση, 0.5 (\pm 0.0001) g του προς μελέτη υλικού, δηλαδή του μετακαολίνης, αναμιγνύεται με 20 mL αλκαλικού διαλύματος (NaOH ή KOH) 10M και αναδεύεται συνεχώς επί 24h. Μετά το πέρας του χρονικού αυτού διαστήματος, ακολούθησε διαχωρισμός της στερεής και της υγρής φάσης, με διήθηση υπό κενό. Το διήθημα αραιώθηκε αρχικά στα 250 mL (με προσθήκη πυκνού HCl για την ρύθμιση του pH έτσι ώστε $\text{pH} < 1$) και προσδιορίστηκε η συγκέντρωση Al και Si με χρήση Φασματομετρίας Ατομικής Απορρόφησης (AAS). Το στερεό υπόλειμμα, μετά την ξήρανσή του, εξετάστηκε με Περίθλαση Ακτίνων X (XRD). Στο Σχήμα 6.7 περιγράφονται σχηματικά τα διάφορα πειραματικά στάδια της διαλυτοποίησης των υλικών.

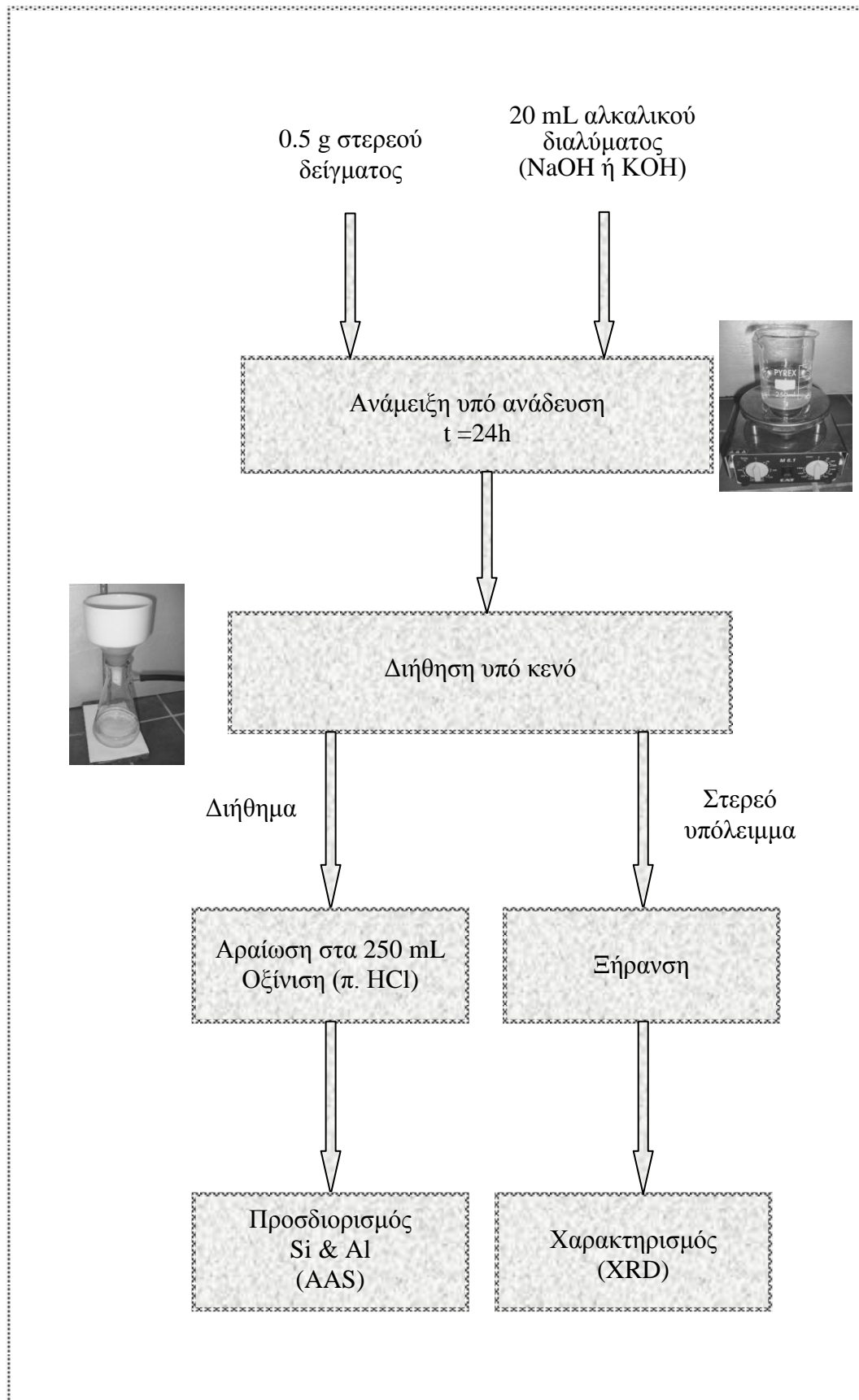
6.4. Σύνθεση γεωπολυμερών

Η σύνθεση των γεωπολυμερών προκύπτει από την ανάμειξη ενός ισχυρά αλκαλικού διαλύματος με την αργιλοπυριτική πρώτη ύλη. Παρακάτω περιγράφονται τα αντιδραστήρια που χρησιμοποιήθηκαν για την παρασκευή των διαλυμάτων ενεργοποίησης, καθώς και η διαδικασία σύνθεσης των γεωπολυμερών.

Διαλύματα ενεργοποίησης

Για την παρασκευή των διαλυμάτων ενεργοποίησης τα αντιδραστήρια που χρησιμοποιήθηκαν ήταν τα εξής :

- Πηγή αλκαλικού ιόντος: NaOH ή/και KOH (pellets)
- Πηγή διαλυτού Si: Υδατικό κolloειδές διάλυμα πυριτίας 30 ή 50% w/w [Silicon (IV) oxide, 30 ή 50% in H₂O]



Σχήμα 6.7: Διάγραμμα ροής διαλυτοποίησης πρώτων υλών

Αρχικά διαλύθηκε σε απιονισμένο νερό η επιθυμητή ποσότητα καυστικού αλκαλίου σύμφωνα με τις συνθήκες της εκάστοτε σύνθεσης. Λόγω του ισχυρά εξώθερμου χαρακτήρα της αντίδρασης διαλυτοποίησης του καυστικού αλκαλίου, το διάλυμα αναδεύτηκε έως ότου η θερμοκρασία του επανέλθει σε θερμοκρασία περιβάλλοντος. Καθ'όλη τη διάρκεια της ανάδευσης, το διάλυμα είχε καλυφθεί από ύαλο ωρολογίου για να αποφευχθεί όσο το δυνατόν περισσότερο πιθανή ενανθράκωση από το CO₂ της ατμόσφαιρας. Έπειτα, προστέθηκε σταδιακά, σε όσες περιπτώσεις υπήρξε η απαίτηση, η υπολογισμένη σύμφωνα με το κάθε πείραμα ποσότητα διαλύματος πυριτίας. Όλη η διαδικασία πραγματοποιήθηκε υπό διαρκή ανάδευση έως ότου διαλυτοποιηθεί πλήρως και η πυριτία. Το διάλυμα ενεργοποίησης φυλάσσεται σε αεροστεγή συσκευασία επί 24 ώρες, έτσι ώστε να επέλθει ισορροπία. Το διάλυμα που προέκυψε από αυτήν τη διαδικασία ήταν διαυγές και το ιξώδες του εξαρτάται από τη συγκέντρωση των αντιδραστηρίων που προστέθηκαν. Θα πρέπει να σημειωθεί ότι αρκετοί ερευνητές χρησιμοποιούν ως πηγή αλκαλικού ιόντος και πυριτίας, πυριτικό νάτριο [94,151,157,171,184,191,207,225,227] καθώς και πυριτική παιπάλη (silica fumed) [11,57,140,141,151,183,189]. Στη συγκεκριμένη διατριβή δεν χρησιμοποιήθηκε το πυριτικό νάτριο γιατί δεν επιτρέπει την ανεξάρτητη ρύθμιση των λόγων M/Al και διαλυτό Si/M₂O (όπου M: Na, K). Η πυριτική παιπάλη παρουσιάζει προβλήματα χειρισμού εξαιτίας της λεπτότητας και του μικρού ειδικού βάρους.



Σύνθεση γεωπολυμερών

Η σύνθεση των γεωπολυμερών προκύπτει σε δύο στάδια: i) την ανάμειξη του μετακαολίνης και του αλκαλικού διαλύματος ενεργοποίησης και ii) την ωρίμανση των δειγμάτων σε θερμοκρασία 70°C, για 48 ώρες, σε ατμοσφαιρική πίεση [41].

Πιο συγκεκριμένα, το διάλυμα ενεργοποίησης τοποθετήθηκε σε ειδικό αναδευτήρα (Εικόνα 6.1), όπου προστέθηκε σταδιακά ο μετακαολίνης, υπό συνεχή ανάδευση. Η μηχανική ανάδευση είχε διάρκεια για όσο χρονικό διάστημα απαιτήθηκε για την πλήρη διαβροχή της στερεής πρώτης ύλης από το υγρό και το σχηματισμό ενός ομοιογενούς πολτού. Η διάρκεια της μηχανικής ανάδευσης είναι συνάρτηση της ποσότητας των υλικών που χρησιμοποιούνται σε κάθε περίπτωση.

Το ομοιογενές μείγμα, τοποθετήθηκε σε ανοξείδωτες μήτρες διαστάσεων 50X50X50mm (Εικόνα 6.2) και δονήθηκε ήπια για 3 λεπτά ώστε να απομακρυνθεί τυχόν εγκλωβισμένος αέρας. Για κάθε σύνθεση παρασκευάζονται 3 κυβικά δοκίμια. Στη συνέχεια οι μήτρες με τα δείγματα καλύφθηκαν και παρέμειναν σε θερμοκρασία περιβάλλοντος για 2 ώρες. Έπειτα τοποθετήθηκαν σε εργαστηριακό πυριατήριο (Εικόνα 6.3) για να ολοκληρωθεί η διεργασία του γεωπολυμερισμού, αφού πρώτα εσωκλείστηκαν αεροστεγώς σε ειδικές συσκευασίες έψησης, για να περιοριστεί η απομάκρυνση του νερού. Η θερμοκρασία ανήλθε σταδιακά στους 70°C και μετά από 48 ώρες ακολούθησε σταδιακή ψύξη των δοκιμίων. Στο τέλος της διαδικασίας αυτής τα τελικά προϊόντα απομακρύνθηκαν από τις μήτρες και φυλάχθηκαν αεροστεγώς σε συνθήκες περιβάλλοντος για 7 ημέρες πριν πραγματοποιηθούν οι μετρήσεις αντοχών σε θλίψη.

Στο Σχήμα 6.8 περιγράφεται σχηματικά η διαδικασία σύνθεσης των γεωπολυμερών. Οι παράμετροι που μελετήθηκαν κατά τη σύνθεση των γεωπολυμερών, είτε συνδυαστικά, είτε μία κάθε φορά ήταν γενικά οι μοριακοί λόγοι: Si/Al , H_2O/M_2O , $Na/(Na+K)$, M/Al , διαλυτό Si/M_2O (όπου M : Na, K) και $m_{στερεών}/m_{υγρών}$. Οι παράμετροι καθώς και το εύρος διακύμανσής τους δίνονται στον Πίνακα 6.6. Εκτενέστερη αιτιολόγηση επιλογής των παραμέτρων καθώς και του εύρους τιμών τους παρατίθεται σε επόμενα κεφάλαια.



Εικόνα 6.1:
Αναμκτήρας



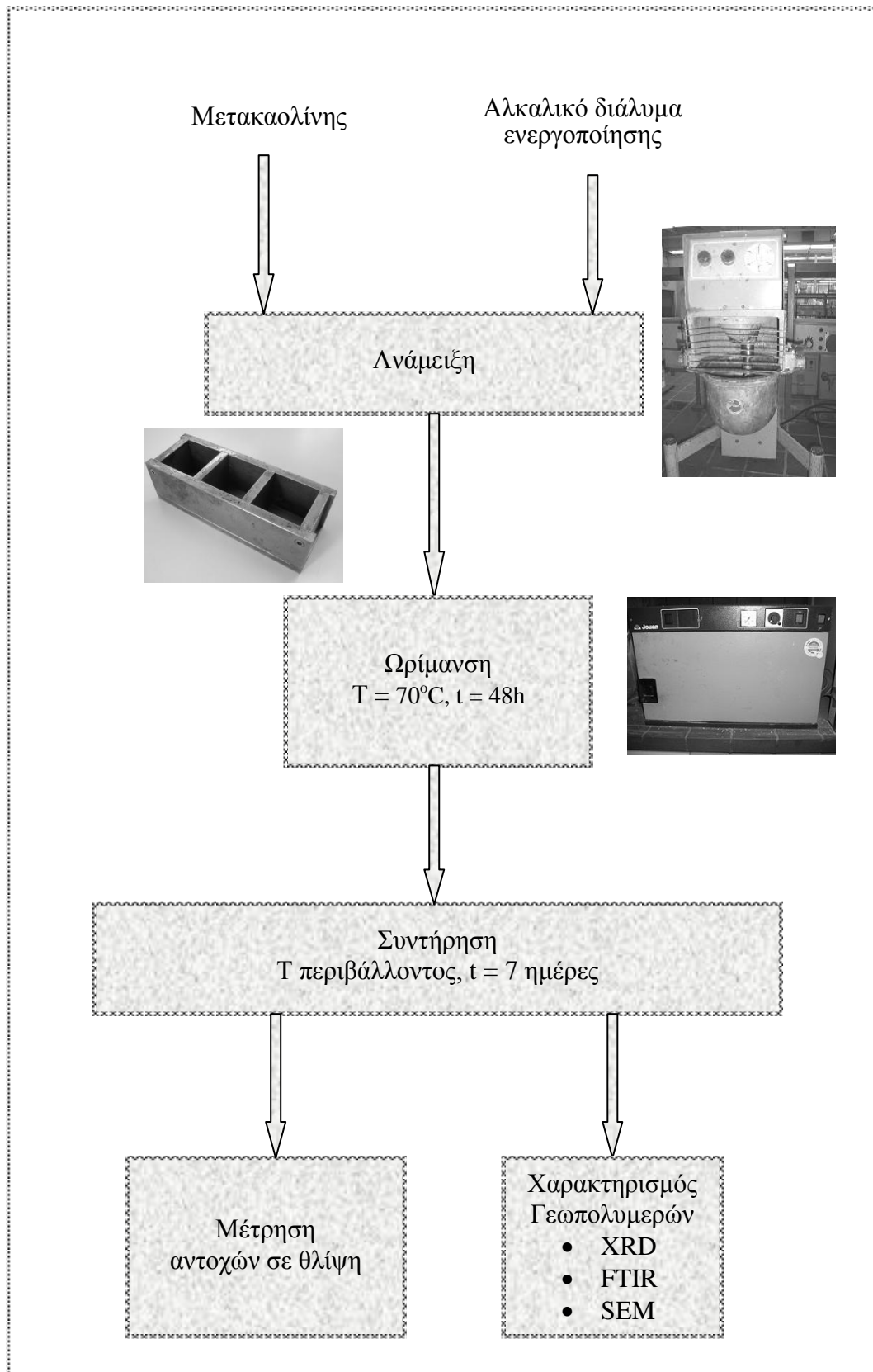
Εικόνα 6.2: Μήτρες
50X50X50mm



Εικόνα 6.3:
Εργαστηριακό πυριατήριο

Πίνακας 6.6: Παράμετροι που μελετήθηκαν και εύρος διακύμανσής τους

Παράμετρος	Εύρος διακύμανσης
Si/Al	1.06 – 2.00
M/Al	0.50 – 1.50
$Na/ (Na+K)$	0.00 – 1.00
$[Si]/M_2O$	0.00 – 2.00
$m_{στερεών}/m_{υγρών}$	1.50 – 5.50



Σχήμα 6.8: Διάγραμμα ροής σύνθεσης γεωπολυμερών

6.5. Σύνθεση κονιαμάτων γεωπολυμερών

Για επιλεγμένες συνθέσεις γεωπολυμερών παρασκευάστηκαν κονιάματα γεωπολυμερών με προσθήκη ασβεστολιθικής άμμου, ως αδρανές υλικό, σε διαφορετικές τιμές του λόγου: Άμμος/Μετακαολίνης. Σε όλες τις περιπτώσεις, οι υπόλοιπες παράμετροι σύνθεσης παρέμεναν σταθερές με εξαίρεση το λόγο $m_{\text{στερεών}}/m_{\text{υγρών}}$ που διαφοροποιείται ανάλογα με την ποσότητα της άμμου που προστίθεται. Το εύρος τιμών του λόγου Άμμος/Μετακαολίνης (A/M) για τα δείγματα που παρασκευάστηκαν ήταν από 0.0 μέχρι 3.0 (όπου το 0.0 αντιστοιχεί στο αμιγές γεωπολυμερές). Η ποσότητα του νερού που προστίθεται κατά περίπτωση υπολογίζεται με βάση τη μάζα των υγρών του αμιγώς γεωπολυμερούς (A/M: 0.0) ώστε να υπάρχει κατάλληλη εργασιμότητα.

Η διαδικασία παρασκευής των κονιαμάτων είναι ίδια με τη διαδικασία παρασκευής των γεωπολυμερών (Κεφάλαιο 6.4). Η άμμος προστίθεται μετά την ομογενοποίηση του αρχικού μείγματος και η ανάδευση συνεχίζεται μέχρι την παραλαβή ομοιογενούς κονιάματος. Το κονίαμα τοποθετείται σε κυβικές μήτρες 50X50X50 mm και ακολουθεί η ωρίμανση και η συντήρηση, όπως περιγράφηκε στο Κεφάλαιο 6.4.

6.6. Θερμική κατεργασία δειγμάτων

Στην παρούσα εργασία μελετήθηκε η συμπεριφορά γεωπολυμερών και κονιαμάτων γεωπολυμερών σε υψηλές θερμοκρασίες. Η δοκιμασία αυτή πραγματοποιήθηκε σε εργαστηριακό προγραμματιζόμενο φούρνο υψηλών θερμοκρασιών Thermowatt (Εικόνα 6.4). Οι θερμοκρασίες έψησης που μελετήθηκαν ήταν οι 200, 400, 600, 800 και 1000°C.

Τα δείγματα τοποθετήθηκαν στο φούρνο, σε θερμοκρασία περιβάλλοντος. Η θερμοκρασία ανέρχεται σταδιακά με ρυθμό αύξησης 3 °C/min. Μετά από παραμονή 2 ωρών στην τελική θερμοκρασία, ακολουθεί φυσική ψύξη των δειγμάτων μέσα στο φούρνο. Θα πρέπει να σημειωθεί ότι η θερμική κατεργασία πραγματοποιήθηκε 28 ημέρες μετά από την παρασκευή των δοκιμίων.

Όλα τα δείγματα, πριν και μετά τη θερμική κατεργασία τους υποβλήθηκαν σε οπτική επιθεώρηση, μετρήσεις αντοχών, μέτρηση μάζας και διαστάσεων, καθώς και μέτρηση της ταχύτητας υπερήχων. Τα προϊόντα έψησης χαρακτηρίστηκαν με αναλυτικές μεθόδους XRD, FTIR και SEM. Στο Σχήμα 6.9 περιγράφεται σχηματικά το διάγραμμα ροής που αφορά στην πειραματική διαδικασία της θερμικής καταπόνησης των δειγμάτων.



Εικόνα 6.4:
Φούρνος υψηλών θερμοκρασιών

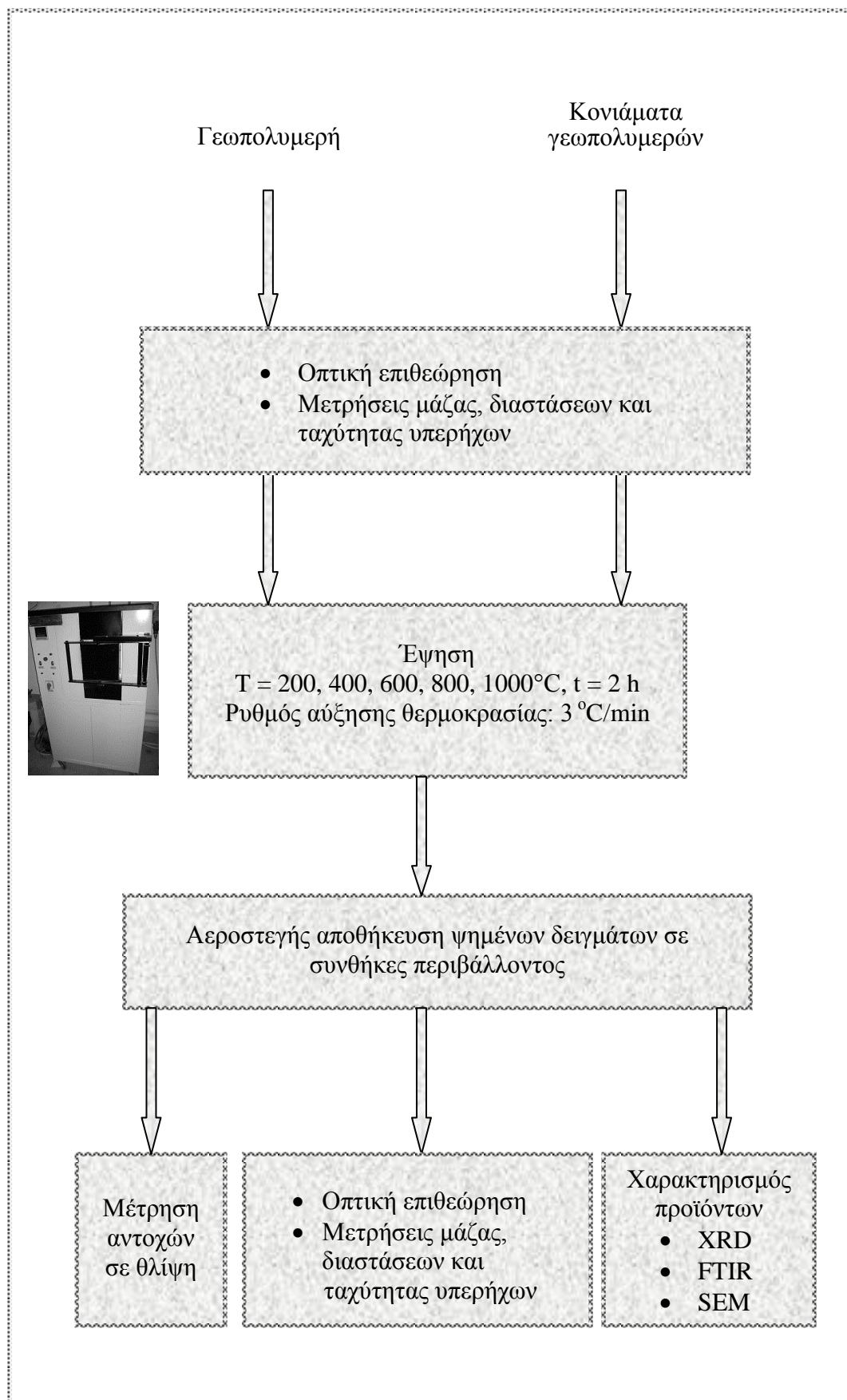
6.7. Αναλυτικές τεχνικές

Φασματομετρία ατομικής απορρόφησης (AAS)

Για τον προσδιορισμό του Si και Al από τη διαλυτοποίηση των πρώτων υλών, πραγματοποιήθηκαν μετρήσεις AAS. Το φασματοφωτόμετρο με το οποίο πραγματοποιήθηκαν οι μετρήσεις ήταν Perkin Elmer 3300 στο Εργαστήριο Ανόργανης και Αναλυτικής Χημείας στη Σχολή των Χημικών Μηχανικών Ε.Μ.Π.

Περίθλαση ακτίνων X (XRD)

Τα στερεά υπολείμματα από τη διαδικασία διαλυτοποίησης των πρώτων υλών, τα γεωπολυμερή, τα δείγματα γεωπολυμερών με άμμο καθώς και τα θερμικώς κατεργασμένα προϊόντα χαρακτηρίζονται με περιθλασιμετρία ακτίνων X. Σε κάθε περίπτωση λαμβάνεται αντιπροσωπευτικό δείγμα, το οποίο λειοτριβείται και χρησιμοποιείται για τη λήψη των ακτινοδιαγραμμάτων. Το περιθλασίμετρο που χρησιμοποιήθηκε για το σκοπό αυτό είναι Siemens D-5000 στη Σχολή των Χημικών Μηχανικών Ε.Μ.Π.. Οι συνθήκες λειτουργίας είναι ακτινοβολία CuK α ($\lambda=1.5405 \text{ \AA}$), ένταση 30 mA, τάση 40 kV, μονοχρωμάτορας γραφίτη και ταχύτητα γωνιομέτρου 0.02 °/sec. Τα ακτινογραφήματα αξιολογούνται με χρήση του λογισμικού Diffrac Plus. Η βάση δεδομένων που χρησιμοποιήθηκε για την ταυτοποίηση των φάσεων είναι η PDF-2 ICDD.



Σχήμα 6.9: Διάγραμμα ροής πειραματικής διαδικασίας θερμικής κατεργασίας δειγμάτων

Μετρήσεις αντοχών σε θλίψη

Η δοκιμή των τελικών προϊόντων σε μονοαξονική ανεμπόδιστη θλίψη πραγματοποιήθηκε σε ειδική πρέσσα μονοαξονικής ανεμπόδιστης θλίψης (TONI TECHNIC), στο εργαστήριο τσιμεντοβιομηχανίας του ΤΙΤΑΝΑ (σύμφωνα με τις απαιτήσεις του προτύπου EN-196-1), με ρυθμό φόρτισης 2.4 KN/s (2400±200 N/s). Η μέτρηση αντοχών για τιμές μεγαλύτερες από 120 MPa πραγματοποιήθηκε σε ειδική πρέσσα μονοαξονικής ανεμπόδιστης θλίψης (Wykeham Farrance) στο Εργαστήριο Οπλισμένου Σκυροδέματος της Σχολής Πολιτικών Μηχανικών Ε.Μ.Π. με ρυθμό φόρτισης 1.0 KN/s. Τα αποτελέσματα των αντοχών σε θλίψη προκύπτουν, κάθε φορά, από το μέσο όρο τριών μετρήσεων.

Φασματοσκοπία υπερύθρου (FTIR)

Για τις μετρήσεις Fourier Transform Infrared Spectroscopy χρησιμοποιήθηκε το όργανο Perkin Elmer Spectrum, GX Fourier Transform IR της Σχολής Μηχανικών Μεταλλείων Μεταλλουργών Ε.Μ.Π.. Για τη λήψη των FTIR φασμάτων από 370-4000 cm^{-1} χρησιμοποιήθηκε η τεχνική της παστίλιας KBr. Σύμφωνα με την τεχνική αυτή το προς μελέτη υλικό λειοτριβείται, αναμειγνύεται με KBr και μορφοποιείται σε παστίλια με άσκηση πίεσης 8 t/cm^2 .

Ηλεκτρονικό μικροσκόπιο σάρωσης (SEM)

Για τη μελέτη της μορφολογίας επιλεγμένων δειγμάτων χρησιμοποιήθηκε Ηλεκτρονικό Μικροσκόπιο Σάρωσης (SEM) JEOL JSM 6380 – LV, σε συνδυασμό με ανιχνευτή EDS (OXFORD LINK ISIS 300), της Σχολής Μηχανικών Μεταλλείων Μεταλλουργών. Οι συνθήκες λειτουργίας ήταν υψηλό κενό, τάση 20 kV και διάμετρος δέσμης 2 μm . Για την πραγματοποίηση των μετρήσεων αυτών ελήφθησαν αντιπροσωπευτικά στιλβωμένα τμήματα των δειγμάτων, τα οποία εμβαπτίστηκαν σε κατάλληλη ρητίνη και επιγραφιώθηκαν ή επιπλατινώθηκαν προτού τοποθετηθούν στο όργανο.

Μέτρηση ταχύτητας παλμών υπερήχων (UPV)

Η μέτρηση της ταχύτητας παλμών υπερήχων των δειγμάτων πριν και μετά τη θερμική καταπόνησή τους πραγματοποιήθηκε με τη βοήθεια συσκευής υπερήχων UPV Controls E48 – Ultrasonic Pulse Velocity Tester. Για το σκοπό αυτό αρχικά μετρώνται οι διαστάσεις των δειγμάτων πριν και μετά τη θερμική καταπόνησή τους και με τη βοήθεια της συσκευής μετράται ο χρόνος διάδοσης των υπερήχων, αντίστοιχα. Οι μετρήσεις με τη συσκευή πραγματοποιούνται σε κάθε δείγμα στις παράλληλες επιφάνειες, οι οποίες έχουν επαλειφθεί πριν τη μέτρηση με κατάλληλη γέλη (Aquasound Basic - ultrasound transmission gel). Στη συνέχεια, υπολογίζεται για κάθε δείγμα η ταχύτητα παλμών υπερήχων σύμφωνα με την εξίσωση $u=x/t$ και προκύπτει ο μέσος όρος των δύο τιμών των ταχυτήτων, για κάθε δείγμα. Στην προκειμένη περίπτωση, οι μονάδες όλων των μεγεθών μετατρέπονται κατάλληλα ώστε

η ταχύτητα των υπερήχων να εκφράζεται σε km/s. Η μείωση της ταχύτητας υπερήχων είναι ένδειξη της δημιουργίας μικρορωγμών.

Οπου:

u=ταχύτητα υπερήχων (m/s)

x=μήκος δοκιμίου (m)

t=χρόνος μετάδοσης παλμού πηγής (s)

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 7

ΘΕΡΜΙΚΗ ΕΠΕΞΕΡΓΑΣΙΑ ΠΡΩΤΩΝ ΥΛΩΝ

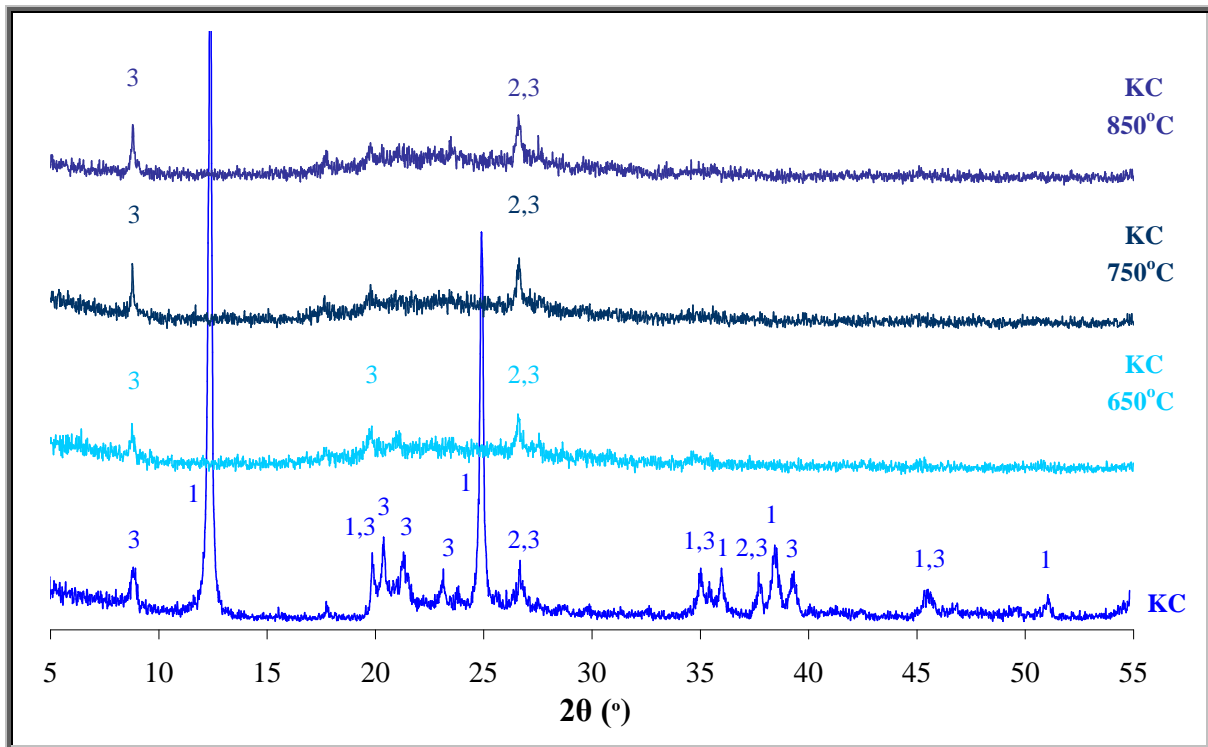
Η θερμική επεξεργασία στις πρώτες ύλες έχει ως αποτέλεσμα τη διάσπαση του κρυσταλλικού πλέγματος του καολινίτη οδηγώντας στην ενεργοποίηση του Si και Al. Με τον τρόπο αυτό προκύπτει ο μετακαολίνης, ο οποίος έχει αυξημένη δραστηριότητα σε σχέση με τον μη θερμικά επεξεργασμένο καολίνη αφού αποθηκεύει την απορροφούμενη ενέργεια [56]. Η δραστηριότητα του μετακαολινίτη άλλωστε συνδέεται με την αλλαγή του Al^{3+} από τον οκταεδρικό προσανατολισμό του καολινίτη σε τετραεδρικό προσανατολισμό, αφού ο τετραεδρικός προσανατολισμός του είναι δραστηρότερος σε σχέση με τον οκταεδρικό [242].

Οι καολίνες επεξεργάστηκαν θερμικά σε θερμοκρασίες έψησης 550, 650, 750, 850 και 950°C και ο χρόνος θερμικής επεξεργασίας τους διατηρήθηκε σταθερός και ίσος με 3 h.

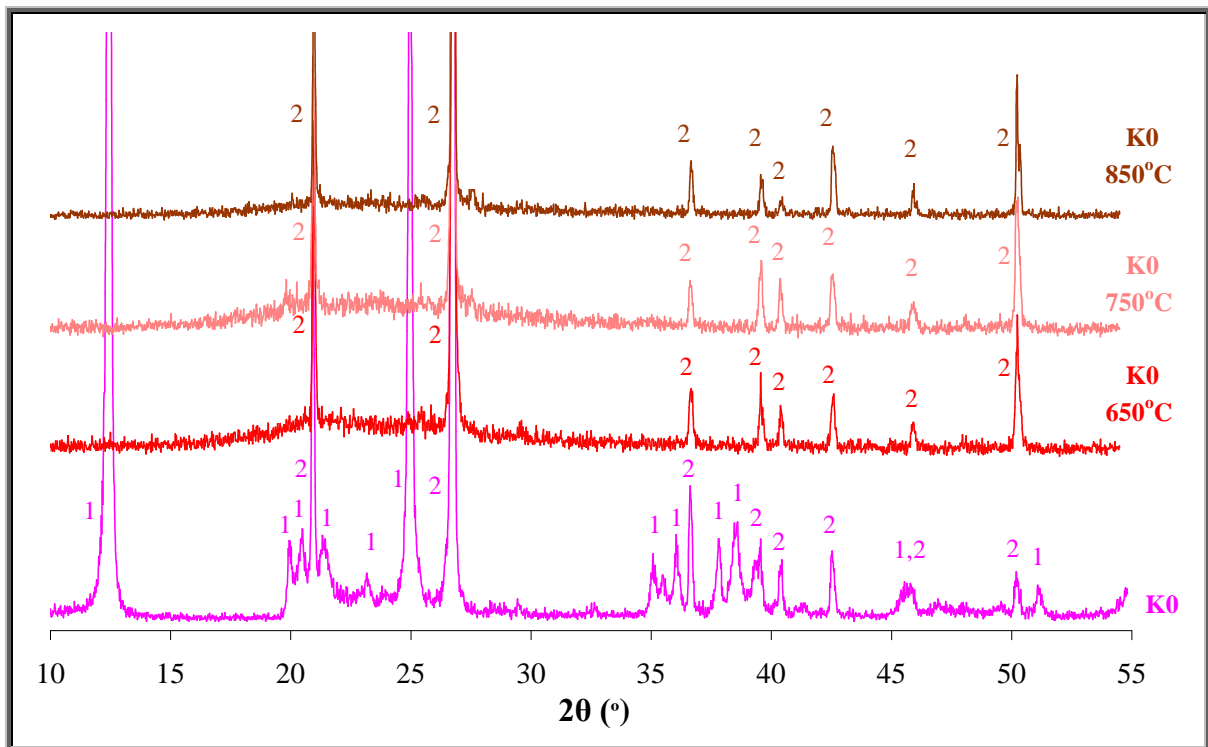
Χαρακτηρισμός προϊόντων έψησης με XRD

Στα Σχήματα 7.1 έως 7.5 παρουσιάζονται τα ακτινογραφήματα των πρώτων υλών πριν και μετά τη θερμική τους επεξεργασία στους 650, 750 και 850°C.

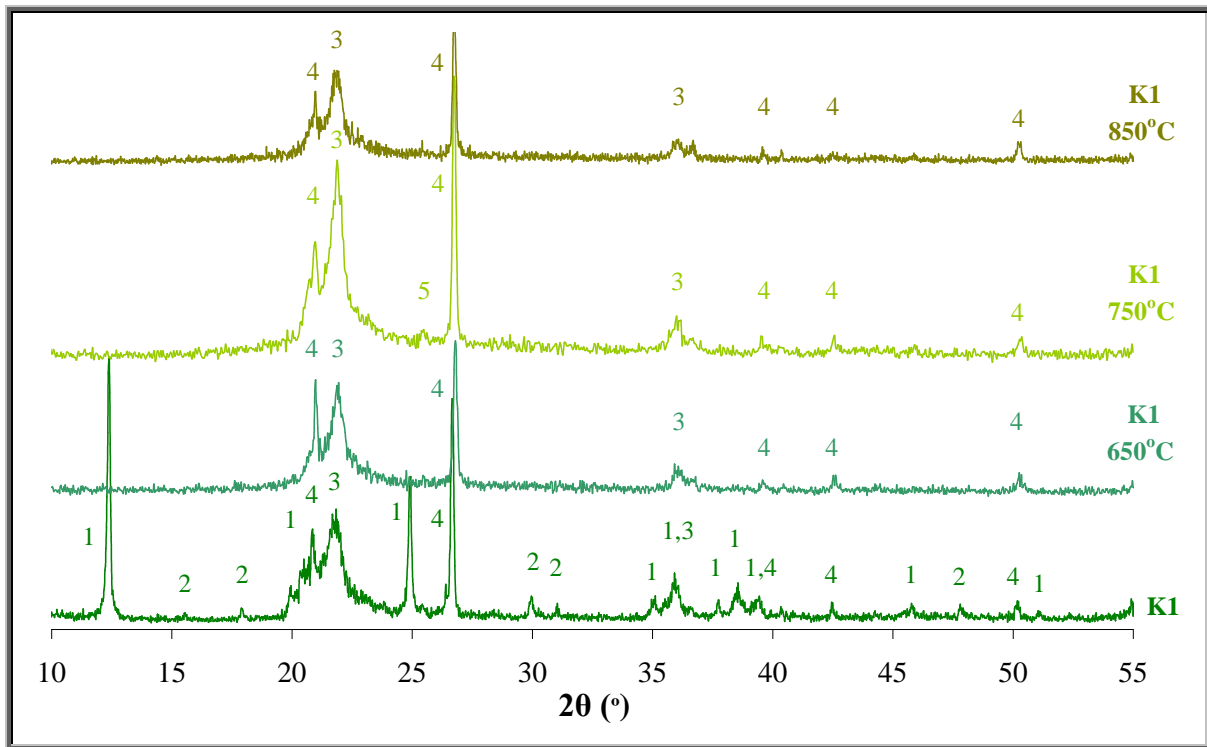
Σε όλα τα δείγματα διαπιστώνεται η μετατροπή του καολινίτη ($d=7.17 \text{ \AA}$) σε μετακαολινίτη, η οποία έχει ολοκληρωθεί στους 650°C. Από τους 650 μέχρι τους 850°C όλα τα δείγματα αποτελούνται κυρίως από την άμορφη φάση του μετακαολινίτη, ενώ περιέχουν και τις δευτερεύουσες φάσεις των αρχικών καολινών, όπως του χαλαζία ($d=3.34 \text{ \AA}$) και του ιλλίτη ($d=10.00 \text{ \AA}$). Ο αλουνίτης ($d=2.98 \text{ \AA}$) που περιέχεται στο δείγμα K1, διασπάται θερμικά στους 650°C προς θεικό αργίλιο $Al_2(SO_4)_3$ ($d=3.50 \text{ \AA}$) και θεικό κάλιο-αργίλιο $KAl(SO_4)_3$ ($d=3.63 \text{ \AA}$).



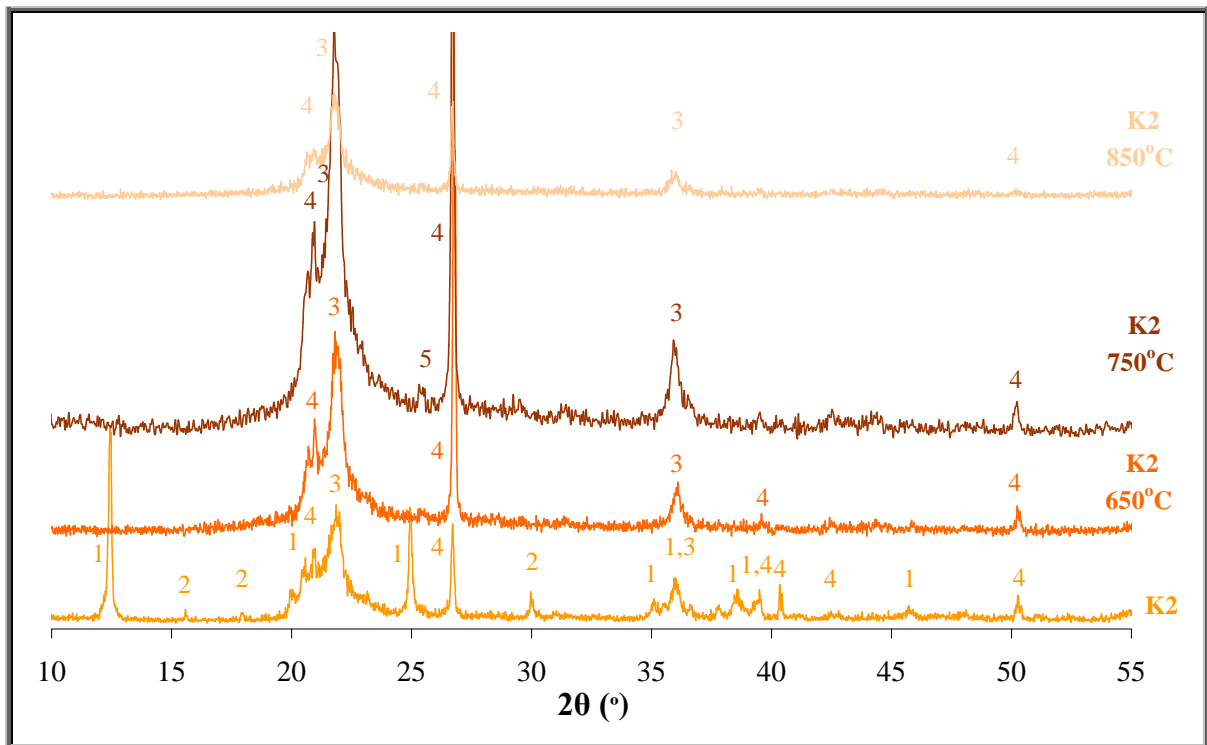
Σχήμα 7.1: Διαγράμματα XRD του καολίνη KC πριν και μετά τη θερμική του επεξεργασία στους 650, 750 και 850°C
(1: καολινίτης, 2: χαλαζίας, 3: ιλίτης)



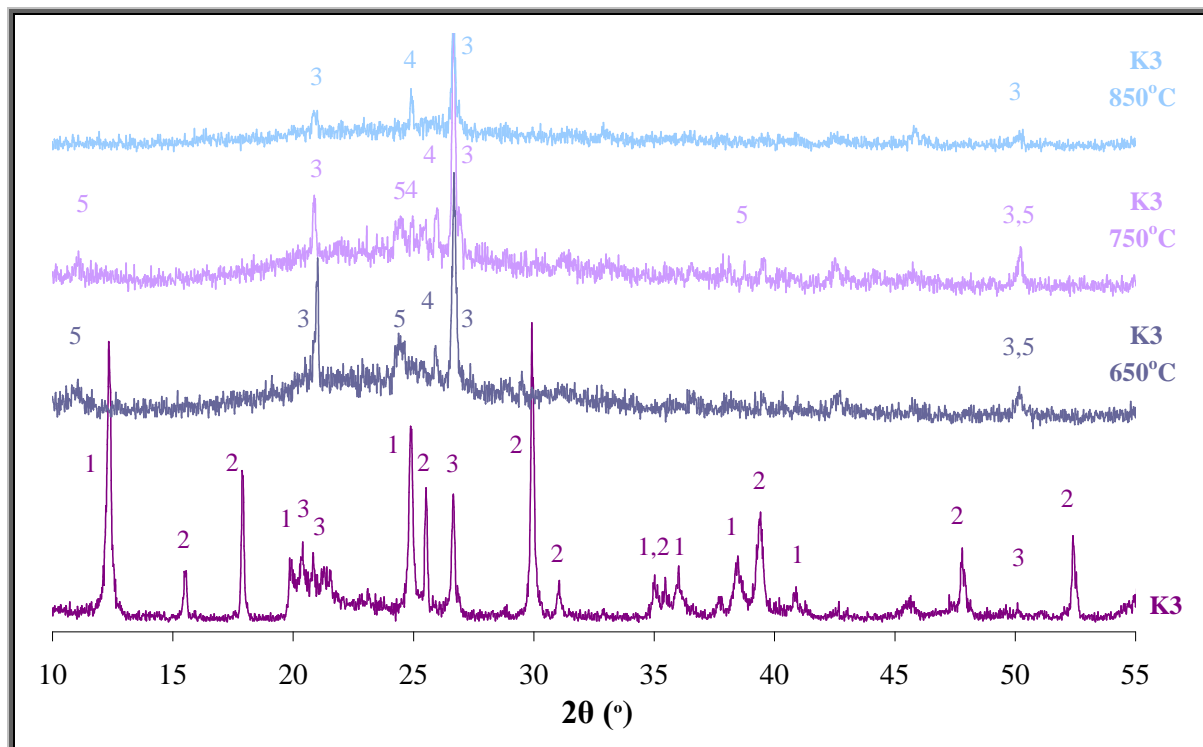
Σχήμα 7.2: Διαγράμματα XRD του καολίνη K0 πριν και μετά τη θερμική του επεξεργασία στους 650, 750 και 850°C
(1: καολινίτης, 2: χαλαζίας)



Σχήμα 7.3: Διαγράμματα XRD του καολίνη K1 πριν και μετά τη θερμική του επεξεργασία στους 650, 750 και 850°C (1: καολίνη, 2: K-αλουνίτης, 3: χριστοβαλίτης, 4: χαλαζίας, 5: θειικό αργίλιο)



Σχήμα 7.4: Διαγράμματα XRD του καολίνη K2 πριν και μετά τη θερμική του επεξεργασία στους 650, 750 και 850°C (1: καολίνη, 2: K-αλουνίτης, 3: χριστοβαλίτης, 4: χαλαζίας, 5: θειικό αργίλιο)



Σχήμα 7.5: Διαγράμματα XRD του καολίνη K3 πριν και μετά τη θερμική του επεξεργασία στους 650, 750 και 850°C (1: καολινίτης, 2: K-αλουνίτης, 3: χαλαζίας, 4: θεικό αργίλιο, 5: θειικό κάλιο-αργίλιο)

Σύσταση προϊόντων έψησης

Για να υπολογιστεί η περιεκτικότητα των ψημένων δειγμάτων σε SiO_2 και Al_2O_3 , μετρήθηκε η απώλεια βάρους των καολινών κατά την έψησή τους στους 650, 750 και 850°C. Στον Πίνακα 7.1 παρουσιάζεται η % απώλεια βάρους των δειγμάτων, σε σχέση με τη θερμοκρασία έψησης.

Πίνακας 7.1: Απώλειες βάρους (%) κατά τη θερμική επεξεργασία των πρώτων υλών για 3h

Καολίνης	Θερμοκρασία έψησης (°C)		
	650	750	850
<i>KC</i>	11.31	12.00	12.14
<i>K0</i>	7.30	7.80	8.60
<i>K1</i>	7.00	7.40	8.10
<i>K2</i>	6.80	7.60	8.10
<i>K3</i>	12.40	17.60	21.14

Με τη βοήθεια του Πίνακα 7.1 και του Πίνακα 6.1 υπολογίστηκε η περιεκτικότητα (% w/w) των θερμικά επεξεργασμένων υλικών σε SiO₂ και Al₂O₃, η οποία παρουσιάζεται στον Πίνακα 7.2.

Πίνακας 7.2: Περιεκτικότητα μετακαολινών σε SiO₂ και Al₂O₃, σε σχέση με τη θερμοκρασία έψησης (% w/w)

Καολίνης	T έψησης (°C)	650	750	850
	(% w/w)			
ΚC	SiO ₂	53.95	54.38	54.46
	Al ₂ O ₃	43.07	43.41	43.48
Κ0	SiO ₂	69.04	69.41	70.02
	Al ₂ O ₃	23.84	23.97	24.18
Κ1	SiO ₂	78.98	79.32	79.92
	Al ₂ O ₃	19.36	19.52	19.63
Κ2	SiO ₂	77.76	78.43	78.86
	Al ₂ O ₃	19.74	19.91	20.02
Κ3	SiO ₂	44.43	47.23	49.35
	Al ₂ O ₃	40.39	42.94	44.86

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 8

ΑΛΚΑΛΙΚΗ ΔΙΑΛΥΤΟΠΟΙΗΣΗ ΠΡΩΤΩΝ ΥΛΩΝ

Η αλκαλική διαλυτοποίηση των αργιλοπυριτικών πρώτων υλών θεωρείται το πρώτο στάδιο του γεωπολυμερισμού. Υλικά που δεν διαλυτοποιούνται, σε ικανοποιητικό βαθμό σε αλκαλικές συνθήκες, δε μπορούν να χρησιμοποιηθούν για τον γεωπολυμερισμό. Ο γεωπολυμερισμός, εκτός από τη διαλυτοποίηση της στερεής πρώτης ύλης, περιλαμβάνει επίσης, τη διάχυση των ιόντων Al και Si, το σχηματισμό ολιγομερών και την πολυσυμπύκνωση τους προς σχηματισμό του άμορφου δικτύου, που καταλήγει σε γεωπολυμερές. Τα στάδια αυτά πραγματοποιούνται ταυτόχρονα και εξαρτώνται από πολλούς παράγοντες που είναι δυνατό να μεταβάλλονται συγχρόνως. Για το λόγο αυτό, είναι δύσκολο να απομονωθούν. Το μόνο στάδιο που μπορεί να απομονωθεί και να ποσοτικοποιηθεί είναι η αλκαλική διαλυτοποίηση των πρώτων υλών, το εύρος της οποίας αποτελεί ένδειξη του δυναμικού γεωπολυμερισμού της πρώτης ύλης.

Στο πλαίσιο της διατριβής εξετάστηκε η επίδραση του είδους του αλκαλικού ιόντος (Na ή K) και η θερμοκρασία έψησης (550 έως 950°C) στη διαλυτότητα του Al και Si των μετακαολινών.

8.1. Προσδιορισμός διαλυτού Si και Al

Η διαλυτοποίηση των πρώτων υλών πραγματοποιήθηκε σύμφωνα με τη διαδικασία και τις τεχνικές που έχουν περιγραφεί στα Κεφάλαια 6.3 και 6.7. Στους Πίνακες 8.1 και 8.2 δίνονται οι συγκεντρώσεις του Si και Al (mg/L), αντίστοιχα, που προέκυψαν.

Πίνακας 8.1: Συγκέντρωση διαλυτού Si (mg/L)

ΜΟΗ (10M)	T έψησης (°C)	ΜΚC	ΜΚ0	ΜΚ1	ΜΚ2	ΜΚ3
NaOH	650	37.40	26.00	46.59	45.69	26.77
	750	36.04	24.60	48.47	43.34	31.94
	850	21.98	22.30	45.20	41.25	28.81
ΚΟΗ	650	22.24	20.00	29.22	44.71	20.92
	750	14.25	22.90	19.47	29.70	24.26
	850	17.06	17.10	29.56	30.98	18.13

Πίνακας 8.2: Συγκέντρωση διαλυτού Al (mg/L)

ΜΟΗ (10M)	Τ έψησης (°C)	ΜΚC	ΜΚ0	ΜΚ1	ΜΚ2	ΜΚ3
NaOH	650	32.39	16.01	16.74	17.45	34.48
	750	30.16	14.55	16.82	16.66	31.25
	850	14.69	15.75	15.67	15.38	31.54
ΚΟΗ	650	23.71	11.43	14.02	16.51	26.14
	750	23.46	12.16	10.13	12.85	20.02
	850	21.29	9.24	13.49	13.04	18.32

Επειδή οι θερμικά επεξεργασμένες πρώτες ύλες διαφοροποιούνται ως προς την περιεκτικότητά τους σε SiO₂ και Al₂O₃ (Πίνακας 7.2), για να είναι εφικτή η σύγκριση μεταξύ τους, οι μετρήσεις του Πίνακα 8.1 και 8.2 εκφράστηκαν ως το ποσοστό (%) του συνολικού Si και Al του υλικού που έχει διαλυτοποιηθεί και παρουσιάζονται στους Πίνακες 8.3 και 8.4.

Πίνακας 8.3: % διαλυτοποιημένο Si

ΜΟΗ (10M)	Τ έψησης (°C)	ΜΚC	ΜΚ0	ΜΚ1	ΜΚ2	ΜΚ3
NaOH	650	74.2	40.3	63.1	62.9	64.5
	750	70.9	37.9	65.4	59.1	72.3
	850	43.2	34.1	60.5	56.0	62.4
ΚΟΗ	650	44.1	31.0	39.6	61.5	50.4
	750	28.0	35.3	26.3	40.5	54.9
	850	33.5	26.1	39.6	42.1	39.3

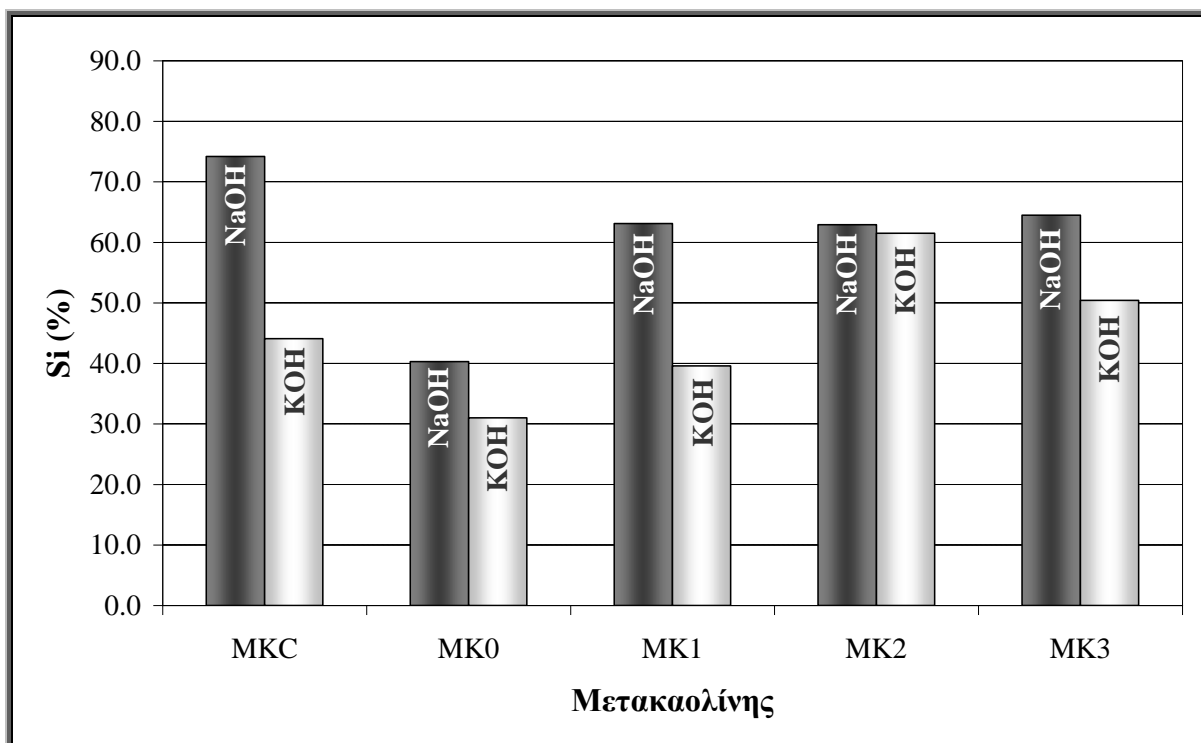
Πίνακας 8.4: % διαλυτοποιημένο Al

ΜΟΗ (10M)	Τ έψησης (°C)	ΜΚC	ΜΚ0	ΜΚ1	ΜΚ2	ΜΚ3
NaOH	650	71.0	63.5	81.7	83.6	80.6
	750	65.6	57.4	81.3	79.0	68.8
	850	31.9	61.5	75.5	72.6	66.4
ΚΟΗ	650	52.0	45.3	68.5	79.1	61.1
	750	51.0	47.9	49.0	60.9	44.1
	850	46.3	36.1	65.0	61.5	38.6

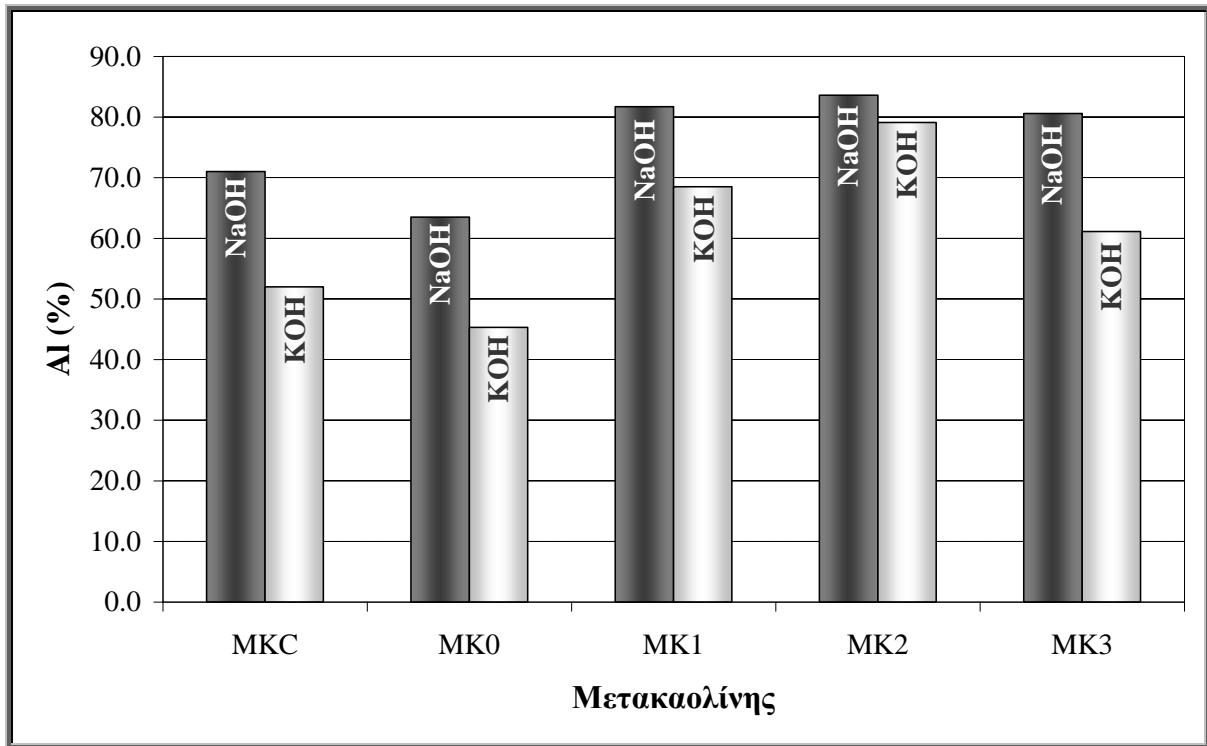
8.2. Επίδραση του αλκαλικού κατιόντος στη διαλυτοποίηση των πρώτων υλών

Στα Σχήματα 8.1 και 8.2 παρουσιάζονται τα ποσοστά του διαλυτοποιημένου Si και Al αντίστοιχα, για τις θερμικά επεξεργασμένες πρώτες ύλες στους 650°C, μετά από παραμονή τους σε διαλύματα NaOH και KOH 10M. Κοινό χαρακτηριστικό όλων των μετρήσεων είναι η παραλαβή μεγαλύτερου ποσοστού διαλυτοποιημένου Si και Al σε διαλύματα NaOH, σε σχέση με αυτά του KOH. Το Na⁺ και το K⁺ φέρουν το ίδιο ηλεκτρικό φορτίο κατά συνέπεια οι διαφοροποιήσεις που προκύπτουν στο βαθμό διαλυτοποίησης στα δύο είδη διαλυμάτων είναι αποτέλεσμα του διαφορετικού μεγέθους των δύο αλκαλικών κατιόντων [31]. Η αλληλεπίδραση κατιόντος-ανιόντος γίνεται ελάχιστος σημαντικότητας καθώς το μέγεθος του ιόντος αυξάνεται. Το κατιόν με το μικρότερο μέγεθος (Na⁺ 0.97 Å και K⁺ 1.33 Å [158]) ευνοεί την αντίδραση ζεύγους ιόντων μεταξύ των μικρότερων πυριτικών ολιγομερών, όπως είναι τα πυριτικά μονομερή, διμερή και τριμερή οπότε και αναμένεται να προκαλέσει μεγαλύτερο βαθμό διαλυτοποίησης στις στερεές πρώτες ύλες [31].

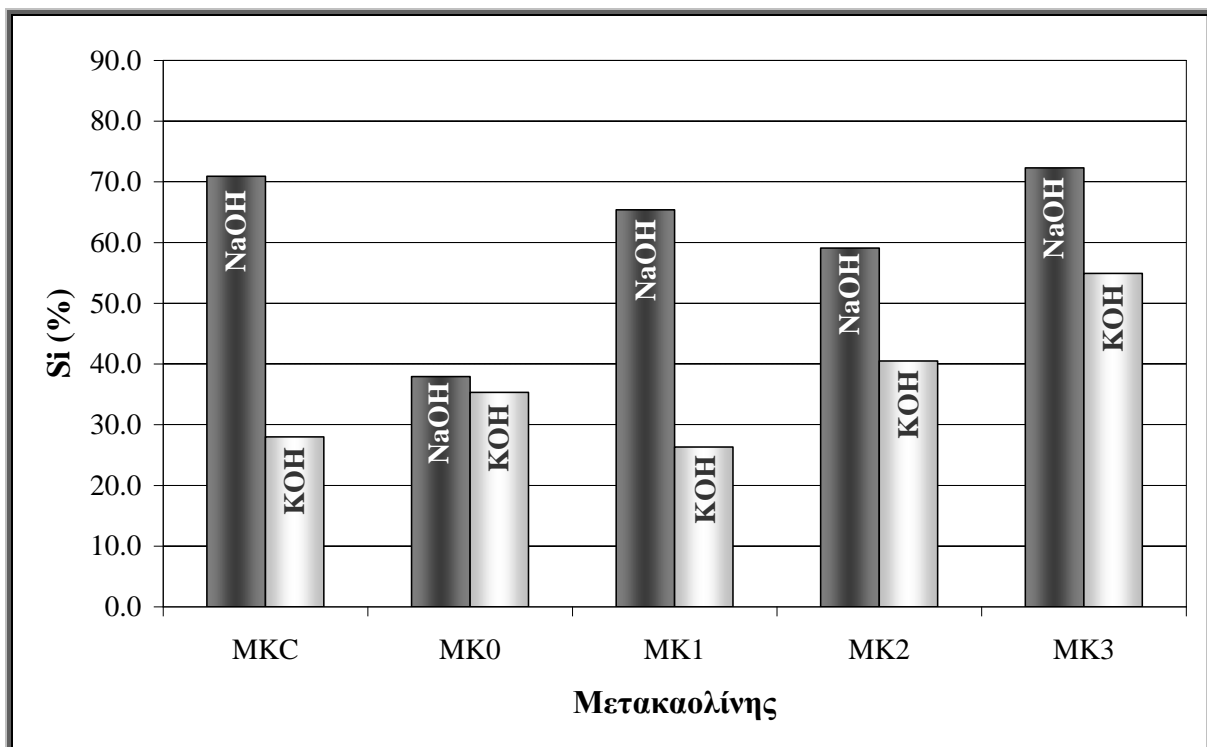
Αντίστοιχα αποτελέσματα παρατηρούνται και στα Σχήματα 8.3 και 8.4, όπου τα ποσοστά του διαλυτοποιημένου Si και Al των στερεών πρώτων υλών που έχουν υποστεί έψηση στους 750°C φέρεται να επιδεικνύουν μεγαλύτερο βαθμό διαλυτοποίησης, κατόπιν 24ωρης ανάδευσης, σε διαλύματα που περιέχουν NaOH αντί KOH.



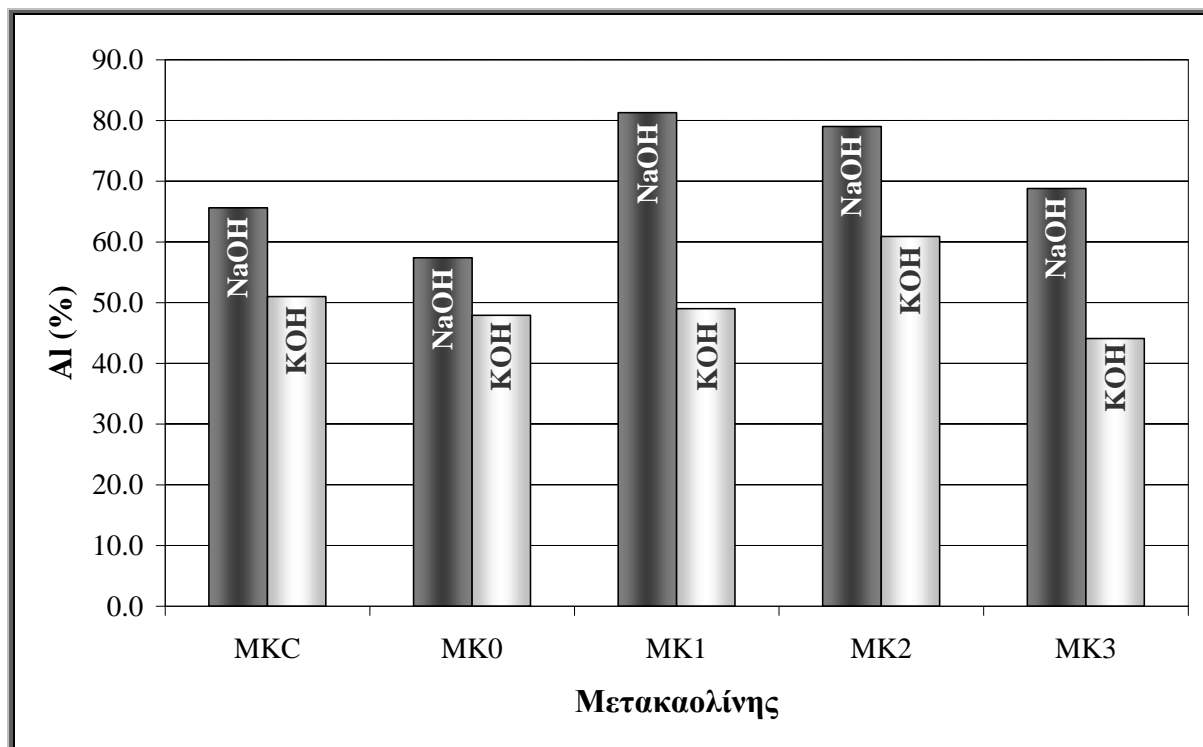
Σχήμα 8.1: Ποσοστό διαλυτοποιημένου Si (%) πρώτων υλών κατόπιν θερμικής επεξεργασίας τους (650°C), σε συνάρτηση με το είδος αλκαλικού ιόντος (Na, K)



Σχήμα 8.2: Ποσοστό διαλυτοποιημένου Al (%) πρώτων υλών κατόπιν θερμικής επεξεργασίας τους (650°C), σε συνάρτηση με το είδος αλκαλικού ιόντος (Na, K)



Σχήμα 8.3: Ποσοστό διαλυτοποιημένου Si (%) πρώτων υλών κατόπιν θερμικής επεξεργασίας τους (750°C), σε συνάρτηση με το είδος αλκαλικού ιόντος (Na, K)



Σχήμα 8.4: Ποσοστό διαλυτοποιημένου Al (%) πρώτων υλών κατόπιν θερμικής επεξεργασίας τους (750°C), σε συνάρτηση με το είδος αλκαλικού ιόντος (Na, K)

8.3. Επίδραση της θερμοκρασίας έψησης στη διαλυτοποίηση των πρώτων υλών

Παρακάτω παρουσιάζεται και σχολιάζεται η επίδραση της θερμοκρασίας έψησης στη διαλυτοποίηση μετακαολίνη σε διαλύματα NaOH. Για τον εμπορικό καολίνη KC, που είναι υψηλής καθαρότητας, εξετάστηκε η διαλυτοποίηση μετά από θερμική επεξεργασία σε 550, 650, 750, 850 και 950°C, έτσι ώστε να καταγραφεί πληρέστερα η επίδραση της θερμοκρασίας στη διαλυτοποίηση των μετακαολινών.

Στο Σχήμα 8.5 φαίνεται το ποσοστό διαλυτοποιημένου Si και Al του θερμικά επεξεργασμένου καολίνη KC, σε συνάρτηση με τη θερμοκρασία έψησης. Ενδεικτικά παρατίθεται και το ποσοστό διαλυτοποιημένου Si (%) και Al (%) δείγματος καολίνη KC, που δεν έχει υποστεί θερμική επεξεργασία (25°C). Σύμφωνα με τα αποτελέσματα ο καολίνης KC που δεν επεξεργάστηκε θερμικά παρουσιάζει χαμηλή διαλυτότητα σε αλκαλικά διαλύματα. Ο καολινίτης ως κρυσταλλική ένωση δεν είναι ιδιαίτερα επιρρεπής στην προσβολή από ισχυρά αλκαλικό διάλυμα, σε σχέση με τον άμορφο δραστικό μετακαολινίτη.

Όπως παρατηρείται σε σχέση με το άψητο δείγμα το ποσοστό (%) του διαλυτοποιημένου Si και Al για το θερμικά κατεργασμένο δείγμα στους 550°C παρουσιάζει ραγδαία αύξηση. Στη θερμοκρασία έψησης των 650°C παρατηρείται μία μικρή αύξηση του ποσοστού του διαλυτοποιημένου Si και Al σε σχέση με των 550°C, ενώ στην αμέσως επόμενη θερμοκρασία των 750°C το ποσοστό ελαφρώς μειώνεται. Παραπέρα αύξηση της θερμοκρασίας έψησης των δειγμάτων προκαλεί μείωση του ποσοστού του διαλυτοποιημένου Si και Al, με το δείγμα των 950°C να έχει το μικρότερο ποσοστό συγκριτικά με όλα τα δείγματα έψησης του

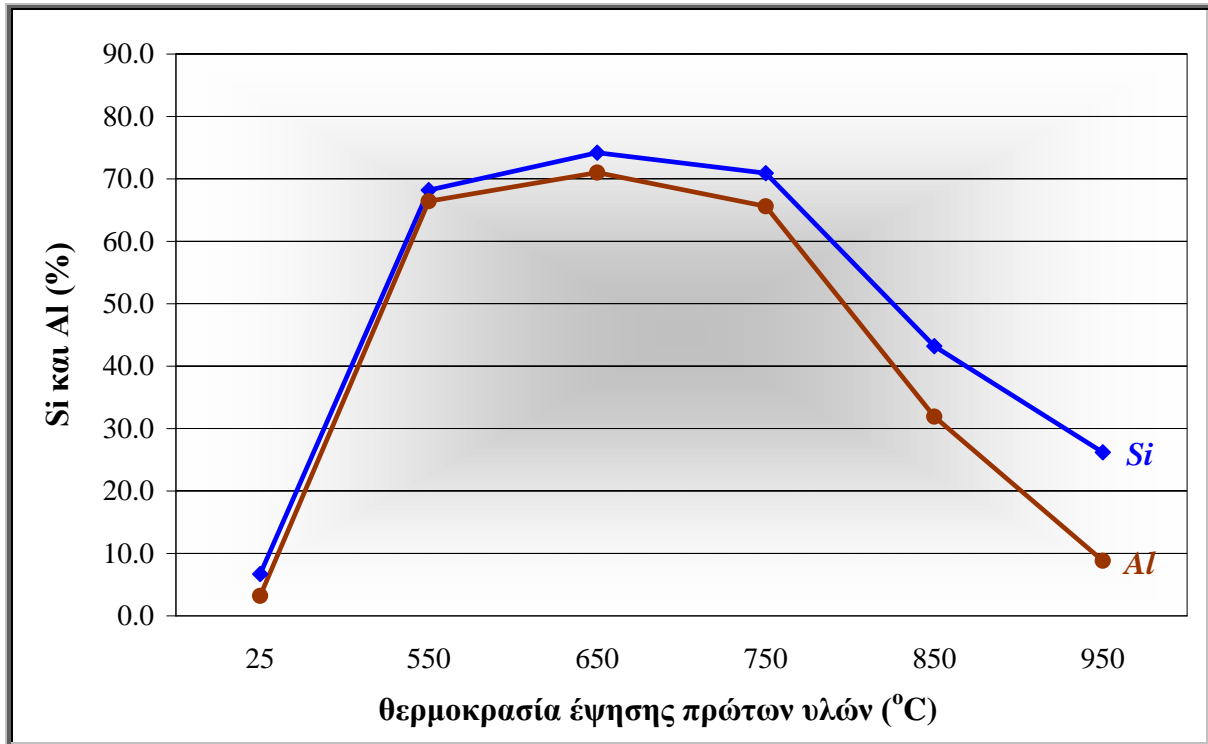
ΚC. Ο καολινίτης που περιέχεται στον καολίνη ΚC μετασχηματίζεται πλήρως σε μετακαολινίτη σε θερμοκρασία 650°C, ενώ υφίσταται μερικώς σε θερμοκρασία 550°C, οπότε αυτό δικαιολογεί τη μειωμένη απόδοση του διαλυτοποιημένου Si και Al στο διήθημα σε σχέση με τις θερμοκρασίες των 650 και 750°C. Σε μεγαλύτερες θερμοκρασίες απομακρύνονται εναπομείναντα -OH του μετακαολίνης και παρατηρείται ο σχηματισμός γ-Al₂O₃, σπινελίου Al-Si και των πρώτων κρυστάλλων του μουλίτη και για το λόγο αυτό ενδεχομένως σε θερμοκρασίες άνω των 850°C παρατηρείται η μείωση του ποσοστού (%) του διαλυτοποιημένου Si και Al [125].

Στη βιβλιογραφία σε αντίστοιχες μελέτες καθαρών αργιλοπυριτικών υλών έχει αναφερθεί μία συμπεριφορά συγχρονισμένης διαλυτοποίησης του Si και του Al σε αλκαλικά διαλύματα που σημαίνει ότι πιθανόν το Si και το Al να διαλυτοποιούνται με κάποια συνδεδεμένη μορφή [31,242]. Η συμπεριφορά αυτή μπορεί να φανεί αν παρατηρήσει κανείς τα αποτελέσματα του (%) διαλυτοποιημένου Si και Al σε διαλύματα NaOH (Σχήμα 8.5) αφού τα ποσοστά και των δύο για τις θερμοκρασίες έψησης από 550-750°C είναι παραπλήσια με ένα ελαφρύ προβάδισμα για το Si σε σχέση με το Al. Παρόμοια συμπεριφορά παρατηρείται και σε διαλύματα KOH σε μικρότερη όμως έκταση όπως έχει σχολιαστεί.

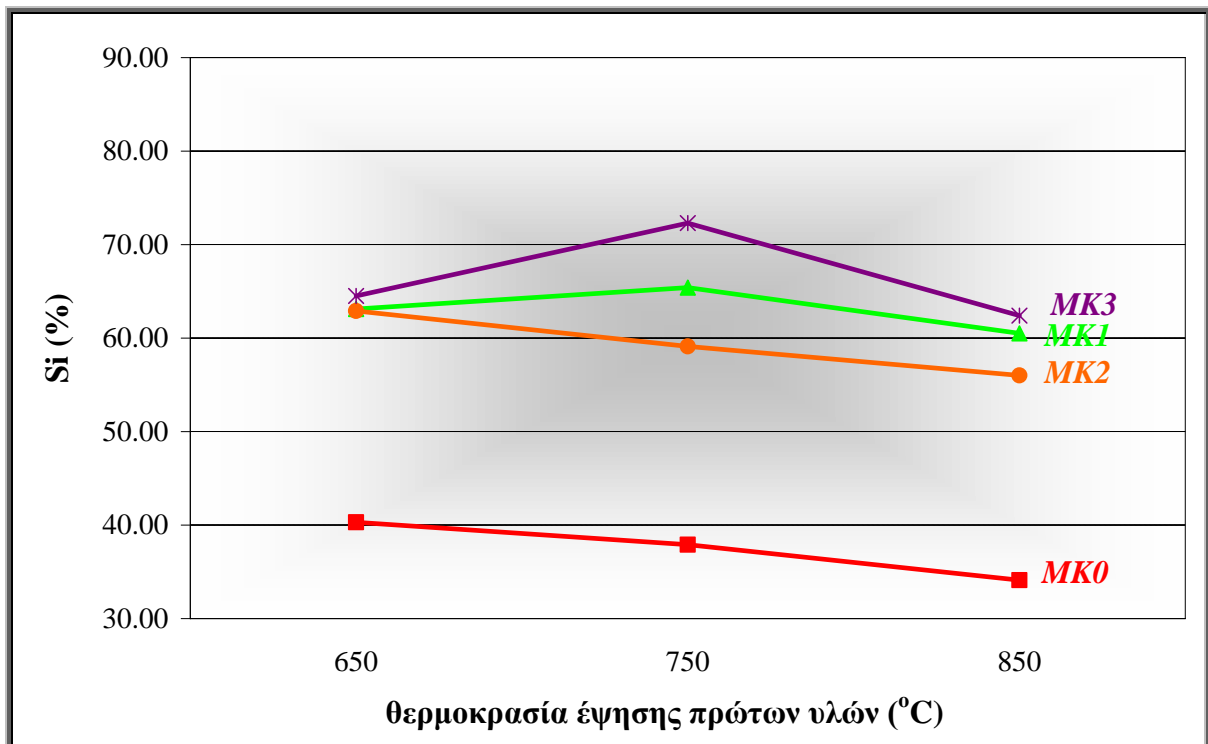
Κρίνοντας από τα παραπάνω που αφορούν τη συμπεριφορά του μετακαολίνης MKC σε αλκαλικά διαλύματα και παρατηρώντας ότι οι ακραίες θερμοκρασίες έψησης αποδίδουν σύμφωνα με τα πειραματικά αποτελέσματα τα χαμηλότερα (%) ποσοστά διαλυτοποιημένου Al και Si εν αντιθέσει με τις ενδιάμεσες, το θερμοκρασιακό εύρος που επιλέχθηκε για να μελετηθεί η διαλυτοποίηση των θερμικά επεξεργασμένων δειγμάτων των υπόλοιπων καολινών που περιέχουν μεγάλα ποσοστά δευτερευουσών φάσεων είναι μεταξύ 650 και 850°C.

Στα Σχήματα 8.6 και 8.7 παρουσιάζεται το ποσοστό διαλυτοποιημένου Si και Al των μετακαολινών MK0, MK1, MK2 και MK3 σε συνάρτηση με τη θερμοκρασία έψησης. Σε όλα τα δείγματα παρατηρείται η ίδια τάση με τον εμπορικό μετακαολίνη. Το εύρος διαλυτοποίησης του Si και Al διαφοροποιείται σε κάθε υλικό λόγω της διαφορετικής χημικής και ορυκτολογικής σύστασης που διέπει τα δείγματα σε κάθε θερμοκρασία.

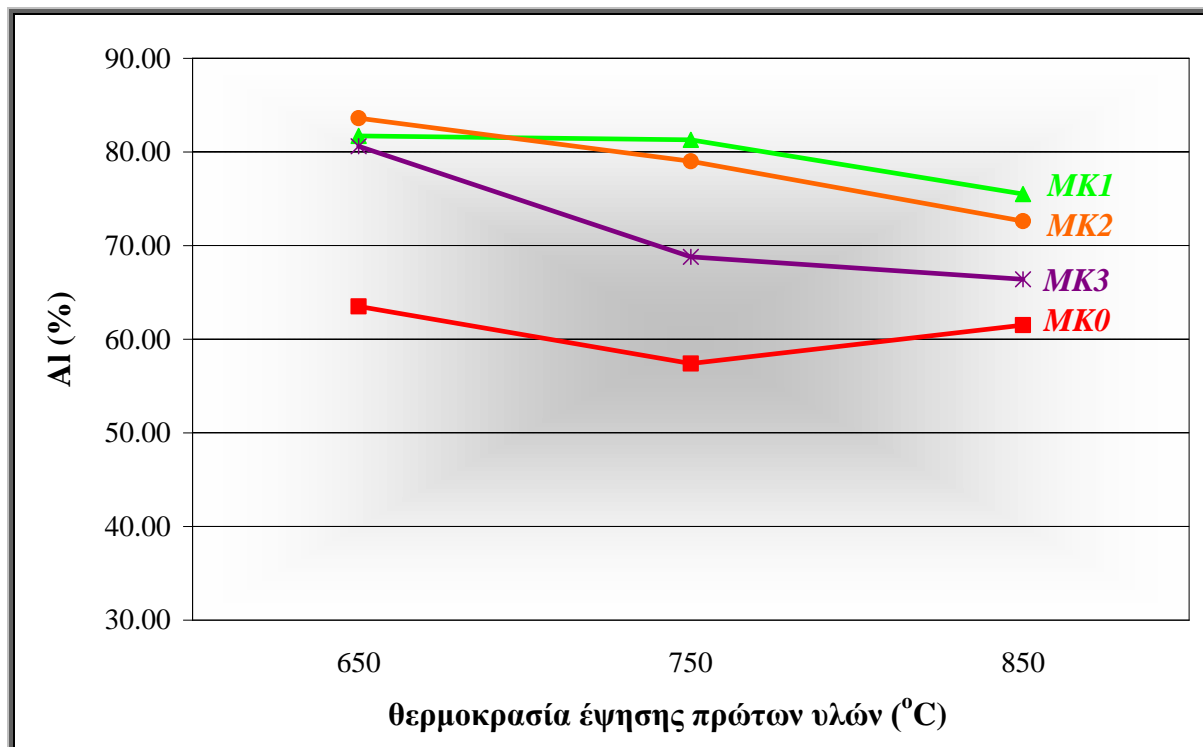
Με βάση τα παραπάνω, επιλέχθηκαν ως θερμοκρασίες έψησης οι 650°C, επειδή εκεί συνολικά παρουσιάζεται το μεγαλύτερο εύρος διαλυτοποίησης.



Σχήμα 8.5: Ποσοστό διαλυτοποιημένου Si (%) και Al (%) καολίνη KC, σε συνάρτηση με τη θερμοκρασία έψησης (NaOH 10M)



Σχήμα 8.6: Ποσοστό διαλυτοποιημένου Si (%) πρώτων υλών (MK0, MK1, MK2 και MK3), σε συνάρτηση με τη θερμοκρασία έψησης (NaOH 10M)

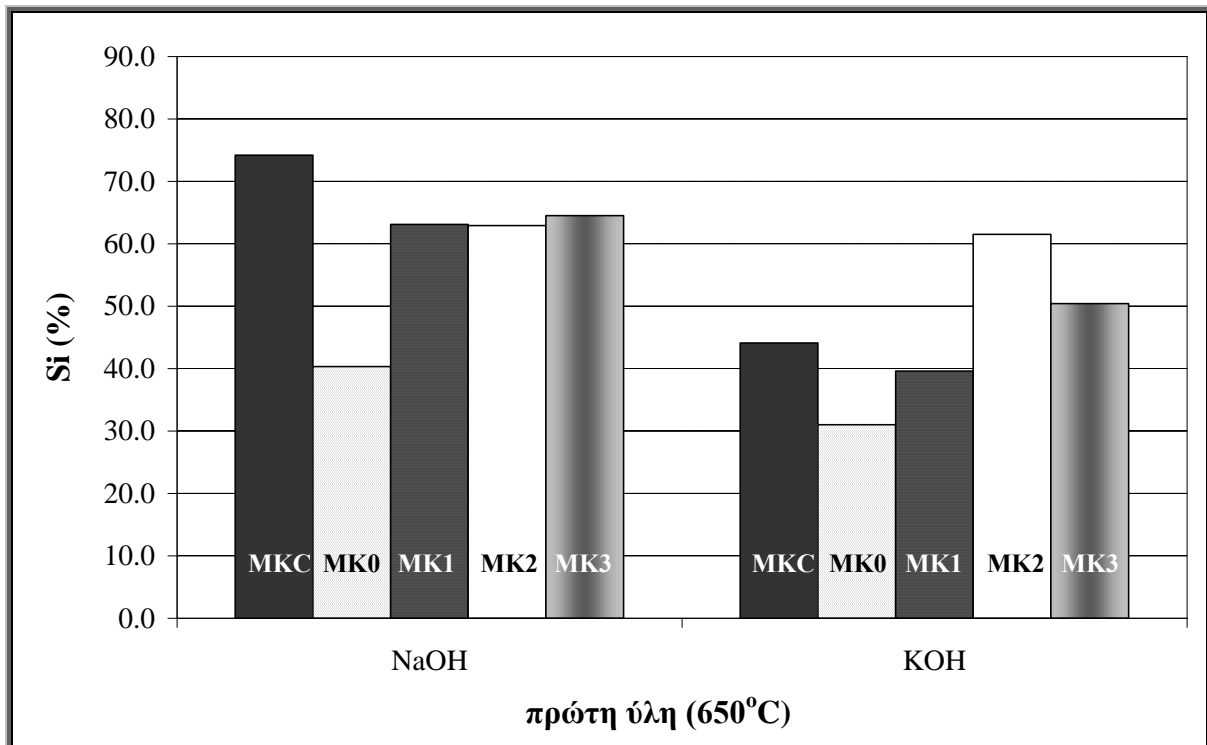


Σχήμα 8.7: Ποσοστό διαλυτοποιημένου Al (%) πρώτων υλών (MK0, MK1, MK2 και MK3), σε συνάρτηση με τη θερμοκρασία έψησης (NaOH 10M)

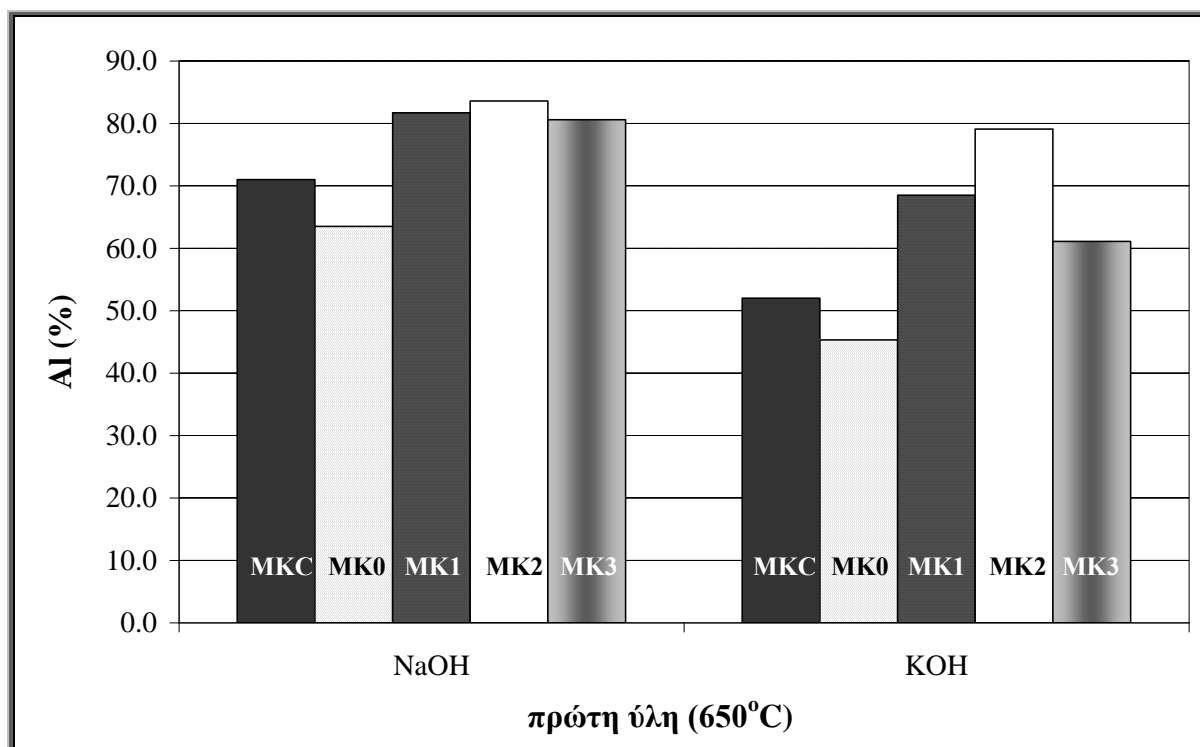
8.4. Σύγκριση μετακαολινών

Στα Σχήματα 8.8 και 8.9 παρουσιάζεται η σύγκριση των μετακαολινών που χρησιμοποιήθηκαν. Όπως παρατηρήθηκε από τα αποτελέσματα διαλυτοποιήσεων η θερμοκρασία έψησης των 650°C σε όλους τους μετακαολίνες έδωσε το υψηλότερο ποσοστό διαλυτοποίησης Si και Al και γι' αυτό το λόγο τα υλικά συγκρίνονται μεταξύ τους σε αυτή τη θερμοκρασία έψησης. Όπως έχει ήδη αναφερθεί το εύρος της διαλυτοποίησης σε NaOH είναι υψηλότερο από το εύρος της διαλυτοποίησης σε KOH. Στην περίπτωση του Si, ο εμπορικός μετακαολίνης MKC παρουσιάζει το μεγαλύτερο ποσοστό διαλυτοποίησης. Στην περίπτωση του Al όμως, το υψηλότερο ποσοστό διαλυτοποίησης παρουσιάζεται στους μετακαολίνες MK1 και MK2. Ο μετακαολίνης MKC αποτελείται, σχεδόν εξολοκλήρου, από μετακαολινίτη ($Al_2O_3 \cdot 2SiO_2$). Η αναμενόμενη αναλογία διαλυτού Si προς διαλυτό Al είναι 1.037 και η αναλογία που μετρήθηκε είναι 1.045. Επομένως, από τα αποτελέσματα συμπεραίνεται ότι περίπου το 70% του μετακαολινίτη διαλυτοποιείται στις συγκεκριμένες συνθήκες. Στα υπόλοιπα δείγματα, η ύπαρξη δευτερευουσών φάσεων δεν επιτρέπει τον προσδιορισμό του διαλυτοποιημένου μετακαολινίτη. Το γεγονός ότι τα ποσοστά διαλυτοποιημένου Al και Si δεν ακολουθούν την αναλογία του μετακαολινίτη υποδεικνύει την ύπαρξη και άλλων αργιλοπυριτικών φάσεων που διαλυτοποιούνται ταυτόχρονα. Εκτός από τις διαφορές της ορυκτολογικής σύστασης, οι διαφορές στη διαλυτοποίηση μπορούν να αποδοθούν σε διαφορές της κρυσταλλικότητας του αρχικού καολινίτη. Ανάλογη συσχέτιση έχει βρεθεί στην περίπτωση της αντίδρασης μεταξύ μετακαολινών και $Ca(OH)_2$ [124,125].

Συνοψίζοντας, την καλύτερη συμπεριφορά στα ποσοστά διαλυτοποίησης Si και Al επέδειξε ο καολίνης MK2, με ακόλουθο τον MK1 και χειρότερη ο MK0. Παρά το γεγονός ότι υπάρχουν διακυμάνσεις στο εύρος διαλυτοποίησης όλων των υλικών τα ποσοστά διαλυτοποιημένου Si και Al είναι ικανοποιητικά και φανερώνουν υψηλό δυναμικό γεωπολυμερισμού.



Σχήμα 8.8: Ποσοστό Si (%) διαλυτοποιημένων πρώτων υλών κατόπιν θερμικής επεξεργασίας τους (650°C), σε διαλύματα NaOH/ KOH 10M



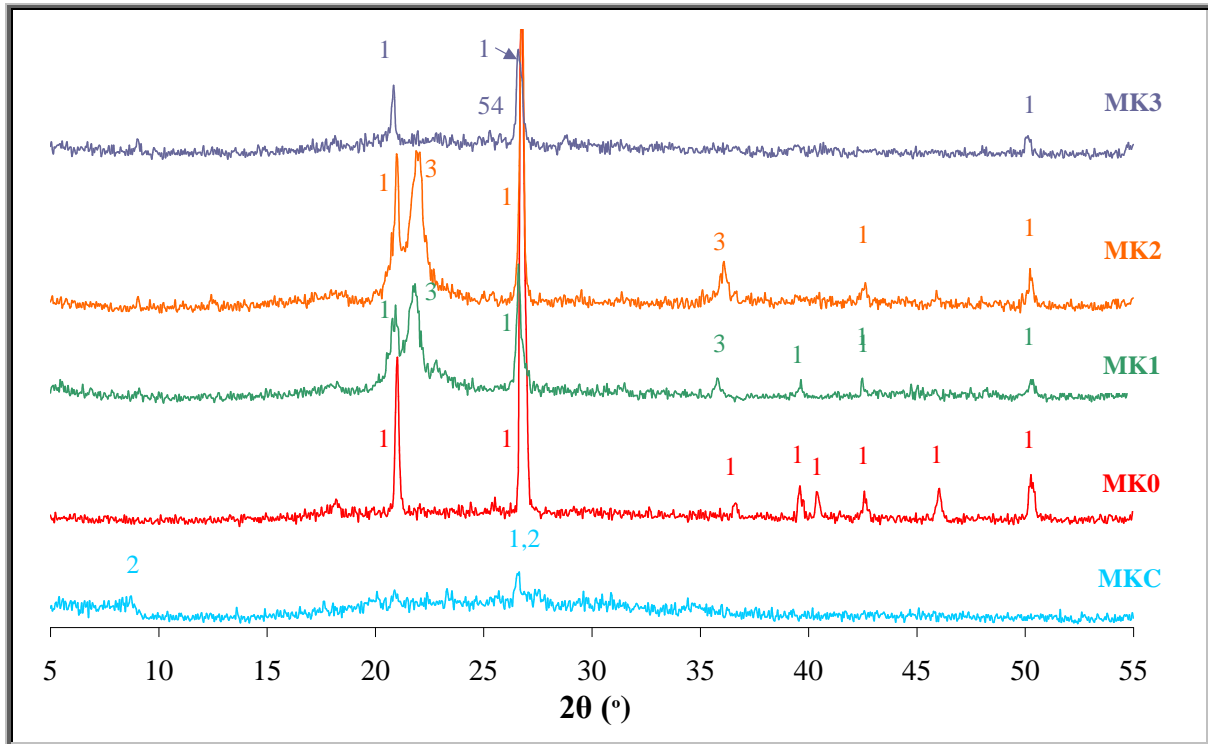
Σχήμα 8.9: Ποσοστό Al (%) διαλυτοποιημένων πρώτων υλών κατόπιν θερμικής επεξεργασίας τους (650°C), σε διαλύματα NaOH/ KOH 10M

8.5. Χαρακτηρισμός στερεού υπολείμματος

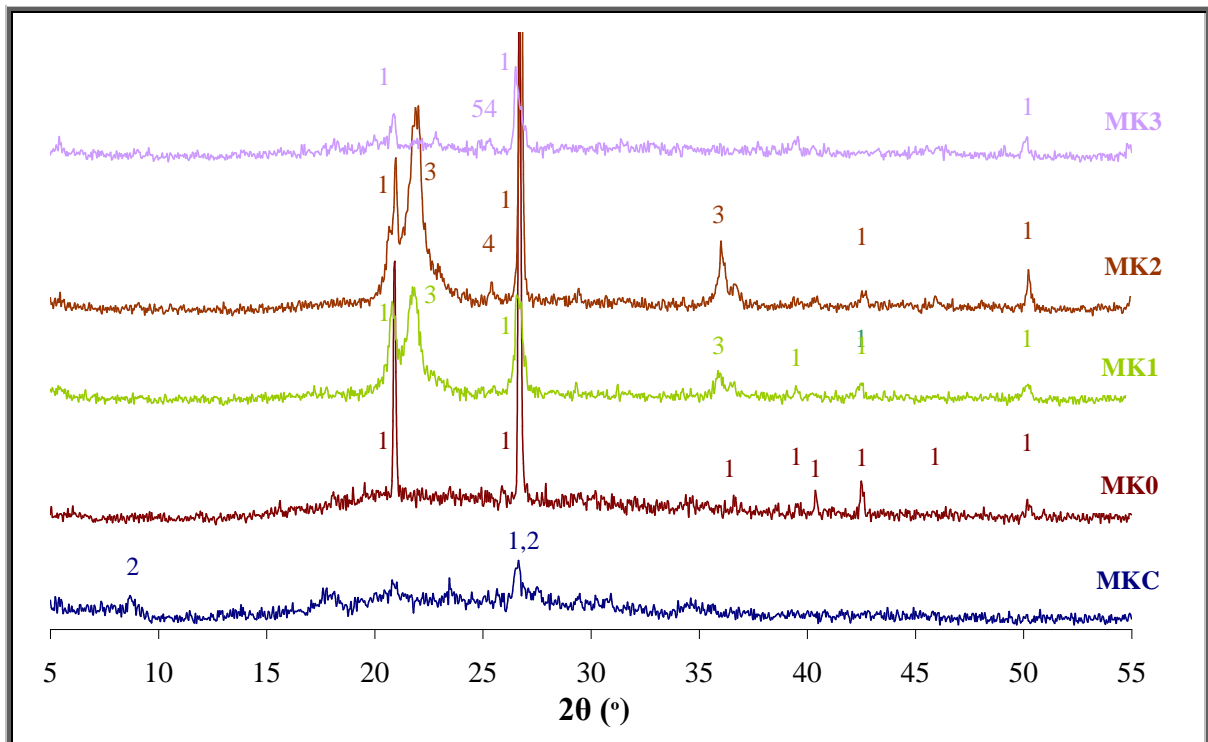
Όπως έχει περιγραφεί στο Πειραματικό μέρος (6.3) μετά την αλκαλική διαλυτοποίηση το στερεό υπόλειμμα εξετάστηκε με XRD, για τυχόν διαφοροποιήσεις, σε σχέση με το αρχικό δείγμα.

Στα παρακάτω Σχήματα 8.10 και 8.11 γίνεται παράθεση των ακτινογραφημάτων XRD των στερεών υπολειμμάτων που προέκυψαν μετά τη διήθηση των θερμικά επεξεργασμένων καολινών, στους 650 και 750°C, αντίστοιχα.

Σύμφωνα με τα ακτινογραφήματα αυτά δεν παρατηρείται καμία νέα ορυκτολογική φάση στα υπολείμματα όλων των δειγμάτων που επεξεργάστηκαν και στις δύο θερμοκρασίες. Οι προϋπάρχουσες ανακλάσεις των κρυσταλλικών φάσεων του ιλλίτη, χαλαζία, χριστοβαλίτη, θεικού αργιλίου και θεικού κάλιο-αργιλίου εξακολουθούν να υφίστανται, αν και με μικρότερη ένταση γενικά, στα στερεά υπολείμματα διαλυτοποίησης. Αυτό πρακτικά σημαίνει ότι οι αρχικές κρυσταλλικές φάσεις δεν διαφοροποιήθηκαν εξαιτίας των αλκαλικών συνθηκών.



Σχήμα 8.10: Διαγράμματα XRD των στερεών υπολειμμάτων των θερμικά επεξεργασμένων πρώτων υλών στους 650°C, μετά από παραμονή σε διάλυμα NaOH 10M
(1: χαλαζίας, 2: ιλλίτης, 3: χριστοβαλίτης, 4: θεικό αργίλιο, 5: θειικό κάλιο-αργίλιο)



Σχήμα 8.11: Διαγράμματα XRD των στερεών υπολειμμάτων των θερμικά επεξεργασμένων πρώτων υλών στους 750°C, μετά από παραμονή σε διάλυμα NaOH 10M
(1: χαλαζίας, 2: ιλλίτης, 3: χριστοβαλίτης, 4: θεικό αργίλιο, 5: θειικό κάλιο-αργίλιο)

8.6. Συμπεράσματα

Στο Κεφάλαιο 8 μελετήθηκε η διαλυτοποίηση 5 θερμικά επεξεργασμένων καολινών διαφορετικής χημικής και ορυκτολογικής σύστασης σε αλκαλικά διαλύματα NaOH και KOH με σκοπό την εκτίμηση του δυναμικού γεωπολυμερισμού. Όπως προέκυψε:

- Όλοι οι μετακαολίνες που εξετάστηκαν παρουσιάζουν ικανοποιητικό εύρος διαλυτοποίησης σε αλκαλικά διαλύματα επομένως είναι κατάλληλοι ως πρώτη ύλη για γεωπολυμερή.
- Μεγαλύτερο εύρος διαλυτοποίησης παρουσιάζεται μετά από θερμική επεξεργασία των καολινών στους 650°C.
- Το Si και το Al παρουσιάζουν συγχρονισμένη συμπεριφορά κατά την αλκαλική διαλυτοποίηση.
- Οι μετακαολίνες παρουσιάζουν διαφοροποιήσεις κατά την αλκαλική διαλυτοποίηση, οι οποίες οφείλονται σε διαφορές της χημικής και ορυκτολογικής σύστασης.

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 9

ΕΠΙΔΡΑΣΗ ΠΑΡΑΜΕΤΡΩΝ ΣΤΟΝ ΓΕΩΠΟΛΥΜΕΡΙΣΜΟ

Στο παρόν κεφάλαιο περιγράφεται η διερεύνηση της επίδρασης δύο παραμέτρων σύνθεσης στο γεωπολυμερισμό του μετακαολίνης. Συγκεκριμένα διερευνώνται ο λόγος Si/Al και το είδος του αλκαλικού κατιόντος ή λόγος Na/(Na+K), διατηρώντας κάθε φορά όλες τις παραμέτρους σύνθεσης σταθερές και μεταβάλλοντας μόνο μία εκ των δύο μελετώμενων παραμέτρων. Ως πρώτη ύλη στη σύνθεση των γεωπολυμερών για αυτή τη σειρά των πειραμάτων χρησιμοποιήθηκε ο εμπορικός μετακαολίνης MSC διότι έχει το χαμηλότερο ποσοστό προσμίξεων σε σχέση με τους υπόλοιπους μετακαολίνες που χρησιμοποιήθηκαν στο γεωπολυμερισμό.

9.1. Επίδραση λόγου Si/Al

Ο λόγος Si/Al επιδρά στη δομή των γεωπολυμερών και είναι σημαντικός διότι καθορίζει τις ιδιότητες καθώς και το εύρος των εφαρμογών τους. Η αναλογία των ιόντων Si και Al όπως προκύπτει από το λόγο Si/Al συνδέεται με την αναλογία των ιόντων αυτών στην αργιλοπυριτική γέλη και συνεπώς με την αναλογία των ιόντων Si και Al της πρώτης ύλης και του διαλύματος ενεργοποίησης. Ο λόγος Si/Al που αναφέρεται στη βιβλιογραφία καθώς και στην παρούσα διατριβή αφορά το συνολικό Si και Al που βρίσκεται στο αρχικό μείγμα (μετακαολίνης και διάλυμα ενεργοποίησης) και όχι στο Si και Al που έχει δεσμευτεί στο σχηματισμό της γεωπολυμερικής μήτρας και που δεν είναι εύκολο να προσδιοριστεί. Ο λόγος αυτός δε μπορεί να χρησιμοποιηθεί για τη σύγκριση διαφορετικών πρώτων υλών που έχουν διαφορετική χημική και ορυκτολογική σύσταση.

Το είδος του αλκαλίου που χρησιμοποιήθηκε για τη σύνθεση των δειγμάτων αυτών ήταν το Na με λόγο Na/Al ίσο με 1.00 σε όλες τις περιπτώσεις. Επίσης, ο λόγος H₂O/Na₂O διατηρήθηκε ίσος με 11 για όλες τις συνθέσεις. Η επιλογή των τιμών προέκυψε σύμφωνα με τη βιβλιογραφία που αφορά σε γεωπολυμερή από μετακαολίνη [11,140,141]. Οι παράμετροι αυτοί παρέμειναν σταθεροί για να γίνει διερεύνηση μόνο του λόγου Si/Al. Τα αποτελέσματα των αντοχών των γεωπολυμερών σε μονοαξονική ανεμπόδιστη θλίψη αποτέλεσαν κριτήριο για την απόδοση κάθε σύνθεσης. Αυτό προκύπτει κυρίως από το χαμηλό κόστος, από την απλότητα και αμεσότητα των δοκιμών αντοχής σε θλίψη, όπως επίσης και στη σπουδαιότητα της ανάπτυξης μηχανικών αντοχών σε μία πληθώρα εφαρμογών των υλικών αυτών στον κατασκευαστικό κλάδο.

Τα γεωπολυμερή που συντέθηκαν είχαν ονομαστική χημική σύσταση Na (SiO₂)_x·(AlO₂)_·5.5H₂O όπως προκύπτει και από την εμπειρική εξίσωση του καθηγητή J. Davidovits [7] (όπου x = 1.06, 1.25, 1.50, 1.75 και 2.00). Ο λόγος Si/Al της πρώτης ύλης MSC χωρίς την προσθήκη διαλυτού πυριτίου ήταν 1.06 και προστέθηκε ανάλογη ποσότητα διαλυτού πυριτίου στο διάλυμα ενεργοποίησης έτσι ώστε ο λόγος αυτός να πάρει τις τιμές 1.25 έως και

2.00. Γεωπολυμερή με τιμές λόγου Si/Al >2.00 απαιτούν περισσότερο νερό στο διάλυμα ενεργοποίησης (δηλαδή $H_2O/Na_2O > 11$) ώστε να είναι εφικτή η διαλυτοποίηση του Si και να μην υπάρξει καταβύθιση και δημιουργία ιζήματος στο διάλυμα. Συνοψίζοντας, η σύνθεση των γεωπολυμερών έγινε σύμφωνα με τις τιμές των παραμέτρων που εμφανίζονται στον Πίνακα 9.1.

Πίνακας 9.1: Παράμετροι σύνθεσης γεωπολυμερών μετακαολίνη MSC

Παράμετρος	Τιμές
Si/Al	1.06, 1.25, 1.50, 1.75 και 2.00
H ₂ O/Na ₂ O	11.00
Na/Al	1.00

Η χημική και ορυκτολογική σύσταση του μετακαολίνη MSC καθώς και η διαδικασία σύνθεσης των γεωπολυμερών έχουν αναφερθεί λεπτομερώς στο Κεφάλαιο 6.

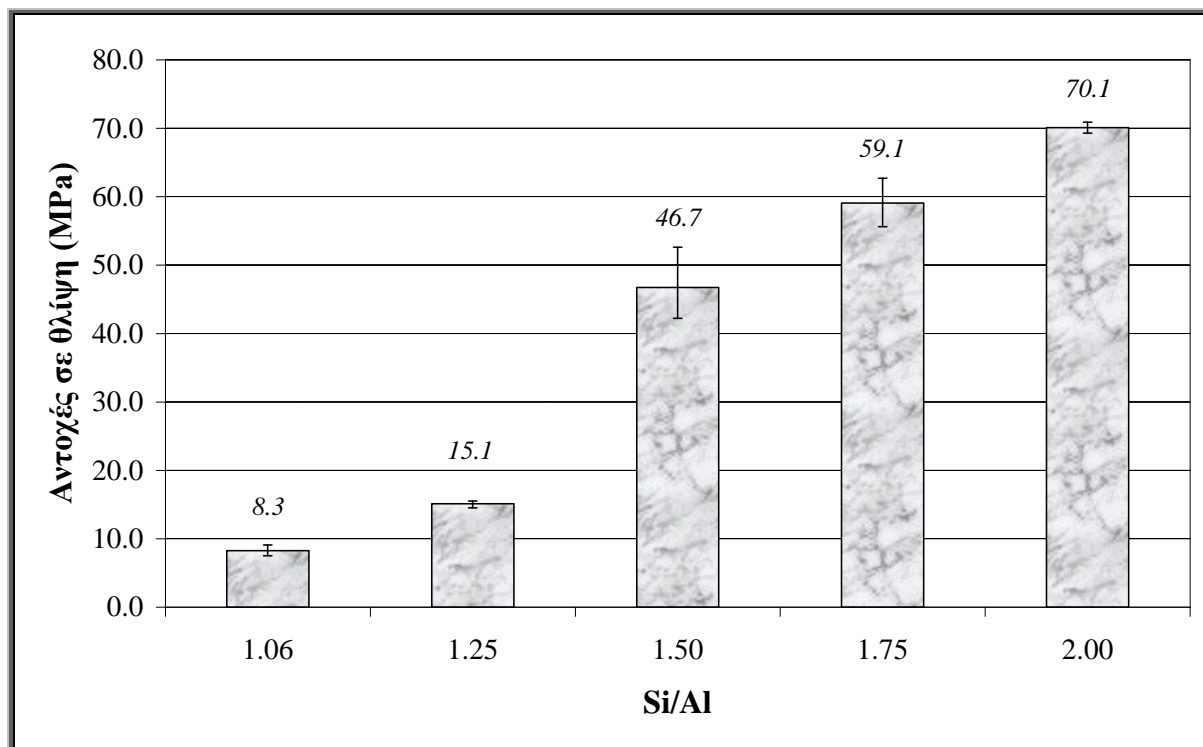
9.1.1. Ανάπτυξη μηχανικών ανοχών

Στο Σχήμα 9.1 παρουσιάζονται οι αντοχές 7 ημερών των παραγόμενων γεωπολυμερών σε θλίψη από τον μετακαολίνη MSC σε συνάρτηση με το λόγο Si/Al στο μείγμα των πρώτων υλών. Οι τιμές που δίνονται είναι ο μέσος όρος τριών μετρήσεων.

Όπως προκύπτει από το Σχήμα 9.1 τα γεωπολυμερή του μετακαολίνη MSC με λόγο Si/Al = 2.0 εμφανίζουν τη μεγαλύτερη αντοχή σε θλίψη (70.1 MPa). Τα γεωπολυμερή χωρίς προσθήκη διαλυτού πυριτίου με λόγο Si/Al=1.06 επέδειξαν τις χαμηλότερες τιμές αντοχών (8.3 MPa). Τα γεωπολυμερή που προέκυψαν με την προσθήκη διαλυτού πυριτίου με λόγο Si/Al = 1.25 είχαν περίπου διπλάσιες αντοχές από τα γεωπολυμερή με λόγο Si/Al = 1.06 και ίσες με 15.1 MPa. Επιπλέον προσθήκη ποσότητας διαλυτού πυριτίου στο διάλυμα ενεργοποίησης προκαλεί ραγδαία αύξηση των αντοχών των γεωπολυμερών με λόγο Si/Al = 1.50 από 15.1 MPa σε 46.7 MPa.

Μια πιθανή εξήγηση για την αύξηση των αντοχών σε θλίψη των παραγόμενων γεωπολυμερών είναι ο σχηματισμός Si-O-Si δεσμών που είναι ισχυρότεροι από τους Si-O-Al δεσμούς. Όσο αυξάνεται το διαλυτό πυρίτιο στο διάλυμα ενεργοποίησης τόσο αυξάνεται η περιεκτικότητα σε Si-O-Si δεσμούς [140]. Η τάση αυτή, δηλαδή η αύξηση των μηχανικών αντοχών με την προσθήκη του διαλυτού πυριτίου έχει αναφερθεί στη βιβλιογραφία τόσο για γεωπολυμερή από μετακαολίνη, όσο και για γεωπολυμερή από ιπτάμενη τέφρα [41,57,140].

Όπως γίνεται αντιληπτό, το μεγάλο αυτό εύρος αντοχών από 8.3 έως 70.1 MPa υποδεικνύει την αναγκαιότητα της προσθήκης διαλυτού πυριτίου στο διάλυμα ενεργοποίησης για την ανάπτυξη μηχανικών αντοχών στα γεωπολυμερή και ουσιαστικά καθιστά σημαντική την παράμετρο Si/Al για κάθε πρώτη ύλη.



Σχήμα 9.1: Αντοχές σε θλίψη γεωπολυμερών από μετακαολίνη MSC, σε συνάρτηση με το λόγο Si/Al

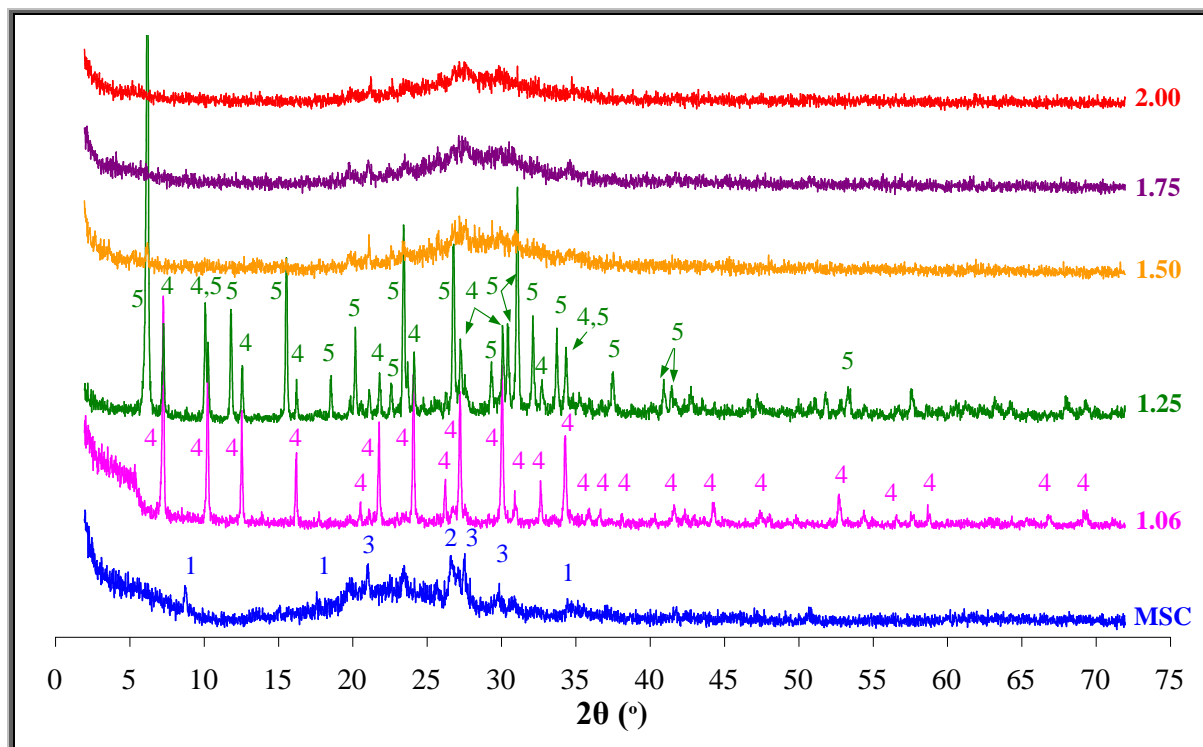
9.1.2. Χαρακτηρισμός γεωπολυμερών

Στο Σχήμα 9.2 παρουσιάζονται τα ακτινογραφήματα XRD του εμπορικού μετακαολίνης MSC και των αντίστοιχων γεωπολυμερών με λόγους Si/Al από 1.06 έως 2.00.

Σύμφωνα με το Σχήμα ο μετακαολίνης είναι κυρίως άμορφος με προσμίξεις χαλαζία ($d = 3.34 \text{ \AA}$), ιλλίτη ($d = 10.00 \text{ \AA}$) και αστρίων ($d = 3.29 \text{ \AA}$).

Η ευρεία καμπύλη που εμφανίζεται στην περιοχή $22\text{--}32^\circ$ είναι χαρακτηριστική των παραγόμενων γεωπολυμερών. Πιο συγκεκριμένα η περιοχή μεταξύ $27\text{--}29^\circ$, σύμφωνα με τη βιβλιογραφία, αποτελεί χαρακτηριστικό γνώρισμα των γεωπολυμερών ανεξαρτήτως της αργιλοπυριτικής πρώτης ύλης, του διαλύματος ενεργοποίησης και των συνθηκών ωρίμανσης [53].

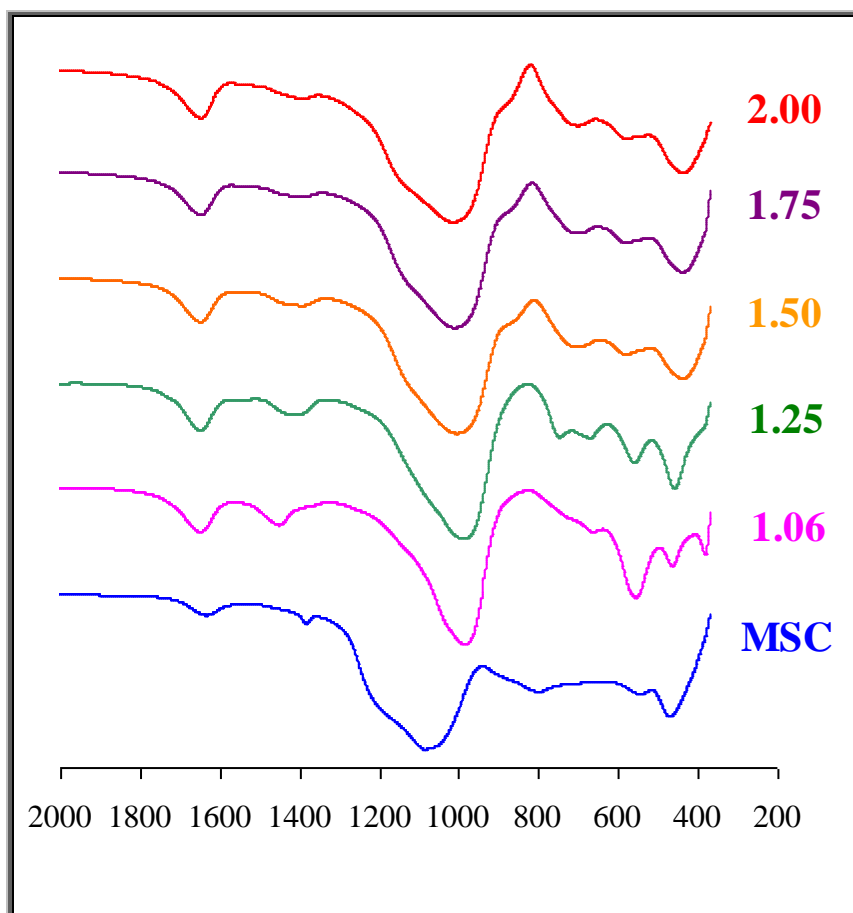
Στα γεωπολυμερή με λόγους Si/Al = 1.06 και Si/Al = 1.25 παρατηρείται ο σχηματισμός νέων ζεολιθικών φάσεων οι οποίες δεν υπάρχουν στην πρώτη ύλη. Πιο συγκεκριμένα για το λόγο Si/Al=1.06 εμφανίζεται ο ζεόλιθος A ($\text{Na}_{12}\text{Al}_{12}\text{Si}_{12}\text{O}_{48}\cdot 27\text{H}_2\text{O}$ ή $\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 4.5\text{H}_2\text{O}$) ($d = 12.31 \text{ \AA}$) ενώ για λόγο Si/Al = 1.25 εμφανίζονται εκτός από τον ζεόλιθο A και φογιαζίτης ($\text{Na}_2\text{Al}_2\text{Si}_{2.4}\text{O}_{8.8}\cdot 6.7\text{H}_2\text{O}$ ή $\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2.4\text{SiO}_2 \cdot 6.7\text{H}_2\text{O}$) ($d = 14.50 \text{ \AA}$). Είναι χαρακτηριστικό ότι ο λόγος Si/Al των ζεολιθικών φάσεων που σχηματίζονται ακολουθεί τον λόγο Si/Al του αρχικού μείγματος. Οι χαρακτηριστικές ανακλάσεις των αστρίων και του χαλαζία είναι ιδιαίτερα ασθενείς ενώ του ιλλίτη έχουν εξαφανιστεί.



Σχήμα 9.2: Διαγράμματα XRD του μετακαολίνη MSC και των αντίστοιχων γεωπολυμερών, σε σχέση με το λόγο Si/Al (1: ιλλίτης, 2: χαλαζίας, 3: άστριοι, 4: ζεόλιθος A, 5: φογιαζίτης)

Στο Σχήμα 9.3 παρουσιάζονται τα φάσματα FTIR του μετακαολίνη MSC και των γεωπολυμερών με λόγους Si/Al από 1.06 έως 2.00.

Σε όλα τα φάσματα των παραγόμενων γεωπολυμερών για τους διαφορετικούς λόγους Si/Al και του μετακαολίνη MSC παρατηρείται ότι η μέγιστη απορρόφηση βρίσκεται στην περιοχή $\sim 900\text{-}1200\text{ cm}^{-1}$. Αυτή η απορρόφηση σχετίζεται με τις ασύμμετρες δονήσεις τάσης Si-O-T (όπου T: Si ή Al) καθώς και τις ασύμμετρες δονήσεις τάσης T-O-M (όπου M: αλκαλικό ιόν). Η απορρόφηση αυτή είναι ιδιαίτερα ευαίσθητη από το μήκος και τη γωνία του δεσμού Si-O-T. Στην περίπτωση του φάσματος του μετακαολίνη MSC η απορρόφηση αυτή εντοπίζεται στους 1088 κυματαριθμούς ενώ όπως φαίνεται από τα φάσματα των γεωπολυμερών για διαφορετικούς λόγους Si/Al αυτή μετατοπίζεται σε χαμηλότερους κυματαριθμούς. Η μετατόπιση αυτή είναι ενδεικτική της υποκατάστασης του Si από Al και είναι χαρακτηριστική του γεωπολυμερισμού [63,243,244]. Οι ασύμμετρες δονήσεις τάσης του δεσμού Si-O απορροφούν μεταξύ $950\text{-}1090\text{ cm}^{-1}$ όπου και παρατηρείται η μετατόπιση της κύριας κορυφής. Ο δεσμός Al-O είναι ασθενέστερος του Si-O δεσμού και αυτό αιτιολογεί τη μείωση της απορρόφησης από την υποκατάσταση του Si από το Al [188]. Η μετατόπιση της κορυφής Si-O-T σε χαμηλότερους κυματαριθμούς συμβαίνει διότι η αργιλοπυριτική γέλη που σχηματίζεται κατά τα πρώιμα στάδια της αντίδρασης του γεωπολυμερισμού είναι πλούσια σε Al. Στη συνέχεια, με τη συμμετοχή του Si (του Si από την πρώτη ύλη ή/και του διαλυτού Si που προστίθεται στο διάλυμα ενεργοποίησης) στην ήδη σχηματιζόμενη γεωπολυμερική γέλη και την αύξηση των διασταυρούμενων συνδέσεων στο πλέγμα, η κορυφή αυτή μετατοπίζεται σε υψηλότερους κυματαριθμούς [245].



Σχήμα 9.3: FTIR φάσματα του μετακαολίνη MSC και των αντίστοιχων γεωπολυμερών, σε σχέση με το λόγο Si/Al

Στον Πίνακα 9.2 παρουσιάζονται οι κυματαριθμοί της κύριας κορυφής των παραγόμενων γεωπολυμερών για λόγο 1.06 έως 2.00, καθώς και του μετακαολίνη.

Πίνακας 9.2: Κυματαριθμός κύριας απορρόφησης, σε συνάρτηση με τον λόγο Si/Al των γεωπολυμερών

Λόγος Si/Al	Κυματαριθμός (cm ⁻¹)
MSC	1088
1.06	986
1.25	989
1.50	1007
1.75	1012
2.00	1016

Η ευρεία πεπλατυσμένη κορυφή που εμφανίζεται στα ~ 800 cm⁻¹ στο φάσμα FTIR του μετακαολίνη MSC οφείλεται σε δονήσεις τάσης του δεσμού Al(VI)-O όπου το Al έχει αριθμό σύνταξης 6 (6-fold coordination). Η κορυφή αυτή δεν εμφανίζεται στα προϊόντα γεωπολυμερισμού για λόγους Si/Al 1.06 έως 2.00. Αυτό πιθανόν οφείλεται στο γεγονός ότι η

συμμετοχή του Al στο γεωπολυμερικό πλέγμα οδηγεί σε αλλαγή του αριθμού σύνταξης από 6 σε 4.

Η πολύ μικρή κορυφή που εμφανίζεται στα $\sim 545 \text{ cm}^{-1}$ στο φάσμα του μετακαολίνη MSC αποδίδεται σε δονήσεις κάμψης Si-O-Al. Στα $\sim 470 \text{ cm}^{-1}$ οι εντός επιπέδου δονήσεις κάμψης (in plane) οφείλονται σε δεσμούς Si-O [246]. Στην περιοχή μεταξύ $\sim 500 - 800 \text{ cm}^{-1}$ αυτές οι δύο κορυφές του μετακαολίνη αντικαθίστανται από ασθενέστερες κορυφές σε διαφορετικούς όμως κυματαριθμούς. Οι νεοσχηματιζόμενες κορυφές σύμφωνα με τα φάσματα FTIR είναι κατά περίπτωση για τα προϊόντα με διάφορους λόγους Si/Al στενές και οξύληκτες ή ευρείες και πεπλατυσμένες. Σε κάθε περίπτωση η αλλαγή αυτή υποδεικνύει την κατανώση του μετακαολίνη προς σχηματισμό άμορφου γεωπολυμερικού πλέγματος ή ζεολιθικών φάσεων. Πιο συγκεκριμένα, όπως φαίνεται στο Σήμα 9.3, στην περιοχή μεταξύ $\sim 500 - 800 \text{ cm}^{-1}$ για τα γεωπολυμερή που είναι (Si/Al = 1.50, 1.75 και 2.00) εμφανίζονται δύο νέες μικρές κορυφές σχετικά ευρείες και πεπλατυσμένες (~ 580 και $\sim 700 \text{ cm}^{-1}$). Η κορυφή στους ~ 700 κυματαριθμούς αποδίδεται στη συζευγμένη δόνηση Si(Al)-O [61,62] και συγκεκριμένα στις συμμετρικές δονήσεις τάσης των Si(Al)-O-Si γεφυρών.

Βιβλιογραφικά αναφέρεται ότι στη δομή των πυριτικών ειδών που έχουν πολυμεριστεί σε μεγάλο βαθμό οι δακτύλιοι Si-O (silicoxygen rings) εμφανίζονται συνήθως ως τριμελείς μέχρι και εξαμελείς [188]. Κατά το γεωπολυμερισμό η προσθήκη διαλυτού Si έχει ως αποτέλεσμα το σχηματισμό μεγαλύτερων πυριτικών μονάδων όπως 4-μερή, 5-μερή έως και 9-μερή καθώς και ενώσεων αυτών [51]. Η μάλιστα στα $\sim 580 \text{ cm}^{-1}$ μπορεί να αποδοθεί σε κυκλοπυριτικές δονήσεις και το πλάτος της σχετίζεται με τη διατάραξη (disorder) ή τον αποσχηματισμό των εξαμελών Si-O δακτυλίων [188]. Η κορυφή στα $\sim 440 \text{ cm}^{-1}$ που εμφανίζεται στα γεωπολυμερή με λόγο Si/Al ≥ 1.50 είναι ενδεικτική των δονήσεων κάμψης μεταξύ Si-O-Si και δεν επηρεάζεται από το περιεχόμενο Al [61].

Όλες οι προαναφερόμενες απορροφήσεις είναι χαρακτηριστικές μίας αργιλοπυριτικής πολυμερικής δομής και παρατηρούνται ανεξάρτητα από την πρώτη ύλη και τον τρόπο σύνθεσης [247].

Τα προϊόντα με λόγο Si/Al = 1.06 (χωρίς προσθήκη διαλυτού πυριτίου) και 1.25 είναι κυρίως κρυσταλλικά και περιέχουν ζεολιθικές φάσεις. Το φάσμα FTIR του προϊόντος με λόγο Si/Al = 1.06 εμφανίζει μία οξεία κορυφή χαμηλής εντάσεως στα $\sim 665 \text{ cm}^{-1}$ η οποία δεν υπάρχει στα άμορφα προϊόντα. Τα γεωπολυμερή χαρακτηρίζονται και ως τα άμορφα ανάλογα των ζεόλιθων. Σύμφωνα με την βιβλιογραφία κατά την κρυσταλλοποίηση των ζεολιθικών φάσεων έχει προταθεί η υπόθεση ότι στην επιφάνεια της άμορφης Na-αργιλοπυριτικής γέλης (SASG- sodium aluminosilicate gel) σχηματίζονται (zeolite seeds) μικροί ζεόλιθοι που ουσιαστικά εμβολίζουν την επιφάνεια της γέλης προκειμένου να δημιουργηθούν οι κρυσταλλικές φάσεις και ακολουθεί αντίδραση μεταξύ των νεοσχηματιζόμενων ενεργών ολιγομερών και της άμορφης γέλης. Οι διαφοροποιήσεις στην περιοχή μεταξύ $650-700 \text{ cm}^{-1}$ είναι χαρακτηριστικές της κρυσταλλοποίησης των πρόδρομων ζεόλιθων [248] (οι πρόδρομες αργιλοπυριτικές ενώσεις που λόγω διαφορετικών συνθηκών δεν κατέληξαν να συμμετέχουν σε ένα τρισδιάστατο άμορφο γεωπολυμερικό πλέγμα).

Πιο συγκεκριμένα, όσο αυξάνεται ο βαθμός κρυσταλλικότητας η κορυφή στα 700 μετατοπίζεται σε χαμηλότερους κυματαριθμούς ($\sim 665 \text{ cm}^{-1}$). Η αλλαγή αυτή υποδεικνύει την έναρξη μίας αντίδρασης εμβολισμού στην επιφάνεια της Na-αργιλοπυριτικής γέλης όπου

το Si απελευθερώνεται και υποκαθίσταται από το Al προς σχηματισμό μίας περισσότερο οργανωμένης δομής [248,249].

Στο δείγμα με λόγο Si/Al = 1.06 η δεύτερη μεγαλύτερη κορυφή εμφανίζεται στους ~ 557 κυματαριθμούς. Η κορυφή αυτή που έχει μικρό εύρος και είναι οξύληκτη αποδίδεται στις δονήσεις διπλών τετραμελών δακτυλίων (D4R) που ανήκουν σε κυβικά πρίσματα [248,250-252]. Η δομή αυτή αντιστοιχεί στον ζεόλιθο A όπως επιβεβαιώνεται και από το ακτινογράφημα XRD του προϊόντος (Σχήμα 9.2). Η αμέσως επόμενη κορυφή εμφανίζεται στους ~ 466 κυματαριθμούς. Η απορρόφηση αυτή οφείλεται σε δονήσεις κάμψης Si-O δεσμών. Η απορρόφηση που εμφανίζεται στους ~ 380 κυματαριθμούς σχετίζεται επίσης με τις ζεολιθικές φάσεις [248].

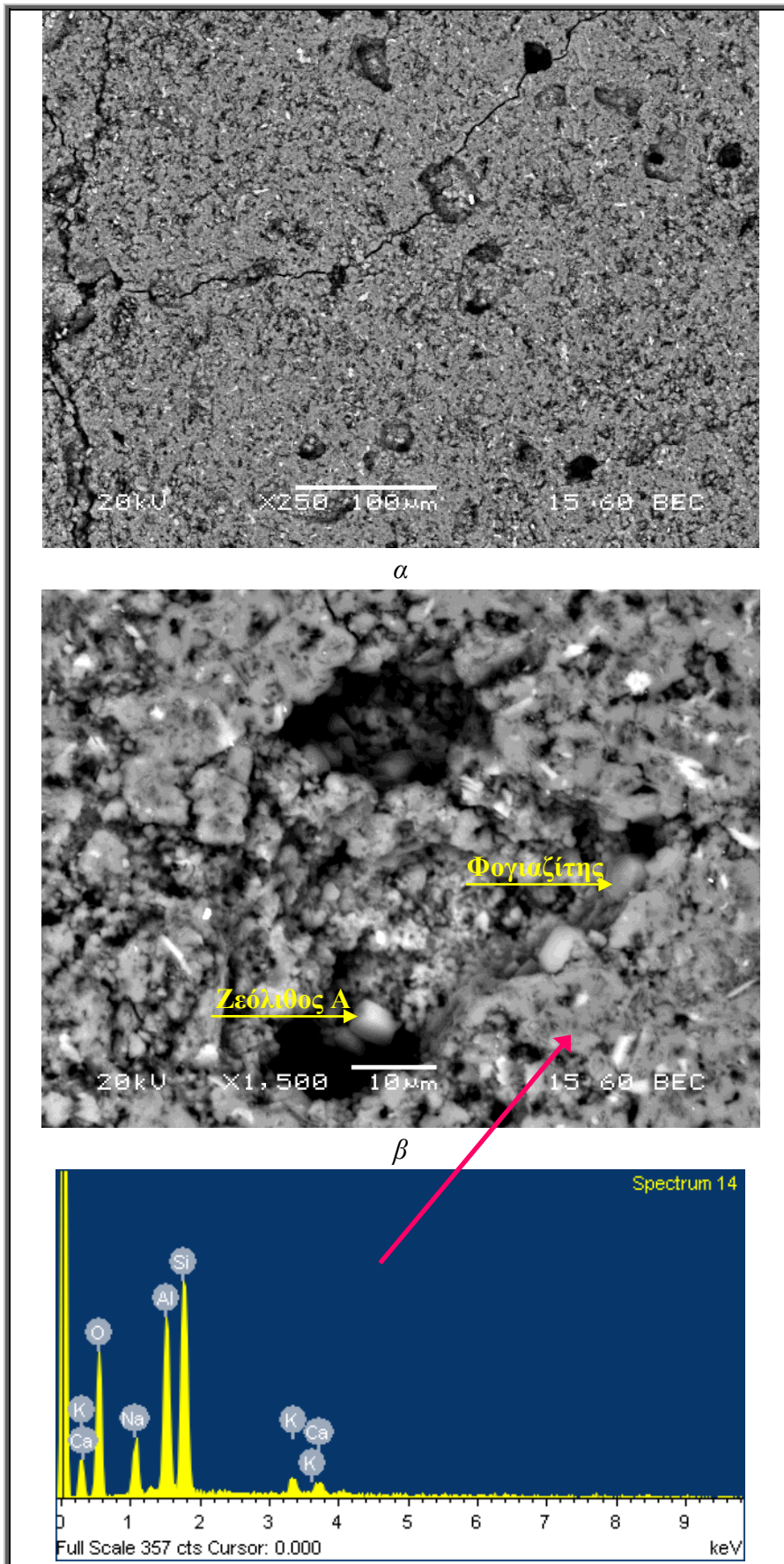
Ανάλογη εικόνα παρατηρείται και στο δείγμα που παρασκευάστηκε με λόγο Si/Al ίσο με 1.25. Η απορρόφηση στους ~ 750 κυματαριθμούς οφείλεται σε συμμετρικές δονήσεις τάσης O-T-O (όπου T: Si ή Al) που σχετίζονται με την εξωτερική σύνδεση των δομικών μονάδων τετραέδρων TO₄ [24]. Η απορρόφηση στα ~700 cm⁻¹ που εμφανίζεται στα άμορφα γεωπολυμερή, εδώ έχει μετατοπισθεί στα ~ 672 cm⁻¹ γεγονός που υποδεικνύει την υποκατάσταση του Si από το Al με σκοπό τη δημιουργία ενός περισσότερο οργανωμένου πλέγματος [248]. Στους ~ 562 κυματαριθμούς η οξύληκτη κορυφή αποδίδεται στους διπλούς εξαμελείς δακτυλίους (D6R) που υπάρχουν στη δομή του φογιαζίτη [253]. Όλες αυτές οι χαρακτηριστικές γενικά στενές και οξύληκτες κορυφές στα φάσματα FTIR για τα δείγματα με λόγο Si/Al = 1.06 και 1.25 είναι χαρακτηριστικά γνωρίσματα ζεολιθικών προϊόντων όπου τα τετράεδρα Al και Si των ζεόλιθων εμφανίζουν έναν επαναλαμβανόμενο προσανατολισμό σχηματίζοντας οργανωμένες δομές σε αντίθεση με τα άμορφα γεωπολυμερή που οι απορροφήσεις τους είναι περισσότερο ευρείες και πεπλατυσμένες [246].

Εδώ θα πρέπει να σημειωθεί ότι σε όλα τα φάσματα FTIR εμφανίζονται 2 απορροφήσεις στους ~ 3450 και 1600 κυματαριθμούς που αποδίδονται στις δονήσεις τάσης και κάμψης των H-O-H, αντίστοιχα [254]. Τέλος, η απορρόφηση στην περιοχή 1400-1450 cm⁻¹ είναι ενδεικτική των προϊόντων ενανθράκωσης [13].

9.1.3. Μικροδομή γεωπολυμερών

Στην Εικόνα 9.1 (α και β) παρουσιάζονται φωτογραφίες SEM του γεωπολυμερούς με λόγο Si/Al = 1.25. Όπως φαίνεται το δείγμα αποτελείται από ένα συνδεδετικό υλικό ανομοιογενές και αρκετά πορώδες. Οι πόροι που διακρίνονται στο δείγμα φτάνουν έως και 20-25 μm περίπου. Στην Εικόνα 9.1 (β) διακρίνονται περιοχές υλικού που δεν έχει πλήρως αντιδράσει και φαίνεται να είναι χαλαρά συνδεδεμένο στο συνδεδετικό υλικό. Επίσης είναι εμφανής η παρουσία κυβικών κρυστάλλων που αντιπροσωπεύουν το ζεόλιθο A καθώς και κρύσταλλοι χαρακτηριστικής δομής φογιαζίτη. Στο συνδεδετικό υλικό υπάρχουν επίσης λευκοί κόκκοι ακανόνιστου σχήματος που αντιστοιχούν στον ιλλίτη και τους αστρίους οι οποίοι προϋπήρχαν στην πρώτη ύλη και δεν αντέδρασαν πλήρως.

Η γεωπολυμερική μήτρα σύμφωνα με τη στοιχειακή ανάλυση έχει μία αναλογία Si/Al περίπου 1.4 και αναλογία Na/Al περίπου 0.6.

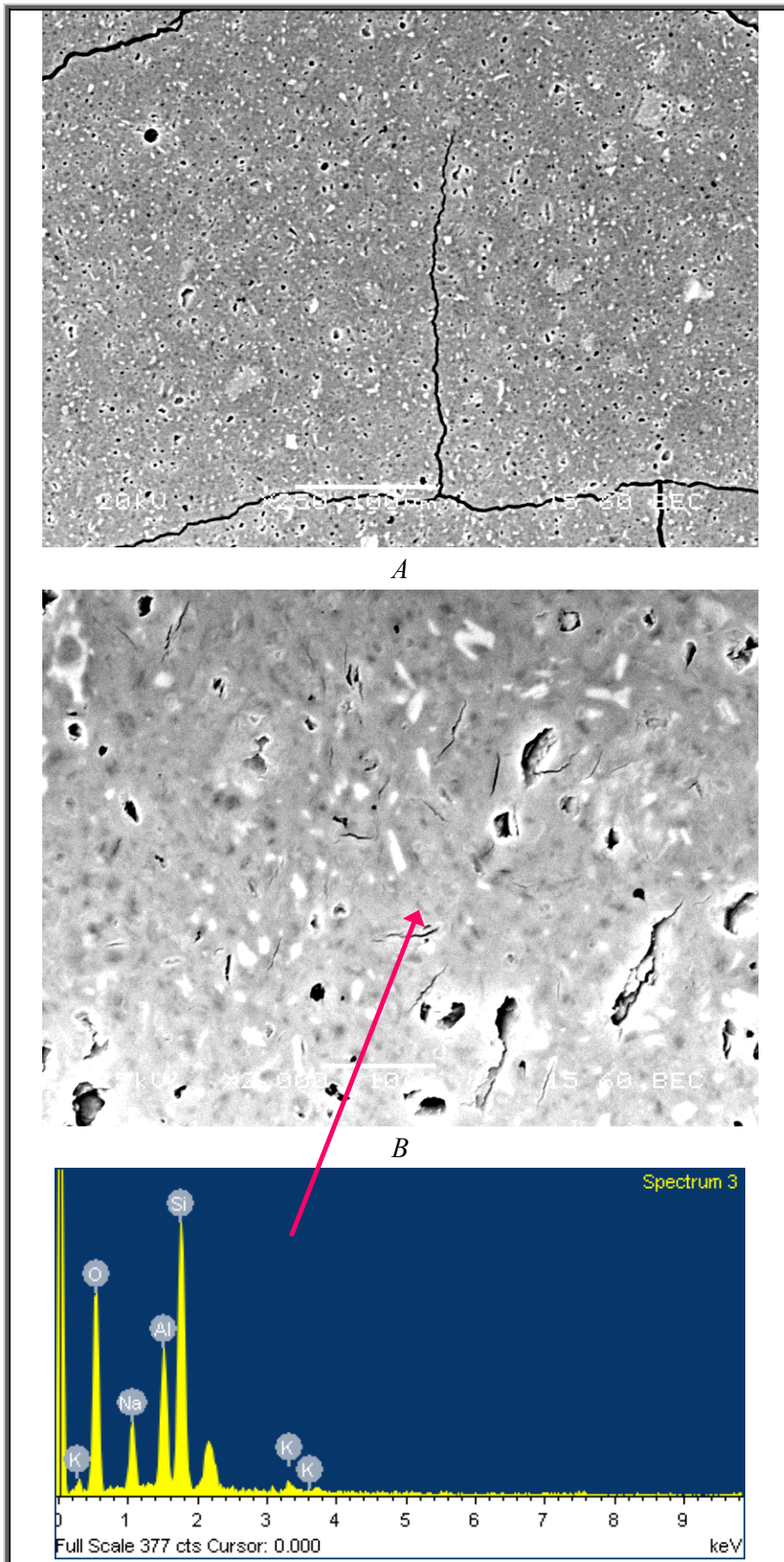


Εικόνα 9.1: Φωτογραφίες μικροσκοπίου SEM γεωπολυμερούς μετακαολίνη MSC με λόγο Si/Al = 1.25

Στην Εικόνα 9.2 (α και β) παρουσιάζονται φωτογραφίες SEM του γεωπολυμερούς με λόγο $\text{Si}/\text{Al} = 2.00$. Όπως φαίνεται και στις δύο φωτογραφίες το δείγμα αποτελείται από ένα συνδεδετικό υλικό το οποίο είναι ομοιογενές και συνεκτικό. Τα κενά σε σχήμα πλάκας (plate-like) που παρατηρούνται στις φωτογραφίες SEM προέκυψαν από σωματίδια μετακαολίνη που δεν αντέδρασαν. Τα κενά αυτά δημιουργούνται κατά τη διαδικασία της στίλβωσης του δείγματος. Επίσης παρατηρούνται μικροί κόκκοι μεγέθους περίπου 1-3 μm που έχουν ενσωματωθεί στο συνδεδετικό υλικό και αντιστοιχούν σε ιλλίτη και άστριους που δεν αντέδρασαν. Οι κόκκοι αυτοί έχουν ακανόνιστο και γωνιώδες σχήμα.

Η σημαντική διαφοροποίηση στη μικροδομή των δύο δειγμάτων για λόγο $\text{Si}/\text{Al} = 1.25$ και 2.00 προκύπτει από τη διαφορά της ποσότητας διαλυτού Si στο διάλυμα ενεργοποίησης το οποίο ελέγχει τον ρυθμό της δομικής αναδιοργάνωσης και συμπύκνωσης κατά τη διάρκεια του γεωπολυμερισμού. Δείγματα με χαμηλό λόγο $[\text{Si}]/\text{Na}_2\text{O}$ στο διάλυμα ενεργοποίησης τείνουν να γεωπολυμεριστούν λιγότερο σε σχέση με αυτά που έχουν μεγαλύτερο λόγο $[\text{Si}]/\text{Na}_2\text{O}$ στο διάλυμα ενεργοποίησης. Η ευκινησία των ιόντων στη γέλη είναι μεγαλύτερη σε χαμηλούς λόγους $[\text{Si}]/\text{Na}_2\text{O}$. Όταν υπάρχει μεγάλη ευκινησία η γέλη αναδιοργανώνεται και συμπυκνώνεται έτσι ώστε να διευκολύνει τη συνάθροιση (aggregation) των πόρων δημιουργώντας μία μικροδομή που περιλαμβάνει συμπαγή σωματίδια γέλης και μεγάλους πόρους διασύνδεσης. Αντίθετα όταν υπάρχει χαμηλή ευκινησία προκύπτει μία τοπική μείωση της πυκνότητας της γέλης καθώς και ένα διασκορπισμένο κατανομημένο πορώδες [140]. Το δείγμα με λόγο $\text{Si}/\text{Al} = 1.25$ έχει ένα χαμηλό λόγο $[\text{Si}]/\text{Na}_2\text{O}$ στο διάλυμα ενεργοποίησης και ίσο με 0.37 ενώ το δείγμα με λόγο $\text{Si}/\text{Al} = 2.00$ έχει σημαντικά μεγαλύτερο λόγο $[\text{Si}]/\text{Na}_2\text{O}$ (1.87). Με αυτόν τον τρόπο δικαιολογείται ο ατελής γεωπολυμερισμός του δείγματος με λόγο $\text{Si}/\text{Al} = 1.25$ καθώς και οι αρκετά μεγάλοι πόροι διασύνδεσης (interconnected) που διακρίνονται στην Εικόνα 9.1 ενώ στο δείγμα με λόγο $\text{Si}/\text{Al} = 2.00$ σύμφωνα με την Εικόνα 9.2 απουσιάζουν τόσο μεγάλοι πόροι και το συνδεδετικό υλικό είναι περισσότερο ομοιογενές και συμπαγές.

Η στοιχειακή ανάλυση της γεωπολυμερικής μήτρας για το δείγμα με λόγο $\text{Si}/\text{Al} = 2.00$, έδειξε μία αναλογία Si/Al περίπου 2.2 και Na/Al περίπου 0.9. Οι αναλογίες αυτές υποδηλώνουν καλύτερο γεωπολυμερισμό από αυτόν που παρατηρήθηκε στο δείγμα με λόγο $\text{Si}/\text{Al} = 1.25$.



Εικόνα 9.2: Φωτογραφίες μικροσκοπίου SEM γεωπολυμερούς μετακαολίνη MSC με λόγο Si/Al = 2.00

9.2. Επίδραση λόγου Na/(Na+K)

Όπως παρατηρήθηκε από τα αποτελέσματα αλκαλικής διαλυτοποίησης των αργιλοπυριτικών πρώτων υλών, το ποσοστό διαλυτοποιημένου Si και Al εξαρτάται από το είδος των αλκαλικών ιόντων. Το είδος του ιόντος (Na ή/και K) μπορεί να επηρεάσει και τις τελικές ιδιότητες του γεωπολυμερούς. Για τη διερεύνηση αυτής της επίδρασης πραγματοποιήθηκαν ορισμένες συνθέσεις όπου μεταβάλλεται μόνο το είδος του αλκαλίου στο διάλυμα ενεργοποίησης, ενώ οι υπόλοιπες παράμετροι παρέμειναν σταθεροί. Για το σκοπό αυτό, ο λόγος Na/(Na+K) μεταβάλλεται από 0 έως 1. Για λόγο 0 το διάλυμα ενεργοποίησης περιέχει μόνο K, για λόγο 1 περιέχει μόνο Na, ενώ για ενδιάμεσες τιμές περιέχει και Na και K.

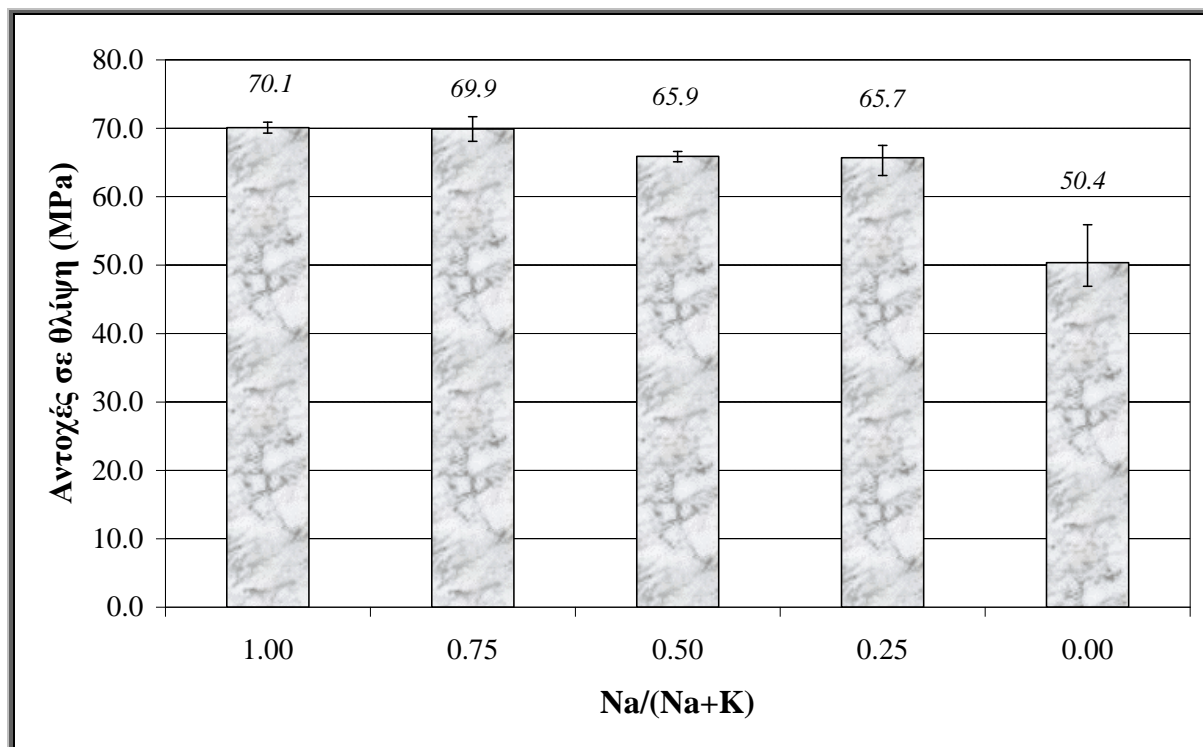
Στον Πίνακα 9.3 αναφέρονται οι τιμές των παραμέτρων που αφορούν τη σύνθεση των συγκεκριμένων γεωπολυμερών. Ο λόγος Si/Al επιλέχθηκε ίσος με 2.00 επειδή τα γεωπολυμερή που παρασκευάστηκαν με το λόγο αυτό έδωσαν τις μέγιστες αντοχές σε θλίψη.

Πίνακας 9.3: Παράμετροι γεωπολυμερισμού μετακαολίνη MSC και τιμές τους

Παράμετρος	Τιμές
Si/Al	2.00
Na/(Na+K)	0.00, 0.25, 0.50, 0.75, 1.00
H ₂ O/M ₂ O	11.00
M/Al	1.00

9.2.1. Ανάπτυξη μηχανικών ανοχών

Στο Σχήμα 9.4 παρουσιάζονται οι αντοχές 7 ημερών των παραγόμενων γεωπολυμερών σε συνάρτηση με το λόγο Na/(Na+K) στο διάλυμα ενεργοποίησης. Όπως προκύπτει από τα αποτελέσματα τα γεωπολυμερή που περιείχαν στο διάλυμα ενεργοποίησης μόνο Na είχαν αντοχές 70.1 MPa. Η αντικατάσταση του Na από το K κατά 25% στο διάλυμα ενεργοποίησης επιφέρει σχεδόν τα ίδια αποτελέσματα στις αντοχές σε θλίψη των γεωπολυμερών (69.9 MPa) ενώ περαιτέρω αντικατάσταση κατά 50 και 75% Na από το K προκαλεί μια μικρή πτώση στις αντοχές σε θλίψη (65.9 και 65.7 MPa αντίστοιχα) της τάξης περίπου 6%. Η μερική υποκατάσταση του Na από το K φέρεται να μην έχει ιδιαίτερα αρνητική επίδραση στις μηχανικές αντοχές των γεωπολυμερών αφού οι διαφορές μεταξύ των τιμών των αντοχών σε θλίψη για τα γεωπολυμερή είναι μικρές. Τα γεωπολυμερή που παρασκευάστηκαν μόνο με K στο διάλυμα ενεργοποίησης εμφάνισαν μείωση των αντοχών κατά 30%. Από τα παραπάνω προκύπτει ότι το Na ευνοεί την ανάπτυξη των αντοχών.



Σχήμα 9.4: Αντοχές σε θλίψη γεωπολυμερών από μετακαολίνη, σε συνάρτηση με το λόγο Na/(Na+K)

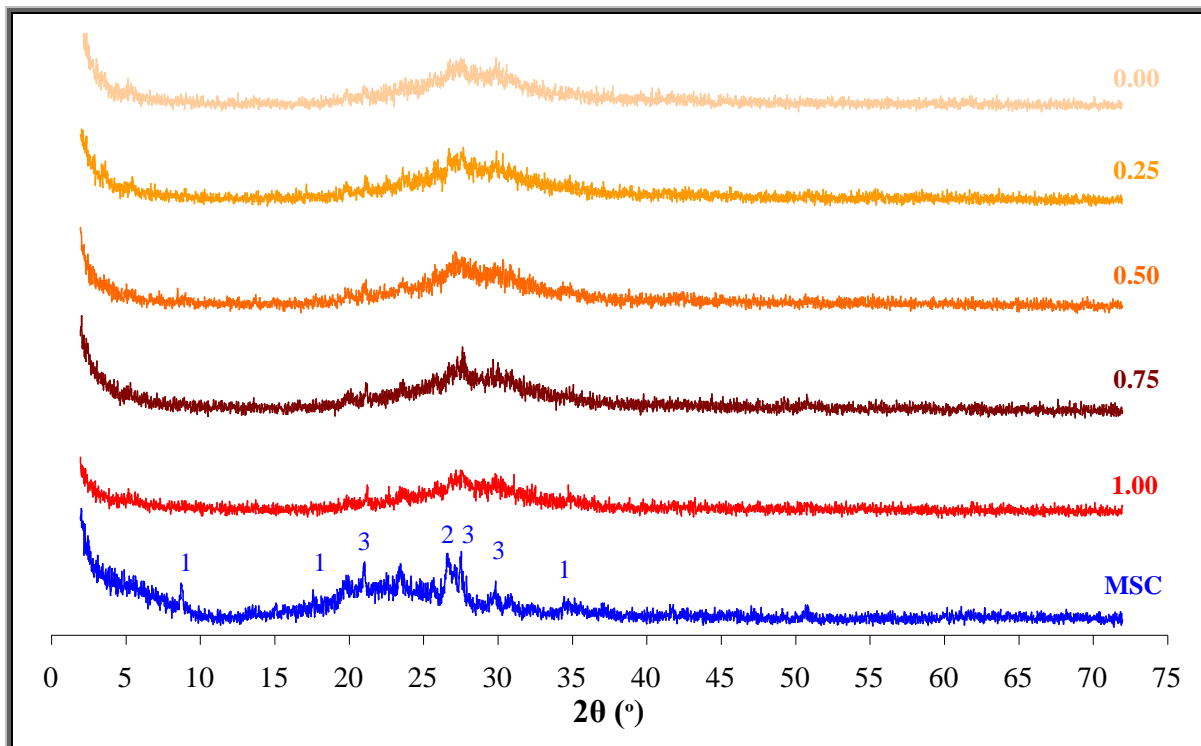
9.2.2. Χαρακτηρισμός γεωπολυμερών

Στο Σχήμα 9.5 παρουσιάζονται τα ακτινογραφήματα XRD του εμπορικού μετακαολίνη MSC και των γεωπολυμερών με πρώτη ύλη τον εμπορικό μετακαολίνη MSC για λόγο Si/Al = 2.00 και τιμές λόγου Na/(Na+K) που κυμαίνονται από 0.0 έως 1.0.

Σε όλα τα γεωπολυμερή προκύπτει ένα κυρίως άμορφο τελικό προϊόν όπου παρατηρείται ενίσχυση της άμορφης φάσης στην περιοχή μεταξύ 25-30° με τις χαρακτηριστικές ανακλάσεις των αστρίων και του χαλαζία να είναι ιδιαίτερα ασθενείς και του ιλλίτη να έχουν εξαφανιστεί. Σε κάθε περίπτωση δεν παρατηρείται ο σχηματισμός νέων ζεολιθικών φάσεων ανεξαρτήτως από το είδος του αλκαλίου.

Στο Σχήμα 9.6 παρουσιάζονται τα φάσματα FTIR του μετακαολίνη MSC και των παραγόμενων γεωπολυμερών για λόγο Na/(Na+K) που κυμαίνεται από 0.00 έως 1.00. Η κύρια απορρόφηση στην περιοχή μεταξύ 900-1200 cm⁻¹ σχετίζεται με τις ασύμμετρες δονήσεις τάσης Si-O-T (όπου T: Si ή Al) καθώς και τις ασύμμετρες δονήσεις τάσης T-O-M (όπου M: Na ή/και K) [63]. Στο φάσμα FTIR του μετακαολίνη η απορρόφηση αυτή εντοπίζεται στους 1088 κυματαριθμούς ενώ στα γεωπολυμερή μετατοπίζεται σε χαμηλότερους κυματαριθμούς εξαιτίας της υποκατάστασης του Si από το Al. Στον Πίνακα 9.4 δίνονται οι κυματαριθμοί αυτής της απορρόφησης σε σχέση με τον λόγο Na/(Na+K). Όσο υποκαθίσταται το Na στο διάλυμα ενεργοποίησης από το K η απορρόφηση αυτή μετατοπίζεται σε μεγαλύτερους κυματαριθμούς με την μεγαλύτερη τιμή να αντιστοιχεί στο δείγμα που περιείχε μόνο K στο διάλυμα ενεργοποίησης (~ 1025 cm⁻¹). Το εύρος της μετατόπισης αυτής είναι πολύ μικρότερο από τη μετατόπιση που οφείλεται στην αύξηση του λόγου σε Si/Al (Πίνακας 9.2) και πιθανόν να συσχετίζεται με το μεγαλύτερο μέγεθος του K

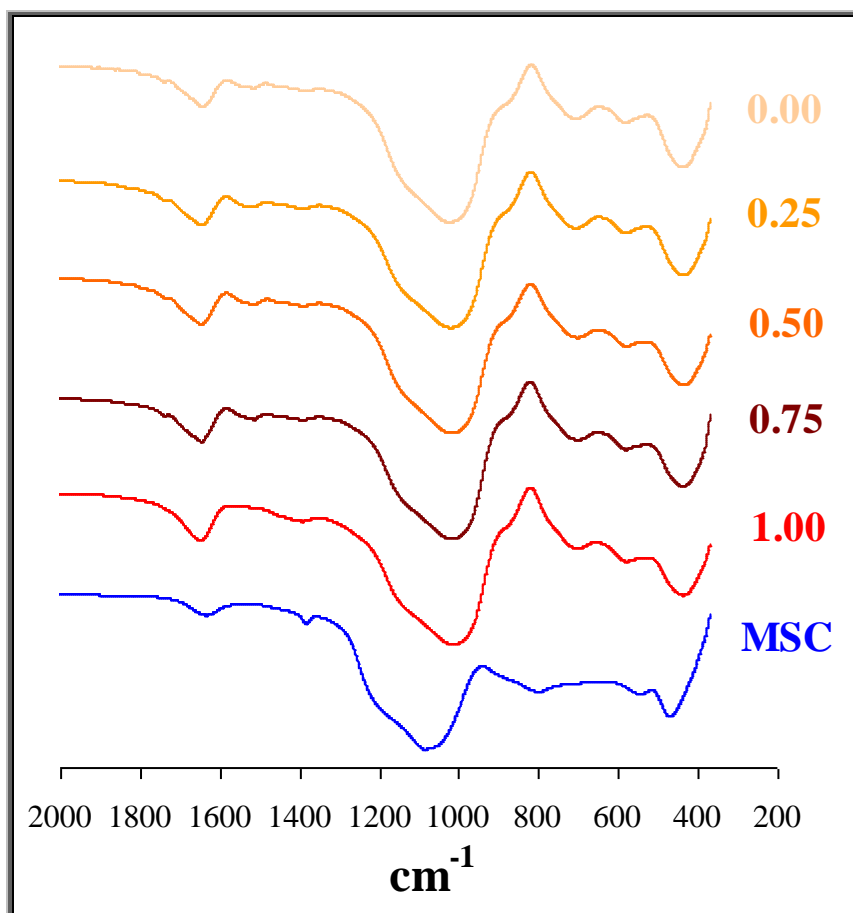
που ευνοεί μεγαλύτερο βαθμό συμπύκνωσης κατά το σχηματισμό των αργιλοπυριτικών δομών [158,159].



Σχήμα 9.5: Διαγράμματα XRD του εμπορικού μετακαολίνη MSC και των γεωπολυμερών με πρώτη ύλη τον μετακαολίνη MSC, σε συνάρτηση με το λόγο Na/(Na+K) (1: ιλίτης, 2: χαλαζίας, 3: άστριοι)

Πίνακας 9.4: Κυματαριθμός κύριας απορρόφησης, σε συνάρτηση με τον λόγο Na/(Na+K)

Λόγος Na/(Na+K)	Κυματαριθμός (cm ⁻¹)
1.00	~ 1016
0.75	~ 1019
0.50	~ 1020
0.25	~ 1022
0.00	~ 1025

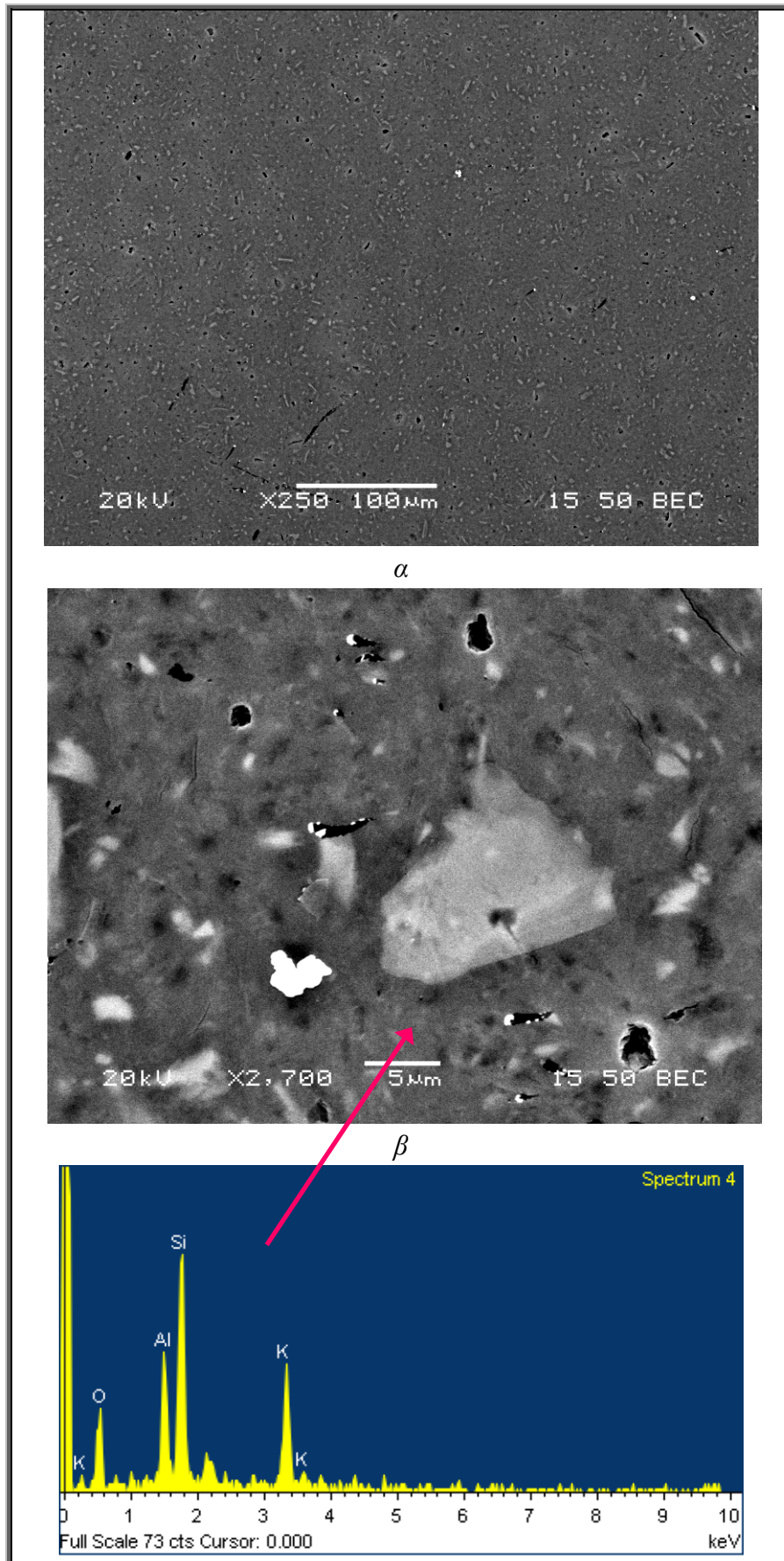


Σχήμα 9.6: FTIR φάσματα του μετακαολίνη MSC και των γεωπολυμερών με πρώτη ύλη τον μετακαολίνη MSC, σε συνάρτηση με το λόγο Na/(Na+K)

9.2.3. Μικροδομή γεωπολυμερών

Στην Εικόνα 9.3 (α και β) παρουσιάζονται φωτογραφίες SEM του γεωπολυμερούς για λόγο $\text{Na}/(\text{Na}+\text{K}) = 0.0$. Όπως φαίνεται και στις δύο Εικόνες το δείγμα αποτελείται από ένα συνδεδετικό υλικό το οποίο είναι ομοιογενές και συνεκτικό και στο οποίο ενσωματώνονται κόκκοι ιλλίτη και αστρίων. Η μορφή του συνδεδετικού υλικού συνδέεται με την ανάπτυξη των αντοχών. Οι μετρήσεις έδειξαν ότι οι αντοχές επηρεάζονται κυρίως από τον λόγο Si/Al και πολύ λίγο από το είδος του αλκαλίου. Έτσι η συνεκτικότητα και η ομοιογένεια του συνδεδετικού υλικού αποδίδεται κυρίως στον βέλτιστο λόγο Si/Al που χρησιμοποιήθηκε για τη σύνθεση αυτών των γεωπολυμερών.

Σύμφωνα με την Εικόνα 9.3 (β), η στοιχειακή ανάλυση για το δείγμα με λόγο $\text{Na}/(\text{Na}+\text{K}) = 0.0$ έδειξε μία αναλογία Si/Al περίπου 2.1 και M/Al περίπου 1.0 στο συνδεδετικό υλικό. Οι αναλογίες αυτές φανερώνουν ικανοποιητικό γεωπολυμερισμό.



Εικόνα 9.3: Φωτογραφίες SEM γεωπολυμερούς μετακαολίνη MSC με λόγο $\text{Na}/(\text{Na}+\text{K}) = 0.00$

9.3. Ερμηνεία-Σχολιασμός

Στο παρόν κεφάλαιο μελετήθηκε η επίδραση του λόγου Si/Al και του είδους του αλκαλίου στην ανάπτυξη των αντοχών σε θλίψη. Ως πρώτη ύλη χρησιμοποιήθηκε μετακαολίνης προερχόμενος από εμπορικό μετακαολίνη υψηλής καθαρότητας.

Ο λόγος Si/Al είναι καθοριστικός για την ανάπτυξη των αντοχών. Αύξηση του λόγου από 1.06 σε 2.00 προκαλεί αύξηση των αντοχών από 8 σε 70 MPa. Ο λόγος αυτός αναφέρεται στο αρχικό μείγμα (μετακαολίνης + διάλυμα ενεργοποίησης) και επομένως αντιστοιχεί στην ποσότητα διαλυτού Si που περιέχεται στο διάλυμα ενεργοποίησης. Χωρίς την προσθήκη διαλυτού Si ή με την προσθήκη μικρής ποσότητας, παρασκευάζονται γεωπολυμερή με χαμηλές αντοχές και συγχρόνως ευνοείται ο σχηματισμός ζεολιθικών φάσεων. Όταν αυξάνεται η ποσότητα διαλυτού Si παραλαμβάνονται άμορφα προϊόντα με αυξημένες αντοχές.

Για μικρές ποσότητες διαλυτού Si, ή και καθόλου, αναμένεται να υπάρχουν περισσότερα μικρά ευκίνητα είδη όπως είναι τα πυριτικά και αργιλικά μονομερή. Όσο μεγαλύτερη είναι η ευκινησία των ειδών τόσο ευκολότερη είναι η διευθέτησή τους σε οργανωμένες δομές που καταλήγουν σε κρυσταλλικές φάσεις. Αυτή η προδιάθεση στην αργιλοπυριτική γέλη ενισχύεται όσο υπάρχει μεγαλύτερη ποσότητα νερού στο σύστημα. Όσο αυξάνεται το διαλυτό πυρίτιο τόσο περιορίζεται η κινητικότητα των πυριτικών και αργιλικών μονομερών και ευνοείται η πολυσυμπύκνωσή τους που οδηγεί στον σχηματισμό άμορφου πλέγματος.

Η στοιχειομετρία των ζεολιθικών φάσεων που σχηματίζονται έχει άμεση συσχέτιση με τον λόγο Si/Al στο αρχικό μείγμα. Έτσι για λόγο Si/Al=1.06 σχηματίζεται ο ζεόλιθος $\text{Na}_{12}\text{Al}_{12}\text{Si}_{12}\text{O}_{48}\cdot 27\text{H}_2\text{O}$ ή $\text{Na}_2\text{O}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3\cdot 2\text{SiO}_2\cdot 4.5\text{H}_2\text{O}$ ο οποίος έχει ονομαστική τιμή Si/Al = 1.00. Για λόγο Si/Al=1.25 σχηματίζεται επιπλέον και ο φογιαζίτης ($\text{Na}_2\text{Al}_2\text{Si}_{2.4}\text{O}_{8.8}\cdot 6.7\text{H}_2\text{O}$ ή $\text{Na}_2\text{O}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3\cdot 2.4\text{SiO}_2\cdot 6.7\text{H}_2\text{O}$) που έχει ονομαστική τιμή Si/Al = 1.2.

Οι οργανωμένες δομές που αντιστοιχούν στις ζεολιθικές φάσεις, δρουν ως ατέλειες εντός του συνδετικού υλικού και έχουν ως συνέπεια την ανάπτυξη χαλαρών γεωπολυμερικών πλεγμάτων με χαμηλές αντοχές σε θλίψη. Επίσης η μικρή ή μηδενική προσθήκη διαλυτού Si δεν ευνοεί την ανάπτυξη αρκετών δεσμών Si-O-Si που είναι ισχυροί και οδηγούν σε γεωπολυμερή με αυξημένες αντοχές.

Το είδος του αλκαλικού ιόντος επηρεάζει τις αντοχές σε θλίψη των γεωπολυμερών σε πολύ μικρότερο βαθμό σε σχέση με την ποσότητα του διαλυτού Si. Τα γεωπολυμερή που παρασκευάστηκαν μόνο με Na στο διάλυμα ενεργοποίησης είχαν τις καλύτερες αντοχές σε θλίψη (≈ 70 MPa) ενώ η υποκατάσταση του Na σε ποσοστό μέχρι και 75% από το K προκαλεί μικρή πτώση (≈ 65 MPa). Η πλήρης υποκατάσταση του Na από το K είχε ως αποτέλεσμα την παραλαβή γεωπολυμερών με αντοχές ~ 50 MPa. Σε κανένα από τα γεωπολυμερή δεν παρατηρήθηκε ο σχηματισμός νέων κρυσταλλικών φάσεων που θα μπορούσαν να δράσουν ως ελάττωμα στη γεωπολυμερική μήτρα. Το γεγονός των μειωμένων αντοχών σε θλίψη μπορεί να αποδοθεί στην καλύτερη διαλυτοποίηση του μετακαολίνης σε NaOH, όπως διαπιστώθηκε από τις μετρήσεις της αλκαλικής διαλυτοποίησης. Εδώ θα πρέπει να σημειωθεί ότι το K^+ διαθέτει καλύτερη ικανότητα πολυσυμπύκνωσης των δομικών μονάδων και δημιουργίας μεγαλύτερου βαθμού αταξίας. Αυτό συσχετίζεται με το μεγαλύτερο μέγεθος του K^+ και την ικανότητά του να συνδέεται με περισσότερα μόρια νερού

[158,159]. Στην περίπτωση του μετακαολίνη που μελετήθηκε φαίνεται ότι το στάδιο της διαλυτοποίησης είναι περισσότερο καθοριστικό από το στάδιο της πολυσυμπύκνωσης.

9.4. Συμπεράσματα

Στο Κεφάλαιο 9 μελετήθηκε η επίδραση του λόγου Si/Al και του είδους του αλκαλίου στο γεωπολυμερισμό του μετακαολίνη MSC. Όπως προέκυψε:

- Ο λόγος Si/Al επιδρά σημαντικά στην ανάπτυξη των αντοχών, την ορυκτολογία και την μικροδομή των γεωπολυμερών ενώ το είδος του αλκαλίου έχει περιορισμένη επίδραση.
- Η προσθήκη διαλυτού πυριτίου στο διάλυμα ενεργοποίησης είναι καθοριστική για την ανάπτυξη των αντοχών. Χωρίς προσθήκη διαλυτού Si οι αντοχές είναι μόλις 8 MPa. Η αύξηση του διαλυτού Si οδηγεί σε σταδιακή αύξηση των αντοχών μέχρι και τα 70 MPa για λόγο Si/Al=2.00.
- Η χαμηλή ποσότητα διαλυτού πυριτίου στο διάλυμα ενεργοποίησης ευνοεί το σχηματισμό ζεολιθικών φάσεων. Ο λόγος Si/Al των ζεολίθων που σχηματίζονται είναι σε αντιστοιχία με τον λόγο Si/Al του αρχικού μείγματος. Τα ιόντα Si και Al συμμετέχουν στη δημιουργία των ζεολιθικών φάσεων σε βάρος της γεωπολυμερικής δομής με αποτέλεσμα να μειώνεται η αντοχή σε θλίψη.
- Τα γεωπολυμερή που σχηματίζονται με ικανοποιητικές ποσότητες διαλυτού πυριτίου παρουσιάζουν μεγαλύτερη ομοιογένεια και συνεκτικότητα στη μικροδομή τους σε σχέση με αυτά που περιέχουν χαμηλή ποσότητα διαλυτού πυριτίου, τα οποία έχουν ανομοιογενή και πορώδη δομή.
- Η χρήση NaOH στο διάλυμα ενεργοποίησης ευνοεί την ανάπτυξη των αντοχών σε σύγκριση με το KOH. Τα γεωπολυμερή που παρασκευάστηκαν μόνο με K στο διάλυμα ενεργοποίησης εμφάνισαν μείωση των αντοχών κατά 30% (50 MPa), συγκρινόμενα με τα γεωπολυμερή που περιείχαν μόνο Na (70 MPa).

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 10

ΑΡΙΣΤΟΠΟΙΗΣΗ ΣΥΝΘΗΚΩΝ ΣΥΝΘΕΣΗΣ

Στο προηγούμενο κεφάλαιο μελετήθηκε η επίδραση δύο παραγόντων με τη μέθοδο της «μεταβολής του ενός παράγοντα τη φορά». Ο γεωπολυμερισμός όμως είναι μία περίπλοκη διαδικασία όπου οι παράμετροι σύνθεσης έχουν μια συνδυαστική επίδραση. Έτσι, θεωρήθηκε σκόπιμο να διερευνηθεί η επίδραση της ταυτόχρονης μεταβολής όλων των κρίσιμων παραγόντων.

Ο πειραματικός σχεδιασμός έγινε με χρήση του πολυπαραγοντικού μοντέλου σχεδιασμού πειραμάτων Taguchi με κριτήριο για τον προσδιορισμό της βέλτιστης σύνθεσης την αντοχή σε θλίψη των τελικών προϊόντων. Τα αποτελέσματα από τα πειράματα αυτά επεξεργάστηκαν στατιστικά μέσω ANOVA (ANalysis Of VAriance). Με βάση τη στατιστική επεξεργασία των αποτελεσμάτων προέκυψαν οι βέλτιστες πειραματικές συνθήκες για κάθε υλικό καθώς και ο βαθμός επιρροής κάθε παραμέτρου ξεχωριστά.

Τα υλικά τα οποία μελετήθηκαν ήταν ο εμπορικός μετακαολίνης MSC, ο μετακαολίνης MK2 και ο μετακαολίνης MK0.

10.1. Επιλογή παραμέτρων σύνθεσης

Οι παράμετροι που μελετήθηκαν και το εύρος διακύμανσής τους επιλέχθηκαν με βάση τη βιβλιογραφία και αναλύονται παρακάτω. Όλοι οι λόγοι που αναφέρονται είναι μοριακοί.

Αναλογία αλκαλίων προς αργίλιο (M/Al, M: Na ή/και K)

Ο λόγος M/Al συνδέει την ποσότητα των αλκαλίων που υπάρχουν στο διάλυμα ενεργοποίησης με το συνολικό αργίλιο που υπάρχει στον μετακαολίνη. Η ύπαρξη των αλκαλικών κατιόντων είναι αναγκαία για το σχηματισμό του γεωπολυμερικού πλέγματος μέσω της διατήρησης της ηλεκτρικής ουδετερότητας αφού εξουδετερώνει το πλεονάζον φορτίο που προκύπτει από την αντικατάσταση του Si^{+4} από το Al^{+3} . Τα ιόντα OH^- που υπάρχουν στο αλκαλικό διάλυμα (και προκύπτουν από την ποσότητα MOH που προστίθεται στο διάλυμα ενεργοποίησης) συνεισφέρουν στο στάδιο διαλυτοποίησης του Si^{4+} και Al^{3+} από τον μετακαολίνη. Κατά τη σύνθεση του γεωπολυμερούς οι ποσότητες OH^- και M^+ είναι συζευγμένες καθώς η μόνη πηγή αυτών των ιόντων είναι το MOH που υπάρχει στο διάλυμα ενεργοποίησης. Σε δείγματα με χαμηλό περιεχόμενο σε αλκαλικό κατιόν, το pH μειώνεται και επομένως περιορίζεται η διαλυτοποίηση της πρώτης ύλης ενώ συγχρόνως η μείωση των M^+ περιορίζει τη δυνατότητα εισόδου των Al^{3+} στο γεωπολυμερικό πλέγμα. Σε δείγματα με αυξημένη ποσότητα αλκαλίων μπορεί να προκύψει περίσσεια αλκαλίων και να παρατηρηθεί το φαινόμενο της ενανθράκωσης.

Το εύρος των τιμών που μελετήθηκε για το λόγο M/Al είναι 0.50 έως 1.50.

Είδος αλκαλικού ιόντος ($Na/(Na+K)$)

Ο λόγος αυτός σχετίζεται με το είδος του αλκαλίου που υπάρχει στο διάλυμα ενεργοποίησης. Τα αλκάλια συμμετέχουν τόσο στη διαδικασία διαλυτοποίησης, όσο και στη διαδικασία πολυσυμπύκνωσης. Σύμφωνα με τη βιβλιογραφία το Na ευνοεί τη διαλυτοποίηση της πρώτης ύλης ενώ το K εξαιτίας του μεγαλύτερου μεγέθους του, προκαλεί μεγαλύτερη αταξία στο γεωπολυμερικό πλέγμα και ευνοεί την πολυσυμπύκνωση και το σχηματισμό άμορφου δικτύου.

Το εύρος των τιμών του λόγου $Na/(Na+K)$ που μελετήθηκε είναι από 0 έως 1. Για τιμή λόγου 0 το διάλυμα ενεργοποίησης περιέχει μόνο KOH ενώ για τιμή λόγου 1 περιέχει μόνο NaOH. Στις ενδιάμεσες τιμές το διάλυμα ενεργοποίησης περιέχει NaOH και KOH.

Περιεκτικότητα του διαλύματος ενεργοποίησης σε διαλυτό πυρίτιο ($[Si]/M_2O$)

Ο λόγος $[Si]/M_2O$ αφορά την περιεκτικότητα του διαλύματος ενεργοποίησης σε διαλυτό Si και τη συσχετίζει με την ποσότητα των αλκαλίων. Σύμφωνα με τη βιβλιογραφία ο λόγος αυτός επηρεάζει το βαθμό γεωπολυμερισμού αφού σχετίζεται με την πολυσυμπύκνωση του αντιδρώντος μίγματος και με την αντίδραση μεταξύ των δομικών μονάδων Al και Si.

Το εύρος των τιμών του λόγου αυτού που μελετήθηκε είναι από 0 έως 2. Η χαμηλότερη τιμή λόγου 0 αφορά την περίπτωση που το διάλυμα ενεργοποίησης δεν περιέχει καθόλου διαλυτό πυρίτιο. Η μέγιστη τιμή του λόγου αυτού λαμβάνει υπόψη φυσικούς περιορισμούς που υπάρχουν και συνδέουν τη διαλυτότητα Si με την αλκαλικότητα του διαλύματος.

Λόγος $m_{στερεών}/m_{υγρών}$ (S/L)

Ο λόγος $m_{στερεών}/m_{υγρών}$ ή S/L είναι ο λόγος της μάζας των στερεών προς τη μάζα των υγρών. Ως μάζα στερεών ($m_{στερεών}$) θεωρήθηκε η συνολική μάζα των στερεών συστατικών που χρησιμοποιούνται στο γεωπολυμερισμό, δηλαδή η πρώτη ύλη και τα MOH και SiO_2 που περιέχονται στο διάλυμα ενεργοποίησης, και ως μάζα υγρών ($m_{υγρών}$) η συνολική μάζα του απιονισμένου νερού που χρησιμοποιήθηκε σε κάθε περίπτωση. Ο λόγος αυτός ουσιαστικά καθορίζει το περιεχόμενο νερό σε κάθε πείραμα. Το νερό θα πρέπει να είναι επαρκές έτσι ώστε αφενός μεν να προκύπτει εργάσιμο μίγμα, αφετέρου δε να είναι δυνατή η διάχυση των ιόντων για τη δημιουργία της γεωπολυμερικής γέλης.

Ο λόγος αυτός εισήχθη ως παράμετρος σύνθεσης για τον μετακαολίνη MK0 με εύρος τιμών από 2.5 μέχρι 3.5. Για τους μετακαολίνες MSC και MK2 εξετάστηκαν ως παράγοντες σύνθεσης μόνο οι λόγοι M/Al , $Na/(Na+K)$ και $[Si]/M_2O$. Ο λόγος $m_{στερεών}/m_{υγρών}$ διερευνήθηκε μόνο για τις βέλτιστες συνθήκες σύνθεσης, στα υπόλοιπα πειράματα ο λόγος $m_{στερεών}/m_{υγρών}$ διατηρήθηκε σταθερός και ίσος με 2.5.

Στον Πίνακα 10.1 περιέχονται οι παράμετροι που χρησιμοποιήθηκαν για το σχεδιασμό των πειραμάτων με τη μέθοδο Taguchi καθώς και το εύρος τιμών της κάθε μίας παραμέτρου.

Πίνακας 10.1: Παράμετροι σύνθεσης με τη μέθοδο Taguchi και το εύρος τιμών τους

Παράμετρος	M/Al	Na/(Na+K)	[Si]/M ₂ O	m _{στερεών} /m _{υγρών}
Εύρος Τιμών	0.50-1.50	0.00 – 1.00	0.00 – 2.00	2.50 – 3.50

Η διαδικασία σύνθεσης των γεωπολυμερών έχει αναφερθεί λεπτομερώς στο πειραματικό μέρος.

10.2. Σχεδιασμός πειραμάτων με τη χρήση του πολυπαραγοντικού μοντέλου Taguchi

Το πειραματικό μέρος της αριστοποίησης των συνθηκών γεωπολυμερισμού σχεδιάστηκε σύμφωνα με το πολυπαραγοντικό μοντέλο Taguchi. Για τους μετακαολίνες MSC και MK2 επιλέχθηκε η διακύμανση τριών παραμέτρων σε πέντε επίπεδα ενώ για τον MK0 τέσσερις παράμετροι διακυμάνθηκαν σε πέντε επίπεδα. Με τη χρήση του μοντέλου αυτού μειώνεται σημαντικά ο αριθμός πειραμάτων, αφού με τον κλασσικό πειραματικό σχεδιασμό, η μελέτη των τριών και τεσσάρων παραμέτρων με πέντε επίπεδα διακύμανσης θα απαιτούσε την πραγματοποίηση $5^3 = 125$ και $5^4 = 625$ πειράματα αντίστοιχα! Για το σχεδιασμό των πειραμάτων κατά Taguchi, επιλέχθηκε να χρησιμοποιηθεί η ορθογώνια διάταξη (Orthogonal Array) L₂₅ που αντιστοιχεί σε 25 Πειράματα. Η συγκεκριμένη διάταξη μπορεί να εξετάσει έως και έξι παραμέτρους ταυτόχρονα σε πέντε επίπεδα τιμών.

Στους Πίνακες 10.2 και 10.3 αναφέρονται οι παράμετροι σύνθεσης καθώς και τα επίπεδα διακύμανσής τους για τα υλικά που χρησιμοποιήθηκαν για την πραγματοποίηση της διερεύνησης των βέλτιστων παραμέτρων σύνθεσης. Πιο συγκεκριμένα, ο Πίνακας 10.2 περιέχει τις τρεις παραμέτρους σύνθεσης με τα επίπεδα τιμών τους για τους μετακαολίνες MSC και MK2 ενώ ο Πίνακας 10.3 περιέχει τις τέσσερις παραμέτρους σύνθεσης με τα επίπεδα τιμών τους για τον μετακαολίνη MK0.

Στους Πίνακες 10.4 και 10.5 περιγράφονται οι συνθήκες και των 25 πειραμάτων που πραγματοποιήθηκαν σύμφωνα με το μοντέλο του Taguchi για τους μετακαολίνες MSC, MK2 και MK0 αντίστοιχα.

Πίνακας 10.2: Παράμετροι σύνθεσης και επίπεδα διακύμανσης για τους μετακαολίνες MSC και MK2

Επίπεδα	Παράμετρος		
	M/Al	Na/(Na+K)	[Si]/M ₂ O
Επίπεδο 1	0.50	0.00	0.00
Επίπεδο 2	0.75	0.25	0.50
Επίπεδο 3	1.00	0.50	1.00
Επίπεδο 4	1.25	0.75	1.50
Επίπεδο 5	1.50	1.00	2.00

Πίνακας 10.3: Παράμετροι σύνθεσης και επίπεδα διακύμανσης για τον μετακαολίνη MK0

Επίπεδα	Παράμετρος			
	M/Al	Na/(Na+K)	[Si]/M ₂ O	m _{στερεών} /m _{υγρών}
Επίπεδο 1	0.50	0.00	0.00	2.50
Επίπεδο 2	0.70	0.25	0.50	2.75
Επίπεδο 3	0.90	0.50	1.00	3.00
Επίπεδο 4	1.10	0.75	1.50	3.25
Επίπεδο 5	1.30	1.00	2.00	3.50

Πίνακας 10.4: Συνθήκες πειραμάτων σύμφωνα με τον Πίνακα Taguchi για τους μετακαολίνες MSC και MK2

Πειράματα	Παράμετρος		
	M/Al	Na/(Na+K)	[Si]/ M ₂ O
Πείραμα 01	0.50	0.00	0.00
Πείραμα 02	0.50	0.25	0.50
Πείραμα 03	0.50	0.50	1.00
Πείραμα 04	0.50	0.75	1.50
Πείραμα 05	0.50	1.00	2.00
Πείραμα 06	0.75	0.00	0.50
Πείραμα 07	0.75	0.25	1.00
Πείραμα 08	0.75	0.50	1.50
Πείραμα 09	0.75	0.75	2.00
Πείραμα 10	0.75	1.00	0.00
Πείραμα 11	1.00	0.00	1.00
Πείραμα 12	1.00	0.25	1.50
Πείραμα 13	1.00	0.50	2.00
Πείραμα 14	1.00	0.75	0.00
Πείραμα 15	1.00	1.00	0.50
Πείραμα 16	1.25	0.00	1.50
Πείραμα 17	1.25	0.25	2.00
Πείραμα 18	1.25	0.50	0.00
Πείραμα 19	1.25	0.75	0.50
Πείραμα 20	1.25	1.00	1.00
Πείραμα 21	1.50	0.00	2.00
Πείραμα 22	1.50	0.25	0.00
Πείραμα 23	1.50	0.50	0.50
Πείραμα 24	1.50	0.75	1.00
Πείραμα 25	1.50	1.00	1.50

Πίνακας 10.5: Συνθήκες πειραμάτων σύμφωνα με τον Πίνακα Taguchi για τον μετακαολίνη ΜΚ0

Πειράματα	Παράμετρος			
	M/Al	Na/(Na+K)	[Si]/ M ₂ O	m _{στερεών} /m _{υγρών}
Πείραμα 01	0.50	0.00	0.00	2.50
Πείραμα 02	0.50	0.25	0.50	2.75
Πείραμα 03	0.50	0.50	1.00	3.00
Πείραμα 04	0.50	0.75	1.50	3.25
Πείραμα 05	0.50	1.00	2.00	3.50
Πείραμα 06	0.70	0.00	0.50	3.00
Πείραμα 07	0.70	0.25	1.00	3.25
Πείραμα 08	0.70	0.50	1.50	3.50
Πείραμα 09	0.70	0.75	2.00	2.50
Πείραμα 10	0.70	1.00	0.00	2.75
Πείραμα 11	0.90	0.00	1.00	3.50
Πείραμα 12	0.90	0.25	1.50	2.50
Πείραμα 13	0.90	0.50	2.00	2.75
Πείραμα 14	0.90	0.75	0.00	3.00
Πείραμα 15	0.90	1.00	0.50	3.25
Πείραμα 16	1.10	0.00	1.50	2.75
Πείραμα 17	1.10	0.25	2.00	3.00
Πείραμα 18	1.10	0.50	0.00	3.25
Πείραμα 19	1.10	0.75	0.50	3.50
Πείραμα 20	1.10	1.00	1.00	2.50
Πείραμα 21	1.30	0.00	2.00	3.25
Πείραμα 22	1.30	0.25	0.00	3.50
Πείραμα 23	1.30	0.50	0.50	2.50
Πείραμα 24	1.30	0.75	1.00	2.75
Πείραμα 25	1.30	1.00	1.50	3.00

10.3. Προσδιορισμός των βέλτιστων συνθηκών σύνθεσης γεωπολυμερών με μετακαολίνη MSC

10.3.1. Ανάπτυξη μηχανικών ανοχών

Στο Σχήμα 10.1 δίνονται οι τιμές των αντοχών σε θλίψη των γεωπολυμερών που παρασκευάστηκαν από τον μετακαολίνη MSC. Το εύρος των τιμών υποδεικνύει ότι οι παράμετροι που επιλέχτηκαν προς μελέτη έχουν σημαντική επίδραση στη διαμόρφωση των τελικών αντοχών. Στο Σχήμα 10.2 δίνεται η τρισδιάστατη διαγραμματική απεικόνιση των αντοχών σε θλίψη σε σχέση με τους παράγοντες που μελετήθηκαν. Οι αντοχές σε θλίψη των γεωπολυμερών που παρασκευάστηκαν κυμάνθηκαν από 1 έως 65 MPa.

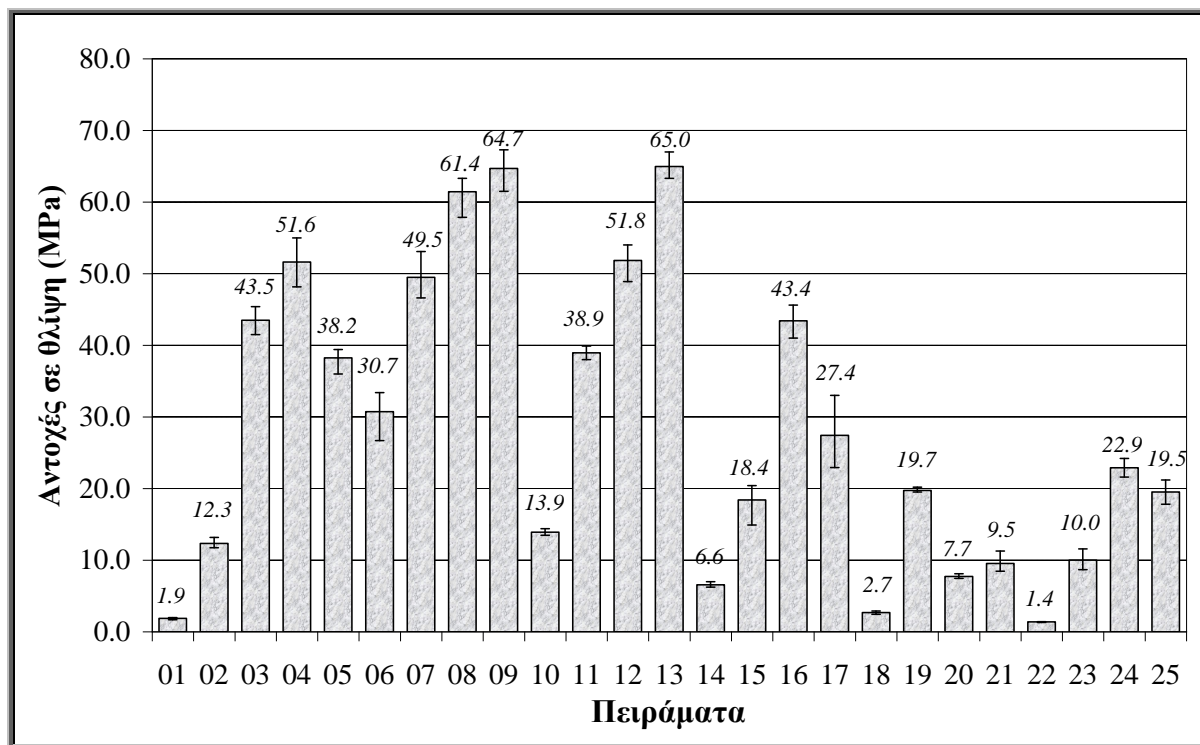
Η επίδραση της κάθε παραμέτρου προκύπτει από τη στατιστική επεξεργασία των πειραματικών μετρήσεων όπως προβλέπει το μοντέλο Taguchi και δίνεται στο Σχήμα 10.3. Στον Πίνακα 10.6 παρουσιάζεται η (%) συμβολή της κάθε παραμέτρου στην ανάπτυξη των αντοχών όπως προσδιορίστηκε από τη στατιστική επεξεργασία.

Ο παράγοντας με τη μεγαλύτερη επίδραση στη διαμόρφωση των αντοχών είναι ο λόγος [Si]/M₂O (~60%). Η μέση τιμή των αντοχών των γεωπολυμερών είναι πολύ χαμηλή (~5 MPa) όταν δεν υπάρχει προσθήκη διαλυτού πυριτίου. Η αύξηση της ποσότητας διαλυτού πυριτίου στο διάλυμα ενεργοποίησης οδηγεί σε σημαντική αύξηση των αντοχών. Οι μέγιστες αντοχές παρατηρούνται για λόγο [Si]/M₂O ίσο με 1.50 (~45 MPa). Παραπέρα αύξηση του λόγου οδηγεί σε μείωση των αντοχών.

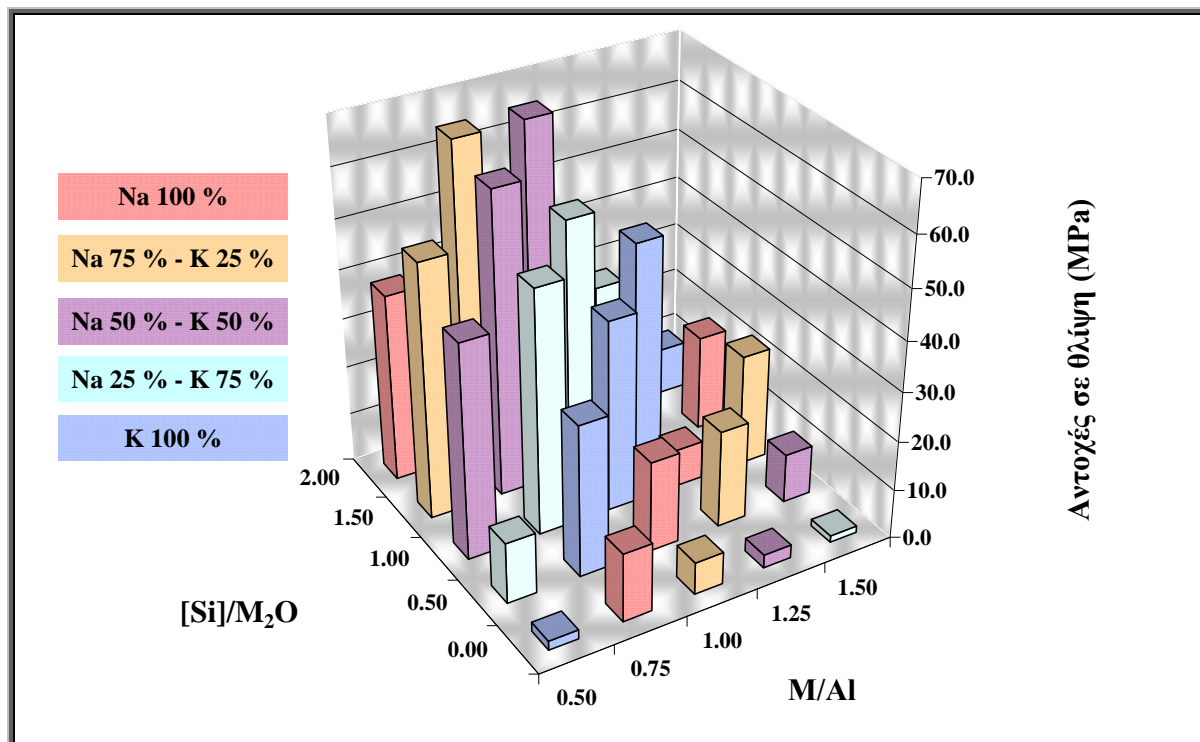
Σημαντική συμβολή στην ανάπτυξη των αντοχών έχει επίσης ο λόγος M/Al (~33%). Η μέση τιμή των αντοχών αυξάνεται με αύξηση του λόγου από 0.50 σε 0.75 (~45 MPa) ενώ παραπέρα αύξηση του λόγου οδηγεί σε σταδιακή μείωση των αντοχών.

Το είδος των αλκαλίων έχει περιορισμένη επίδραση. Οι καλύτερες αντοχές εμφανίζονται στα γεωπολυμερή στα οποία χρησιμοποιήθηκε ισομοριακό μίγμα NaOH και KOH.

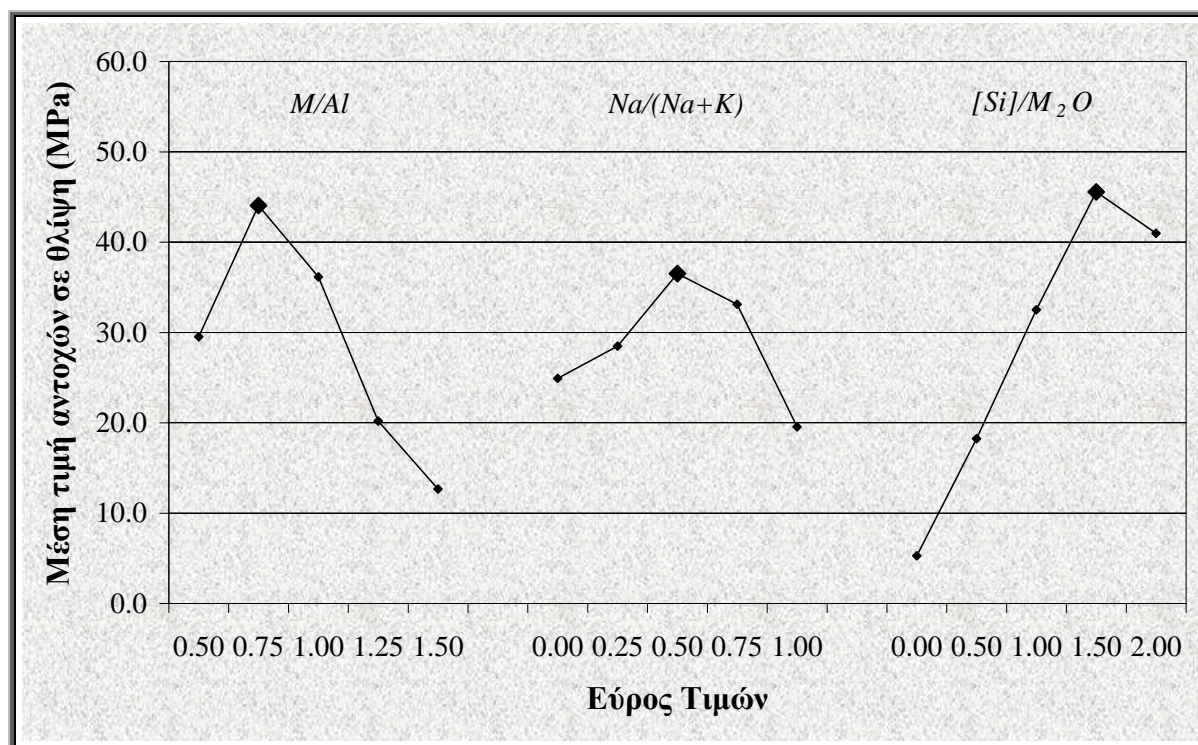
Οι βέλτιστες συνθήκες σύνθεσης σύμφωνα με τη στατιστική επεξεργασία είναι οι εξής: M/Al = 0.75, Na/(Na+K) = 0.50 και [Si]/M₂O = 1.50 και αντιστοιχούν στις συνθήκες του Πειράματος 08.



Σχήμα 10.1: Αντοχές σε θλίψη των γεωπολυμερών από τον μετακαολίνη MSC



Σχήμα 10.2: Αποτελέσματα των πειραμάτων σύνθεσης των γεωπολυμερών από τον μετακαολίνη MSC, με βάση τις συνθήκες του γεωπολυμερισμού



Σχήμα 10.3: Επίδραση των παραμέτρων σύνθεσης στις αντοχές των γεωπολυμερών από τον μετακαολίνη MSC, σύμφωνα με το εύρος τιμών τους

Πίνακας 10.6: Συμβολή των παραμέτρων σύνθεσης στην ανάπτυξη αντοχών των γεωπολυμερών από τον μετακαολίνη MSC

Παράμετρος	M/Al	Na/(Na+K)	[Si]/M ₂ O
Συμβολή (%)	32.6	9.3	58.1

10.3.2. Χαρακτηρισμός γεωπολυμερών

Στα Σχήματα 10.4-10.8 δίνονται τα ακτινογραφήματα XRD του μετακαολίνη MSC και των γεωπολυμερών. Η ομαδοποίηση έγινε με βάση το λόγο [Si]/M₂O που είναι και ο παράγοντας με τη μεγαλύτερη επίδραση στη διαμόρφωση των αντοχών. Η αντιστοιχία των Σχημάτων με το λόγο [Si]/M₂O είναι η παρακάτω:

Σχήμα 10.4 → [Si]/M₂O = 0.00

Σχήμα 10.5 → [Si]/M₂O = 0.50

Σχήμα 10.6 → [Si]/M₂O = 1.00

Σχήμα 10.7 → [Si]/M₂O = 1.50

Σχήμα 10.8 → [Si]/M₂O = 2.00

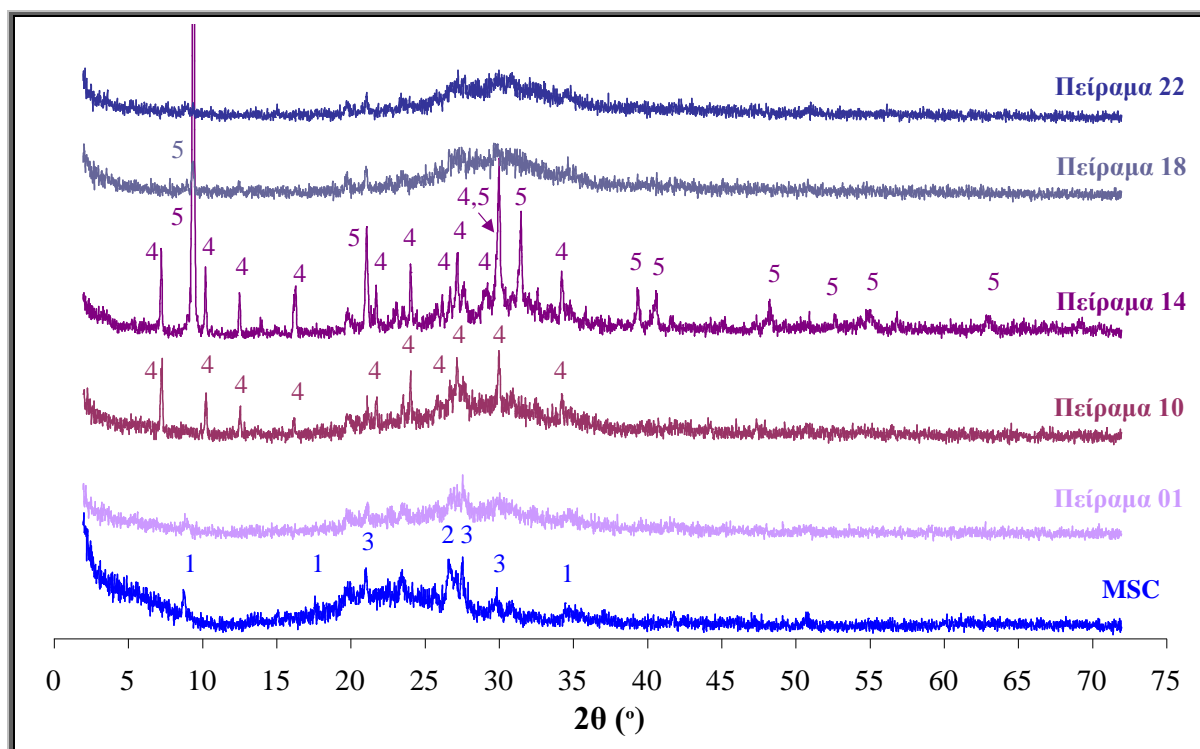
Σε όλα τα Σχήματα ο λόγος M/Al αυξάνεται από κάτω προς τα επάνω.

Όταν δεν υπάρχει διαλυτό πυρίτιο (Σχήμα 10.4) και η περιεκτικότητα σε αλκάλια είναι χαμηλή δεν φαίνεται να υπάρχουν σημαντικές διαφοροποιήσεις μεταξύ μετακαολίνη και γεωπολυμερούς. Στην περίπτωση αυτή φαίνεται ότι ο γεωπολυμερισμός είναι περιορισμένος. Με την αύξηση των αλκαλίων μέχρι και την τιμή M/Al= 1.00, παρατηρείται σχηματισμός ζεολιθικών φάσεων, ενώ για λόγους M/Al=1.25 και 1.50 τα δείγματα είναι τελείως άμορφα. Οι χαμηλές αντοχές όλων των δειγμάτων δείχνουν ότι δεν γεωπολυμερίζεται ικανοποιητικά ο μετακαολίνης.

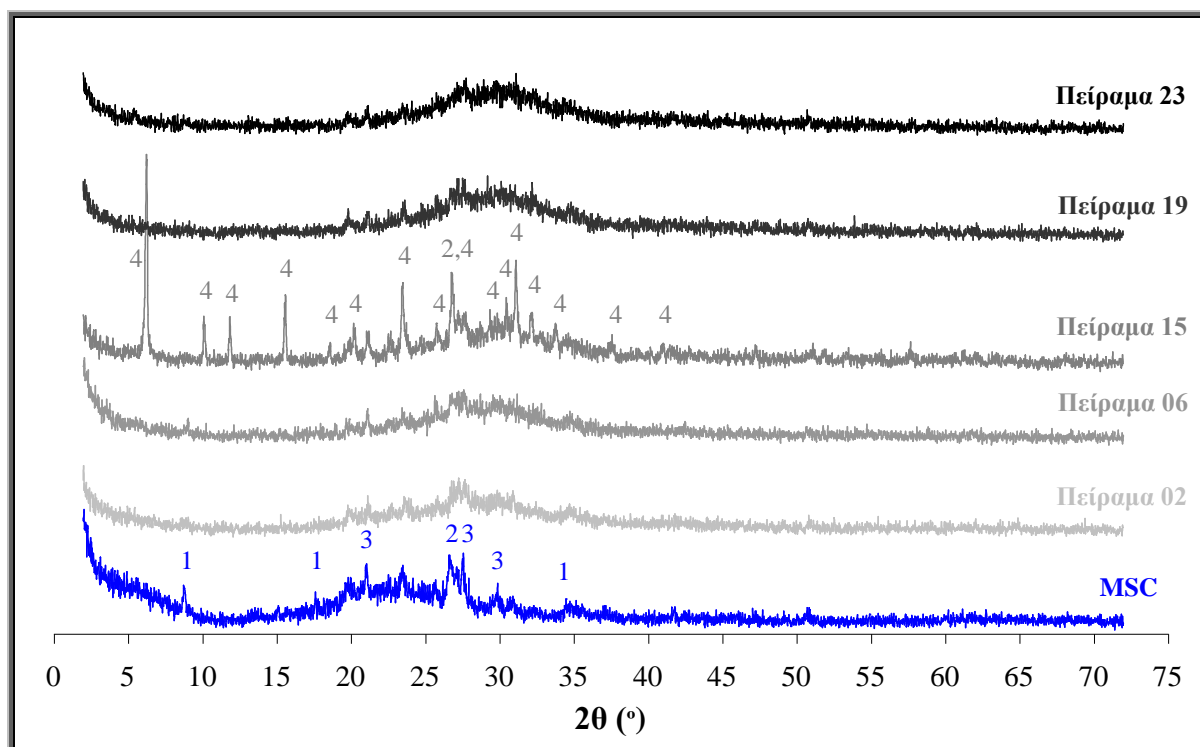
Για λόγο $[Si]/M_2O = 0.50$ παρατηρείται σχηματισμός κρυσταλλικής ένωσης μόνο για M/Al = 1.00 (Σχήμα 10.5). Αν ο λόγος $[Si]/M_2O$ αυξηθεί σε 1.00, τότε ο σχηματισμός ζεολίθων απαιτεί μεγαλύτερη ποσότητα αλκαλίων και παρατηρείται μόνο για λόγο M/Al = 1.25 (Σχήμα 10.6). Για λόγο $[Si]/M_2O = 1.50$, που είναι και η βέλτιστη τιμή, δεν παρατηρείται σχηματισμός ζεολίθων σε καμία περίπτωση (Σχήμα 10.7). Όταν ο λόγος $[Si]/M_2O$ αυξηθεί σε 2.00 παρατηρείται σχηματισμός κρυσταλλικής φάσης μόνο για την μεγαλύτερη τιμή του λόγου M/Al (Σχήμα 10.8).

Σημειώνεται ότι σε όλα τα δείγματα, ο σχηματισμός ζεολίθων συνδέεται με μειωμένες αντοχές. Φαίνεται ότι η ζεολιθική σύνθεση δρα ανταγωνιστικά με το γεωπολυμερισμό. Όσο αυξάνεται η ποσότητα του διαλυτού Si, φαίνεται ότι ευνοείται ο γεωπολυμερισμός σε βάρος της ζεολιθικής σύνθεσης η οποία μετατοπίζεται σε υψηλότερους λόγους M/Al. Οι νέες ζεολιθικές φάσεις που ανιχνεύτηκαν σύμφωνα με τα ακτινογραφήματα XRD ήταν οι εξής: Ζεόλιθος A ($Na_{12}Al_{12}Si_{12}O_{48} \cdot 27H_2O$ ή $Na_2O \cdot Al_2O_3 \cdot 2SiO_2 \cdot 4.5H_2O$) ($d=12.31 \text{ \AA}$), ζεόλιθος V ($Na_3K_3Al_6Si_6O_{24} \cdot 12H_2O$) ($d=9.44 \text{ \AA}$), Φογιαζίτης¹ ($Na_2Al_2Si_{2.4}O_{8.8} \cdot 6.7H_2O$ ή $Na_2O \cdot Al_2O_3 \cdot 2.4SiO_2 \cdot 6.7H_2O$) ($d=14.50 \text{ \AA}$), Φογιαζίτης² ($Na_2Al_2Si_{3.3}O_{10.6} \cdot 7H_2O$ ή $Na_2O \cdot Al_2O_3 \cdot 3.3SiO_2 \cdot 7H_2O$) ($d=14.30 \text{ \AA}$), K- φιλλιψίτης ($K_{2.5}Na)Al_{4.7}Si_{11.3}O_{32} \cdot 13H_2O$) ($d=3.19 \text{ \AA}$).

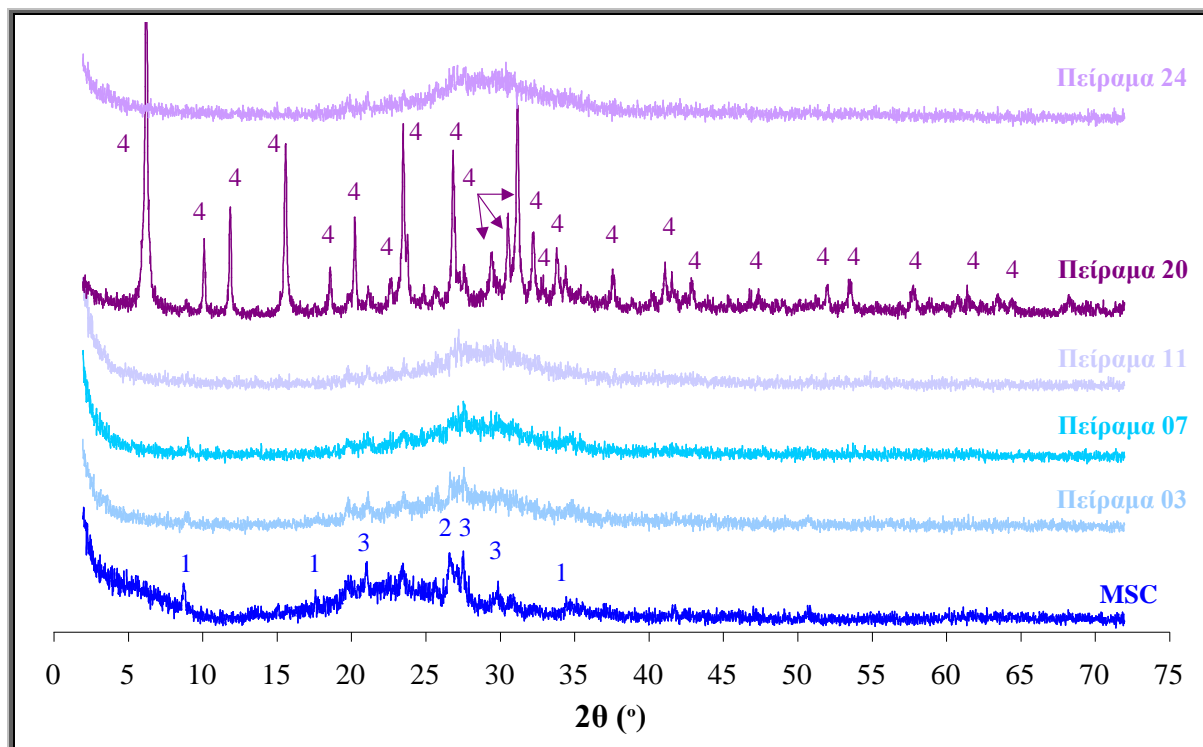
Σε όλες τις περιπτώσεις παρατηρείται μία ενίσχυση του υποστρώματος (background) στην περιοχή μεταξύ 25-30° όπου και είναι χαρακτηριστικό γνώρισμα των γεωπολυμερών. Οι χαρακτηριστικές ανακλάσεις των προσμίξεων (χαλαζία, ιλίτη, αστρίων) στα ακτινογραφήματα των γεωπολυμερών είναι ιδιαίτερα ασθενείς σε σχέση με αντίστοιχες της πρώτης ύλης.



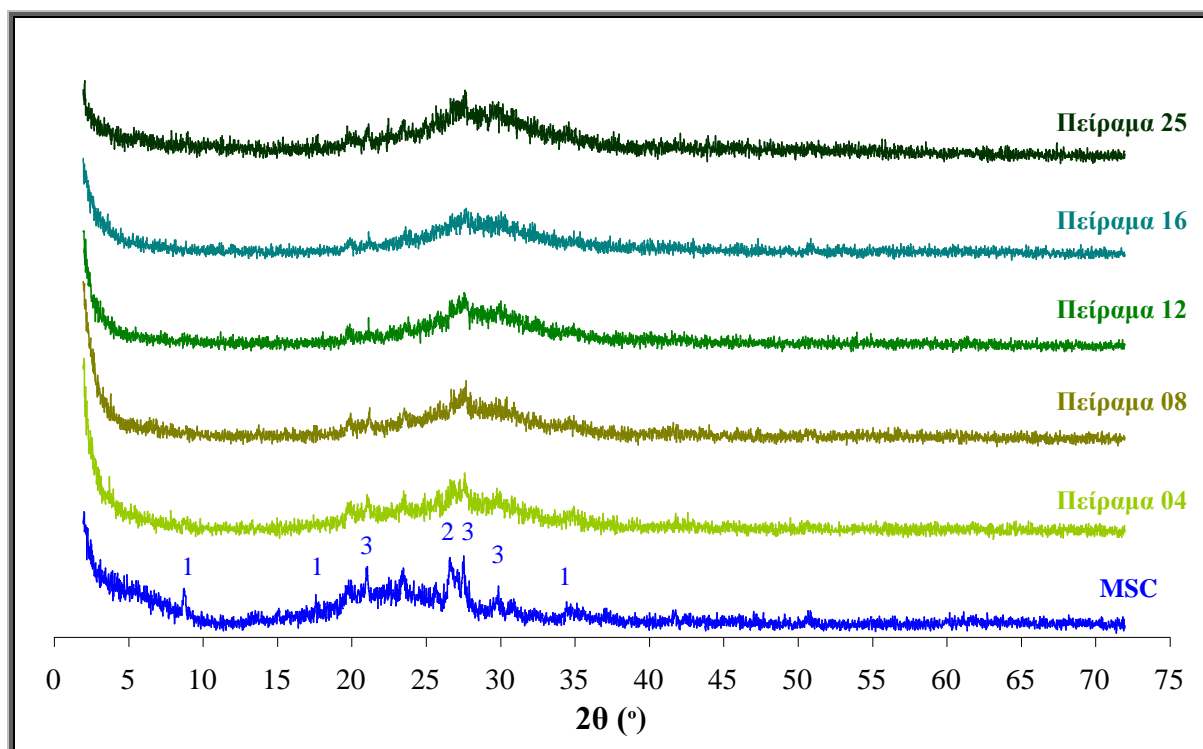
Σχήμα 10.4: Διαγράμματα XRD του μετακαολίνη MSC και των γεωπολυμερών που παρασκευάστηκαν με $[Si]/M_2O = 0.00$, σύμφωνα με τις συνθήκες του Πίνακα 10.4 (1: ιλλίτης, 2: χαλαζίας, 3: άστριοι, 4: ζεδόλιθος A, 5: ζεδόλιθος V)



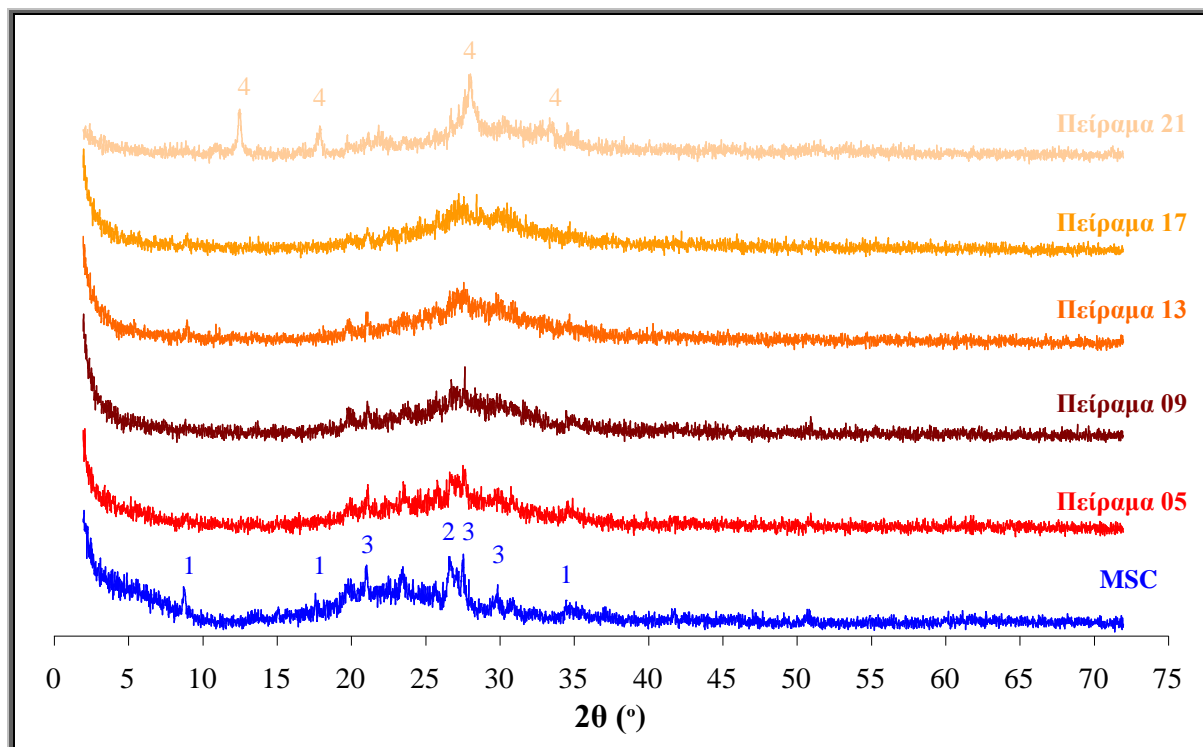
Σχήμα 10.5: Διαγράμματα XRD του μετακαολίνη MSC και των γεωπολυμερών που παρασκευάστηκαν με $[Si]/M_2O = 0.50$, σύμφωνα με τις συνθήκες του Πίνακα 10.4 (1: ιλλίτης, 2: χαλαζίας, 3: άστριοι, 4: φογιαζίτης¹)



Σχήμα 10.6: Διαγράμματα XRD του μετακαολίνη MSC και των γεωπολυμερών που παρασκευάστηκαν με $[Si]/M_2O = 1.00$, σύμφωνα με τις συνθήκες του Πίνακα 10.4 (1: ιλλίτης, 2: χαλαζίας, 3: άστριοι, 4: φογιαζίτης²)



Σχήμα 10.7: Διαγράμματα XRD του μετακαολίνη MSC και των γεωπολυμερών που παρασκευάστηκαν με $[Si]/M_2O = 1.50$, σύμφωνα με τις συνθήκες του Πίνακα 10.4 (1: ιλλίτης, 2: χαλαζίας, 3: άστριοι)



Σχήμα 10.8: Διαγράμματα XRD του μετακαολίνη MSC και των γεωπολυμερών που παρασκευάστηκαν με $[Si]/M_2O = 2.00$, σύμφωνα με τις συνθήκες του Πίνακα 10.4 (1: ιλλίτης, 2: χαλαζίας, 3: άστριοι, 4: K-φίλλιππίτης)

Στα Σχήματα 10.9-10.13 παρουσιάζονται τα φάσματα FTIR του μετακαολίνη MSC και των γεωπολυμερών. Η ομαδοποίηση πραγματοποιήθηκε με βάση το λόγο $[Si]/M_2O$ όπως έγινε και στην περίπτωση των ακτινογραφημάτων XRD. Τα φάσματα FTIR των δειγμάτων παρουσιάζονται από τα 370 μέχρι τα 2000 cm^{-1} . Η αντιστοιχία των Σχημάτων με το λόγο $[Si]/M_2O$ είναι η παρακάτω:

Σχήμα 10.9 → $[Si]/M_2O = 0.00$

Σχήμα 10.10 → $[Si]/M_2O = 0.50$

Σχήμα 10.11 → $[Si]/M_2O = 1.00$

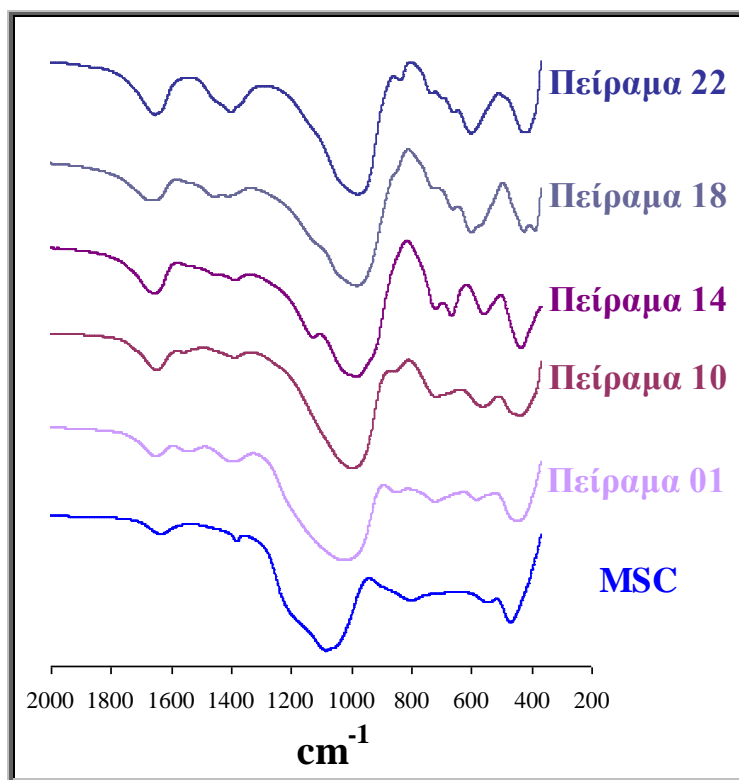
Σχήμα 10.12 → $[Si]/M_2O = 1.50$

Σχήμα 10.13 → $[Si]/M_2O = 2.00$

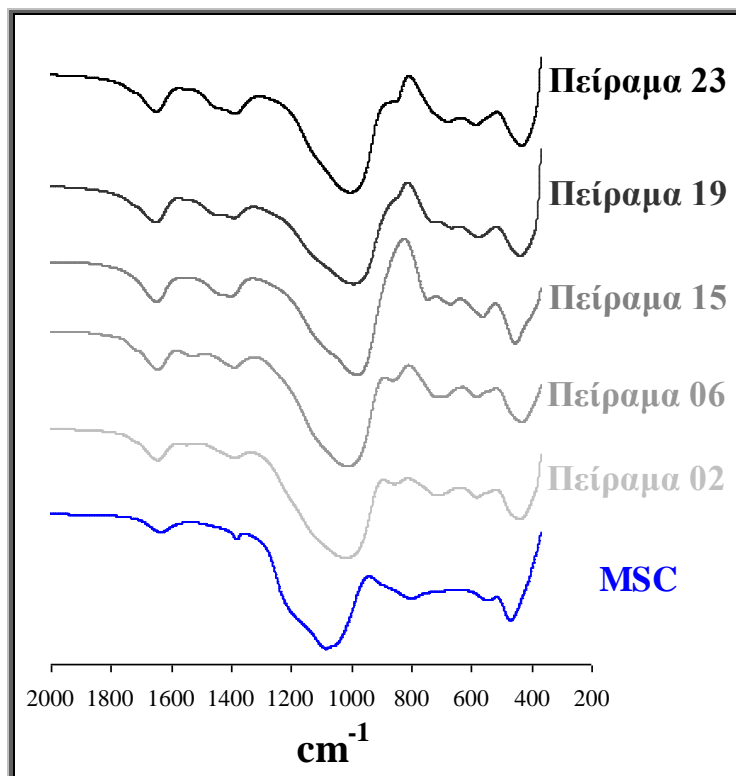
Η μέγιστη απορρόφηση για όλα τα προϊόντα σύνθεσης παρατηρείται στην περιοχή $\sim 900\text{-}1200\text{ cm}^{-1}$. Η απορρόφηση αυτή αφορά τις ασύμμετρες δονήσεις τάσης Si-O-T (όπου T: Si ή Al) και τις ασύμμετρες δονήσεις τάσης T-O-M (όπου M: Na ή/και K). Στο φάσμα του μετακαολίνη η απορρόφηση αυτή εντοπίζεται στους 1088 cm^{-1} και κατά την αλκαλική ενεργοποίηση μετατοπίζεται σε χαμηλότερους κυματάρθμους σε όλα τα προϊόντα του γεωπολυμερισμού [63,243,244]. Η μετατόπιση αυτή είναι ενδεικτική της υποκατάστασης του Si από Al και είναι χαρακτηριστική του γεωπολυμερισμού. Κατά την υποκατάσταση αυτή η μετατόπιση σε χαμηλότερους κυματάρθμους οφείλεται στη μείωση της απορρόφησης επειδή

ο δεσμός Al-O είναι ασθενέστερος του Si-O [188]. Η αύξηση των διασταυρούμενων συνδέσεων και η δημιουργία περισσότερων δεσμών Si-O-Si στο πλέγμα μετακινεί την απορρόφηση αυτή πάλι σε μεγαλύτερους κυματαριθμούς.

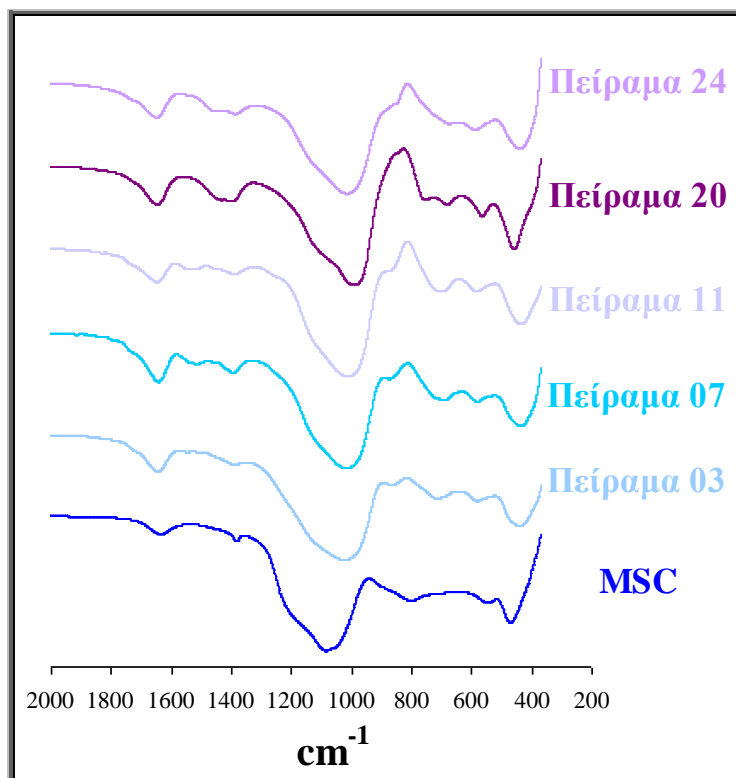
Η κορυφή που εμφανίζεται στα $\sim 800 \text{ cm}^{-1}$ στο φάσμα FTIR του μετακαολίνη MSC έχει αποδοθεί σε δονήσεις τάσης του δεσμού Al(VI)-O με το Al να έχει αριθμό σύνταξης 6 (6-fold coordination). Η κορυφή αυτή, μικρότερης εντάσεως συγκριτικά με την κύρια κορυφή δεν υφίσταται σε όλα τα προϊόντα του γεωπολυμερισμού. Αυτό πιθανόν αποδίδεται στο ότι ο προσανατολισμός του Al μετατράπηκε σε τετραεδρικό (4-fold coordination). Το Si και το Al θα πρέπει να βρίσκονται σε τετραεδρικό προσανατολισμό (4-fold coordination) προκειμένου να σχηματιστεί το γεωπολυμερικό πλέγμα κατά συνέπεια η μετατροπή του προσανατολισμού του Al σε τετραεδρικό καθιστά εφικτή τη συμμετοχή του στο γεωπολυμερικό πλέγμα. Επίσης, η πολύ μικρή κορυφή που εμφανίζεται στα $\sim 545 \text{ cm}^{-1}$ στο φάσμα του μετακαολίνη MSC αποδίδεται σε δονήσεις κάμψης Si-O-Al [246]. Σε όλα τα προϊόντα οι μεταβολές που συμβαίνουν σε κυματαριθμούς χαμηλότερους από αυτούς της κύριας μπάντας και μέχρι $\sim 500 \text{ cm}^{-1}$, σχετίζονται με την κατανάλωση του μετακαολίνη κατά την αντίδραση του γεωπολυμερισμού.



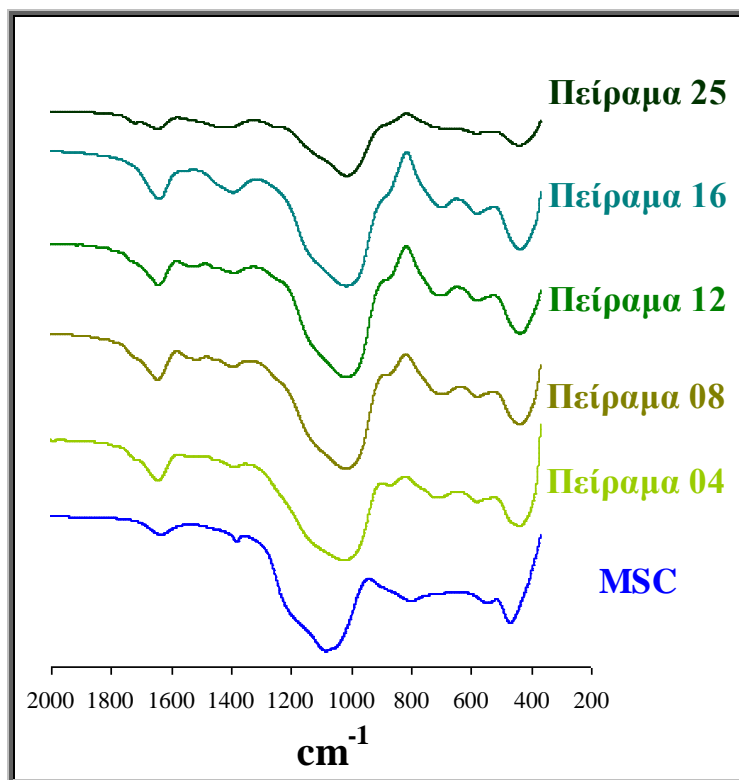
Σχήμα 10.9: FTIR φάσματα του μετακαολίνη MSC και των γεωπολυμερών που παρασκευάστηκαν με $[\text{Si}]/\text{M}_2\text{O} = 0.00$, σύμφωνα με τις συνθήκες του Πίνακα 10.4



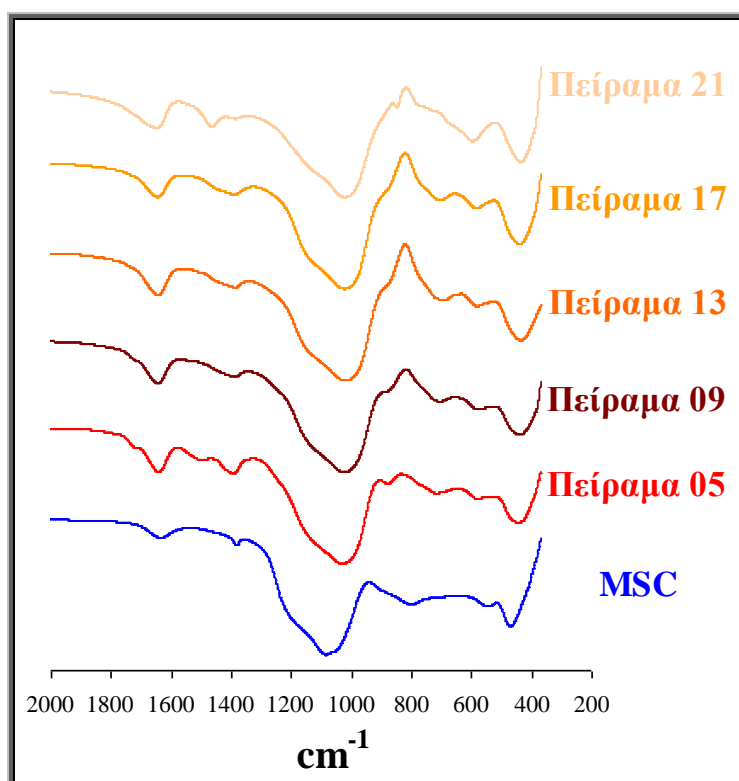
Σχήμα 10.10: FTIR φάσματα του μετακαολίνη MSC και των γεωπολυμερών που παρασκευάστηκαν με $[Si]/M_2O = 0.50$, σύμφωνα με τις συνθήκες του Πίνακα 10.4



Σχήμα 10.11: FTIR φάσματα του μετακαολίνη MSC και των γεωπολυμερών που παρασκευάστηκαν με $[Si]/M_2O = 1.00$, σύμφωνα με τις συνθήκες του Πίνακα 10.4



Σχήμα 10.12: FTIR φάσματα του μετακαολίνη MSC και των γεωπολυμερών που παρασκευάστηκαν με $[Si]/M_2O = 1.50$, σύμφωνα με τις συνθήκες του Πίνακα 10.4



Σχήμα 10.13: FTIR φάσματα του μετακαολίνη MSC και των γεωπολυμερών που παρασκευάστηκαν με $[Si]/M_2O = 2.00$, σύμφωνα με τις συνθήκες του Πίνακα 10.4

Στα φάσματα FTIR των γεωπολυμερών που παρασκευάστηκαν και έχουν αντοχές μεγαλύτερες από ~ 30 MPa εντοπίζεται μία νέα απορρόφηση η οποία ευρίσκεται στην περιοχή μεταξύ $700\text{--}720\text{ cm}^{-1}$. Στη δομή των πυριτικών ειδών που έχουν πολυμεριστεί σε μεγάλο βαθμό, οι δακτύλιοι Si-O (silicoxygen rings) εμφανίζονται συνήθως ως τριμελείς μέχρι και εξαμελείς. Η ζώνη απορρόφησης αυτή αντιστοιχεί σε απορρόφηση των δονήσεων τριμελών δακτυλίων [188]. Η κορυφή στα $\sim 700\text{ cm}^{-1}$ αντιστοιχεί στη συζευγμένη δόνηση Si(Al)-O [61,62] και συγκεκριμένα στις συμμετρικές δονήσεις τάσης των Si(Al)-O-Si γεφυρών και αφορά στα Πειράματα 07, 08, 09, 11, 12, 13, 16, 17 που πραγματοποιήθηκαν σύμφωνα με τις συνθήκες του Πίνακα 10.4 (Σχήματα 10.11, 10.12, 10.13). Η κορυφή στους ~ 720 κυματαριθμούς αποδίδεται επίσης στην ίδια δόνηση με την κορυφή των ~ 700 κυματαριθμών και απαντάται στα φάσματα FTIR των Πειραμάτων 03, 04, 05, 06 που πραγματοποιήθηκαν με τις συνθήκες παρασκευής του Πίνακα 10.4 και φαίνονται στα Σχήματα 10.10-10.13 [188]. Η διαφοροποίηση της κορυφής αυτής που εμφανίζεται στους ~ 700 ή τους 720 κυματαριθμούς και είναι μικρής απορρόφησης σε όλες τις περιπτώσεις πιθανόν οφείλεται στη μεταβολή όλων των παραμέτρων ταυτόχρονα και φέρεται να επηρεάζεται από την υποκατάσταση του Si από το Al καθώς και από το είδος και τη συγκέντρωση του μετάλλου.

Η πεπλατυσμένη μικρού εύρους μπάντα στα $\sim 580\text{ cm}^{-1}$ που σχηματίζεται στα φάσματα FTIR των παραγόμενων γεωπολυμερών με αντοχές πάνω από 30 MPa οφείλονται σε κυκλοπυριτικές δονήσεις και το πλάτος της σχετίζεται με τη διατάραξη (disorder) ή τον αποσχηματισμό των εξαμελών Si-O δακτυλίων [188]. Η κορυφή αυτή εμφανίζεται στα γεωπολυμερή που έχουν άμορφο χαρακτήρα, σύμφωνα με τα ακτινογραφήματα XRD (Σχήματα 10.4-10.8), και είναι και αυτή χαρακτηριστική της μεταβολής που έχει υποστεί η πρώτη ύλη προς σχηματισμό γεωπολυμερικού πλέγματος. Τέλος, η μπάντα στα $\sim 470\text{ cm}^{-1}$ στο φάσμα FTIR του μετακαολίνης MSC που εμφανίζεται λόγω των εντός επιπέδου δονήσεων κάμψης (in plane) οφειλόμενες σε δεσμούς Si-O [246] εξαφανίζεται και εμφανίζεται στα FTIR φάσματα των γεωπολυμερών με αντοχές πάνω από 30 MPa η κορυφή στα $\sim 440\text{ cm}^{-1}$. Η απορρόφηση αυτή είναι μεγαλύτερης έντασης σε σχέση με τις άλλες δύο απορροφήσεις στην περιοχή των $\sim 700\text{--}720\text{ cm}^{-1}$ και $\sim 580\text{ cm}^{-1}$ που παρατηρούνται στα φάσματα FTIR των γεωπολυμερών αυτών, είναι ενδεικτική των δονήσεων κάμψης μεταξύ Si-O-Si και δεν επηρεάζεται από το περιεχόμενο Al [61]. Όλες οι παραπάνω μεταβολές στο φάσμα FTIR του μετακαολίνης και ο σχηματισμός των νέων αυτών κορυφών για τα άμορφα γεωπολυμερή αντοχών σε θλίψη πάνω από 30 MPa είναι χαρακτηριστικές μίας αργιλοπυριτικής γεωπολυμερικής δομής. Οι διαφοροποιήσεις στις εντάσεις και το εύρος των απορροφήσεων αυτών στα παραπάνω γεωπολυμερή οφείλονται στη διαφοροποίηση του περιεχόμενου Si και Al στο πλέγμα καθώς και στη διαφορετική κατά περίπτωση συγκέντρωση και είδος του αλκαλίου. Μικρή διαφοροποίηση σε σχέση με τα προηγούμενα στην περιοχή χαμηλότερων κυματαριθμών από την κύρια μπάντα φέρουν τα φάσματα FTIR των γεωπολυμερών που παρασκευάστηκαν με τις συνθήκες των Πειραμάτων 19, 24 και 25 (Πίνακας 10.4) που είχαν αντοχές σε θλίψη περίπου 20 MPa καθώς και του δείγματος με συνθήκες Πειράματος 23 με αντοχές περίπου 10 MPa (Σχήμα 10.1). Στην περιοχή των $\sim 700\text{--}720$ κυματαριθμών δεν εντοπίζεται κάποια ιδιαίτερη απορρόφηση ενώ παρατηρείται μία τάση εμφάνισης απορρόφησης και στους ~ 680 κυματαριθμούς εντοπίζεται απορρόφηση ιδιαίτερα χαμηλής εντάσεως και εύρους. Σύμφωνα με τα ακτινογραφήματα XRD των

γεωπολυμερών αυτών (Σχήματα 10.5, 10.6 και 10.7 αντίστοιχα) παρατηρούνται άμορφες δομές χωρίς τη δημιουργία νέων κρυσταλλικών φάσεων. Η έλλειψη απορρόφησης παρά την τάση εμφάνισης της στην περιοχή των ~ 700 - 720 κυματαριθμών μπορεί να οφείλεται στο χαμηλό βαθμό πολυμερισμού των πυριτικών ειδών από τους δακτυλίους Si-O έχοντας ως συνέπεια τις μειωμένες αντοχές σε θλίψη (~ 20 MPa) σε σχέση με τα υπόλοιπα γεωπολυμερή (~ 30 MPa και άνω) (Σχήμα 10.1). Η μπάνα στους ~ 680 κυματαριθμούς που τείνει να σχηματιστεί αποδίδεται στις συμμετρικές δονήσεις τάσης των Si(Al)-O-Si και αφορά στην υποκατάσταση του Si από το Al. Όπως έχει σχολιαστεί στο Κεφάλαιο 9 οι μεταβολές που πραγματοποιούνται στην περιοχή μεταξύ 650 - 700 cm^{-1} είναι χαρακτηριστικές της κρυσταλλοποίησης των πρόδρομων ζεόλιθων [248]. Στα γεωπολυμερή αυτά δεν υπάρχουν χαρακτηριστικές έντονες απορροφήσεις γεγονός που υποδεικνύει ότι οι συνθήκες των Πειραμάτων αυτών δεν επέτρεψαν τη δημιουργία νέων ζεολιθικών κρυσταλλικών φάσεων.

Διαφοροποιήσεις επίσης παρατηρούνται στα φάσματα FTIR των δειγμάτων που ανέπτυξαν αντοχές < 20 MPa (Σχήμα 10.1) τα οποία παρασκευάστηκαν με τις συνθήκες των Πειραμάτων 10, 14, 15, 20 και 21 (Πίνακας 10.4). Σύμφωνα με τα ακτινογραφήματα XRD των προϊόντων αυτών (βλ. Σχήματα 10.4, 10.5, 10.6 και 10.8) ανιχνεύονται νέες κρυσταλλικές φάσεις. Πιο συγκεκριμένα στα φάσματα FTIR των δειγμάτων που παρασκευάστηκαν με τις συνθήκες των Πειραμάτων 10 και 14 του Πίνακα 10.4 (Σχήμα 10.9) παρατηρείται μία απορρόφηση στους ~ 560 κυματαριθμούς. Η κορυφή αυτή είναι οξύληκτη και αποδίδεται στις δονήσεις των διπλών τετραμελών δακτυλίων (D4R) που βρίσκονται σε κυβικά πρίσματα [248,250-252]. Η δομή αυτή αντιστοιχεί στον ζεόλιθο A όπως επιβεβαιώνεται και από τα ακτινογραφήματα XRD των προϊόντων (Σχήμα 10.4). Στο φάσμα FTIR του δείγματος με συνθήκες παρασκευής του Πειράματος 14 εμφανίζεται άλλη μία οξύληκτη κορυφή στους ~ 665 κυματαριθμούς. Όπως έχει σχολιαστεί και στο Κεφάλαιο 9, όσο μεγαλύτερος ο βαθμός κρυσταλλικότητας στο δείγμα τόσο η κορυφή αυτή μετατοπίζεται από τους ~ 700 σε χαμηλότερους κυματαριθμούς (~ 665 cm^{-1}) και οι αλλαγές αυτές συνάδουν με την έναρξη μίας αντίδρασης εμβολισμού στην επιφάνεια της αργιλοπυριτικής γέλης όπου το Si απελευθερώνεται και υποκαθίσταται από το Al σχηματίζοντας μία περισσότερο οργανωμένη δομή [248]. Αυτό αποδεικνύεται και από τα αντίστοιχα ακτινογραφήματα XRD όπου επιβεβαιώνεται η ύπαρξη ζεόλιθου A (Σχήμα 10.4).

Τα δείγματα που παρασκευάστηκαν με τις συνθήκες Πειραμάτων 15 και 20 (Πίνακας 10.4) εμφανίζουν στενότερες και οξύληκτες απορροφήσεις στα φάσματα FTIR (Σχήματα 10.10, 10.11) σε σχέση με τα άμορφα γεωπολυμερή. Η απορρόφηση στους ~ 750 κυματαριθμούς και στα δύο φάσματα οφείλεται στις συμμετρικές δονήσεις τάσης O-T-O (όπου T: Si ή Al) που σχετίζονται με την εξωτερική σύνδεση των δομικών μονάδων τετραέδρων TO_4 [24]. Η απορρόφηση που εμφανίζεται και στα δύο φάσματα στα ~ 675 cm^{-1} αντιστοιχεί σε συμμετρική δόνηση τάσης γεγονός που υποδεικνύει την υποκατάσταση του Si από το Al με σκοπό τη δημιουργία ενός περισσότερο οργανωμένου πλέγματος αυξημένης κρυσταλλικότητας [248]. Στους ~ 565 κυματαριθμούς η οξύληκτη απορρόφηση αντιστοιχεί στους διπλούς εξαμελείς δακτυλίους (D6R) που υπάρχουν στη δομή του φογιαζίτη [253]. Η οξύληκτη κορυφή στους ~ 460 κυματαριθμούς οφείλεται σε δονήσεις κάμψης Si-O δεσμών. Και σε αυτές τις περιπτώσεις οι οξύληκτες απορροφήσεις που εμφανίζονται στα φάσματα FTIR αποδίδονται στην ύπαρξη τέλεια οργανωμένων δομών που επιβεβαιώνονται από την

ύπαρξη φογιαζίτη σύμφωνα και με τα ακτινογραφήματα XRD των προϊόντων αυτών (Σχήματα 10.5 και 10.6).

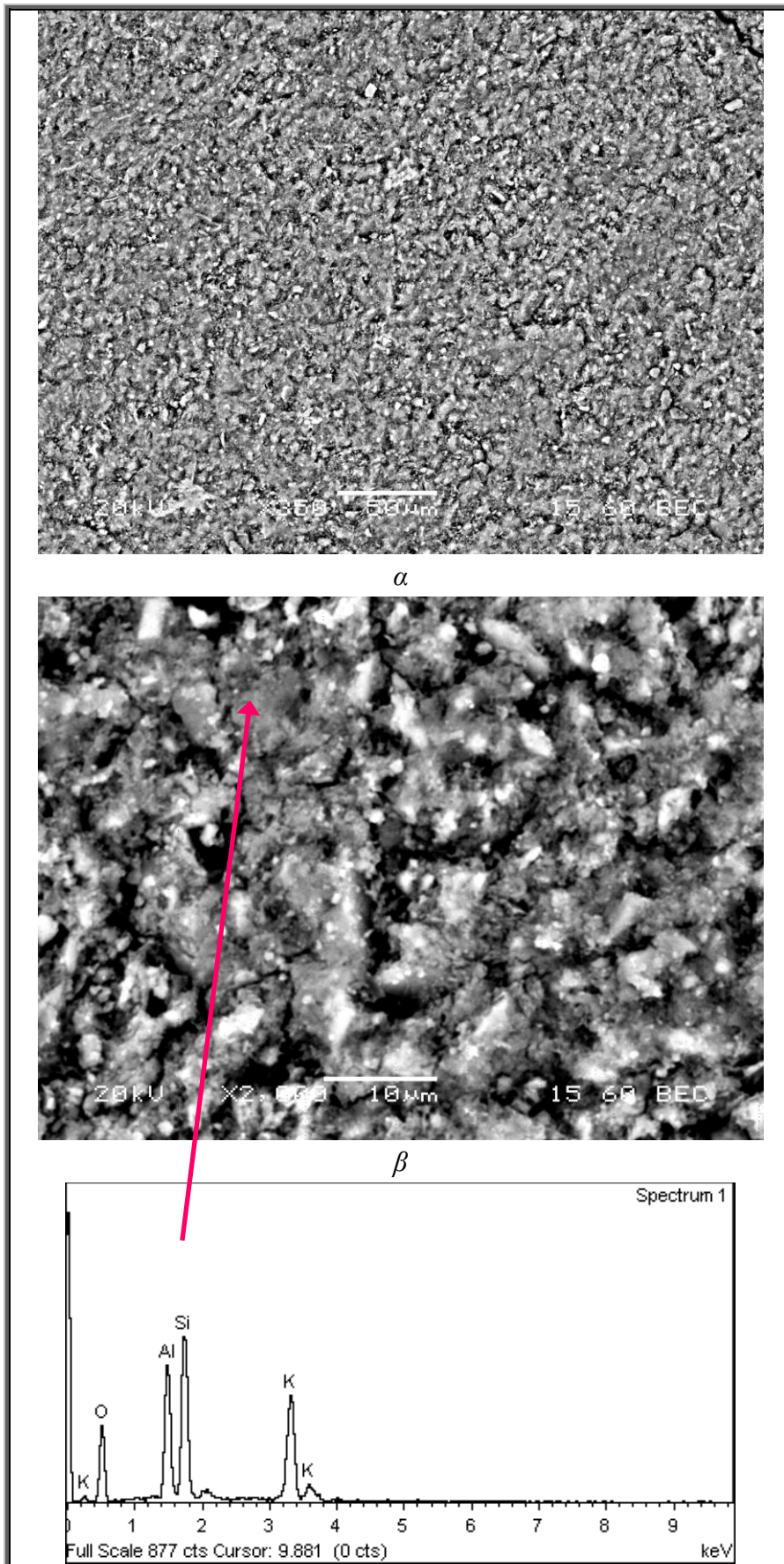
Στο φάσμα FTIR του δείγματος που πραγματοποιήθηκε με συνθήκες Πειράματος 21 σύμφωνα με τον Πίνακα 10.4 (Σχήμα 10.13), η χαρακτηριστική απορρόφηση στους ~ 600 κυματαριθμούς σχετίζεται με δονήσεις διπλών εξαμελών δακτυλίων (D6R) [255] που συνδέουν τα κελιά τύπου σοδαλίτη ενώ η απορρόφηση στους ~ 440 κυματαριθμούς εμφανίζεται εξαιτίας των δονήσεων κάμψης μεταξύ Si-O-Si.

Τέλος, στα δείγματα χαμηλών αντοχών σε θλίψη (<15 MPa) που παρασκευάστηκαν με τις συνθήκες Πειραμάτων 01, 02 και 22 (Πίνακας 10.4) όπου δεν παρατηρείται δημιουργία νέων κρυσταλλικών φάσεων σύμφωνα με τα ακτινογραφήματά τους (Σχήματα 10.4 και 10.5), στα φάσματα FTIR (Σχήματα 10.9, 10.10) εμφανίζεται μία νέα απορρόφηση στους ~ 850 κυματαριθμούς που σχετίζεται σε δονήσεις κάμψης Si-OH και πιθανόν να οφείλεται σε «σπάσιμο» των δεσμών της γεωπολυμερικής δομής και μείωση του βαθμού πολυσυμπύκνωσης. Αυτό έχει ως συνέπεια την παρασκευή προϊόντων με χαμηλές αντοχές σε θλίψη.

Ο σχολιασμός των παραπάνω φασμάτων FTIR των Σχημάτων 10.9 έως 10.13 πραγματοποιήθηκε σε κυματαριθμούς χαμηλότερους από εκείνους της κύριας μπάντας. Στην περιοχή των ~ 1350 - 1450 κυματαριθμών σε όλα τα φάσματα εμφανίζεται μία απορρόφηση χαρακτηριστική των ανθρακικών ιόντων και αφορά σε προϊόντα ενανθράκωσης που δεν ανιχνεύονται όμως στα ακτινογραφήματα XRD και των 25 Πειραμάτων (Σχήματα 10.9 έως 10.13) [13]. Η απορρόφηση αυτή γίνεται εντονότερη στα φάσματα FTIR των δειγμάτων με λόγο M/Al = 1.50 όπου υπάρχει περίσσεια αλκαλίων που φαίνεται να οδηγεί σε μεγαλύτερο βαθμό ενανθράκωσης.

10.3.3. Μορφολογία γεωπολυμερών

Στην Εικόνα 10.1 (α και β) παρουσιάζονται εικόνες SEM του γεωπολυμερούς που παρασκευάστηκε με λόγους M/Al = 0.75, Na/(Na+K) = 0.00 και διαλυτό [Si]/M₂O = 0.50. Το συνδετικό υλικό που αποτελεί το γεωπολυμερές είναι χαλαρά συνδεδεμένο, μεγάλης ανομοιογένειας και αρκετά πορώδες με ενσωματωμένα σωματίδια που δεν αντέδρασαν. Οι πόροι που διακρίνονται στο υλικό στην Εικόνα 10.1 (β) φτάνουν έως και 8-10 μm . Σύμφωνα με τη στοιχειακή ανάλυση η αναλογία Si/Al του συνδετικού υλικού είναι ~ 1.4 και η K/Al ~ 0.9 .

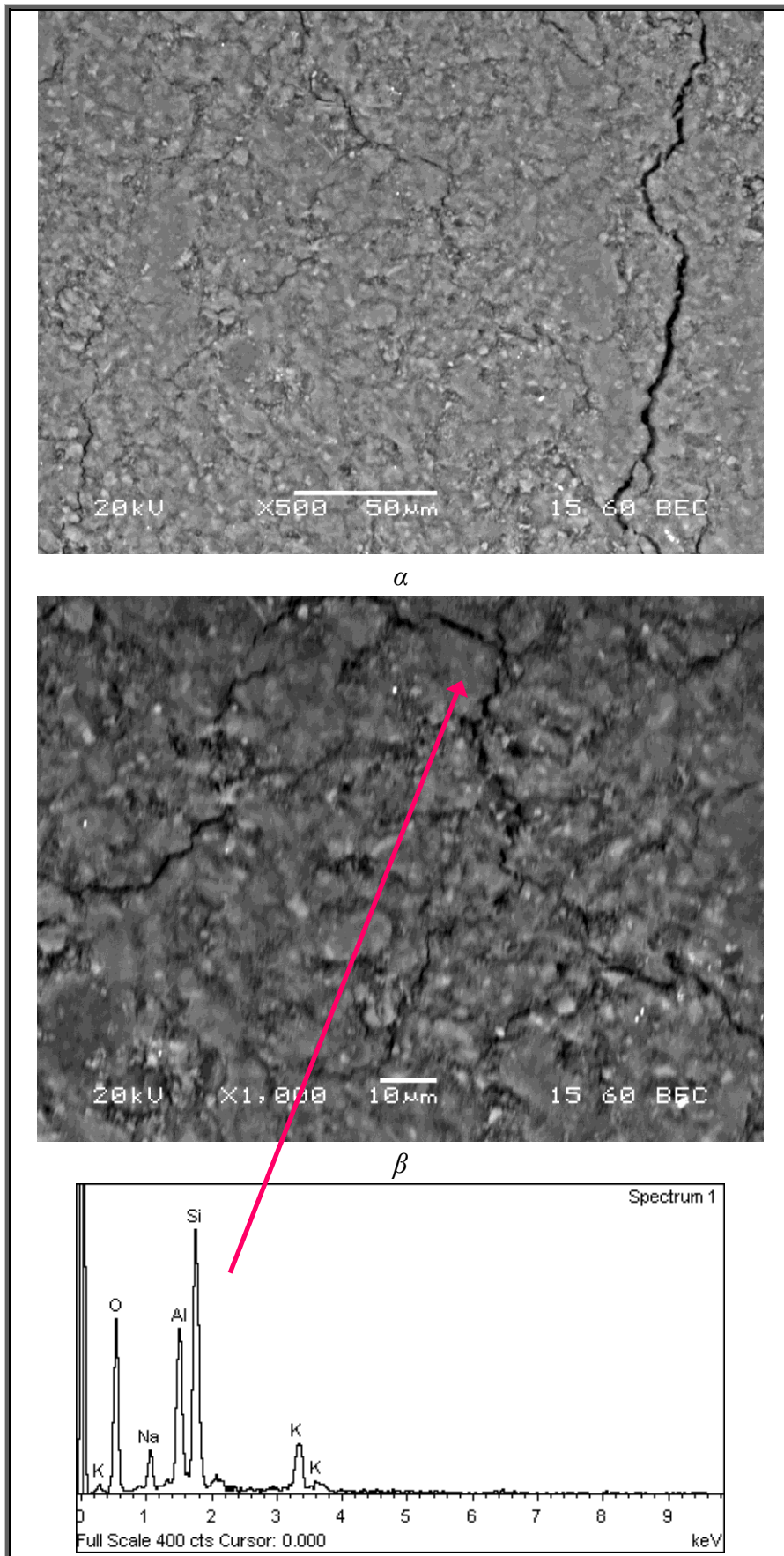


Εικόνα 10.1: Φωτογραφίες μικροσκοπίου SEM γεωπολυμερούς μετακαολίνη MSC με συνθήκες Πειράματος 06, όπου $M/Al = 0.75$, $Na/(Na+K) = 0.00$ και $[Si]/M_2O = 0.50$

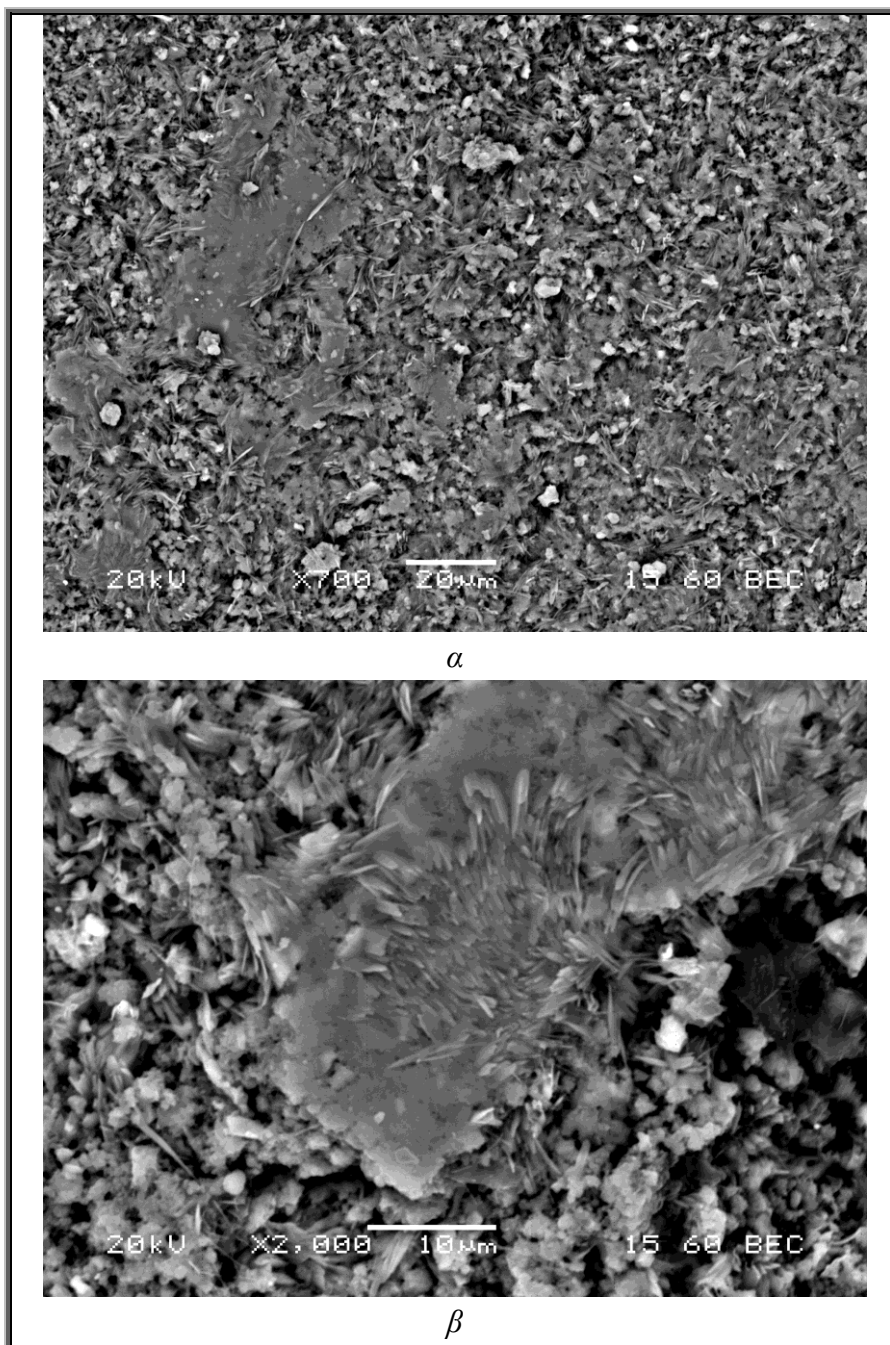
Στην Εικόνα 10.2 (α και β) φαίνεται η μικροδομή του γεωπολυμερούς που παρασκευάστηκε με λόγους $M/Al = 0.75$, $Na/(Na+K) = 0.50$ και $[Si]/M_2O = 1.50$. Οι ρωγμές που φαίνονται στην Εικόνα 10.2 προέκυψαν από την επιβολή φορτίου στο δείγμα κατά τη μέτρηση των αντοχών σε θλίψη. Γενικά παρατηρείται υψηλή ομοιογένεια στο συνδεδετικό υλικό του δείγματος. Η στοιχειακή ανάλυση έδειξε μία ομοιογενή αναλογία των λόγων $Si/Al \sim 1.8$, $M/Al \sim 0.8$ και $Na/K \sim 1.1$. Συγκρίνοντας τα 2 παραπάνω δείγματα προκύπτει ότι η αύξηση του διαλυτού Si στο διάλυμα ενεργοποίησης οδηγεί σε αυξημένη συμμετοχή του Si στο γεωπολυμερικό πλέγμα και ότι τα 2 διαφορετικά αλκάλια (Na, K) συμμετέχουν ισοδύναμα στο γεωπολυμερικό πλέγμα. Οι πόροι που παρατηρούνται στην Εικόνα 10.2 (β) έχουν μέγεθος περίπου 2-3 μm . Επίσης, ανιχνεύονται στο συνδεδετικό υλικό του γεωπολυμερούς μικροί κόκκοι ακανόνιστου και γωνιώδους σχήματος έως 10 μm και αποδίδονται στους αστρίους και τον ιλλίτη της πρώτης ύλης και που δεν έχουν αντιδράσει πλήρως. Επίσης, τα κενά σε σχήμα πλάκας (plate-like) που παρατηρούνται στις Εικόνες αυτές οφείλονται στον μετακαολινίτη που δεν καταναλώθηκε πλήρως και δεν συμμετείχε στο συνδεδετικό υλικό του γεωπολυμερούς. Οι κόκκοι του μετακαολινίτη είναι εύκολο να απομακρυνθούν κατά την προετοιμασία του δείγματος εξαιτίας της μειωμένης σκληρότητας.

Όπως έχει αναφερθεί στο Κεφάλαιο 9 δείγματα που έχουν χαμηλή περιεκτικότητα σε διαλυτό Si στο διάλυμα ενεργοποίησης τείνουν να γεωπολυμεριστούν λιγότερο σε σχέση με αυτά που έχουν υψηλή [140]. Κατά συνέπεια το γεωπολυμερές που παρασκευάστηκε με λόγο $[Si]/M_2O = 1.50$ ($Si/Al = 1.63$), έχει μεγαλύτερη ομοιογένεια σε σχέση με αυτό που έχει λόγο 0.50 ($Si/Al = 1.25$). Η διαφοροποίηση της μικροδομής είχε ως αποτέλεσμα το δεύτερο γεωπολυμερές να αναπτύξει μόλις τις μισές περίπου αντοχές σε σχέση με το πρώτο.

Στην Εικόνα 10.3 (α και β) παρουσιάζεται η μικροδομή του γεωπολυμερούς που παρασκευάστηκε με λόγους $M/Al = 1.25$, $Na/(Na+K) = 1.00$ και $[Si]/M_2O = 1.00$. Όπως φαίνεται από την Εικόνα το συνδεδετικό υλικό είναι ασυνεχές χωρίς μεγάλη ομοιογένεια έχοντας μία ακανόνιστη δομή. Το πορώδες του συνδεδετικού υλικού κατά την οπτική εκτίμηση είναι αρκετά μεγάλο. Οι ατέλειες αυτές που παρατηρούνται στο συνδεδετικό υλικό μπορούν να συνδεθούν με τις χαμηλές αντοχές σε θλίψη των δειγμάτων που παρασκευάστηκαν με τις συνθήκες του Πειράματος 20 (περίπου 8 MPa). Στο συνδεδετικό υλικό ανιχνεύεται η παρουσία κρυσταλλικών δομών υπό μορφή χαρακτηριστικών πρισμάτων και συστοιχιών αυτών που δημιουργούν βελονοειδείς και φυλλοειδείς σχηματισμούς που αντιστοιχούν στη δομή του φογιαζίτη. Η παρουσία του φογιαζίτη επιβεβαιώνεται σύμφωνα και με το ακτινογράφημα XRD (Σχήμα 10.6) του γεωπολυμερούς που παρασκευάστηκε με τις συνθήκες του Πειράματος 20 σύμφωνα με τον Πίνακα 10.4.



Εικόνα 10.2: Φωτογραφίες μικροσκοπίου SEM γεωπολυμερούς μετακαολίνη MSC με συνθήκες Πειράματος 08, όπου $M/Al = 0.75$, $Na/(Na+K) = 0.50$ και $[Si]/M_2O = 1.50$



Εικόνα 10.3: Φωτογραφίες μικροσκοπίου SEM γεωπολυμερούς μετακαολίνη MSC με συνθήκες Πειράματος 20, όπου $M/Al = 1.25$, $Na/(Na+K) = 1.00$ και $[Si]/M_2O = 1.00$

10.3.4. Ερμηνεία-Σχολιασμός

Όπως προέκυψε από τα αποτελέσματα του 9^{ου} Κεφαλαίου κατά τη μελέτη ενός παράγοντα τη φορά που αφορούσε τη σύνθεση γεωπολυμερών από τον εμπορικό μετακαολίνη MSC, η παράμετρος που επηρεάζει σημαντικά το γεωπολυμερισμό είναι ο λόγος Si/Al δηλαδή η προσθήκη διαλυτού πυριτίου στο διάλυμα ενεργοποίησης. Στο παρόν Κεφάλαιο κατά την αριστοποίηση των συνθηκών της σύνθεσης των γεωπολυμερών του εμπορικού μετακαολίνη MSC προέκυψε ως η κρισιμότερη και κύρια παράμετρος ο λόγος $[Si]/M_2O$ που επηρεάζει το γεωπολυμερισμό κατά ~ 60%. Η ύπαρξη διαλυτού πυριτίου στο

διάλυμα ενεργοποίησης για τον μετακαολίνη MSC είναι και αναγκαία συνθήκη για την επίτευξη υψηλών αντοχών σε θλίψη. Τα Πειράματα 22, 01, 18 και 14 καθώς και το Πείραμα 10 που πραγματοποιήθηκαν χωρίς την προσθήκη διαλυτού πυριτίου, ανέπτυξαν χαμηλές αντοχές (1.4 – 13.9 MPa). Θα πρέπει να σημειωθεί ότι το εύρος που κυμάνθηκε ο λόγος Si/Al για τα 25 Πειράματα ήταν 1.06 (χωρίς προσθήκη διαλυτού πυριτίου) έως 2.56.

Όσο αυξάνεται ο λόγος Si/Al με την προσθήκη [Si] στο διάλυμα ενεργοποίησης, αυξάνονται οι αντοχές σε θλίψη των γεωπολυμερών. Όσον αφορά τις μέγιστες αντοχές σε θλίψη, επιτυγχάνονται για λόγο [Si]/M₂O = 1.50 σύμφωνα με τη στατιστική επεξεργασία του πολυπαραγοντικού μοντέλου Taguchi και αντιστοιχούν στο Πείραμα 08 που πραγματοποιήθηκε με τις συνθήκες του Πίνακα 10.4. Τα γεωπολυμερή που επέδειξαν τις υψηλότερες τιμές αντοχών σε θλίψη έχουν ένα εύρος του λόγου Si/Al περίπου από 1.6 μέχρι 2.0. Παραπέρα αύξηση του λόγου αυτού επιφέρει μείωση στις αντοχές σε θλίψη των γεωπολυμερών (Πειράματα 17, 21 και 25). Πιθανόν η αυξημένη συγκέντρωση Si στο διάλυμα ενεργοποίησης να δυσχεραίνει τη διαλυτοποίηση του μετακαολινίτη, μετατοπίζοντας την αντίδραση διαλυτοποίησης προς τα αριστερά.

Από ορυκτολογικής απόψεως στα γεωπολυμερή που παρασκευάστηκαν χωρίς την προσθήκη διαλυτού πυριτίου και αντιστοιχούν στα Πειράματα 10, 14 και 18 δημιουργήθηκαν καινούριες κρυσταλλικές ζεολιθικές φάσεις. Η μη προσθήκη διαλυτού πυριτίου ευνοεί την δημιουργία ζεολιθικών φάσεων. Το γεωπολυμερές με συνθήκες παρασκευής του Πειράματος 10 [M/Al = 0.75, Na/(Na+K) = 1.00] είχε ως κύρια κρυσταλλική φάση τον ζεόλιθο A (Na₁₂Al₁₂Si₁₂O₄₈·27H₂O), το γεωπολυμερές με συνθήκες M/Al = 1.00, Na/(Na+K) = 0.75 (Πείραμα 14) εκτός από ζεόλιθο A είχε και ζεόλιθο V (Na₃K₃Al₆Si₆O₂₄·12H₂O) και τέλος το γεωπολυμερές με συνθήκες M/Al = 1.25, Na/(Na+K) = 0.50 (Πείραμα 18) είχε ζεόλιθο V. Και οι δύο ζεόλιθοι έχουν λόγο Si/Al = 1.0 παραπλήσιο με αυτόν των πειραματικών συνθηκών (Πείραμα 10, 14 και 18 όπου Si/Al = 1.06) καθώς και λόγο M/Al = 1.00 (όπου M : Na στο ζεόλιθο A και Na/K = 1 στο ζεόλιθο V). Φαίνεται ότι η απουσία διαλυτού Si στο διάλυμα ενεργοποίησης αυξάνει την κινητικότητα των διαλυτοποιημένων Al και Si από την πρώτη ύλη και ευνοεί τον σχηματισμό κρυσταλλικών φάσεων.

Η προσθήκη ποσότητας διαλυτού πυριτίου στο διάλυμα ενεργοποίησης για τα γεωπολυμερή που παρασκευάστηκαν με συνθήκες Πειράματος 15 και 20 όπου: M/Al = 1.00, [Si]/M₂O = 0.50 και Na/(Na+K) = 1.00 για το Πείραμα 15 και M/Al = 1.25, [Si]/M₂O = 1.00 και Na/(Na+K) = 1.00 για το Πείραμα 20, είχε ως αποτέλεσμα την δημιουργία κρυσταλλικών φάσεων του φογιαζίτη όπου στην πρώτη περίπτωση η τιμή Si/Al του φογιαζίτη¹ (Na₂Al₂Si_{2.4}O_{8.8}·6.7H₂O) είναι 1.2 ενώ στη δεύτερη περίπτωση ο φογιαζίτης² (Na₂Al₂Si_{3.3}O_{10.6}·7H₂O) είχε τιμή Si/Al = 1.65. Η τιμή του λόγου Si/Al για το Πείραμα 15 είναι περίπου 1.3 ενώ για το Πείραμα 20 είναι περίπου 1.7. Όπως και στις προηγούμενες περιπτώσεις (Πειράματα 10, 14 και 18) η σύσταση της άμορφης αργιλοπυριτικής γέλης κατά περίπτωση είναι παραπλήσια με αυτή των νέων κρυσταλλικών φάσεων. Η περαιτέρω προσθήκη διαλυτού πυριτίου στο διάλυμα ενεργοποίησης φέρεται να μην έχει ως αποτέλεσμα την δημιουργία νέων κρυσταλλικών φάσεων παρά μόνο στην περίπτωση του γεωπολυμερούς με τις συνθήκες του Πειράματος 21 όπου και υπήρξε η μεγαλύτερη ποσότητα διαλυτού πυριτίου, δηλαδή [Si]/M₂O = 2.00 και η τιμή του λόγου Si/Al ήταν ίση με 2.56 που είναι και η μεγαλύτερη στα 25 Πειράματα. Στην περίπτωση αυτή η νέα

κρυσταλλική φάση που δημιουργήθηκε είναι ο K- φιλλιψίτης $[(K_{2.5}Na)Al_{4.7}Si_{11.3}O_{32} \cdot 13H_2O]$ με λόγο Si/Al περίπου 2.4 παραπλήσιο με αυτόν της αργιλοπυριτικής γέλης. Από το ακτινογράφημα XRD του Πειράματος 21 (Σχήμα 10.8) γίνεται αντιληπτό ότι υπάρχει μεγάλο ποσοστό άμορφης φάσης σε σχέση με τα προηγούμενα γεωπολυμερή που ανέπτυξαν κρυστάλλους. Το γεγονός ότι η προσθήκη αρκετά μεγάλης ποσότητας διαλυτού πυριτίου δεν ευνοεί την ευκινησία των ιόντων Al, Si και M ώστε να προσανατολιστούν κατάλληλα σε τέλειες δομές ίσως εξηγεί το γεγονός ότι είναι και λιγότερα κρυσταλλωμένο το σύστημα αυτό. Όλες οι κρυσταλλικές δομές που αναπτύχθηκαν στα προαναφερόμενα γεωπολυμερή επηρεάζουν αρνητικά τη γεωπολυμερική μήτρα αφού δρουν ως ατέλειες στο συνδεδετικό υλικό με αποτέλεσμα την ανάπτυξη χαμηλών αντοχών. Σε χαμηλούς λόγους $[Si]/M_2O$ παρατηρείται μεγάλη ευκινησία με συνέπεια τη δημιουργία μεγάλων πόρων διασύνδεσης που προκαλεί μεγάλη ανομοιογένεια στο συνδεδετικό υλικό.

Ο λόγος M/Al που φέρεται ως ο αμέσως επόμενος σημαντικός παράγοντας για την ανάπτυξη των αντοχών των γεωπολυμερών σχετίζεται με την ποσότητα των αλκαλίων στο διάλυμα ενεργοποίησης. Η βέλτιστη τιμή του λόγου αυτού ήταν 0.75 και η αμέσως επόμενη ήταν η τιμή 1.00. Όπως έχει σημειωθεί η ύπαρξη κατιόντων είναι αναγκαία για τη διατήρηση της ηλεκτρικής ουδετερότητας στο πλέγμα. Η περιεκτικότητα των αλκαλίων στο διάλυμα ενεργοποίησης υπολογίζεται σύμφωνα με την ποσότητα του Al που περιέχεται στην πρώτη ύλη. Στην ιδανική περίπτωση που όλο το Al της πρώτης ύλης συμμετέχει στη γεωπολυμερική μήτρα, απαιτείται ισομοριακή ποσότητα αλκαλίου για να εξισορροπήσει τη διαφορά φορτίου που θα προέκυπτε από την αντικατάσταση του Si από Al. Επειδή, όπως προκύπτει από τις μετρήσεις διαλυτοποίησης των μετακαολινών, δεν συμβαίνει πλήρης διαλυτοποίηση της πρώτης ύλης, η βέλτιστη τιμή του λόγου M/Al είναι 0.75. Στην περίπτωση που η τιμή είναι μικρή δηλαδή ίση με 0.50 δεν υπάρχει ικανοποιητικός αριθμός ιόντων M^+ για την εξισορρόπηση του φορτίου και την διαλυτοποίηση της πρώτης ύλης. Ενδεικτικά, η ύπαρξη μη αντιδρώντος μετακαολίνης στην περίπτωση του Πειράματος 01 με τιμή λόγου M/Al = 0.50 επιβεβαιώνεται και από το FTIR διάγραμμά του (Σχήμα 10.9).

Το είδος του μετάλλου στο γεωπολυμερισμό επηρεάζει οριακά σε σχέση με τις άλλες δύο παραμέτρους σε ποσοστό μόλις 9%. Σύμφωνα με το Σχήμα 10.3, η μέγιστη μέση τιμή των αντοχών σε θλίψη των γεωπολυμερών επιτυγχάνεται για λόγο $Na/(Na+K) = 0.50$. Αν και η επίδραση του είδους του μετάλλου είναι μικρή στην ανάπτυξη των αντοχών αξίζει να σημειωθεί ότι το Na^+ , όπως προέκυψε από το Κεφάλαιο 8, ευνοεί περισσότερο τη διαλυτοποίηση των μετακαολινών σε σχέση με το K^+ . Από την άλλη το K^+ έχει τη δυνατότητα να επιταχύνει τον πολυμερισμό μεταξύ μονάδων $Al(OH)_4^-$ και μεγάλων πυριτικών oligομερών που σχηματίζονται κατά το γεωπολυμερισμό [32]. Αυτό έχει και ως αποτέλεσμα το K^+ να αυξάνει το βαθμό συμπύκνωσης κατά το γεωπολυμερισμό λόγω του μεγαλύτερου μεγέθους του από το Na^+ επειδή έχει τη δυνατότητα να σχετίζεται με περισσότερα μόρια νερού υπό σταθερές τις υπόλοιπες παραμέτρους, ευνοώντας έτσι, την αταξία της αργιλοπυριτικής γέλης [158].

10.3.5. Επίδραση λόγου $m_{\text{στερεών}}/m_{\text{υγρών}}$ γεωπολυμερών μετακαολίνη MSC

Η μελέτη της επίδρασης του λόγου $m_{\text{στερεών}}/m_{\text{υγρών}}$ ή S/L πραγματοποιήθηκε για το πείραμα στο οποίο οι συνθήκες προέκυψαν ως οι βέλτιστες κατόπιν της μαθηματικής επεξεργασίας των μετρήσεων των αντοχών σε θλίψη από τα 25 παραπάνω Πειράματα σύμφωνα με το πολυπαραγοντικό μοντέλο Taguchi. Οι βέλτιστες συνθήκες ήταν εκείνες που αντιστοιχούν στις συνθήκες του Πειράματος 08 όπως φαίνεται και στο Σχήμα 10.3 και είναι οι εξής τιμές των λόγων $M/Al = 0.75$, $Na/(Na+K) = 0.50$ και $[Si]/M_2O = 1.50$. Η τιμή του λόγου S/L είναι ίση με 2.50. Το εύρος διερεύνησης του λόγου αυτού κυμάνθηκε μεταξύ των τιμών 1.50 – 3.00. Οι υπόλοιπες τιμές των παραπάνω λόγων παρέμειναν σταθερές. Όπως έχει αναφερθεί στην Ενότητα 10.1 ως $m_{\text{στερεών}}$ θεωρήθηκε η συνολική μάζα των στερεών συστατικών και ως $m_{\text{υγρών}}$ η συνολική μάζα του απιονισμένου νερού που χρησιμοποιήθηκε για τη σύνθεση των γεωπολυμερών.

Συνοψίζοντας, η σύνθεση των γεωπολυμερών όπου διερευνήθηκε ο λόγος S/L πραγματοποιήθηκε σύμφωνα με τις τιμές των παραμέτρων που εμφανίζονται στον Πίνακα 10.7.

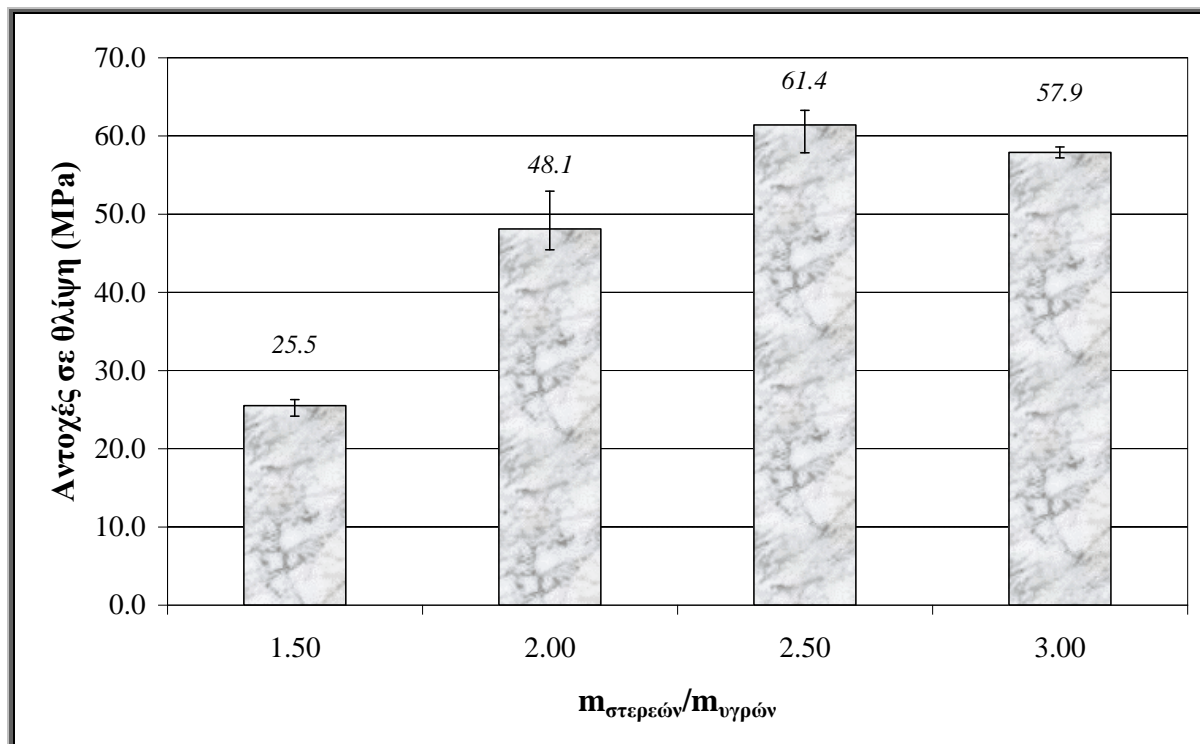
Πίνακας 10.7: Συνθήκες διερεύνησης επίδρασης του λόγου $m_{\text{στερεών}}/m_{\text{υγρών}}$ σε γεωπολυμερή από τον μετακαολίνη MSC

Παράμετρος	Τιμές
M/Al	0.75
Na/(Na+K)	0.50
[Si]/ M ₂ O	1.50
$m_{\text{στερεών}}/m_{\text{υγρών}}$	1.50 – 3.00

Η διερεύνηση σε μεγαλύτερες τιμές λόγου S/L δεν κατέστη εφικτή διότι η περαιτέρω μείωση του νερού δυσχέρανε την ανάμειξη της πρώτης ύλης με το διάλυμα ενεργοποίησης και αυτό είχε ως αποτέλεσμα μειωμένη εργασιμότητα του μίγματος.

10.3.5.1. Μηχανικές αντοχές

Στο Σχήμα 10.14 παρουσιάζονται οι αντοχές σε θλίψη 7 ημερών των παραγόμενων γεωπολυμερών από τον μετακαολίνη MSC σε συνάρτηση με το λόγο $m_{\text{στερεών}}/m_{\text{υγρών}}$ στο μίγμα των πρώτων υλών (μέσος όρος τριών μετρήσεων). Τα γεωπολυμερή που εμφανίζουν τη μεγαλύτερη αντοχή σε θλίψη ίση με 61.4 MPa είναι αυτά που πραγματοποιήθηκαν για τιμή λόγου S/L ίση με 2.50. Τα γεωπολυμερή με τη μεγαλύτερη ποσότητα νερού και τιμή λόγου S/L ίση με 1.50 ανέπτυξαν τις χαμηλότερες αντοχές σε θλίψη (περίπου 25 MPa) ενώ για την αμέσως επόμενη τιμή του λόγου (S/L = 2.00) τα γεωπολυμερή ανέπτυξαν σχεδόν τις διπλάσιες αντοχές σε θλίψη (περίπου 48 MPa). Η περαιτέρω αύξηση της τιμής του λόγου S/L από 2.50 σε 3.00 που συνεπάγεται μείωση της ποσότητας του νερού στο μίγμα είχε ως αποτέλεσμα την ελαφρά πτώση των αντοχών από 61.4 MPa σε 57.9 MPa.

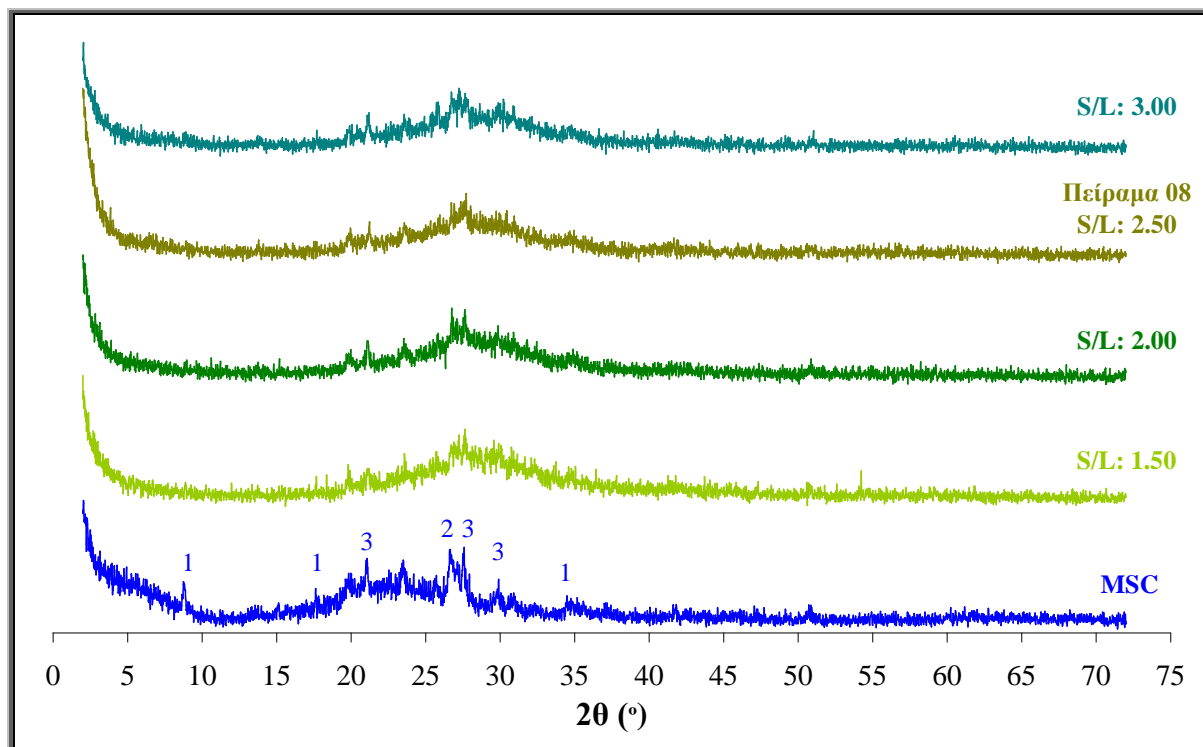


Σχήμα 10.14: Αντοχές σε θλίψη των γεωπολυμερών από τον μετακαολίνη MSC για τιμές λόγων $M/Al = 0.75$, $Na/(Na+K) = 0.50$ και $[Si]/M_2O = 1.50$, σε συνάρτηση με το λόγο $m_{\text{στερεών}}/m_{\text{υγρών}}$

10.3.5.2. Χαρακτηρισμός γεωπολυμερών

Στο Σχήμα 10.15 παρουσιάζονται τα ακτινογραφήματα XRD του εμπορικού μετακαολίνη MSC και των γεωπολυμερών του μετακαολίνη MSC που παρασκευάστηκαν σε συνάρτηση με το λόγο $m_{\text{στερεών}}/m_{\text{υγρών}}$ και σταθερές τιμές των λόγων : $M/Al = 0.75$, $Na/(Na+K) = 0.50$ και $[Si]/M_2O = 1.50$.

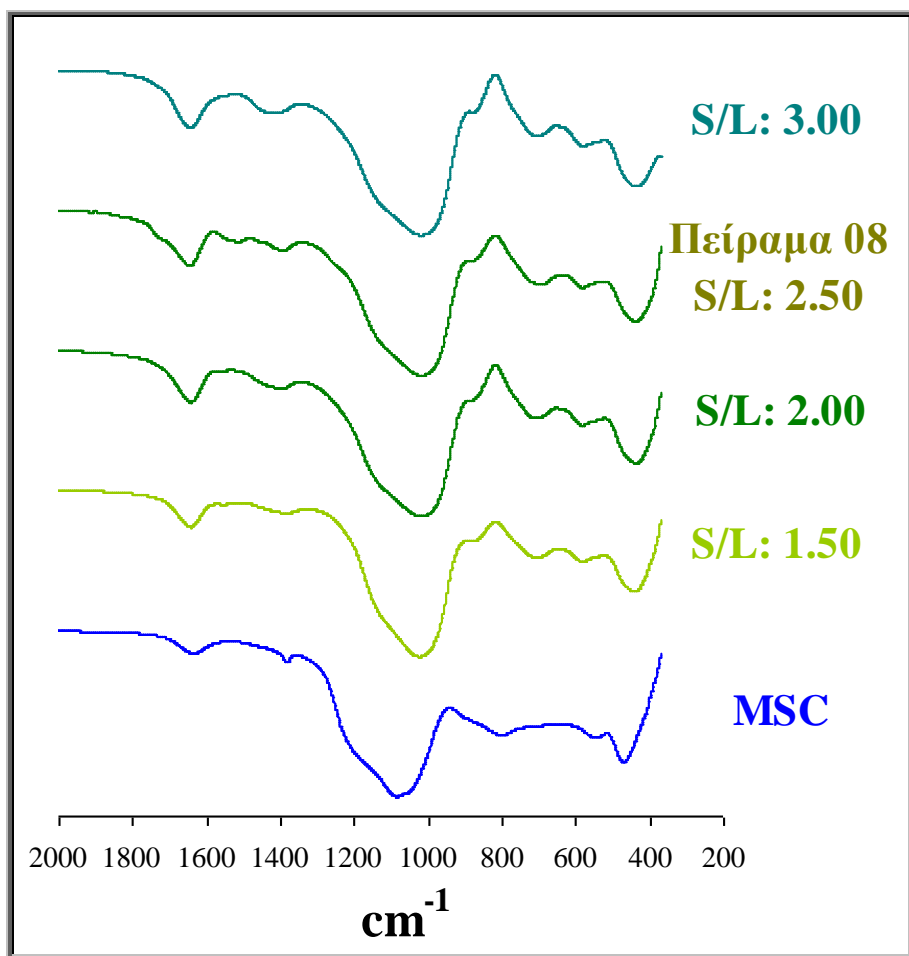
Στο ακτινογράφημα του μετακαολίνη όπως έχει σχολιαστεί είναι χαρακτηριστικές οι ανακλάσεις του χαλαζία ($d = 3.34 \text{ \AA}$) (SiO_2) του ιλλίτη ($d = 10.00 \text{ \AA}$) και των αστρίων ($d = 3.26 \text{ \AA}$) που αποτελούν προσμίξεις της πρώτης ύλης. Η ευρεία καμπύλη που εμφανίζεται ενισχυμένη στην περιοχή $22-32^\circ$ σε όλα τα γεωπολυμερή συγκριτικά με την πρώτη ύλη είναι χαρακτηριστικό γνώρισμα των παραγόμενων γεωπολυμερών. Σε κανένα τελικό προϊόν δεν παρατηρήθηκε ο σχηματισμός νέων κρυσταλλικών φάσεων.



Σχήμα 10.15: Διαγράμματα XRD του μετακαολίνη MSC και των γεωπολυμερών που παρασκευάστηκαν με τιμές λόγων $M/Al = 0.75$, $Na/(Na+K) = 0.50$ και $[Si]/M_2O = 1.50$, σε συνάρτηση με το λόγο $m_{στερεών}/m_{υγρών}$ (ή S/L) (1: ιλλίτης, 2: χαλαζίας, 3: άστριοι)

Στο Σχήμα 10.16 παρουσιάζονται τα FTIR φάσματα των γεωπολυμερών που παρασκευάστηκαν με τιμές λόγων $M/Al = 0.75$, $Na/(Na+K) = 0.50$ και $[Si]/M_2O = 1.50$ για διαφορετικές τιμές του λόγου $m_{στερεών}/m_{υγρών}$ συγκριτικά με το φάσμα FTIR του εμπορικού μετακαολίνη MSC. Στο φάσμα FTIR του μετακαολίνη η απορρόφηση της κύριας μπάντας εντοπίζεται στους 1088 κυματαριθμούς και στα γεωπολυμερή που παρασκευάστηκαν σε συνάρτηση με το λόγο S/L μετατοπίζεται σε χαμηλότερους κυματαριθμούς ($\sim 1020 \text{ cm}^{-1}$) λόγω υποκατάστασης του Si από το Al που πραγματοποιείται κατά το γεωπολυμερισμό. Η απορρόφηση αυτή οφείλεται στις ασύμμετρες δονήσεις τάσης Si-O-T (όπου T: Si ή Al) και τις ασύμμετρες δονήσεις τάσης T-O-M (όπου M: Na και K) [63].

Η μικρή ευρεία απορρόφηση στα $\sim 700 \text{ cm}^{-1}$ που παρατηρείται στα φάσματα όλων των γεωπολυμερών αντιστοιχεί στις συμμετρικές δονήσεις τάσης Si(Al)-O-Si [61,62] και η απορρόφηση στα $\sim 580 \text{ cm}^{-1}$ πιθανόν αποδίδεται σε κυκλοπυριτικές δονήσεις των Si-O δακτυλίων του γεωπολυμερικού πλέγματος [188]. Τέλος, η απορρόφηση στα $\sim 440 \text{ cm}^{-1}$ που εμφανίζεται στα φάσματα FTIR των γεωπολυμερών αντιστοιχεί στις δονήσεις κάμψης μεταξύ Si-O-Si και δεν επηρεάζεται από το περιεχόμενο Al [61]. Η απορρόφηση στα $\sim 1600 \text{ cm}^{-1}$ αποδίδεται σε δονήσεις κάμψης H-O-H [254] ενώ η απορρόφηση στα 1400-1450 cm^{-1} σχετίζεται με την ελαφρά ενανθράκωση των γεωπολυμερών [13]. Όπως φαίνεται και από το Σχήμα 10.16 τα φάσματα των γεωπολυμερών που διερευνήθηκε ο λόγος S/L δεν παρουσιάζουν αξιοσημείωτες διαφορές.



Σχήμα 10.16: FTIR φάσματα του εμπορικού μετακαολίνης MSC και των γεωπολυμερών που παρασκευάστηκαν με τιμές λόγων $M/Al = 0.75$, $Na/(Na+K) = 0.50$ και $[Si]/M_2O = 1.50$, σε συνάρτηση με το λόγο $m_{\text{στερεών}}/m_{\text{υγρών}}$ (ή S/L)

10.3.5.3. Ερμηνεία-Σχολιασμός

Κατά τη διερεύνηση του λόγου S/L προέκυψε ότι η βέλτιστη τιμή ήταν 2.50. Όσο περισσότερο μειώνεται ο λόγος αυτός (δηλαδή 2.00 και 1.50) με την προσθήκη μεγαλύτερης ποσότητας νερού τόσο χαμηλότερες ήταν και οι αντοχές σε θλίψη των παραγόμενων γεωπολυμερών. Μεγαλύτερη ποσότητα νερού μπορεί να δυσχεράνει την αντίδραση μειώνοντας το βαθμό κορεσμού των αντιδρώντων και να εμποδίσει την πολυσυμπύκνωση. Η αύξηση του λόγου S/L από 2.50 σε 3.00 είχε ως αποτέλεσμα μία ελαφρά πτώση στην τιμή των αντοχών (από 61.4 σε 57.9 MPa). Η μείωση της ποσότητας του νερού πιθανόν να δρα ανασταλτικά στη διαλυτοποίηση της πρώτης ύλης με αποτέλεσμα ο παραμένων μετακαολινίτης να δρα ως ατέλεια στο συνδετικό υλικό. Η μειωμένη εργασιμότητα του μείγματος από την ελάττωση της ποσότητας του νερού στο μίγμα δεν επέτρεψε την περαιτέρω αύξηση του λόγου S/L.

10.4. Προσδιορισμός των βέλτιστων συνθηκών σύνθεσης γεωπολυμερών με μετακαολίνη MK2

10.4.1. Ανάπτυξη μηχανικών ανοχών

Στο Σχήμα 10.17 φαίνονται οι αντοχές σε θλίψη 7 ημερών των παραγόμενων γεωπολυμερών που παρασκευάστηκαν από τον μετακαολίνη MK2 σε συνάρτηση με τις παραμέτρους του Πίνακα 10.4 στο μίγμα των πρώτων υλών. Ο υπολογισμός της συνολικής ποσότητας νερού σε αυτή τη σειρά πειραμάτων πραγματοποιήθηκε σύμφωνα με το λόγο S/L ο οποίος διατηρήθηκε σταθερός και ίσος με 2.50. Στο Σχήμα 10.18 παρουσιάζεται η τρισδιάστατη διαγραμματική απεικόνιση των αποτελεσμάτων των αντοχών σε θλίψη σε συνάρτηση με τις παραμέτρους σύνθεσης και των τιμών τους. Οι αντοχές σε θλίψη των γεωπολυμερών του μετακαολίνη MK2 που παρασκευάστηκαν κυμάνθηκαν από 0 έως 45 MPa.

Στο Σχήμα 10.19 δίνεται σε γράφημα η επίδραση της κάθε παραμέτρου και στον Πίνακα 10.8 φαίνεται η (%) συμβολή της όπως προκύπτει από τη στατιστική επεξεργασία των μετρήσεων των αντοχών σε θλίψη σύμφωνα με το μοντέλο Taguchi.

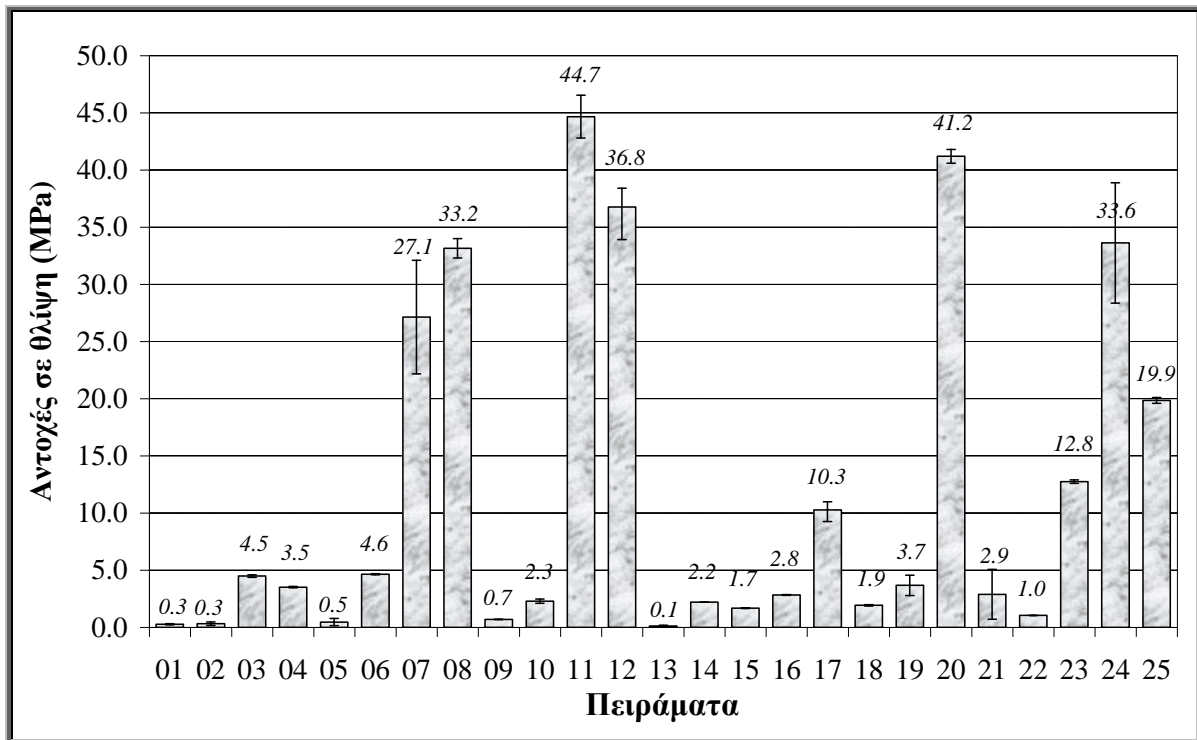
Σύμφωνα με τον Πίνακα 10.8 ο παράγοντας που επηρεάζει σε μεγαλύτερο ποσοστό την ανάπτυξη των αντοχών σε θλίψη των παραγόμενων γεωπολυμερών με πρώτη ύλη τον μετακαολίνη MK2 είναι ο λόγος [Si]/M₂O. Το εύρος των τιμών του λόγου αυτού κυμάνθηκε από 0.00 μέχρι 2.00. Ο λόγος αυτός έχει αρκετά μεγάλη συμβολή που πλησιάζει το 80%. Σύμφωνα με το Σχήμα 10.19 η μέση τιμή των αντοχών για λόγο [Si]/M₂O = 0.00, όπου δηλαδή δεν έχει προστεθεί διαλυτό Si στο διάλυμα ενεργοποίησης είναι αρκετά χαμηλή και ίση με ~ 1.5 MPa μόλις. Με την αύξηση της τιμής του λόγου από 0.00 σε 0.50 παρατηρείται τριπλασιασμός στη μέση τιμή των αντοχών από ~ 1.5 σε ~ 4.5 MPa. Η αμέσως επόμενη τιμή του λόγου [Si]/M₂O (1.00) επιφέρει απότομη αύξηση στη μέση τιμή των αντοχών σε θλίψη (από ~ 4.5 MPa προσεγγίζει τα ~ 30 MPa) ενώ για [Si]/M₂O = 1.50 η μέση τιμή των αντοχών σε θλίψη διαγράφει μία πτώση που πλησιάζει τα ~ 20 MPa. Τέλος, για τιμή του λόγου αυτού ίση με 2.00 προκαλείται μία ραγδαία πτώση της μέσης τιμής των αντοχών που πλησιάζει μόλις τα ~ 3 MPa.

Η επόμενη παράμετρος που επιδρά στην ανάπτυξη των αντοχών σε ποσοστό περίπου 17% (Πίνακας 10.8) είναι ο λόγος M/Al. Οι τιμές του λόγου αυτού κυμάνθηκαν από 0.50 έως 1.50. Για τη χαμηλότερη τιμή της παραμέτρου αυτής, δηλαδή 0.50, η μέση τιμή των αντοχών ήταν στα χαμηλότερα επίπεδα και ίση με ~ 2 MPa. Η μέγιστη μέση τιμή των αντοχών σε θλίψη (~ 17 MPa) επιτεύχθηκε για τιμή του λόγου M/Al = 1.00. Οι υπόλοιπες τιμές της παραμέτρου αυτής δηλαδή 0.75, 1.25 και 1.50 έδωσαν παραπλήσια αποτελέσματα που κυμάνθηκαν μεταξύ ~ 12 – 14 MPa.

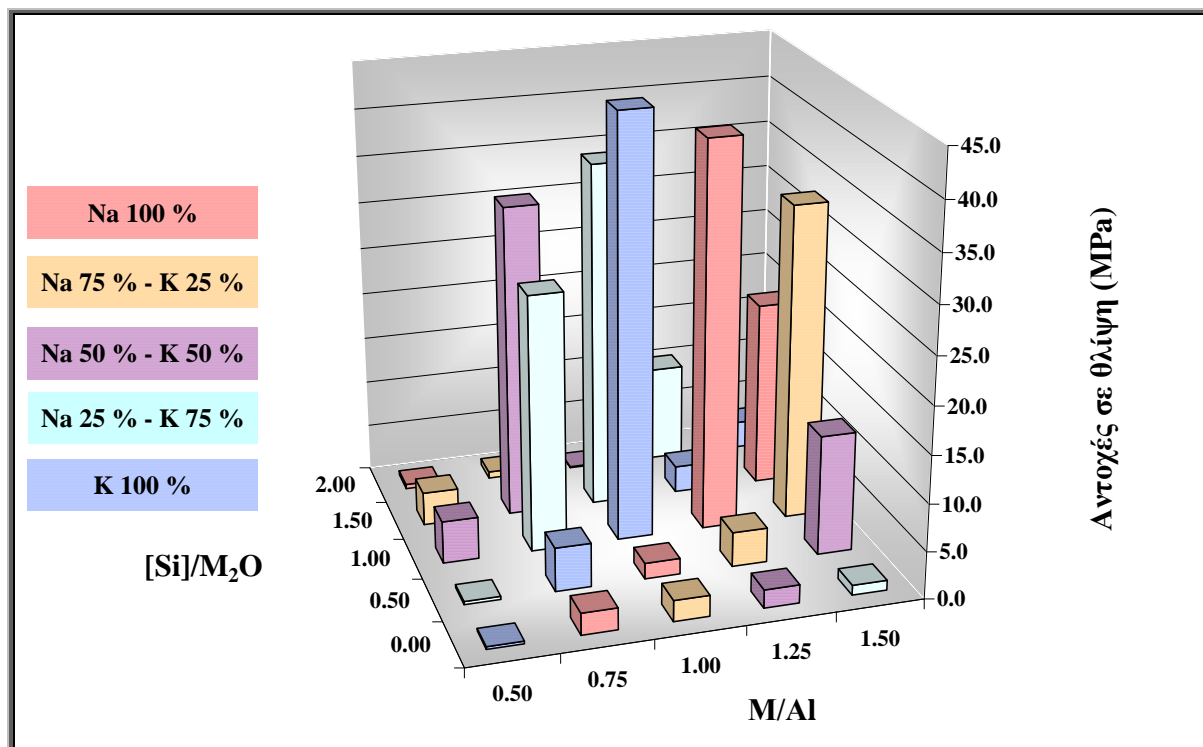
Η χαμηλότερη συμβολή όπως παρατηρείται και στον Πίνακα 10.10 είναι αυτή της παραμέτρου Na/(Na+K) δηλαδή του είδους του μετάλλου στο γεωπολυμερισμό του μετακαολίνη MK2. Η συμβολή της παραμέτρου αυτής ανέρχεται μόλις σε 3% και το εύρος των τιμών της κυμάνθηκε από 0.00 μέχρι 1.00. Η μέγιστη μέση τιμή των αντοχών που

επιτεύχθηκε για τιμή λόγου 0.25 (συμμετοχή 25% Na και 75% K στο διάλυμα ενεργοποίησης) είναι περίπου 15 MPa.

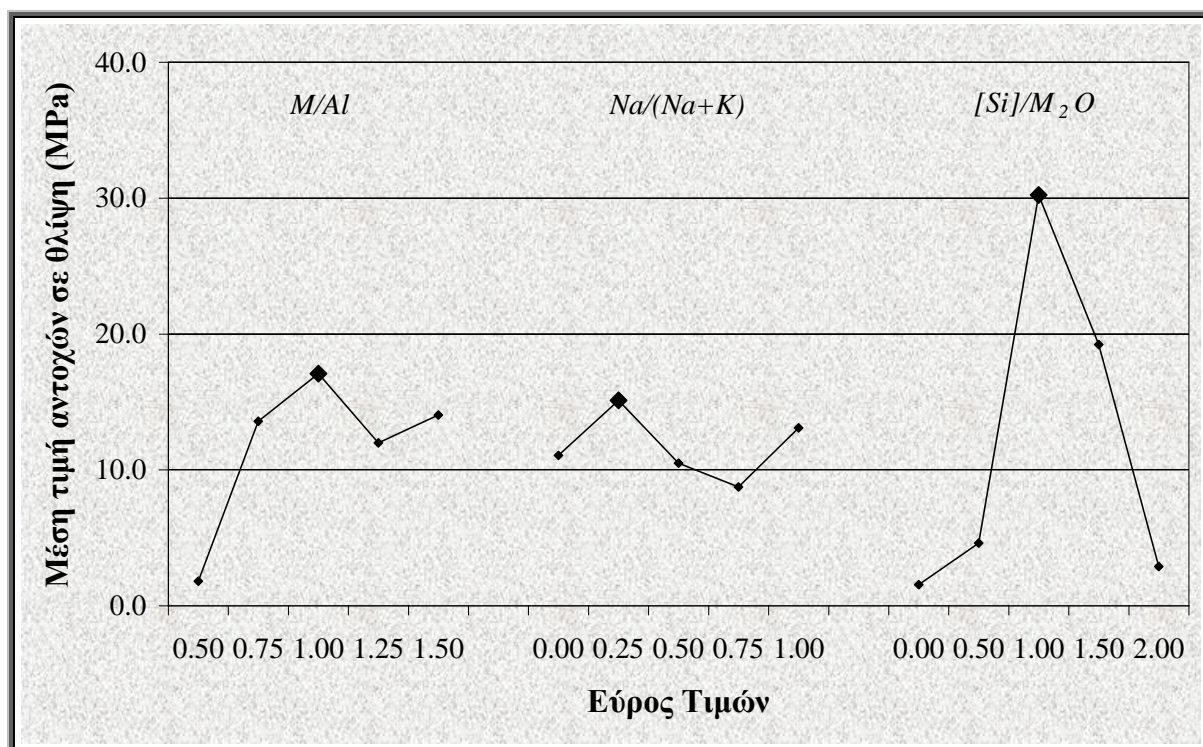
Οι συνθήκες που προέκυψαν ως οι βέλτιστες σύμφωνα με μαθηματική επεξεργασία των μετρήσεων των αντοχών σε θλίψη από τα Πειράματα που πραγματοποιήθηκαν με το πολυπαραγοντικό μοντέλο Taguchi αντιστοιχούν σε τιμές λόγων $M/Al = 1.00$, $Na/(Na+K) = 0.25$ και $[Si]/M_2O = 1.00$. Οι συνθήκες αυτές δεν είχαν προβλεφθεί από το πολυπαραγοντικό μοντέλο και πραγματοποιήθηκε δοκιμή επιβεβαίωσης. Τα αποτελέσματα αντοχών σε θλίψη για τις συνθήκες αυτές ήταν 47.4 MPa.



Σχήμα 10.17: Αντοχές σε θλίψη των γεωπολυμερών από τον μετακαολίνη MK2



Σχήμα 10.18: Αποτελέσματα των πειραμάτων σύνθεσης των γεωπολυμερών από τον μετακαολίνη MK2, με βάση τις συνθήκες του γεωπολυμερισμού



Σχήμα 10.19: Επίδραση των παραμέτρων σύνθεσης στις αντοχές των γεωπολυμερών από τον μετακαολίνη MK2, σύμφωνα με το εύρος τιμών τους

Πίνακας 10.8: Συμβολή των παραμέτρων σύνθεσης στην ανάπτυξη αντοχών των γεωπολυμερών από τον μετακαολίνη MK2

Παράμετρος	M/Al	Na/(Na+K)	[Si]/M ₂ O
Συμβολή (%)	17.2	3.0	79.8

10.4.2. Χαρακτηρισμός γεωπολυμερών

Στα Σχήματα 10.20-10.24 παρουσιάζονται τα ακτινογραφήματα XRD του μετακαολίνη MK2 και των γεωπολυμερών. Η ομαδοποίηση πραγματοποιείται και σε αυτήν την περίπτωση με βάση το λόγο [Si]/M₂O που είναι και ο παράγοντας με τη μεγαλύτερη επίδραση στη διαμόρφωση των αντοχών. Η αντιστοιχία των Σχημάτων με το λόγο [Si]/M₂O είναι η παρακάτω:

Σχήμα 10.20 → [Si]/M₂O = 0.00

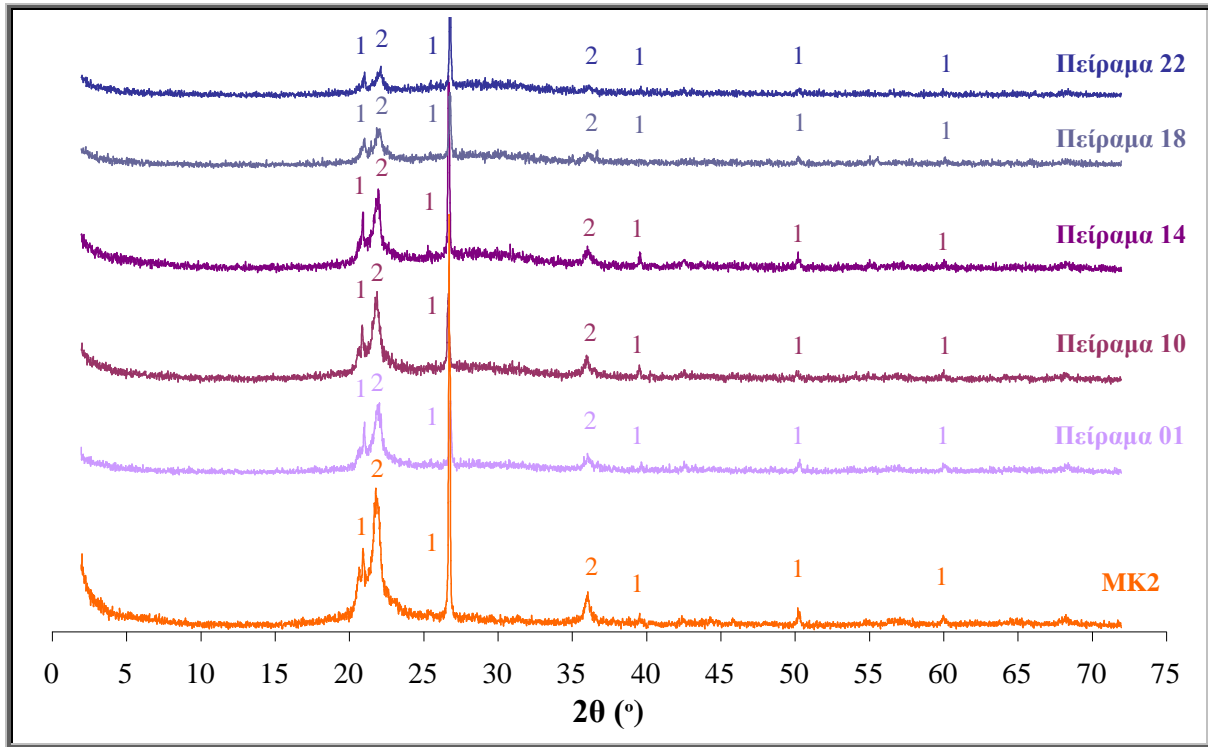
Σχήμα 10.21 → [Si]/M₂O = 0.50

Σχήμα 10.22 → [Si]/M₂O = 1.00

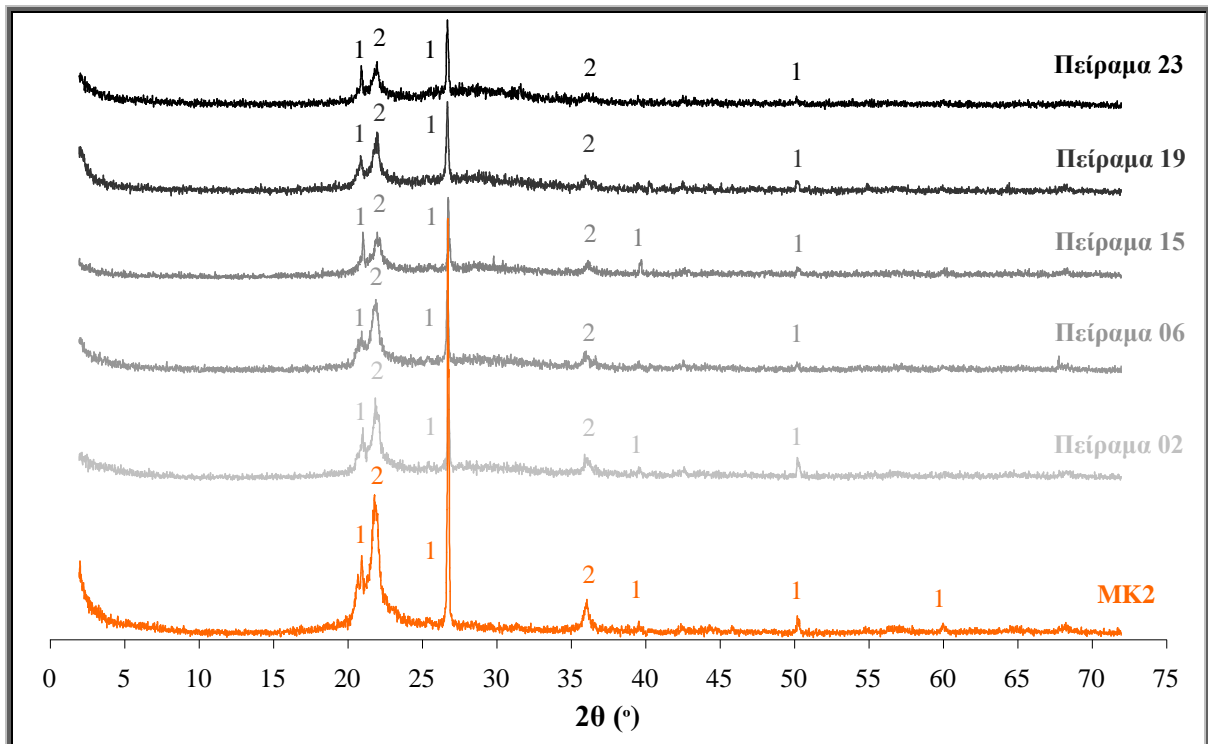
Σχήμα 10.23 → [Si]/M₂O = 1.50

Σχήμα 10.24 → [Si]/M₂O = 2.00

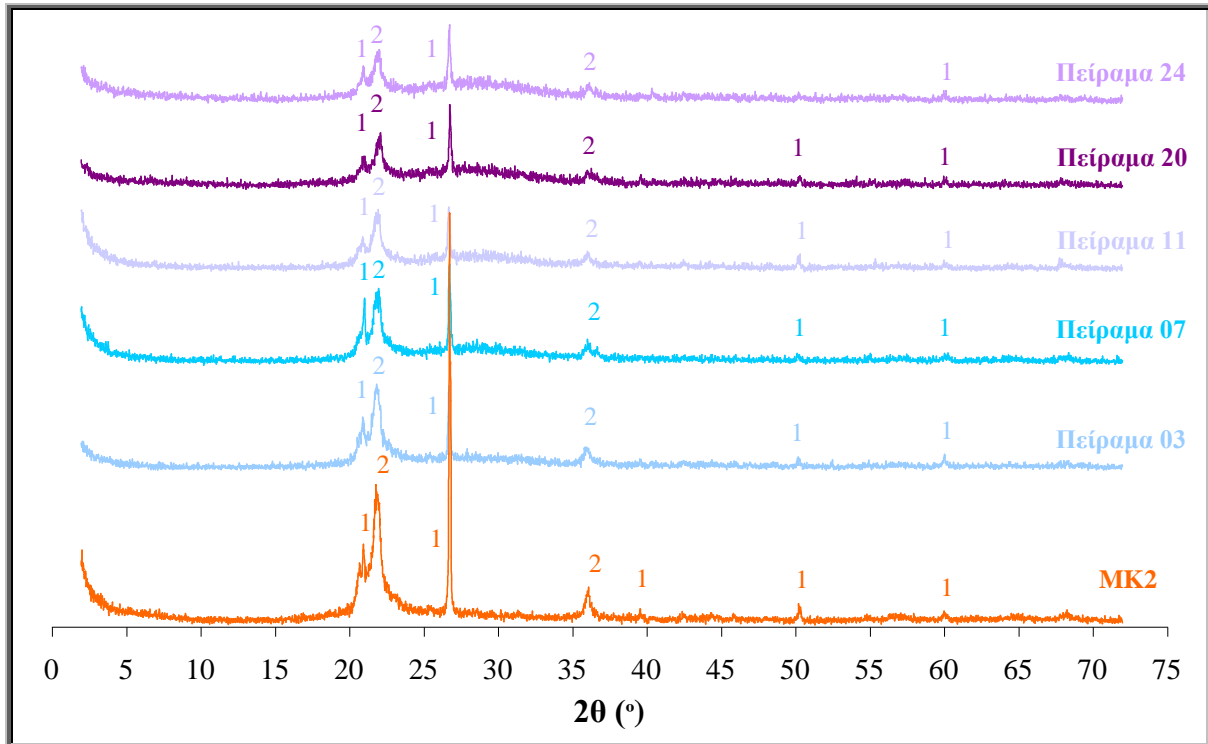
Σε όλα τα ακτινογραφήματα XRD των γεωπολυμερών το μεγαλύτερο μέρος της πρώτης ύλης έχει καταναλωθεί για το σχηματισμό της γεωπολυμερικής μήτρας και δεν παρατηρείται ο σχηματισμός καμίας νέας ορυκτολογικής φάσης γεγονός που επιβεβαιώνει τον άμορφο χαρακτήρα των τελικών προϊόντων. Τα ακτινογραφήματα όλων των γεωπολυμερών εξακολουθούν και φέρουν τις χαρακτηριστικές ανακλάσεις του χαλαζία και του χριστοβαλίτη σε μειωμένες εντάσεις σε σχέση με την πρώτη ύλη καθώς και στην περιοχή μεταξύ 25 – 30° παρατηρείται μία πάρα πολύ μικρή ενίσχυση των καμπυλών που είναι και χαρακτηριστικό γνώρισμα των προϊόντων γεωπολυμερισμού.



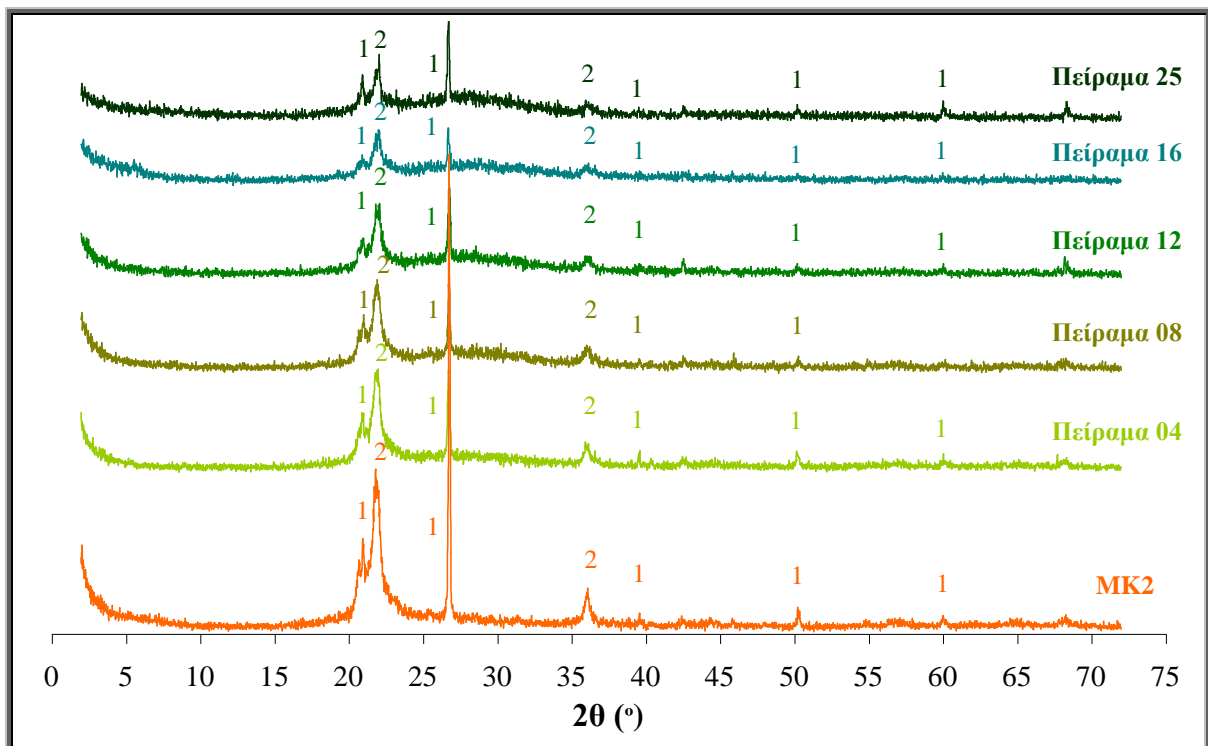
Σχήμα 10.20: Διαγράμματα XRD του μετακαολίνη MK2 και των γεωπολυμερών που παρασκευάστηκαν με $[Si]/M_2O = 0.00$, σύμφωνα με τις συνθήκες του Πίνακα 10.4 (1: χαλαζίας, 2: χριστοβαλίτης)



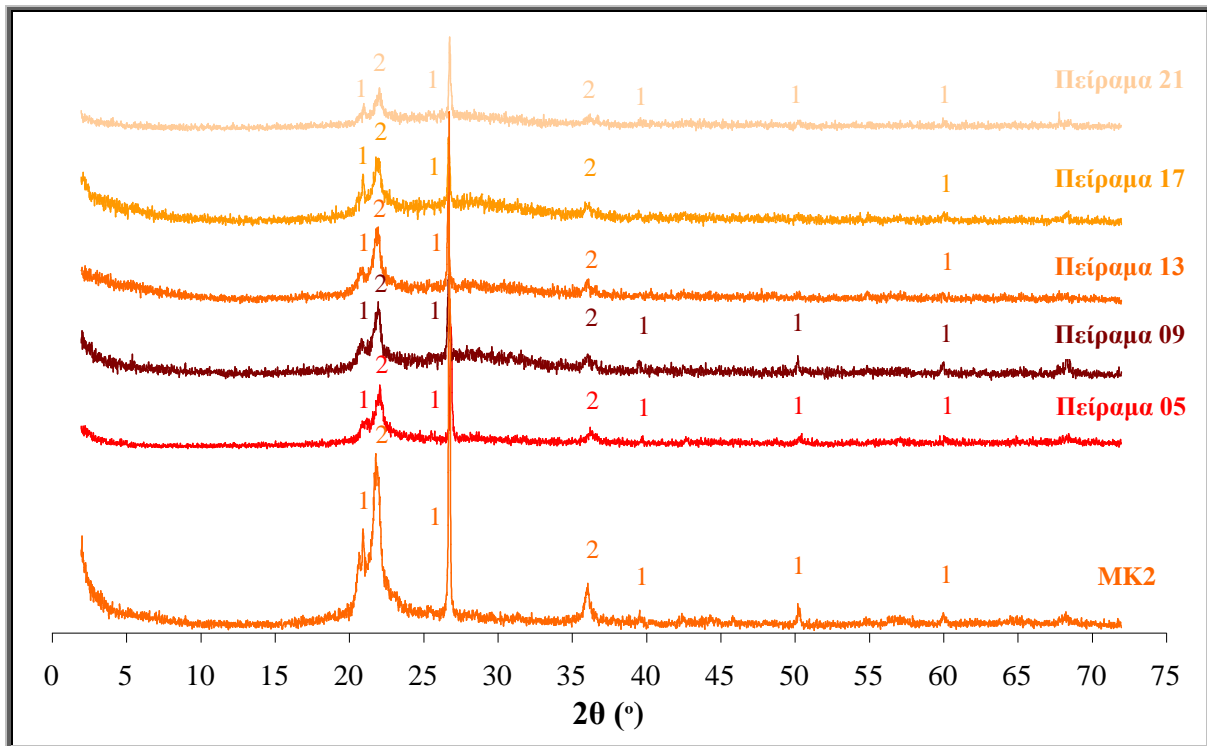
Σχήμα 10.21: Διαγράμματα XRD του μετακαολίνη MK2 και των γεωπολυμερών που παρασκευάστηκαν με $[Si]/M_2O = 0.50$, σύμφωνα με τις συνθήκες του Πίνακα 10.4 (1: χαλαζίας, 2: χριστοβαλίτης)



Σχήμα 10.22: Διαγράμματα XRD του μετακαολίνη MK2 και των γεωπολυμερών που παρασκευάστηκαν με $[Si]/M_2O = 1.00$, σύμφωνα με τις συνθήκες του Πίνακα 10.4 (1: χαλαζίας, 2: χριστοβαλίτης)



Σχήμα 10.23: Διαγράμματα XRD του μετακαολίνη MK2 και των γεωπολυμερών που παρασκευάστηκαν με $[Si]/M_2O = 1.50$, σύμφωνα με τις συνθήκες του Πίνακα 10.4 (1: χαλαζίας, 2: χριστοβαλίτης)



Σχήμα 10.24: Διαγράμματα XRD του μετακαολίνης MK2 και των γεωπολυμερών που παρασκευάστηκαν με $[Si]/M_2O = 2.00$, σύμφωνα με τις συνθήκες του Πίνακα 10.4 (1: χαλαζίας, 2: χριστοβαλίτης)

10.4.3. Ερμηνεία-Σχολιασμός

Τα γεωπολυμερή που παρασκευάστηκαν με πρώτη ύλη τον μετακαολίνη MK2 σύμφωνα με τις πειραματικές συνθήκες που περιγράφονται στον Πίνακα 10.4 επηρεάζονται κυρίως από το λόγο $[Si]/M_2O$ σε ποσοστό περίπου 80%. Η προσθήκη διαλυτού Si στο διάλυμα ενεργοποίησης για τα γεωπολυμερή του μετακαολίνης MK2 όπως και για εκείνα του μετακαολίνης MSC κρίνεται απαραίτητη. Η μέση τιμή των αντοχών σε θλίψη χωρίς την προσθήκη διαλυτού Si ήταν μόλις 1.5 MPa. Η τιμή του λόγου Si/Al στην περίπτωση των πειραμάτων που δεν έχει προστεθεί διαλυτό πυρίτιο είναι 3.35 η οποία είναι αρκετά υψηλή σε σχέση με την αντίστοιχη τιμή που αφορά στον μετακαολίνη MSC (1.06) και προκύπτει από το υψηλό περιεχόμενο χαλαζία και χριστοβαλίτη που υπάρχουν στην πρώτη ύλη. Η διαφορά αυτή στις τιμές του λόγου δεν είναι ικανή για να αποδώσει γεωπολυμερή με μεγάλες αντοχές σε θλίψη χωρίς την προσθήκη διαλυτού Si στο διάλυμα ενεργοποίησης. Η βέλτιστη τιμή του λόγου $[Si]/M_2O$ ήταν 1.00. Τα περισσότερα γεωπολυμερή που ανέπτυξαν αντοχές μέχρι 5 MPa (Σχήμα 10.17) δεν ήταν τόσο σκληρά στην αφή σε σύγκριση με τα άλλα που ανέπτυξαν μεγαλύτερες αντοχές και επίσης χαράσσονταν εύκολα με αιχμηρό αντικείμενο. Αξιοσημείωτο είναι επίσης το γεγονός ότι προέκυψαν γεωπολυμερή ιδιαίτερα χαμηλών αντοχών σε θλίψη για τιμή λόγου $[Si]/M_2O = 2.00$ τα οποία ήταν αρκετά εύκαμπτα (Πειράματα 05, 09, 13 και 21) με εξαίρεση τα γεωπολυμερή που παρασκευάστηκαν με τις συνθήκες του Πειράματος 17 που ήταν λιγότερο εύκαμπτα. Το γεγονός αυτό σύμφωνα με τη βιβλιογραφία αποδίδεται στο λόγο Si/Al. Η ακαμψία (rigidity) και η ευκαμψία (flexibility) των γεωπολυμερών εξαρτώνται από το λόγο Si/Al. Για τιμές λόγου Si/Al κάτω από 3 το

προκύπτουν τρισδιάστατο γεωπολυμερικό πλέγμα είναι περισσότερο άκαμπτο ενώ πέραν της τιμής 3 οι προκύπτουσες δομές αλυσίδων δύο διαστάσεων έχουν ως αποτέλεσμα ένα γεωπολυμερές περισσότερο εύκαμπτο [14,256]. Στα παραγόμενα γεωπολυμερή η τιμή για την οποία υπάρχει αυτός ο διαχωρισμός διαφοροποιείται επειδή στο λόγο Si/Al συμπεριλαμβάνεται το συνολικό Si της πρώτης ύλης όπου αφορά και το Si του χαλαζία και του χριστοβαλίτη εκτός από το Si του μετακαολινίτη.

Ο αμέσως επόμενος παράγοντας που επηρεάζει κατά 17.2% την ανάπτυξη των αντοχών είναι ο λόγος M/Al. Στην περίπτωση της χαμηλότερης τιμής M/Al: 0.50 προκύπτουν μηδενικές αντοχές διότι για το σχηματισμό του γεωπολυμερικού πλέγματος απαιτείται όπως αναφέρθηκε η ύπαρξη ικανοποιητικής ποσότητας αλκαλικών κατιόντων για την επίτευξη της ηλεκτρικής ουδετερότητας. Η ύπαρξη μεταλλοκατιόντων για τιμές M/Al από 0.75-1.50 φαίνεται να μην επηρεάζει περαιτέρω τις αντοχές. Η βέλτιστη τιμή του λόγου M/Al προκύπτει ίση με 1.00. Σύμφωνα και με τα αποτελέσματα του Κεφαλαίου 8 το Al διαλυτοποιήθηκε σε υψηλό ποσοστό που φτάνει περίπου το 80% (Σχήμα 8.2) και συνεπώς μπορεί να αφομοιώσει την ύπαρξη μεταλλοκατιόντων κατά το σχηματισμό του γεωπολυμερικού πλέγματος.

Τέλος ο λόγος ο οποίος επηρεάζει λιγότερο τις αντοχές σε ποσοστό μόλις 3% είναι το είδος του μετάλλου που λαμβάνει μέρος στην αντίδραση του γεωπολυμερισμού. Σύμφωνα με το Σχήμα 10.19 η ύπαρξη μίγματος και των δύο αλκαλικών κατιόντων ευνοεί την ανάπτυξη αντοχών των προϊόντων. Παρατηρώντας τα Σχήματα 8.1 και 8.2 το είδος του μετάλλου δεν επηρεάζει ιδιαίτερα τα αποτελέσματα της διαλυτοποίησης για το Si και το Al για τον μετακαολίνη MK2. Η απαίτηση για την ύπαρξη και των δύο αλκαλικών κατιόντων (K^+ και Na^+) στο διάλυμα ενεργοποίησης σχετίζεται με το βαθμό διαλυτοποίησης της πρώτης ύλης και της πολυσυμπύκνωσης της φάσης της γέλης. Το Na^+ ευνοεί τη διαλυτοποίηση της πρώτης ύλης ενώ το K^+ λόγω του μεγαλύτερου μεγέθους του από το Na^+ ευνοεί το σχηματισμό άτακτων δομών δίνοντας έτσι, τη δυνατότητα να δημιουργηθεί ένα γεωπολυμερικό πλέγμα το οποίο είναι άμορφο [32,158].

Από ορυκτολογικής απόψεως, στα γεωπολυμερή που παρασκευάστηκαν με πρώτη ύλη τον μετακαολίνη MK2 δεν εντοπίστηκαν νέες κρυσταλλικές φάσεις σύμφωνα με τα XRD ακτινογραφήματά τους (Σχήματα 10.20 έως 10.24). Το γεγονός αυτό ίσως να οφείλεται στην αρκετά μεγάλη ποσότητα χαλαζία και χριστοβαλίτη που αυξάνει κατά πολύ τον αρχικό λόγο Si/Al του μετακαολίνη MK2 (η τιμή του λόγου αυτού είναι 3.35). Σε τόσο μεγάλες τιμές λόγου Si/Al ακόμα και χωρίς την προσθήκη διαλυτού Si στο διάλυμα ενεργοποίησης δεν ευνοήθηκε έστω και τοπικά ο σχηματισμός νέων κρυσταλλικών φάσεων ανιχνεύσιμων με ανάλυση XRD.

10.4.4. Επίδραση λόγου $m_{\text{στερεών}}/m_{\text{υγρών}}$ γεωπολυμερών μετακαολίνη MK2

Όπως και στην περίπτωση της βέλτιστης σύνθεσης για τα γεωπολυμερή του μετακαολίνη MSC έτσι και στην περίπτωση των γεωπολυμερών από μετακαολίνη MK2 διερευνήθηκε η μελέτη της επίδρασης του λόγου $m_{\text{στερεών}}/m_{\text{υγρών}}$ ή S/L. Η διερεύνηση του λόγου S/L πραγματοποιήθηκε για τις βέλτιστες τιμές λόγων M/Al = 1.00, Na/(Na+K) = 0.25 και [Si]/M₂O = 1.00 οι οποίες και παρέμειναν σταθερές. Το εύρος διερεύνησης του λόγου αυτού κυμάνθηκε μεταξύ των τιμών 2.50 – 5.50. Υπενθυμίζεται ότι ως $m_{\text{υγρών}}$ θεωρείται η συνολική μάζα του απιονισμένου νερού που χρησιμοποιήθηκε για τη σύνθεση των γεωπολυμερών.

Στον Πίνακα 10.9 εμφανίζονται οι τιμές των παραμέτρων όπου διερευνήθηκε ο λόγος S/L όπου πραγματοποιήθηκε η σύνθεση των γεωπολυμερών.

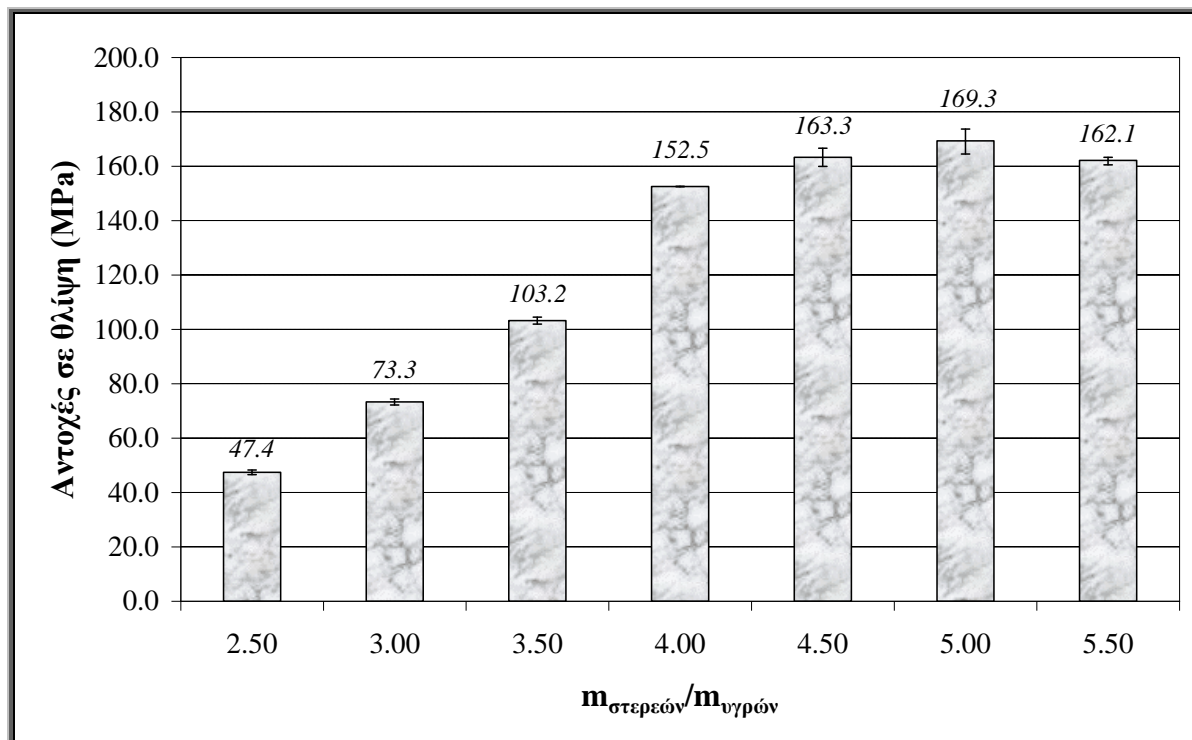
Πίνακας 10.9: Συνθήκες διερεύνησης επίδρασης του λόγου $m_{\text{στερεών}}/m_{\text{υγρών}}$ σε γεωπολυμερή από τον μετακαολίνη MK2

Παράμετρος	Τιμές
M/Al	1.00
Na/(Na+K)	0.25
[Si]/ M ₂ O	1.00
$m_{\text{στερεών}}/m_{\text{υγρών}}$	2.50 – 5.50

Η διερεύνηση σε μεγαλύτερες τιμές λόγου S/L πέραν της τιμής του 5.50 δεν ήταν εφικτή επειδή η περαιτέρω μείωση του νερού είχε ως αποτέλεσμα μειωμένη εργασιμότητα του μίγματος. Θα πρέπει να σχολιαστεί ότι η επεξεργασία του μίγματος σε τιμές λόγου S/L ίσες με 5.00 και 5.50 ήταν ελαφρώς δύσκολη λόγω της χαμηλής εργασιμότητας του μίγματος.

10.4.4.1. Μηχανικές αντοχές

Στο Σχήμα 10.25 φαίνονται οι αντοχές σε θλίψη 7 ημερών των παραγόμενων γεωπολυμερών από τον μετακαολίνη MK2 σε συνάρτηση με το λόγο $m_{\text{στερεών}}/m_{\text{υγρών}}$ στο μίγμα των πρώτων υλών και προκύπτουν από το μέσο όρο τριών μετρήσεων. Όπως παρατηρείται και στο Σχήμα η αύξηση του λόγου S/L οδηγεί σε ραγδαία αύξηση των αντοχών. Για τιμή του λόγου S/L = 2.50 οι αντοχές σε θλίψη είναι οι χαμηλότερες (~ 47 MPa) ενώ όταν S/L = 3.00 οι αντοχές φτάνουν τα ~ 73 MPa. Σε μεγαλύτερους λόγους υπάρχει ανοδική πορεία των αντοχών όπου για τιμή του λόγου ίση με 3.50 προκύπτουν γεωπολυμερή αντοχών σε θλίψη που υπερβαίνουν τα 100 MPa (~ 103 MPa) και για S/L = 4.0 περίπου ~ 152 MPa. Στις αμέσως επόμενες τιμές του λόγου S/L, δηλαδή από 4.5 έως 5.5 λαμβάνονται γεωπολυμερή με αντοχές που κυμαίνονται μεταξύ 160 – 170 MPa με μέγιστη τιμή τα ~ 170 MPa για S/L = 5.00. Όπως γίνεται αντιληπτό η μείωση της συνολικής ποσότητας νερού στο μίγμα (δηλαδή αύξηση του λόγου S/L από 2.50 σε 5.50) προκαλεί ουσιαστικά αύξηση, σχεδόν 3.5 φορές, στις αντοχές σε θλίψη των παραγόμενων γεωπολυμερών.

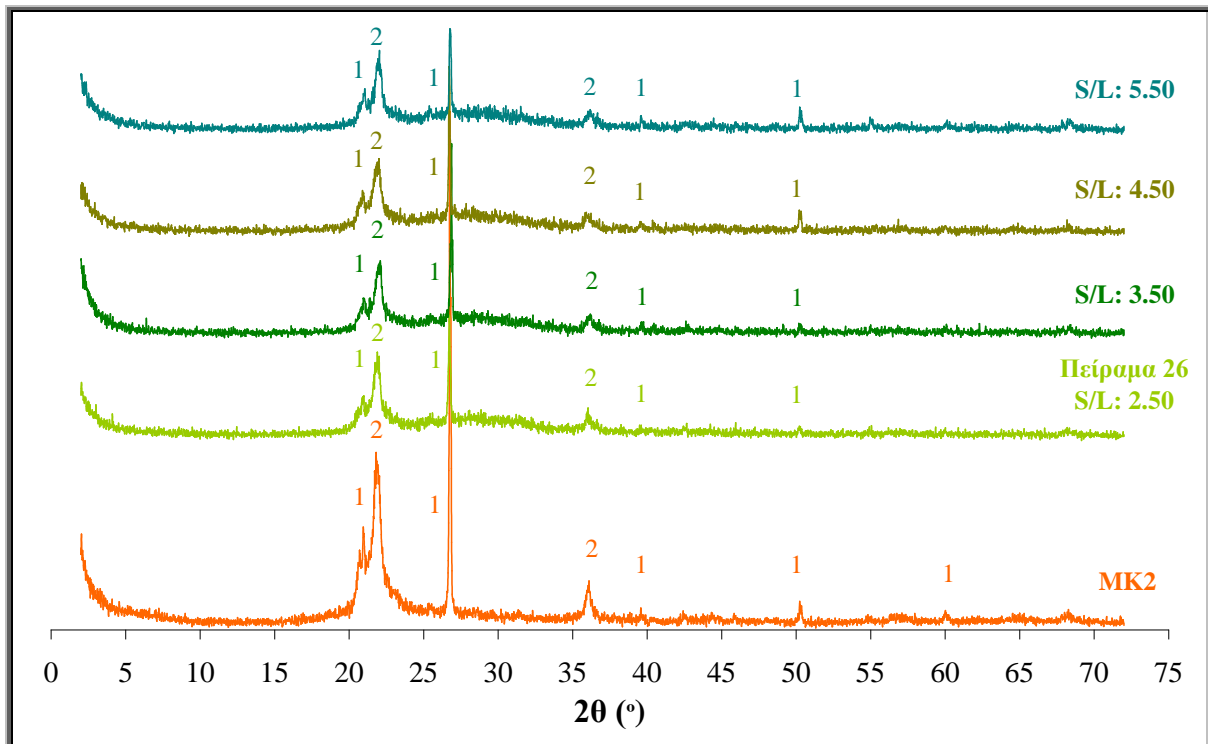


Σχήμα 10.25: Αντοχές σε θλίψη των γεωπολυμερών από τον μετακαολίνη MK2 για τιμές λόγων $M/Al = 1.00$, $Na/(Na+K) = 0.25$ και $[Si]/M_2O = 1.00$, σε συνάρτηση με το λόγο $m_{\text{στερεών}}/m_{\text{υγρών}}$

10.4.4.2. Χαρακτηρισμός γεωπολυμερών

Στο Σχήμα 10.26 δίνονται επιλεκτικά τα ακτινογραφήματα XRD του μετακαολίνη MK2 και των γεωπολυμερών του μετακαολίνη MK2 που παρασκευάστηκαν σε συνάρτηση με το λόγο $m_{\text{στερεών}}/m_{\text{υγρών}}$ και συγκεκριμένα για τις τιμές 2.50, 3.50, 4.50 και 5.50 με σταθερές τιμές των λόγων : $M/Al = 1.00$, $Na/(Na+K) = 0.25$ και $[Si]/M_2O = 1.00$.

Στο ακτινογράφημα XRD του μετακαολίνη MK2 εμφανίζονται οι χαρακτηριστικές ανακλάσεις του χαλαζία (SiO_2) ($d=3.34 \text{ \AA}$) και του χριστοβαλίτη (SiO_2) ($d=4.05 \text{ \AA}$) που αποτελούν και τις κύριες ορυκτολογικές φάσεις της πρώτης ύλης. Σε όλα τα γεωπολυμερικά προϊόντα φαίνονται οι χαρακτηριστικές ανακλάσεις του χαλαζία και του χριστοβαλίτη με μειωμένες εντάσεις συγκριτικά με αυτές του μετακαολίνη MK2 ενώ δεν έχουν σχηματιστεί καινούριες ορυκτολογικές φάσεις. Στην περιοχή μεταξύ $25 - 30^\circ$ παρατηρείται μία ενίσχυση των καμπυλών κάθε ακτινογραφήματος που παρατηρείται σε όλα τα γεωπολυμερικά προϊόντα.

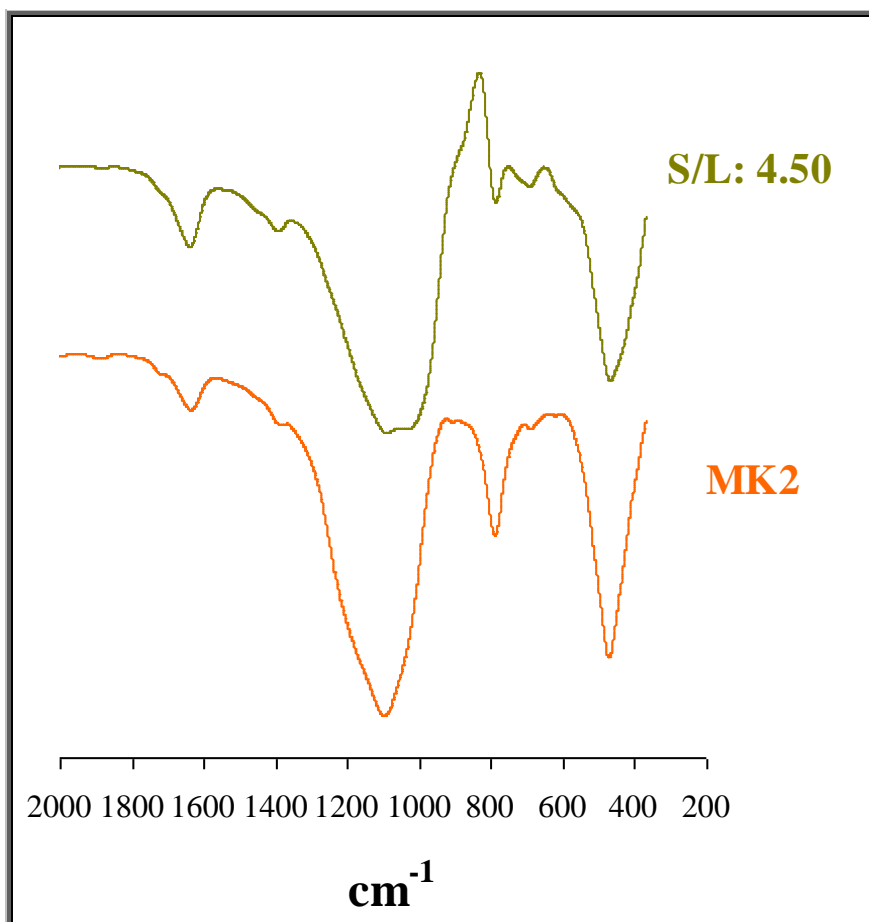


Σχήμα 10.26: Διαγράμματα XRD του μετακαολίνη MK2 και των γεωπολυμερών που παρασκευάστηκαν με τιμές λόγων $M/Al = 1.00$, $Na/(Na+K) = 0.25$ και $[Si]/M_2O = 1.00$, σε συνάρτηση με το λόγο $m_{\text{στερεών}}/m_{\text{υγρών}}$ (ή S/L) (1: χαλαζίας, 2: χριστοβαλίτης)

Στο Σχήμα 10.27 δίνονται τα FTIR φάσματα του μετακαολίνη MK2 και του γεωπολυμερούς που παρασκευάστηκε με πρώτη ύλη τον μετακαολίνη MK2 και τιμές παραμέτρων $M/Al = 1.00$, $Na/(Na+K) = 0.25$, διαλυτό $[Si]/M_2O = 1.00$ και $S/L = 4.50$. Η απορρόφηση στην περιοχή των $800-1300\text{ cm}^{-1}$ αποτελεί το κύριο χαρακτηριστικό του φάσματος του μετακαολίνη και του γεωπολυμερούς και σχετίζεται με τις Si-O-T (T: Si ή Al) και T-O-M (όπου M: K και Na) ασύμμετρες δονήσεις τάσης [63,243,244]. Όπως προκύπτει και από το σχήμα το μέγιστο αυτής της απορρόφησης για τον μετακαολίνη MK2 είναι $\sim 1100\text{ cm}^{-1}$ ενώ στην περίπτωση του γεωπολυμερούς η απορρόφηση αυτή μετατοπίζεται σε μικρότερους κυματαριθμούς ~ 1090 και $\sim 1030\text{ cm}^{-1}$. Η περιοχή αυτής της απορρόφησης είναι ενδεικτική για το μήκος και τη γωνία των δεσμών σε ένα πυριτικό πλέγμα. Η μετατόπιση του μέγιστου αυτής της κορυφής σε μικρότερους κυματαριθμούς στην περίπτωση των γεωπολυμερών είναι ενδεικτική της υποκατάστασης του τετραεδρικού Si από Al στο γεωπολυμερικό πλέγμα. Η κορυφή στους ~ 1090 κυματαριθμούς εξακολουθεί και υφίσταται στο γεωπολυμερές λόγω της ύπαρξης των κρυσταλλικών πυριτικών φάσεων. Η απορρόφηση στην περιοχή των $\sim 790\text{ cm}^{-1}$ οφείλεται σε συμμετρικές δονήσεις τάσης οφειλόμενες σε Si-O δεσμούς που σχετίζονται με την ύπαρξη κρυσταλλικού και άμορφου πυριτίου. Η μείωση της απορρόφησης αυτής στο φάσμα FTIR του γεωπολυμερούς υποδεικνύει ότι μεγάλο ποσοστό του πυριτίου του μετακαολίνη έχει αντιδράσει για να σχηματίσει το γεωπολυμερές. Στους ~ 695 κυματαριθμούς η απορρόφηση και στα δύο FTIR φάσματα οφείλεται σε συμμετρικές δονήσεις κάμψης Si-O από το χαλαζία [257,258] και στους ~ 622 κυματαριθμούς η πολύ μικρή απορρόφηση οφείλεται σε δονήσεις Si-O του

χριστοβαλίτη [259,260]. Η απορρόφηση στους ~ 470 κυματαριθμούς σχετίζεται με ασύμμετρες δονήσεις κάμψης Si-O εξαιτίας των κρυσταλλικών [257-259] και των άμορφων πυριτικών φάσεων και δεν φέρεται να επηρεάζονται από το περιεχόμενο Al.

Η απορρόφηση στην περιοχή των $\sim 1600 \text{ cm}^{-1}$ αντιστοιχεί σε δονήσεις κάμψης H-O-H [254] ενώ στα $\sim 1400 \text{ cm}^{-1}$ στην ενανθράκωση των γεωπολυμερών [13].



Σχήμα 10.27: FTIR φάσματα του μετακαολίνη MK2 και του γεωπολυμερούς που παρασκευάστηκε με τιμές λόγων $M/Al = 1.00$, $Na/(Na+K) = 0.25$, $[Si]/M_2O = 1.00$ και $m_{\text{στερεών}}/m_{\text{υγρών}} = 4.50$

10.4.4.3 Ερμηνεία-Σχολιασμός

Όπως φαίνεται στο Σχήμα 10.25 η αύξηση του λόγου S/L οδηγεί σε ραγδαία αύξηση των αντοχών που πιθανόν να συνδέεται με την αύξηση της συγκέντρωσης του διαλύματος ενεργοποίησης που προκαλείται από τη μείωση του περιεχόμενου νερού. Ο γεωπολυμερισμός όπως αναφέρθηκε απαιτεί αλκαλικές συνθήκες προκειμένου να γίνει η διαλυτοποίηση των ιόντων Al και Si της πρώτης ύλης ώστε να λάβουν μέρος στην αντίδρασή του. Όσο μειώνεται η ποσότητα των συνολικών υγρών (αύξηση του λόγου S/L) αυξάνεται η συγκέντρωση του διαλύματος ενεργοποίησης και επιταχύνεται η διαλυτοποίηση της πρώτης ύλης. Αυτό έχει ως αποτέλεσμα τον ικανοποιητικό σχηματισμό της ενδιάμεσης φάσης της γέλης η οποία σκληραίνει προοδευτικά και προσδίδει τις μηχανικές αντοχές στα τελικά προϊόντα. Όπως παρατηρήθηκε και στα γεωπολυμερή του εμπορικού μετακαολίνη MSC η

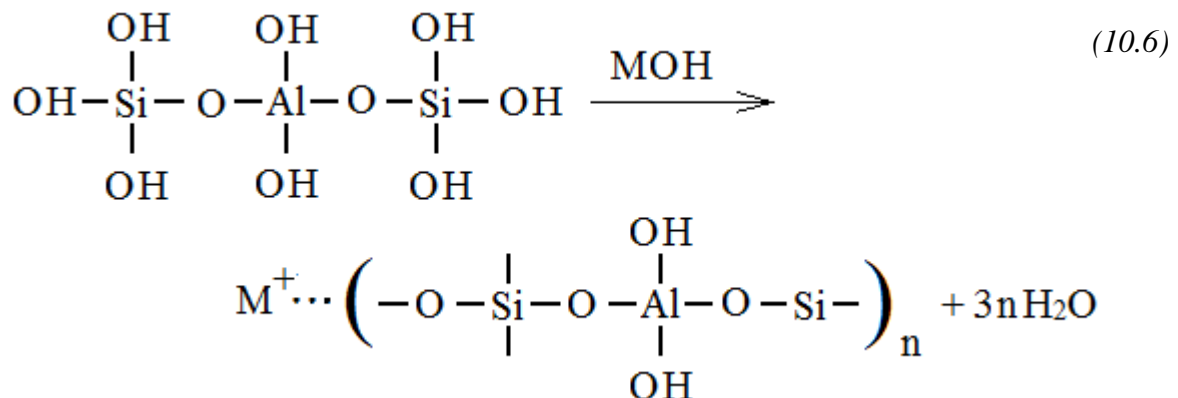
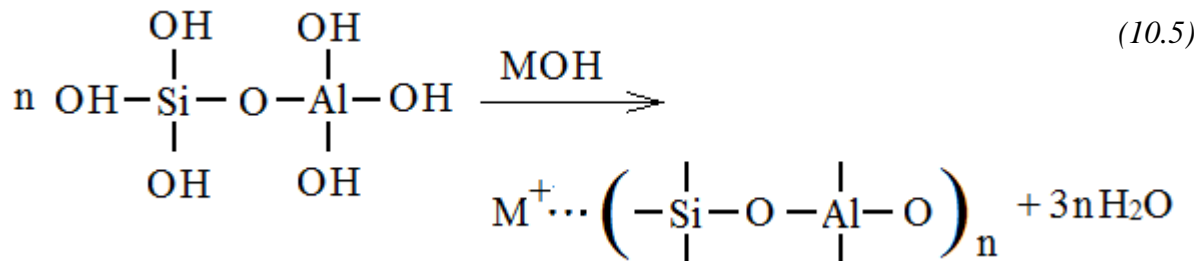
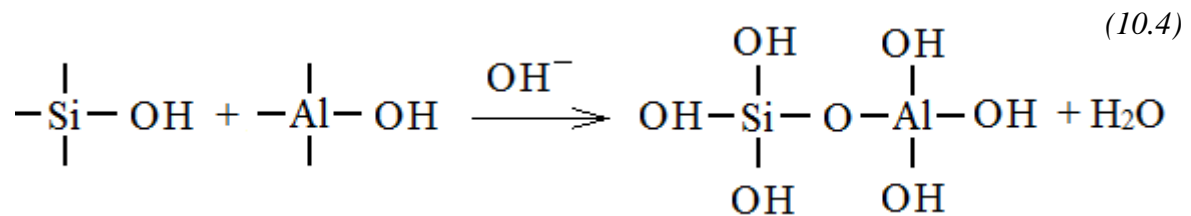
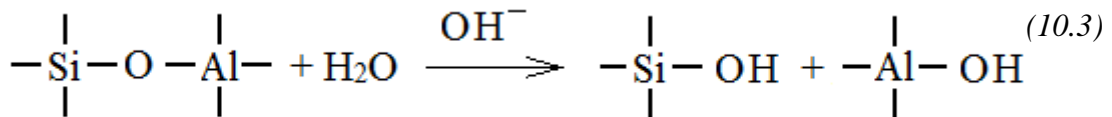
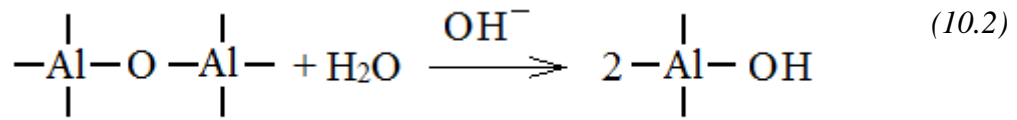
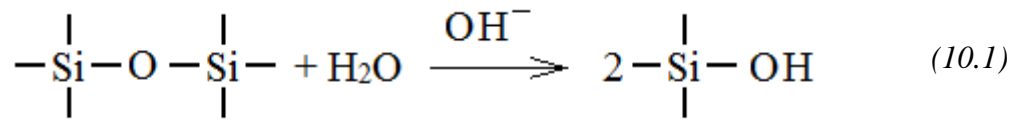
αρκετά μεγάλη ποσότητα νερού στο διάλυμα ενεργοποίησης οδήγησε σε προϊόντα υποβαθμισμένων μηχανικών αντοχών.

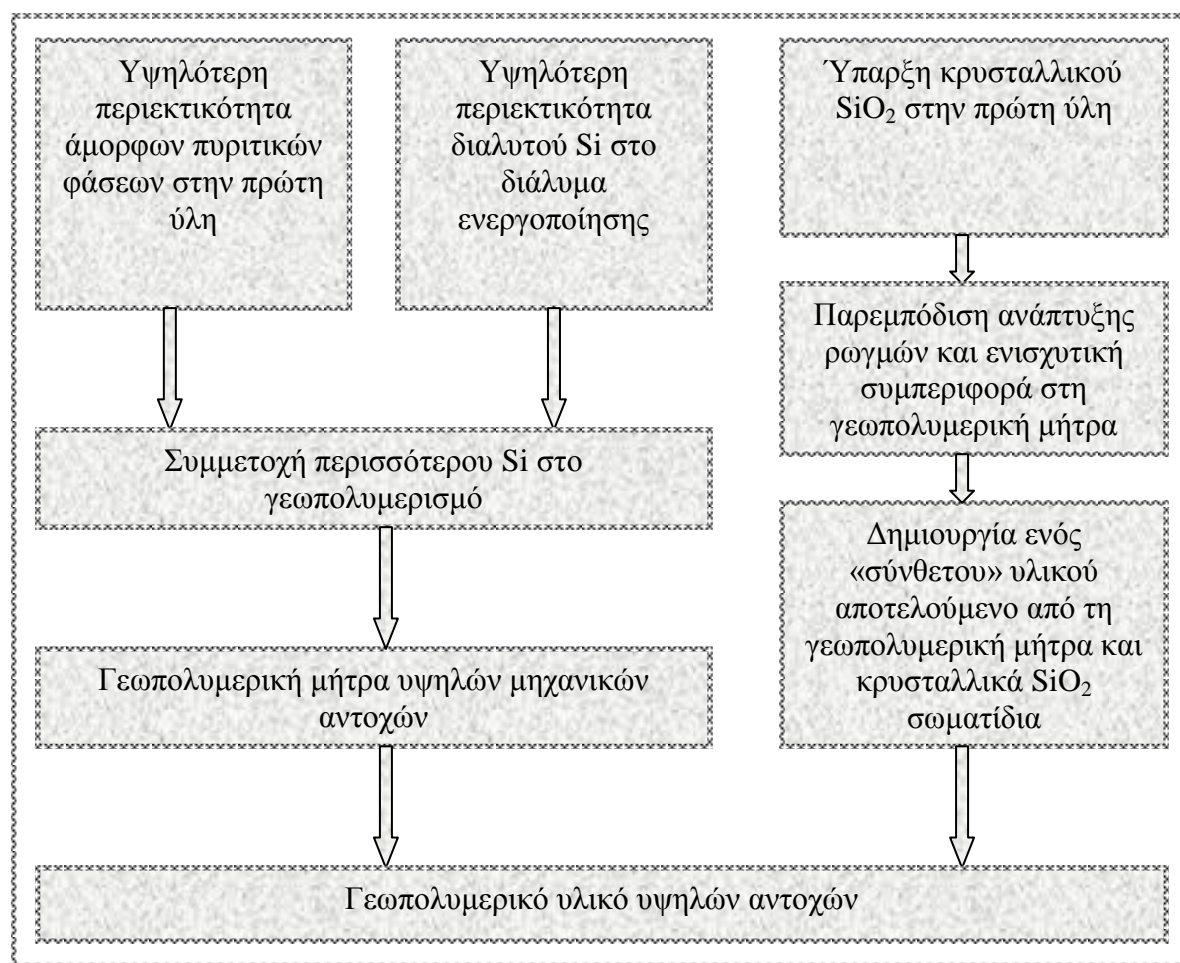
Από τα παραπάνω που αφορούν και τους δύο μετακαολίνες γίνεται αντιληπτό ότι το νερό είναι απαραίτητο, σε μία ορισμένη αναλογία, για την διαλυτοποίηση της στερεής πρώτης ύλης και την επαρκή ποσότητα διαλυτοποιημένου Al και Si. Για την εξήγηση του φαινομένου έχουν προταθεί οι παρακάτω αντιδράσεις (επόμενη σελίδα) [128].

Οι αντιδράσεις 10.1-10.3 αφορούν την διαλυτοποίηση. Εάν η συγκέντρωση OH⁻ είναι αρκετά υψηλή το νερό επιταχύνει τις αντιδράσεις. Στις αντιδράσεις 10.4-10.6 τα διαλυτοποιημένα είδη συμπυκνώνονται κατά το στάδιο της πολυσυμπύκνωσης. Εάν η ποσότητα του νερού είναι αρκετά μεγάλη η πολυσυμπύκνωση εμποδίζεται κινητικά. Στα συστήματα για τα οποία ο λόγος S/L είναι υψηλός, επιτυγχάνεται μεγαλύτερος βαθμός πολυσυμπύκνωσης.

Οι αρκετά υψηλές αντοχές σε θλίψη των γεωπολυμερών που επιτυγχάνονται σε μεγάλους λόγους $m_{\text{στερεών}}/m_{\text{υγρών}}$ δεν οφείλονται μόνο στην ικανοποιητική πολυσυμπύκνωση των Si-Al ειδών. Στον μετακαολίνη MSC αναπτύχθηκαν αντοχές σε θλίψη μεταξύ 60-70 MPa κατά τη διερεύνηση των βέλτιστων παραμέτρων σύνθεσης συμπεριλαμβανομένου του λόγου S/L ενώ για τον μετακαολίνη MK2 οι αντοχές έφτασαν τα 160-170 MPa. Ο μετακαολίνης MK2 περιείχε ως πρόσμιξη χαλαζία και χριστοβαλίτη σε αντίθεση με τον εμπορικό μετακαολίνη MSC που θεωρείται καθαρός. Οι κρύσταλλοι του χαλαζία και του χριστοβαλίτη (ελεύθερο κρυσταλλικό SiO₂) εξακολουθούν και υφίστανται μετά τη θερμική επεξεργασία του καολίνης για τη μετατροπή του σε μετακαολίνη. Οι κρύσταλλοι αυτοί δεν επηρεάζονται ιδιαίτερα κατά την αλκαλική διαλυτοποίηση και επίσης όπως φαίνεται από τα ακτινογραφήματα των γεωπολυμερών παραμένουν στη γεωπολυμερική μήτρα. Αυτό σημαίνει ότι οι κρύσταλλοι δεν συμμετέχουν στο γεωπολυμερισμό ως αντιδρώντα που διαλυτοποιούνται αλλά ως μικρο-αδρανή. Στη βιβλιογραφία αναφέρεται ότι στα γεωπολυμερή η ύπαρξη χαλαζιακού περιεχομένου στη μικροδομή των δειγμάτων εμποδίζει την ανάπτυξη ρωγμών με αποτέλεσμα την ανάπτυξη υψηλότερων αντοχών σε θλίψη [261]. Κατά την αντίδραση του γεωπολυμερισμού οι δεσμοί Si-O-Si της επιφάνειας του κρυσταλλικού SiO₂ σχηματίζουν δεσμούς Si-OH. Αυτό συμβαίνει επειδή το περιβάλλον της αντίδρασης είναι ισχυρά αλκαλικό. Κατά το στάδιο της πολυσυμπύκνωσης οι δεσμοί Si-OH πολυσυμπυκνώνονται με τις δομικές μονάδες (sialates – polysialates) που σχηματίζονται τα γεωπολυμερή σύμφωνα και με τις αντιδράσεις 10.4-10.6. Ο καθηγητής Davidovits στηρίχτηκε στη χρήση χαλαζία για την παρασκευή γεωπολυμερούς από καολίνη και το προϊόν που προέκυψε το ονόμασε SILIFACE Q [262].

Στο Σχήμα 10.28 περιγράφεται συνοπτικά από χημικής και μηχανικής απόψεως η συνεισφορά του SiO₂ (κρυσταλλικού και άμορφου) στο γεωπολυμερισμό.





Σχήμα 10.28: Μηχανισμοί συμμετοχής SiO_2 στο γεωπολυμερισμό

10.5. Προσδιορισμός των βέλτιστων συνθηκών σύνθεσης γεωπολυμερών με μετακαολίνη MK0

10.5.1. Ανάπτυξη μηχανικών ανοχών

Στο Σχήμα 10.29 εμφανίζονται τα αποτελέσματα αντοχών σε θλίψη 7 ημερών των γεωπολυμερών που παρασκευάστηκαν από τον μετακαολίνη MK0 σύμφωνα με τις πειραματικές συνθήκες που περιγράφονται στον Πίνακα 10.5. Το Σχήμα 10.30 περιλαμβάνει τα αποτελέσματα των αντοχών σε θλίψη σε τρισδιάστατη μορφή με βάση τις συνθήκες γεωπολυμερισμού. Οι αντοχές σε θλίψη των γεωπολυμερών που παρασκευάστηκαν από τον μετακαολίνη MK0 κυμάνθηκαν περίπου από 1 έως 110 MPa.

Θα πρέπει να σημειωθεί ότι για τον σχεδιασμό των πειραμάτων που αφορά τη σύνθεση των γεωπολυμερών με πρώτη ύλη τον μετακαολίνη MK0, η παράμετρος $m_{\text{στερεών}}/m_{\text{υγρών}}$ που εισήχθη στο μοντέλο Taguchi δεν είχε σταθερή τιμή. Η επίδραση που φέρει κάθε παράμετρος σύνθεσης στην ανάπτυξη των αντοχών των γεωπολυμερών σύμφωνα με το μοντέλο Taguchi παρουσιάζεται στο Σχήμα 10.31 και η (%) συμβολή της κάθε παραμέτρου δίνεται στον Πίνακα 10.10 όπως προέκυψε κατόπιν στατιστικής επεξεργασίας. Η παράμετρος

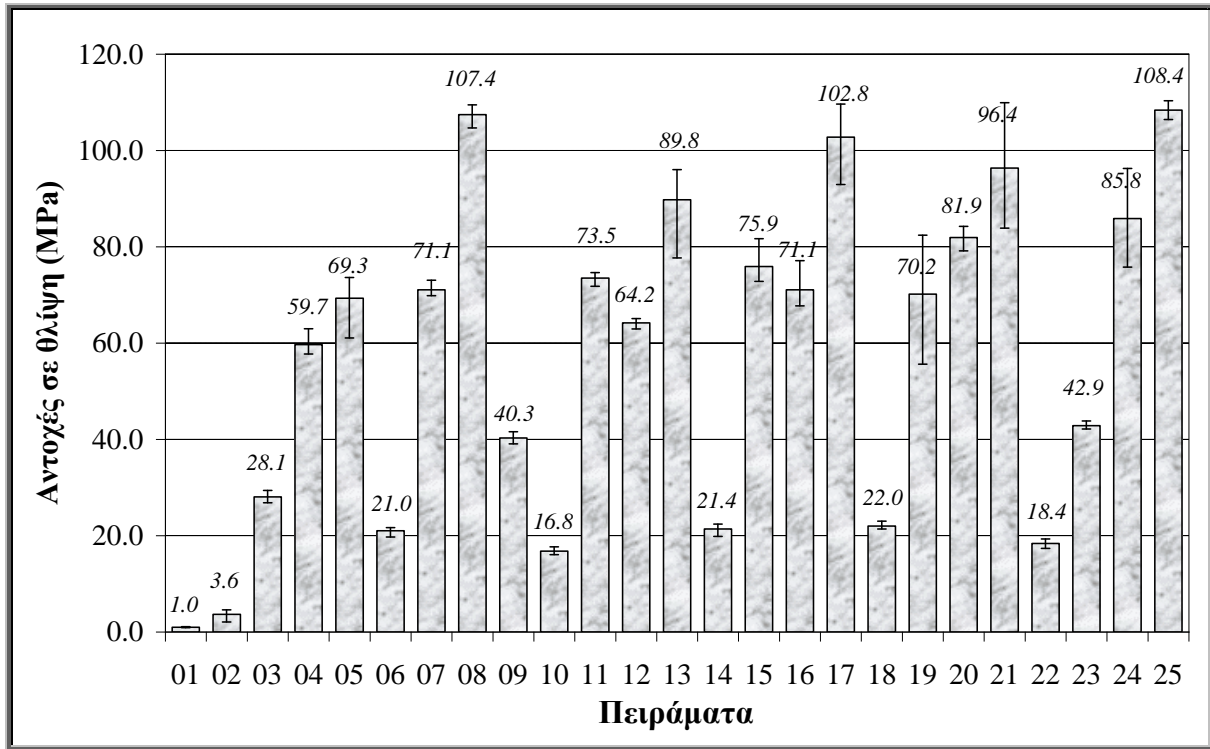
που προκαλεί τη μεγαλύτερη επίδραση στην ανάπτυξη των αντοχών των παραγόμενων γεωπολυμερών από τον μετακαολίνη MK0 σύμφωνα με τον Πίνακα 10.10 είναι ο λόγος $[Si]/M_2O$ και συμβάλει σε ποσοστό 66% περίπου. Στο Σχήμα 10.31 η μέση τιμή αντοχών σε θλίψη των γεωπολυμερών που δεν περιείχαν διαλυτό Si στο διάλυμα ενεργοποίησης, δηλαδή $[Si]/M_2O = 0.00$ ανεξαρτήτως των άλλων παραμέτρων, ήταν περίπου 15 MPa ενώ για τιμή λόγου $[Si]/M_2O = 0.50$ η μέση τιμή των αντοχών τριπλασιάζεται (~ 43 MPa). Η αύξηση της τιμής του λόγου αυτού επιφέρει σταδιακή αύξηση στη μέση τιμή των αντοχών (για τιμή λόγου 1.00 είναι ~ 68 MPa) και η μέγιστη τιμή (~ 82 MPa) επιτυγχάνεται για $[Si]/M_2O = 1.50$. Παραπέρα αύξηση της τιμής του λόγου προκαλεί ελαφρά πτώση της μέσης τιμής των αντοχών (~ 80 MPa).

Η αμέσως επόμενη παράμετρος σύνθεσης που συμβάλει στην ανάπτυξη των αντοχών των γεωπολυμερών σε ποσοστό περίπου 22% είναι ο λόγος M/Al. Το εύρος τιμών του λόγου αυτού είναι 0.50 - 1.30. Η μέση τιμή των αντοχών σε θλίψη που αναπτύσσονται για τα γεωπολυμερή με τιμή λόγου 0.50 είναι περίπου 32 MPa και με την αύξηση των αλκαλίων στο διάλυμα ενεργοποίησης (M/Al = 0.70) η μέση τιμή αυξάνεται στα ~ 50 MPa. Περαιτέρω αύξηση των αλκαλίων προκαλεί οριακή αύξηση των αντοχών. Συγκεκριμένα, για M/Al = 0.90 οι αντοχές σε θλίψη φτάνουν τα ~ 65 MPa και για M/Al = 1.10 και 1.30 η μέση τιμή των αντοχών σε θλίψη είναι σχεδόν ίση (~ 70 MPa). Η βέλτιστη τιμή του λόγου M/Al ήταν 1.30.

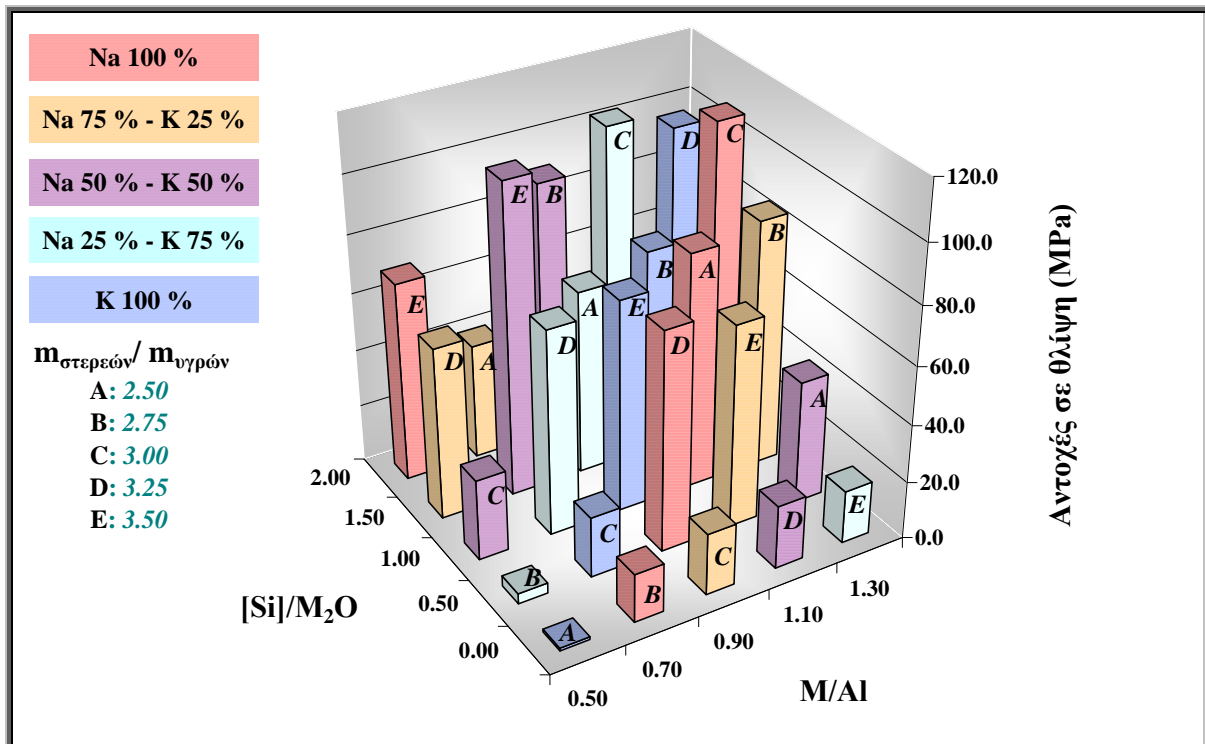
Η τρίτη, κατά σειρά σημαντικότητας, παράμετρος που επηρεάζει την ανάπτυξη των αντοχών σε ποσοστό περίπου 7% είναι ο λόγος $m_{\text{στερεών}}/m_{\text{υγρών}}$. Η παράμετρος αυτή έλαβε τιμές από 2.50 μέχρι και 3.50. Η χαμηλότερη τιμή αντοχών ήταν περίπου 46 MPa για τιμή λόγου 2.50 και αυξάνεται προοδευτικά με αύξηση του λόγου $m_{\text{στερεών}}/m_{\text{υγρών}}$ όπου και επιτυγχάνεται η μέγιστη μέση τιμή αντοχών σε θλίψη (~ 67 MPa) όταν $m_{\text{στερεών}}/m_{\text{υγρών}} = 3.50$.

Η παράμετρος με το χαμηλότερο ποσοστό συμβολής μόλις περίπου 5% ήταν το είδος του μετάλλου δηλαδή ο λόγος Na/(Na+K). Οι μέγιστες αντοχές σε θλίψη (~ 70 MPa) επιτυγχάνονται όταν το είδος του μετάλλου που συμμετέχει στο γεωπολυμερισμό είναι μόνο το Na όπου: $Na/(Na+K) = 1.00$ ενώ κατά την υποκατάστασή του από το K στο διάλυμα ενεργοποίησης προκύπτουν μέσες τιμές αντοχών σε θλίψη 52-58 MPa περίπου.

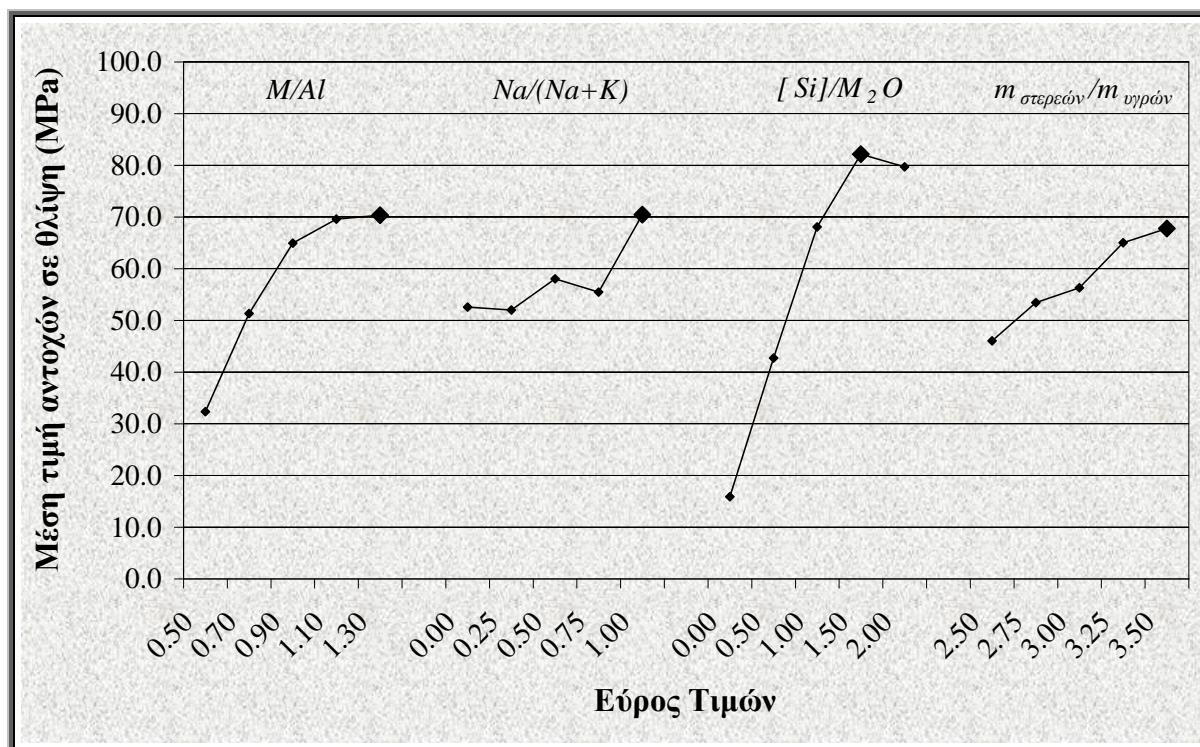
Οι συνθήκες που προέκυψαν ως βέλτιστες κατόπιν μαθηματικής επεξεργασίας των μετρήσεων των αντοχών σε θλίψη είναι οι εξής: $M/Al = 1.30$, $Na/(Na+K) = 1.00$, $[Si]/M_2O = 1.50$ και $m_{\text{στερεών}}/m_{\text{υγρών}} = 3.50$. Οι συνθήκες αυτές δεν είχαν συμπεριληφθεί στον Πίνακα 10.5 όπως προβλέπει το μοντέλο Taguchi και πραγματοποιήθηκε δοκιμή επιβεβαίωσης. Τα αποτελέσματα αντοχών σε θλίψη ήταν 117.1 MPa.



Σχήμα 10.29: Αντοχές σε θλίψη των γεωπολυμερών από τον μετακαολίνη MKO



Σχήμα 10.30: Αποτελέσματα των πειραμάτων σύνθεσης των γεωπολυμερών από τον μετακαολίνη MKO, με βάση τις συνθήκες του γεωπολυμερισμού



Σχήμα 10.31: Επίδραση των παραμέτρων σύνθεσης στις αντοχές των γεωπολυμερών από τον μετακαολίνη MK0, σύμφωνα με το εύρος τιμών τους

Πίνακας 10.10: Συμβολή των παραμέτρων σύνθεσης στην ανάπτυξη αντοχών των γεωπολυμερών από τον μετακαολίνη MK0

Παράμετρος	M/Al	Na/(Na+K)	[Si]/M ₂ O	m _{στερεών} /m _{υγρών}
Συμβολή (%)	21.9	4.8	66.7	6.6

10.5.2. Χαρακτηρισμός γεωπολυμερών

Στα Σχήματα 10.32-10.36 παρουσιάζονται τα ακτινογραφήματα XRD του μετακαολίνη MK0 και των γεωπολυμερών του. Η ομαδοποίηση πραγματοποιείται όπως και στις προηγούμενες περιπτώσεις σύμφωνα με το λόγο [Si]/M₂O που είναι και ο παράγοντας με τη μεγαλύτερη επίδραση στη διαμόρφωση των αντοχών. Η αντιστοιχία των Σχημάτων με το λόγο [Si]/M₂O είναι η παρακάτω:

Σχήμα 10.32 → [Si]/M₂O = 0.00

Σχήμα 10.33 → [Si]/M₂O = 0.50

Σχήμα 10.34 → [Si]/M₂O = 1.00

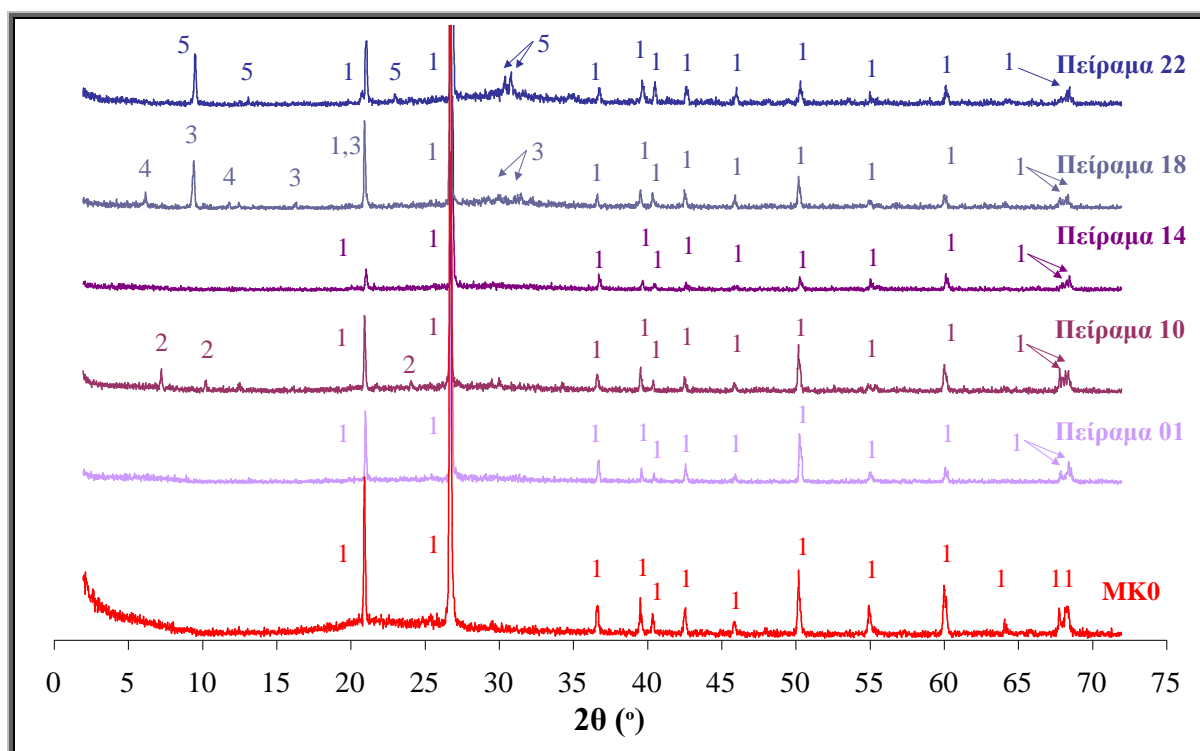
Σχήμα 10.35 → [Si]/M₂O = 1.50

Σχήμα 10.36 → [Si]/M₂O = 2.00

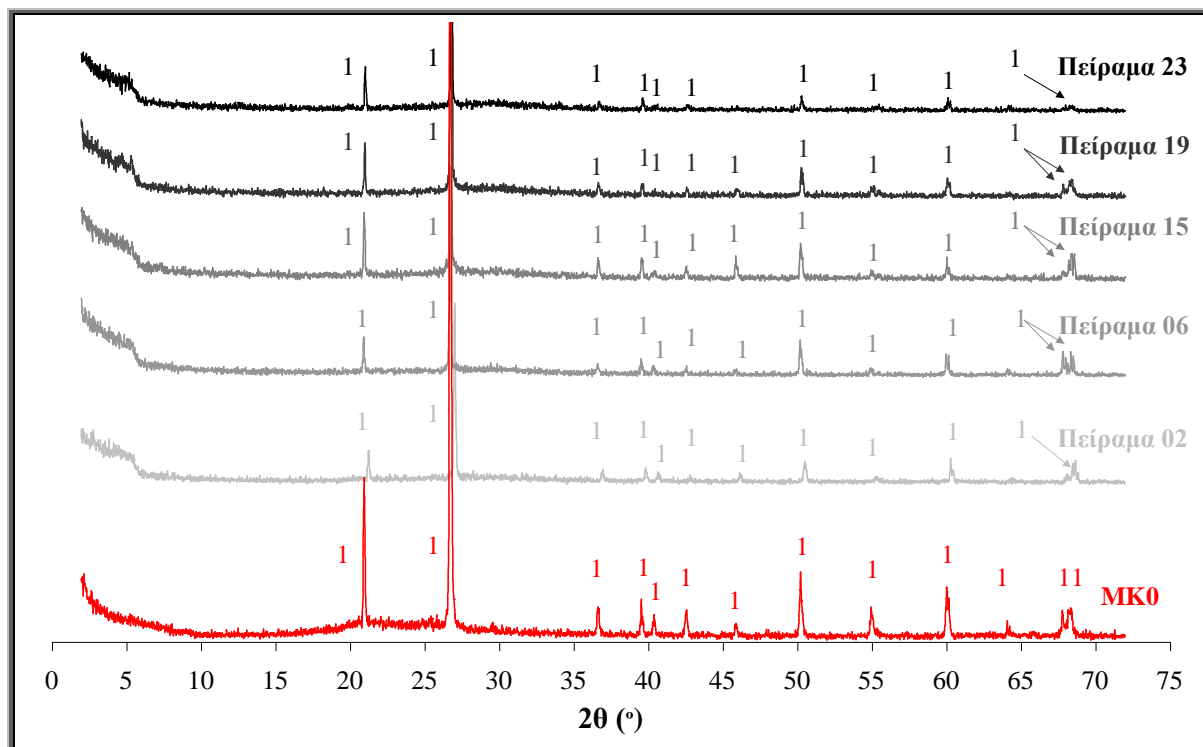
Σε όλα τα Σχήματα ο λόγος M/Al αυξάνεται από κάτω προς τα πάνω όπως και στις προηγούμενες περιπτώσεις. Χωρίς την προσθήκη διαλυτού πυριτίου (Σχήμα 10.32), η τάση που επικρατεί είναι ο σχηματισμός ζεολιθικών φάσεων κυρίως στις περιπτώσεις που είναι μεγάλη η ποσότητα των αλκαλίων στο διάλυμα ενεργοποίησης. Οι χαμηλές αντοχές στα προϊόντα αυτά υποδεικνύουν ότι δεν γεωπολυμερίζεται σε ικανοποιητικό βαθμό ο μετακαολίνης.

Οι νέες ζεολιθικές φάσεις που ανιχνεύτηκαν σύμφωνα με τα ακτινογραφήματα XRD ήταν οι εξής: Ζεόλιθος A ($\text{Na}_{12}\text{Al}_{12}\text{Si}_{12}\text{O}_{48}\cdot 27\text{H}_2\text{O}$ ή $\text{Na}_2\text{O}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3\cdot 2\text{SiO}_2\cdot 4.5\text{H}_2\text{O}$) ($d=12.31$ Å), Ζεόλιθος V ($\text{Na}_3\text{K}_3\text{Al}_6\text{Si}_6\text{O}_{24}\cdot 12\text{H}_2\text{O}$) ($d=9.44$ Å), Φογιαζίτης² ($\text{Na}_2\text{Al}_2\text{Si}_{3.3}\text{O}_{10.6}\cdot 7\text{H}_2\text{O}$ ή $\text{Na}_2\text{O}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3\cdot 3.3\text{SiO}_2\cdot 7\text{H}_2\text{O}$) ($d=14.30$ Å), Κ-χαβαζίτης [(K,Na)₄Al₄Si₈O₂₄·8H₂O] ($d=9.41$ Å).

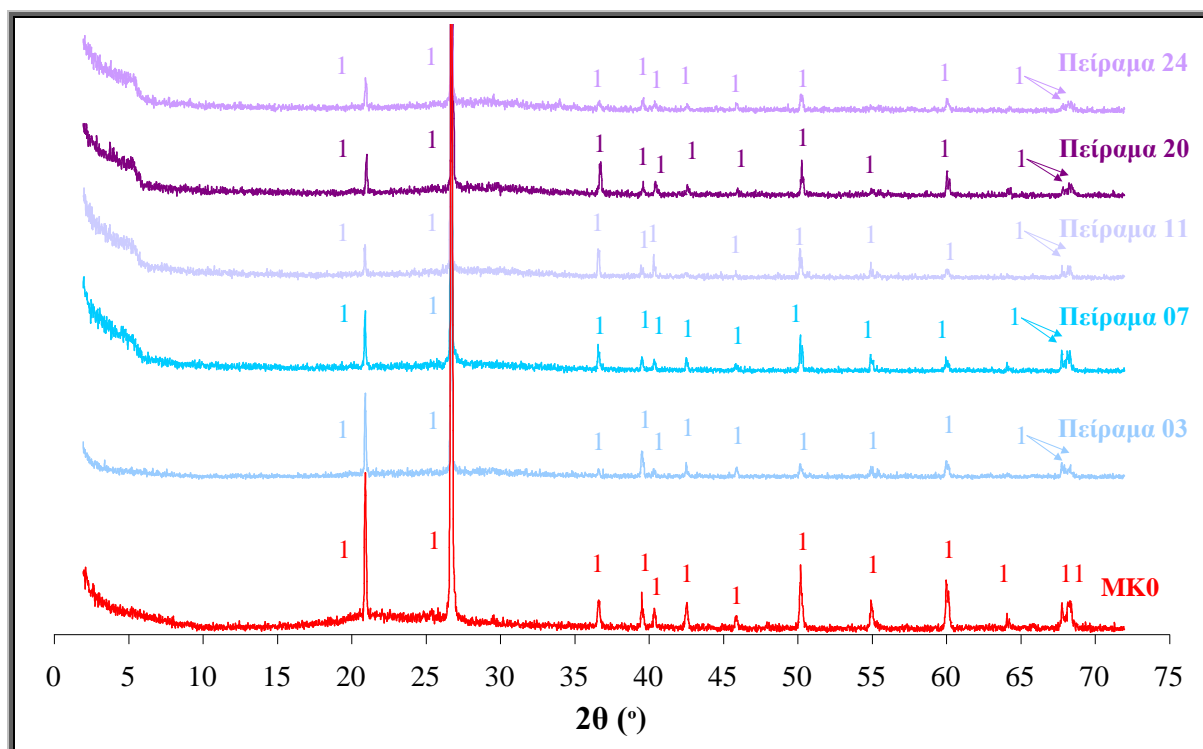
Στα ακτινογραφήματα XRD (Σχήματα 10.33 έως και 10.36), που αφορούν στα γεωπολυμερή με προσθήκη διαλυτού Si στο διάλυμα ενεργοποίησης, παρατηρήθηκε ότι το μεγαλύτερο μέρος της πρώτης ύλης έχει καταναλωθεί για το σχηματισμό της γεωπολυμερικής μήτρας ενώ δεν σχηματίζεται καμία νέα ορυκτολογική φάση γεγονός που επιβεβαιώνει τον άμορφο χαρακτήρα των τελικών προϊόντων.



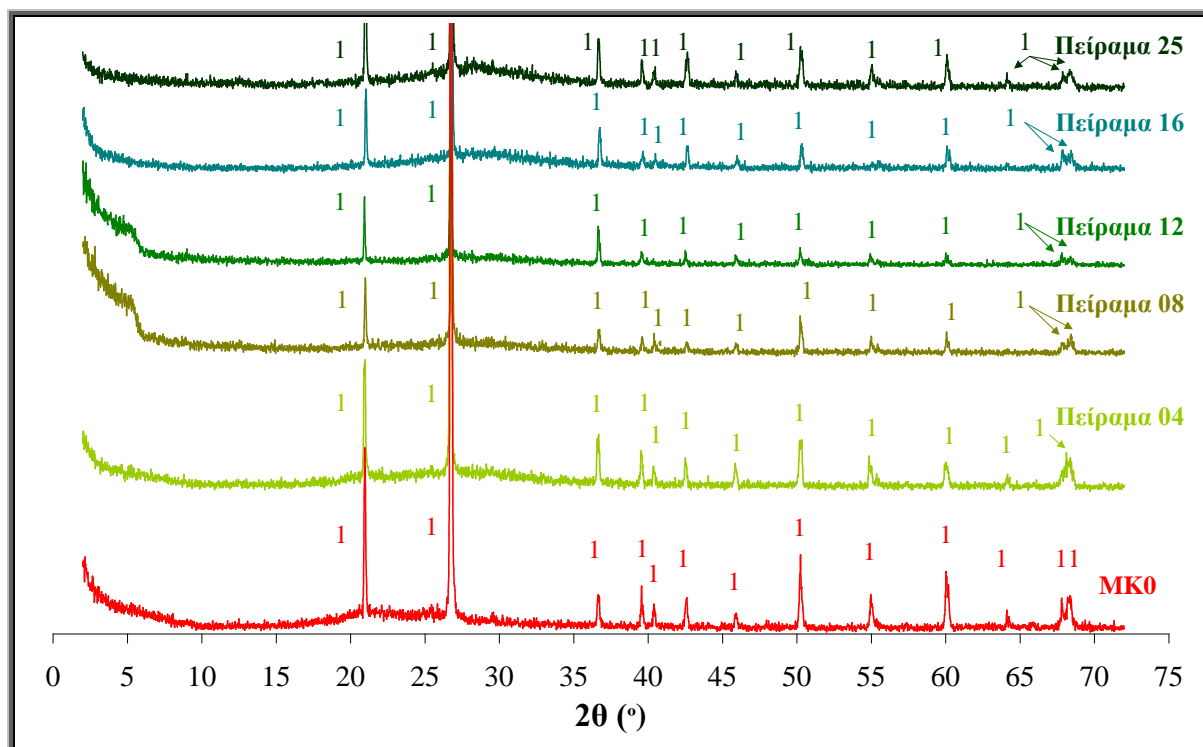
Σχήμα 10.32: Διαγράμματα XRD του μετακαολίνη MK0 και των γεωπολυμερών που παρασκευάστηκαν με $[\text{Si}]/\text{M}_2\text{O} = 0.00$, σύμφωνα με τις συνθήκες του Πίνακα 10.5 (1: χαλαζίας, 2: ζεόλιθος A, 3: ζεόλιθος V, 4: φογιαζίτης², 5: Κ-χαβαζίτης)



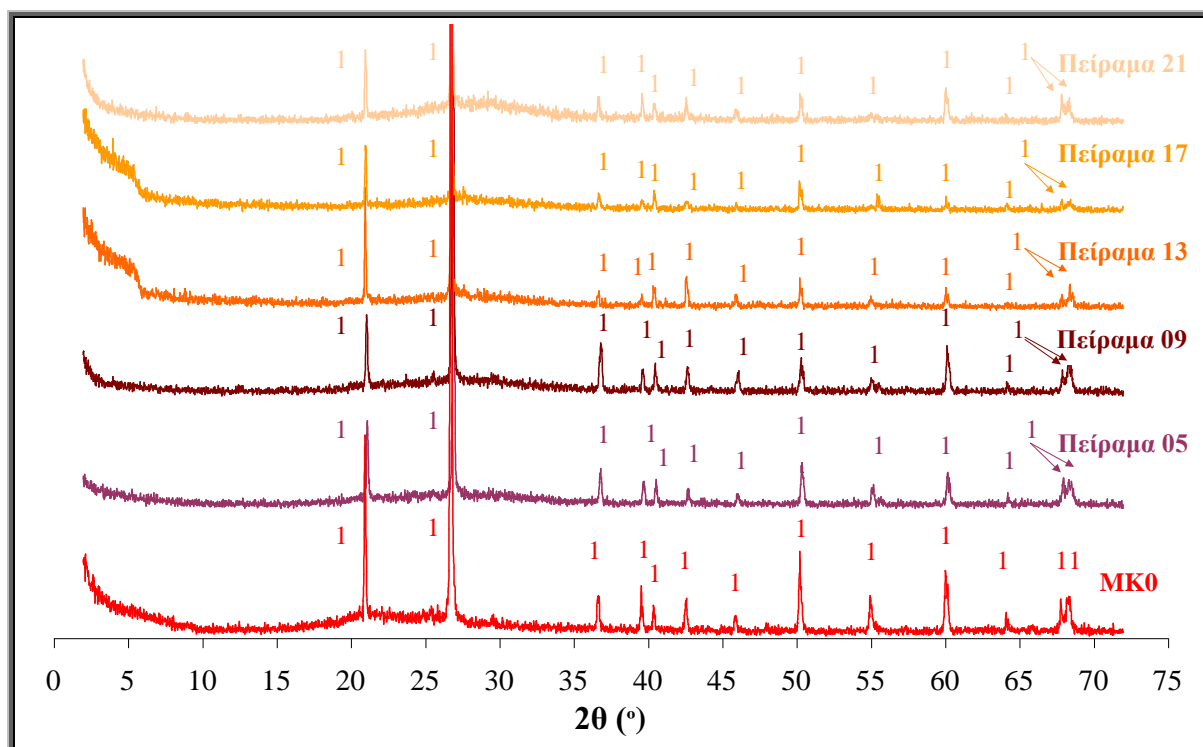
Σχήμα 10.33: Διαγράμματα XRD του μετακαολίνη MK0 και των γεωπολυμερών που παρασκευάστηκαν με $[Si]/M_2O = 0.50$, σύμφωνα με τις συνθήκες του Πίνακα 10.5 (1: χαλαζίας)



Σχήμα 10.34: Διαγράμματα XRD του μετακαολίνη MK0 και των γεωπολυμερών που παρασκευάστηκαν με $[Si]/M_2O = 1.00$, σύμφωνα με τις συνθήκες του Πίνακα 10.5 (1: χαλαζίας)



Σχήμα 10.35: Διαγράμματα XRD του μετακαολίνη MK0 και των γεωπολυμερών που παρασκευάστηκαν με $[Si]/M_2O = 1.50$, σύμφωνα με τις συνθήκες του Πίνακα 10.5 (1: χαλαζίας)



Σχήμα 10.36: Διαγράμματα XRD του μετακαολίνη MK0 και των γεωπολυμερών που παρασκευάστηκαν με $[Si]/M_2O = 2.00$, σύμφωνα με τις συνθήκες του Πίνακα 10.5 (1: χαλαζίας)

Στο Σχήμα 10.37 δίνονται τα FTIR φάσματα του μετακαολίνη MK0 και επιλεγμένων γεωπολυμερών που παρασκευάστηκαν με πρώτη ύλη τον μετακαολίνη MK0 σύμφωνα με τις συνθήκες του Πίνακα 10.5 (Πειράματα 05, 09, 16, 21, 22 και 25) έτσι ώστε να καλύπτεται το μεγαλύτερο μέρος του εύρους των τιμών των παραμέτρων σύνθεσης και των αντοχών σε θλίψη.

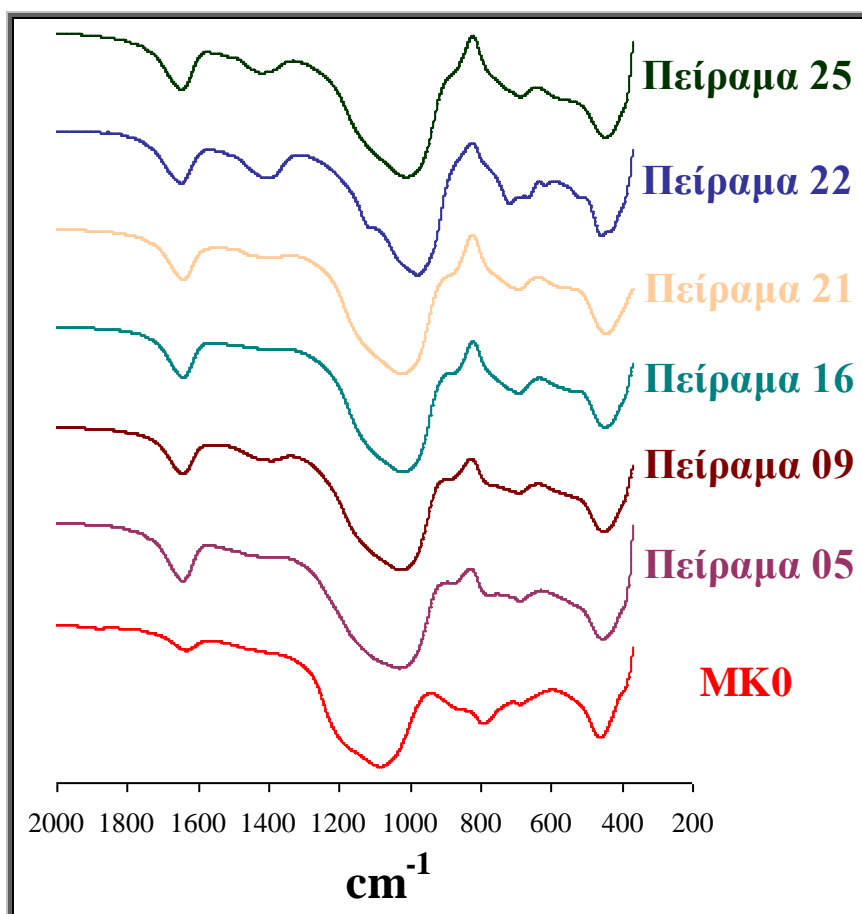
Οι κύριες αργιλοπυριτικές φάσεις στο φάσμα του μετακαολίνη MK0 έχουν αλληλεπικαλυπτόμενες απορροφήσεις στην περιοχή των $800-1300\text{ cm}^{-1}$ που συμπεριλαμβάνονται τόσο οι άμορφες πυριτικές φάσεις όσο και η κρυσταλλική φάση του χαλαζία που αποτελεί την κύρια πρόσμιξή του. Το μέγιστο της απορρόφησης της κύριας μπάντας εντοπίζεται στους ~ 1087 κυματαριθμούς. Αυτή η ευρεία απορρόφηση αποτελεί την κύρια μπάντα του μετακαολίνη και αφορά τις Si-O-T (T: Si ή Al) και T-O-M (όπου M: K και Na) ασύμμετρες δονήσεις τάσης [63,243,244]. Η αμέσως επόμενη ευρεία απορρόφηση στην περιοχή των $\sim 790\text{ cm}^{-1}$ αντιστοιχεί σε συμμετρικές δονήσεις τάσης λόγω των Si-O δεσμών που αφορούν στην ύπαρξη χαλαζία και άμορφου πυριτίου. Στους ~ 690 κυματαριθμούς η μικρή απορρόφηση που εμφανίζεται στο φάσμα του μετακαολίνη οφείλεται σε συμμετρικές δονήσεις κάμψης Si-O από το χαλαζία. Η απορρόφηση στους ~ 464 κυματαριθμούς οφείλεται στις ασύμμετρες δονήσεις κάμψης Si-O εξαιτίας του χαλαζία [257,258] και των άμορφων πυριτικών φάσεων που υφίστανται στον μετακαολίνη και δεν φέρεται να επηρεάζονται από το περιεχόμενο Al.

Σε όλα τα φάσματα των γεωπολυμερών η κύρια μπάντα είναι μετατοπισμένη σε χαμηλότερους κυματαριθμούς ($\sim 981-1032\text{ cm}^{-1}$) λόγω της υποκατάστασης του τετραεδρικού Si από το Al κατά τον γεωπολυμερισμό. Η απορρόφηση που εντοπίζεται στους ~ 790 κυματαριθμούς στο φάσμα του μετακαολίνη και σχετίζεται με τις συμμετρικές δονήσεις τάσης των Si-O δεσμών στην περιοχή μεταξύ $780-800\text{ cm}^{-1}$ μειώνεται σε αρκετά μεγάλο βαθμό διότι το μεγαλύτερο μέρος του πυριτίου του μετακαολίνη αντιδρά για το σχηματισμό του γεωπολυμερούς. Η μείωση της απορρόφησης αυτής στην προαναφερθείσα περιοχή είναι λιγότερο έντονη στα φάσματα των γεωπολυμερών που παρασκευάστηκαν με τις συνθήκες Πειράματος 05 και 09 και περισσότερο έντονη στα υπόλοιπα. Η τιμή του λόγου M/Al στα Πειράματα 05 και 09 είναι 0.50 και 0.70 αντίστοιχα ενώ στα υπόλοιπα είναι 1.10 και 1.30. Σε χαμηλές τιμές λόγου M/Al (Σχήμα 10.31) η μέση τιμή των αντοχών σε θλίψη ήταν χαμηλότερη συγκριτικά με τις υψηλότερες τιμές του λόγου αυτού. Η μειωμένη απορρόφηση στην περιοχή μεταξύ $780-800\text{ cm}^{-1}$ στις υψηλές τιμές του λόγου M/Al σημαίνει και μεγαλύτερη συμμετοχή Si στο γεωπολυμερικό πλέγμα ενώ σε χαμηλές τιμές του λόγου M/Al η ποσότητα των αλκαλίων δεν είναι ικανοποιητική ώστε αρχικά να διαλυτοποιήσει την πρώτη ύλη και να επιτρέψει στη συνέχεια τη συμμετοχή αρκετού Al στο γεωπολυμερισμό. Στους ~ 690 κυματαριθμούς η μικρή απορρόφηση που εξακολουθεί και υφίσταται στα φάσματα των γεωπολυμερών αποδίδεται στις συμμετρικές δονήσεις κάμψης Si-O δεσμών από την ύπαρξη χαλαζία ενώ η απορρόφηση στα $\sim 450-460\text{ cm}^{-1}$ αντιστοιχεί σε ασύμμετρες δονήσεις κάμψης Si-O δεσμών.

Στους ~ 1600 κυματαριθμούς η απορρόφηση οφείλεται σε δονήσεις κάμψης H-O-H [254] και στους ~ 1400 κυματαριθμούς σχετίζεται με πιθανή ενανθράκωση των γεωπολυμερών λόγω αλκαλίων που δεν αντέδρασαν πλήρως [13].

Όπως φαίνεται και από το Σχήμα 10.37 τα φάσματα των γεωπολυμερών δεν παρουσιάζουν αξιοσημείωτες διαφορές σε σχέση με τις μπάντες απορρόφησης τους με

εξαίρεση το φάσμα του γεωπολυμερούς που παρασκευάστηκε με τις συνθήκες του Πειράματος 22 (Πίνακας 10.5). Στο φάσμα αυτό εμφανίστηκαν μικρές οξύληκτες απορροφήσεις στους ~ 520 και στους ~ 667 κυματαριθμούς. Η οξύληκτη μικρή κορυφή στους ~ 667 κυματαριθμούς υποδεικνύει υποκατάσταση Si από Al για το σχηματισμό οργανωμένων δομών [248] και στα ~ 520 cm^{-1} αποδίδεται σε δονήσεις (D6R) διπλών εξαμελών δακτυλίων [263]. Οι μεταβολές αυτές στο φάσμα FTIR του Πειράματος 22 συνάδουν με την ύπαρξη ζεολιθικών φάσεων όπως επιβεβαιώνεται και από το αντίστοιχο ακτινογράφημα XRD του Σχήματος 10.32 όπου ανιχνεύτηκε η κρυσταλλική φάση του Κ-χαβαζίτη.



Σχήμα 10.37: FTIR φάσματα του μετακαολίνη MK0 και των γεωπολυμερών που παρασκευάστηκαν με τις συνθήκες των Πειραμάτων 05, 09, 16, 21, 22 και 25 του Πίνακα 10.5

10.5.3. Ερμηνεία-Σχολιασμός

Σύμφωνα με τα αποτελέσματα των αντοχών σε θλίψη των γεωπολυμερών που παρασκευάστηκαν με πρώτη ύλη τον μετακαολίνη MK0 ο κύριος παράγοντας που επηρεάζει την ανάπτυξή τους σε ποσοστό 66.7% (Πίνακας 10.10) είναι ο λόγος $[Si]/M_2O$, δηλαδή η προσθήκη ή όχι διαλυτού πυριτίου στο διάλυμα ενεργοποίησης. Ο ίδιος παράγοντας προέκυψε ως ο σημαντικότερος στην ανάπτυξη αντοχών σε θλίψη των γεωπολυμερών από τον εμπορικό μετακαολίνη MSC και τον μετακαολίνη MK2. Το εύρος των μέσων τιμών των αντοχών σε θλίψη που αναπτύχθηκαν σε συνάρτηση με την παράμετρο αυτή ήταν από 15 μέχρι περίπου 80 MPa. Τα γεωπολυμερή χωρίς την προσθήκη διαλυτού Si (με λόγο Si/Al = 2.46) στο διάλυμα ενεργοποίησης ανέπτυξαν αντοχές από 1.0 μέχρι 22.0 MPa ενώ τα γεωπολυμερή για τιμή λόγου $[Si]/M_2O = 1.50$, η οποία ήταν και η βέλτιστη όπως προέκυψε από το μοντέλο Taguchi (Σχήμα 10.31), ανέπτυξαν αντοχές από περίπου 60 έως 110 MPa.

Σε όλα τα παραγόμενα γεωπολυμερή στα οποία έχει προστεθεί ποσότητα διαλυτού πυριτίου στο διάλυμα ενεργοποίησης δεν παρατηρείται ο σχηματισμός καμίας καινούριας κρυσταλλικής φάσης παρά μόνο εξακολουθεί και υφίσταται ο χαλαζίας που προϋπάρχει ως πρόσμιξη στην πρώτη ύλη. Σε ορισμένα γεωπολυμερή με τιμή λόγου $[Si]/M_2O = 0.00$ παρατηρήθηκε ο σχηματισμός καινούριων ορυκτολογικών κρυσταλλικών φάσεων. Πιο συγκεκριμένα στο γεωπολυμερές που παρασκευάστηκε με συνθήκες Πειράματος 10 (Πίνακας 10.5) ανιχνεύτηκε στο XRD ακτινογράφημά του η κρυσταλλική φάση του ζεόλιθου A ($Na_{12}Al_{12}Si_{12}O_{48} \cdot 27H_2O$) σε χαμηλές εντάσεις (Σχήμα 10.32). Στο συγκεκριμένο γεωπολυμερές χρησιμοποιήθηκε μόνο Na για την προετοιμασία του διαλύματος ενεργοποίησης. Η ονομαστική τιμή του λόγου Si/Al του ζεόλιθου A είναι 1.0 ενώ η τιμή του λόγου αυτού για το Πείραμα 10 είναι 2.46 και αφορά το συνολικό Si και Al στο μίγμα της πρώτης ύλης, δηλαδή όχι μόνο το Si που βρίσκεται σε άμορφη κατάσταση αλλά και το κρυσταλλικό Si του χαλαζία. Επειδή η σύσταση της άμορφης αργιλοπυριτικής φάσης είναι παραπλήσια με εκείνη των καινούριων ζεολιθικών φάσεων είναι πιθανός ο σχηματισμός ζεολιθικών φάσεων τοπικά έστω και σε πολύ μικρή ποσότητα αφού η άμορφη αργιλοπυριτική φάση του γεωπολυμερούς έχει τιμή λόγου Si/Al χαμηλότερη από 2.46 αν εξαιρεθεί το κρυσταλλικό Si του χαλαζία το οποίο δε συμμετέχει στο γεωπολυμερισμό και στη σύνθεση ζεολιθικών φάσεων. Αντίστοιχα, στο γεωπολυμερές με συνθήκες Πειράματος 18 (Πίνακας 10.5) που έχει υποκατεστημένο το Na κατά 50% από το K στο διάλυμα ενεργοποίησης και αναλογία M/Al = 1.10 παρατηρούνται στο ακτινογράφημα XRD (Σχήμα 10.32) χαρακτηριστικές ανακλάσεις νέας κρυσταλλικής φάσης του ζεόλιθου V ($Na_3K_3Al_6Si_6O_{24} \cdot 12H_2O$) ο οποίος έχει ονομαστικές τιμές λόγων M/Al = 1.0 και Na/K = 1.0, παραπλήσιες με τις πειραματικές συνθήκες, όπως επίσης, ανιχνεύονται και αρκετά ασθενείς ανακλάσεις φογιαζίτη² ($Na_2Al_2Si_{3.3}O_{10.6} \cdot 7H_2O$) που έχει σχηματιστεί. Στο γεωπολυμερές που παρασκευάστηκε με συνθήκες Πειράματος 22 (Πίνακας 10.5) η προκύπτουσα κρυσταλλική φάση που σχηματίστηκε σύμφωνα και με το XRD ακτινογράφημά του (Σχήμα 10.32) ήταν ο K-χαβαζίτης ($(K,Na)_4Al_4Si_8O_{24} \cdot 8H_2O$) με ονομαστική τιμή λόγου Si/Al = 2.0 όπου και πάλι είναι μικρότερη από 2.46 όπως και στις προηγούμενες νέες κρυσταλλικές φάσεις.

Η ποσότητα των αλκαλίων είναι η αμέσως επόμενη παράμετρος που επηρεάζει τις αντοχές σε θλίψη των γεωπολυμερών του μετακαολίνη MK0 σε ποσοστό 21.9% (Πίνακας 10.10). Η ύπαρξη αλκαλίων σε τιμές M/AI από 0.90 μέχρι 1.30 κρίνεται ικανοποιητική σύμφωνα και με τις μέσες τιμές αντοχών σε θλίψη (περίπου 65-70 MPa) για αυτές τις τιμές (Σχήμα 10.31). Οι ποσότητες αλκαλίων που προκύπτουν για τις τιμές αυτές όπως φαίνεται είναι ιδανικές για την διαλυτοποίηση μεγάλης ποσότητας της πρώτης ύλης καθώς και την επίτευξη ηλεκτρικής ουδετερότητας στο γεωπολυμερικό πλέγμα. Σε χαμηλότερες τιμές M/AI δεν επιτυγχάνονται αυτοί οι δύο στόχοι πλήρως με συνέπεια να λαμβάνονται προϊόντα με χαμηλότερες μέσες τιμές αντοχών σε θλίψη. Η βέλτιστη ποσότητα αλκαλίων όπως προέκυψε από το Σχήμα 10.31 δίδεται από την τιμή λόγου M/AI = 1.30, οριακά καλύτερη από την τιμή 1.10.

Ο λόγος $m_{\text{στερεών}}/m_{\text{υγρών}}$ είναι ο αμέσως επόμενος λόγος που συμβάλει στην ανάπτυξη των γεωπολυμερών σε ποσοστό μόλις 6.6%. Η επίδραση του παράγοντα αυτού έχει χαμηλό ποσοστό διότι το εύρος διακύμανσής του ήταν μόλις από 2.50 μέχρι 3.50 και το εύρος των μέσων τιμών αντοχών σε θλίψη των γεωπολυμερών ήταν από 46 μέχρι 68 MPa περίπου. Η βέλτιστη τιμή του λόγου αυτού ήταν 3.50. Όσο μειώνεται η ποσότητα του νερού στο διάλυμα ενεργοποίησης τόσο μεγαλύτερες οι μέσες τιμές αντοχών σε θλίψη (Σχήμα 10.31). Όπως έχει ήδη αναφερθεί η αυξημένη ποσότητα νερού (μικρές τιμές λόγου $m_{\text{στερεών}}/m_{\text{υγρών}}$) μπορεί να ελαττώσει τον βαθμό κορεσμού των αντιδρώντων συστατικών και τον βαθμό πολυσυμπύκνωσης των δομικών μονάδων που λαμβάνουν μέρος στον γεωπολυμερισμό. Θα πρέπει να σημειωθεί ότι όπως και στην προηγούμενη Ενότητα (10.4.4) ο συνδυασμός της μείωσης της ποσότητας νερού σε σημείο τέτοιο ώστε να επιτυγχάνεται μεγαλύτερος βαθμός πολυσυμπύκνωσης των αργιλοπυριτικών δομικών μονάδων καθώς και της μεγάλης περιεκτικότητας του χαλαζία που υφίσταται στην πρώτη ύλη και δρα ευνοϊκά έχει ως αποτέλεσμα την ανάπτυξη μεγάλων αντοχών που έφτασαν μέχρι και τα 108.4 MPa (Πείραμα 25).

Τελευταία παράμετρος που συνεισφέρει σε βαθμό το πολύ μέχρι 5% είναι το είδος του αλκαλίου που συμμετέχει στο γεωπολυμερισμό. Η μέγιστη μέση τιμή αντοχών σε θλίψη (~ 70 MPa) επιτυγχάνεται όταν το αλκάλιο που συμμετέχει στο γεωπολυμερισμό είναι μόνο το Na, δηλαδή για τιμή λόγου $\text{Na}/(\text{Na}+\text{K}) = 1.00$. Η υποκατάσταση του Na από το K από 25 μέχρι και 100% στο διάλυμα ενεργοποίησης αποδίδει μέσες τιμές αντοχών σε θλίψη από 52 μέχρι 58 MPa περίπου. Με βάση τα αποτελέσματα του Κεφαλαίου 8 προέκυψε ότι το Na^+ ευνοεί σε μεγαλύτερο βαθμό τη διαλυτοποίηση της πρώτης ύλης (Σχήματα 8.1 και 8.2). Το K^+ σύμφωνα με τη βιβλιογραφία όπως έχει ήδη αναφερθεί, αυξάνει το βαθμό πολυσυμπύκνωσης λόγω του μεγαλύτερου μεγέθους του. Επειδή παρατηρήθηκε ότι δεν ευνοεί ιδιαίτερα η υποκατάσταση του Na από το K στο διάλυμα ενεργοποίησης, η καλύτερη πολυσυμπύκνωση στα γεωπολυμερή ίσως πραγματοποιήθηκε σε ένα βαθμό από τη μείωση της ποσότητας του νερού αφού εισήχθη παράλληλα με τις άλλες τρεις παραμέτρους σύνθεσης και η παράμετρος $m_{\text{στερεών}}/m_{\text{υγρών}}$.

10.5.4. Επίδραση λόγου $m_{\text{στερεών}}/m_{\text{υγρών}}$ γεωπολυμερών μετακαολίνη MK0

Στην Ενότητα αυτή αν και εισήχθη η παράμετρος $m_{\text{στερεών}}/m_{\text{υγρών}}$ (ή S/L) στον σχεδιασμό Πειραμάτων (Πίνακας 10.5) το εύρος τιμών ήταν στενό αφού έλαβε τιμές από 2.50 μέχρι 3.50. Αυτό επιλέχθηκε για να αποφευχθούν τυχόν προβλήματα μη ικανοποιητικής εργασιμότητας κατά την ανάμιξη της πρώτης ύλης με το διάλυμα ενεργοποίησης. Όπως παρατηρήθηκε από τα αποτελέσματα η μόνη διαφορά που υπάρχει στα γεωπολυμερή που παρασκευάστηκαν με τις συνθήκες του Πειράματος 25 (τα οποία ανέπτυξαν και τις μεγαλύτερες αντοχές σε θλίψη) σε σχέση με τις τιμές των παραμέτρων που προέκυψαν ως βέλτιστες (Πείραμα 26) είναι η τιμή του λόγου $m_{\text{στερεών}}/m_{\text{υγρών}}$ (ή S/L). Στο Πείραμα 25 ήταν 3.00 ενώ για το Πείραμα 26 είναι 3.50. Στα πλαίσια της διερεύνησης της παραμέτρου αυτής παρασκευάστηκαν επιπλέον γεωπολυμερή με τιμή λόγου $m_{\text{στερεών}}/m_{\text{υγρών}} = 4.00$.

Συνοπτικά παρουσιάζονται στον Πίνακα 10.11 οι τιμές των παραμέτρων όπου διερευνήθηκε η παράμετρος $m_{\text{στερεών}}/m_{\text{υγρών}}$.

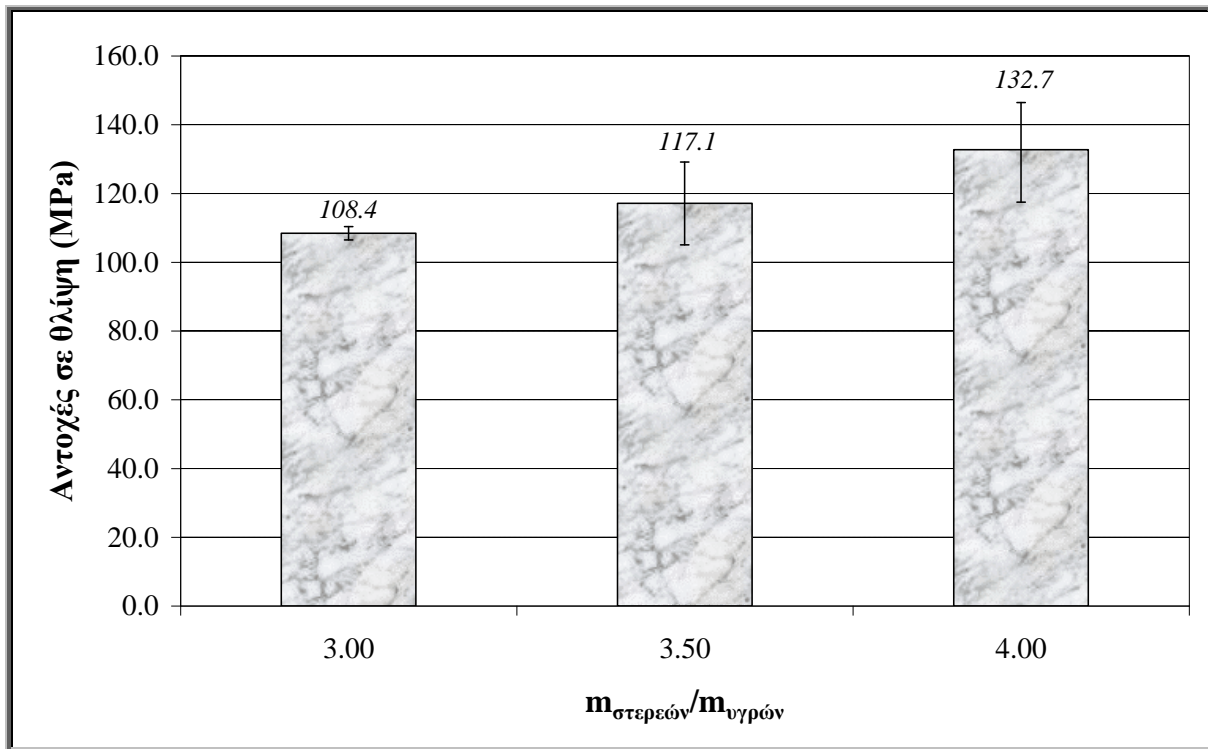
Πίνακας 10.11: Συνθήκες διερεύνησης επίδρασης του λόγου $m_{\text{στερεών}}/m_{\text{υγρών}}$ σε γεωπολυμερή από τον μετακαολίνη MK0

Παράμετρος	Τιμές
M/Al	1.30
Na/(Na+K)	1.00
[Si]/ M ₂ O	1.50
$m_{\text{στερεών}}/m_{\text{υγρών}}$	3.00 – 4.00

Η διερεύνηση του λόγου αυτού σε μεγαλύτερες τιμές πέραν της τιμής του 4.00 δεν ήταν εφικτή επειδή η ποσότητα του νερού στο διάλυμα ενεργοποίησης δεν ήταν αρκετή ώστε να διαλυτοποιηθούν πλήρως τα αντιδρώντα είδη (NaOH και πυριτία) με αποτέλεσμα το σχηματισμό ιζήματος.

10.5.4.1. Μηχανικές αντοχές

Στο Σχήμα 10.38 παρουσιάζονται οι αντοχές σε θλίψη 7 ημερών των γεωπολυμερών που παρασκευάστηκαν με τις συνθήκες του Πίνακα 10.11 και πρώτη ύλη τον μετακαολίνη MK0 προέκυψαν από το μέσο όρο τριών μετρήσεων. Σύμφωνα με το Σχήμα, η αύξηση του λόγου $m_{\text{στερεών}}/m_{\text{υγρών}}$ (ή S/L) από 3.00 σε 4.00 οδηγεί σε αύξηση των αντοχών από 108.4 σε 132.7 MPa. Η μείωση της ποσότητας του νερού στη σύνθεση των γεωπολυμερών έχει θετική επίδραση στην ανάπτυξη των αντοχών.

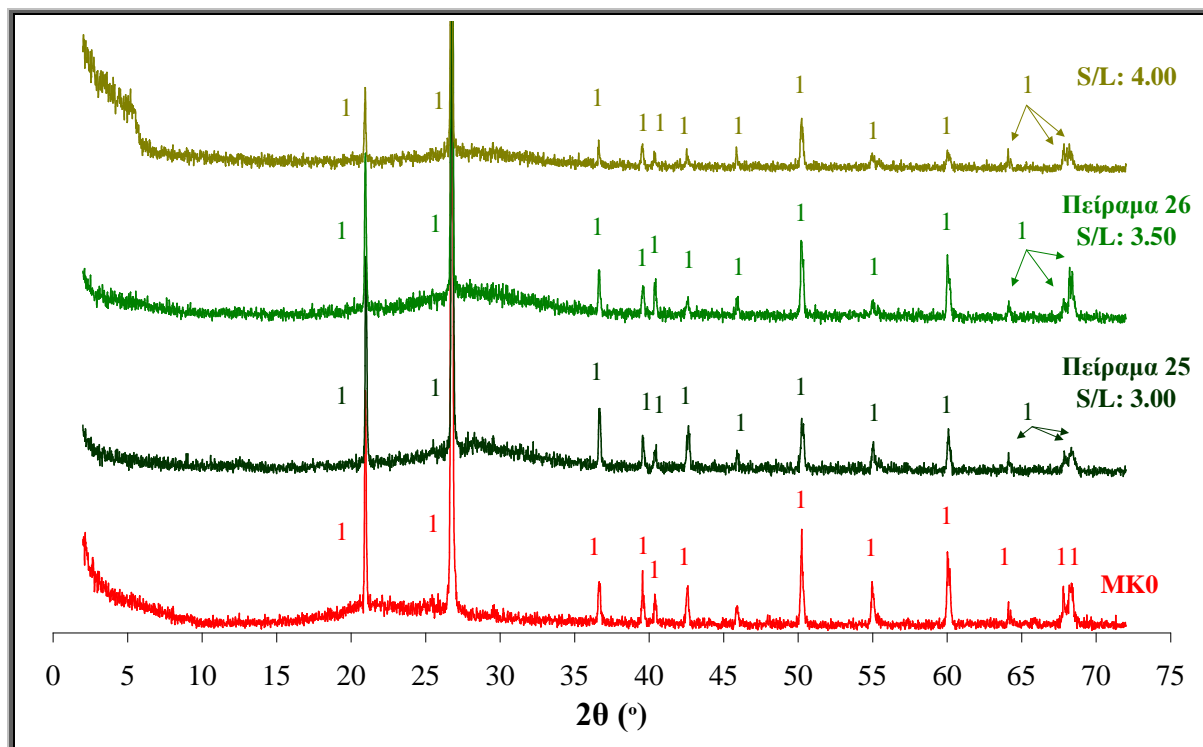


Σχήμα 10.38: Αντοχές σε θλίψη των γεωπολυμερών από τον μετακαολίνη MK0 για τιμές λόγων $M/Al = 1.30$, $Na/(Na+K) = 1.00$ και $[Si]/M_2O = 1.50$, σε συνάρτηση με το λόγο $m_{\text{στερεών}}/m_{\text{υγρών}}$

10.5.4.2. Χαρακτηρισμός γεωπολυμερών

Στο Σχήμα 10.39 παρουσιάζονται τα ακτινογραφήματα XRD του μετακαολίνη MK0 και των γεωπολυμερών του μετακαολίνη MK0 που παρασκευάστηκαν σε συνάρτηση με το λόγο $m_{\text{στερεών}}/m_{\text{υγρών}}$ (3.00, 3.50 και 4.00) με σταθερές τιμές των λόγων : $M/Al = 1.30$, $Na/(Na+K) = 1.00$ και $[Si]/M_2O = 1.50$. Η τιμή του λόγου $m_{\text{στερεών}}/m_{\text{υγρών}} = 3.00$ αντιστοιχεί στις συνθήκες Πειράματος 25 (Πίνακας 10.5) ενώ η τιμή 3.50 αναφέρεται στις βέλτιστες συνθήκες παρασκευής γεωπολυμερών μετακαολίνη MK0 όπως προσδιορίστηκαν μετά την επεξεργασία των αποτελεσμάτων με το μοντέλο Taguchi.

Στο ακτινογράφημα XRD του μετακαολίνη MK0 ανιχνεύονται οι χαρακτηριστικές ανακλάσεις του χαλαζία ($d=3.34 \text{ \AA}$). Στα ακτινογραφήματα XRD όλων των γεωπολυμερών όπως παρατηρείται ένα μεγάλο μέρος της άμορφης φάσης έχει καταναλωθεί με σκοπό τη συμμετοχή της στο γεωπολυμερικό πλέγμα και τη μετατόπιση της καμπύλης στην περιοχή μεταξύ $25 - 30^\circ$ που υποδεικνύει το σχηματισμό γεωπολυμερικών προϊόντων. Σε όλα τα γεωπολυμερικά προϊόντα εξακολουθούν και ανιχνεύονται οι ανακλάσεις του χαλαζία ενώ δεν εμφανίζονται νέες κρυσταλλικές φάσεις.



Σχήμα 10.39: Διαγράμματα XRD του μετακαολίνης MK0 και των γεωπολυμερών που παρασκευάστηκαν με τιμές λόγων $M/Al = 1.30$, $Na/(Na+K) = 1.00$ και $[Si]/M_2O = 1.50$, σε συνάρτηση με το λόγο $m_{\text{στερεών}}/m_{\text{υγρών}}$ (ή S/L) (1: χαλαζίας)

Στο Σχήμα 10.40 παρουσιάζονται τα FTIR φάσματα του μετακαολίνης MK0 και των γεωπολυμερών που παρασκευάστηκαν με πρώτη ύλη τον μετακαολίνης MK0 και τιμές παραμέτρων $M/Al = 1.30$, $Na/(Na+K) = 1.00$, $[Si]/M_2O = 1.50$, $S/L = 3.00$ (οι τιμές αυτές αντιστοιχούν στις συνθήκες Πειράματος 25 – Πίνακας 10.5) και $M/Al = 1.30$, $Na/(Na+K) = 1.00$, $[Si]/M_2O = 1.50$, $S/L = 3.50$ (που αντιστοιχούν στις βέλτιστες συνθήκες που προσδιορίστηκαν κατόπιν επεξεργασίας των αποτελεσμάτων με το μοντέλο Taguchi). Τα δύο αυτά γεωπολυμερή επιλέχθηκαν για τη σύγκριση του λόγου S/L έχοντας σταθερές τις υπόλοιπες παραμέτρους.

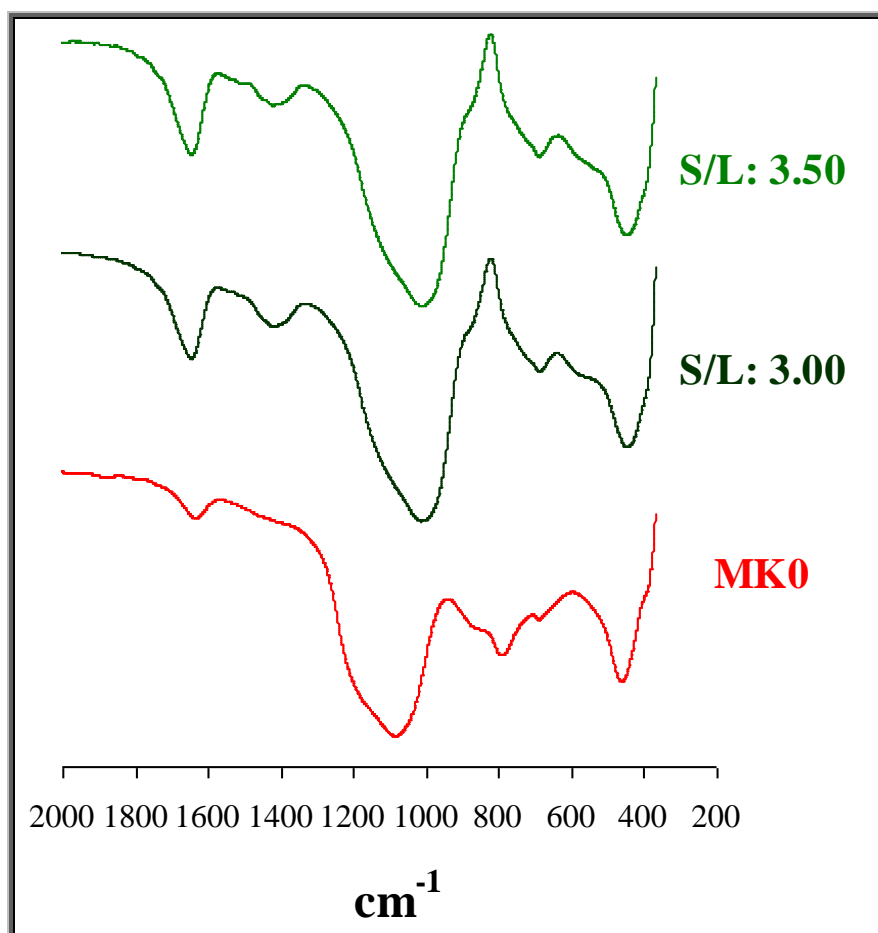
Όπως έχει σχολιαστεί στα προηγούμενα FTIR φάσματα του μετακαολίνης MK0 οι κύριες αργιλοπυριτικές φάσεις έχουν αλληλεπικαλυπτόμενες απορροφήσεις στην περιοχή των $800-1300\text{ cm}^{-1}$ που συμπεριλαμβάνονται τόσο οι άμορφες πυριτικές φάσεις όσο και η κρυσταλλική φάση του χαλαζία που αποτελεί την κύρια πρόσμιξή του με μέγιστη απορρόφηση της κύριας μάντας τους ~ 1087 κυματαριθμούς. Αυτή η ευρεία απορρόφηση αναφέρεται στις Si-O-T (T: Si ή Al) και T-O-M (όπου M: K και Na) ασύμμετρες δονήσεις τάσης [63,243,244]. Στα φάσματα των γεωπολυμερών η κύρια μάντα μετατοπίζεται σε χαμηλότερους κυματαριθμούς ($\sim 1012\text{ cm}^{-1}$) λόγω της υποκατάστασης του τετραεδρικού Si από το Al κατά τον γεωπολυμερισμό.

Η απορρόφηση που εντοπίζεται στους ~ 790 κυματαριθμούς στο φάσμα του μετακαολίνης και αναφέρεται στις συμμετρικές δονήσεις τάσης των Si-O δεσμών στην περιοχή μεταξύ $780-800\text{ cm}^{-1}$ μειώνεται λόγω της κατανάλωσης μεγάλου μέρους του πυριτίου του μετακαολίνης προς σχηματισμό του γεωπολυμερούς. Στους ~ 690 κυματαριθμούς η μικρή

απορρόφηση που εμφανίζεται στο φάσμα του μετακαολίνη και εξακολουθεί και υφίσταται στα φάσματα των γεωπολυμερών σχετίζεται με τις δονήσεις κάμψης Si-O του χαλαζία. Η απορρόφηση στους ~ 464 κυματαριθμούς στο φάσμα του μετακαολίνη οφείλεται στις ασύμμετρες δονήσεις κάμψης Si-O εξαιτίας του χαλαζία [257,258] και των άμορφων πυριτικών φάσεων και δεν φέρεται να επηρεάζονται από το περιεχόμενο Al καθώς και η απορρόφηση στα 450 cm^{-1} στα φάσματα των γεωπολυμερών οφείλεται σε ασύμμετρες δονήσεις κάμψης Si-O δεσμών αντίστοιχα.

Στους ~ 1650 κυματαριθμούς η απορρόφηση οφείλεται σε δονήσεις κάμψης H-O-H [254] και στην περιοχή ~ 1400 - 1450 κυματαριθμών σχετίζεται με πιθανή ενανθράκωση των γεωπολυμερών λόγω αλκαλίων που δεν αντέδρασαν πλήρως [13].

Όπως προκύπτει από το Σχήμα 10.40 οι διαφορές που παρατηρούνται σχετικά με το μέγιστο της απορρόφησης κάθε μπάντας είναι πάρα πολύ μικρές συγκρίνοντας τα φάσματα των γεωπολυμερών του μετακαολίνη MK0 για διαφορετικές τιμές του λόγου S/L.



Σχήμα 10.40: FTIR φάσματα του μετακαολίνη MK0 και των γεωπολυμερών που παρασκευάστηκαν με τιμές λόγων $M/Al = 1.30$, $Na/(Na+K) = 1.00$, $[Si]/M_2O = 1.50$ και τιμές $m_{\text{στερεών}}/m_{\text{υγρών}}$: 3.00 και 3.50

10.5.4.3. Ερμηνεία-Σχολιασμός

Όπως παρατηρείται στο Σχήμα 10.38 η αύξηση της τιμής του λόγου S/L έχει ως αποτέλεσμα την αύξηση των αντοχών σε θλίψη των παραγόμενων γεωπολυμερών. Όπως σχολιάστηκε και στις δύο προηγούμενες πρώτες ύλες η ποσότητα του νερού είναι απαραίτητη σε ένα τέτοιο βαθμό ώστε να είναι εφικτή η διαλυτοποίηση της στερεής πρώτης ύλης ώστε να υπάρξει η απαραίτητη τροφοδοσία διαλυτοποιημένου Al και Si για το σχηματισμό του γεωπολυμερικού πλέγματος. Σε μεγάλες συγκεντρώσεις νερού, δηλαδή στις περιπτώσεις όπου οι τιμές του λόγου S/L ήταν μικρότερες από 3.0 η συγκέντρωση του διαλύματος ενεργοποίησης ήταν μικρότερη και επομένως η δράση του λιγότερο ισχυρή για την πλήρη διαλυτοποίηση της πρώτης ύλης. Σύμφωνα με τις αντιδράσεις που έχουν αναφερθεί (Ενότητα 10.4.4) η ποσότητα του νερού που συμμετέχει στο γεωπολυμερισμό θα πρέπει εκτός από τη διαλυτοποίηση της πρώτης ύλης να ευνοεί και την πολυσυμπύκνωση της γεωπολυμερικής γέλης.

Στην περίπτωση του μετακαολίνης MK0 παρατηρήθηκαν υψηλές αντοχές σε θλίψη σε σχέση με τον μετακαολίνη MSC ενώ φαίνεται πως επικρατεί η ίδια τάση ως προς την τάξη των τιμών των αντοχών συγκριτικά με τον μετακαολίνη MK2. Η συμπεριφορά αυτή οφείλεται στην ύπαρξη του χαλαζία που περιέχεται ως πρόσμιξη στο μετακαολίνη MK0. Σύμφωνα με τη βιβλιογραφία, όπως σχολιάστηκε και στην περίπτωση του μετακαολίνης MK2, η ύπαρξη προσμίξεων που δεν επηρεάζονται ιδιαίτερα από τη θερμική επεξεργασία και την αλκαλική διαλυτοποίηση των πρώτων υλών δρουν ως μικρο-αδρανή που επιδρούν θετικά στην ανάπτυξη των αντοχών σε γεωπολυμερή αφού εμποδίζουν την ανάπτυξη ρωγμών των τελικών προϊόντων [261] ενώ σύμφωνα με τον καθηγητή Davidovits συμμετέχουν στο στάδιο της πολυσυμπύκνωσης (sialates – polysialates) [262].

10.6. Δοκιμές επιβεβαίωσης

Σύμφωνα με το στατιστικό πολυπαραγοντικό μοντέλο Taguchi το τελικό στάδιο της μεθοδολογίας του είναι το πείραμα επιβεβαίωσης για τις βέλτιστες τιμές που έχουν προσδιορισθεί. Στον Πίνακα 10.12 δίνονται οι συνθήκες των πειραμάτων επιβεβαίωσης για τις τρεις πρώτες ύλες.

Πίνακας 10.12: Πίνακας συνθηκών επαλήθευσης

Μετακαολίνης	M/Al	Na/(Na+K)	[Si]/M ₂ O	m _{στερεών} /m _{υγρών}
MSC	0.75	0.50	1.50	-
MK2	1.00	0.25	1.00	-
MK0	1.30	1.00	1.50	3.50

Στον Πίνακα 10.13 παρουσιάζονται τα αποτελέσματα των αντοχών σε θλίψη όπως προέκυψαν μετά την πειραματική διαδικασία καθώς επίσης και τα αποτελέσματα των αντοχών σε θλίψη όπως προβλέπεται από τη μέθοδο Taguchi κατόπιν στατιστικής επεξεργασίας. Στον ίδιο Πίνακα παρατίθενται τα αντίστοιχα διαστήματα εμπιστοσύνης 95 και 99%. Θα πρέπει να σημειωθεί ότι πραγματοποιήθηκε και δεύτερη επαναληπτική δοκιμή (που αντιστοιχούσε στο μέσο όρο τριών μετρήσεων) σε κάθε περίπτωση για τη διαπίστωση τυχόν σημαντικών διαφοροποιήσεων (Α και Β δοκιμή).

Πίνακας 10.13: Πίνακας επαλήθευσης μεθοδολογίας Taguchi

	Δοκιμές Μετακαολίνη MSC		Δοκιμές Μετακαολίνη MK2		Δοκιμές Μετακαολίνη MK0	
	A	B	A	B	A	B
<i>Πειραματική αντοχή σε θλίψη (MPa)</i>	61.4	62.5	47.4	45.5	117.1	124.8
<i>Προβλεπόμενη αντοχή σε θλίψη (MPa)</i>	69.0		39.0		117.6	
<i>Προβλεπόμενες αντοχές σε θλίψη</i>						
<i>Διάστημα εμπιστοσύνης 95%</i>	63.4 - 74.6		35.6 - 42.4		104.2 - 131.0	
<i>Διάστημα εμπιστοσύνης 99%</i>	61.5 - 76.5		29.7 - 48.3		99.8 - 135.4	

Από τα αποτελέσματα που προέκυψαν όλες οι πειραματικές τιμές εμπίπτουν εντός του διαστήματος εμπιστοσύνης 99%. Για αυτό το διάστημα εμπιστοσύνης τα αποτελέσματα που έχουν εξαχθεί μπορούν να θεωρηθούν αποδεκτά. Η μικρή απόκλιση που παρατηρείται στα αποτελέσματα των πειραματικών τιμών των αντοχών σε θλίψη από τις θεωρητικές του διαστήματος εμπιστοσύνης 95% και αφορούν τους μετακαολίνες MSC και MK2 ίσως θα μπορούσε να αποδοθεί στην παράμετρο $m_{στερεών}/m_{υγρών}$ που δεν συμπεριλήφθηκε από την αρχή ως τέταρτη παράμετρος σύνθεσης στην πειραματική διαδικασία. Τα αποτελέσματα αυτά οδήγησαν ουσιαστικά στην εισαγωγή του λόγου $m_{στερεών}/m_{υγρών}$ ως τέταρτη παράμετρος σύνθεσης της οποίας μελετήθηκε η επίδραση στη σύνθεση γεωπολυμερών του μετακαολίνη MK0. Οι πειραματικές τιμές αντοχών του μετακαολίνη MK0 και για στάθμη σημαντικότητας 95% του διαστήματος εμπιστοσύνης εμπίπτουν εντός ορίων όπου η μία τιμή εκ των δύο (117.1 MPa) συμπίπτει σχεδόν με τη θεωρητική (117.6 MPa) γεγονός που ενισχύει περισσότερο την ορθότητα των αποτελεσμάτων που εξήχθησαν από τη στατιστική επεξεργασία.

10.7. Σύγκριση μετακαολινών

Στον Πίνακα 10.14 δίνεται η συμβολή των παραμέτρων σύνθεσης στην ανάπτυξη των αντοχών για όλους τους μετακαολίνες που μελετήθηκαν.

Πίνακας 10.14: Συμβολή (%) των παραμέτρων σύνθεσης στην ανάπτυξη αντοχών των γεωπολυμερών

Μετακαολίνης	M/Al	Na/(Na+K)	[Si]/M ₂ O	m _{στερεών} /m _{υγρών}
MSC	32.6	9.3	58.1	-
MK2	17.2	3.0	79.8	-
MK0	21.9	4.8	66.7	6.6

Σε όλες τις περιπτώσεις η παράμετρος με τη μεγαλύτερη συμβολή είναι ο λόγος [Si]/M₂O. Όταν το διάλυμα ενεργοποίησης δεν περιέχει διαλυτό Si οι αντοχές είναι χαμηλές. Αύξηση του λόγου [Si]/M₂O προκαλεί σημαντική αύξηση των αντοχών μέχρι μία βέλτιστη τιμή, πέραν της οποίας οι αντοχές εμφανίζουν κάμψη. Στη βιβλιογραφία αναφέρεται ότι στα πρώτα στάδια της αλκαλικής διαλυτοποίησης, των αργιλοπυριτικών υλικών διαλυτοποιείται επιλεκτικά το Al, σχηματίζοντας μία χαλαρή, πλούσια σε Al γέλη (gel) και στη συνέχεια, αρχίζει η συγχρονισμένη διαλυτοποίηση Si και Al από τις περιοχές που παρουσιάζουν έλλειψη σε Al [31,37,52]. Στην περίπτωση που το αντιδρών διάλυμα περιέχει διαλυτοποιημένο Si, τα ιόντα του πυριτίου αντιδρούν άμεσα με τα ιόντα αργιλίου και σχηματίζουν ολιγομερή που στη συνέχεια συμπυκνώνονται. Αυτό έχει ως αποτέλεσμα την απομάκρυνση πυριτίου και αργιλίου από το διάλυμα και κατά συνέπεια την ενίσχυση της διαλυτοποίησης της πρώτης ύλης μετατοπίζοντας την ισορροπία της αντίδρασης διαλυτοποίησης προς τα δεξιά. Έτσι εξηγείται η σημαντική αύξηση των μηχανικών αντοχών με την προσθήκη διαλυτού πυριτίου στο διάλυμα ενεργοποίησης. Όταν όμως η συγκέντρωση διαλυτού Si αυξάνεται αρκετά ώστε να πλησιάζει τη συγκέντρωση κορεσμού, η διαλυτοποίηση της πρώτης ύλης δυσχεραίνεται γιατί η αντίδραση μετατοπίζεται προς τα αριστερά. Έτσι, παραμένουν ποσότητες της πρώτης ύλης χωρίς να αντιδράσουν, με αποτέλεσμα το σχηματισμό φτωχών γεωπολυμερικών δομών. Επιπλέον, το υλικό που δεν αντέδρασε διασπά τη συνοχή της γεωπολυμερικής μήτρας δρώντας ως ελάττωμα και προκαλώντας μείωση των αντοχών.

Ο παράγοντας M/Al συνδέεται με την αλκαλικότητα του διαλύματος ενεργοποίησης η οποία είναι απαραίτητη για τη διαλυτοποίηση της πρώτης ύλης. Το είδος του αλκαλίου (Na ή K) δεν έχει σημαντική επίδραση στο γεωπολυμερισμό, φαίνεται όμως ότι η παρουσία Na είναι σε κάθε περίπτωση θετική, γεγονός που συνδέεται με το μεγαλύτερο εύρος διαλυτοποίησης που παρουσίασαν όλοι οι μετακαολίνες στα διαλύματα NaOH.

Στον Πίνακα 10.15 δίνονται οι βέλτιστες συνθήκες που προέκυψαν για τον κάθε μετακαολίνη. Οι διαφοροποιήσεις που παρατηρούνται μεταξύ των μετακαολινών οφείλονται

στις διαφορές της χημικής και ορυκτολογικής σύστασης. Ο μετακαολίνης MK2 απαιτεί μικρότερη ποσότητα διαλυτού Si πιθανόν εξαιτίας της μεγαλύτερης περιεκτικότητάς του σε SiO₂, ενώ η αυξημένη απαίτηση του μετακαολίνης MK0 σε αλκάλια αποδίδεται στη μειωμένη διαλυτοποίηση που παρουσιάζει σε σύγκριση με τους υπόλοιπους μετακαολίνες. Η μεγάλη διαφοροποίηση που παρατηρείται στο λόγο $m_{\text{στερών}}/m_{\text{υγρών}}$ οφείλεται στην διαφορά της καθαρότητας και της κοκκομετρίας. Ο μετακαολίνης MSC είναι μετακαολίνης υψηλής καθαρότητας και μεγάλης λεπτότητας με αποτέλεσμα να απαιτεί μεγαλύτερη ποσότητα νερού για την διαβροχή, γεγονός που δεν επιτρέπει την αύξηση του λόγου $m_{\text{στερών}}/m_{\text{υγρών}}$ πέραν της τιμής 3.00.

Πίνακας 10.15: Βέλτιστες συνθήκες γεωπολυμερισμού των μετακαολινών και αντίστοιχες αντοχές σε θλίψη

Μετακαολίνης	M/Al	Na/(Na+K)	[Si]/M ₂ O	$m_{\text{στερών}}/m_{\text{υγρών}}$	Αντοχές (MPa)
MSC	0.75	0.50	1.50	2.50	61.4
MK2	1.00	0.25	1.00	5.00	169.3
MK0	1.30	1.00	1.50	4.00	132.7

Οι μετακαολίνες MK0 και MK2 επέδειξαν εξαιρετικά υψηλές τιμές αντοχών σε θλίψη. Αυτό οφείλεται στην ύπαρξη χαλαζία και χριστοβαλίτη οι κόκκοι των οποίων συμπεριφέρονται ως μικροαδρανή και δρουν ως φράγματα στην ανάπτυξη των ρωγμών στο εσωτερικό των δοκιμίων. Οι μετακαολίνες αυτοί περιέχουν, σύμφωνα με την ορυκτολογική ανάλυση, 45-54% χαλαζία ή/και χριστοβαλίτη ενώ ο μετακαολίνης MSC περιέχει μόνον ίχνη κρυσταλλικής πυριτίας. Είναι ενδεικτικό ότι οι υψηλότερες αντοχές εμφανίζονται στο γεωπολυμερές που προέρχεται από τον μετακαολίνη με το υψηλότερο ποσοστό κρυσταλλικής πυριτίας.

Η μη προσθήκη διαλυτού πυριτίου οδήγησε σε κάποιες περιπτώσεις στο σχηματισμό κρυσταλλικών ζεολιθικών φάσεων. Το φαινόμενο αυτό παρατηρήθηκε στα γεωπολυμερή με τους μετακαολίνες MK0 και MSC ενώ δεν συνέβη το ίδιο για το μετακαολίνη MK2. Γενικά, ο σχηματισμός κρυσταλλικών φάσεων ευνοείται ενεργειακά σε σχέση με τα άμορφα αντίστοιχά τους, λόγω της μικρότερης ελεύθερης ενέργειας των τελικών προϊόντων, απαιτεί όμως μία αυξημένη κινητικότητα ιόντων ή μορίων έτσι ώστε να υπάρχει η δυνατότητα μετάβασής τους σε συγκεκριμένες θέσεις του πλέγματος. Στις περιπτώσεις όπου δεν περιέχεται καθόλου ή περιέχονται μικρές ποσότητες διαλυτού πυριτίου στο αρχικό μίγμα, ο σχηματισμός και η πολυσυμπύκνωση καθυστερούν με αποτέλεσμα να ευνοείται, έστω και τοπικά, ο σχηματισμός ζεολιθικών φάσεων. Ο μη σχηματισμός ζεολιθικών φάσεων στα γεωπολυμερή με μετακαολίνη MK2 πιθανόν να συνδέεται με την υψηλή του περιεκτικότητα σε Si που οδηγεί σε περιορισμό της κινητικότητας των ολιγομερών και ευνοεί τον γεωπολυμερισμό έναντι της ζεολιθικής σύνθεσης.

10.8. Συμπεράσματα

Στο Κεφάλαιο αυτό έγινε αριστοποίηση της σύνθεσης γεωπολυμερών χρησιμοποιώντας ως πρώτη ύλη μετακαολίνες που διαφοροποιούνται στη χημική και ορυκτολογική σύσταση. Η αριστοποίηση έγινε με χρήση του πολυπαραγοντικού μοντέλου σχεδιασμού πειραμάτων Taguchi και με κριτήριο την μεγιστοποίηση των αντοχών σε θλίψη. Όπως προέκυψε:

- Ο γεωπολυμερισμός των μετακαολινών είναι μία πολύπλοκη διαδικασία η οποία επηρεάζεται από τους λόγους M/Al , $Na/(Na+K)$, $[Si]/M_2O$ και $m_{\text{στερεών}}/m_{\text{υγρών}}$ στο αρχικό μίγμα. Οι παράγοντες αυτοί καθορίζουν την θλιπτική αντοχή, την ορυκτολογική σύσταση και την μικροδομή των τελικών προϊόντων.
- Για όλους τους μετακαολίνες που μελετήθηκαν, ο παράγοντας με την μεγαλύτερη συμβολή στην ανάπτυξη των αντοχών είναι ο λόγος $[Si]/M_2O$. Ακολουθεί ο λόγος M/Al , ενώ το είδος του αλκαλίου έχει οριακή επίδραση.
- Το διαλυτό πυρίτιο στο διάλυμα ενεργοποίησης ευνοεί τον γεωπολυμερισμό. Η χαμηλή ποσότητα διαλυτού πυριτίου ευνοεί το σχηματισμό ζεολιθικών φάσεων που δρουν ανταγωνιστικά στο σχηματισμό της γεωπολυμερικής μήτρας αφού καταναλώνουν για το σχηματισμό τους ποσότητες ιόντων Si, Al και μετάλλων.
- Ο λόγος M/Al σχετίζεται με τη συμπεριφορά της πρώτης ύλης στο στάδιο της διαλυτοποίησης καθώς και με την ενσωμάτωση του Al στη γεωπολυμερική μήτρα. Μικρή ποσότητα αλκαλίων περιορίζει τη διαλυτοποίηση της πρώτης ύλης ενώ μεγάλη ποσότητα ευνοεί την ενανθράκωση του γεωπολυμερούς.
- Για τον εμπορικό μετακαολίνη MSC οι βέλτιστες συνθήκες σύνθεσης είναι $M/Al = 0.75$, $Na/(Na+K) = 0.50$, $[Si]/M_2O = 1.50$ και $m_{\text{στερεών}}/m_{\text{υγρών}} = 2.50$ και τα προϊόντα που παρασκευάστηκαν σύμφωνα με αυτές ανέπτυξαν αντοχές σε θλίψη της τάξης των 62 MPa.
- Για το μετακαολίνη MK2 οι βέλτιστες συνθήκες σύνθεσης είναι $M/Al = 1.00$, $Na/(Na+K) = 0.25$, $[Si]/M_2O = 1.00$ και $m_{\text{στερεών}}/m_{\text{υγρών}} = 5.00$ και τα προϊόντα που παρασκευάστηκαν σύμφωνα με αυτές ανέπτυξαν αντοχές σε θλίψη της τάξης των 170 MPa.
- Για το μετακαολίνη MK0 οι βέλτιστες συνθήκες σύνθεσης είναι $M/Al = 1.30$, $Na/(Na+K) = 1.00$, $[Si]/M_2O = 1.50$ και $m_{\text{στερεών}}/m_{\text{υγρών}} = 4.00$ και τα προϊόντα που παρασκευάστηκαν σύμφωνα με αυτές ανέπτυξαν αντοχές σε θλίψη της τάξης των 133 MPa.
- Οι αντοχές σε θλίψη ενισχύονται ιδιαίτερα από την ύπαρξη χαλαζία ή/και χριστοβαλίτη στην πρώτη ύλη. Έτσι, οι μετακαολίνες που προέρχονται από πτωχούς καολίνες είναι προτιμητέοι, ως πρώτες ύλες γεωπολυμερισμού, έναντι των υψηλής καθαρότητας και κόστους εμπορικών μετακαολινών.

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 11

ΣΥΝΘΕΣΗ ΚΑΙ ΧΑΡΑΚΤΗΡΙΣΜΟΣ ΓΕΩΠΟΛΥΜΕΡΙΚΩΝ ΚΟΝΙΑΜΑΤΩΝ

11.1. Σύνθεση γεωπολυμερικών κονιαμάτων

Η συμμετοχή φυσικών υλικών όπως είναι η άμμος, ο βασάλτης, ο γρανίτης, ο ασβεστόλιθος κλπ. ως αδρανή (aggregates) στα γεωπολυμερή ή στο τσιμέντο, ενδέχεται να βελτιστοποιήσει τη μικροδομή και να αποτρέψει το σχηματισμό ρωγμών στα δομικά υλικά.

Στο Κεφάλαιο αυτό μελετάται η επίδραση της υποκατάστασης του μετακαολίνης από την ασβεστολιθική άμμο στις μηχανικές αντοχές σε θλίψη για διάφορες τιμές του λόγου Α/Μ κατά τη σύνθεση κονιαμάτων γεωπολυμερών. Για το σκοπό αυτό παρασκευάστηκαν δύο σειρές κονιαμάτων γεωπολυμερών από τον μετακαολίνη MSC και τον μετακαολίνη MK2. Οι συνθήκες σύνθεσης δίνονται στον Πίνακα 11.1.

Πίνακας 11.1: Παράμετροι σύνθεσης γεωπολυμερών

Παράμετρος	MSC	MK2
M/AI	0.75	1.00
Na/(Na+K)	0.50	0.25
[Si]/M ₂ O	1.50	1.00

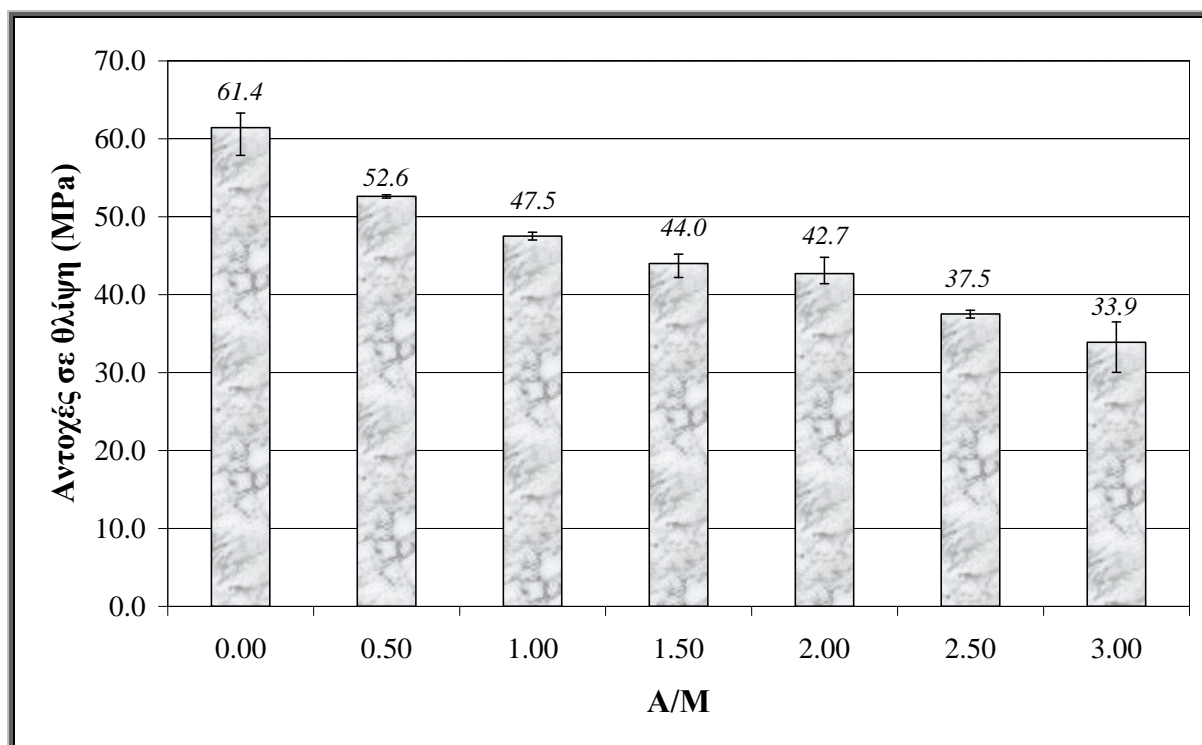
Η παρασκευή των κονιαμάτων γεωπολυμερών πραγματοποιήθηκε για τιμές λόγου Άμμος/Μετακαολίνης (Α/Μ) από 0.0 έως 3.0 (η τιμή 0.0 αντιστοιχεί στα αμιγώς γεωπολυμερή). Ωστόσο λόγω της διαφορετικής περιεκτικότητας των γεωπολυμερικών κονιαμάτων σε ασβεστολιθική άμμο η ποσότητα του νερού προσαρμόστηκε κατάλληλα ώστε να διατηρηθεί η επιθυμητή εργασιμότητα σε όλες τις συνθέσεις. Συγκεκριμένα για τα δοκίμια που παρασκευάστηκαν με λόγο Άμμου/Μετακαολίνη 0.5, προστέθηκε ένα επιπλέον 10% νερού σε σχέση με την αντίστοιχη ποσότητα νερού που απαιτήθηκε για τη σύνθεση των παστών. Το ποσοστό αυτό της προσάυξης ήταν 20% για τα δοκίμια με λόγο Α/Μ=1.0 και αυξανόταν κατά 10% για κάθε αύξηση του λόγου Α/Μ κατά 0.5. Οι τιμές αυτές προέκυψαν μετά από δοκιμαστικές συνθέσεις. Ο λόγος $m_{στερεών}/m_{υγρών}$ για τα κονιάματα που παρασκευάστηκαν δίνεται στον Πίνακα 11.2.

Πίνακας 11.2: Λόγος $m_{\text{στερεών}}/m_{\text{υγρών}}$ στα κονιάματα

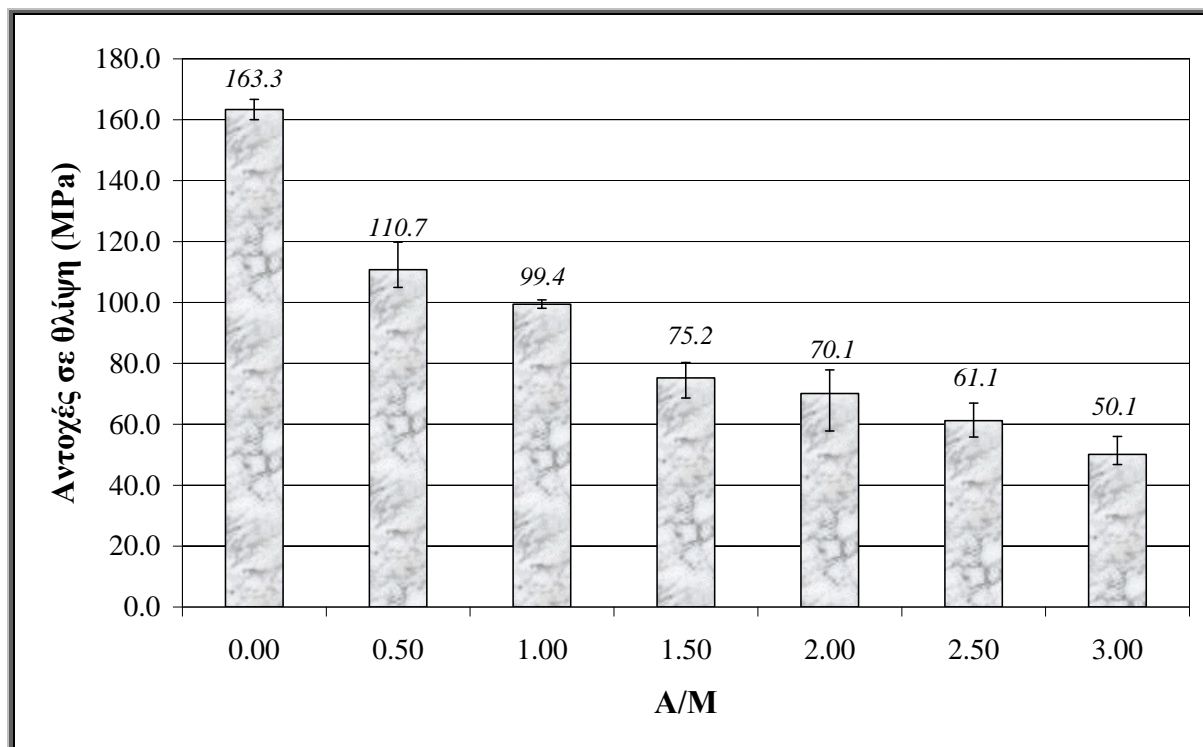
A/M	0.0	0.5	1.0	1.5	2.0	2.5	3.0
MSC	2.50	2.98	3.39	3.73	4.02	4.28	4.50
MK2	4.50	5.64	6.60	7.40	8.10	8.69	9.22

11.2. Αντοχές σε θλίψη γεωπολυμερικών κονιαμάτων

Στα Σχήματα 11.1 και 11.2 παρουσιάζονται οι αντοχές 7 ημερών σε θλίψη των γεωπολυμερικών παστών και κονιαμάτων με τους μετακαολίνες MSC και MK2, αντίστοιχα, σε συνάρτηση με το λόγο Άμμος/Μετακαολίνης. Οι τιμές που δίνονται προκύπτουν από το μέσο όρο τριών μετρήσεων.



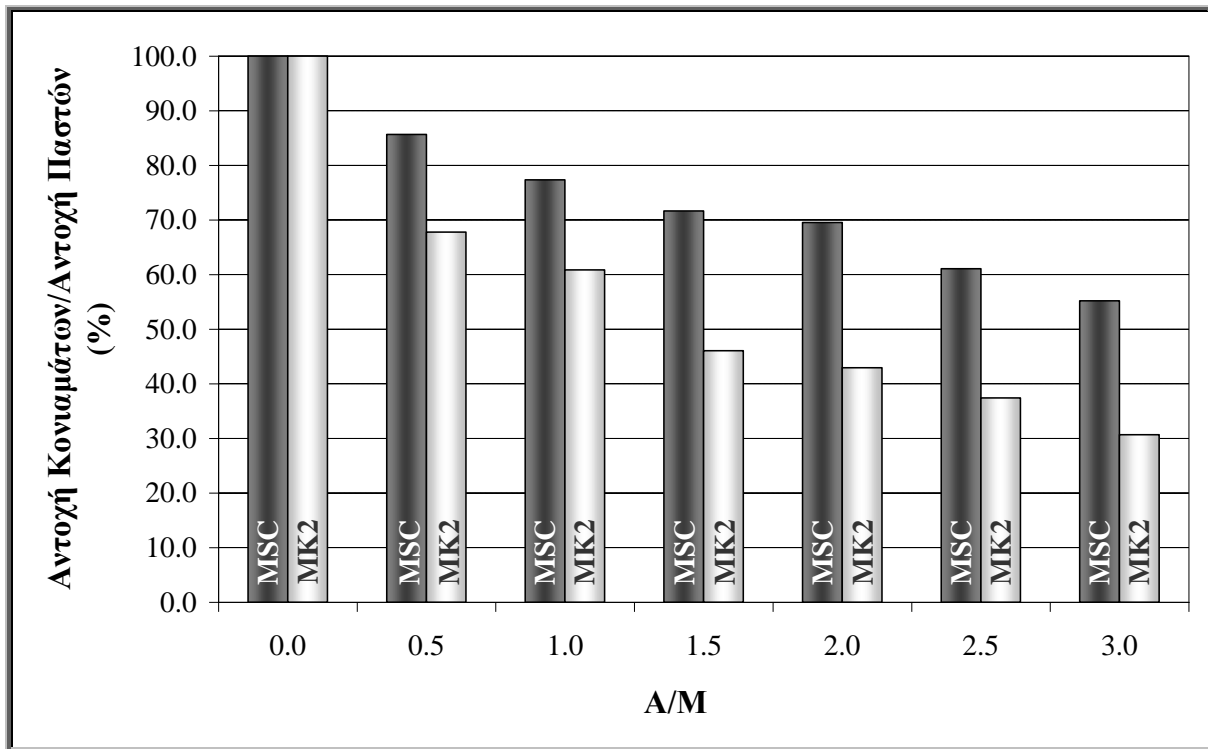
Σχήμα 11.1: Αντοχές σε θλίψη των κονιαμάτων γεωπολυμερών με μετακαολίνη MSC, σε συνάρτηση με το λόγο A/M (Άμμος/Μετακαολίνης)



Σχήμα 11.2: Αντοχές σε θλίψη των κονιαμάτων γεωπολυμερών με μετακαολίνη MK2, σε συνάρτηση με το λόγο A/M (Άμμος/Μετακαολίνης)

Όπως φαίνεται από τα Σχήματα 11.1 και 11.2, οι αντοχές σε θλίψη ελαττώνονται προοδευτικά με την αύξηση της υποκατάστασης του μετακαολίνης από την ασβεστολιθική άμμο. Η συνολική απώλεια αντοχών για τιμή του λόγου A/M = 3.0 είναι περίπου 45% των αντοχών των γεωπολυμερών που δεν περιείχαν άμμο για τον μετακαολίνη MSC και 70% για τον μετακαολίνη MK2. Σε κάθε περίπτωση οι αντοχές παραμένουν σε ικανοποιητικά επίπεδα.

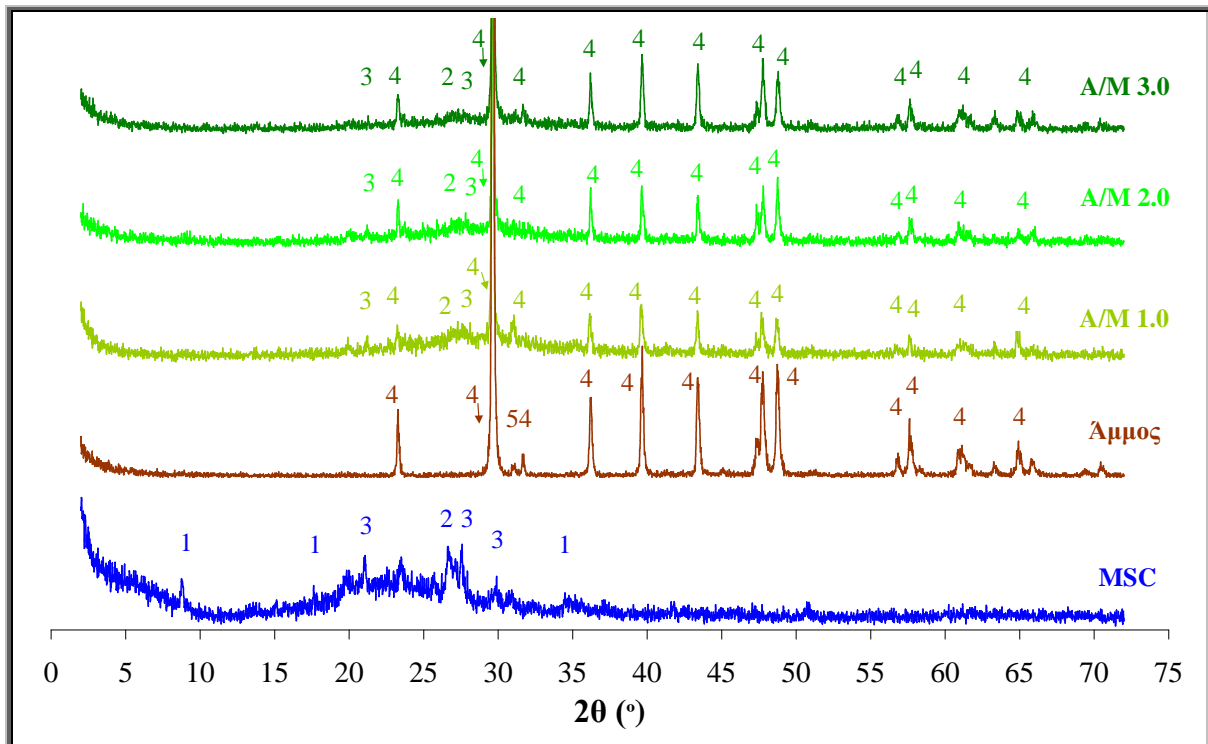
Στο Σχήμα 11.3 δίνονται οι αντοχές των κονιαμάτων ως ποσοστό των αντοχών του αμιγούς γεωπολυμερούς.



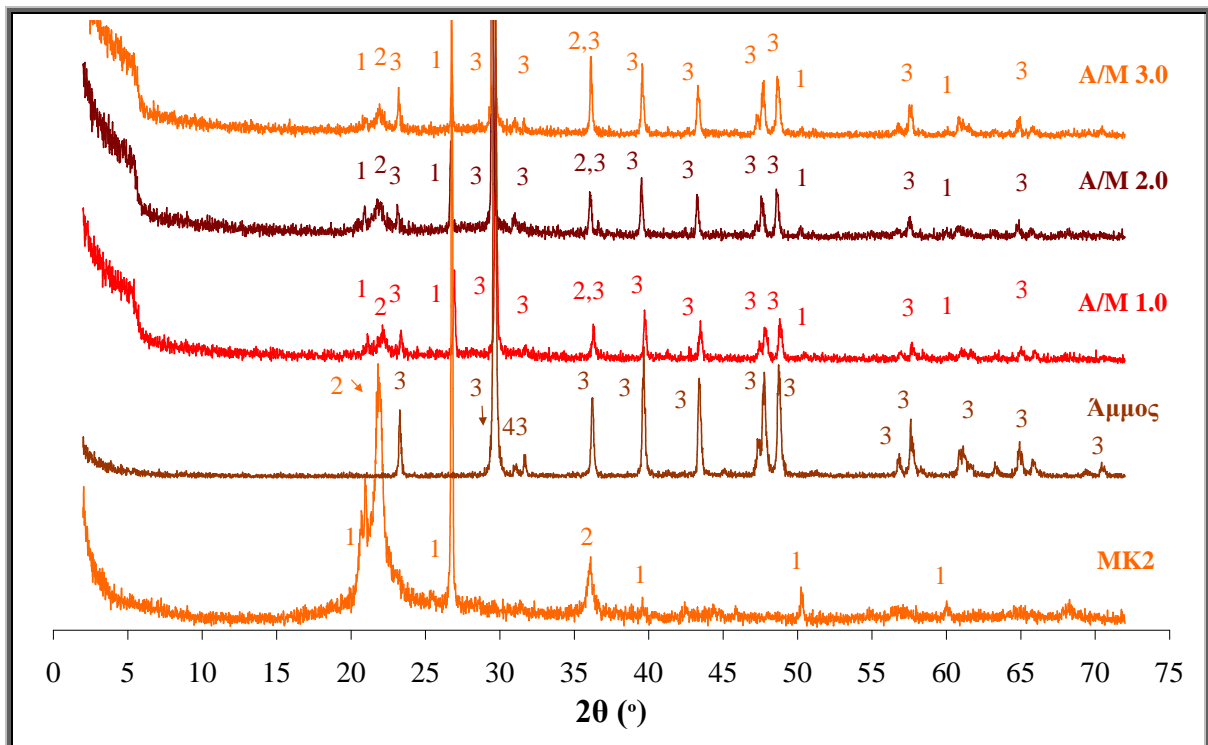
Σχήμα 11.3: Συσχέτιση των αντοχών των γεωπολυμερικών κονιαμάτων με τις αντοχές των αντίστοιχων παστών

11.3. Χαρακτηρισμός γεωπολυμερικών κονιαμάτων

Στα Σχήματα 11.4 και 11.5 παρουσιάζονται τα ακτινογραφήματα XRD των μετακαολινών, της ασβεστολιθικής άμμου και των αντίστοιχων κονιαμάτων γεωπολυμερών με ενδεικτικές τιμές λόγου Άμμος/Μετακαολίνης 1.0, 2.0 και 3.0, για τους μετακαολίνες MSC και MK2, αντίστοιχα. Ο μετακαολίνης MSC είναι κυρίως άμορφος με προσμίξεις χαλαζία ($d = 3.34 \text{ \AA}$), ιλλίτη ($d = 10.00 \text{ \AA}$) και αστρίων ($d = 3.29 \text{ \AA}$), ενώ ο μετακαολίνης MK2 περιέχει ως κύριες ορυκτολογικές φάσεις αυτές του χαλαζία ($d=3.34 \text{ \AA}$) και του χριστοβαλίτη ($d=4.05 \text{ \AA}$). Η άμμος περιέχει ασβεστίτη CaCO_3 ($d=3.04 \text{ \AA}$) και ίχνη δολομίτη $\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$ ($d=2.89 \text{ \AA}$). Σε όλα τα ακτινογραφήματα των κονιαμάτων των γεωπολυμερών ανιχνεύονται οι χαρακτηριστικές ανακλάσεις του ασβεστίτη σε χαμηλότερες εντάσεις σε σχέση με εκείνες τις άμμου καθώς και ασθενείς ανακλάσεις του χαλαζία και των αστρίων. Η ευρεία καμπύλη που εμφανίζεται στην περιοχή $25\text{--}30^\circ$ όπως έχει αναφερθεί στα προηγούμενα κεφάλαια αποτελεί χαρακτηριστικό γνώρισμα των γεωπολυμερών. Η ένταση της καμπύλης είναι μεγαλύτερη όσο μικρότερη είναι η υποκατάσταση του μετακαολίνης από την άμμο.



Σχήμα 11.4: Διαγράμματα XRD του μετακαολίνη MSC, της ασβεστολιθικής άμμου και των αντίστοιχων κονιαμάτων, σε συνάρτηση με το λόγο A/M (Άμμος/Μετακαολίνης) (1: ιλλίτης, 2: χαλαζίας, 3: άστριοι, 4: ασβεστίτης, 5: δολομίτης)



Σχήμα 11.5: Διαγράμματα XRD του μετακαολίνη MK2, της ασβεστολιθικής άμμου και των αντίστοιχων κονιαμάτων, σε συνάρτηση με το λόγο A/M (Άμμος/Μετακαολίνης) (1: χαλαζίας, 2: χριστοβαλίτης, 3: ασβεστίτης, 4: δολομίτης)

11.4. Ερμηνεία-Σχολιασμός

Από τις παραπάνω μετρήσεις προκύπτει ότι η αντοχή των γεωπολυμερικών κονιαμάτων μειώνεται με την αύξηση της αναλογίας άμμου/γεωπολυμερές. Η τάση αυτή έχει αναφερθεί στη βιβλιογραφία και για γεωπολυμερή από άλλες πρώτες ύλες [264,265].

Η μείωση των αντοχών που παρατηρείται μπορεί να αποδοθεί αρχικά στη μείωση της συμμετοχής του συνδετικού υλικού. Όσο αυξάνεται η ποσότητα των αδρανών, μειώνεται η ποσότητα της γεωπολυμερικής πάστας η οποία δεν επαρκεί πια για να ενσωματώσει και να συγκολλήσει το σύνολο των κόκκων της άμμου.

Η μείωση των αντοχών μπορεί επίσης να αποδοθεί στην αύξηση της ποσότητας του νερού. Όσο αυξάνεται η αναλογία της άμμου, μειώνεται η εργασιμότητα του μίγματος με αποτέλεσμα να απαιτείται μεγαλύτερη ποσότητα νερού. Αυτό έχει ως αποτέλεσμα να μειώνεται η αλκαλικότητα του διαλύματος ενεργοποίησης και επομένως να περιορίζεται η διαλυτοποίηση του μετακαολινίτη. Η μεγαλύτερη ποσότητα νερού, επιπλέον, αυξάνει την κινητικότητα των ολιγομερών Si και Al, με αποτέλεσμα να μειώνει τον βαθμό πολυσυμπύκνωσης και να οδηγεί σε ατελή γεωπολυμερισμό. Στον Πίνακα 11.3 δίνεται η αναλογία στερεών/υγρά στα κονιάματα που αφορά μόνο το συνδετικό υλικό, χωρίς δηλαδή να συνυπολογισθεί η άμμος στα στερεά. Όπως φαίνεται η αναλογία $m_{\text{στερεών}}/m_{\text{υγρών}}$ στο συνδετικό υλικό μειώνεται σημαντικά με την αύξηση της αναλογίας Άμμου/Μετακαολίνη, με αποτέλεσμα την περιορισμένη διαλυτοποίηση και τον ατελή γεωπολυμερισμό των μετακαολινίων.

Πίνακας 11.3: Λόγος $m_{\text{στερεών}}/m_{\text{υγρών}}$ του συνδετικού υλικού στα κονιάματα

A/M	0.0	0.5	1.0	1.5	2.0	2.5	3.0
MSC	2.50	2.27	2.08	1.92	1.79	1.67	1.56
MK2	4.50	4.09	3.75	3.46	3.21	3.00	2.81

Τέλος, ένας παράγοντας που μπορεί να επηρεάζει τις αντοχές των γεωπολυμερικών κονιαμάτων είναι η αλληλεπίδραση μεταξύ αδρανών και διαλύματος ενεργοποίησης. Η αντίδραση μεταξύ πυριτικών αδρανών και αλκαλικών διαλυμάτων είναι γνωστή και έχει μελετηθεί εκτεταμένα στα τσιμεντοκονιάματα. Φαίνεται όμως ότι στα γεωπολυμερή υπάρχει αλληλεπίδραση και των ασβεστολιθικών αδρανών με το διάλυμα ενεργοποίησης. Στη βιβλιογραφία αναφέρεται ότι δοκίμια που παρασκευάστηκαν με ανάμειξη ασβεστίτη και διαλύματος NaOH/πυριτικού νατρίου, χωρίς δηλαδή την προσθήκη κάποιας αργιλοπυριτικής πρώτης ύλης, ανέπτυξαν αντοχές σε θλίψη της τάξης των ~10 MPa [92]. Το γεγονός αυτό φανερώνει ότι ο ασβεστίτης δε μπορεί να θεωρηθεί χημικά αδρανής στα γεωπολυμερικά κονιάματα, όπως θεωρείται στα τσιμεντοκονιάματα. Η κατανάλωση διαλύματος ενεργοποίησης από τον ασβεστίτη πιθανόν να οδηγεί σε ατελέστερο γεωπολυμερισμό του μετακαολινίτη και επομένως σε υποβάθμιση των αντοχών.

Τα κονιάματα με λόγο A/M = 3.0 διατηρούν το 55% των αντοχών των γεωπολυμερών που δεν περιείχαν άμμο για τον μετακαολίνη MSC και το 30% για τον μετακαολίνη MK2. Σε κάθε περίπτωση όμως οι εναπομένουσες αντοχές είναι σε ικανοποιητικά επίπεδα, ιδιαίτερα

στην περίπτωση του μετακαολίνη MK2. Ένας παράγοντας που αξίζει να μελετηθεί είναι η χρήση ρευστοποιητών που θα μειώσει την απαιτούμενη ποσότητα νερού.

Η μεγαλύτερη απώλεια αντοχών στα γεωπολυμερή με τον μετακαολίνη MK2 χρειάζεται παραπέρα διερεύνηση. Μία πιθανή αιτία είναι ότι ο ατελής γεωπολυμερισμός που οφείλεται στην αύξηση του νερού, περιορίζει την ενσωμάτωση των κόκκων του χαλαζία και του χριστοβαλίτη στη γεωπολυμερική μήτρα και εκμηδενίζει το πλεονέκτημα αυτών των κονιαμάτων έναντι των κονιαμάτων από μετακαολίνη MSC.

11.5. Συμπεράσματα

Στο Κεφάλαιο 11 μελετήθηκε η επίδραση της αναλογίας άμμου/μετακαολίνη στις αντοχές των γεωπολυμερικών κονιαμάτων. Όπως προέκυψε:

- Τα κονιάματα των γεωπολυμερών με αναλογία Άμμου/Μετακαολίνη από 0.5 έως 3.0 εμφανίζουν ικανοποιητικές αντοχές.
- Η αύξηση της αναλογίας Άμμου/Μετακαολίνη προκαλεί σταδιακή μείωση των αντοχών. Τα κονιάματα με αναλογία Άμμου/Μετακαολίνη 3.0 διατηρούν το 55% των αντοχών των γεωπολυμερών που δεν περιείχαν άμμο για τον μετακαολίνη MSC και το 30% για τον μετακαολίνη MK2.
- Η πτώση των αντοχών στα γεωπολυμερικά κονιάματα σχετίζεται με τη μείωση της ποσότητας του συνδετικού υλικού, την αύξηση της ποσότητας του νερού και την αλληλεπίδραση άμμου – διαλύματος ενεργοποίησης.

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 12

ΑΝΘΕΚΤΙΚΟΤΗΤΑ ΓΕΩΠΟΛΥΜΕΡΩΝ ΣΕ ΥΨΗΛΕΣ ΘΕΡΜΟΚΡΑΣΙΕΣ

Τα γεωπολυμερή εκτός από γρήγορη ανάπτυξη αντοχών, θεωρείται ότι παρουσιάζουν και καλή συμπεριφορά σε υψηλές θερμοκρασίες [12,94]. Οι αρχικές έρευνες από τον καθηγητή J.Davidovits είχαν άλλωστε ως σκοπό την ανάπτυξη υλικών με ανθεκτικότητα σε υψηλές θερμοκρασίες [7,8]. Στο Κεφάλαιο αυτό παρουσιάζεται η συμπεριφορά των γεωπολυμερικών παστών και κονιαμάτων από τους μετακαολίνες MSC και MK2 σε υψηλές θερμοκρασίες. Οι παράμετροι σύνθεσης των γεωπολυμερικών παστών δίνονται στον Πίνακα 12.1. Τα κονιάματα που μελετήθηκαν παρασκευάστηκαν με αναλογία Άμμου/Μετακαολίνη = 1.0 (Πίνακας 11.2). Η πειραματική διαδικασία που ακολουθήθηκε για τη μελέτη της συμπεριφοράς των γεωπολυμερών και των κονιαμάτων γεωπολυμερών σε υψηλές θερμοκρασίες περιγράφεται στο Κεφάλαιο 6.6. Όλες οι μετρήσεις πραγματοποιήθηκαν 28 ημέρες μετά την παρασκευή των δειγμάτων.

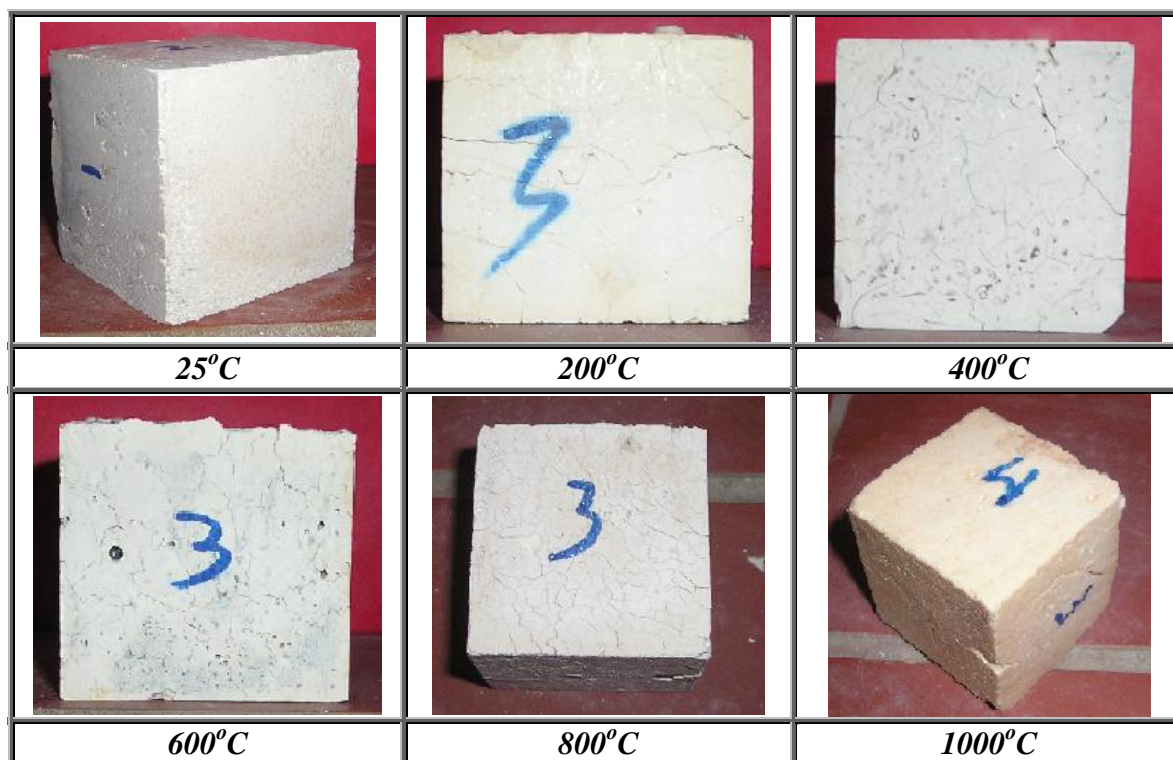
Πίνακας 12.1: Παράμετροι σύνθεσης γεωπολυμερών

Παράμετρος	MSC	MK2
M/AI	0.75	1.00
Na/(Na+K)	0.50	0.25
[Si]/M ₂ O	1.50	1.00
m _{στερεών} /m _{υγρών}	2.50	4.50

12.1. Ανθεκτικότητα γεωπολυμερικών παστών με μετακαολίνη MSC

12.1.1. Οπτική επιθεώρηση

Στο Σχήμα 12.1 παρουσιάζονται οι φωτογραφίες των δοκιμίων των γεωπολυμερών του μετακαολίνης MSC πριν και μετά την έκθεσή τους σε διάφορες θερμοκρασίες. Στους 200°C παρατηρούνται ορισμένες επιφανειακές ρωγμές οι οποίες αυξάνονται σταδιακά σε υψηλότερες θερμοκρασίες. Στους 800°C η επιφάνεια των δοκιμίων καλύπτεται από δίκτυο ρωγμών ενώ στους 1000°C οι ρωγμές εκτείνονται σε βάθος και παρατηρείται αποκόλληση μικρών τμημάτων σε ακμές και γωνίες. Με την αύξηση της θερμοκρασίας παρατηρείται μία σταδιακή αλλαγή του χρώματος που από φαιό καταλήγει σε ανοικτό μπλε.



Σχήμα 12.1: Φωτογραφίες των γεωπολυμερικών παστών από μετακαολίνη MSC, σε συνάρτηση με τη θερμοκρασία έκθεσης

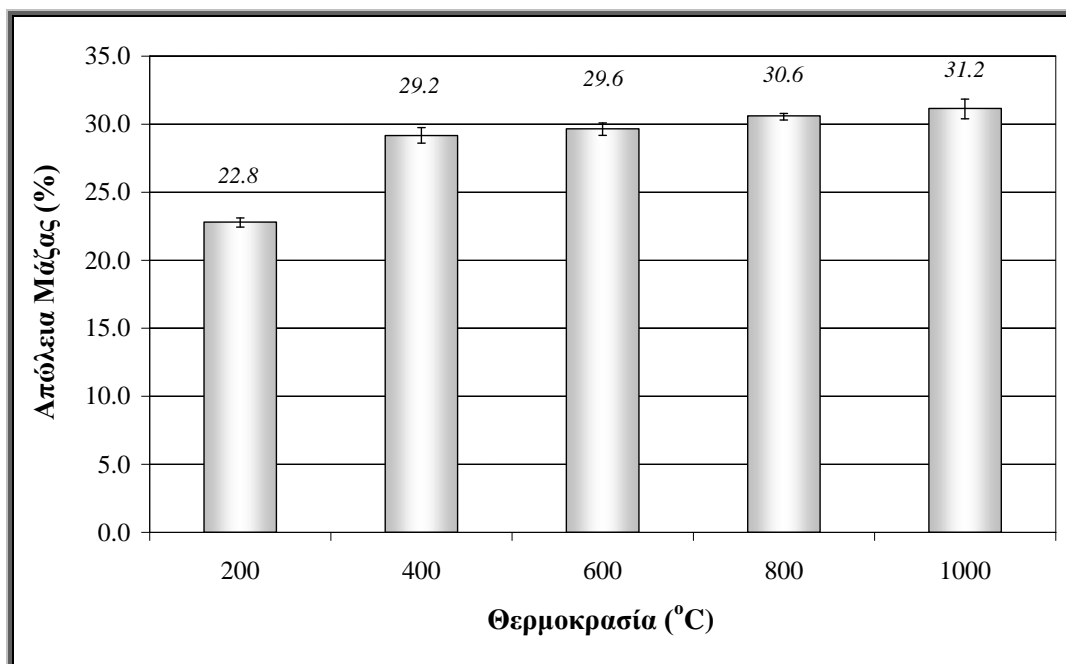
12.1.2. Μεταβολή μάζας

Στο Σχήμα 12.2 παρουσιάζεται η (%) απώλεια μάζας των γεωπολυμερών του μετακαολίνη MSC έπειτα από την έκθεσή τους στις διάφορες θερμοκρασίες. Τα γεωπολυμερή χάνουν το 23% της μάζας τους μετά την έκθεση στους 200°C. Η απώλεια αυτή αποδίδεται στην απομάκρυνση του νερού που έχει προσροφηθεί στο γεωπολυμερικό πλέγμα. Σε υψηλότερες θερμοκρασίες καταγράφεται μία μικρή απώλεια μάζας η οποία όμως πρακτικά παραμένει σταθερή.

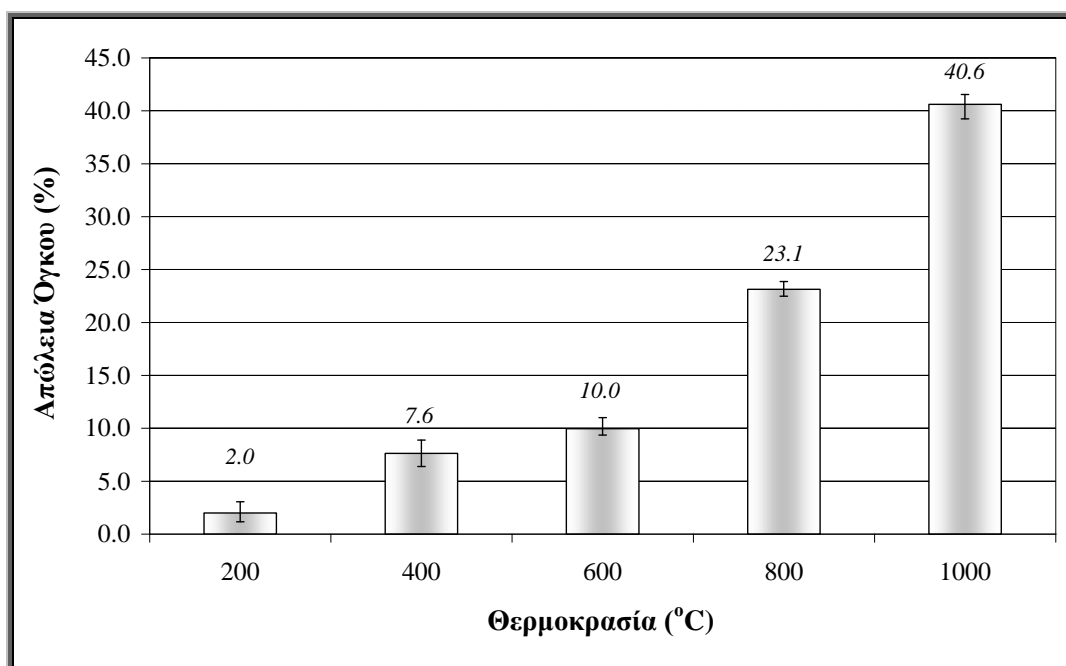
12.1.3. Μεταβολή όγκου

Στο Σχήμα 12.3 φαίνεται η (%) απώλεια όγκου των γεωπολυμερών κατόπιν εκθέσεώς τους στις εξεταζόμενες θερμοκρασίες. Σε αντίθεση με την (%) απώλεια μάζας όπου σχεδόν σταθεροποιείται σε θερμοκρασίες καταπόνησης από τους 400°C και πάνω η συρρίκνωση που επέρχεται στα γεωπολυμερή γίνεται σταδιακά. Στους 200°C τα γεωπολυμερή έχουν συρρικνωθεί ελάχιστα σε ποσοστό 2% και στους 400°C μόλις 8% περίπου. Σε μεγαλύτερες θερμοκρασίες η συρρίκνωση των γεωπολυμερών αυξάνεται και φτάνει περίπου στο 40% μετά την έκθεση στους 1000°C.

Η σταδιακή συρρίκνωση των δοκιμίων μέχρι τους 600°C μπορεί να αποδοθεί στην απομάκρυνση του χημικά συνδεδεμένου νερού από το γεωπολυμερικό πλέγμα ενώ (σύμφωνα και με τη βιβλιογραφία) η σημαντική συρρίκνωση σε θερμοκρασίες μεγαλύτερες περίπου από 700°C συνδέεται με την πύκνωση λόγω πυροσυσσωμάτωσης του υλικού [189,190,220].



Σχήμα 12.2: Απώλεια μάζας (%) των γεωπολυμερικών παστών από μετακαολίνη MSC, σε συνάρτηση με τη θερμοκρασία έκθεσης

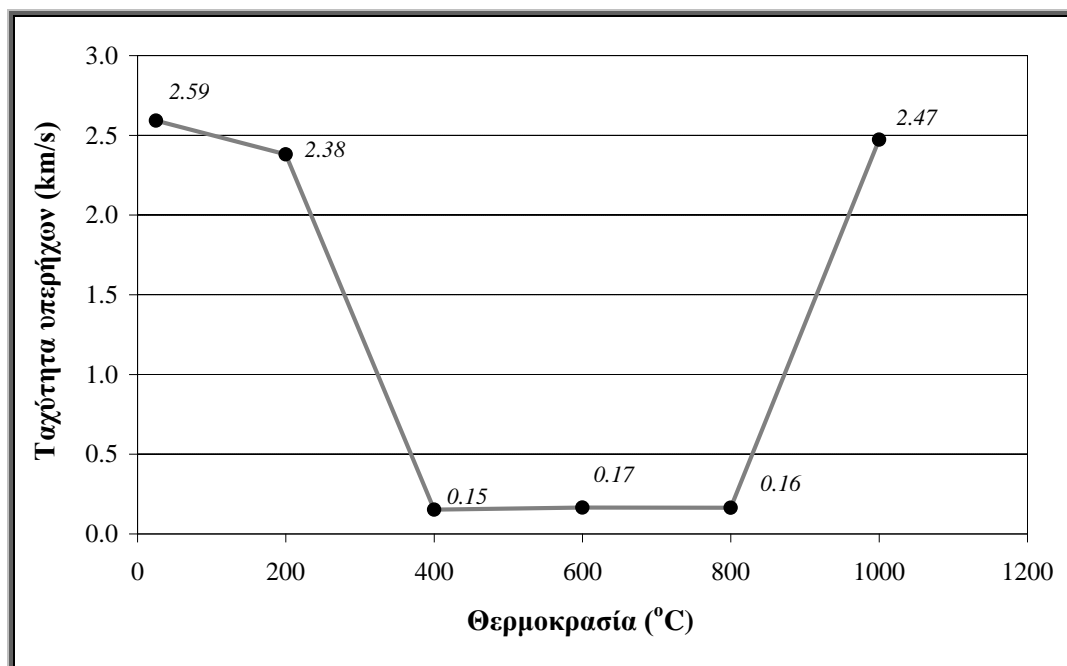


Σχήμα 12.3: Απώλεια όγκου (%) των γεωπολυμερικών παστών από μετακαολίνη MSC, σε συνάρτηση με τη θερμοκρασία έκθεσης

12.1.4. Μεταβολή ταχύτητας υπερήχων

Στο Σχήμα 12.4 παρουσιάζεται η ταχύτητα υπερήχων των γεωπολυμερών σε σχέση με τη θερμοκρασία έκθεσης. Η ταχύτητα υπερήχων μετρήθηκε πριν και μετά τη θερμική κατεργασία. Η μείωση της ταχύτητας υπερήχων υποδηλώνει τη δημιουργία εσωτερικών μικρορωγμών.

Στους 200°C παρατηρείται μία μικρή πτώση της ταχύτητας ενώ στους 400°C η ταχύτητα υπερήχων μειώνεται σημαντικά και σταθεροποιείται μέχρι τους 800°C. Η μείωση της ταχύτητας υπερήχων στην περιοχή 200-400°C συνδέεται με τις μικρορωγμές που προκαλούνται από την απομάκρυνση του φυσικά και χημικά συνδεδεμένου νερού. Τέλος, στους 1000°C καταγράφεται μία σημαντική αύξηση που μπορεί να αποδοθεί στην πύκνωση που προκαλείται από την ιξώδη πυρωσυσσωμάτωση της γεωπολυμερικής γέλης [183].



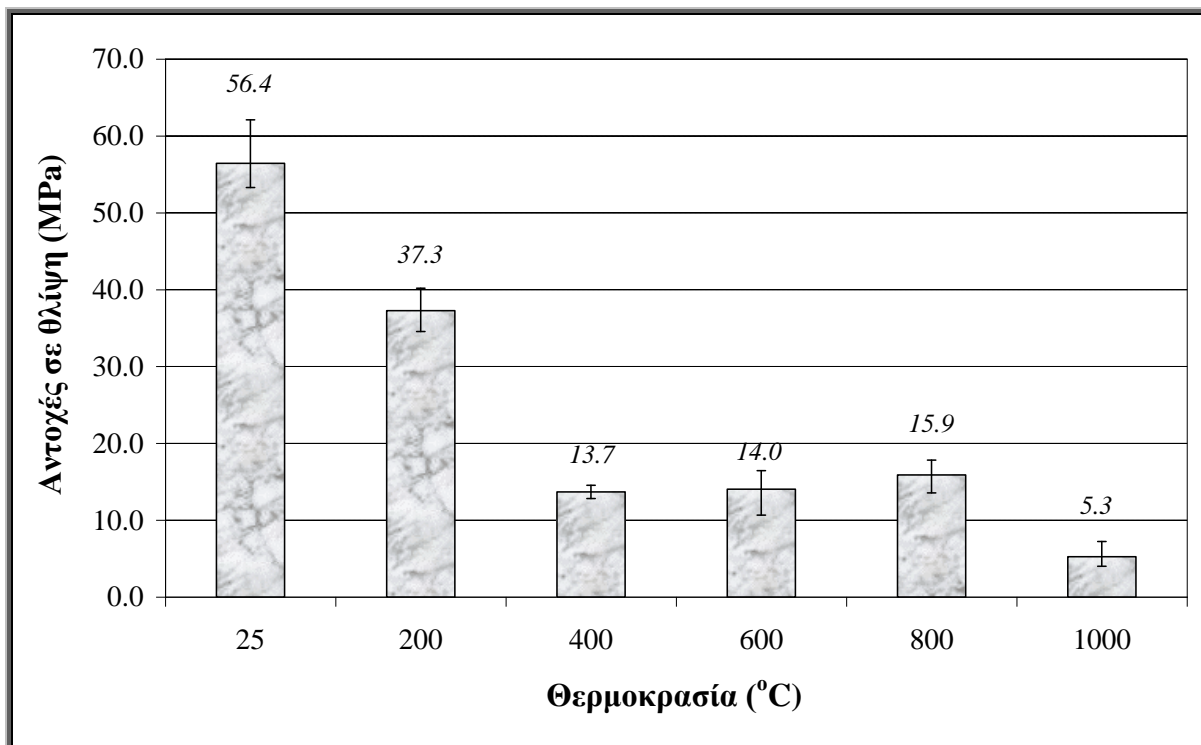
Σχήμα 12.4: Ταχύτητα υπερήχων των γεωπολυμερικών παστών από μετακαολίνη MSC, σε συνάρτηση με τη θερμοκρασία έκθεσης

12.1.5. Μηχανικές αντοχές

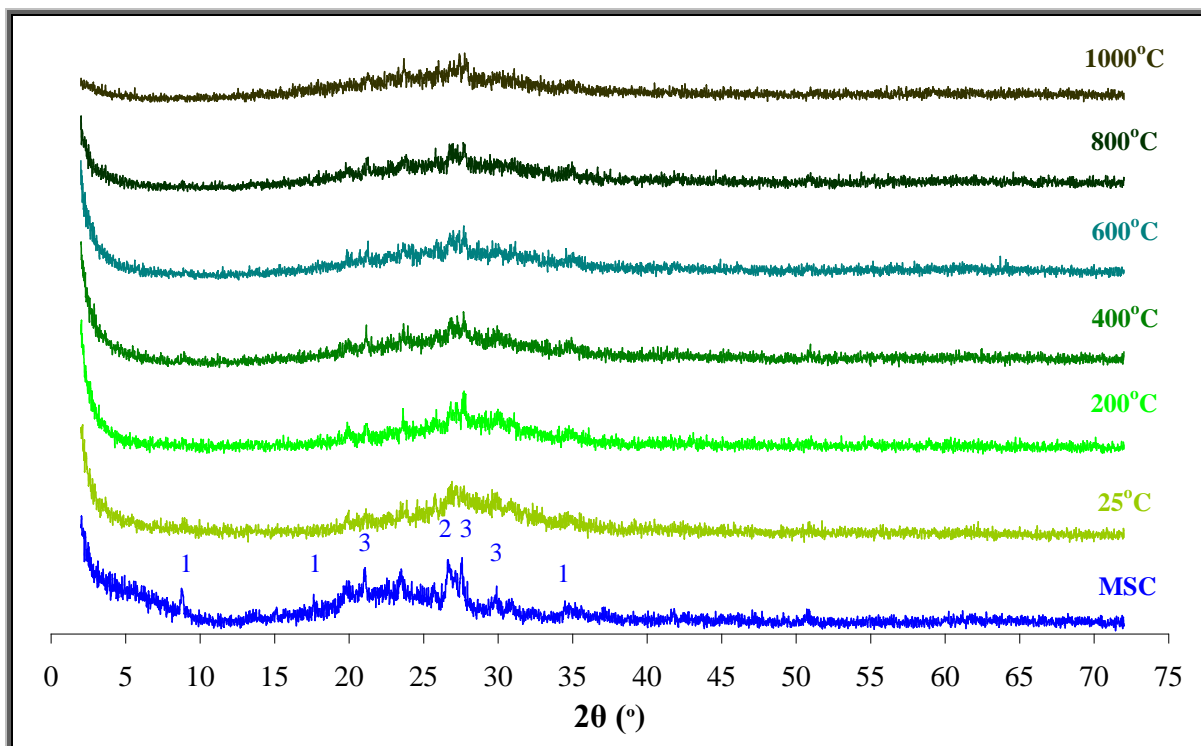
Στο Σχήμα 12.5 παρουσιάζονται οι αντοχές σε θλίψη των γεωπολυμερών του μετακαολίνη MSC σε συνάρτηση με τη θερμοκρασία έκθεσής τους. Οι αντοχές σε θλίψη των κονιαμάτων γεωπολυμερών προκύπτουν από το μέσο όρο τριών μετρήσεων. Σύμφωνα με το Σχήμα 12.5 τα γεωπολυμερή στους 200°C χάνουν περίπου το 1/3 των αρχικών αντοχών τους ενώ στους 400°C η απώλεια αντοχών φτάνει το 75%. Οι αντοχές σταθεροποιούνται στην περιοχή 400-800°C ενώ στους 1000°C τα γεωπολυμερή διατηρούν μόλις το 10% των αντοχών τους.

12.1.6. Χαρακτηρισμός γεωπολυμερικών παστών

Στο Σχήμα 12.6 παρουσιάζονται τα ακτινογραφήματα XRD του εμπορικού μετακαολίνη MSC και των αντίστοιχων γεωπολυμερών σε συνάρτηση με τη θερμοκρασία έκθεσής τους. Ο μετακαολίνης MSC είναι κυρίως άμορφος με προσμίξεις χαλαζία ($d = 3.34 \text{ \AA}$), ιλλίτη ($d = 10.00 \text{ \AA}$) και αστρίων ($d = 3.29 \text{ \AA}$). Στα δείγματα δεν παρατηρείται σχηματισμός νέων κρυσταλλικών φάσεων ενώ ανιχνεύονται οι ανακλάσεις του χαλαζία και των αστρίων σε χαμηλότερες εντάσεις.



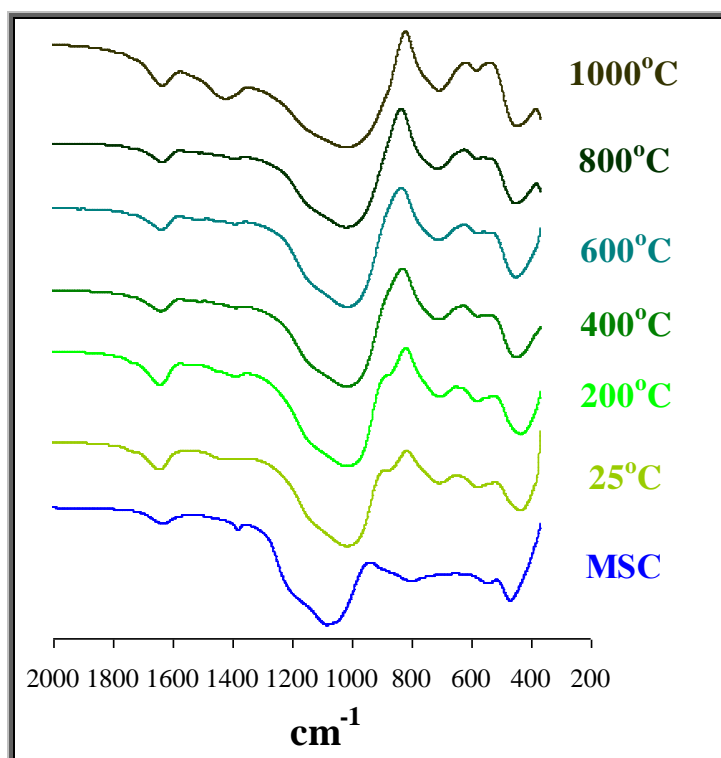
Σχήμα 12.5: Αντοχές σε θλίψη των γεωπολυμερικών παστών από μετακαολίνη MSC, σε συνάρτηση με τη θερμοκρασία έκθεσης



Σχήμα 12.6: Διαγράμματα XRD του μετακαολίνη MSC και των αντίστοιχων γεωπολυμερικών παστών, σε συνάρτηση με τη θερμοκρασία έκθεσης (1: ιλλίτης, 2: χαλαζίας, 3: άστριοι)

Στο Σχήμα 12.7 παρουσιάζονται τα φάσματα FTIR του μετακαολίνη MSC και των γεωπολυμερών σε συνάρτηση με τη θερμοκρασία έκθεσής τους. Οι απορροφήσεις στα

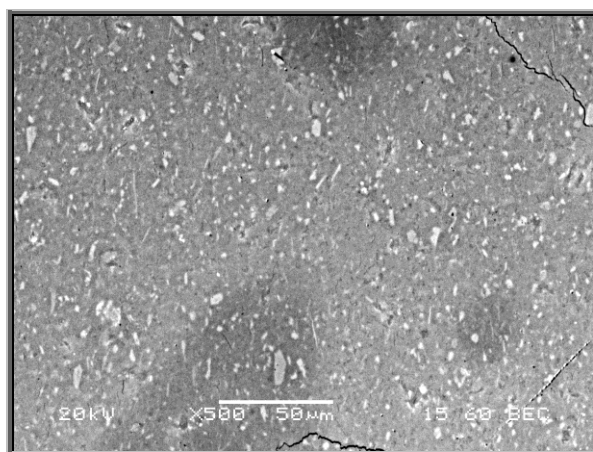
φάσματα FTIR των γεωπολυμερών έχουν σχολιαστεί σε προηγούμενα κεφάλαια. Από το Σχήμα 12.7 προκύπτει ότι τα φάσματα FTIR δε διαφοροποιούνται σημαντικά με την έκθεση των υλικών σε υψηλές θερμοκρασίες.



Σχήμα 12.7: FTIR φάσματα του μετακαολίνη MSC και των αντίστοιχων γεωπολυμερικών παστών, σε συνάρτηση με τη θερμοκρασία έκθεσης

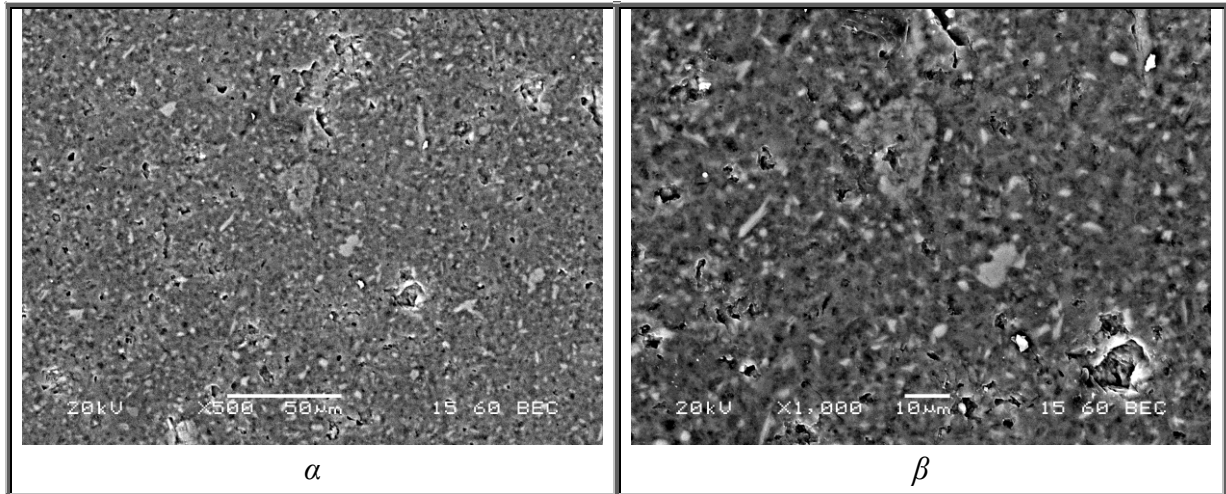
12.1.7. Μορφολογία γεωπολυμερικών παστών

Στην Εικόνα 12.1 παρουσιάζεται η μικροδομή του γεωπολυμερούς που δεν υποβλήθηκε σε θερμική έκθεση. Το δείγμα αποτελείται από ένα ομοιογενές και συνεκτικό συνδετικό υλικό στο οποίο είναι ενσωματωμένοι κόκκοι ιλλίτη και χαλαζία.

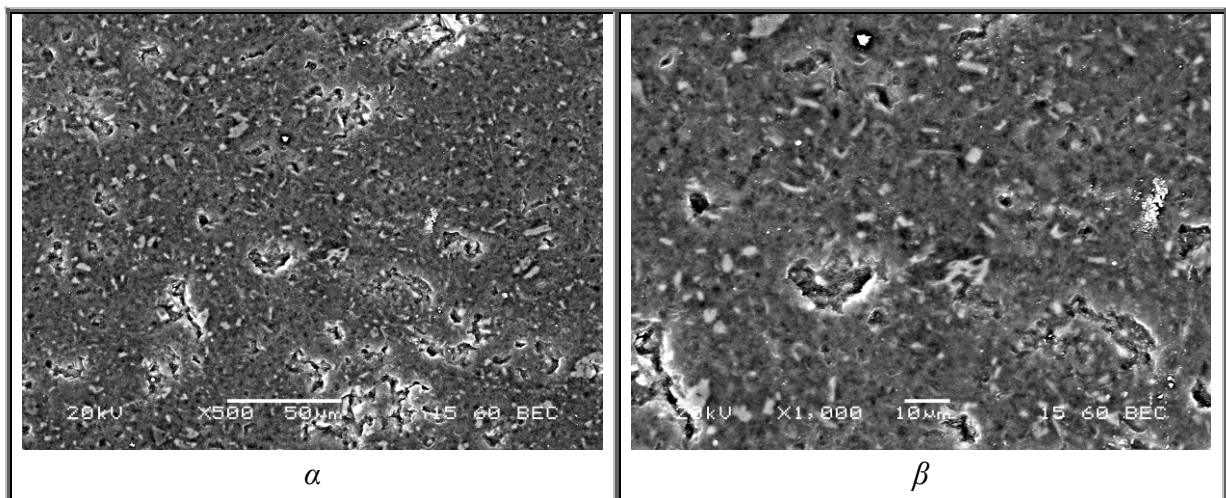


Εικόνα 12.1: Φωτογραφία μικροσκοπίου SEM γεωπολυμερούς μετακαολίνη MSC

Στην Εικόνα 12.2 (α και β) παρουσιάζεται η μορφολογία των γεωπολυμερών μετά από έκθεση στους 200°C. Είναι εμφανής η αρχή ανομοιογένειας στο συνδετικό υλικό και η δημιουργία πόρων που έχει προκληθεί από την απομάκρυνση του προσροφημένου νερού. Στους 400°C η ανομοιογένεια είναι μεγαλύτερη, οι πόροι αυξάνονται σε αριθμό και συναθροίζονται με αποτέλεσμα να εμφανίζονται μεγαλύτεροι πόροι (Εικόνα 12.3 α και β) [18].

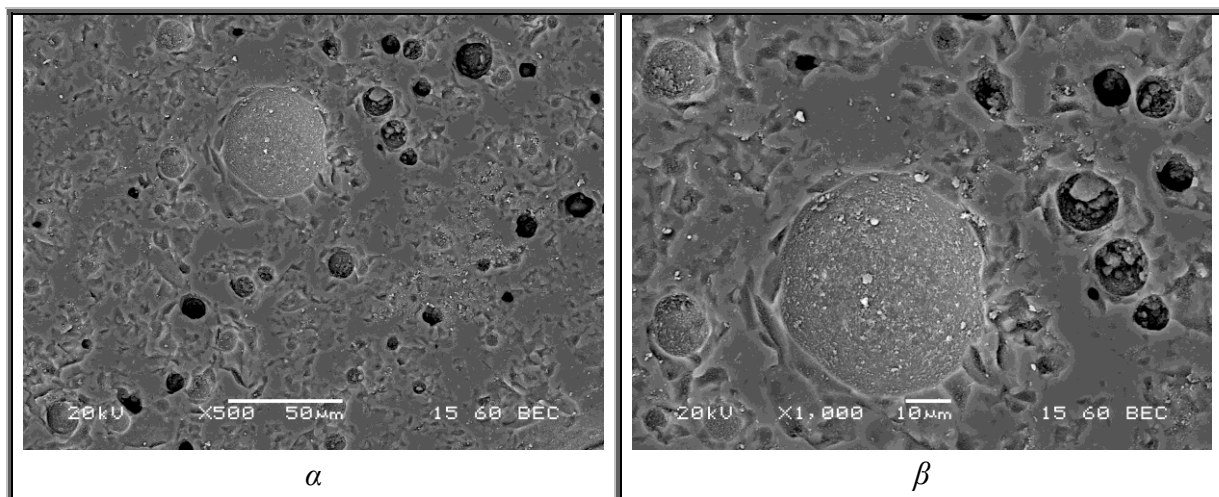


Εικόνα 12.2: Φωτογραφίες μικροσκοπίου SEM γεωπολυμερούς μετακαολίνη MSC στους 200°C



Εικόνα 12.3: Φωτογραφίες μικροσκοπίου SEM γεωπολυμερούς μετακαολίνη MSC στους 400°C

Στην Εικόνα 12.4 (α και β) παρουσιάζονται φωτογραφίες SEM μετά από έκθεση του υλικού στους 1000°C. Η μικροδομή των γεωπολυμερών σε αυτή τη θερμοκρασία έχει αλλάξει δραστικά. Η μορφή φανερώνει πύκνωση του συνδετικού υλικού η οποία αποδίδεται σε πυροσυσσωμάτωση των κόκκων.

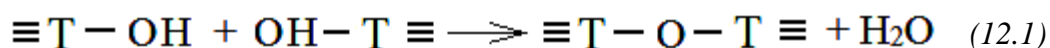


Εικόνα 12.4: Φωτογραφίες μικροσκοπίου SEM γεωπολυμερούς μετακαολίνη MSC στους 1000°C

12.1.8. Ερμηνεία-Σχολιασμός

Στους 200°C τα γεωπολυμερή διατηρούν περίπου τα 2/3 των αρχικών αντοχών τους και εμφανίζουν μεγάλη απώλεια μάζας που πλησιάζει το 23%, μία πολύ μικρή πτώση στην ταχύτητα των υπερήχων και ο αρχικός τους όγκος έχει μειωθεί ελάχιστα σε ποσοστό μόλις 2%. Σε αυτήν τη θερμοκρασία έκθεσης η μεγάλη απώλεια μάζας οφείλεται στην απώλεια του προσροφημένου νερού. Στη θερμοκρασία αυτή έχει διαταραχθεί ελάχιστα η διαστασιακή σταθερότητα όπως προκύπτει από την περιορισμένη συρρίκνωση. Η απομάκρυνση του νερού στη θερμοκρασία αυτή έχει ως αποτέλεσμα την έναρξη της ανάπτυξης τριχοειδών τάσεων που υπερβαίνουν την αντοχή σε εφελκυσμό της γέλης με συνέπεια α) τη δημιουργία σε αρχικό στάδιο μικρορωγμών όπως φαίνεται και στο Σχήμα 12.1 στις φωτογραφίες των δοκιμίων και β) μία μικρή διαταραχή της εσωτερικής συνοχής (Εικόνα 12.2 α και β). Η ανάπτυξη των μικρορωγμών συνεχίζεται στους 400°C με αποτέλεσμα να αυξάνεται η συρρίκνωση (~8%) και η απώλεια μάζας (~29%) και να μειώνεται απότομα η ταχύτητα των υπερήχων. Σημειώνεται ότι ένα μέρος του νερού που απομακρύνεται στην περιοχή αυτή βρίσκεται υπό τη μορφή -OH ομάδων στην επιφάνεια της γεωπολυμερικής γέλης (dehydroxylation) [60,189]. Στην περιοχή 400-600°C καταγράφεται μία σταθεροποίηση της μάζας, του όγκου, της ταχύτητας υπερήχων και των αντοχών.

Με την αύξηση της θερμοκρασίας έκθεσης απομακρύνεται σταδιακά και το χημικά συνδεδεμένο νερό. Η απώλεια του χημικά συνδεδεμένου νερού σχετίζεται με τη συμπύκνωση των $\equiv\text{Si-OH}$ (silanol) ή $\equiv\text{Al-OH}$ (aluminol) δομικών μονάδων σε υψηλές θερμοκρασίες και περιγράφεται από την εξώθερμη Αντίδραση 12.1 [189].



Οι επιπτώσεις της παραπάνω αντίδρασης γίνονται αρχικά αισθητές στη συρρίκνωση των δοκιμίων που αυξάνεται σημαντικά από τους 600°C. Οι επιπτώσεις στην απώλεια μάζας, τις αντοχές και την ταχύτητα υπερήχων δε είναι σημαντικές. Η συρρίκνωση

αυξάνεται δραστικά μέχρι τους 1000°C φτάνοντας στο ~40%, υπό σταθερή απώλεια μάζας και σταδιακή μείωση των αντοχών. Τα γεωπολυμερή στους 1000°C έχουν υποστεί θερμική συρρίκνωση κυρίως εξαιτίας του μηχανισμού της ιξώδους πυρωσυσσωμάτωσης που πραγματοποιείται καταλήγοντας σε μεγαλύτερη πυκνότητα. Οι μηχανισμοί που αφορούν την πύκνωση της γεωπολυμερικής γέλης σχετίζονται με την ιξώδη ροή καθώς και την καταστροφή του δικτύου του υψηλά κατανεμημένου πορώδους, με αποτέλεσμα η γεωπολυμερική γέλη να οδηγείται σε δομική αναδιοργάνωση, να γίνεται πιο μαλακή (gel softening) και τα διασωματιδιακά κενά της (interparticle spaces) να καταρρέουν όπως φαίνεται και στην Εικόνα 12.4 (α και β). Η μαλακή γέλη στη συνέχεια στερεοποιείται σχηματίζοντας μία υαλώδη (glassy) δομή κατά την ψύξη η οποία καταλήγει σε προϊόντα εκτεταμένης συρρίκνωσης [220].

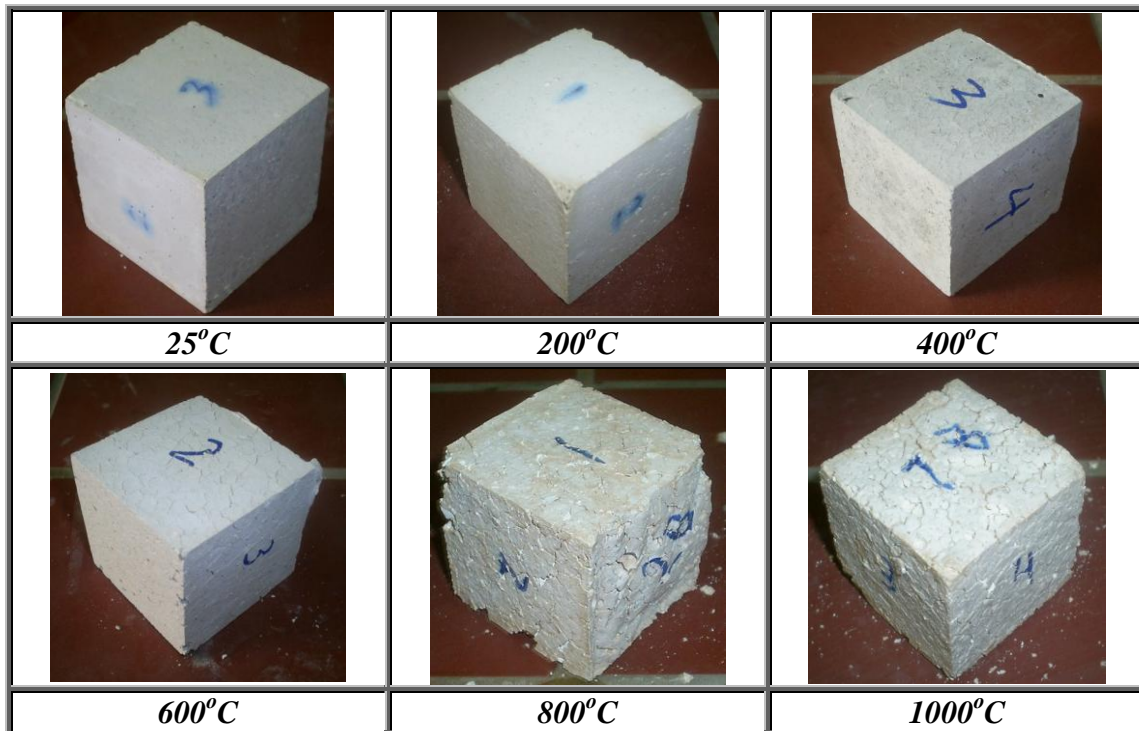
12.2. Ανθεκτικότητα κονιαμάτων γεωπολυμερών μετακαολίνη MSC

12.2.1. Οπτική επιθεώρηση

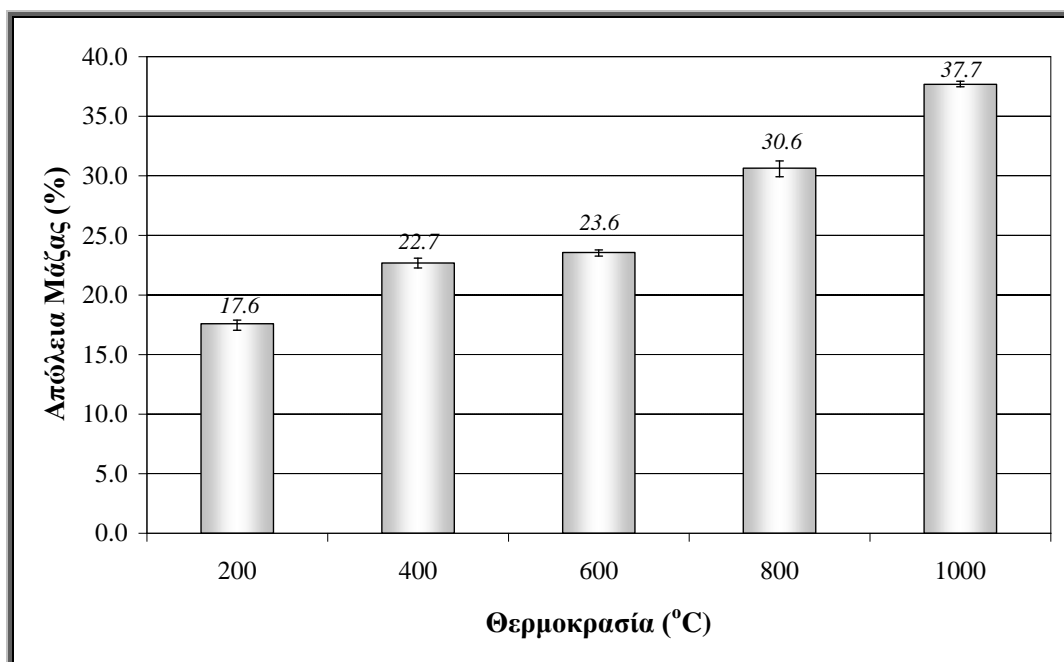
Στο Σχήμα 12.8 γίνεται παράθεση των φωτογραφιών των δειγμάτων των κονιαμάτων των γεωπολυμερών του μετακαολίνη MSC που ελήφθησαν πριν και μετά την έκθεση στις υπό εξέταση θερμοκρασίες. Το χρώμα των δειγμάτων πριν τη δοκιμασία θερμικής κατεργασίας είναι το ίδιο με τις γεωπολυμερικές πάστες με μόνη διαφορά ότι τα κονιάματα έχουν διεσπαρμένα πολύ μικρά σκουρόχρωμα στίγματα που οφείλονται στην ύπαρξη της άμμου. Στα δείγματα των 200°C δεν παρατηρήθηκαν αξιόλογες μεταβολές ενώ στους 400°C εμφανίστηκαν οι πρώτες επιφανειακές ρωγμές οι οποίες εντείνονται και πληθαίνουν στους 600°C, όπου παρατηρείται και μικρή απώλεια υλικού στις ακμές των δοκιμίων. Τα κονιάματα των γεωπολυμερών στις θερμοκρασίες έκθεσης των 800 και 1000°C παρουσιάζουν σχεδόν την ίδια εικόνα η οποία διαφοροποιείται στον αριθμό και το βάθος των ρωγμών καθώς και στην ποσότητα του αποκολλημένου υλικού. Οι επιφάνειες έχουν τοπικά εντονότερο χρώμα σε σχέση με το χρώμα πριν τη θερμική έκθεση, με αυξημένο βαθμό ευθρυπτότητας και παρεμβάλλονται λευκά στίγματα υπό μορφή μικρών κόκκων που πιθανόν να σχετίζονται με τα προϊόντα διάσπασης του ασβεστίτη.

12.2.2. Μεταβολή μάζας

Στο Σχήμα 12.9 παρατίθεται η (%) απώλεια μάζας των κονιαμάτων γεωπολυμερών του μετακαολίνη MSC σε όλες τις θερμοκρασίες έκθεσης. Σύμφωνα με το Σχήμα 12.9 παρατηρείται μία σταδιακή απώλεια μάζας αυξανόμενης της θερμοκρασίας έκθεσης που ξεκινά από το ~18% στους 200°C και καταλήγει στο ~38% της αρχικής μάζας στη θερμοκρασία έκθεσης των 1000°C. Η απώλεια μάζας παρουσιάζει μία σταθεροποίηση στην περιοχή 400-600°C, αλλά αυξάνεται σημαντικά μετά τους 600°C φτάνοντας στο ~38% στους 1000°C.



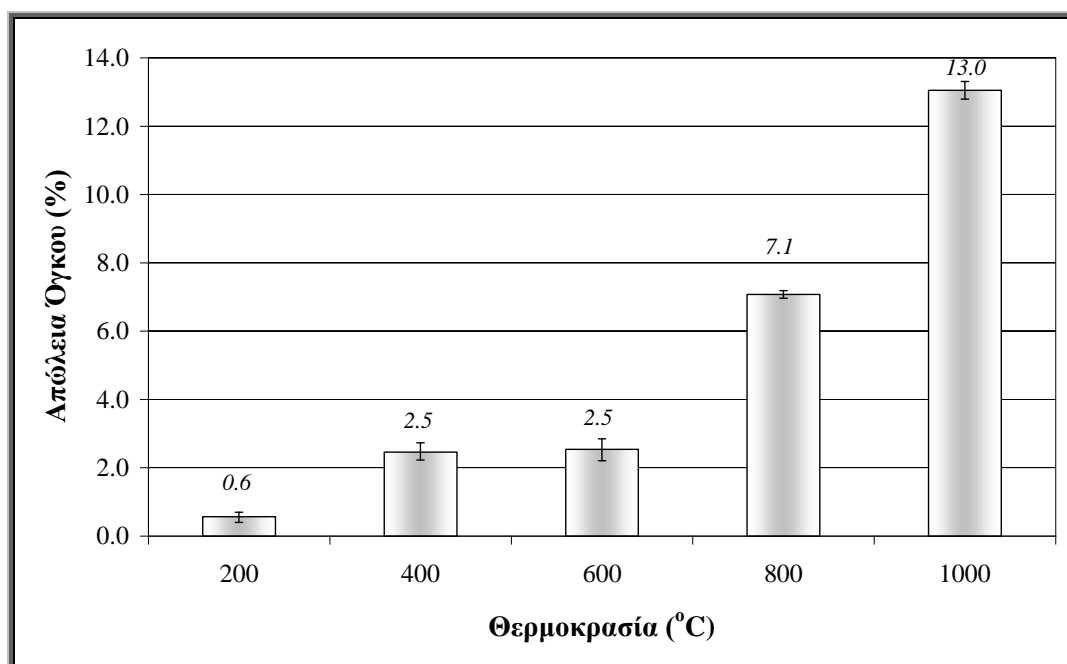
Σχήμα 12.8: Φωτογραφίες των γεωπολυμερικών κονιαμάτων με μετακαολίνη MSC, σε συνάρτηση με τη θερμοκρασία έκθεσης



Σχήμα 12.9: Απώλεια μάζας (%) των γεωπολυμερικών κονιαμάτων με μετακαολίνη MSC, σε συνάρτηση με τη θερμοκρασία έκθεσης

12.2.3. Μεταβολή όγκου

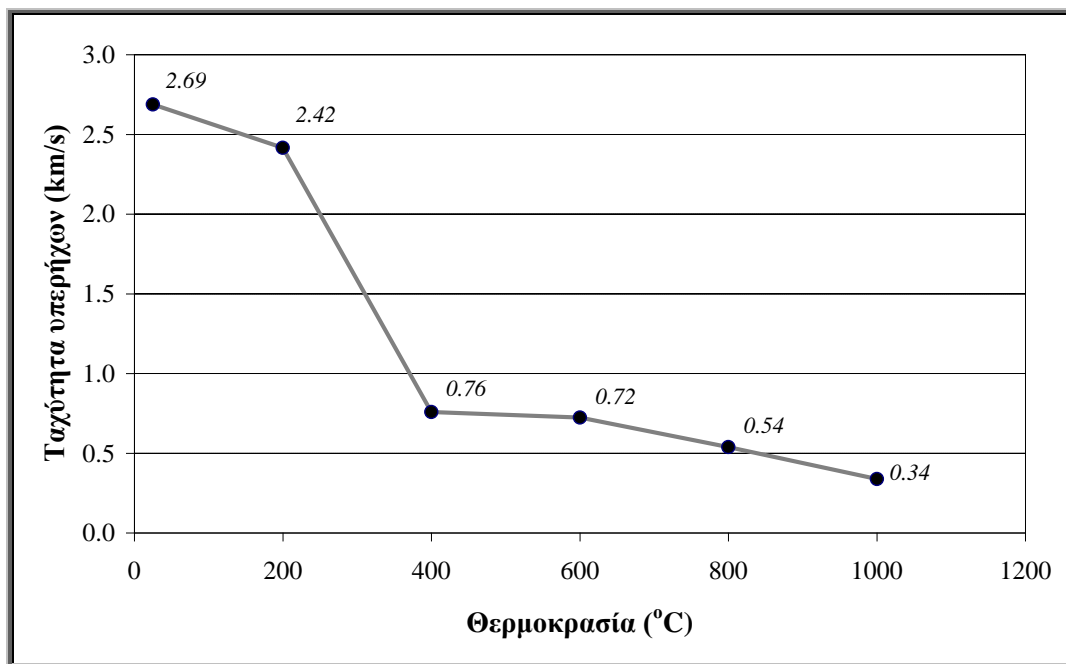
Στο Σχήμα 12.10 φαίνεται η (%) απώλεια όγκου των κονιαμάτων γεωπολυμερών του μετακαολίνη MSC σε διάφορες θερμοκρασίες έκθεσης. Σε θερμοκρασίες έκθεσης έως και 600°C προκύπτει μικρή μείωση στις διαστάσεις των δειγμάτων προκαλώντας μόλις μία συρρίκνωση 2.5% του αρχικού όγκου. Η συρρίκνωση αυτή προκλήθηκε στα γεωπολυμερή χωρίς προσθήκη άμμου σε θερμοκρασία έκθεσης 200°C (Σχήμα 12.3) ενώ η απώλεια όγκου που παρατηρήθηκε στους 800°C για τα κονιάματα πραγματοποιήθηκε σε χαμηλότερη θερμοκρασία (400°C) για τα γεωπολυμερή χωρίς άμμο (περίπου 7-8%). Η μέγιστη συρρίκνωση που παρατηρήθηκε στα κονιάματα των γεωπολυμερών του μετακαολίνη MSC έφτασε το 13% στους 1000°C.



Σχήμα 12.10: Απώλεια όγκου (%) των γεωπολυμερικών κονιαμάτων με μετακαολίνη MSC, σε συνάρτηση με τη θερμοκρασία έκθεσης

12.2.4. Μεταβολή ταχύτητας υπερήχων

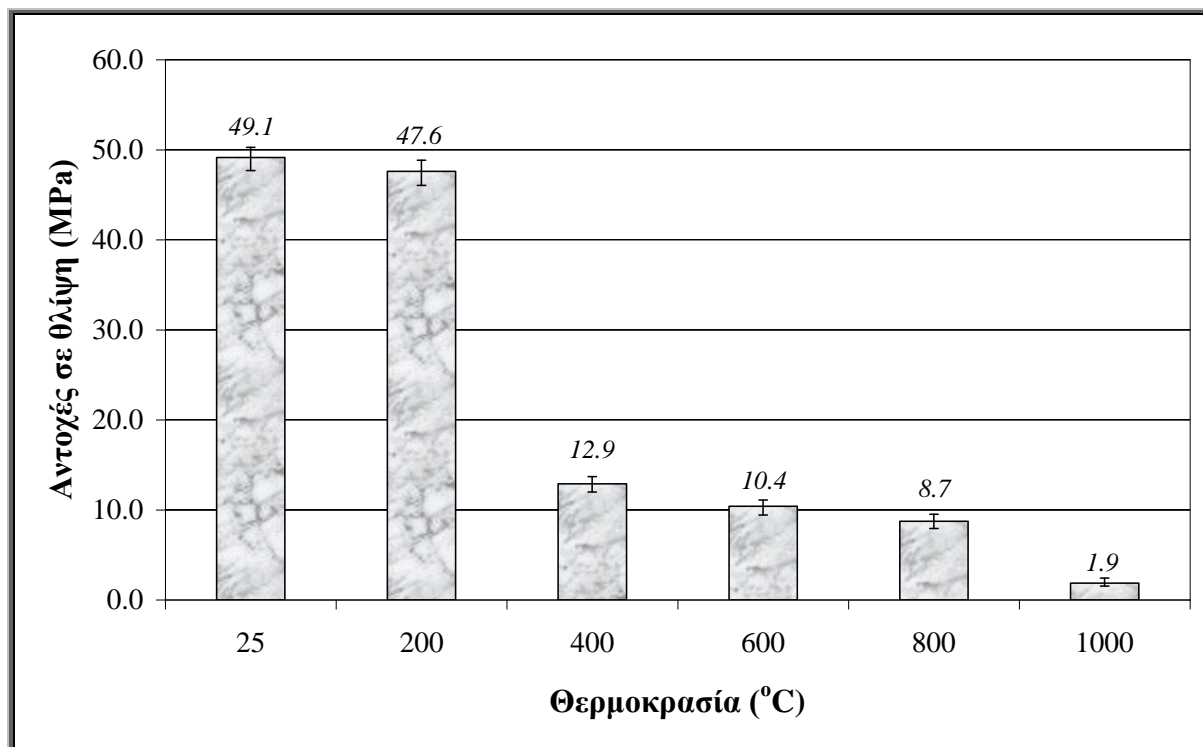
Στο Σχήμα 12.11 παρουσιάζεται η ταχύτητα υπερήχων των κονιαμάτων γεωπολυμερών του μετακαολίνη MSC σε συνάρτηση με τη θερμοκρασία έκθεσης. Η ταχύτητα των υπερήχων μετρήθηκε πριν και μετά την επιβολή θερμικού φορτίου. Στους 200°C παρατηρείται μία ελαφρά πτώση στην ταχύτητα των υπερήχων. Στους 400°C παρατηρείται απότομη πτώση της ταχύτητας των υπερήχων η οποία όμως σχεδόν σταθεροποιείται μέχρι τους 800°C. Η σταθεροποίηση αυτή μπορεί να αποδοθεί στη λειτουργία των αδρανών ως φράγματα ανάπτυξης των μικρορωγμών. Η θερμική διάσπαση της ασβεστολιθικής άμμου σε υψηλότερες θερμοκρασίες καθώς και η μεταβολή στη μάζα και τον όγκο όλων των δοκιμίων προκαλούν μεταβολή στη συνοχή των κονιαμάτων των γεωπολυμερών όπως αποτυπώνεται στη μεταβολή της ταχύτητας των υπερήχων.



Σχήμα 12.11: Ταχύτητα υπερήχων των γεωπολυμερικών κονιαμάτων με μετακαολίνη MSC, σε συνάρτηση με τη θερμοκρασία έκθεσης

12.2.5. Μηχανικές αντοχές

Στο Σχήμα 12.12 παρουσιάζονται οι αντοχές σε θλίψη των κονιαμάτων γεωπολυμερών του μετακαολίνη MSC σε συνάρτηση με τη θερμοκρασία επεξεργασίας τους όπως προκύπτουν από το μέσο όρο τριών μετρήσεων. Όπως φαίνεται και στο Σχήμα 12.12 τα κονιάματα διατηρούν τις ίδιες αντοχές μετά την έκθεση στους 200°C. Από τους 400°C και μετά παρατηρείται μείωση των αντοχών μέχρι και ~80%. Στους 1000°C τα κονιάματα δεν έχουν διατηρήσει σχεδόν καθόλου αντοχές σε θλίψη εξαιτίας της διάσπασης της ασβεστολιθικής άμμου.



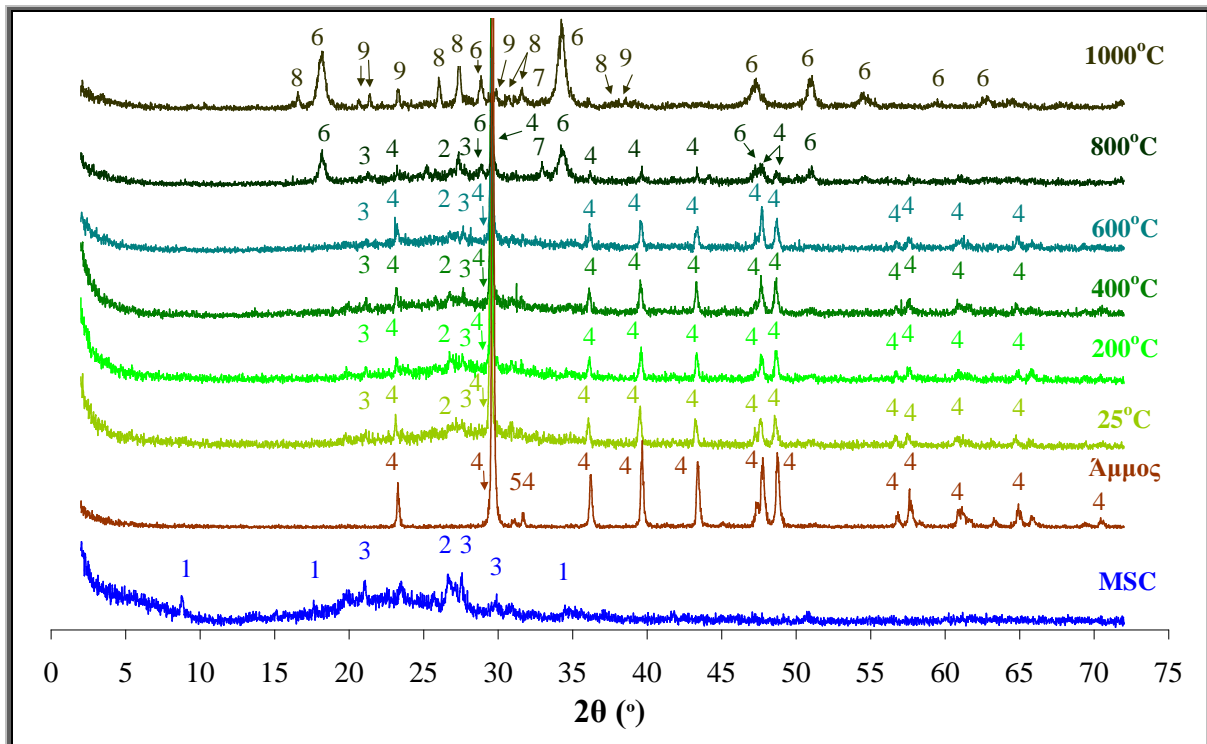
Σχήμα 12.12: Αντοχές σε θλίψη των γεωπολυμερικών κονιαμάτων με μετακαολίνη MSC, σε συνάρτηση με τη θερμοκρασία έκθεσης

12.2.6. Χαρακτηρισμός γεωπολυμερικών κονιαμάτων

Στο Σχήμα 12.13 παρουσιάζονται τα ακτινογραφήματα XRD του εμπορικού μετακαολίνη MSC, της ασβεστολιθικής άμμου και των αντίστοιχων κονιαμάτων σε συνάρτηση με τη θερμοκρασία έκθεσης. Το ακτινογράφημα του μετακαολίνη MSC είναι κυρίως άμορφο με προσμίξεις χαλαζία ($d = 3.34 \text{ \AA}$), ιλλίτη ($d = 10.00 \text{ \AA}$) και αστρίων ($d = 3.29 \text{ \AA}$). Η άμμος αποτελείται από ασβεστίτη CaCO_3 ($d = 3.04 \text{ \AA}$) και ίχνη δολομίτη $\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$ ($d = 2.89 \text{ \AA}$).

Τα ακτινογραφήματα των κονιαμάτων γεωπολυμερών μέχρι και τους 600°C δεν εμφανίζουν καινούριες κρυσταλλικές φάσεις ενώ εξακολουθούν και ανιχνεύονται οι χαρακτηριστικές ανακλάσεις των προσμίξεων των αστρίων σε χαμηλές εντάσεις καθώς και του ασβεστίτη της άμμου. Το ακτινογράφημα στους 800°C διαφοροποιείται σε σχέση με τα αντίστοιχα σε χαμηλότερες θερμοκρασίες γιατί παρατηρείται μείωση των ανακλάσεων του ασβεστίτη και εμφάνιση των ανακλάσεων του $\text{Ca}(\text{OH})_2$ ($d = 2.63 \text{ \AA}$). Στη θερμοκρασία αυτή έχει αρχίσει η διάσπαση του ασβεστίτη προς CaO το οποίο μετατρέπεται σε $\text{Ca}(\text{OH})_2$ καθώς προσβάλλεται από την ατμοσφαιρική υγρασία. Εκτός από τις ανακλάσεις του πορτλαντίτη ανιχνεύονται και οι χαρακτηριστικές ανακλάσεις του Ca_2SiO_4 ($\gamma\text{-C}_2\text{S}$) ($d = 2.74 \text{ \AA}$) που αποτελεί καινούρια ορυκτολογική φάση.

Στο ακτινογράφημα των κονιαμάτων γεωπολυμερών που έχουν υποστεί θερμική καταπόνηση στους 1000°C ενισχύονται οι ανακλάσεις του πορτλαντίτη ενώ πλέον οι ανακλάσεις του ασβεστίτη έχουν εξαφανιστεί αφού ο ασβεστόλιθος έχει διασπαστεί πλήρως. Οι χαρακτηριστικές ανακλάσεις του $\gamma\text{-C}_2\text{S}$ είναι ασθενέστερες σε σχέση με την προηγούμενη θερμοκρασία ενώ παρατηρείται ο σχηματισμός νέων ορυκτολογικών φάσεων του λευκίτη KAlSi_2O_6 ($d = 3.27 \text{ \AA}$) και του νεφελίνης $\text{NaAlSi}_3\text{O}_8$ ($d = 3.00, 3.83 \text{ \AA}$).



Σχήμα 12.13: Διαγράμματα XRD του μετακαολίνης MSC, της ασβεστολιθικής άμμου και των αντίστοιχων γεωπολυμερικών κονιαμάτων, σε σχέση με τη θερμοκρασία έκθεσης (1: ιλίτης, 2: χαλαζίας, 3: άστριοι, 4: ασβεστίτης, 5: δολομίτης, 6: πορτλαντίτης, 7: γ -C₂S, 8: λευκίτης, 9: νεφελίνη)

12.2.7. Ερμηνεία-Σχολιασμός

Στη θερμοκρασία καταπόνησης των 200°C τα κονιάματα διατηρούν τις αρχικές αντοχές τους, εμφανίζοντας απώλεια μάζας περίπου 18%, μία πολύ μικρή πτώση στην ταχύτητα των υπερήχων της τάξης ~10% και αμελητέα συρρίκνωση 0.6%. Η απώλεια μάζας σε αυτή τη θερμοκρασία οφείλεται κυρίως στην απομάκρυνση του προσροφημένου νερού. Η διαφυγή του νερού που έχει εγκλωβιστεί σε πόρους μέσα στο δείγμα δεν δημιουργεί ιδιαίτερες εσωτερικές τάσεις όπως φαίνεται και από τις χαμηλές μεταβολές της ταχύτητας υπερήχων και του όγκου με αποτέλεσμα να μην παρατηρούνται κατά την οπτική επιθεώρηση επιφανειακές ρωγμές.

Στους 400°C έχει απομακρυνθεί και μέρος του νερού που βρίσκεται υπό τη μορφή –OH ομάδων στην επιφάνεια της γεωπολυμερικής γέλης (dehydroxylation). Στη συγκεκριμένη θερμοκρασία έκθεσης η συνολική απώλεια μάζας είναι 22.7% και τα δείγματα έχουν συρρικνωθεί μόλις κατά 2.5%. Η πτώση της ταχύτητας των υπερήχων είναι μεγάλη (~70%) και στα δείγματα παρατηρούνται επιφανειακές ρωγμές. Η μεγάλη πτώση της ταχύτητας των υπερήχων και της απώλειας μάζας καθώς και οι επιφανειακές ρωγμές υποδεικνύουν τη απώλεια της εσωτερικής συνοχής των κονιαμάτων γεωπολυμερών που έχει ως αποτέλεσμα τη μεγάλη μείωση των αντοχών περίπου κατά τα ¾ των αρχικών αντοχών σε θλίψη. Η αύξηση της θερμοκρασίας έκθεσης από τους 400 στους 600°C έχει ως αποτέλεσμα τα δείγματα να φέρουν περισσότερες επιφανειακές ρωγμές χωρίς όμως να μεταβάλλεται περαιτέρω ο όγκος τους, σημειώνοντας μία μικρή απώλεια μάζας και μικρή πτώση ταχύτητας

υπερήχων (~5%). Οι ήδη μειωμένες αντοχές σε θλίψη στα γεωπολυμερή των 400°C εμφανίζουν μία μικρή πτώση από 12.9 σε 10.4 MPa αντίστοιχη των μεταβολών που πραγματοποιούνται σε αυτή την αύξηση της θερμοκρασίας κατεργασίας. Οι εσωτερικές μεταβολές αυτές σχετίζονται και με μέρος της απώλειας του χημικά συνδεδεμένου νερού που προκύπτει από τη συμπύκνωση των $\equiv\text{Si-OH}$ (silanol) ή $\equiv\text{Al-OH}$ (aluminol) δομικών μονάδων της γεωπολυμερικής γέλης.

Στη θερμοκρασία των 800°C τα δείγματα έχουν χάσει περίπου το 30% της αρχικής μάζας τους όπου σε αυτό το ποσοστό συμπεριλαμβάνεται εκτός από τη συνολική απώλεια νερού και μέρος μάζας από τη θερμική διάσπαση του ασβεστίτη υπό μορφή CO_2 . Η απώλεια του όγκου των δειγμάτων σε σχέση με τον αρχικό όγκο είναι 7.1%. Η εσωτερική συνοχή έχει διαταραχθεί αρκετά αφού εκτός από τη χαμηλή ταχύτητα υπερήχων, ορυκτολογικά, η διάσπαση του ασβεστίτη οδηγεί στο σχηματισμό πορτλαντίτη Ca(OH)_2 (από το CaO που παράγεται με την υγρασία του ατμοσφαιρικού αέρα). Στα δείγματα επίσης ανιχνεύεται και $2\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$ και συγκεκριμένα $\gamma\text{-}2\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$. Η μορφή αυτή προκύπτει κατά την αργή ψύξη του $\beta\text{-C}_2\text{S}$ που σχηματίζεται σε υψηλές θερμοκρασίες. Η μετατροπή του β σε $\gamma\text{-C}_2\text{S}$ συνοδεύεται από μείωση της πυκνότητας με αποτέλεσμα διόγκωση και αποσάθρωση του υλικού ($\beta\text{-C}_2\text{S}$: 3.28 g/cm³ και $\gamma\text{-C}_2\text{S}$: 2.95 g/cm³) [90]. Η ανάπτυξη ρωγμών στην επιφάνεια, η αποκόλληση μικρών τμημάτων καθώς και η ευθρυπτότητα των δειγμάτων συνάδουν με τις παραπάνω παρατηρήσεις έχοντας ως αποτέλεσμα την περαιτέρω μείωση των αντοχών σε θλίψη που προσεγγίζουν τα 9 MPa.

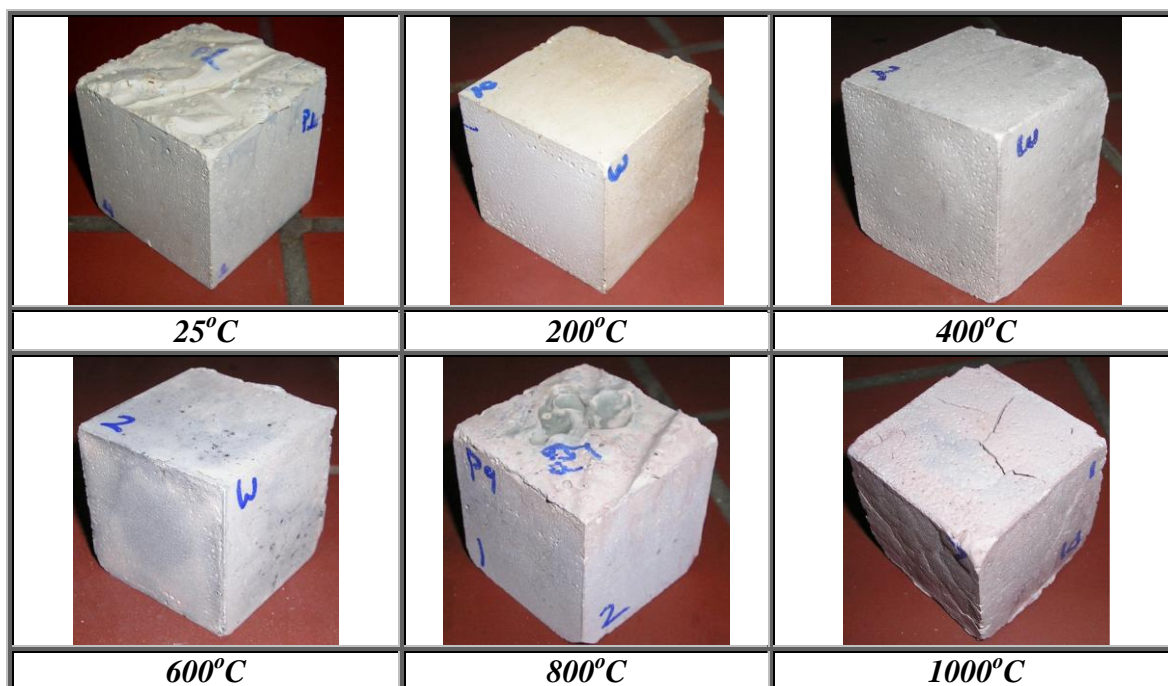
Στους 1000°C τα κονιάματα έχουν χάσει περίπου το 95% των αντοχών τους. Τα κονιάματα των γεωπολυμερών δεν διατηρούν καθόλου τη συνοχή τους αφού η ταχύτητα των υπερήχων είναι πάρα πολύ χαμηλή, η συνολική απώλεια μάζας είναι περίπου 38% και η συνολική απώλεια όγκου 13%. Η εξωτερική επιφάνειά τους είναι αρκετά εύθρυπτη με μεγάλες και αρκετές ρωγμές με παράλληλη αποκόλληση μικρών τμημάτων. Στη θερμοκρασία αυτή η ασβεστολιθική άμμος έχει σχεδόν πλήρως διασπαστεί προς CaO . Ένα πολύ μικρό μέρος του CaO αντιδρά με το SiO_2 προς $\gamma\text{-}2\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$, αλλά το μεγαλύτερο μέρος παραμένει ελεύθερο, μετατρέπεται σε Ca(OH)_2 κατά την ψύξη και προκαλεί αποσάθρωση των δοκιμίων. Στη θερμοκρασία αυτή έχουν δημιουργηθεί και νέες κρυσταλλικές φάσεις που αντιστοιχούν στο νεφελίνη και τον λευκίτη και που σχηματίζονται από την αντίδραση των οξειδίων που απελευθερώνονται κατά τη διάσπαση του γεωπολυμερικού πλέγματος. Όλες αυτές οι ορυκτολογικές μεταβολές ενισχύουν τη διαταραχή της εσωτερικής συνοχής και έχουν ως αποτέλεσμα τη μεγάλη απώλεια των αρχικών αντοχών των δειγμάτων.

Στην περίπτωση των γεωπολυμερών χωρίς την προσθήκη άμμου η συρρίκνωση σε θερμοκρασίες καταπόνησης > 800°C ήταν μεγαλύτερη λόγω της έντονης πύκνωσης που αποδόθηκε σε μηχανισμούς ιξώδους πυρωσυσσωμάτωσης σύμφωνα με τη βιβλιογραφία. Η προσθήκη άμμου συντέλεσε στον περιορισμό του φαινομένου αφού η έκθεση σε υψηλή θερμοκρασία προκαλεί τη διαστολή των δειγμάτων από τη διάσπαση του ασβεστίτη, εξισορροπώντας μέχρι ένα σημείο την έντονη συρρίκνωση. Η ταυτόχρονη συρρίκνωση της γεωπολυμερικής γέλης με τη διόγκωση λόγω της διάσπασης του ασβεστίτη προκαλεί θλιπτικές και εφελκυστικές τάσεις αντίστοιχα σε όλο το δείγμα σε τυχαία κατανομή με αποτέλεσμα την αποκόλληση μικρών τμημάτων από τις ακμές και τις γωνίες του, συμβάλλοντας με τον τρόπο αυτό στην ελάττωση των αντοχών σε θλίψη.

12.3. Ανθεκτικότητα γεωπολυμερικών παστών με μετακαολίνη MK2

12.3.1. Οπτική επιθεώρηση

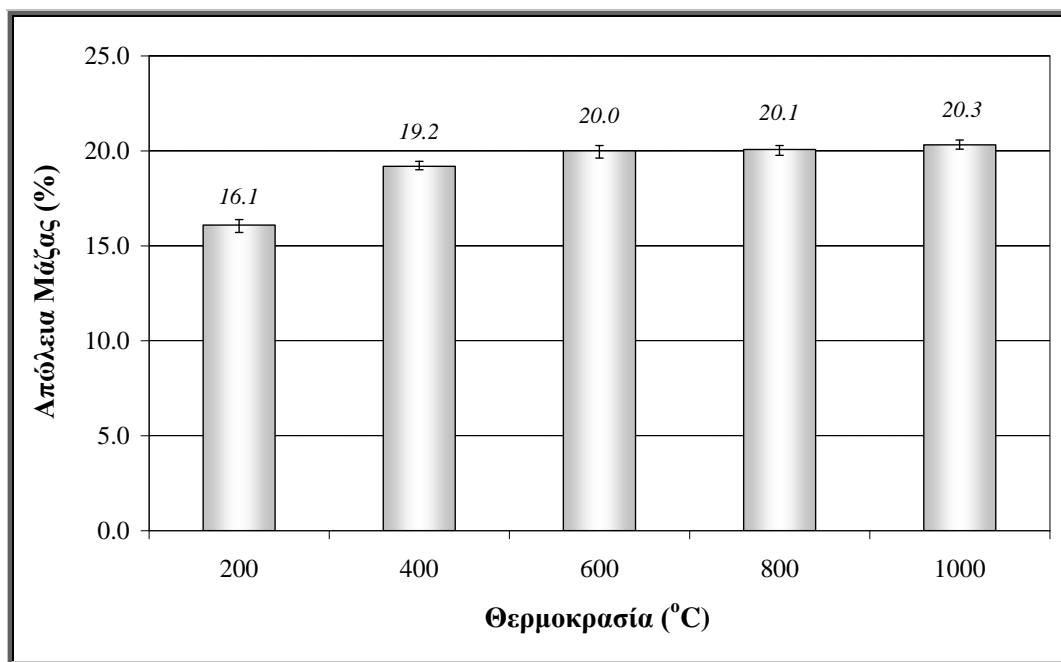
Στο Σχήμα 12.14 φαίνονται οι φωτογραφίες των δοκιμίων των γεωπολυμερών με μετακαολίνη MK2 μετά από την έκθεσή τους σε διάφορες θερμοκρασίες. Μία σημαντική διαφορά που παρατηρείται σε σχέση με τα γεωπολυμερή με μετακαολίνη MSC είναι ότι τα γεωπολυμερή με μετακαολίνη MK2 διατηρούν καλύτερη συνεκτικότητα μέχρι τους 800°C και μόνο στους 1000°C παρουσιάζουν εμφανείς επιφανειακές ρωγμές.



Σχήμα 12.14: Φωτογραφίες των γεωπολυμερικών παστών από μετακαολίνη MK2, σε συνάρτηση με τη θερμοκρασία έκθεσης

12.3.2. Μεταβολή μάζας

Στο Σχήμα 12.15 παρουσιάζεται η απώλεια μάζας (%) των γεωπολυμερών του μετακαολίνη MK2 σε συνάρτηση με τη θερμοκρασία έκθεσης. Στους 200°C παρατηρήθηκε μία απώλεια μάζας της τάξης του 16%. Σε μεγαλύτερες θερμοκρασίες η μάζα είναι πρακτικά σταθερή και ίση με το 80% της αρχικής. Η απώλεια μάζας των γεωπολυμερών με μετακαολίνη MK2 είναι μικρότερη, σε όλο το θερμοκρασιακό εύρος, από την απώλεια μάζας των γεωπολυμερών με μετακαολίνη MK2 (Σχήμα 12.2).



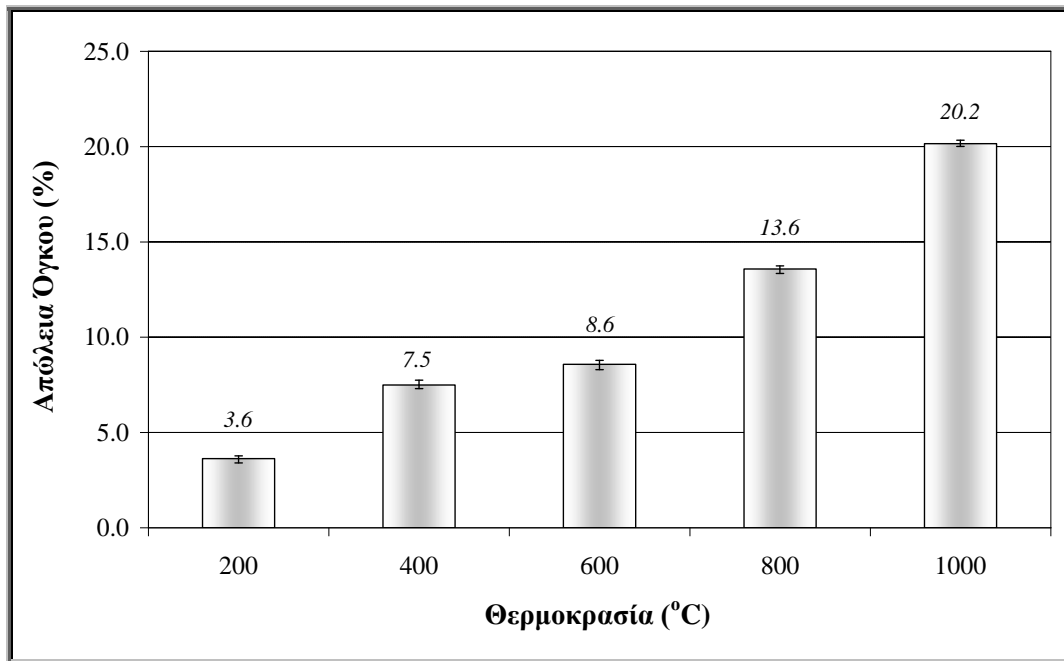
Σχήμα 12.15: Απώλεια μάζας (%) των γεωπολυμερικών παστών από μετακαολίνη MK2, σε συνάρτηση με τη θερμοκρασία έκθεσης

12.3.3. Μεταβολή όγκου

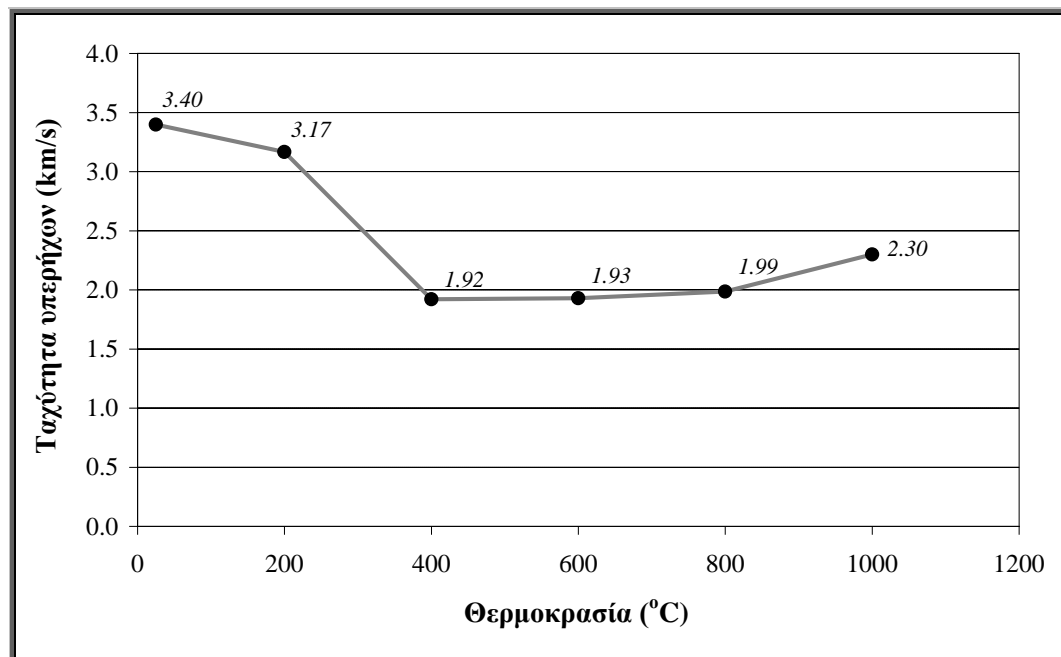
Η έκθεση των γεωπολυμερών με μετακαολίνη MK2 σε διάφορες θερμοκρασίες έχει ως αποτέλεσμα τη μείωση του όγκου τους. Στο Σχήμα 12.16 παρουσιάζεται η (%) απώλεια όγκου των γεωπολυμερών αυτών σε συνάρτηση με τη θερμοκρασία έκθεσης. Παρατηρείται σταδιακή συρρίκνωση, αυξανόμενη της θερμοκρασίας έκθεσης, όπως και στα γεωπολυμερή με μετακαολίνη MSC (Σχήμα 12.3), με τη διαφορά ότι ο βαθμός συρρίκνωσης είναι σε γενικές γραμμές μικρότερος συγκρινόμενος με του μετακαολίνη MSC. Η απώλεια του όγκου στους 200°C είναι 3.6% και φτάνει μέχρι 20% στους 1000°C, στο μισό δηλαδή της συρρίκνωσης των γεωπολυμερών με μετακαολίνη MSC, στην αντίστοιχη θερμοκρασία (Σχήμα 12.3).

12.3.4. Μεταβολή ταχύτητας υπερήχων

Στο Σχήμα 12.17 δίνεται η μεταβολή της ταχύτητας των υπερήχων των γεωπολυμερών με μετακαολίνη MK2 ως συνάρτηση της θερμοκρασίας έκθεσης. Η ταχύτητα μειώνεται ελαφρά στους 200°C. Στους 400°C καταγράφεται μεγαλύτερη μείωση, αλλά στη συνέχεια διατηρείται πρακτικά σταθερή με μικρή αυξητική τάση. Την ίδια περίπου συμπεριφορά επιδεικνύουν και τα γεωπολυμερή με μετακαολίνη MSC, παρουσιάζοντας όμως μεγαλύτερη μεταβολή των τιμών της ταχύτητας υπερήχων σε σχέση με τη θερμοκρασία έκθεσης (Σχήμα 12.4).



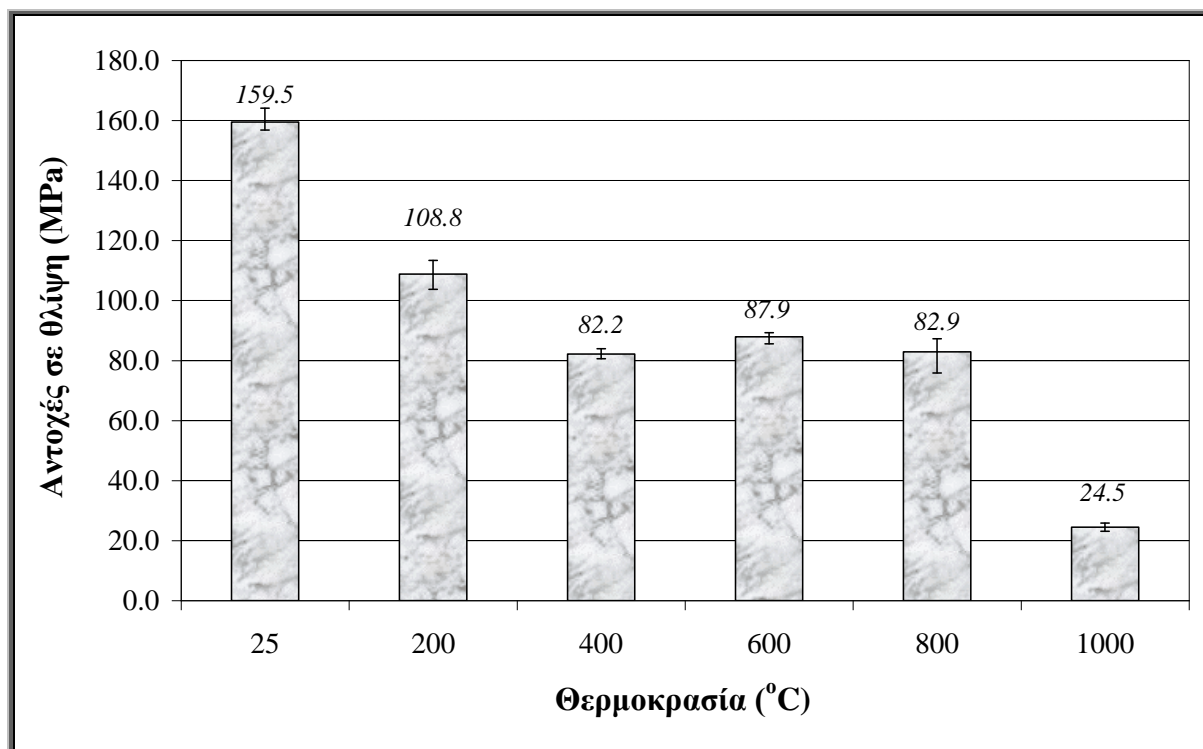
Σχήμα 12.16: Απώλεια όγκου (%) των γεωπολυμερικών παστών από μετακαολίνη MK2, σε συνάρτηση με τη θερμοκρασία έκθεσης



Σχήμα 12.17: Ταχύτητα υπερήχων των γεωπολυμερικών παστών από μετακαολίνη MK2, σε συνάρτηση με τη θερμοκρασία έκθεσης

12.3.5. Μηχανικές αντοχές

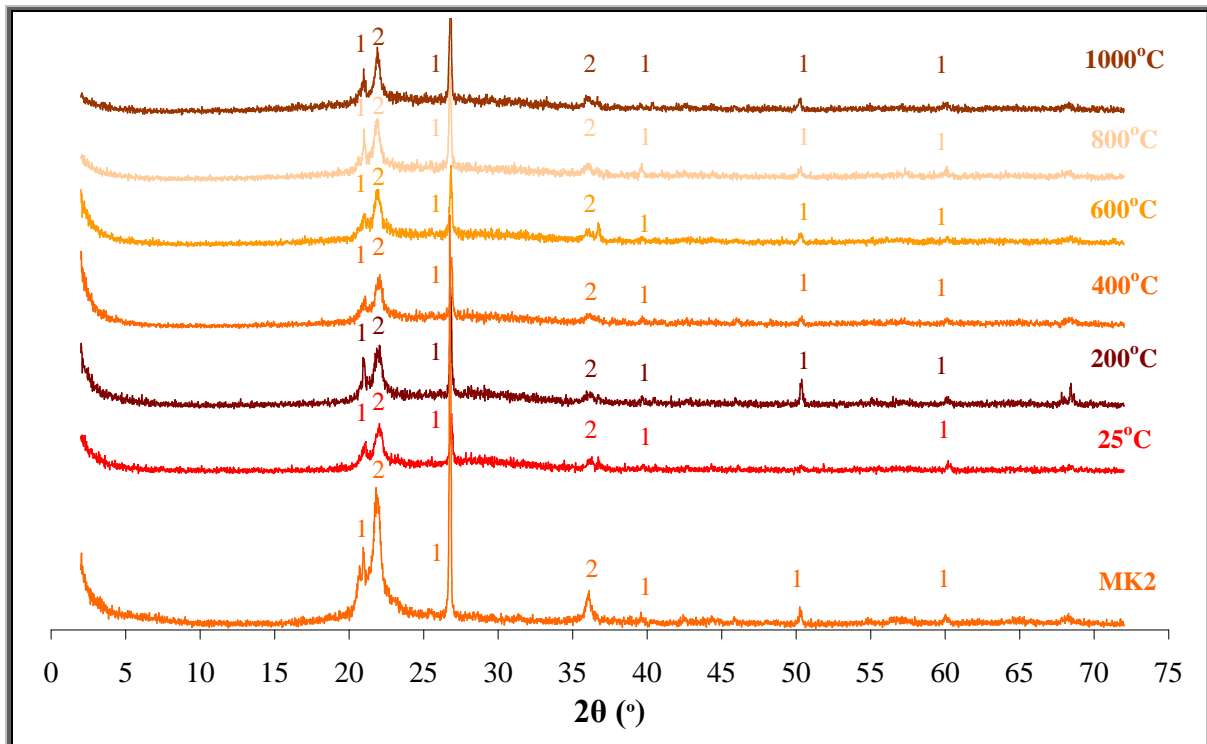
Το Σχήμα 12.18 παρουσιάζει τις αντοχές σε θλίψη των γεωπολυμερών με μετακαολίνη MK2 σε σχέση με τη θερμοκρασία έκθεσης. Οι αντοχές σε θλίψη των κονιαμάτων γεωπολυμερών προκύπτουν από το μέσο όρο τριών μετρήσεων. Τα γεωπολυμερή με μετακαολίνη MK2 στους 200°C διατηρούν περίπου το 68% των αρχικών τους αντοχών. Από τους 400°C μέχρι τους 800°C οι αντοχές διατηρούνται σταθερές και περίπου στο 53% των αρχικών ενώ στους 1000°C έχει διατηρηθεί το 15% των αντοχών.



Σχήμα 12.18: Αντοχές σε θλίψη των γεωπολυμερικών παστών από μετακαολίνη MK2, σε συνάρτηση με τη θερμοκρασία έκθεσης

12.3.6. Χαρακτηρισμός γεωπολυμερικών παστών

Στο Σχήμα 12.19 φαίνονται τα ακτινογραφήματα XRD του μετακαολίνη MK2 καθώς και των γεωπολυμερών με μετακαολίνη MK2, σε συνάρτηση με τη θερμοκρασία έκθεσης. Στο ακτινογράφημα της πρώτης ύλης παρατηρούνται οι χαρακτηριστικές ανακλάσεις του χαλαζία ($d = 3.34 \text{ \AA}$) και του χριστοβαλίτη ($d = 4.05 \text{ \AA}$). Σε κανένα ακτινογράφημα δεν παρατηρήθηκε ο σχηματισμός νέων ορυκτολογικών φάσεων ενώ σε όλα τα γεωπολυμερή εξακολουθούν να ανιχνεύονται οι ανακλάσεις του χαλαζία και του χριστοβαλίτη σε χαμηλότερες εντάσεις.



Σχήμα 12.19: Διαγράμματα XRD του μετακαολίνης MK2 και των αντίστοιχων γεωπολυμερικών φαστών, σε συνάρτηση με τη θερμοκρασία έκθεσης (1: χαλαζίας, 2: χριστοβαλίτης)

12.3.7. Ερμηνεία-Σχολιασμός

Τα γεωπολυμερή με μετακαολίνη MK2 παρουσιάζουν καλύτερη συμπεριφορά από τα γεωπολυμερή με μετακαολίνη MSC. Στους 200°C τα γεωπολυμερή διατηρούν περίπου τα 2/3 των αρχικών αντοχών τους και χάνουν περίπου το 16% της αρχικής τους μάζας, παρουσιάζοντας μία πολύ μικρή πτώση στην ταχύτητα των υπερήχων (~7%) και του αρχικού τους όγκου (~4%). Σε αυτήν τη θερμοκρασία η απώλεια μάζας οφείλεται κυρίως στην απώλεια του προσροφημένου νερού όπως παρατηρήθηκε και για τα γεωπολυμερή του μετακαολίνης MK2. Η εσωτερική συνοχή του υλικού διαταράσσεται ελαφρά από την προσπάθεια διαφυγής του νερού και την συρρίκνωση που προκαλείται από την ανάπτυξη μικρών τάσεων που υπερβαίνουν οριακά την αντοχή σε εφελκυσμό της γεωπολυμερικής γέλης.

Η πτώση της ταχύτητας υπερήχων αυξάνεται στους 400°C και μετά σταθεροποιείται μέχρι τους 1000°C. Η απώλεια μάζας στους 400°C προσεγγίζει το 20% και σχεδόν σταθεροποιείται μέχρι τους 1000°C (~20%). Σε θερμοκρασίες μεγαλύτερες των 200°C αφού έχει απομακρυνθεί κυρίως το προσροφημένο νερό που βρίσκεται στους μεγαλύτερους πόρους, απομακρύνονται οι ομάδες -OH που βρίσκονται στην επιφάνεια της γεωπολυμερικής γέλης (dehydroxylation), το εγκλωβισμένο νερό που βρίσκεται σε πολύ μικρούς πόρους και ήδη από τους 400°C ξεκινά η απώλεια του χημικά συνδεδεμένου νερού από τη συμπύκνωση των $\equiv\text{Si-OH}$ (silanol) ή $\equiv\text{Al-OH}$ (aluminol) δομικών μονάδων, όπως έχει περιγραφεί στην Εξίσωση 12.1. Η συρρίκνωση των γεωπολυμερών του μετακαολίνης

ΜΚ2 αυξάνεται σταδιακά με την αύξηση της θερμοκρασίας καταλήγοντας σε μία συνολική απώλεια όγκου της τάξης του 20% στη θερμοκρασία των 1000°C. Οι αντοχές σε θλίψη σταθεροποιούνται στην περιοχή 400–800°C στο 50% των αρχικών, αλλά μειώνονται στους 1000°C όπου τα δοκίμια διατηρούν μόλις το 15% των αρχικών αντοχών. Η ύπαρξη του ελεύθερου κρυσταλλικού SiO₂ υπό τη μορφή του χαλαζία και του χριστοβαλίτη επιδρούν θετικά στη δομή του γεωπολυμερούς αφού οι αντοχές αν και μειωμένες σε σχέση με τα μη θερμικώς επεξεργασμένα δείγματα παραμένουν σε υψηλές τιμές (>80 MPa) με εξαίρεση τα γεωπολυμερή των 1000°C. Το ελεύθερο κρυσταλλικό SiO₂ εμποδίζει το μεγάλο βαθμό συρρίκνωσης που παρατηρήθηκε στα γεωπολυμερή του μετακαολίνη MSC και συνεπώς περιορίζει τις διαταραχές στην εσωτερική συνοχή των δειγμάτων και την ανάπτυξη μεγάλων τάσεων. Οι παραπάνω παρατηρήσεις ενισχύονται και με την οπτική εξέταση των δειγμάτων που μέχρι τους 800°C δεν έχουν ιδιαίτερες μεταβολές.

Στους 800°C παρατηρείται μία πύκνωση των γεωπολυμερών που συνεχίζεται μέχρι τους 1000°C όπου η συρρίκνωση φτάνει στο ~20%, υπό σταθερή απώλεια μάζας περίπου ~20%. Τα γεωπολυμερή του μετακαολίνη ΜΚ2 στη θερμοκρασία έκθεσης των 1000 °C έχουν υποστεί τη μέγιστη συρρίκνωση εξαιτίας του μηχανισμού της ιξώδους πυρωσυσσώματωσης που πραγματοποιείται στη γεωπολυμερική γέλη προκαλώντας με τον τρόπο αυτό την αύξηση της πυκνότητας.

12.4. Ανθεκτικότητα γεωπολυμερικών κονιαμάτων μετακαολίνη ΜΚ2

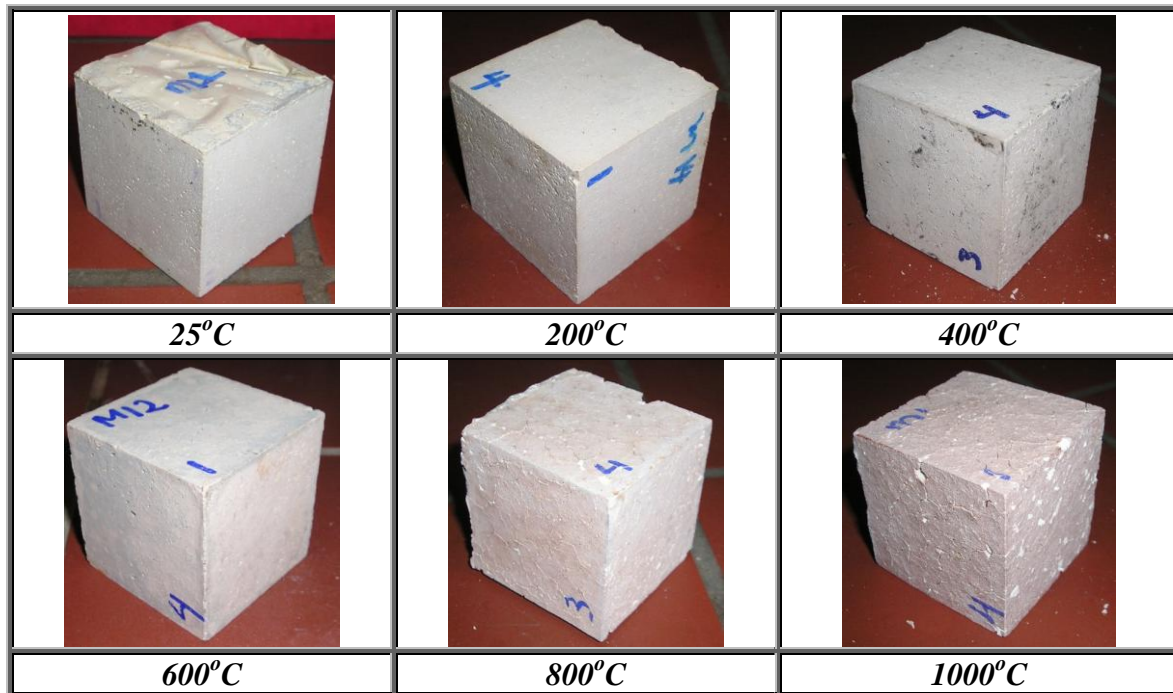
12.4.1. Οπτική επιθεώρηση

Στο Σχήμα 12.20 παρουσιάζονται οι φωτογραφίες των κονιαμάτων με μετακαολίνη ΜΚ2 μετά από έκθεση στις διάφορες θερμοκρασίες. Με την αύξηση της θερμοκρασίας, τα δοκίμια παρουσιάζουν μικρές χρωματικές αλλαγές στην επιφάνεια, αντίστοιχες των αλλαγών που παρατηρήθηκαν και στα δοκίμια με τον μετακαολίνη ΜΚ2.

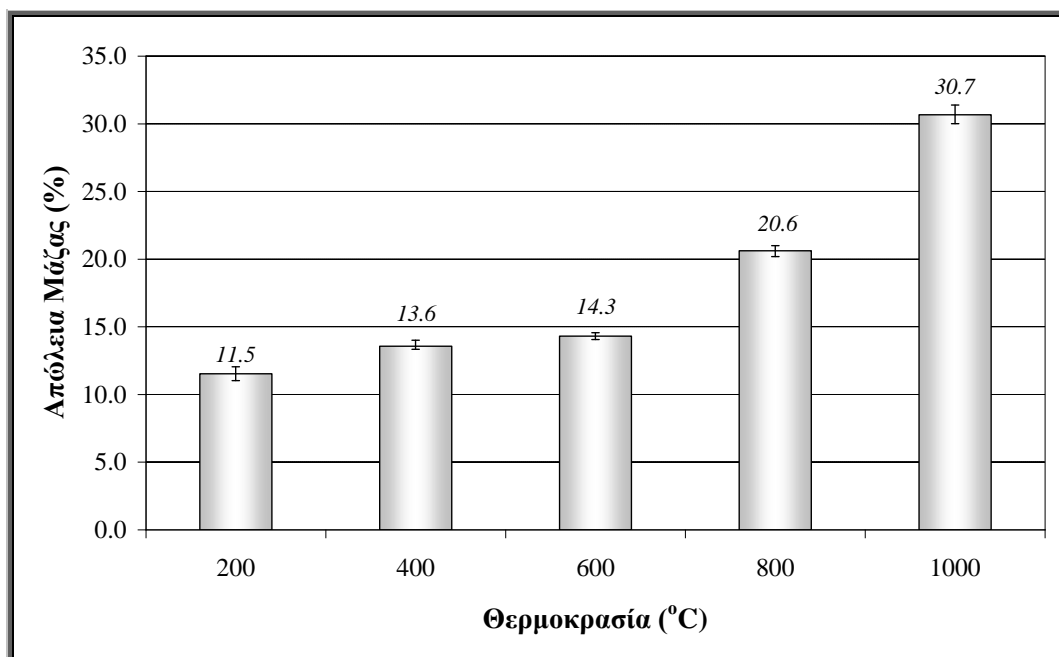
Μέχρι τους 400°C τα δοκίμια δεν παρουσιάζουν εμφανείς επιφανειακές ρωγμές. Στους 600°C εμφανίζονται μικρές ρωγμές χωρίς να δημιουργείται πρόβλημα συνοχής των δοκιμίων. Οι ρωγμές αυξάνονται στους 800°C και στους 1000°C παρατηρείται αποκόλληση μικρών τμημάτων σε ακμές και γωνίες ενώ ανιχνεύονται επίσης μικρά λευκά στίγματα στην επιφάνεια που σχετίζονται με τη διάσπαση της ασβεστολιθικής άμμου.

12.4.2. Μεταβολή μάζας

Στο Σχήμα 12.21 φαίνεται η % απώλεια μάζας των κονιαμάτων με μετακαολίνη ΜΚ2 μετά την έκθεσή τους στις διάφορες θερμοκρασίες. Μέχρι τους 600°C τα δοκίμια παρουσιάζουν μικρή σταδιακή απώλεια μάζας μέχρι 15%. Ο ρυθμός απώλειας μάζας αυξάνεται σε μεγαλύτερες θερμοκρασίες καταλήγοντας στους 1000°C σε συνολική απώλεια της τάξης του 30%.



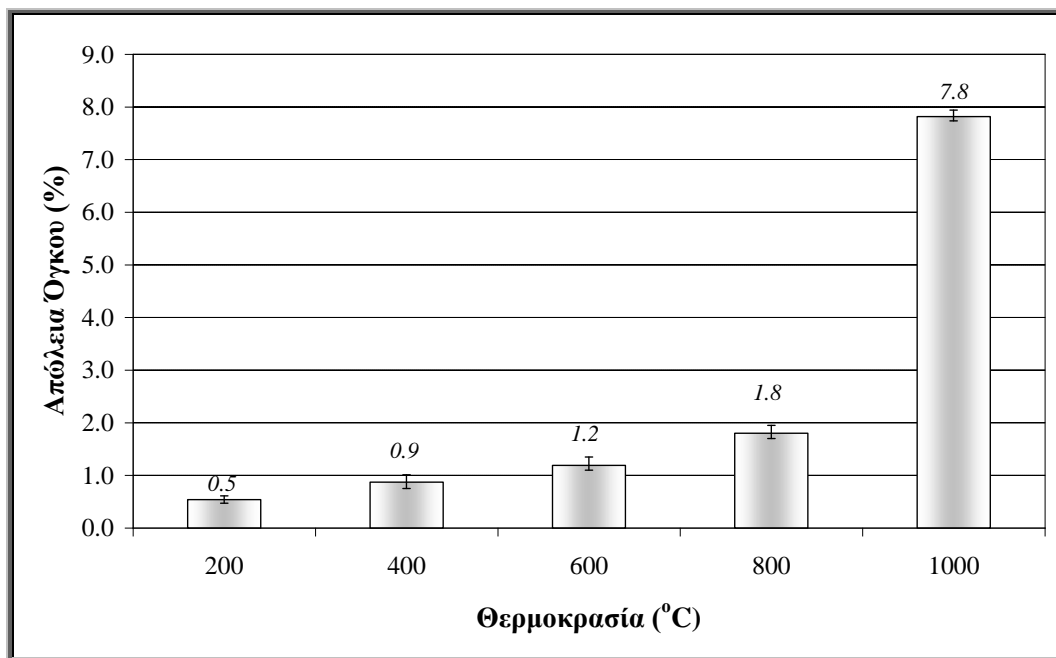
Σχήμα 12.20: Φωτογραφίες των γεωπολυμερικών κονιαμάτων με μετακαολίνη MK2, σε συνάρτηση με τη θερμοκρασία έκθεσης



Σχήμα 12.21: Απώλεια μάζας (%) των γεωπολυμερικών κονιαμάτων με μετακαολίνη MK2, σε συνάρτηση με τη θερμοκρασία έκθεσης

12.4.3. Μεταβολή όγκου

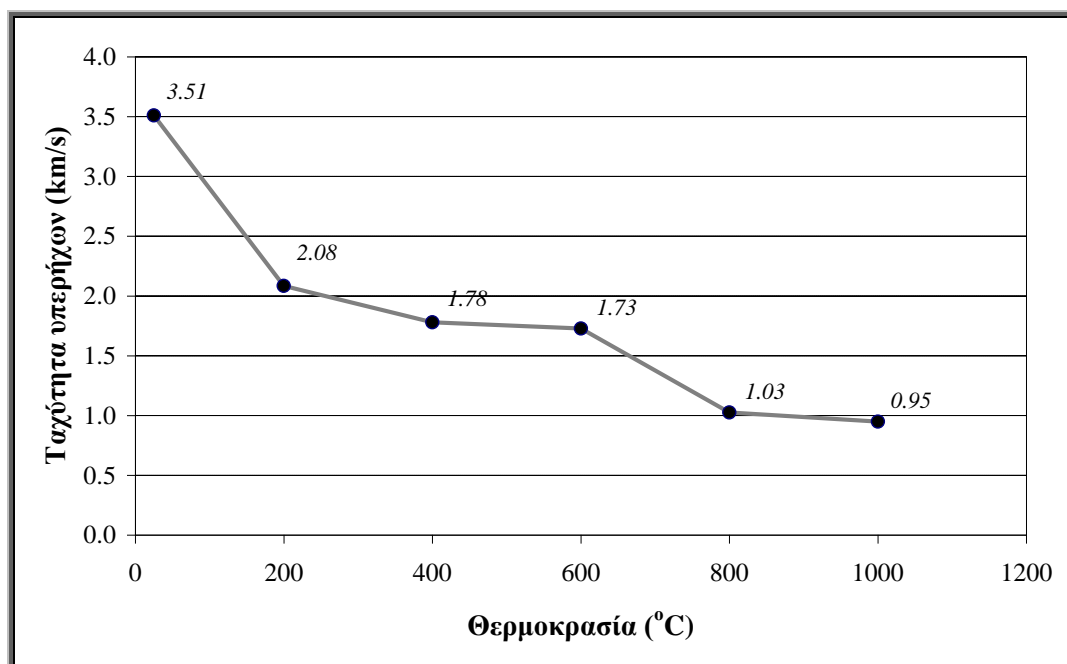
Το Σχήμα 12.22 παρουσιάζει την (%) απώλεια όγκου των κονιαμάτων σε σχέση με τη θερμοκρασία έκθεσης. Μέχρι και τους 600°C, η συρρίκνωση είναι οριακή (~1%), αυξάνεται στους 800°C και τετραπλασιάζεται στους 1000 °C (~8%).



Σχήμα 12.22: Απώλεια όγκου (%) των γεωπολυμερικών κονιαμάτων με μετακαολίνη MK2, σε συνάρτηση με τη θερμοκρασία έκθεσης

12.4.4. Μεταβολή ταχύτητας υπερήχων

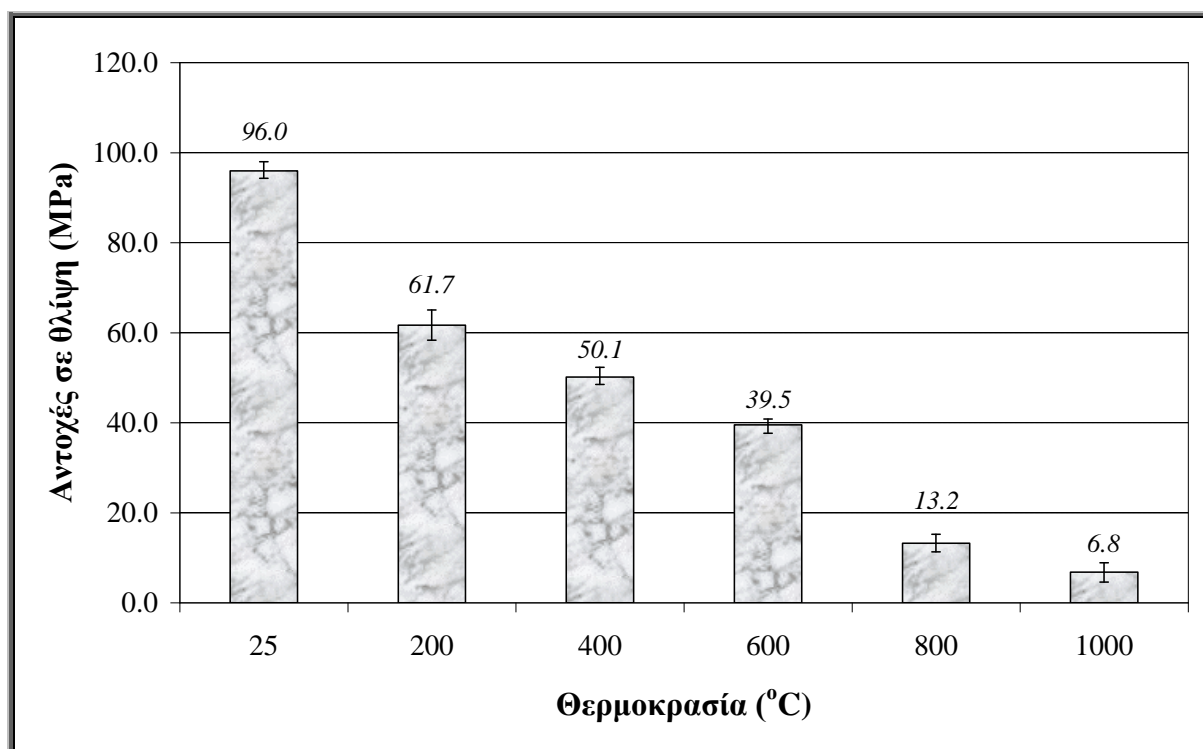
Το Σχήμα 12.23 παρουσιάζει τη μεταβολή της ταχύτητας των υπερήχων των κονιαμάτων σε συνάρτηση με τη θερμοκρασία έκθεσης. Στους 200°C η ταχύτητα των υπερήχων εμφανίζει μία πτώση περίπου 40% η οποία εξακολουθεί με μικρότερο ρυθμό μέχρι τους 1000°C.



Σχήμα 12.23: Ταχύτητα υπερήχων των γεωπολυμερικών κονιαμάτων με μετακαολίνη MK2, σε συνάρτηση με τη θερμοκρασία έκθεσης

12.4.5. Μηχανικές αντοχές

Το Σχήμα 12.24 παρουσιάζει τις αντοχές σε θλίψη των κονιαμάτων γεωπολυμερών με μετακαολίνη MK2 σε σχέση με τη θερμοκρασία έκθεσης. Οι αντοχές σε θλίψη των κονιαμάτων γεωπολυμερών προκύπτουν από το μέσο όρο τριών μετρήσεων. Τα κονιάματα γεωπολυμερών στους 200°C διατηρούν περίπου το 65% των αρχικών τους αντοχών και παρουσιάζουν μία σταδιακή πτώση μέχρι τους 600°C όπου διατηρούν το 40% των αρχικών αντοχών. Σε υψηλότερες θερμοκρασίες η πτώση των αντοχών είναι εντονότερη εξαιτίας της διάσπασης της ασβεστολιθικής άμμου. Στους 1000°C, τα δοκίμια διατηρούν μόλις το 7% των αρχικών αντοχών.

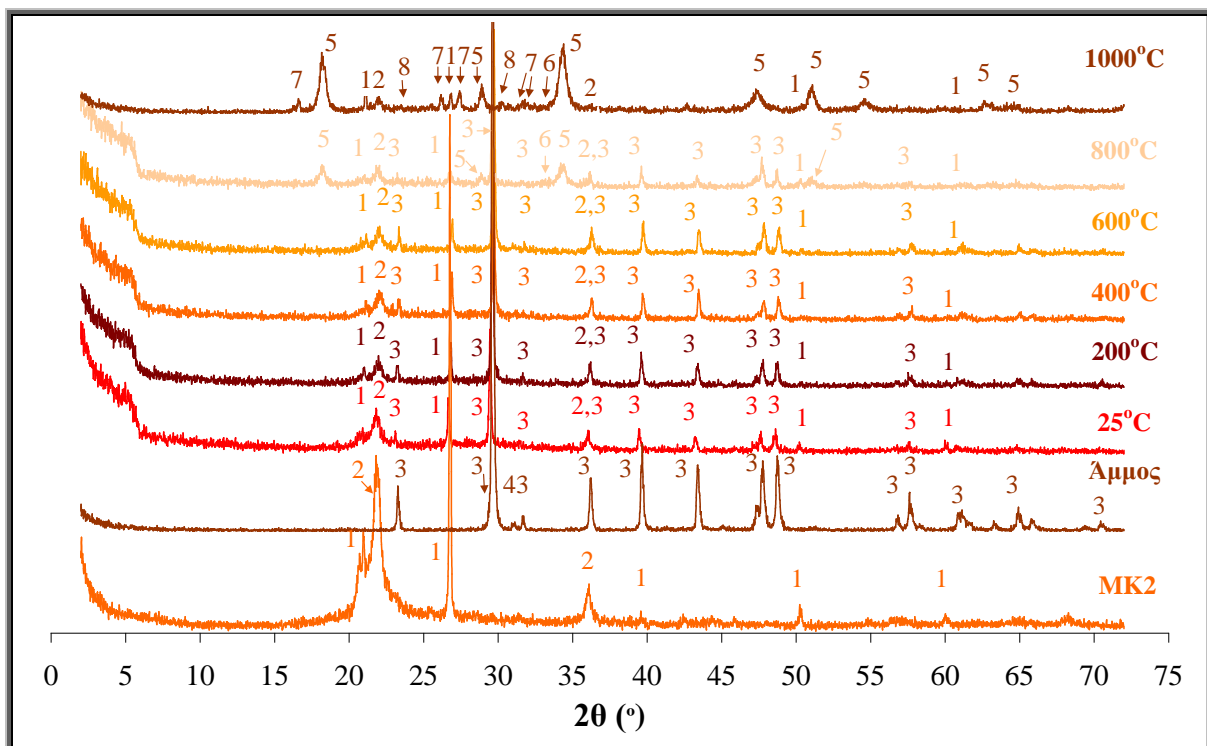


Σχήμα 12.24: Αντοχές σε θλίψη των γεωπολυμερικών κονιαμάτων με μετακαολίνη MK2, σε συνάρτηση με τη θερμοκρασία έκθεσης

12.4.6. Χαρακτηρισμός γεωπολυμερικών κονιαμάτων

Στο Σχήμα 12.25 φαίνονται τα ακτινογραφήματα XRD του μετακαολίνης MK2, της ασβεστολιθικής άμμου και των αντίστοιχων κονιαμάτων σε συνάρτηση με τη θερμοκρασία επεξεργασίας τους. Ο μετακαολίνης MK2 περιέχει χαλαζία ($d=3.34 \text{ \AA}$) και χριστοβαλίτη ($d=4.05 \text{ \AA}$) ενώ η άμμος κυρίως ασβεστίτη ($d=3.04 \text{ \AA}$) και ίχνη δολομίτη ($d=2.89 \text{ \AA}$). Το ακτινογράφημα του κονιαματος που δεν έχουν υποστεί θερμική επεξεργασία φέρει τις χαρακτηριστικές ανακλάσεις των κύριων κρυσταλλικών φάσεων που υπάρχουν και στις πρώτες ύλες αλλά σε χαμηλότερες εντάσεις χωρίς να έχει προκύψει σχηματισμός καινούριων φάσεων. Μέχρι τους 600°C δεν παρατηρούνται διαφορές. Στους 800°C ο ασβεστίτης έχει ασθενέστερες ανακλάσεις σε σχέση με τις προηγούμενες θερμοκρασίες αφού έχει ήδη ξεκινήσει η θερμική διάσπασή του και παρατηρείται ο σχηματισμός του πορτλαντίτη

$\text{Ca}(\text{OH})_2$ ($d=2.63 \text{ \AA}$) από το CaO που προκύπτει κατά τη διάσπαση του ασβεστίτη. Παράλληλα με το σχηματισμό του πορτλαντίτη εμφανίζονται και οι χαρακτηριστικές ασθενείς ανακλάσεις του $\text{Ca}_2\text{SiO}_4 - \gamma\text{C}_2\text{S}$ ($d=2.74 \text{ \AA}$) ενώ οι ανακλάσεις του χαλαζία και του χριστοβαλίτη εξακολουθούν και ανιχνεύονται μέχρι και τους 1000°C . Στο ακτινογράφημα στους 1000°C ενισχύονται οι ανακλάσεις του πορτλαντίτη ενώ δεν υπάρχει καθόλου ασβεστίτης. Οι χαρακτηριστικές ασθενείς ανακλάσεις του $\gamma\text{-C}_2\text{S}$ εξακολουθούν και ανιχνεύονται ενώ σχηματίζονται και οι νέες κρυσταλλικές φάσεις των αστριοειδών του λευκίτη KAlSi_2O_6 ($d=3.27 \text{ \AA}$) και του νεφελίνη NaAlSiO_4 ($d=3.00, 3.83 \text{ \AA}$) με τις ανακλάσεις του τελευταίου να είναι ιδιαίτερα ασθενείς.



Σχήμα 12.25: Διαγράμματα XRD του μετακαολίνης MK2, της ασβεστολιθικής άμμου και των γεωπολυμερικών κονιαμάτων με πρώτη ύλη τον μετακαολίνη MK2, σε συνάρτηση με τη θερμοκρασία επεξεργασίας

(1: χαλαζίας, 2: χριστοβαλίτης, 3: ασβεστίτης, 4: δολομίτης, 5: πορτλαντίτης, 6: $\gamma\text{-C}_2\text{S}$, 7: λευκίτης, 8: νεφελίνης)

12.4.7. Ερμηνεία-Σχολιασμός

Στους 200°C τα δοκίμια έχασαν το 1/3 των αρχικών αντοχών έχοντας συγχρόνως απώλεια μάζας 11.5% και μία πολύ μικρή συρρίκνωση, μόλις 0.5%. Οι μεταβολές αυτές που έχουν υποστεί τα δείγματα επηρέασαν και την ταχύτητα των υπερήχων η οποία μειώθηκε κατά ~40%. Όλες αυτές οι μεταβολές προκαλούνται από την απομάκρυνση κυρίως του προσροφημένου νερού προκαλώντας την έναρξη ανάπτυξης τριχοειδών εσωτερικών τάσεων που διαταράσσουν τη συνοχή των δειγμάτων σε βαθμό όμως που δεν τους προκαλούν εξωτερικές επιφανειακές ρωγμές.

Στους 400°C έχει απομακρυνθεί το νερό που είχε παραμείνει εγκλωβισμένο σε μικρούς πόρους, καθώς και μέρος των -OH ομάδων από την επιφάνεια της γεωπολυμερικής γέλης (dehydroxylation). Η συρρίκνωση δεν ξεπερνά το 1% και η ταχύτητα υπερήχων ελαττώνεται σταδιακά ενώ οι αντοχές σε θλίψη διατηρήθηκαν περίπου στο 50% των αρχικών. Καθώς η θερμοκρασία έκθεσης αυξάνεται, καταγράφεται μία σταδιακή πτώση των αντοχών, τα δοκίμια όμως διατηρούν το 40% των αρχικών αντοχών ακόμα και μετά από έκθεση στους 600°C. Σε μεγαλύτερες θερμοκρασίες καταγράφεται σημαντική απώλεια βάρους και αντοχών που οφείλεται στη διάσπαση του ασβεστίτη. Η απομάκρυνση του CO₂ προκαλεί καταστροφή της συνεκτικότητας των δοκιμίων όπως υποδηλώνεται από την εμφάνιση επιφανειακών ρωγμών, την πτώση της ταχύτητας υπερήχων και των αντοχών.

Στους 800°C τα δείγματα έχουν χάσει περίπου το 20% της αρχικής μάζας λόγω της συνολικής απώλειας νερού και μέρους της μάζας από τη θερμική διάσπαση του ασβεστίτη (υπό μορφή CO₂). Η συρρίκνωση των δοκιμίων είναι μόλις ~2% και παρατηρείται περαιτέρω πτώση της ταχύτητας υπερήχων. Στα δείγματα σχηματίζεται 2CaO·SiO₂ από το CaO που προκύπτει από τη διάσπαση του ασβεστίτη και το οποίο μετατρέπεται σε γ-C₂S κατά την αργή ψύξη. Η μετατροπή αυτή καθώς και η μετατροπή του CaO σε Ca(OH)₂ προκαλούν διόγκωση και ελαττώνουν την συνεκτικότητα των δειγμάτων. Όλες αυτές οι μεταβολές συνοδεύονται με την ανάπτυξη ρωγμών στα δείγματα καθώς και με αποκόλληση μικρών τμημάτων.

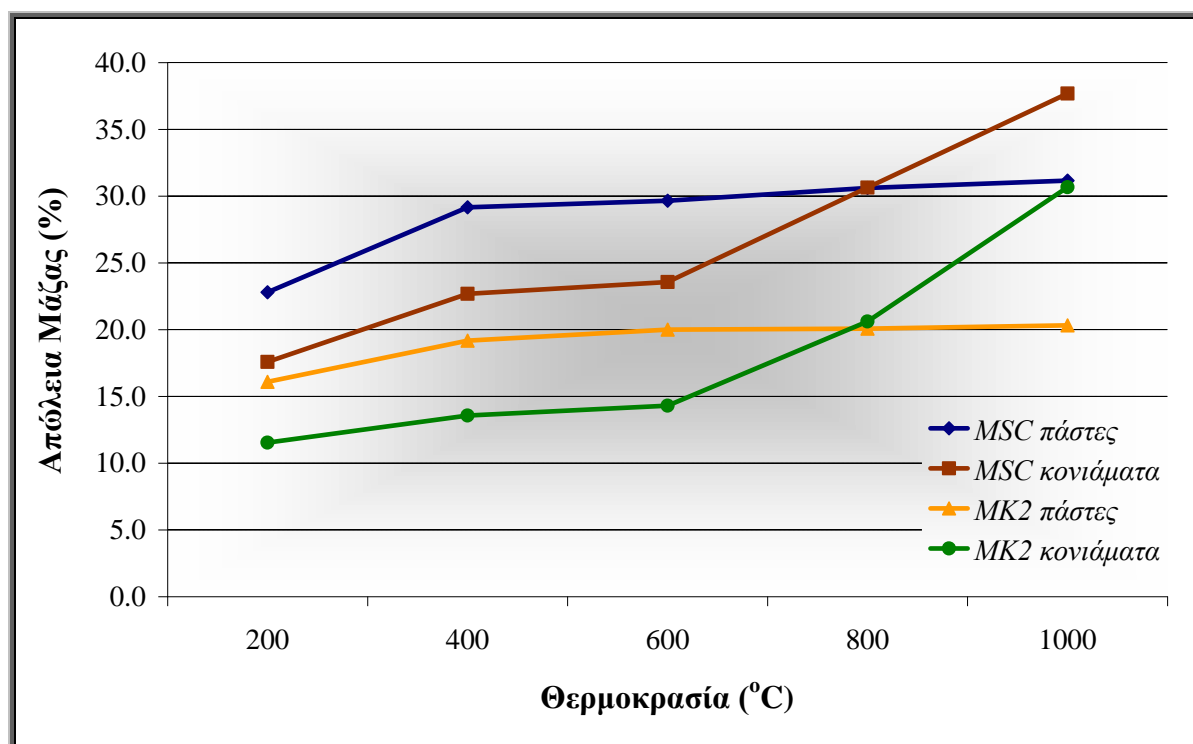
Στους 1000°C τα κονιάματα διατηρούν μόλις το 7% των αντοχών τους. Τα δείγματα έχουν συνολική απώλεια μάζας περίπου 30%, συνολική απώλεια όγκου 8%, πτώση ταχύτητας υπερήχων κατά 70% και παράλληλα εμφανίζουν ρωγμές και αποκόλληση μικρών τμημάτων. Στη θερμοκρασία αυτή έχουν δημιουργηθεί και νέες κρυσταλλικές φάσεις που αντιστοιχούν στο νεφελίνη και τον λευκίτη και που σχηματίζονται από την αντίδραση των οξειδίων που απελευθερώνονται κατά τη διάσπαση του γεωπολυμερικού πλέγματος. Όλες αυτές οι ορυκτολογικές μεταβολές ενισχύουν τη διαταραχή της εσωτερικής συνοχής και έχουν ως αποτέλεσμα τη μεγάλη απώλεια των αρχικών αντοχών των δειγμάτων. Η πυροσυσσωμάτωση προκαλεί συρρίκνωση των δοκιμίων σε μικρότερο βαθμό όμως σε σύγκριση με τις αντίστοιχες πάστες εξαιτίας της παρουσίας της άμμου.

Η ταυτόχρονη συρρίκνωση της γεωπολυμερικής γέλης με τη διόγκωση λόγω της διάσπασης του ασβεστίτη προκαλεί θλιπτικές και εφελκυστικές τάσεις αντίστοιχα σε όλο το δείγμα με αποτέλεσμα την αποκόλληση μικρών τμημάτων από τις ακμές και τις γωνίες του, συμβάλλοντας με τον τρόπο αυτό στην ελάττωση των αντοχών σε θλίψη. Η ύπαρξη του ελεύθερου κρυσταλλικού SiO₂ υπό μορφή χαλαζία και χριστοβαλίτη που εξακολουθεί και υφίσταται σε όλο το θερμοκρασιακό εύρος ενισχύει το ρόλο της άμμου στην αποτροπή της υπερβολικής συρρίκνωσης των δειγμάτων.

12.5. Σύγκριση παστών και κονιαμάτων

Στο Σχήμα 12.26 δίνεται η απώλεια μάζας για τις γεωπολυμερικές πάστες και τα αντίστοιχα κονιάματα. Όπως είναι αναμενόμενο, οι πάστες έχουν μεγαλύτερη απώλεια μάζας από τα αντίστοιχα κονιάματα μέχρι τους 600°C. Η απώλεια μάζας στην περιοχή αυτή οφείλεται στην αφυδάτωση και αφυδροξυλίωση του συνδετικού υλικού και είναι μικρότερη στα κονιάματα όπου είναι μικρότερη και η περιεκτικότητα σε συνδετικό υλικό. Από τους 600°C μέχρι τους 1000°C καταγράφεται μία απότομη αύξηση της απώλειας μάζας στα κονιάματα, η οποία οφείλεται στην απομάκρυνση του CO₂ που προκύπτει από τη διάσπαση του ασβεστόλιθου.

Οι δύο γεωπολυμερικές πάστες διατηρούν μία σταθερή διαφορά ~10% στην απώλεια μάζας, η οποία οφείλεται στη διαφορετική περιεκτικότητα σε μετακαολινίτη και επομένως και σε γεωπολυμερικό υλικό. Η διαφορά αυτή διατηρείται και στα αντίστοιχα κονιάματα.

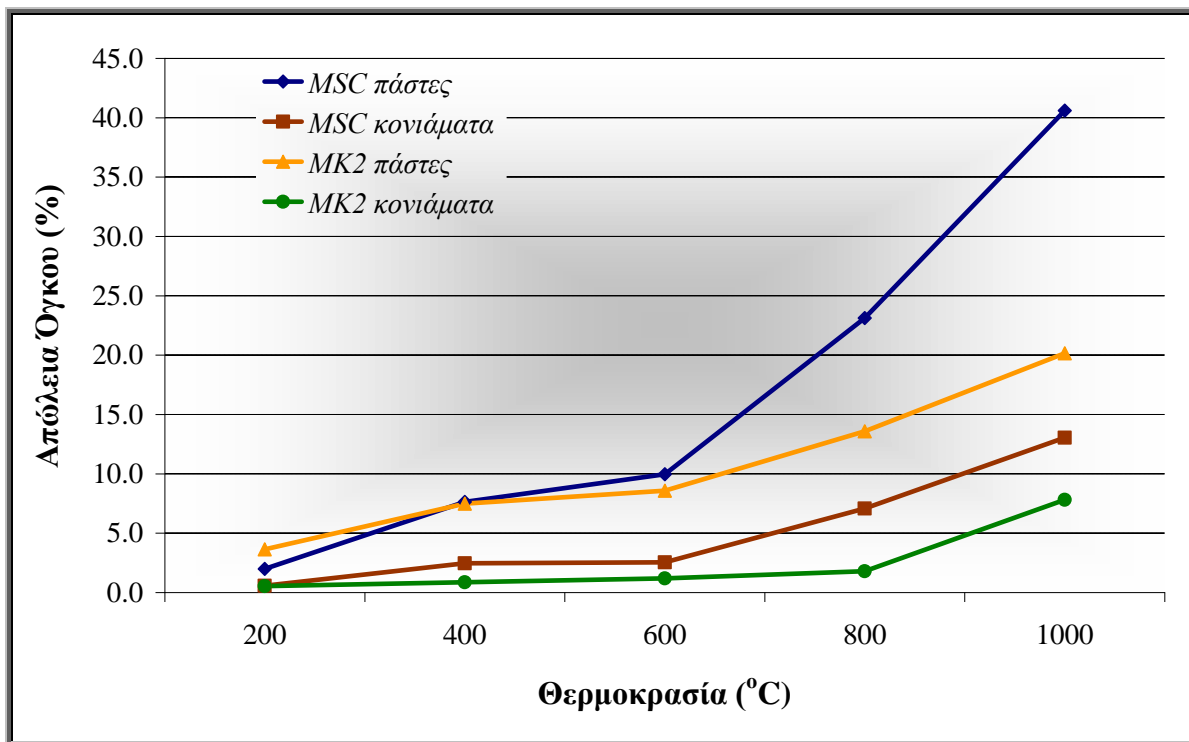


Σχήμα 12.26: Απώλεια μάζας (%) των γεωπολυμερικών παστών και των αντίστοιχων κονιαμάτων, σε σχέση με τη θερμοκρασία έκθεσης

Στο Σχήμα 12.27 δίνεται η (%) συρρίκνωση των δοκιμίων των παστών και των αντίστοιχων κονιαμάτων. Για τους λόγους που αναφέρθηκαν παραπάνω, οι πάστες παρουσιάζουν μεγαλύτερη συρρίκνωση από τα αντίστοιχα κονιάματα. Μετά τους 600°C η πάστα με μετακαολίνη MSC παρουσιάζει ραγδαία αύξηση της συρρίκνωσης η οποία φθάνει το 40% στους 1000°C, δηλαδή σχεδόν διπλάσια από την συρρίκνωση της πάστας με μετακαολίνη MK2. Όπως φαίνεται και από τις φωτογραφίες SEM (Εικόνα 10.4 α και β), στο γεωπολυμερές μετακαολίνη MSC παρατηρείται μεγάλος βαθμός πυροσυσσωμάτωσης στις υψηλές θερμοκρασίες με αποτέλεσμα σημαντική συρρίκνωση του δοκιμίου. Ο μετακαολίνης MSC αποτελείται σχεδόν εξολοκλήρου από μετακαολινίτη ενώ ο μετακαολίνης MK2

αποτελείται περίπου κατά το ήμισυ από χαλαζία και χριστοβαλίτη. Φαίνεται ότι οι κόκκοι της πυριτίας αποτρέπουν την εκτεταμένη πυροσυσσωμάτωση και συρρίκνωση του υλικού.

Τα κονιάματα παρουσιάζουν πολύ μικρότερη συρρίκνωση σε σύγκριση με τις αντίστοιχες πάστες, γεγονός που οφείλεται στην ύπαρξη της άμμου. Το κονίαμα με μετακαολίνη MK2 έχει την καλύτερη συμπεριφορά. Η συρρίκνωση του μέχρι και τους 800°C δεν ξεπερνά το 2%, ενώ στους 1000°C είναι μόλις 7.8%.

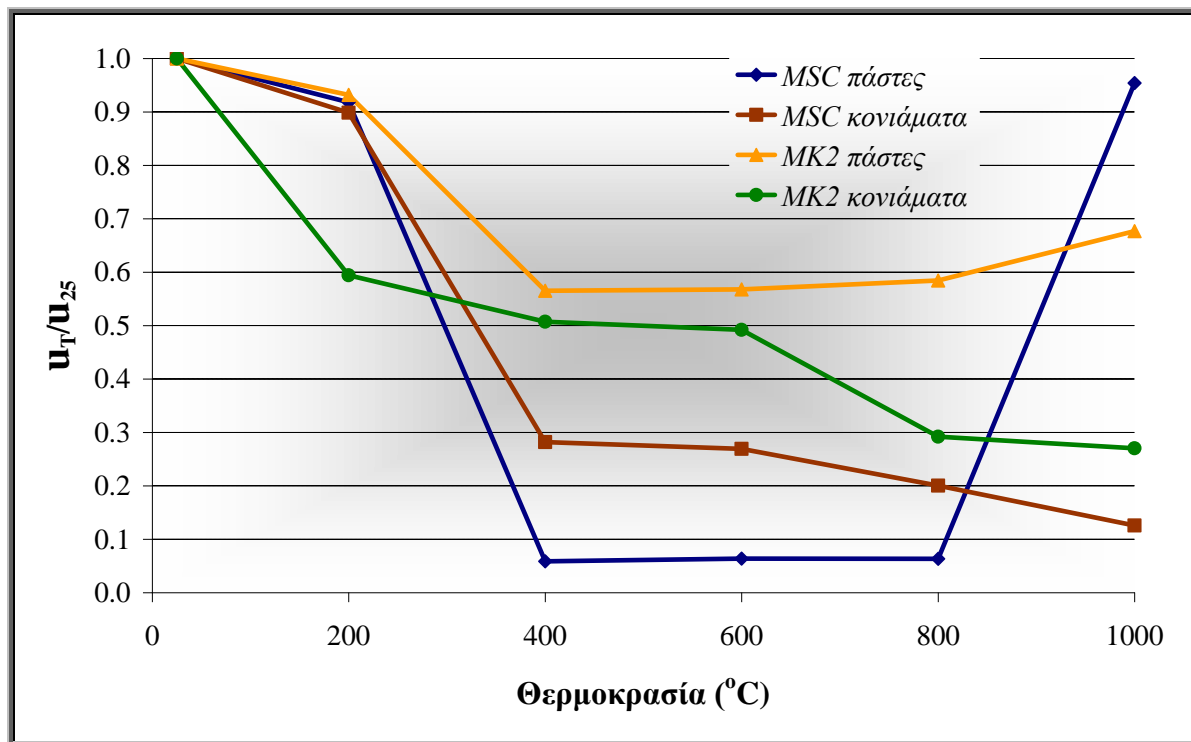


Σχήμα 12.27: Απώλεια όγκου (%) των γεωπολυμερικών παστών και των αντίστοιχων κονιαμάτων, σε σχέση με τη θερμοκρασία έκθεσης

Στο Σχήμα 12.28 δίνεται η ταχύτητα υπερήχων των παστών και των κονιαμάτων σε συνάρτηση με τη θερμοκρασία έκθεσης. Για λόγους σύγκρισης, οι μετρήσεις παρουσιάζονται ως εναπομένονσα ταχύτητα υπερήχων (residual pulse velocity), που είναι ο λόγος U_T/U_{25} , όπου U_T η ταχύτητα υπερήχων μετά από θερμική επεξεργασία σε T °C και U_{25} η ταχύτητα υπερήχων πριν το δοκίμιο υποστεί θερμική επεξεργασία.

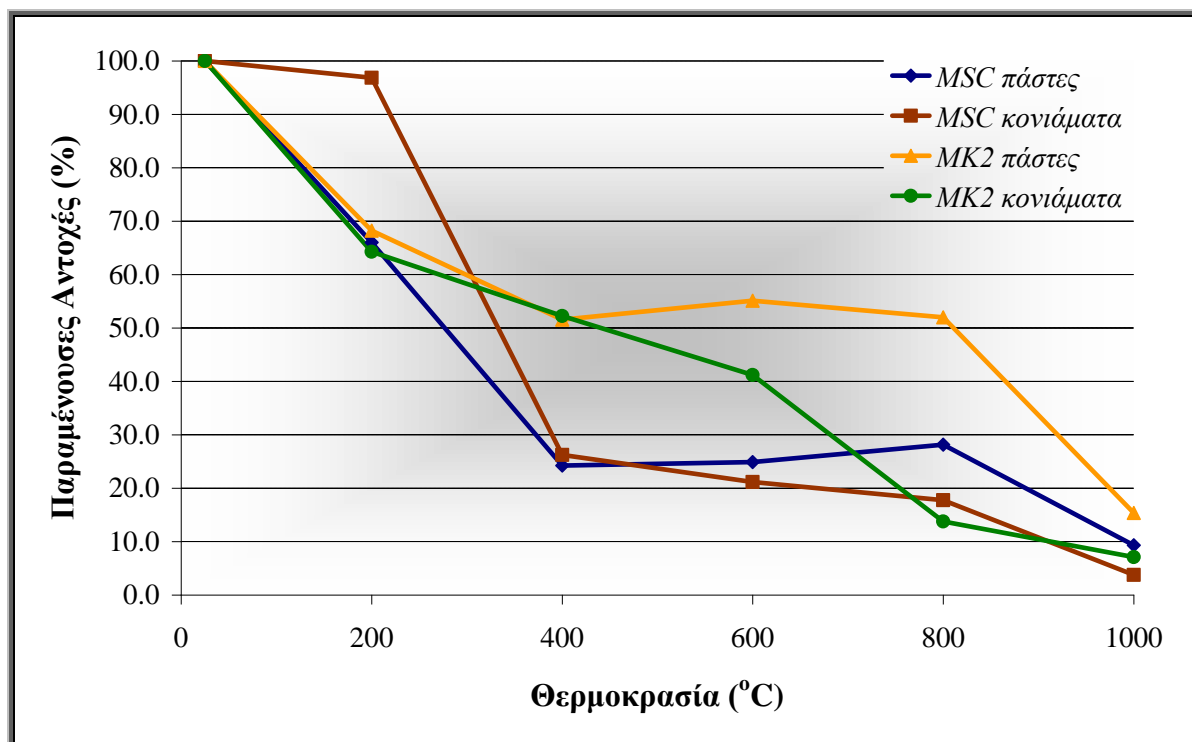
Οι πάστες και τα κονιάματα με μετακαολίνη MSC παρουσιάζουν μία μεγάλη πτώση της ταχύτητας υπερήχων στην περιοχή 200–400°C. Αυτό συνδέεται με τις μικρορωγμές που δημιουργούνται από την αφυδάτωση και αφυδροξυλίωση της γεωπολυμερικής πάστας. Από τους 400°C μέχρι και τους 800°C καταγράφεται μία σχετική σταθερότητα της ταχύτητας υπερήχων και δύο υλικά. Αξιοσημείωτη είναι η απότομη αύξηση της ταχύτητας υπερήχων που παρουσιάζεται στην γεωπολυμερική πάστα με μετακαολίνη MSC μετά τους 800°C. Η αύξηση αυτή πρέπει να συνδέεται με την πύκνωση που συμβαίνει εξαιτίας της ιξώδους πυροσυσσωμάτωσης που έχει παρατηρηθεί στις υψηλές θερμοκρασίες. Η πύκνωση αυτή είναι λιγότερο έντονη στο αντίστοιχο κονίαμα γιατί περιορίζεται από τους κόκκους της άμμου. Οι πάστες και τα κονιάματα από μετακαολίνη MK2 παρουσιάζουν πιο ήπιες μεταβολές στην ταχύτητα υπερήχων. Φαίνεται ότι οι κόκκοι του χαλαζία και του

χριστοβαλίτη που υπάρχουν στην πρώτη ύλη περιορίζουν την ανάπτυξη των μικρορωγμών και βελτιώνουν την εσωτερική συνοχή των δοκιμίων. Για τον ίδιο λόγο, το κονίαμα με μετακαολίνη MK2 παρουσιάζει καλύτερη συμπεριφορά από το κονίαμα με τον μετακαολίνη MSC.



Σχήμα 12.28: Εναπομένονσα ταχύτητα υπερήχων των γεωπολυμερικών παστών και των αντίστοιχων κονιαμάτων, σε σχέση με τη θερμοκρασία έκθεσης

Στο Σχήμα 12.29 παρουσιάζεται το ποσοστό των αντοχών που παραμένουν μετά την έκθεση στις διάφορες θερμοκρασίες. Στους 400°C οι πάστες και τα κονιάματα με μετακαολίνη MK2 διατηρούν περίπου το 50% των αντοχών τους, ενώ τα αντίστοιχα δοκίμια με τον μετακαολίνη MSC, μόλις το 25%. Αυτό είναι σε συμφωνία με τις μετρήσεις μάζας και ταχύτητας υπερήχων όπου οι μεγαλύτερες μεταβολές καταγράφονται στις πάστες και τα κονιάματα με μετακαολίνη MSC. Το κονίαμα με μετακαολίνη MK2 διατηρεί ένα ικανοποιητικό ποσοστό αντοχών (~40%) ακόμη και μετά την έκθεσή του στους 600°C. Η απώλεια αντοχών των κονιαμάτων στις υψηλότερες θερμοκρασίες οφείλεται στη διάσπαση του ασβεστίτη.



Σχήμα 12.29: Παραμένουσες αντοχές (%) των γεωπολυμερικών παστών και των αντίστοιχων κονιαμάτων, σε συνάρτηση με τη θερμοκρασία έκθεσης

12.6. Συμπεράσματα

Στο Κεφάλαιο αυτό μελετήθηκε η συμπεριφορά των γεωπολυμερών μετακαολίνη MSC και MK2 και των αντίστοιχων κονιαμάτων τους σε υψηλές θερμοκρασίες. Από τη μελέτη προέκυψαν τα παρακάτω συμπεράσματα:

- Η έκθεση των γεωπολυμερικών παστών και κονιαμάτων σε υψηλές θερμοκρασίες προκαλεί μεταβολές στη μάζα, τον όγκο, το πορώδες και τις αντοχές σε θλίψη. Τα αίτια αυτών των μεταβολών είναι η αφυδάτωση και αφυδροξυλίωση του γεωπολυμερισμένου υλικού, η ιξώδης πυροσυσσωμάτωση και η πύκνωσή του, ο σχηματισμός νέων κρυσταλλικών φάσεων, η θερμική ασυμβατότητα μεταξύ γεωπολυμερούς και αδρανών και η διάσπαση της ασβεστολιθικής άμμου.
- Το εύρος των παραπάνω μεταβολών εξαρτάται από την ορυκτολογική σύσταση του μετακαολίνη και από την προσθήκη άμμου. Τη χειρότερη συμπεριφορά παρουσιάζουν οι γεωπολυμερικές πάστες που προέρχονται από μετακαολίνη υψηλής καθαρότητας. Αντίθετα η παρουσία χαλαζία και χριστοβαλίτη στην πρώτη ύλη είναι θετική για τη θερμική ανθεκτικότητα των γεωπολυμερικών κονιαμάτων.
- Οι πάστες με μετακαολίνη MSC, στους 600°C, έχουν χάσει το 30% της αρχικής τους μάζας και το 10% του αρχικού όγκου, ενώ διατηρούν το 25% των αντοχών. Στους 1000°C οι αντίστοιχες τιμές είναι 30%, 40% και 10%.

- Οι πάστες με μετακαολίνη MK2, στους 600°C, έχουν χάσει το 20% της αρχικής τους μάζας και το 8% του αρχικού όγκου, ενώ διατηρούν το 55% των αντοχών. Στους 1000°C οι αντίστοιχες τιμές είναι 20%, 20% και 15%.
- Τα κονιάματα με μετακαολίνη MSC, στους 600°C, έχουν χάσει το 23% της αρχικής τους μάζας και το 2% του αρχικού όγκου, ενώ διατηρούν το 20% των αντοχών. Οι αντίστοιχες τιμές για τα κονιάματα με μετακαολίνη MK2 είναι 14%, 1% και 40%. Σε υψηλότερες θερμοκρασίες, η διάσπαση του ασβεστίτη προκαλεί αύξηση της απώλειας μάζας και πτώση των αντοχών.

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 13

ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ

Αντικείμενο της συγκεκριμένης διατριβής είναι η μελέτη της αριστοποίησης της σύνθεσης γεωπολυμερών από μετακαολίνες και η ανθεκτικότητα των γεωπολυμερικών παστών και κονιαμάτων σε υψηλές θερμοκρασίες. Τα αποτελέσματα που προέκυψαν συνοψίζονται ως εξής:

- ❑ Πτωχοί καολίνες, με υψηλή περιεκτικότητα σε δευτερεύουσες ορυκτολογικές φάσεις (χαλαζία, χριστοβαλίτη) μπορούν να χρησιμοποιηθούν, μετά από κατάλληλη θερμική επεξεργασία, ως πρώτες ύλες γεωπολυμερισμού. Τα προϊόντα που προκύπτουν έχουν υψηλές αντοχές σε θλίψη και ικανοποιητική θερμική ανθεκτικότητα.
- ❑ Οι μετακαολίνες παρουσιάζουν υψηλή διαλυτοποίηση σε αλκαλικά διαλύματα. Το εύρος διαλυτοποίησης εξαρτάται από την ορυκτολογική σύσταση των καολινών, την κρυσταλλικότητα του καολινίτη, τη θερμοκρασία έψησης των καολινών και το είδος του αλκαλικού ιόντος. Μεγαλύτερο εύρος διαλυτοποίησης παρουσιάζεται σε διαλύματα NaOH και στους μετακαολίνες που έχουν παραχθεί με έψηση των καολινών στους 650 °C.
- ❑ Ο γεωπολυμερισμός των μετακαολινών είναι μία πολύπλοκη διαδικασία η οποία επηρεάζεται τόσο από τη χημική και ορυκτολογική σύσταση της πρώτης ύλης, όσο και από τη σύσταση του διαλύματος ενεργοποίησης. Η εφαρμογή πολυπαραγοντικών μοντέλων σχεδιασμού πειραμάτων επιτρέπει τον καθορισμό των βέλτιστων συνθηκών σύνθεσης για κάθε πρώτη ύλη.
- ❑ Οι λόγοι M/Al, Na/(Na+K), [Si]/M₂O (M: Na ή/και K) στο αρχικό μείγμα καθορίζουν τη θλιπτική αντοχή, την ορυκτολογική σύσταση και τη μικροδομή των τελικών προϊόντων. Για όλους τους μετακαολίνες που μελετήθηκαν, ο παράγοντας με τη μεγαλύτερη συμβολή στην ανάπτυξη των αντοχών είναι ο λόγος [Si]/M₂O. Ακολουθεί ο λόγος M/Al, ενώ το είδος του αλκαλίου έχει οριακή επίδραση. Για σταθερές τιμές των παραπάνω παραμέτρων, η αύξηση του λόγου $m_{\text{στερεών}}/m_{\text{υγρών}}$ προκαλεί σημαντική αύξηση των αντοχών.
- ❑ Η παρουσία διαλυτού πυριτίου στο διάλυμα ενεργοποίησης ευνοεί τον γεωπολυμερισμό. Χαμηλή ποσότητα διαλυτού πυριτίου ευνοεί το σχηματισμό ζεολιθικών φάσεων που δρουν ανταγωνιστικά στο σχηματισμό της γεωπολυμερικής μήτρας αφού καταναλώνουν για το σχηματισμό τους ποσότητες ιόντων Si, Al και μετάλλων. Ο λόγος M/Al σχετίζεται με τη συμπεριφορά της πρώτης ύλης στο στάδιο της διαλυτοποίησης καθώς και με την ενσωμάτωση του Al στη γεωπολυμερική μήτρα. Μικρή ποσότητα αλκαλίων περιορίζει τη διαλυτοποίηση της πρώτης ύλης ενώ μεγάλη ποσότητα ευνοεί την ενανθράκωση του γεωπολυμερούς.

- ❑ Τα γεωπολυμερή με μετακαολίνη παρουσιάζουν αντοχές σε θλίψη μέχρι και 170 ΜΡα, λίγες μόνο ημέρες μετά τη σύνθεσή τους. Οι αντοχές σε θλίψη ενισχύονται ιδιαίτερα από την ύπαρξη χαλαζία ή/και χριστοβαλίτη στην πρώτη ύλη. Έτσι, οι μετακαολίνες που προέρχονται από πτωχούς καολίνες είναι προτιμητέοι, ως πρώτη ύλη γεωπολυμερισμού, έναντι των υψηλής καθαρότητας και κόστους εμπορικούς μετακαολίνες.
- ❑ Η προσθήκη ασβεστολιθικής άμμου μειώνει τις αντοχές στα γεωπολυμερικά κονιάματα. Η μείωση είναι ανάλογη με το ποσοστό της άμμου. Τα κονιάματα με αναλογία Άμμου/Μετακαολίνη = 3.0 διατηρούν το 30-55% των αντοχών των αντίστοιχων παστών. Η πτώση των αντοχών στα γεωπολυμερικά κονιάματα σχετίζεται με τη μείωση της ποσότητας του συνδετικού υλικού, την αύξηση της ποσότητας του νερού και την αλληλεπίδραση άμμου – διαλύματος ενεργοποίησης.
- ❑ Τα γεωπολυμερή με μετακαολίνη έχουν ικανοποιητική ανθεκτικότητα σε υψηλές θερμοκρασίες. Στους 600°C, οι γεωπολυμερικές πάστες διατηρούν μέχρι και το 55% των αντοχών τους, παρουσιάζοντας συρρίκνωση της τάξης του 8%. Στην ίδια θερμοκρασία, τα γεωπολυμερικά κονιάματα διατηρούν μέχρι και το 40% των αντοχών τους, παρουσιάζοντας συρρίκνωση της τάξης του 1%.
- ❑ Η έκθεση των γεωπολυμερικών παστών και κονιαμάτων σε υψηλές θερμοκρασίες προκαλεί μεταβολές στη μάζα, τον όγκο, το πορώδες και τις αντοχές σε θλίψη. Τα αίτια αυτών των μεταβολών είναι η αφυδάτωση και αφυδροξυλίωση του γεωπολυμερισμένου υλικού, η ιξώδης πυροσυσσωμάτωση και η πύκνωσή του, ο σχηματισμός νέων κρυσταλλικών φάσεων, η θερμική ασυμβατότητα μεταξύ γεωπολυμερούς και αδρανών και η διάσπαση της ασβεστολιθικής άμμου.
- ❑ Η συμπεριφορά των γεωπολυμερών σε υψηλές θερμοκρασίες εξαρτάται από την ορυκτολογική σύσταση του μετακαολίνη και από την προσθήκη άμμου. Τη χειρότερη συμπεριφορά παρουσιάζουν οι γεωπολυμερικές πάστες που προέρχονται από μετακαολίνη υψηλής καθαρότητας. Αντίθετα η παρουσία χαλαζία ή/και χριστοβαλίτη στην πρώτη ύλη είναι θετική για τη θερμική ανθεκτικότητα των γεωπολυμερικών κονιαμάτων.

Από τα παραπάνω προκύπτει ότι κοιτάσματα πτωχά σε καολινίτη και μη κατάλληλα για τις συμβατικές χρήσεις μπορούν να αξιοποιηθούν στην τεχνολογία γεωπολυμερών. Στα πλαίσια της διατριβής, παρασκευάσθηκαν γεωπολυμερή με υψηλές αντοχές και καλή θερμική συμπεριφορά. Με βάση, όμως, τη μεθοδολογία αριστοποίησης που εφαρμόστηκε και επιλέγοντας κάθε φορά το κατάλληλο κριτήριο, είναι εφικτή η σύνθεση γεωπολυμερών με συγκεκριμένες ιδιότητες για εξειδικευμένες χρήσεις.

ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

- [1] N.P. Rajamane, M.C. Nataraja, N. Lakshmanan, P. S. Ambily, Literature Survey on Geopolymer Concretes and a Research Plan in Indian Context, *The Masterbuilder*, Vol. 14, (2012), pp. 148-160
- [2] C. Li, H. Sun, L. Li, A review: The comparison between alkali-activated slag (Si+Ca) and metakaolin (Si+Al) cements, *Cement and Concrete Research*, Vol. 40, (2010), pp. 1341-1349
- [3] <http://www.geopolymer.org> (Geopolymer Institute)
- [4] J.E. Mark, H.R. Allcock, R. West, *Inorganic Polymers*, Second Edition, Oxford University Press, N. York, (2005)
- [5] G. Chala, *Polymer Chemistry An Introduction*, Ellis Horwood, N. York, (1993)
- [6] <http://pslc.ws/macrog/inorg.htm>
- [7] J. Davidovits, Geopolymers and geopolymeric materials, *Journal of Thermal Analysis*, Vol. 35, (1989), pp. 429-441
- [8] J. Davidovits, Geopolymers: Inorganic polymeric new materials, *Journal of Thermal Analysis*, Vol 37, (1991), pp.1633-1656
- [9] J.G.S. Van Jaarsveld, J.S.J. Van Deventer, L. Lorenzen, The Potential use of geopolymeric materials to immobilize toxic metals: Part I. Theory and applications, *Minerals Engineering*, Vol. 10, (1997), pp. 659-669
- [10] J. Davidovits, Transfer and Exploitation of Scientific and Technical Information, EUR 7716, Commission of the European Communities, Luxemburg (1982), p. 316
- [11] R.A. Fletcher, K.J.D. MacKenzie, C.L. Nicholson, S. Shimada, The composition range of aluminosilicate geopolymers, *Journal of the European Ceramic Society*, Vol. 25, (2005), pp. 1471-1477
- [12] V.F.F. Barbosa, K.J.D. MacKenzie, Synthesis and thermal behaviour of potassium sialate geopolymers, *Materials Letters*, Vol. 57, (2003), pp. 1477-1482
- [13] V.F.F. Barbosa, K.J.D. MacKenzie, C. Thaumaturgo, Synthesis and characterisation of materials based on inorganic polymers of alumina and silica: sodium polysialate polymers, *International Journal of Inorganic Materials*, Vol. 2, (2000), pp. 309-317
- [14] Z. Aly, E.R. Vance, D.S. Perera, J.V. Hanna, C.S. Griffith, J. Davis, D. Durce, Aqueous leachability of metakaolin-based geopolymers with molar ratios of Si/Al = 1.5-4, *Journal of Nuclear Materials*, Vol. 378, (2008), pp. 172-179
- [15] J. Davidovits, SPE PACTEC '79, Society of Plastic Engineers, Brookfield Center, USA (1979), p. 151
- [16] J. Davidovits, *Geopolymer: Chemistry & Applications*, 2nd Edition, Institut Geopolymère, France, (2008)
- [17] W. Loewenstein, The distribution of aluminum in the tetrahedral of silicates and aluminates, *Mineralogical Society of America*, Vol. 39, (1954), pp. 92-96
- [18] P. Duxson, The Structure and Thermal Evolution of Metakaolin Geopolymers, Phd Thesis, The University of Melbourne, (2006)
- [19] R. Xu, W. Pang, J. Yu, Q. Huo, J. Chen, *Chemistry of Zeolites and Related Porous Materials: Synthesis and Structure*, John Wiley & Sons, Asia, (2007)
- [20] A.R. Loiola, J.C.R.A. Andrade, J.M. Sasaki, L.R.D. Da Silva, Structural analysis of zeolite NaA synthesized by a cost-effective hydrothermal method using kaolin and its use as water softener, *Journal of Colloid and Interface Science*, Vol. 367, (2012), pp. 34-39

- [21] M. Alkan, C. Hopa, Z. Yilmaz, H. Güler, The effect of alkali concentration and solid/liquid ratio on the hydrothermal synthesis of zeolite NaA from natural kaolinite, *Microporous and Mesoporous Materials*, Vol. 86, (2005), pp. 176–184
- [22] N. Murayama, H. Yamamoto, J. Shibata, Mechanism of zeolite synthesis from coal fly ash by alkali hydrothermal reaction, *International Journal of Mineral Processing*, Vol. 64, (2002), pp. 1-17
- [23] N. Murayama, T. Takahashi, K. Shuku, H. Lee, J. Shibata, Effect of reaction temperature on hydrothermal syntheses of potassium type zeolites from coal fly ash, *International Journal of Mineral Processing*, Vol. 87, (2008), pp. 129–133
- [24] K. Ojha, N. C. Pradhan, A.N. Samanta, Zeolite from fly ash: synthesis and characterization, *Bulletin of Materials Science*, Vol. 27, (2004), pp. 555-564
- [25] P.A. Howel, United States Patent Office, 3,114,603 (1963)
- [26] V.D. Glukhovskiy, *Soil Silicate Articles and Structures*, Budivelnyk Publisher, Kiev (1967)
- [27] C. Shi, A. Fernández-Jiménez, A. Palomo, New cements for the 21st century: The pursuit of an alternative to Portland cement, *Cement and Concrete Research*, Vol. 41, (2011), pp. 750-763
- [28] F. Pacheco-Torgal, J. Castro-Gomes, S. Jalali, Alkali-activated binders: A review Part 1. Historical background, terminology, reaction mechanisms and hydration products, *Construction and Building Materials*, Vol. 22, (2008), pp. 1305–1314
- [29] J.C. Petermann, A. Saeed, *Alkali-Activated Geopolymers: A Literature Review*, Air Force Research Laboratory Materials and Manufacturing Directorate, Panama City, (2012)
- [30] J. Davidovits, *Mineral polymers and methods of making them*, United States Patent 4349386, (1982)
- [31] H. Xu, J.S.J. Van Deventer, The geopolymerisation of alumino-silicate minerals, *International Journal of Mineral Processing*, Vol. 59, (2000), pp. 247-266
- [32] H. Xu, J.S.J. Van Deventer, G.C. Lukey, Effect of Alkali Metals on the Preferential Geopolymerization of Stilbite/Kaolinite Mixtures, *Industrial & Engineering Chemistry Research*, Vol. 40, (2001), pp. 3749–3756
- [33] P. Duxson, A. Fernández-Jimenez, J.L. Provis, G.C. Luckey, A. Palomo, J.S.J. Van Deventer, Geopolymer Technology: the current state of the art, *Advances in geopolymer science and technology*, *Journal of Materials Science*, Vol. 42, (2007), pp. 2917-2933
- [34] W.K.W. Lee, J.S.J. Van Deventer, Structural reorganisation of class F fly ash in alkaline silicate solutions, *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, Vol. 211, (2002), pp. 49-66
- [35] J.L. Provis, P. Duxson, J.S.J. Van Deventer, G.C. Luckey, The role of mathematical modelling and gel chemistry in advancing geopolymer technology, *Chemical Engineering Research and Design*, Vol. 83, (2005), pp. 853–860
- [36] D. Hardjito, S.E. Wallah, D.M.J. Sumajouw, B.V. Rangan, Properties of Geopolymer Concrete with Fly Ash as Source Material: Effect of Mixture Composition, *Seventh CANMET/ACI International Conference on Recent Advances in Concrete Technology*, (2004), Las Vegas, USA
- [37] A. Fernández-Jiménez, A. Palomo, M. Criado, Microstructure development of alkali activated fly- ash cement: a descriptive model, *Cement and Concrete Research*, Vol. 35, (2005), pp. 1204-1209
- [38] J.W. Phair, J.S.J. Van Deventer, Characterization of fly-ash-based geopolymeric binders activated with sodium aluminate, *Industrial & Engineering Chemistry Research*, Vol. 41, (2002), pp. 4242-4251
- [39] S. Andini, R. Cioffi, F. Colangelo, T. Grieco, F. Montagnaro, L. Santoro, Coal fly ash as raw material for the manufacture of geopolymer-based products, *Waste Management*, Vol. 28, (2007), pp. 416-423
- [40] M. Criado, A. Palomo, A. Fernández-Jiménez, Alkali activation of fly ashes. Part 1: Effect of curing conditions on the carbonation of the reaction products, *Fuel*, Vol. 84, (2005), pp. 2048-2054

- [41] Χ. Παναγιωτοπούλου, Σύνθεση και ιδιότητες γεωπολυμερών από βιομηχανικά πετρώματα και παραπροϊόντα, Διδακτορική Διατριβή, Ε.Μ.Π., Αθήνα, (2009)
- [42] Χ. Παναγιωτοπούλου, Θ. Περράκη, Γ. Κακάλη, Σ. Τσιβιλής, Σ. Κόλλιας, Ν. Σκορδάκη, Διερεύνηση της αξιοποίησης της Ιπτάμενης Τέφρας στην τεχνολογία των γεωπολυμερών, 1^ο Πανελλήνιο Συνέδριο Δομικών Υλικών και Στοιχείων, Αθήνα, (2008)
- [43] C.K. Yip, G.C. Luckey, J.S.J. Van Deventer, The coexistence of geopolymeric gel and calcium silicate hydrate at the early stage of alkaline activation, *Cement and Concrete Research*, Vol. 35, (2005), pp. 1688-1697
- [44] D. Zaharaki, K. Komnitsas, Effect of additives on the compressive strength of slag-based inorganic polymers, *Global Nest Journal*, Vol. 11, (2009), pp. 137-146
- [45] K. Komnitsas, D. Zaharaki, V. Perdikatsis, Geopolymerisation of low calcium ferronickel slags, *Journal of Materials Science*, Vol. 42, (2007), pp. 3073-3082
- [46] J.S.J. Van Deventer, J.L. Provis, P. Duxson, G.C. Luckey, Reaction mechanisms in the geopolymeric conversion of inorganic waste to useful products, *Journal of Hazardous Materials*, Vol. 139, (2007), pp. 506-513
- [47] K. Singer, Statistical mechanics, *Special Periodical Reports, Volume 2*, Chemical Society (Great Britain), (1974)
- [48] Θ. Σκουλικίδης, Φυσικοχημεία I₂, I. Οι καταστάσεις της ύλης 2. Διαλύματα-Κολλοειδή, Αδρομερή-Πλάσμα, ΣΤ' Έκδοση, Ε.Μ.Π., Αθήνα, (1984)
- [49] V.I. Babushkin, G.M. Matveyev, O.P. Mchedlov-Petrosyan, *Thermodynamics of Silicates*, Springer-Verlag, Berlin, (1985)
- [50] A.V. McCormick, A.T. Bell, C.J. Radke, Influence of alkali-metal cations on silicon exchange and silicon-29 spin relaxation in alkaline silicate solutions, *The Journal of Physical Chemistry*, Vol. 93, (1989), pp. 1737-1741
- [51] W.M. Hendricks, A.T. Bell, C.J. Radke, Effect of organic and alkali metal cations on the distribution of silicate anions in aqueous solutions, *The Journal of Physical Chemistry*, Vol. 95, (1991), pp. 9513-9518
- [52] A. Fernández-Jiménez, A. Palomo, I. Sobrados, J. Sanz, The role played by the reactive alumina content in the alkaline activation of fly ashes, *Microporous and Mesoporous Materials*, Vol. 91, (2006), pp. 111-119
- [53] J.L. Provis, G.C. Lukey, J.S.J. Van Deventer, Do Geopolymers Actually Contain Nanocrystalline Zeolites? A Reexamination of Existing Results, *Chemistry of Materials*, Vol. 17, (2005), pp. 3075-3085
- [54] S. Alonso, A. Palomo, Alkaline activation of metakaolin and calcium hydroxide mixtures: influence of temperature, activator concentration and solids ratio, *Materials Letters*, Vol. 47, (2001), pp. 55-62
- [55] J.G.S. Van Jaarsveld, J.S.J. Van Deventer, G.C. Lukey, The effect of composition and temperature on the properties of fly ash- and kaolinite-based geopolymers, *Chemical Engineering Journal*, Vol. 89, (2002), pp. 63-73
- [56] D. Khale, R. Chaudhary, Mechanism of geopolymerization and factors influencing its development: a review, *Journal of Materials Science*, Vol. 42, (2007), pp. 729-746
- [57] M. Rowles, B. O'Connor, Chemical optimisation of the compressive strength of aluminosilicate geopolymers synthesised by sodium silicate activation of metakaolinite, *Journal of Materials Chemistry*, Vol. 13, (2003), pp. 1161-1165
- [58] M. Rowles, B. O'Connor, Chemical and Structural Microanalysis of Aluminosilicate Geopolymers Synthesized by Sodium Silicate Activation of Metakaolinite, *Journal of the American Ceramic Society*, Vol. 92, (2009), pp. 2354-2361

- [59] H. Rahier, B. Van Mele, M. Biesemans, J. Wastiels, X. Wu, Low-temperature synthesized aluminosilicate glasses, Part I Low-temperature reaction stoichiometry and structure of a model compound, *Journal of Materials Science*, Vol. 31, (1996), pp. 71-79
- [60] H. Rahier, B. Van Mele, J. Wastiels, Low-temperature synthesized aluminosilicate glasses, Part II Rheological transformations during low-temperature cure and high-temperature properties of a model compound, *Journal of Materials Science*, Vol. 31, (1996), pp. 80-85
- [61] H. Rahier, W. Simons, B. Van Mele, M. Biesemans, Low-temperature synthesized aluminosilicate glasses, Part III Influence of the composition of the silicate solution on production, structure and properties, *Journal of Materials Science*, Vol. 32, (1997), pp. 2237-2247
- [62] H. Rahier, J. Wastiels, M. Biesemans, R. Willem, G. Van Assche, B. Van Mele, Reaction mechanism, kinetics and high temperature transformations of geopolymers, *Journal of Materials Science*, Vol. 42, (2007), pp. 2982–2996
- [63] C.A. Rees, J.L. Provis, G.C. Lukey, J.S.J. van Deventer, The mechanism of geopolymer gel formation investigated through seeded nucleation, *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, Vol. 318, (2008), pp. 97–105
- [64] J.G.S. Van Jaarsveld, J.S.J. Van Deventer, G.C. Lukey, The characterisation of source materials in fly ash based geopolymers, *Materials Letters*, Vol. 57, (2003), pp. 1272-1280
- [65] J.L. Provis, C.Z. Yong, P. Duxson, J.S.J. van Deventer, Correlating mechanical and thermal properties of sodium silicate-fly ash geopolymers, *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, Vol. 336, (2009), pp. 57–63
- [66] D. Panyas, I.P. Giannopoulou, T. Perraki, Effect of synthesis parameters on the mechanical properties of fly ash-based geopolymers, *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, Vol. 301, (2007), pp. 246–254
- [67] Χ. Παναγιωτοπούλου, Θ. Περράκη, Σ. Τσιβιλής, Γ. Κακάλι, Σύνθεση Γεωπολυμερών με Ιπτάμενη Τέφρα, 6^ο Πανελλήνιο Επιστημονικό Συνέδριο Χημικής Μηχανικής, Αθήνα, (2007), Α Τόμος, σελ. 257-260
- [68] Ch. Panagiotopoulou, G. Kakali, N. Skordaki, Th. Perraki, S. Tsivilis, A study on the alkaline dissolution and geopolymerisation of the Hellenic Fly Ash, *Ceramic Engineering and Science Proceedings*, Vol. 29, (2009), pp. 165-174
- [69] Ch. Panagiotopoulou, G. Kakali, S. Tsivilis, T. Perraki, M. Perraki, The effect of Si/Al ratio on the strength development and microstructure of fly ash and slag based geopolymers, 13th International Congress on the Chemistry of Cement, Madrid, Spain, (2011)
- [70] W. Mozgawa, J. Deja, Spectroscopic studies of alkaline activated slag geopolymers, *Journal of Molecular Structure*, Vol. 924, (2009), pp. 434-441
- [71] Z. Yunsheng, S. Wei, C. Qianli, C. Lin, Synthesis and heavy metal immobilization behaviors of slag based geopolymer, *Journal of Hazardous Materials*, Vol. 143, (2007), pp. 206-213
- [72] S. Bernal, R. De Gutierrez, S. Delvasto, E. Rodriguez, Performance of an alkali-activated slag concrete reinforced with steel fibers, *Construction and Building Materials*, Vol. 24, (2010), pp. 208-214
- [73] K. Komnitsas, D. Zaharaki, V. Perdikatsis, Effect of synthesis parameters on the compressive strength of low-calcium ferronickel slag inorganic polymers, *Journal of Hazardous Materials*, Vol. 161, (2009), pp. 760-768
- [74] K. Komnitsas, D. Zaharaki, G. Bartzas, Effect of sulphate and nitrate anions on heavy metal immobilisation in ferronickel slag geopolymers, *Applied Clay Science*, Vol. 73, (2013), pp. 103–109
- [75] D. Zaharaki, K. Komnitsas, Effect of additives on the compressive strength of slag-based inorganic polymers, *Global Nest Journal*, Vol. 11, (2009), pp. 137-146
- [76] D. Zaharaki, K. Komnitsas, Long term behaviour of ferronickel slag inorganic polymers in various environments, *Fresenius Environmental Bulletin*, Vol. 21, (2012), pp. 2436-2440

- [77] I. Maragkos, I.P. Giannopoulou, D. Panias, Synthesis of ferronickel slag-based geopolymers, *Minerals Engineering*, Vol. 22, (2009), pp. 196-203
- [78] Ch. Panagiotopoulou, G. Kakali, Th. Perraki, M. Perraki, S. Tsivilis, Synthesis and Characterisation of slag based geopolymers, *Materials Science Forum*, Vol. 636-637, (2010), pp. 155-160
- [79] Δ. Ζαχαράκη, Συμβολή στη διερεύνηση των μηχανισμών γεωπολυμερισμού μεταλλουργικών αποβλήτων με έμφαση στις σκωρίες ηλεκτροκαμίνων, Διδακτορική Διατριβή, Πολυτεχνείο Κρήτης, Χανιά, (2009)
- [80] F. Puertas, S. Martinez-Ramirez, S. Alonso, T. Vasquez, Alkali activated fly ash/slag cement. Strength behaviour and hydration products, *Cement and Concrete Research*, Vol.30, (2000), pp. 1625–1632
- [81] F. Puertas, A. Fernández-Jiménez, Mineralogical and microstructural characterisation of alkali-activated fly ash/slag pastes, *Cement and Concrete Composites*, Vol. 25, (2003), pp. 287–292
- [82] Y. Zhang, W. Sun, Z. Li, X. Zhou, Eddie, C. Chau, Impact properties of geopolymer based extrudates incorporated with fly ash and PVA short fiber, *Construction and Building Materials*, Vol. 22, (2008), pp. 370–383
- [83] Y. Zhang, W. Sun, W. She, G. Sun, Synthesis and heavy metal immobilization behaviors of fly ash based geopolymer, *Journal of Wuhan University of Technology-Materials Science Edition*, Vol. 24, (2009), pp. 819-825
- [84] Y. Zhang, W. Sun, Q. Chen, L. Chen, Synthesis and heavy metal immobilization behaviors of slag based geopolymer, *Journal of Hazardous Materials*, Vol. 143, (2007), pp. 206–213
- [85] H. Xu, J.S.J. van Deventer, The effect of alkali metals on the formation of geopolymeric gels from alkali feldspars, *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, Vol. 216, (2003), pp. 27-44
- [86] Κ. Τσακαλάκης, Τεχνολογία παραγωγής τσιμέντου και σκυροδέματος, Ε.Μ.Π., Αθήνα, (2010)
- [87] Χ. Παναγιωτοπούλου, Συμπεριφορά γεωπολυμερών από ιπτάμενη τέφρα σε υψηλές θερμοκρασίες. Σύγκριση με τσιμεντοκονιάματα, Μεταπτυχιακή Εργασία, Εθνικό Μετσόβιο Πολυτεχνείο, Αθήνα, (2011)
- [88] R.I. Yousef, B. El-Eswed, M. Alshaaer, F. Khalili, H. Khoury, The influence of using Jordanian natural zeolite on the adsorption, physical, and mechanical properties of geopolymer products, *Journal of Hazardous Materials*, Vol. 165, (2009), pp. 379-387
- [89] V. Vaou, D. Panias, Thermal insulating foamy geopolymers from perlite, *Minerals Engineering*, Vol. 23, (2010), pp. 1146-1151
- [90] Σ. Τσίμας, Σ. Τσιβιλής, Επιστήμη και τεχνολογία τσιμέντου, Ε.Μ.Π., Αθήνα, (2003)
- [91] C. Isabella, G.C. Lukey, H.Xu, J.S.J. van Deventer, The effect of aggregate particle size on formation of geopolymeric gel, *Advanced Materials for Construction of Bridges, Buildings, and Other Structures III*, Eds, ECI Symposium Series, Vol. P05, (2003)
- [92] C.K. Yip, J.L. Provis, G.C. Lukey, J.S.J. van Deventer, Carbonate mineral addition to metakaolin-based geopolymers, *Cement and Concrete Composites*, Vol. 30, (2008), pp. 979-985
- [93] F. Pacheco-Torgal, J. Castro-Gomes, S. Jalali, Investigations about the effect of aggregates on strength and microstructure of geopolymeric mine waste mud binders, *Cement and Concrete Research*, Vol.37, (2007), pp. 933-941
- [94] V.F.F. Barbosa, K.J.D. MacKenzie, Thermal behaviour of inorganic geopolymers and composites derived from sodium polysialate, *Materials Research Bulletin*, Vol. 38, (2003), pp. 319-331
- [95] W.K.W. Lee, J.S.J. Van Deventer, The interface between natural siliceous aggregates and geopolymers, *Cement and Concrete Research*, Vol. 34, (2004), pp. 195-206
- [96] http://www.quartzpage.de/gen_mod.html

- [97] D.C. Comrie, J.H. Paterson, D.J. Ritcey, Applications of geopolymer technology to waste stabilization, 3rd International Conference on New Frontiers of Hazardous Waste Management, (1989), pp. 161-165
- [98] F. Škvára, T. Jilek, L. Kopecký, Geopolymer materials based on fly ash, *Ceramics Silikáty*, Vol. 49, (2005), pp. 195-204
- [99] B. V. Rangan, D. Sumajouw, S. Wallah, D. Hardjito, Reinforced Low-Calcium Fly Ash-Based Geopolymer Concrete Beams and Columns, 31st Conference on Our World In Concrete & Structures, Singapore, (2006)
- [100] <http://cmr.curtin.edu.au/research/geopolymers.cfm>
- [101] <http://www.zeobond.com>
- [102] <http://www.zeostone.com.au>
- [103] J. Davidovits, D. C. Comrie, J.H. Paterson, D.J. Ritcey, Geopolymeric concretes for environmental protection, *Concrete International: Design & Construction*, Vol.12, (1990), pp. 30-40
- [104] J.G.S. Van Jaarsveld, J.S.J. Van Deventer, L. Lorenzen. Factors affecting the immobilization of metals in geopolymerized fly ash. *Metallurgical and Materials Transactions B*. Vol. 29, (1998), pp. 283-291
- [105] J.G.S. Van Jaarsveld, J.S.J. Van Deventer. The effect of metal contaminants on the formation and properties of waste-based geopolymers. *Cement and Concrete Research*, Vol. 29, (1999), pp. 1189-1200.
- [106] J.G.S. Van Jaarsveld, J.S.J. Van Deventer, A. Schwartzman. The potential use of geopolymeric materials to immobilize toxic metals: Part II. Material and Leaching Characteristics. *Minerals Engineering*, Vol. 12, (1999), pp. 75-91
- [107] European R&D project BRITE-EURAM BE-7355-93: Cost-effective Geopolymeric cement for innocuous stabilization of toxic elements (GEOCISTEM). Final Report, April 1997
- [108] Z. Li, Z. Ding, Y. Zhang, Development of Sustainable Cementitious Materials, International Workshop on Sustainable Development and Concrete Technology, Beijing, China, (2004), pp. 55-76
- [109] J. Davidovits, 30 Years of Successes and Failures in Geopolymer Applications. Market Trends and Potential Breakthroughs, Geopolymer 2002 Conference, (2002), Melbourne, Australia
- [110] T. Hanzliček, M. Steinerová, P. Straka, I. Perná, P. Siegl, T. Švarcova, Reinforcement of the terracotta sculpture by geopolymer composite, *Materials and Design*, Vol. 30, (2009), pp. 3229–3234
- [111] J. Davidovits, X-Rays Analysis and X-Rays Diffraction of casing stones from the pyramids of Egypt, and the limestone of the associated quarries, *Science in Egyptology, Proceedings of the Science in Egyptology Symposia*, Manchester, U.K., (1984), pp. 511-520
- [112] G. Demortier, PIXE, PIGE and NMR study of the masonry of the pyramid of Cheops at Giza, *Nuclear Instruments and Methods, Physics Research B*, Vol. 226, (2004), pp. 98 – 109
- [113] <http://www.philipcoppens.com/davidovits.html>
- [114] B. Majidi, Geopolymer technology, from fundamentals to advanced applications: a review, *Materials Technology*, Vol.24, (2009), pp. 79-87
- [115] Θ. Περράκη-Λοϊσίου, Βιομηχανικά Ορυκτά και Πετρώματα (Σημειώσεις), Ε.Μ.Π., Αθήνα, (2007)
- [116] Α. Τσιραμπίδης, Ιζηματογενή Πετρώματα, Εκδόσεις Γιαχούδη, Θεσσαλονίκη, (2008)
- [117] http://www.geo.auth.gr/106/8_silicates/phyll/kaolinite.htm
- [118] H.H. Murray, Applied Clay Mineralogy, Occurrences, Processing and Application of Kaolins, Bentonites, Palygorskite-Sepiolite, and Common Clays, *Developments in Clay Science*, 2, Elsevier, (2007)
- [119] Α. Κατερινόπουλος, Μ. Σταματάκης, Εφαρμοσμένη Πετρολογία-Βιομηχανικά Ορυκτά, Ε.Κ.Π.Α., Αθήνα, (2005)

- [120] Α. Κατερινόπουλος, Α. Μαγγανάς, Παραδόσεις μαθημάτων Συστηματικής Ορυκτολογίας, Πανεπιστήμιο Αθηνών, Ε.Κ.Π.Α., Αθήνα, (2003)
- [121] J.M. Justice, Evaluation of metakaolins for use as supplementary cementitious materials, MSc thesis, Georgia Institute of Technology, (2005)
- [122] <http://media-2.web.britannica.com/eb-media/76/2676-004-3893834B.gif>
- [123] Th. Perraki, A. Orfanoudaki, Study of thermally treated kaolinite, Industrial Materials, Ορυκτός Πλούτος, Mineral Wealth, Vol. 130, (2004), pp. 33-40
- [124] G. Kakali, T. Perraki, S. Tsivilis, E. Badogiannis, Thermal treatment of kaolin: the effect of mineralogy on the pozzolanic activity, Applied Clay Science, Vol. 20, (2001), pp. 73-80
- [125] Ε. Μπαδογιάννης, Αξιοποίηση καολινών στην τεχνολογία σκυροδέματος, Διδακτορική Διατριβή, Ε.Μ.Π., Αθήνα, (2002)
- [126] <http://mcgroup.co.uk/news/20120426/global-kaolin-output-trended-higher.html>
- [127] M.R. Wang, D.C. Jia, P.G. He, H. Zhou, Influence of calcination temperature of kaolin on the structure and properties of final geopolymer, Materials Letters, Vol. 64 (2010), pp. 2551-2554
- [128] Z. Zuhua, Y. Xiao, Z. Huajun, C. Yue, Role of water in the synthesis of calcined kaolin-based geopolymer, Applied Clay Science, Vol. 43, (2009), pp. 218-223
- [129] A. Elimbi, H.K. Tchakoute, D. Njopwouo, Effects of calcination temperature of kaolinite clays on the properties of geopolymer cements, Construction and Building Materials, Vol. 25, (2011), pp. 2805-2812
- [130] D.L.Y. Kong, J.G. Sanjayan, K. Sagoe-Crentsil, Factors affecting the performance of metakaolin geopolymers exposed to elevated temperatures, Journal of Materials Science, Vol. 43, (2008), pp. 824-831
- [131] R. Cioffi, L. Maffucci, L. Santoro, Optimization of geopolymer synthesis by calcination and polycondensation of a kaolinitic residue, Resources, Conservation and Recycling, Vol. 40, (2003), pp. 27-38
- [132] P. Rovnanic, Effect of curing temperature on the development of hard structure of metakaolin-based geopolymer, Construction and Building Materials, Vol. 24, (2010), pp. 1176-1183
- [133] W.M. Kriven, J.L. Bell, M. Gordon, Microstructure and Microchemistry of Fully-Reacted Geopolymers and Geopolymer Matrix Composites, Advances in Ceramic Matrix Composites IX, Volume 153, John Wiley & Sons, Inc., NJ, USA, (2006)
- [134] D.S. Perera, R.L. Trautman, Geopolymers with the Potential for Use as Refractory Castables, Advances in technology of materials and materials processing, Vol. 7, (2005), pp. 187-190
- [135] V. Medri, S. Fabbri, A. Ruffini, J. Dedecek, A. Vaccari, SiC-based refractory paints prepared with alkali aluminosilicate binders, Journal of the European Ceramic Society, Vol. 31, (2011), pp. 2155-2165
- [136] O. Burciaga-Diaz, J.I. Escalante-Garcia, A. Gorokhovskiy, Geopolymers based on a coarse low-purity kaolin mineral: Mechanical strength as a function of the chemical composition and temperature, Cement and Concrete Composites, Vol. 34, (2012), pp. 18-24
- [137] P. De Silva, K. Sagoe-Crenstil, The Effect of Al₂O₃ and SiO₂ On Setting and Hardening of Na₂O-Al₂O₃-SiO₂-H₂O Geopolymer Systems, Journal of the Australian Ceramic Society, Vol. 44, (2008), pp. 39-46
- [138] V. Medri, S. Fabbri, J. Dedecek, Z. Sobalik, Z. Tvaruzkova, A. Vaccari, Role of the morphology and the dehydroxylation of metakaolins on geopolymerization, Applied Clay Science, Vol. 50, (2010), pp. 538-545
- [139] J. Davidovits, M. Davidovits, N. Davidovits, Process for obtaining a geopolymeric aluminosilicate and products thus obtained, US Patent N5,342,595, (1994)
- [140] P. Duxson, J.L. Provis, G.C. Lukey, S.W. Mallicoat, W.M. Kriven, J.S.J. Van Deventer, Understanding the relationship between geopolymer composition, microstructure and mechanical

properties, *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, Vol. 269, (2005), pp. 47-58

[141] P. Duxson, S.W. Mallicoat, G.C. Lukey, W.M. Kriven, J.S.J. van Deventer, The effect of alkali and Si/Al ratio on the development of mechanical properties of metakaolin-based geopolymers, *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, Vol. 292, (2007), pp. 8-20

[142] M. Stevenson, K.Sagoe-Crentsil, Relationships between composition, structure and strength of inorganic polymers: Part I Metakaolin-derived inorganic polymers, *Journal of Materials Science*, Vol. 40, (2005), pp. 2023–2036

[143] M. Lizcano, H.S. Kim, S. Basu, M. Radovic, Mechanical properties of sodium and potassium activated metakaolin-based geopolymers, *Journal of Materials Science*, Vol. 47, (2012), pp. 2607-2616

[144] T.R. Yang, T.P.Chang, C.T.Chen, Y.K. Lee, B.T. Chen, Effects of activating solution and liquid/solid ratio on engineering properties of metakaolin-based geopolymer, *Applied Mechanics and Materials*, Vol. 204, (2012), pp. 4101-4104

[145] R.P. Williams, R.D. Hart, and A. Van Riessen, Quantification of the Extent of Reaction of Metakaolin-Based Geopolymers Using X-Ray Diffraction, Scanning Electron Microscopy, and Energy-Dispersive Spectroscopy, *Journal of American Ceramic Society*, Vol. 94, (2011), pp. 2663–2670

[146] M.L. Granizo, M. T. Blanco-Varela, S. Martínez-Ramírez, Alkali activation of metakaolins: parameters affecting mechanical, structural and microstructural properties, *Journal of Material Science*, Vol. 42, (2007), pp. 2934–2943

[147] J.L. Bell, W.M. Kriven, A.P.R. Johnson, F. Caruso, Laser Scanning Confocal Microscopic Analysis of Metakaolin-Based Geopolymers, *Developments in Porous, Biological and Geopolymer Ceramics: Ceramic Engineering and Science Proceedings*, Vol. 28, (2009)

[148] M. Gordon, J.L. Bell, W.M. Kriven, Comparison of naturally and synthetically-derived, potassium-based geopolymers, *Ceramic Transactions*, Vol. 165, (2005), pp. 95-106

[149] P.S. Singh, T. Bastow, M. Trigg, Outstanding problems posed by nonpolymeric particulates in the synthesis of a well-structured geopolymeric material, *Cement and Concrete Research*, Vol. 34, (2004), pp. 1943– 1947

[150] P.S. Singh, T. Bastow, M. Trigg, Structural studies of geopolymers by ²⁹Si and ²⁷Al MAS-NMR, *Journal Of Materials Science*, Vol. 40, (2005), pp. 3951 – 3961

[151] P.S. Singh, M. Trigg, I. Burgar, T. Bastow, Geopolymer formation processes at room temperature studied by ²⁹Si and ²⁷Al MAS-NMR, *Materials Science and Engineering A*, Vol. 396, (2005), pp. 392-402

[152] P. Duxson, G.C. Lukey, J.S.J. Van Deventer, Physical evolution of Na-geopolymer derived from metakaolin up to 1000 °C, *Journal of Materials Science*, Vol. 42, (2007), pp. 3044–3054

[153] P. Duxson, G. C. Lukey, F. Separovic, J.S.J. Van Deventer, Effect of Alkali Cations on Aluminum Incorporation in Geopolymeric Gels, *Industrial and Engineering Chemistry Research*, Vol. 44, (2005), pp. 832–839

[154] P. Duxson, J.L. Provis, G.C. Lukey, F. Separovic, J.S.J. Van Deventer, ²⁹Si NMR Study of Structural Ordering in Aluminosilicate Geopolymer Gels, *Langmuir* Vol. 21, (2005), pp. 3028-3036

[155] H. Tchakoute Kouamo, A. Elimbi, J.A. Mbey, C.J. Ngally Sabouang, D. Njopwouo, The effect of adding alumina-oxide to metakaolin and volcanic ash on geopolymer products: A comparative study, *Construction and Building Materials*, Vol. 35, (2012), pp. 960-969

[156] P. De Silva, K. Sagoe-Crenstil, V. Sirivivatnanon, Kinetics of geopolymerization: Role of Al₂O₃ and SiO₂, *Cement and Concrete Research*, Vol. 37, (2007), pp. 512–518

- [157] B.A. Latella, D.S. Perera, D. Durce, E.G. Mehrtens, J. Davis, Mechanical properties of metakaolin-based geopolymers with molar ratios of Si/Al \approx 2 and Na/Al \approx 1, *Journal of Materials Science*, Vol.43, (2008), pp. 2693–2699
- [158] J.G.S. Van Jaarsveld, J.S.J. Van Deventer, Effect of the alkali metal activator on the properties of fly ash-based geopolymers, *Industrial & Engineering Chemistry Research*, Vol. 38, (1999), pp. 3932-3941
- [159] J.W. Phair, J.S.J. Van Deventer, Effect of silicate activator pH on the leaching and material characteristics of waste-based inorganic polymers, *Minerals Engineering*, Vol. 14, (2001), pp. 289-304
- [160] J.W. Phair, J.S.J. Van Deventer, Effect of the silicate activator pH on the microstructural characteristics of waste-based geopolymers, *International Journal of Mineral Processing*, Vol. 66, (2002), pp. 121–143
- [161] A.V. McCormick, A.T. Bell, The solution chemistry of zeolite precursors, *Catalysis Reviews-Science and Engineering*, Vol. 31, (1989), pp. 97-127
- [162] P. Duxson, J.L. Provis, G.C. Lukey, J.S.J. Van Deventer, F. Separovic, Z.H. Gan, ^{39}K NMR of Free Potassium in Geopolymers, *Industrial and Engineering Chemistry Research*, Vol. 45, (2006), pp. 9208-9210
- [163] J. L. Provis, P. Duxson, G. C. Lukey, J.S.J. Van Deventer, Statistical thermodynamic model for Si/Al ordering in amorphous aluminosilicates, *Chemistry of Materials*, Vol. 17, (2005), pp. 2976-2986
- [164] H. Wang, H. Li, F. Yan, Synthesis and mechanical properties of metakaolinite-based geopolymer, *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, Vol. 268, (2005), pp. 1–6
- [165] M.L. Granizo, S. Alonso, M.T. Blanco-Varela, A. Palomo, Alkaline Activation of Metakaolin: Effect of Calcium Hydroxide in the Products of Reaction, *Journal of the American Ceramic Society*, Vol. 85, (2002), pp. 225–231
- [166] K. Okada, A. Ooyama, T. Isobe, Y. Kameshima, A. Nakajima, K.J.D. MacKenzie, Water Retention Properties of Porous Geopolymers for Use in Cooling Applications, *Journal of the European Ceramic Society*, Vol. 29, (2009), pp.1917–1923
- [167] Y.M. Liew, H. Kamarudin, A.M. Mustafa Al Bakri, M. Binhussain, M. Luqman, I. Khairul Nizar, C.M. Ruzaidi, C.Y. Heah, Influence of Solids-to-liquid and Activator Ratios on Calcined Kaolin Cement Powder, *Physics Procedia*, Vol. 22, (2011), pp. 312-317
- [168] Y.M. Liew, H. Kamarudin, A.M. Mustafa Al Bakri, M. Binhussain, M. Luqman, I. Khairul Nizar, C.M. Ruzaidi, C.Y. Heah, Optimization of solids-to-liquid and alkali activator ratios of calcined kaolin geopolymeric powder, Vol. 37, (2012), pp. 440-451
- [169] Y. Xiao, Z. Zuhua, Z. Huajun, C. Yue, Geopolymerization process of alkali-metakaolinite characterized by isothermal calorimetry, *Thermochimica Acta*, Vol. 493, (2009) pp. 49–54
- [170] D.L.Y. Kong, J.G. Sanjayan, K. Sagoe-Crentsil, Comparative performance of geopolymers made with metakaolin and fly ash after exposure to elevated temperatures, *Cement and Concrete Research*, Vol.37, (2007), pp. 1583-1589
- [171] L. Weng, K. Sagoe-Crentsil, T. Brown, S. Song, Effects of aluminates on the formation of geopolymers, *Materials Science and Engineering B*, Vol. 117, (2005), pp. 163-168
- [172] H. Rahier, J.F. Denayer, B. Van Mele, Low-temperature synthesized aluminosilicate glasses, Part IV Modulated DSC study on the effect of particle size of metakaolinite on the production of inorganic polymer glasses, *Journal of Materials Science*, Vol. 38, (2003), pp. 3131-3136
- [173] D. Feng, H. Tan, J.S.J. Van Deventer, Ultrasound enhanced geopolymerisation, *Journal of Materials Science*, Vol. 39, (2004), pp. 571-580

- [174] V. Živica, S. Balkovic, M. Drabik, Properties of metakaolin geopolymer hardened paste prepared by high-pressure compaction, *Construction and Building Materials*, Vol. 25, (2011), pp. 2206-2213
- [175] H. Wang, H. Li, F. Yan, Synthesis and mechanical properties of metakaolinite-based geopolymer, *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, Vol. 268, (2005), pp. 1–6
- [176] M.L. Granizo, M.T. Blanco-Varela, A. Palomo, Influence of the starting kaolin on alkali-activated materials based on metakaolin. Study of the reaction parameters by isothermal conduction calorimetry, *Journal of Materials Science*, Vol. 35, (2000), pp. 6309-6315
- [177] Z. Zhang, H. Wang, J.L. Provis, F. Bullen, A. Reid, Y. Zhu, Quantitative kinetic and structural analysis of geopolymers. Part 1. The activation of metakaolin with sodium hydroxide, *Thermochimica Acta*, Vol. 539, (2012), pp. 23–33
- [178] S. Alonso, A. Palomo, Calorimetric study of alkaline activation of calcium hydroxide–metakaolin solid mixtures, *Cement and Concrete Research*, Vol. 31, (2001), pp. 25–30
- [179] L. Weng, K. Sagoe-Crensil, T. Brown, Speciation and hydrolysis kinetics of aluminates in inorganic polymer system, *International Conference Proceedings of Geopolymer*, Melbourne, Australia, (2002)
- [180] J.Faimon, Oscillatory silicon and aluminum aqueous concentrations during experimental aluminosilicate weathering, *Geochimica et Cosmochimica Acta*, Vol. 60, (1996), pp. 2901-2907
- [181] Sinhunata, A Conceptual Model of Geopolymerisation, PhD thesis, University of Melbourne, Australia, (2006)
- [182] M.S. Muñoz-Villarreal, A. Manzano-Ramírez, S. Sampieri-Bulbarela, J. Ramón Gasca-Tirado, J.L. Reyes-Araiza, J.C. Rubio-Ávalos, J.J. Pérez-Bueno, L.M. Apatiga, A. Zaldivar-Cadena, V. Amigó-Borrás, The effect of temperature on the geopolymerization process of a metakaolin-based geopolymer, *Materials Letters*, Vol. 65, (2011), 995–998
- [183] P. Duxson, G.C. Lukey, J.S.J. Van Deventer, The thermal evolution of metakaolin geopolymers: Part 2 – Phase stability and structural development, *Journal of Non-Crystalline Solids*, Vol. 353, (2007), pp. 2186-2200
- [184] B. Zhang, K.J.D. MacKenzie, I.W.M. Brown, Crystalline phase formation in metakaolinite geopolymers activated with NaOH and sodium silicate, *Journal of Materials Science*, Vol. 44, (2009), pp. 4668–4676
- [185] P. De Silva, K. Sagoe-Crenstil, Medium-term phase stability of $\text{Na}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2-\text{H}_2\text{O}$ geopolymer systems, *Cement and Concrete Research*, Vol. 38, (2008), pp. 870–876
- [186] P. Duxson, G.C. Lukey, J.S.J. Van Deventer, S.W. Mallicoat, W.M. Kriven, Microstructural characterisation of metakaolin-based geopolymers, *Ceramic Transactions*, Vol. 165, (2005), pp. 71-85
- [187] M. Lizcano, A. Gonzalez, S. Basu, K. Lozano, M. Radovic, Effects of Water Content and Chemical Composition on Structural Properties of Alkaline Activated Metakaolin-Based Geopolymers, *Journal of the American Ceramic Society*, Vol. 95, (2012), pp. 2169–2177
- [188] I. Lecomte, C. Henrist, M. Liégeois, F. Maseri, A. Rulmont, R. Cloots, (Micro)-structural comparison between geopolymers, alkali-activated slag cement and Portland cement, *Journal of the European Ceramic Society*, Vol. 26, (2006), pp. 3789–3797
- [189] P. Duxson, G.C. Lukey, J.S.J. Van Deventer, Thermal evolution of metakaolin geopolymers: Part 1 – Physical evolution, *Journal of Non-Crystalline Solids*, Vol. 352, (2006), pp. 5541-5555
- [190] C. Kuenzel, L.J. Vandeperre, S. Donatello, A.R. Boccaccini, C. Cheeseman, Ambient Temperature Drying Shrinkage and Cracking in Metakaolin-Based Geopolymers, *Journal of the American Ceramic Society*, Vol. 95, (2012), pp. 3270-3277

- [191] M. Schmücker, K.J.D. MacKenzie, Microstructure of sodium polysialate siloxo geopolymer, *Ceramics International*, Vol. 31, (2005), pp. 433-437
- [192] P. He, D. Jia, S. Wang, Microstructure and integrity of leucite ceramic derived from potassium-based geopolymer precursor, *Journal of the European Ceramic Society*, Vol. 33, (2013), pp. 689-698
- [193] C.E. White, J.L. Provis, T. Proffen, J.S.J. van Deventer, The effects of temperature on the local structure of metakaolin-based geopolymer binder: a neutron pair distribution function investigation, *Journal of American Ceramic Society*, Vol. 93, (2010), pp. 3486-3492
- [194] J.L. Bell, P. Sarin, P.E. Driemeyer, R.P. Haggerty, P.J. Chupas, W.M. Kriven, X-ray pair distribution function analysis of a metakaolin-based, $KAlSi_2O_6 \cdot 5.5H_2O$ inorganic polymer (geopolymer), *Journal of Materials Chemistry*, Vol. 18, (2008), pp. 5974–5981
- [195] J.L. Bell, P.E. Driemeyer, W.M. Kriven Formation of Ceramics from Metakaolin-Based Geopolymers: Part I - Cs-Based Geopolymer, *Journal of the American Ceramic Society*, Vol. 92, (2009), pp. 1-8
- [196] E. Prud'Homme, P. Michaud, E. Joussein, S. Rossignol, Influence of raw materials and potassium and silicon concentrations on the formation of a zeolite phase in a geopolymer network during thermal treatment, *Journal of Non-Crystalline Solids*, Vol. 358, (2012), pp. 1908-1916
- [197] E. Prud'Homme, P. Michaud, E. Joussein, C. Peyratout, A. Smith, S. Arrii-Clacens, J.M. Clacens, S. Rossignol, Silica fume as porogent agent in geo-materials at low temperature, *Journal of the European Ceramic Society*, Vol. 30, (2010), pp. 1641–1648
- [198] J. Bourret, E. Prud'homme, S. Rossignol, D.S. Smith, Thermal conductivity of geomaterial foams based on silica fume *Journal of Material Science*, Vol. 47, (2012), pp. 391–396
- [199] J. Temuujin, A. Minjigmaa, W. Rickard, M. Lee, I. Williams, A. Van Riessen, Preparation of metakaolin based geopolymer coatings on metal substrates as thermal barriers, *Applied Clay Science*, Vol. 46, (2009), pp. 265–270
- [200] J. Temuujin, W. Rickard, M. Lee, A. Van Riessen, Preparation and thermal properties of fire resistant metakaolin-based geopolymer-type coatings, *Journal of Non-Crystalline Solids*, Vol. 357, (2011), pp. 1399–1404
- [201] C. Marín-López, J.L. Reyes Araiza, A. Manzano-Ramírez, A. Rubio Avalos, J.J. Perez-Bueno, M.S. Muñoz-Villareal, E. Ventura-Ramos, Y. Vorobiev, Synthesis and characterization of a concrete based on metakaolin geopolymer, *Inorganic Materials*, Vol. 45, (2009), pp. 1429-1432
- [202] M.P. Kumar, J.M. Monteiro, *Concrete: Microstructure, Properties and Materials*, 3rd Ed., New York: The McGraw-Hill Companies, (2006)
- [203] P. Duxson, G.C. Lukey, J.S.J. Van Deventer, Thermal Conductivity of Metakaolin Geopolymers Used as a First Approximation for Determining Gel Interconnectivity, *Industrial and Engineering Chemistry Research*, Vol. 45, (2006), pp. 7781–7788
- [204] W.D.A. Rickard, L. Vickers, A. Van Riessen, Performance of fibre reinforced, low density metakaolin geopolymers under simulated fire conditions, *Applied Clay Science*, Vol. 73, (2013), pp. 71-77
- [205] T. Lin, D. Jia, P. He, M. Wang, D. Liang, Effects of fiber length on mechanical properties and fracture behavior of short carbon fiber reinforced geopolymer matrix composites, *Materials Science and Engineering A*, Vol. 497, (2008), pp. 181–185
- [206] T. Lin, D. Jia, M. Wang, P. He, D. Liang, Effects of fibre content on mechanical properties and fracture behaviour of short carbon fibre reinforced geopolymer matrix composites, *Bulletin of Materials Science*, Vol. 32, (2009), pp. 77-81
- [207] F. Zibouche, H. Kerdjoudj, J.-B. D'Espinose De Lacaillerie, H. Van Damme, Geopolymers from Algerian metakaolin. Influence of secondary minerals, *Applied Clay Science*, Vol. 43, (2009), pp. 453–458

- [208] Z. Zhang, H. Wang, X. Yao, Y. Zhu, Effects of halloysite in kaolin on the formation and properties of geopolymers, *Cement & Concrete Composites*, Vol. 34, (2012), pp. 709–715
- [209] Z. Aly, E.R. Vance, D.S. Perera, Aqueous dissolution of sodium aluminosilicate geopolymers derived from metakaolin, *Journal of Nuclear Materials*, Vol. 424, (2012), pp. 164–170
- [210] J.R. Gasca-Tirado, J.C Rubio-Ávalos, M.S. Muñoz-Villarreal, A. Manzano-Ramírez, J.L Reyes-Araiza, S. Sampieri-Bulbarela, C. Villaseñor-Mora, J.J. Pérez-Bueno, L.M. Apatiga, V. Amigó Borrás, Effect of porosity on the absorbed, reemitted and transmitted light by a geopolymer metakaolin base, *Materials Letters*, Vol. 65, (2011), pp. 880–883
- [211] J.R. Gasca-Tirado, A. Manzano-Ramvrez, C. Villaseñor-Mora, M.S. Muñoz-Villarreal, A.A. Zaldivar-Cadena, J.C. Rubio-Avalos, V. Amigó Borrás, R. Nava Mendoza, Incorporation of photoactive TiO₂ in an aluminosilicate inorganic polymer by ion exchange, *Microporous and Mesoporous Materials*, Vol. 153, (2012), pp. 282–287
- [212] T.W. Cheng, M.L. Lee, M.S. Ko, T.H. Ueng, S.F. Yang, The heavy metal adsorption characteristics on metakaolin-based geopolymer, *Applied Clay Science*, Vol. 56, (2012), pp. 90-96
- [213] J.L. Provis, P.A. Walls, J.S.J. Van Deventer, Geopolymerisation kinetics. 3. Effects of Cs and Sr salts, *Chemical Engineering Science*, Vol. 63, (2008), pp. 4480-4489
- [214] S. Berger, F. Frizon, C. Jousot-Dubien, Formulation of caesium based and caesium containing geopolymers, *Advances in Applied Ceramics*, Vol. 108, (2009), pp. 412-417
- [215] A. Palomo, M.T. Blanco-Varela, M.L. Granizo, F. Puertas, T. Vazquez, M.W. Grutzeck, Chemical stability of cementitious materials based on metakaolin, *Cement and Concrete Research*, Vol. 29, (1999), pp. 997–1004
- [216] O. Burciaga-Díaz, J.I. Escalante-García, Strength and Durability in Acid Media of Alkali Silicate-Activated Metakaolin Geopolymers, *Journal of the American Ceramic Society*, Vol. 95, (2012), 2307-2313
- [217] P. Sazama, O. Bortnovsky, J. Dědecěk, Z. Tvarůžková, Z. Sobalík, Geopolymer based catalysts- New group of catalytic materials, *Catalysis Today*, Vol. 164, (2011), pp. 92–99
- [218] C.K. Yip, J.S.J. Van Deventer, Microanalysis of calcium silicate hydrate gel formed within a geopolymeric binder, *Journal of Material Science*, Vol. 38, (2003), pp. 3851–3860
- [219] A. Buchwald, H. Hilbig, C. Kaps, Alkali-activated metakaolin-slag blends-performance and structure in dependence on their composition, *Journal of Material Science*, Vol. 42, (2007), pp. 3024–3032
- [220] S.A. Bernal, E.D. Rodríguez, R.M. De Gutiérrez, M. Gordillo, J.L. Provis, Mechanical and thermal characterization of geopolymers based on silicate-activated metakaolin/slag blends, *Journal of Materials Science*, Vol. 46, (2011), pp. 5477-5486
- [221] S.A. Bernal, R. M. de Gutierrez, J. L. Provis, Engineering and durability properties of concretes based on alkali-activated granulated blast furnace slag/metakaolin blends, *Construction and Building Materials*, Vol. 33, (2012), pp. 99–108
- [222] F. Pacheco-Torgal, D. Moura, Y. Ding, S. Jalali, Composition, strength and workability of alkali-activated metakaolin based mortars, *Construction and Building Materials*, Vol. 25, (2011), pp. 3732–3745
- [223] R.A. Aguilar, O. Burciaga Díaz, J.I. Escalante García, Lightweight concretes of activated metakaolin-fly ash binders, with blast furnace slag aggregates, *Construction and Building Materials*, Vol. 24, (2010), pp. 1166–1175
- [224] R. Rajamma, J.A. Labrincha, V. M. Ferreira, Alkali activation of biomass fly ash–metakaolin blends, *Fuel*, Vol. 98, (2012), pp. 265-271
- [225] C.K. Yip, G.C. Lukey, J.L. Provis, J.S.J. van Deventer, Effect of calcium silicate sources on geopolymerisation, *Cement and Concrete Research*, Vol. 38, (2008), pp. 554-564

- [226] A. Buchwald, M. Vicent, R. Kriegel, C. Kaps, M. Monzó, A. Barba, Geopolymeric binders with different fine fillers - Phase transformations at high temperatures, *Applied Clay Science*, Vol. 46, (2009), pp. 190–195
- [227] H. Wang, H. Li, F. Yan, Synthesis and tribological behavior of metakaolinite-based geopolymer composites, *Materials Letters*, Vol. 59, (2005), pp. 3976-3981
- [228] K.L. Lin, H.S. Shiu, J.L. Shie, T.W. Cheng, C.L. Hwang, Effect of composition on characteristics of thin film transistor liquid crystal display (TFT-LCD) waste glass-metakaolin-based geopolymers, *Construction and Building Materials*, Vol. 36, (2012), pp. 501-507
- [229] H. Hao, K.L. Lin, D.Y. Wang, S.J. Chao, H.S. Shiu, T.W. Cheng, C.L. Hwang, Utilization of solar panel waste glass for metakaolinite-based geopolymer synthesis, *Environmental Progress & Sustainable Energy*, (2012)
- [230] E. Jämstorp, J. Forsgren, S. Bredenberg, H. Engqvist, M. Strømme, Mechanically strong geopolymers offer new possibilities in treatment of chronic pain, *Journal of Controlled Release*, Vol. 146, (2010), pp. 370–377
- [231] E. Jämstorp, M. Strømme, G. Frenning, Modeling structure–function relationships for diffusive drug transport in inert porous geopolymer matrices, *Journal of Pharmaceuticals Sciences*, Vol. 100, (2011), pp. 4338- 4348
- [232] E. Jämstorp, T. Yarra, B. Cai, H. Engqvist, S. Bredenberg, M. Strømme, Polymer excipients enable sustained drug release in low pH from mechanically strong inorganic geopolymers, *Results in Pharma Sciences*, Vol. 2, (2012), pp. 23–28
- [233] E. Jämstorp, M. Strømme, S. Bredenberg, Influence of drug distribution and solubility on release from geopolymer pellets-A finite element method study, *Journal of Pharmaceuticals Sciences*, Vol. 101, (2012), pp. 1803- 1810
- [234] Γ. Ταγαράς, Στατιστικός Έλεγχος Ποιότητας, Εκδ. Ζήτη, Θεσσαλονίκη, (2001)
- [235] Ν. Λογοθέτης, Μάνατζμεντ ολικής ποιότητας (από τον Deming στον Taguchi και το SPC), TQM HELLAS LTD, INTERBOOKS, Αθήνα, (1993)
- [236] T.B. Barker, Quality by experimental design, Third Edition, Chapman & Hall/CRC, (2005)
- [237] F.W. Breyfogle III, Statistical methods for Testing, Development and Manufacturing, Austin, Texas, John Wiley & sons, (1992)
- [238] Γ.Δ. Τσιότρας, Βελτίωση ποιότητας, Β' Έκδοση, Εκδ. Ε. Μπένου, Αθήνα, 2002
- [239] S. Maghsoodloo, G. Ozdemir, V. Jordan, C.H. Huang, Strengths and Limitations of Taguchi's Contributions to Quality, Manufacturing, and Process Engineering, *Journal of Manufacturing Systems*, Vol. 23, (2004), pp. 73-126
- [240] http://www.ee.iitb.ac.in/~apte/CV_PRA_TAGUCHI_INTRO.htm
- [241] R. Unal, E.B. Dean, Taguchi Approach to Design Optimization for Quality and Cost: An Overview, Annual Conference of the International Society of Parametric Analysts, (1991)
- [242] Ch. Panagiotopoulou, E. Kontori, Th. Perraki, G. Kakali, Dissolution of aluminosilicate minerals and by-products in alkaline media, *Journal of Materials Science*, Vol. 42, (2007), pp. 2967–2973
- [243] C.A. Rees, J.L. Provis, G.C. Lukey, J.S.J. van Deventer, Attenuated Total Reflectance Fourier Transform Infrared Analysis of Fly Ash Geopolymer Gel Aging, *Langmuir*, Vol. 23, (2007), pp. 8170-8179
- [244] C.A. Rees, J.L. Provis, G.C. Lukey, J.S.J. van Deventer, In situ ATR-FTIR study of the early stages of fly ash geopolymer gel formation, *Langmuir*, Vol. 23, (2007), pp. 9076-9082
- [245] A. Hajimohammadi, J.L. Provis, and J.S.J. van Deventer, Effect of Alumina Release Rate on the Mechanism of Geopolymer Gel Formation, *Chemistry of Materials*, Vol. 22, (2010), pp. 5199–5208

- [246] Y. Zhang, W. Sun, Z. Li, Infrared spectroscopy study of structural nature of geopolymeric products, *Journal of Wuhan University of Technology--Materials Science Edition*, Vol. 23, (2007), pp. 522-527
- [247] G. Zheng, X. Cui, W. Zhang, Z. Tong, Preparation of geopolymer precursors by sol-gel method and their characterization, *Journal of Material Science*, Vol. 44, (2009), pp. 3991-3996
- [248] S.R. Stojkovic, B. Adnadjevic, Investigation of the NaA zeolite crystallization mechanism by i.r. spectroscopy, *Zeolites*, Vol. 8, (1988), pp. 523-525
- [249] S. Chandrasekhar, P.N. Pramada, Microwave assisted synthesis of zeolite A from metakaolin, *Microporous and Mesoporous Materials*, Vol. 108, (2008), pp. 152-161
- [250] A. Demortier, N. Gobeltz, J.P. Lelieur, C. Duhayon, Infrared evidence for the formation of an intermediate compound during the synthesis of zeolite Na-A from metakaolin, *International Journal of Inorganic Materials*, Vol. 1, (1999), pp. 129-134
- [251] D.W. Breck, *Zeolite molecular sieves*, New York: Wiley, (1974)
- [252] R.M. Barrer, *Hydrothermal chemistry of zeolites*, London: Academic Press, (1982)
- [253] H. Tanaka, S. Furusawa, R. Hino, Synthesis, Characterization, and Formation Process of Na-X Zeolite from Coal Fly Ash, *Journal of Materials Synthesis and Processing*, Vol. 10, (2002), pp.143-148
- [254] M.N. Mužek, J. Zelić, D. Jozić, Microstructural Characteristics of Geopolymers Based on Alkali-Activated Fly Ash, *Chemical and Biochemical Engineering Quarterly*, Vol. 26, (2012), pp. 89-95
- [255] B. Kwakye-Awuah, Production of silver-loaded zeolites and investigation of their antimicrobial activity, Phd thesis, University of Wolverhampton, (2008)
- [256] <http://www.geopolymers.com.au/science/geopolymerization> (Geopolymer Alliance)
- [257] B. J. Saikia, G. Parthasarathy, N. C. Sarmah, Fourier transform infrared spectroscopic estimation of crystallinity in SiO₂ based rocks, *Bulletin of Materials Science*, Vol. 31, (2008), pp. 775-779
- [258] V. Ramasamy, G. Suresh, Mineral Characterization and Crystalline Nature of Quartz in Ponnaiyar River Sediments, Tamilnadu, India, *American-Eurasian Journal of Scientific Research 4* Vol.2, (2009), pp. 103-107
- [259] S. Mahmoodi, M.R. Ehsani, S.M. Ghoreishi, Effect of promoter in the oxidative coupling of methane over synthesized Mn/SiO₂ nanocatalysts via incipient wetness impregnation, *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, Vol. 16, (2010), pp. 923-928
- [260] I.P. Swainson, M.T. Dove, D.C. Palmer, Infrared and Raman spectroscopy studies of the α - β phase transition in cristobalite, *Physics and Chemistry of Minerals*, Vol. 30, (2003), pp. 353-365
- [261] E. Yousefi, B. Majidi, Effects of free quartz on mechanical behaviour of kaolinite based geopolymers, *Materials Technology*, Vol. 26, (2011), pp. 96-99
- [262] J. Davidovits, Geopolymers on the first generation: SILIFACE process, *Geopolymer '88*, First European Conference on Soft Mineralogy, (1988) , pp. 49-68
- [263] M. Król, W. Mozgawa, W. Jastrzębski, K. Barczyk, Application of IR spectra in the studies of zeolites from D4R and D6R structural groups, *Microporous and Mesoporous Materials*, Vol. 156, (2012), pp. 181-188
- [264] A. Bhowmick, S. Ghosh, Effect of synthesizing parameters on workability and compressive strength of Fly ash based Geopolymer mortar, *International Journal of Civil and Structural Engineering*, Vol. 3, (2012), pp. 168-177
- [265] G.S. Manjunath, Radhakrishna, C. Giridhar, M. Jadhav, Compressive Strength Development in Ambient Cured Geo-polymer Mortar, *International Journal of Earth Sciences and Engineering*, Vol. 04, (2011), pp. 830-834

ΒΙΟΓΡΑΦΙΚΟ ΣΗΜΕΙΩΜΑ

του

ΑΛΕΞΑΝΔΡΟΥ ΤΣΙΤΟΥΡΑ

Διεύθυνση: Μπουμπουλίνας 21 Καλλιθέα Τ.Κ. 176 75

Τηλέφωνο: +306937568661

E-mail: alexchemeng@yahoo.gr

Ημερομηνία γέννησης: 11/3/1983

ΑΚΑΔΗΜΑΪΚΟΙ ΤΙΤΛΟΙ

- Διπλωματούχος Χημικός Μηχανικός Ε.Μ.Π. 2005 (Βαθμός: 7.62 – Λίαν Καλώς)
- Πτυχιούχος Φαρμακοποιός Ε.Κ.Π.Α. 2011 (Βαθμός: 6.24 – Καλώς)

ΞΕΝΕΣ ΓΛΩΣΣΕΣ

- Αγγλική (*CERTIFICATE OF PROFICIENCY IN ENGLISH*)
- Γερμανική (*ZERTIFIKAT DEUTSCH (ZD)*)

ΕΚΠΑΙΔΕΥΤΙΚΑ ΣΕΜΙΝΑΡΙΑ – ΗΜΕΡΙΔΕΣ

- 2012 Πιστοποίηση γνώσεων και βασικών δεξιοτήτων πληροφορικής και επικοινωνιών
- 2004 Ενεργειακή αξιοποίηση απορριμμάτων
- 2004 Εφαρμογή νέων μεθόδων για την περιβαλλοντολογική πολιτική. Οικολογικό Marketing. Πιθανότητες σε μαθηματικό μοντέλο οικολογίας
- 2003 Αξιοποίηση αποβλήτων προς όφελος του ανθρώπου

ΕΡΓΑΣΙΑΚΗ ΕΜΠΕΙΡΙΑ

- 12/2010 – 3/2010 Πρακτική άσκηση στο Φαρμακείο του Κωνσταντοπούλειου Νοσοκομείου Νέας Ιωνίας (Αγία Όλγα)
- 7/2009 – 5/2010 Πρακτική άσκηση σε Φαρμακείο ανοικτό στο κοινό
- 7/2004 – 9/2004 Πρακτική άσκηση στο Τμήμα Νερών της Δ/σης Περιβαλλοντικού Σχεδιασμού του Υπουργείου ΠΕ. ΧΩ. ΔΕ.

ΔΙΔΑΚΤΙΚΗ ΕΜΠΕΙΡΙΑ

- 2008-2011 Ανόργανη Χημεία. Εποπτεία εργαστηριακών ασκήσεων
1^ο Εξάμηνο. Σχολής Χημικών Μηχανικών Ε.Μ.Π.
- 2007-2011 Διαδικασίες Υψηλών Θερμοκρασιών. Εποπτεία εργαστηριακών ασκήσεων
8^ο Εξάμηνο. Σχολή Χημικών Μηχανικών Ε.Μ.Π.
- 2007-2008 Αναλυτική Χημεία – Φυσικές Μέθοδοι Ανάλυσης. Εποπτεία εργαστηριακών ασκήσεων
4^ο Εξάμηνο. Σχολή Μετ.- Μεταλλείων Μηχανικών Ε.Μ.Π.
- 2006-2009 Προχωρημένη Ανόργανη Χημεία. Εποπτεία εργαστηριακών ασκήσεων
7^ο Εξάμηνο. Σχολή Μετ.- Μεταλλείων Μηχανικών Ε.Μ.Π.
- 2007 Γενικές Αρχές Συντήρησης Οργανικών Υλικών
ΙΕΚ Ηλιούπολης. Ειδικότητα: Τεχνικός Συντήρησης Έργων Τέχνης
- 2006-2007 Νομοθεσία, Κανονισμοί, Επαγγελματικά Θέματα
ΙΕΚ Σιβιτανιδείου Σχολής. Ειδικότητα: Τεχνικός Αερίων Καυσίμων
- 2006-2007 Χαρακτηρισμός, Είδη, Παραγωγή Αερίων Καυσίμων
ΙΕΚ Σιβιτανιδείου Σχολής. Ειδικότητα: Τεχνικός Αερίων Καυσίμων

ΓΝΩΣΕΙΣ ΥΠΟΛΟΓΙΣΤΩΝ

- Πιστοποιητικό Η/Υ ict Intermediate
- Πιστοποιητικό Η/Υ E.C.D.L.

ΔΗΜΟΣΙΕΥΣΕΙΣ

Διεθνή Επιστημονικά Περιοδικά

- Tsitouras A, Perraki T, Perraki M, Tsvivilis S, Kakali G, “The effect of synthesis parameters on the structure and properties of metakaolin based geopolymers”, Materials Science Forum, Vol. 636-637, p. 149-154, 2010.

Συνέδρια

- ✓ G. Kakali, R. Chrysafi, A.Gaki, Th. Perraki, A. Tsitouras, Wet chemical synthesis of hydraulic compounds and materials, 12th International Congress on the Chemistry of Cement (12th ICCO), Montreal, Canada, 2007.
- ✓ A. Tsitouras, Ch. Panagiotopoulou, Th. Perraki, G. Kakali, A study on the alkaline dissolution and geopolymerization of metakaolin, 2nd International Congress on Ceramics, Verona, Italy, 2008.
- ✓ Tsitouras, T. Perraki, M. Perraki, S. Tsvivilis, G. Kakali, “The effect of synthesis parameters on the structure and properties of metakaolin based geopolymers”, V International Materials Symposium MATERIAiS 2009, Lisbon, 2009, 547
- ✓ Α. Τσιτούρας, Ρ. Χρυσάφη, Α. Γάκη, Γ. Κακάλη, Θ. Περράκη, Σύνθεση ασβεσταργλικών τσιμέντων με τη μέθοδο pechini, 6^ο Πανελλήνιο Επιστημονικό Συνέδριο Χημικής Μηχανικής, Αθήνα, 2007, Τόμος Α, 481-484
- ✓ Τσιτούρας Α., Τσιβιλής Σ., Κακάλη Γ., Διερεύνηση παραμέτρων σύνθεσης γεωπολυμερών μετακαολίνη με τη μέθοδο πολυπαραγοντικού σχεδιασμού Taguchi, 8^ο Πανελλήνιο Συνέδριο Χημικής Μηχανικής, Θεσσαλονίκη 2011
- ✓ Σ.-Κ. Τεκίδης, Α. Τσιτούρας, Γ. Κακάλη, Σ. Τσιβιλής, Ανθεκτικότητα κονιαμάτων γεωπολυμερών από μετακαολίνη και ασβεστολιθική άμμο, 9^ο Πανελλήνιο Συνέδριο Χημικής Μηχανικής, Αθήνα 23/5- 25/5/2013
- ✓ Α. Τσιτούρας, Σ. Τσιβιλής, Γ. Κακάλη, Θ. Περράκη, Μ. Περράκη, Ανθεκτικότητα γεωπολυμερών μετακαολίνη σε υψηλές θερμοκρασίες, 9^ο Πανελλήνιο Συνέδριο Χημικής Μηχανικής, Αθήνα 23/5- 25/5/2013

ΛΟΙΠΟ ΣΥΓΓΡΑΦΙΚΟ ΕΡΓΟ

Συλλογική Έκδοση, ΟΔΗΓΟΣ ΕΡΓΑΣΤΗΡΙΑΚΩΝ ΑΣΚΗΣΕΩΝ ΑΝΟΡΓΑΝΗΣ ΧΗΜΕΙΑΣ, Συντονισμός Έκδοσης: Α. Μουτσάτσου, Κ. Κορδάτος, Ε.Μ.Π., Σχολή Χημικών Μηχανικών, Αθήνα, Σεπτέμβριος 2011 (διανέμεται στο μάθημα « *Ανόργανη Χημεία* » 1^ο Εξαμήνου της Σχολής Χημικών Μηχανικών Ε.Μ.Π.)

ΒΡΑΒΕΥΣΕΙΣ

- 2007:** Βραβείο «Δ. Θωμαΐδη» για την πρόοδο επιστημών και τεχνών, Ε.Μ.Π.
2008: Βραβείο «Δ. Θωμαΐδη» για την πρόοδο επιστημών και τεχνών, Ε.Μ.Π.