

ΠΟΛΥΤΕΧΝΕΙΟ ΚΡΗΤΗΣ

ΓΕΝΙΚΟ ΤΜΗΜΑ



ΠΡΟΓΡΑΜΜΑ ΜΕΤΑΠΤΥΧΙΑΚΩΝ ΣΠΟΥΔΩΝ

ΕΦΑΡΜΟΣΜΕΝΕΣ ΕΠΙΣΤΗΜΕΣ ΚΑΙ ΤΕΧΝΟΛΟΓΙΑ

**ΔΙΠΛΩΜΑΤΙΚΗ ΔΙΑΤΡΙΒΗ ΜΕΤΑΠΤΥΧΙΑΚΟΥ
ΔΙΠΛΩΜΑΤΟΣ ΕΙΔΙΚΕΥΣΗΣ ΚΑΤΕΥΘΥΝΣΗ :
«ΕΝΕΡΓΕΙΑΚΕΣ ΚΑΙ ΠΕΡΙΒΑΛΛΟΝΤΙΚΕΣ ΧΗΜΙΚΕΣ
ΤΕΧΝΟΛΟΓΙΕΣ»**

**Μελέτη Σύνθεσης Κονιαμάτων με Νανο-
Υλικά και Ιπτάμενη Τέφρα**

ΕΥΣΤΡΑΤΙΟΣ ΛΙΟΝΑΚΗΣ

Επιβλέπων : Επίκουρος καθηγήτρια Παγώνα Μαραβελάκη

ΧΑΝΙΑ , 2011

ΜΕΤΑΠΤΥΧΙΑΚΗ ΕΡΓΑΣΙΑ

Υπό

Ευστράτιο Λιονάκη

Χημικός

«Μελέτη Σύνθεσης Κονιαμάτων με Νανο-Υλικά και Ιπτάμενη Τέφρα»

ΤΡΙΜΕΛΗΣ ΕΞΕΤΑΣΤΙΚΗ ΕΠΙΤΡΟΠΗ

ΠΑΓΩΝΑ (ΝΟΝΗ) ΜΑΡΑΒΕΛΑΚΗ (επιβλέπουσα)

Επικ. Καθηγήτρια

Γενικό Τμήμα, Τομέας Χημείας, Πολυτεχνείο Κρήτης

ΝΙΚΟΛΑΟΣ ΚΑΛΛΙΘΡΑΚΑΣ-ΚΟΝΤΟΣ

Καθηγητής

Γενικό Τμήμα, Τομέας Χημείας, Πολυτεχνείο Κρήτης

ΜΙΧΑΛΗΣ ΚΟΝΣΟΛΑΚΗΣ

Επικ. Καθηγητής

Γενικό Τμήμα, Τομέας Χημείας, Πολυτεχνείο Κρήτης

Η μεταπτυχιακή εργασία πραγματοποιήθηκε στο εργαστήριο Αναλυτικής και Περιβαλλοντικής Χημείας του Γενικού Τμήματος του Πολυτεχνείου Κρήτης

ΕΥΧΑΡΙΣΤΙΕΣ

Η παρούσα Μεταπτυχιακή Διατριβή εκπονήθηκε στο Εργαστήριο Αναλυτικής και Περιβαλλοντικής Χημείας στο Γενικό Τμήμα του Πολυτεχνείου Κρήτης κατά το χρονικό διάστημα Οκτώβριος 2009-Ιούνιος 2011 υπό την επίβλεψη της Επικ. Καθηγήτριας Παγώνας (Νόννη) Μαραβελάκη. Θα ήθελα να εκφράσω τις ευχαριστίες μου προς την κ. Μαραβελάκη για την εμπιστοσύνη που μου έδειξε καθ' όλη τη διάρκεια εκπόνησης της διατριβής μου και για την αγαστή συνεργασία μας.

Θα ήθελα να ευχαριστήσω θερμά τον Καθηγητή κ. Νικόλαο Καλλιθήρακα-Κόντο και τον Επικ. καθηγητή κ. Μιχάλη Κονσολάκη που διετέλεσαν μέλη της τριμελούς μου επιτροπής όλο αυτό το διάστημα. Η συμβολή τους υπήρξε καθοριστική για την διεξαγωγή και ολοκλήρωση της διατριβής μου.

Ευχαριστώ τον Καθηγητή κύριο Γεώργιο Κωστάκη, για την πολύτιμη συμβολή του στην ολοκλήρωση της διατριβής. Επίσης, θα ήθελα να ευχαριστήσω τον Ομότιμο Καθηγητή κ. Βασίλη Περδικάτση για την βοήθεια του.

Τέλος θέλω να ευχαριστήσω τις συναδέλφους του εργαστηρίου υποψήφιες διδάκτορες Χρυσή Καπριδάκη και Αναστασία Βεργανελάκη, την Μηχανικό Περιβάλλοντος (M.Sc) Κωνσταντίνα Καλαφατά, καθώς και τον υποψήφιο διδάκτορα Ευστράτιο Θωμαΐδη.

Ευστράτιος Π. Λιονάκης

Χανιά, Νοέμβριος 2011

ΠΕΡΙΕΧΟΜΕΝΑ

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 1. ΕΙΣΑΓΩΓΗ	1
1.1 Κονιάματα	1
1.1.1 Κονιάματα Τοιχοποιίας ή Συγκόλλησης	3
1.1.2 Κονιάματα Δαπέδων	3
1.1.3 Κονίαμα Επιχρισμάτων (σοβάδες)	4
1.1.4 Επισκευαστικά κονιάματα	4
1.2 Χρήση βιομηχανικών παραπροϊόντων στον κατασκευαστικό τομέα	5
ΣΚΟΠΟΣ	7
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 2. ΘΕΩΡΗΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ	8
2.1. Κονίες	8
2.1.1. Υδράσβεστος	9
2.1.2. Υδραυλική άσβεστος	10
2.1.3. Ποζολάνες	11
2.1.3.1 Ιπτάμενη τέφρα	11
2.1.3.2 Μετακαολίνης	15
2.2. Αδρανή	16
2.3. Νανοτεχνολογία	17
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 3. ΤΕΧΝΙΚΕΣ ΕΡΓΑΣΤΗΡΙΑΚΩΝ ΔΟΚΙΜΩΝ ΚΑΙ ΜΕΤΡΗΣΕΩΝ	21
3.1 Φυσικές μέθοδοι ανάλυσης	21
3.1.1 Μέθοδος προσδιορισμού της απορρόφησης ύδατος με τριχοειδή αναρρίχηση	21
3.1.2 Μέθοδος προσδιορισμού της υδατοαπορροφητικότητας με εισαγωγή του δοκιμίου σε νερό	23
3.2 Χημικές μέθοδοι ανάλυσης	24
3.2.1 Ηλεκτρική αγωγιμότητα	24
3.2.2 Φασματοσκοπία υπερύθρου (IR)	25
Φασματοσκοπία υπερύθρου με μετασχηματισμό Fourier (FT-IR)	26
Προετοιμασία δείγματος	27
3.2.3 Θερμοσταθμική ανάλυση (TG-TGA, DTA, DSC)	27
3.3 Ορυκτολογικές μέθοδοι ανάλυσης	29
3.3.1 Περιθλασιμετρία ακτίνων Χ (XRD)	29
3.4 Μέθοδοι προσδιορισμού μηχανικών ιδιοτήτων	29
3.4.1 Μέτρηση της ταχύτητας διάδοσης υπερήχων σε υλικά	29
3.4.2 Αντοχή δοκιμίων σε μονοαξονική θλίψη	31

3.4.3	Αντοχή δοκιμών σε άλατα.....	32
-------	------------------------------	----

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 4. ΠΕΡΙΓΡΑΦΗ ΔΙΑΔΙΚΑΣΙΑΣ ΠΡΟΚΑΤΑΡΚΤΙΚΟΥ ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΟΥ ΕΛΕΓΧΟΥ ΠΟΖΟΛΑΝΙΚΗΣ ΔΡΑΣΤΙΚΟΤΗΤΑΣ ΚΑΙ ΔΙΑΔΙΚΑΣΙΑ ΣΥΝΘΕΣΗΣ ΔΟΚΙΜΙΩΝ ΚΟΝΙΑΜΑΤΩΝ ΠΛΗΡΩΣΗΣ ΚΑΙ ΚΟΝΙΑΜΑΤΩΝ ΣΥΓΚΟΛΛΗΣΗΣ..... 34

4.1	Εισαγωγή	34
4.2	Προκαταρκτικές μελέτες ελέγχου ποζολανικής δραστηριότητας ιπτάμενων τεφρών και μετακαολίνη σε διαλύματα $\text{Ca}(\text{OH})_2$	34
4.2.1	Διαλύματα Ιπτάμενης Τέφρας με $\text{Ca}(\text{OH})_2$	35
4.2.2	Διαλύματα Ιπτάμενης Τέφρας με $\text{Ca}(\text{OH})_2$ και TiO_2	37
4.2.3	Διαλύματα Μετακαολίνη με $\text{Ca}(\text{OH})_2$ σε αναλογία 1:1,5	38
4.2.4	Διαλύματα Μετακαολίνη με $\text{Ca}(\text{OH})_2$ σε αναλογία 1:1,5 παρουσία TiO_2 5%	38
4.3	Διαδικασία σύνθεσης δοκιμών κονιαμάτων πλήρωσης και συγκόλλησης	38
4.3.1	Σύνθεση δοκιμών κονιαμάτων πλήρωσης	38
4.3.2	Σύνθεση δοκιμών κονιαμάτων συγκόλλησης.....	40

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 5. ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΩΝ ΔΙΕΡΓΑΣΙΩΝ ΚΑΙ ΑΠΟΤΙΜΗΣΗ ΤΗΣ ΠΟΖΟΛΑΝΙΚΗΣ ΔΡΑΣΤΙΚΟΤΗΤΑΣ 42

5.1	Εισαγωγή	42
5.2	Αποτελέσματα ελέγχου πρώτων υλών	43
5.2.1	Ιπτάμενες τέφρες Μελίτης-Αχλάδας και Πτολεμαΐδας.....	43
5.2.2	Μετακαολίνη	48
5.2.3	Υδραυλική άσβεστος και ασβέστης	49
5.2.4	Αδρανή	50
5.2.5	Νανο-τιτανία	58
5.3	Αποτελέσματα προκαταρκτικών μελετών ελέγχου ποζολανικής δραστηριότητας σε υδατικά διαλύματα	59
5.3.1	Ιπτάμενη Τέφρα με $\text{Ca}(\text{OH})_2$	59
5.3.1.1	Διαλύματα Ιπτάμενης Τέφρας με $\text{Ca}(\text{OH})_2$ σε αναλογία 1:1	59
5.3.1.1.1	Διάλυμα Ιπτάμενης Τέφρας ΛΙΠΟΛ	59
5.3.1.1.2	Διάλυμα με Ιπτάμενη Τέφρα Μελίτης-Αχλάδα	61
5.3.1.1.3	Σύγκριση υδατικών διαλυμάτων Ιπτάμενων Τεφρών αναλογίας 1:1	63
5.3.1.2	Διαλύματα Ιπτάμενης Τέφρας με $\text{Ca}(\text{OH})_2$ σε αναλογία 1/2:1.....	65
5.3.1.3	Διαλύματα Ιπτάμενης Τέφρας με $\text{Ca}(\text{OH})_2$ σε αναλογία 2:1	70
5.3.1.3.1	Διάλυμα Ιπτάμενη τέφρας Μελίτης-Αχλάδα	70
5.3.1.3.2	Διάλυμα Ιπτάμενης τέφρας ΛΙΠΤΟΛ.....	76
5.3.1.3.3	Σύγκριση διαλυμάτων Ιπτάμενων Τεφρών αναλογίας 2:1	81
5.3.1.3.4	Διάλυμα Ιπτάμενης τέφρας με ασβέστη εμπορίου	83
5.3.1.4	Συμπεράσματα	87
5.3.2	Ιπτάμενη Τέφρα με $\text{Ca}(\text{OH})_2$ και TiO_2	88
5.3.2.1	Διάλυμα Ι.Τ.- $\text{Ca}(\text{OH})_2$ και TiO_2 1%.....	88
5.3.2.2	Διάλυμα Ι.Τ.- $\text{Ca}(\text{OH})_2$ και TiO_2 2%.....	92

5.3.2.3	Διάλυμα Ι.Τ.-Ca(OH) ₂ και TiO ₂ 3%.....	93
5.3.2.4	Διάλυμα Ι.Τ.-Ca(OH) ₂ και TiO ₂ 4%.....	94
5.3.2.5	Διάλυμα Ι.Τ.-Ca(OH) ₂ και TiO ₂ 6%.....	95
5.3.2.6	Συμπεράσματα	96
5.3.3	Διάλυμα Μετακαολίνη με Ca(OH) ₂ σε αναλογία 1:1,5.....	97
5.3.4	Διάλυμα Μετακαολίνη με Ca(OH) ₂ σε αναλογία 1:1,5 παρουσία TiO ₂ 5%	98
5.4	Αποτίμηση της ποζολανικής δραστηριότητας με μηχανικές ιδιότητες και άλλες αναλύσεις	98
5.4.1	Συνθέσεις Ιπτάμενων τεφρών και Υδρασβέστου	98
5.4.2	Αποτελέσματα θερμικής ανάλυσης και υπέρυθρης φασματοσκοπίας	106
5.4.3	Σύνθεση μετακαολίνη και υδράσβεστο.....	115
5.4.4	Μέτρηση υπερήχων.....	117
5.4.5	Αντοχές σε άλατα	118
5.4.6	Μελέτη της συμπεριφοράς δοκιμών στην επίδραση ύδατος	119
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 6.	ΣΥΝΟΨΗ-ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ	124
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 7.	ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ	126

Περίληψη

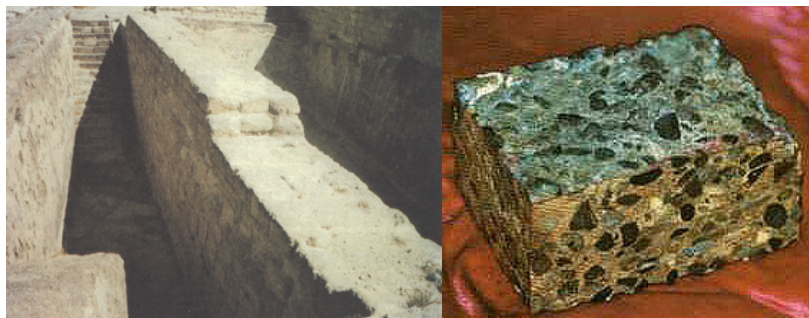
Οι σύγχρονες ανάγκες για τον κατασκευαστικό τομέα έχουν αυξήσει τις απαιτήσεις για αξιοποίηση νέων υλικών με καλύτερη εφαρμογή, ανεπτυγμένες ιδιότητες και μεγαλύτερο οικονομικό κέρδος κατά την παραγωγή. Σε αυτόν τον τομέα χρησιμοποιείται η παραγωγή κονιαμάτων με πρόσθετα συστατικά ποζολανικών χαρακτηριστικών, όπως είναι η ιπτάμενη τέφρα και ο μετακαολίνης, ενώ για την βελτίωση των ιδιοτήτων κονιαμάτων, τα τελευταία χρόνια, εκμεταλλεύονται εφαρμογές της νανοτεχνολογίας σε έξυπνα υλικά. Η αξιοποίηση παραπροϊόντων καύσης λιγνίτη (ιπτάμενη τέφρα) και φυσικών ή τεχνητών ποζολανών (μετακαολίνης) σε κονιάματα παρουσιάζουν τεράστιο ενεργειακό όφελος από την αντικατάσταση του ενεργοβόρου τσιμέντου. Η μελέτη της κινητικής της ποζολανικής αντίδρασης πραγματοποιήθηκε κυρίως με την μέτρηση της αγωγιμότητας σε κορεσμένα υδατικά διαλύματα $\text{Ca}(\text{OH})_2$, ενώ ακολούθησε παρασκευή παστών και δοκιμίων για την αποτίμηση της ποζολανικής δραστηριότητας μέσω των μηχανικών και φυσικο-χημικών ιδιοτήτων με χρήση τεχνικών όπως, XRD, FTIR, DTA-DTG, εύρεση μέτρου ελαστικότητας, ταχύτητας υπερήχων, τριχοειδής αναρρίχηση ύδατος, κλπ.. Επίσης, η συμπεριφορά των ποζολανικών συστατικών και παρουσία νανουλικού ελέγχθηκε με την μελέτη της αγωγιμότητας υδατικών διαλυμάτων. Τα κονιάματα με ποζολανικά συστατικά και υδραυλική άσβεστο χαρακτηρίζονται ως υδραυλικά κονιάματα και εμφανίζουν πολύ καλές φυσικοχημικές και μηχανικές ιδιότητες συγκρινόμενες με τα αντίστοιχα κονιάματα τσιμέντου. Ο νέος «δρόμος» που ανοίγεται με την προσθήκη νανο-υλικών στον τομέα των κονιαμάτων έχει ως σκοπό την επιτάχυνση της ενυδάτωσης και της ενανθράκωσης των κονιαμάτων καθώς και την αριστοποίηση των μηχανικών και φυσικο-χημικών ιδιοτήτων τους.

Κεφάλαιο 1. Εισαγωγή

1.1 Κονιάματα

Διαχρονικά, η δεύτερη μεγαλύτερη και αδήριτη ανάγκη των έμβιων όντων, μετά την τροφή, είναι η στέγαση και η προστασία. Ο άνθρωπος ιστορικά, από την δημιουργία του κατασκεύαζε καταλύματα για να προστατευτεί από κινδύνους όπως φυσικά φαινόμενα και άγρια ζώα. Η κατασκευή των καταλυμάτων ανά εποχή γινόταν σύμφωνα με τις πρώτες ύλες και την τεχνογνωσία της εκάστοτε εποχής. Η εξέλιξη των πρώτων υλών τον οδήγησε από τα σπήλαια της Παλαιολιθικής εποχής στις κατασκευές του σήμερα.

Εκτός όμως από τα καταλύματα και τους χώρους συμβίωσης ο άνθρωπος με το πέρασμα των χρόνων άρχισε να δημιουργεί και νέες κατασκευαστικές μορφές με διαφορετική χρήση. Ξεκίνησε να δημιουργεί έργα κοινής ωφέλειας, οχυρώσεις, χώρους και έργα λατρείας, κέντρα διοίκησης, πολιτιστικά κέντρα κτλ. Η δημιουργία των κατασκευών απαιτούσαν υλικά υψηλής αντοχής, ανθεκτικά στον χρόνο και στις περιβαλλοντικές παραμέτρους. Στην πάροδο του χρόνου ο άνθρωπος κατάφερε να μελετήσει και να αξιολογήσει καλύτερα τις ιδιότητες των υλικών και να πειραματιστεί με νέες τεχνικές δόμησης. Στην πορεία του χρόνου ανακαλύφθηκε η έννοια του κονιάματος για την αποτελεσματικότερη σταθεροποίηση των κατασκευών. Τα πρώτα αποδεδειγμένα δείγματα χρησιμοποίησης κάποιου είδους κονιάματος τα έχουμε σε δεξαμενές νερού στα πλυντήρια των ορυχείων ασημιού του Λαυρίου κάπου στις αρχές του 5^{ου} αιώνα π.Χ.. Στοιχεία υπάρχουν και για την χρησιμοποίηση κονιάματος σε δεξαμενή νερού χωρητικότητας 600 τόνων στην αρχαία πόλη Κάμειρο της Ρόδου που χρονολογείται γύρω στο 900 π.Χ.(εικόνα 1.1). Παρόμοια ευρήματα όμοιας κατασκευής βρέθηκαν σε υδατοδεξαμενές της Κνωσού και σε άλλες περιοχές της αρχαίας Ελλάδας. Οι πρώτες αναφορές σε γραπτά κείμενα για τα κονιάματα βρίσκονται μετά το 400 π.Χ. από τον Αριστοτέλη («Περί χρωμάτων»), από τον Δημοσθένη («Περί συντάξεως») και από τον Θεόφραστο («Περί φυτών ιστορία») [1].



Εικόνα 1.1 α) Άποψις της αρχαίας δεξαμενής της Καμείρου. Ο τοίχος πάχους 160 εκατοστών στο μέσον είναι μεταγενέστερη λιθοδομή, η οποία αποτελούσε την βάση δωρικής στοάς μήκους 200 μέτρων και χρονολογείται στον 3ο αι. π.Χ. β) Τεμάχιο αρχαίου σκυροδέματος από την δεξαμενή της Καμείρου

Τα πρώτα κονιάματα ήταν μίγματα πηλοκονίας και άμμου και στην πορεία δημιουργήθηκαν μίγματα ασβέστη, νερού και άμμου. Η συνολική διεργασία κατασκευής ήταν ιδιαίτερα επίπονη καθώς η προετοιμασία, η ανάμιξη και η εφαρμογή γινόταν με τα χέρια. Στην συνέχεια με την πρόοδο των επιστημών και τις μεγαλύτερες απαιτήσεις σε ποιότητα κατασκευών, μετέτρεψαν το κονίαμα από «λάσπη» απλών εφαρμογών σε απαραίτητο υλικό ακόμα και των πιο εξειδικευμένων εφαρμογών σε όλα τα στάδια των κατασκευών [2]. Είναι ιστορικά αποδεδειγμένο ότι οι ιδιότητες προηγμένων κονιαμάτων με συστατικά όπως ασβέστης, πηλός, θραυσμένο κεραμικό κλπ., ήταν πολύ κοντά στις σημερινές ιδιότητες των τσιμεντοκονιαμάτων που σήμερα χρησιμοποιούνται, ενώ υπήρχαν περιπτώσεις που τις ξεπερνούσαν. Χαρακτηριστικό παράδειγμα αποτελούν οι δεξαμενές

νερού στα πλυντήρια των ορυχείων ασημιού του Λαυρίου, όπου το κονίαμα είναι αδιαπέραστο στην ραδιενέργεια και σε άλλες ακτινοβολίες (εικόνα 1.2). Το μυστικό προφανώς ήταν η υψηλή περιεκτικότητα της λάσπης σε μόλυβδο που εξορυσσόταν από τα γειτονικά ορυχεία.



Εικόνα 1.2 Ένα από τα αρχαιότερα επίπεδα πλυντήρια στο Λαύριο

Ο σύγχρονος ορισμός που κυριάρχησε για τα κονιάματα είναι ότι πρόκειται για το δομικό υλικό που παρασκευάζεται από συνδετικά μέσα (τις κονίες), αδρανή (άμμο με μέγιστο κόκκο 4,0 mm) και νερό με δυνατότητα προσθήκης συστατικών για την βελτίωση ορισμένων ιδιοτήτων [1]. Τα κονιάματα χωρίζονται σε διάφορες κατηγορίες και διακρίνονται

- Ανάλογα με την χρήση τους σε: κονιάματα τοιχοποιίας (συγκόλλησης), κονιάματα επιχρισμάτων, κονιάματα δαπέδων (πλήρωσης ή εξομάλυνσης), επισκευαστικά αρμοκονιάματα, στεγανωτικά κονιάματα, θερμομονωτικά κονιάματα, πυρίμαχα κονιάματα.
- Ανάλογα με την σύνθεση τους σε : πηλοκονιάματα, ασβεστοκονιάματα, τσιμεντοκονιάματα, ασβεστοτσιμεντοκονιάματα, γυψοκονιάματα, ασβεστογυψοκονιάματα, μαρμαροκονιάματα, κονιάματα ρητινών.
- Ανάλογα με τον μέγιστο κόκκο της άμμου σε: λεπτόκοκκα και χονδρόκοκκα.
- Ανάλογα με την συνεκτικότητα και την κατεργασία τους σε: μαλακά ή σφιχτά, ρευστά, πεταχτά, ενέματα.
- Ανάλογα με τον τρόπο παρασκευής τους σε: εργοταξιακά και εργοστασιακά (έτοιμα κονιάματα).
- Ανάλογα με την αντοχή τους που καθορίζεται από τον τύπο και την ποσότητα της συνδετικής κονίας σε : μικρής αντοχής (έως 5 MPa), μέσης αντοχής (από 5 έως 15 MPa) και μεγάλης αντοχής (πάνω από 15 MPa).
- Ανάλογα με την μορφή και την φάση εφαρμογής τους, σε: ξηρό κονίαμα (το ομοιογενές μίγμα όλων των υλικών του κονιάματος εκτός του νερού), νωπό κονίαμα (το πλήρες αναμεμιγμένο- ξηρό κονίαμα και νερό- και έτοιμο προς χρήση κονίαμα) και σκληρυμένο κονίαμα (το κονίαμα μετά την εφαρμογή του).
- Ανάλογα με τον τρόπο σύνθεσης τους διακρίνονται σε: σχεδιασμένο κονίαμα και κονίαμα με συγκεκριμένη σύνθεση.
- Ανάλογα με τον τρόπο πήξης και σκλήρυνσης που εξαρτάται από το είδος της κονίας σε: υδραυλικά και αερικά.
- Ανάλογα με την πυκνότητα τους σε: ελαφριά (έως 1500 Kg/m³) και βαριά (πάνω από 1500 Kg/m³) [2].



Εικόνα 1.3 Χαρακτηριστικό παράδειγμα ηλοκονιάματος και ασβεστοηλοκονιάματος

Στα κονιάματα ως συνδετικά μέσα χρησιμοποιούνται οι κονίες (ασβέστης σε μορφή πολτού ή υδράσβεστος, τσιμέντο, γύψος και ρητίνες ή μαγνησιούχα συνδετικά) οι οποίες μπορούν να συνδυαστούν μεταξύ τους για κονιάματα με συνδυασμένες ιδιότητες. Χρησιμοποιούνται επίσης, αδρανή που εκτός από τις άμμους (φυσικής και τεχνητής προέλευσης) μπορεί να είναι διογκωμένη άργιλος, ελαφρόπετρα, περλίτης, θραύσματα κεραμικών και άλλα. Τα αδρανή θα πρέπει να είναι καθαρά, απαλλαγμένα από βλαβερές ουσίες και συμβατά με τις κονίες που θα αναμιχθούν. Το νερό που χρησιμοποιείται στα κονιάματα θα πρέπει να είναι πόσιμο ή από κατάλληλες πηγές, διαυγές, απαλλαγμένο από χημικές ουσίες. Τέλος, είναι σύνηθες φαινόμενο η προσθήκη στα κονιάματα βελτιωτικών πρόσθετων (όπως στεγανωτικά, πλαστικοποιητικά, ρευστοποιητικά, αερακτικά κ.ά) σε μικρές ποσότητες που επηρεάζουν ορισμένες ιδιότητες όπως την πλαστιμότητα, την αντοχή σε τριβή κ.ά.



Εικόνα 1.4 Κονίαμα με υδραυλική άσβεστο και θραυσμένο κεραμικό

Οι σημαντικότερες κατηγορίες κονιαμάτων τα οποία χρησιμοποιούνται ευρέως είναι τα κονιάματα τοιχοποιίας, δαπέδων, επιχρισμάτων και τα επισκευαστικά.

1.1.1 Κονιάματα Τοιχοποιίας ή Συγκόλλησης

Πρόκειται για το συγκολλητικό κονίαμα μεταξύ των δομικών στοιχείων στην τοιχοποιία, το οποίο πρέπει να γεμίζει τους αρμούς μεταξύ των λίθων, να δημιουργεί μια ικανή σύνδεση για αντοχές στις εξωτερικές δυνάμεις και μια στεγανότητα για την προστασία των αρμών των λίθων από καιρικές επιδράσεις. Συνήθως το πάχος των αρμών του κονιάματος είναι 1-1,5 cm .

1.1.2 Κονιάματα Δαπέδων

Είναι δομικά στοιχεία που τοποθετούνται πάνω σε μια δομική υπόβαση ή πάνω σε ένα διαχωριστικό ή μονωτικό στρώμα. Χρησιμοποιούνται σαν κονίαμα τελικής στρώσης (κονίαμα πλήρωσης) και ως ενδιάμεσο (κονίαμα εξομάλυνσης). Διακρίνονται ανάλογα με την σύνθεση τους σε κονιάματα ανυδρίτη, ασφαλικά κονιάματα, οξυχλωριούχου μαγνησίου και τσιμεντούχα, τα οποία χρησιμοποιούνται ευρέως.

1.1.3 Κονίαμα Επιχρισμάτων (σοβάδες)

Το κονίαμα επιχρίσματος είναι στρώση (απλή ή πολλαπλή) νωπού κονιάματος ορισμένου πάχους, σε τοίχους ή ταβάνια και οροφές, που αποκτά τις χρήσιμες ιδιότητες του με την στερεοποίηση του πάνω στο καλυπτόμενο δομικό στοιχείο. Τα χαρακτηριστικά που αποκτούν τα επιχρίσματα μόλις ολοκληρωθεί η σκλήρυνση τους εξαρτώνται από τον τύπο της κονιάς ή των κονιών, από τις αναλογίες και από το πάχος των στρώσεων. Η διαμόρφωση των ιδιοτήτων των επιχρισμάτων επηρεάζεται κυρίως από το είδος των αδρανών και τα πρόσθετα που χρησιμοποιούνται. Η επιλογή του επιχρίσματος επηρεάζεται κυρίως από την φύση και τις συνθήκες του υποστρώματος, την φύση και τις συνθήκες του περιβάλλοντος, τις απαιτήσεις της απόχρωσης, την τελική εμφάνιση, την αντοχή, το πάχος και τον τρόπο εργασίας.



Εικόνα 1.5 Χαρακτηριστικό παράδειγμα επιχρίσματος

Η προσφορά του επιχρίσματος είναι η προστασία από την υγρασία, την θερμότητα, τους θορύβους, και την βελτίωση της πυροπροστασίας ενώ χωρίζονται στις εξής κατηγορίες :
α) Γενικής χρήσης, β) Ελαφροβαρή, γ) Έγχρωμα εξωτερικά επιχρίσματα, δ) Επιχρίσματα μιας στρώσης για εξωτερική χρήση, ε) Ανακαίνισης, στ) Θερμομονωτικά.

1.1.4 Επισκευαστικά κονιάματα

Η διάκριση των κονιαμάτων σε επισκευαστικά δεν είναι σαφής και περιγράφεται με μια ευρεία γκάμα υλικών (μίγματα κονιών+ αδρανών) που χρησιμοποιούνται στην επισκευή και αποτελεί ένα σημαντικό κλάδο του δομικού τομέα. Στην επισκευή των κατασκευών διακρίνουμε δύο τύπων επεμβάσεων:

- Αποκατάσταση της στατικής επάρκειας του φέροντος οργανισμού ενός κτίσματος που έχει πληγεί (π.χ. από σεισμό) και δεν παρέχει ασφάλεια ή ενίσχυση της φέρουσας ικανότητας για άλλη χρήση ή για μεγαλύτερη αντισεισμική ασφάλεια
- Αποκατάσταση της λειτουργικότητας της κατασκευής και της εξασφάλισης της διάρκειας ζωής της από φθορές τοπικές ή εκτεταμένες λόγω χρόνου ή άλλων εγγενών ή εξωγενών αιτίων που δεν ελήφθησαν υπόψη στο σχεδιασμό του έργου

Επιπλέον οι κατασκευές διακρίνονται σε αυτές που έχουν φέροντα οργανισμό από οπλισμένο σκυρόδεμα και σ' αυτές από τοιχοποιία. Στις τελευταίες ανήκουν και τα μνημεία καθώς και τα ιστορικά κτίρια στα οποία η συνδετική κονία βασίζεται στην άσβεστο.

Τα επισκευαστικά κονιάματα που εφαρμόζονται συχνότερα στη διεθνή πρακτική είναι τα παρακάτω

- Ενέματα (τσιμεντενέματα ή ρητινοενέματα) για την πλήρωση των ρωγμών.



Εικόνα 1.6 Εισαγωγή ενέματος σε ρωγμή

- Εκτοξευόμενο κονίαμα/σκυροδέμα για τη συμπλήρωση διατομών από τις οποίες έχει χαλαρώσει και απομακρυνθεί το υπάρχον υλικό ή ακόμα και την ενίσχυση των διατομών με προσθήκη οπλισμού και επικάλυψης (μανδύες).
- Τροποποιημένα με πολυμερή κονιάματα/σκυροδέματα για την αύξηση της αδιαπερατότητας εκτεταμένων επιφανειών σκυροδέματος (καταστρώματα γεφυρών), που παρουσιάζουν βλάβες λόγω φθοράς από το χρόνο ή από ειδική χρήση ή επιζητείται αυξημένη υγρομόνωση.

Πρέπει να αναφερθεί ότι πριν από οποιαδήποτε επιλογή υλικού είναι αναγκαίο να είναι γνωστά τα αίτια από τα οποία προκλήθηκαν οι ζημιές. Η διάγνωση της παθολογίας του έργου αποτελεί το πρώτο βήμα κατά το οποίο καταγράφονται με λεπτομέρεια όλα τα στοιχεία (κλιματολογικό ή άλλα) που συνυπάρχουν και τα οποία λαμβάνονται σημαντικά υπόψη στη επιλογή του κονιάματος επισκευής.

1.2 Χρήση βιομηχανικών παραπροϊόντων στον κατασκευαστικό τομέα

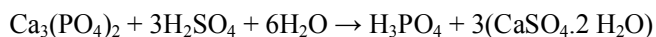
Σημαντικό περιβαλλοντικό επίτευγμα των τελευταίων ετών στην παραγωγή κονιαμάτων και δομικών υλικών είναι η αξιοποίηση των βιομηχανικών παραπροϊόντων. Αξίζει να σημειωθεί ότι η παγκόσμια παραγωγή σκυροδέματος φτάνει τους 5 δισεκατομμύρια τόνους και η παγκόσμια κατανάλωση του είναι δεύτερη μετά την παγκόσμια κατανάλωση σε νερό. Οι μεγάλες ποσότητες εκπομπών του CO₂ κατά την παραγωγή του σκυροδέματος είναι το μεγαλύτερο πρόβλημα που αντιμετωπίζει ο τομέας, καθώς πρόκειται για το αέριο που συμβάλλει κατά κύριο λόγο στο φαινόμενο του θερμοκηπίου και στην αύξηση της θερμοκρασίας (σε παγκόσμια κλίμακα η βιομηχανία τσιμέντου είναι υπεύθυνη σε ποσοστό 20% των ανθρωπογενών εκπομπών CO₂). Γίνεται αντιληπτό, ότι η ανάγκη για εξεύρεση λύσεων ώστε ο κατασκευαστικός τομέας να γίνει φιλικότερος προς το περιβάλλον και να αποκτήσει βιώσιμη ανάπτυξη, είναι αδιαμφισβήτητη.

Με σκοπό την προώθηση της βιομηχανικής οικολογίας στον κατασκευαστικό τομέα, εκτός των άλλων ενεργειών, έχουν ξεκινήσει να χρησιμοποιούνται βιομηχανικά παραπροϊόντα, με σημαντικότερα τα εξής:

- **Ιπτάμενη τέφρα:** Η αξιοποίηση της ιπτάμενης τέφρας (I.T) με φιλικές μεθόδους προς το περιβάλλον θεωρείται απαραίτητη. Το μεγαλύτερο ποσοστό της τέφρας παραμένει αναξιοποίητο, ενώ το υπόλοιπο

χρησιμοποιείται είτε ως αδρανές μετά από προσθήκη στο μπετόν, ή στις τσιμεντοβιομηχανίες σαν πρόσθετο του τσιμέντου ή στην οδοποιία σαν υλικό επίστρωσης. Χαρακτηριστικά, η ανάμειξη Ι.Τ. σε ποσοστό 5-10% με θραυστά αδρανή και άσβεστο CaO (3-5%) δίνει προϊόν με ποσοστά αντοχής 50-70% της αντίστοιχης αντοχής στρώσεων οδοστρώσας με τσιμέντο [3].

- **Ερυθρά Ιλύς:** Η ερυθρά ιλύς (E.I.) μπορεί να αποτελέσει πρώτη ύλη στη μεταλλουργία για την εξαγωγή των χρησίων συστατικών της. Μπορεί να χρησιμοποιηθεί ως πρώτη ύλη στη βιομηχανία για την παραγωγή τσιμέντου ή σε διάφορες άλλες εφαρμογές [4].
- **Σκωρίες Χαλυβουργίας:** Χρησιμοποιούνται ως κονίες ή ως αδρανή υλικά και η εφαρμογή τους διεθνώς ποικίλλει σε οδικές και λοιπές κατασκευές. Εμφανίζει σημαντική βελτίωση στην συμπεριφορά του οδοστρώματος ως προς τους συντελεστές αντίστασης [5,6].
- **Στείρα Βοξίτη:** Χρησιμοποιείται σε κατασκευή στρώσεων βάσης-υπόβασης. Εμφανίζει ικανοποιητική συμπεριφορά σε δευτερεύουσες οδούς [6].
- **Φωσφογύψος:** Προέρχεται από τις βιομηχανίες λιπασμάτων σαν παραπροϊόν. Η φωσφογύψος είναι ένα παραπροϊόν του CaSO₄ που παράγεται από την επεξεργασία του φωσφορικού οξέος. Η χημική αντίδραση περιλαμβάνει σχηματισμό φωσφορικού οξέος από το φυσικό φωσφορικό ασβέστιο Ca₃(PO₄)₂ (ορυκτό φωσφορίτης) με επίδραση πυκνού θειικού οξέος 90-98% όπως φαίνεται παρακάτω:



Είναι μια πολύτιμη πηγή γύψου για τη βιομηχανία τσιμέντου για τον έλεγχο στις πτήσεις του [7].

Η βελτίωση των ιδιοτήτων στον τομέα των κατασκευών (κονιάματα και δομικά υλικά) με την χρήση των βιομηχανικών παραπροϊόντων έχει ανοίξει έναν μεγάλο αντικείμενο έρευνας με προεκτάσεις κοινωνικές, περιβαλλοντικές και οικονομικές.

Σκοπός

Σκοπός της παρούσας εργασίας ήταν η μελέτη της σύνθεσης κονιαμάτων από αποδεδειγμένα ποζολανικά συστατικά, μέσα από την μελέτη της κινητικής της αντίδρασης των συστατικών αυτών με ασβέστη. Ποζολανικά συστατικά είναι τα παραπροϊόντα της καύσης λιγνίτη, η ιπτάμενη τέφρα καθώς και ο μετακαολίνης που προέρχεται από όπτηση του ορυκτού καολίνης. Η χρησιμοποίηση τέτοιων υλικών στην παρασκευή κονιαμάτων έχει πολλαπλά οφέλη στην κοινωνία, στο περιβάλλον και στην οικονομία. Επίσης η εργασία περιλαμβάνει και την μελέτη της επίδρασης νανο-υλικών και συγκεκριμένα της νανο-τιτανίας στην αντίδραση ενανθράκωσης και υδρόλυσης των προαναφερόμενων ποζολανικών συστατικών. Επίσης μελετήθηκε η προσθήκη νανο-τιτανίας στις ιδιότητες των ποζολανικών κονιαμάτων.

Κεφάλαιο 2. Θεωρητικό μέρος

Σε αυτό το κεφάλαιο περιγράφονται αναλυτικά οι πρώτες ύλες οι οποίες αναμίχθηκαν για την παρασκευή των κονιαμάτων. Το παρόν κεφάλαιο αποτελείται από τις εξής τρεις κατηγορίες: α) Κονίες, β) Αδρανή και δ) Νάνο-υλικά.

2.1. Κονίες

Οι κονίες είναι τα υλικά που χρησιμοποιούνται σαν συνδετική ύλη των αδρανών υλικών. Οι αρχαίοι Έλληνες ονόμαζαν κονίες τα προϊόντα όπτησης λίθων, τα οποία σε ανάμιξη με αδρανή και νερό δημιουργούσαν εύπλαστα υλικά που έπηζαν με την πάροδο του χρόνου. Η συνηθέστερη μορφή τους είναι στερεή αλλά υπάρχουν και σημαντικές υγρές κονίες. Η ανάμιξη τους με το νερό ,δημιουργεί έναν εύπλαστο πολτό, ο οποίος με την πάροδο του χρόνου σκληραίνει και αποκτά τις τελικές του αντοχές. Οι κονίες κατηγοριοποιούνται ανάλογα με την προέλευση τους σε φυσικές και τεχνητές, ανάλογα με την φύση τους σε οργανικές και ανόργανες, και ανάλογα με τον τρόπο πήξης και σκλήρυνσης σε αερικές και υδραυλικές.

- **Φυσικές κονίες**

Φυσικές ονομάζονται οι κονίες που υπάρχουν ελεύθερες στην φύση και χρησιμοποιούνται αυτούσιες στην κατασκευή κονιαμάτων. Παραδείγματα φυσικών κονιών είναι η θηραϊκή γη και άλλες.

- **Τεχνητές κονίες**

Τεχνητές ονομάζονται οι κονίες οι οποίες προέρχονται από ειδικές επεξεργασίες φυσικών πρώτων υλών. Τέτοιες είναι η άσβεστος, η άσφαλτος και άλλες.

- **Οργανικές κονίες**

Οργανικές ονομάζονται οι κονίες που περιέχουν ενώσεις του άνθρακα στην σύνθεση τους και παραδείγματα τέτοιων κονιών είναι η άσφαλτος, οι ρητίνες και άλλες.

- **Ανόργανες κονίες**

Σε αντίθεση με τις οργανικές, οι ανόργανες κονίες δεν περιέχουν ενώσεις του άνθρακα στην σύνθεση τους και τέτοιες κονίες είναι η άσβεστος, ο γύψος, το τσιμέντο και άλλες.

- ❖ **Αερικές κονίες**

Αερικές ονομάζονται οι κονίες, οι οποίες πήζουν και σκληρύνονται στον ατμοσφαιρικό αέρα αποδίδοντας νερό και συντηρούνται μόνο σε ξηρό περιβάλλον. Τέτοιου είδους κονίες διαλύονται στο νερό ή ακόμα και σε περιβάλλον με αυξημένη υγρασία. Χαρακτηριστικό παράδειγμα είναι ο αερικός ασβέστης.

- ❖ **Υδραυλικές κονίες**

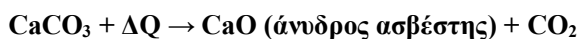
Υδραυλικές ονομάζονται οι κονίες οι οποίες πήζουν και σκληραίνουν τόσο στον αέρα, όσο και σε υγρό περιβάλλον ή ακόμα και μέσα στο νερό. Δεν διαλύονται στο νερό και χαρακτηριστικά παραδείγματα αποτελούν η υδραυλική άσβεστος, η οποία αρχικά σκληραίνει

στον αέρα και μετά μπορεί να συνεχίσει και στο νερό, και το τσιμέντο, το οποίο μετά την ανάμιξη με νερό σκληραίνει είτε στον αέρα είτε στο νερό. Οι αρχαίοι Έλληνες ήταν ίσως οι πρώτοι που χρησιμοποίησαν υδραυλικές κονίες [8].

Οι κονίες μαζί με τα αδρανή προσδίδουν τις βασικές χαρακτηριστικές φυσικοχημικές ιδιότητες στα κονιάματα, ενώ συχνά γίνεται και προσθήκη ποζολανικών κονιών σε αυτά. Οι ποζολάνες αποτελούν ενώσεις οι οποίες αντιδρούν με το Ca(OH)_2 και δίνουν προϊόντα με αυξημένες υδραυλικές ιδιότητες. Στην συνέχεια του κεφαλαίου γίνεται μια εκτενής ανάλυση της υδραυλικής άσβεστου, καθώς και των ποζολανών ιπτάμενης τέφρας και μετακαολίνη.

2.1.1 Υδράσβεστος

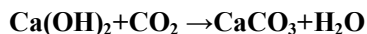
Η υδράσβεστος παρασκευάζεται με όπτηση ασβεστολιθικών πετρωμάτων σε ασβεστοουργικά καμίνια και σε θερμοκρασίες 1000-1200 °C.



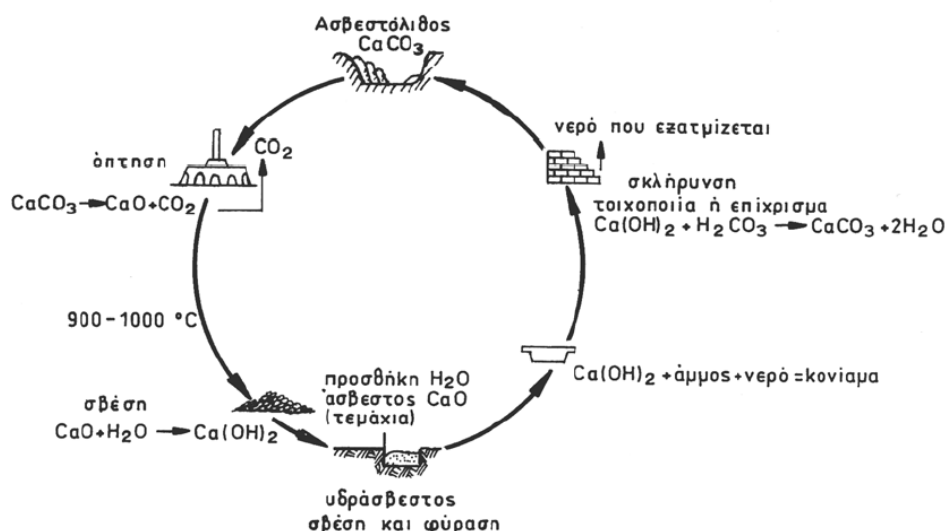
Στην συνέχεια η επόμενη διεργασία που πραγματοποιείται είναι η σβέση της υδραυλικής άσβεστου, όπου προστίθεται νερό και παραμένει για δέκα ημέρες. Να σημειωθεί ότι κατά την σβέση εκλύονται μεγάλα ποσά θερμότητας



Ο ένυδρος ασβέστης στην συνέχεια με την επίδραση του CO_2 της ατμόσφαιρας μπαίνει στην διαδικασία της πήξης-σκλήρυνσης με το νερό που προκύπτει να εξατμίζεται και να παράγεται CaCO_3 σύμφωνα με την αντίδραση:



Όλες οι προαναφερόμενες διεργασίες συγκεντρώνονται στον κύκλο της ασβέστου, ο οποίος παρουσιάζεται στην εικόνα 2.1.



Εικόνα 2.1 Ο κύκλος της ασβέστου

2.1.2 Υδραυλική άσβεστος

Είναι άσβεστοι που κυρίως συνίστανται από πυριτικά άλατα του ασβεστίου και του αργιλίου καθώς και υδροξείδιο του ασβεστίου. Παράγονται με όπτηση πλουσίων σε αργίλιο ασβεστόλιθων και στην συνέχεια σβήσιμο και άλεση ή με την ανάμειξη των κατάλληλων υλικών με υδροξείδιο του ασβεστίου. Έχουν την ιδιότητα να πήζουν και να σκληραίνουν όταν έρχονται σε επαφή με το νερό. Το διοξείδιο του άνθρακα συμβάλλει θετικά στην διαδικασία της σκλήρυνσης. Διακρίνονται στις υδραυλικές και στις φυσικές υδραυλικές άσβεστους.

Η φυσική υδραυλική άσβεστος προέρχεται από έψηση ειδικών μαργαϊκών ασβεστόλιθων που περιέχουν 5-20% άργιλο. Η έψηση γίνεται σε θερμοκρασίες μικρότερες από αυτές του τσιμέντου και συγκεκριμένα από 900-1300 °C. Η άσβεστος αυτή έχει υδραυλικές ιδιότητες που οφείλονται στις ενώσεις του ασβεστίου με το πυρίτιο το αργίλιο και τον σίδηρο που αποτελούν τους υδραυλικούς παράγοντες της κονιάς. Μειονεκτεί όμως σημαντικά λόγω του μεγάλου ποσοστού του ελεύθερου CaO που περισσεύει. Για τον λόγο αυτόν δεν μπορεί να χρησιμοποιηθεί αυτούσια στα διάφορα κονιάματα, αλλά απαιτεί ποζολάνες ώστε να δεσμευτεί το ελεύθερο CaO με το ενεργό SiO₂ που αυτές ως γνωστόν έχουν [9].

Η διεργασία της όπτησης συμβάλλει στην αύξηση της περιεκτικότητας σε οξείδια του αργιλίου και του πυριτίου στην σύνθεση της υδρασβέστου.

Σημαντικός δείκτης κονιαμάτων αποτελεί ο λόγος **CO₂/H₂O**. Πρόκειται για το χημικά δεσμευμένο νερό το οποίο υπολογίζεται από την απώλεια βάρους της περιοχής 200-600 °C στην θερμοσταθμική ανάλυση, ενώ το CO₂ προέρχεται από την αποσύνθεση του CaCO₃ και υπολογίζεται από την απώλεια μάζας στην περιοχή πάνω από 600 °C στην θερμοσταθμική ανάλυση. Υδραυλικά χαρακτηρίζονται τα κονιάματα που έχουν λόγο CO₂/H₂O μικρότερο του 10 [10,11].

Η χρήση των υλικών αυτών έχει εντατικοποιηθεί τα τελευταία χρόνια στον κατασκευαστικό τομέα και ειδικά σε εργασίες συντήρησης - αναστήλωσης ιστορικών μνημείων όπου εστιάζεται η χρησιμοποίηση συμβατών υλικών συντήρησης, ως προς τα προς τα αρχικά υλικά των κατασκευών. Επιπλέον, σημαντικό πλεονέκτημα για τις φυσικές υδραυλικές κονίες αποτελεί η εξοικονόμηση σημαντικών ποσοτήτων ενέργειας από την παραγωγή τους [12].

Η υδραυλική άσβεστος μαζί με άμμο δίνει κονιάματα, τα οποία έχουν καλύτερες μηχανικές ιδιότητες από τα κονιάματα της αερικής ασβέστου, υστερούν όμως ως προς τις αντοχές των τσιμεντοκονιαμάτων, επειδή περιέχουν σημαντικό ποσοστό ελεύθερης ασβέστου. Σε ορισμένα επισκευαστικά κονιάματα επιβάλλεται η χρήση υδραυλικής ασβέστου, κονιάματα της οποίας συνδυάζονται φυσικοχημικά και μηχανικά καλύτερα με δομικά στοιχεία [13].

Υπάρχουν εκτενείς αναφορές στην βιβλιογραφία για την αποκατάσταση ιστορικών κτιρίων με κονιάματα υδραυλικής ασβέστου καθώς οι ιδιότητες των κονιαμάτων της δεν διαφέρουν από τις αντίστοιχες των αρχικών [10,14,15]. Επίσης οι J. P. Oleson, C. Brandon, S. M., Cramer, R. Cucitore, E. Gotti, R. L. Hohlfelder αναφέρουν ότι υδραυλικά κονιάματα κάνουν την εμφάνιση τους από τον 2^ο αιώνα π.Χ., ενώ στοιχεία δείχνουν ότι ίσως υπήρχαν και από τον 3^ο αιώνα π.Χ., από Ρωμαίους. Λίγα χρόνια αργότερα οι Ρωμαίοι, για την δημιουργία των υδραυλικών κονιαμάτων, χρησιμοποίησαν και ένα πρόσθετο συστατικό, τις ποζολάνες [16].

2.1.3 Ποζολάνες

Οι ποζολάνες είναι κονίες πυριτικής ή αργιλοπυριτικής σύστασης, οι οποίες ανήκουν στην κατηγορία των υδραυλικών κονιών γιατί όταν αντιδρούν με το Ca(OH)_2 δίνουν άσβεστοπυριτικές ή άσβεστοαργιλοπυριτικές ενώσεις με αυξημένες υδραυλικές ιδιότητες [17]. Κατηγοριοποιούνται σε φυσικές και τεχνητές ποζολάνες ανάλογα με την προέλευση τους.

- Οι φυσικές ποζολάνες είναι βιομηχανικά ορυκτά κυρίως ηφαιστιογενείς, όπως η ελληνική θηραϊκή γη, η ιταλική pozzolana (η οποία έδωσε το όνομα της σ' αυτή την κατηγορία των κονιών), η γερμανική trass, κ.ά..
- Οι τεχνητές ποζολάνες παρασκευάζονται από αργίλους και σχιστόλιθους με θερμική κατεργασία, δηλαδή πύρωση σε θερμοκρασίες μεταξύ $770 \div 900$ °C. Τεχνητές ποζολάνες είναι επίσης και οι σκωρίες από υψικάμινους, όπως και η ιπτάμενη τέφρα, η οποία είναι η σκόνη που παράγεται από την καύση λιθανθράκων και λιγνιτών σε εργοστάσια παραγωγής ηλεκτρικής ενέργειας.

Οι ποζολάνες έχουν την ικανότητα να δεσμεύουν την άσβεστο Ca(OH)_2 που χρησιμοποιείται τόσο κατά την παρασκευή κονιαμάτων όσο και της ποσότητας που αποβάλλεται κατά την ενυδάτωση του τσιμέντου, εμποδίζοντας την ανθρακοποίηση της ασβέστου λόγω του CO_2 της ατμόσφαιρας, μέσω μετατροπής της σε ένυδρες άσβεστοπυριτικές και ασβεσταργλικές ενώσεις.

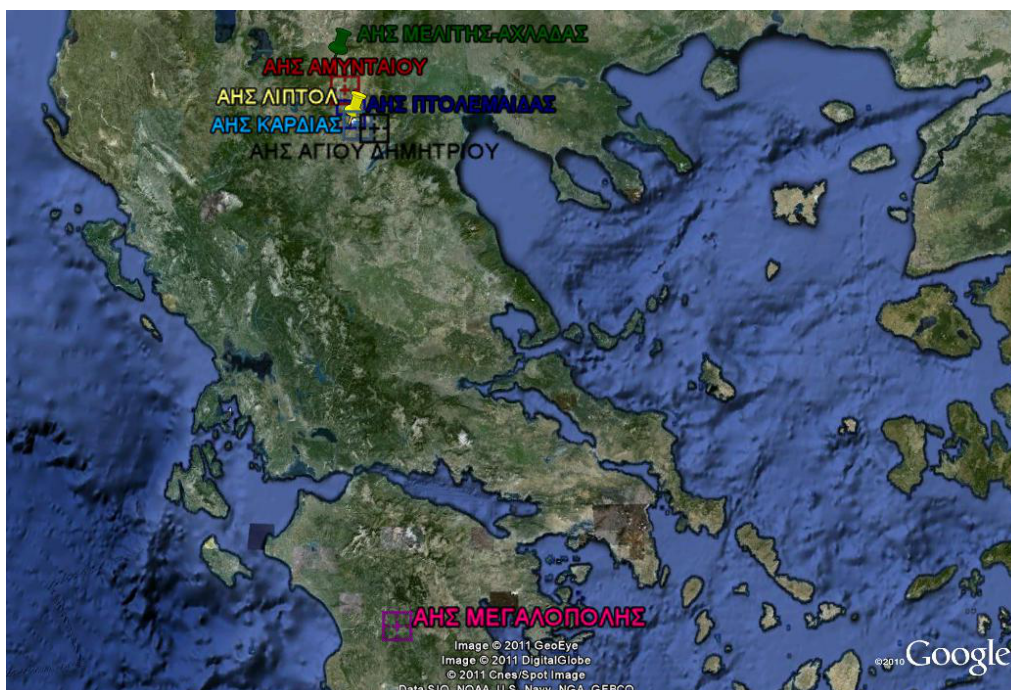
Οι ποζολάνες πήραν το όνομα τους από ένα ελληνικό αποικιακό χωριό με την ονομασία Pozzuoli που βρίσκεται κοντά στον Βεζούβιο, από το οποίο προμηθεύονταν οι Ρωμαίοι τα ποζολανικά συστατικά. Τα ποζολανικά κονιάματα τύπου ασβέστη-θραυσμένου κεραμικού χρησιμοποιήθηκαν ευρέως κατά τη Ρωμαϊκή και τη Βυζαντινή περίοδο. Τα κονιάματα αυτά χρησιμοποιήθηκαν ως εξωτερικά επιχρίσματα, για την υδρο-μόνωση δεξαμενών και υδραγωγών, καθώς και για την κατασκευή ψηφιδωτών[13]. Ποζολανικά κονιάματα χρησιμοποιήθηκαν για να γίνει υδατοστεγανή δεξαμενή χωρητικότητας 600 m³ στο ναό της Αθηνάς στην αρχαία Κάμρο στη Ρόδο, καθώς και στην κατασκευή του λιμανιού του Πειραιά (Ζέα). Επίσης μίγματα ασβέστη τριμμένης ηφαιστειακής γης και μαρμαρόσκονης χρησιμοποιήθηκαν εκτεταμένα στην κατασκευή σοβάδων, ειδικών επικαλύψεων για να αποτελέσουν την επιφάνεια για ζωγραφική (στούκο) αλλά και για "συγκόλληση σπασμένων τεμαχίων μαρμάρων" (αρχαϊκός ναός Αρτέμιδος). Τα υλικά αυτά περιγράφονται από τους αρχαίους συγγραφείς Θεόφραστο, Στράβωνα και Vitruvius. Από τα πρώτα σημαντικά έργα των Ρωμαίων με την χρήση των ποζολανών είναι το αρχαίο Θέατρο Πομπηίας χωρητικότητας 20.000 θεατών (75 π.Χ.), το Κολοσσαίο (82 μ.Χ.), το Πάνθεον (123 μ.Χ.) και τα διάφορα υδραγωγεία, όπως το υδραγωγείο στη πόλη Νιμ στη Γαλλία (150 μ.Χ.) [8].

Χαρακτηριστικά παραδείγματα ποζολανών αποτελούν οι ιπτάμενες τέφρες και ο μετακαολίνη.

2.1.3.1. Ιπτάμενη τέφρα

Η ιπτάμενη τέφρα είναι ένα στερεό, κονιώδες υλικό το οποίο προέρχεται από την καύση των στερεών καυσίμων. Αποτελεί το σημαντικότερο παραπροϊόν της πρώτης ύλης για την παραγωγή ενέργειας στην Ελλάδα. Η ετήσια παραγωγή ιπτάμενης τέφρας από την θερμική διάσπαση του λιγνίτη φτάνει τους $12 \cdot 10^6$ τόνους και συλλέγεται στα ηλεκτροφίλτρα των ενεργειακών σταθμών[18]. Ειδικότερα, το 80% της παραγόμενης ελληνικής τέφρας προέρχεται από την περιοχή μεταξύ Κοζάνης και Πτολεμαΐδας, ενώ το 20% από την περιοχή της Μεγαλόπολης [19]. Το μεγαλύτερο ποσοστό παραμένει αναξιοποίητο και εναποτίθενται σε λιγνιτωρυχεία με άγνωστες για το περιβάλλον συνέπειες.

Στην Ελλάδα λειτουργούν πάνω από 20 ατμοηλεκτρικοί σταθμοί παραγωγής ηλεκτρικής ενέργειας που χρησιμοποιούν ως πρώτη ύλη τον λιγνίτη. Οι περισσότεροι σταθμοί εδρεύουν στην Βόρεια Ελλάδα και παράγουν το 65% της συνολικά καταναλισκόμενης ενέργειας της χώρας [20].



Εικόνα 2.2 Περιοχές όπου εδρεύονται Ατμοηλεκτρικοί σταθμοί παραγωγής ηλεκτρικής ενέργειας με πρώτη ύλη λιγνίτη στην Ελλάδα

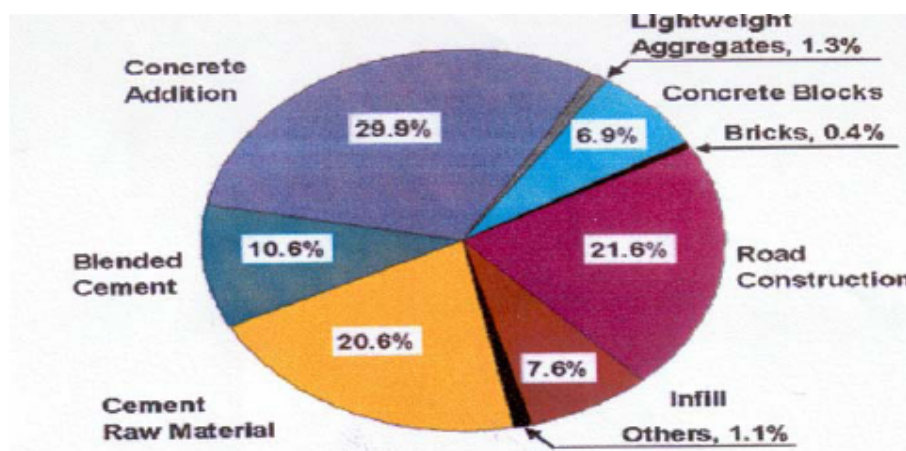


Εικόνα 2.3 Οι ατμοηλεκτρικοί σταθμοί της α) Μελλίτης Αχλάδας και β) Πτολεμαΐδας

Σύμφωνα με το ευρωπαϊκό πρότυπο για τα κατασκευαστικά υλικά EN 450, οι ιπτάμενες τέφρες ορίζονται σαν λεπτόκοκκα υλικά, αποτελούμενα από σφαιρικά υαλώδη σωματίδια προερχόμενα από καύση κονιορτοποιημένου άνθρακα. Το ευρωπαϊκό πρότυπο 197-1 διαχωρίζει τις ιπτάμενες τέφρες σε δύο μεγάλες κατηγορίες: α) στις πυριτικές τέφρες με ποζολανικές ιδιότητες (περιέχουν λιγότερο από 10% CaO) και β) στις ασβεστούχες τέφρες, οι οποίες έχουν και υδραυλικές ιδιότητες (περιέχουν 10-35% CaO). Το αμερικάνικο πρότυπο ASTM C 618 διαχωρίζει τις ιπτάμενες τέφρες σε τρεις κατηγορίες: α) Στις τέφρες τύπου N, οι οποίες περιλαμβάνουν ακατέργαστες ποζολάνες με τουλάχιστον 70% SiO₂, Al₂O₃ και Fe₂O₃, β) Στις τέφρες τύπου F που παράγονται από την καύση ανθρακίτη ή ασφαλτούχου λιθάνθρακα με τουλάχιστον 70% SiO₂, Al₂O₃ και Fe₂O₃, και γ) Στις τέφρες τύπου C, που

είναι εκείνες που παράγονται από την καύση λιγνίτη και υπό-ασφαλτούχου λιθάνθρακα και περιέχουν τουλάχιστον 50% αλλά λιγότερο από 70% SiO_2 , Al_2O_3 και Fe_2O_3 [21].

Οι ελληνικές ιπτάμενες τέφρες κατατάσσονται στις ασβεστολιθικές σύμφωνα με το ευρωπαϊκό πρότυπο και στην κατηγορία τύπου C βάσει του αμερικάνικου προτύπου, ενώ διαφοροποιούνται επίσης ανάλογα με την προέλευση τους. Χαρακτηριστικά παραδείγματα αποτελούν η ιπτάμενη τέφρα από την Πτολεμαΐδα, η οποία έχει μεγάλη περιεκτικότητα σε ασβέστιο, και η ιπτάμενη τέφρα από την Μεγαλόπολη, η οποία είναι πλούσια σε πυριτικές ενώσεις. Η ελληνική ιπτάμενη τέφρα, γενικότερα, χαρακτηρίζεται από την ανομοιογένεια της, την λεπτότητα της, την υψηλή περιεκτικότητα σε CaO τα οποία την διαμορφώνουν λιγότερο αξιοποιήσιμη από τις υπόλοιπες. Χαρακτηριστικό είναι ότι στην Ελλάδα αξιοποιούνται περίπου 1 με 1,1 εκατομμύρια τόνους τέφρας (λιγότερο από το 10% της παραγόμενης ποσότητας) την ίδια στιγμή που στην Ευρώπη το ποσοστό εκμετάλλευσης φτάνει γύρω στο 18,2% [19]. Στην εικόνα 2.4 παρουσιάζεται η αξιοποίηση της ιπτάμενης τέφρας σε οικοδομικά και τεχνικά έργα στην Ευρώπη έως το 2000 [22].



Εικόνα 2.4 Η αξιοποίηση της ιπτάμενης τέφρας σε οικοδομικά και τεχνικά έργα στην Ευρώπη έως το 2000 [19]

Εξαιτίας της ραγδαία αύξησης της ζήτησης ενέργειας των τελευταίων δεκαετιών, η καύση στερεών καυσίμων αυξήθηκε και ταυτόχρονα αυξήθηκαν και οι ποσότητες των παραπροϊόντων τους. Η προσπάθεια αξιοποίησης των παραπροϊόντων ξεκίνησε με την ιπτάμενη τέφρα, η οποία αποτελούσε το μεγαλύτερο ποσοστό. Την δεκαετία του 1930 στην Αμερική η ιπτάμενη τέφρα χρησιμοποιήθηκε ως ορυκτό στα ασφαλτικά μίγματα, ενώ χαρακτηριστικές εφαρμογές ιπτάμενης τέφρας έγιναν στην Αλγερία (Φράγμα Beni Haroun), στην Αυστραλία (Αυτοκινητόδρομος Yelgun-Chinderah, Φράγμα Νέας Βικτωρίας), στην Βραζιλία (Φράγμα Salto Caxias), στην Ταϊλάνδη (Φράγμα Klong Tha Dan) και στις Η.Π.Α. (Νοσοκομείο της κοινότητας Boulder Foothills στο Κολοράντο, Φράγμα Olivenhain στην Καλιφόρνια, Κτίριο The Solaire στην Νέα Υόρκη, Φράγμα Upper Stillwater στην Γιούτα). Στην Ευρώπη η χρήση της ιπτάμενης τέφρα έγινε στο Βέλγιο (Σιλό τέφρας, Genk-Langerlo), στην Γαλλία (Φράγμα Puylaurent στη Lozère), στην Δανία (Ανατολική Γέφυρα), στην Γερμανία (Πύργος ψύξης σταθμού παραγωγής ενέργειας, Πύργοι "Κάστωρ και Πολυδεύκης"), στην Ισπανία (Πύργος Πικάσο), στην Μεγάλη Βρετανία (Κυματοθραύστες στο Cobbolds Point, Σταθμός 5 του αεροδρομίου Heathrow) και στην Ελλάδα (Φράγμα Πλατανόβρυσης, εικόνα 2.5).



Εικόνα 2.5 Φράγμα Πλατανόβρυσης

Τα πλεονεκτήματα από την χρήση της ιπτάμενης τέφρας είναι :

- Η μείωση των απαιτούμενων χώρων για την απόθεση της τέφρας
- Η διατήρηση των φυσικών πόρων, αντικαθιστώντας άλλα υλικά
- Η συμβολή στην δημιουργία καθαρότερου και ασφαλέστερου περιβάλλοντος
- Η μείωση των εκπομπών διοξειδίου του άνθρακα από την αντικατάσταση τσιμέντου σε διάφορες εφαρμογές
 - Σημαντικά οικονομικά οφέλη για τους τελικούς χρήστες λόγω του χαμηλού της κόστους που συνεπάγεται συμβολή στην οικονομική ανάπτυξη
 - Η μείωση του συνολικού κόστους παραγωγής ενέργειας από την εκμετάλλευσή της.

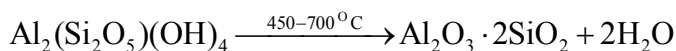
Σήμερα η χρήση της ιπτάμενης τέφρας γίνεται κατά κύριο λόγο στο τσιμέντο τύπου Πόρτλαντ σαν πρόσθετο ή ως ενεργή προσθήκη στα κονιάματα λόγω των σημαντικών πλεονεκτημάτων που επιφέρει και είναι το τέταρτο πιο αποδεκτό συστατικό στα κονιάματα παγκόσμια [23,24]. Έρευνες έχουν αποδείξει ότι οι ελληνικές ιπτάμενες τέφρες (ασβεστολιθικές) αντικαθιστούν με μεγάλη επιτυχία το τσιμέντο και προσδίδουν σημαντικές μηχανικές αντοχές στα κονιάματα[25].

Αξίζει να σημειωθεί ότι έχουν πραγματοποιηθεί πάρα πολλές μελέτες, τόσο παγκόσμια όσο και στην Ελλάδα, για την μέτρηση της τοξικότητας των ιπτάμενων τεφρών. Όλες οι μελέτες απέδειξαν ότι η χρήση των ιπτάμενων τεφρών είναι απόλυτα ασφαλής αφού οι πειραματικές μετρήσεις ήταν πολύ χαμηλότερες από τα επιτρεπτά όρια, συγκρινόμενες με τις πρότυπες τιμές της απόφασης 2003/33/EK [26,27].

Οι κανονισμοί που έχουν αναπτυχθεί σήμερα για την καταλληλότητα της πυριτικής ιπτάμενης τέφρας και την χρήση της προσδιορίζεται από το πλαίσιο EN 206-1 και 2, από το ευρωπαϊκό πρότυπο EN 450-1 και 2(2000) [22]. Αντίστοιχο ευρωπαϊκό πρότυπο δεν υπάρχει για τις ασβεστούχες ιπτάμενες τέφρες αλλά η χρησιμοποίησή τους διαφαίνεται από τον εθνικό κανονισμό που εντάσσεται στο EN 206 [28].

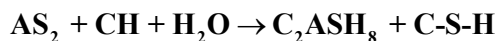
2.1.3.2. Μετακαολίνη

Ο μετακαολίνη είναι ένα τεχνητό ποζολανικό συστατικό το οποίο προστίθεται σε κονιάματα και προσδίδει σημαντικές ιδιότητες. Ο μετακαολίνη είναι εμπορικά διαθέσιμος από τις αρχές της δεκαετίας του 1990 και χρησιμοποιείται λόγω των πολύ καλών ποζολανικών ιδιοτήτων του. Είναι μια πολύ δραστική αργιλοπυριτική ένωση και αποτελείται από SiO_2 (50-55 % περίπου) και Al_2O_3 (40-45 % περίπου). Έχει λευκό χρώμα και η δομή του είναι $\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ ή $\text{Al}_2\text{O}_3(\text{SiO}_2)_2$. Προέρχεται από πολύ υψηλής καθαρότητας καολίνη, με θερμική επεξεργασία σύμφωνα με την αντίδραση :



Η αφυδάτωση του καολίνη σε πολύ υψηλές θερμοκρασίες (φτάνουν έως και τους 850 °C) αποβάλλει το χημικά δεσμευμένο νερό (OH) και μετασχηματίζεται στον μετακαολίνη [29]. Με την θερμική διεργασία καταρρέει η κρυσταλλική δομή των αργιλικών συστατικών και σχηματίζεται μια άμορφη φάση αργιλοπυριτικών, τον μετακαολίνη. Το τελικό προϊόν θεωρείται μια πολύ δραστική ποζολάνη. Οι συχνότερες προσμίξεις στον καολίνη είναι ο μοσχοβίτης $[\text{KAl}_2(\text{AlSi}_3)\text{O}_{10}(\text{OH})_2]$ και ο άστριος (KAlSi_3O_8), οι οποίοι μειώνουν την απόδοση του μετασχηματισμού του σε μετακαολίνη.

Ο μετακαολίνη (AS_2) σαν γνήσια ποζολάνη, αντιδρά με το $\text{Ca}(\text{OH})_2$ παρουσία νερού και παράγονται ενυδατωμένες ενώσεις του ασβεστίου, του αργιλίου και του πυριτίου σύμφωνα με την γενική μορφή της αντίδρασης:



Η δραστικότητα του μετακαολίνη εξαρτάται από διάφορους παράγοντες όπως η ορυκτολογική σύσταση και η κρυσταλλικότητα του καολίνη, η κοκκομετρία (μέσο μέγεθος κόκκων 5 μm), ενώ η ποζολανικότητα εξαρτάται από τις συνθήκες της θερμικής διεργασίας του καολίνη. Έρευνα έχει παρουσιάσει ότι σε θερμοκρασία περιβάλλοντος η αντίδραση μεταξύ μετακαολίνη-ασβέστη και νερό πραγματοποιείται από συγκεκριμένα κέντρα της επιφάνειας του μετακαολίνη, ενώ σε θερμοκρασία γύρω στους 100 °C αυξάνεται η απόδοση της αντίδρασης [30]. Στην σύνθεση των κονιαμάτων σημαντικό ρόλο για την δραστικότητα του μετακαολίνη διαδραματίζει ο λόγος μετακαολίνη/ $\text{Ca}(\text{OH})_2$. Διάφορες μελέτες έχουν πραγματοποιηθεί τα τελευταία χρόνια για την αναλογία μετακαολίνη/ $\text{Ca}(\text{OH})_2$ με τις περισσότερες να χρησιμοποιούν την 1/1. Μελέτες πραγματοποιήθηκαν και με διαφορετικές αναλογίες όπως 1/2, 1/1 και 2/1, 1/1 και 0,5/1 και 1/1, 1/2, 1/5 και 1/11 [31,32,33]. Οι περισσότερες μελέτες και τα τεχνικά δελτία εφαρμογών των εταιρειών παρασκευής μετακαολίνη προτείνουν στην αναλογία την περίσσεια του ασβέστη για την καλύτερη εφαρμογή.

Ο μετακαολίνη χρησιμοποιείται ολόένα και περισσότερο για την παραγωγή κονιαμάτων υψηλής αντοχής και υψηλής απόδοσης με βελτιωμένη ανθεκτικότητα. Υπάρχουν πολυάριθμες μελέτες, όπου έχει προκύψει ότι η αντικατάσταση του τσιμέντου με 5-20% μετακαολίνη οδηγεί σε σημαντική αύξηση της θλιπτικής αντοχής για τα κονιάματα υψηλής απόδοσης έως τις 28 ημέρες, ιδιαιτέρως για τις πρώιμες ηλικίες, ενώ υπάρχουν και έρευνες που αναφέρουν και για 30 % περιεκτικότητα σε μετακαολίνη [34]. Η αντικατάσταση με μετακαολίνη οδηγεί, επίσης, σε βελτιωμένες ιδιότητες ανθεκτικότητας, συμπεριλαμβανομένης της αντίστασης στη διείσδυση χλωριόντων, της ανθεκτικότητας σε ψύξη/απόψυξη και της αντοχής στη σταδιακή τήξη αλάτων (deicing salting scaling). Η χρήση ασβέστη/μετακαολίνη, και γενικότερα ασβέστη/ποζολάνων, είναι πιο φιλικό προς το περιβάλλον από την χρήση τσιμέντοκονιαμάτων λόγω της μείωσης των εκπομπών CO_2 [32].

Επίσης, ο μετακαολίνης, λόγω του λευκού του χρώματος, δεν σκουραίνει το σκυρόδεμα, κάνοντάς το κατάλληλο και για άλλες αρχιτεκτονικές εφαρμογές [35].

2.2. Αδρανή

Αδρανή υλικά καλούνται τα υλικά που αποτελούνται από λίθινους κόκκους, είτε φυσικούς οπότε ονομάζονται "φυσικά ή συλλεκτά" αδρανή, είτε από κόκκους που προκύπτουν από την θραύση όγκων πετρώματος ή την θραύση φυσικών αδρανών οπότε ονομάζονται "θραυστά" αδρανή. Η ονομασία "αδρανή" δόθηκε στα υλικά αυτά με την έννοια ότι κατά την ανάμιξη των υλικών αυτών με συγκολλητικά υλικά (κονίες), όπως τσιμέντο, ασβέστης, άσφαλτος κλπ, ή το νερό, τα υλικά αυτά δεν συμμετέχουν ενεργά στις διαδικασίες πήξης και σκλήρυνσης. Βέβαια αυτό δεν ανταποκρίνεται εντελώς στην πραγματικότητα διότι η χημική αδράνεια των υλικών αυτών εξαρτάται από την ορυκτολογική τους σύσταση και τα υλικά με τα οποία έρχονται σε επαφή.

Οι κυριότερες κατηγορίες πετρωμάτων που χρησιμοποιούνται για αδρανή είναι τα μαγματικά, τα ιζηματογενή και τα μεταμορφωμένα. Τα συνηθέστερα πετρώματα που χρησιμοποιούνται για την παραγωγή αδρανών υλικών στη χώρα μας είναι τα ασβεστολιθικά για τους παρακάτω λόγους: 1) ικανοποιούν τις μηχανικές αντοχές των συνήθων κατασκευών, 2)έχουν μικρό κόστος θραύσης, 3)συναντώνται στα περισσότερα μέρη του Ελλαδικού χώρου.

Τα αδρανή χωρίζονται στις παρακάτω κατηγορίες ανάλογα με την προέλευσης τους :

1. Φυσικής προέλευσης, πρόκειται για αδρανή που προέρχονται από λατομεία με την θραύση βράχων. Τα συνηθέστερα αδρανή είναι η άμμος (άμμος σπαστός), η αμμοκονία (άμμος θαλάσσης), ο περλίτης, το χαλίκι, η ελαφρόπετρα κτλ.

2. Τεχνητά ή Βιομηχανικά, χαρακτηριστικά παραδείγματα είναι η σκωρία υψικαμίνων, το κουρασάνι, ο μπετονίτης και ο περλίτης. Τα τελευταία χρόνια χρησιμοποιούνται τεχνητά αδρανή υλικά που προέρχονται από ραδιενεργά απόβλητα. Τα ραδιενεργά απόβλητα από αντιδραστήρες ή οπλικά συστήματα ψήνονται σε πολύ υψηλές θερμοκρασίες και το υλικό μετατρέπεται σε αδρανές μη ραδιενεργό.

3. Ανακυκλωμένα, ανακυκλωμένα είναι τα υλικά κυρίως που προέρχονται από κατεδαφίσεις κτιρίων.

Τα αδρανή χωρίζονται στις παρακάτω κατηγορίες ανάλογα με την πηγή προέλευσης τους :

A. Φυσικά ή Συλλεκτικά Αδρανή, συλλεκτικά αδρανή ονομάζονται αυτά που μαζεύονται από την φύση χωρίς να χρειαστεί η θραύση πετρωμάτων. Συνηθέστερος τόπος εναπόθεσης και συλλογής τέτοιων τριμμάτων είναι τα ποτάμια.

B. Αδρανή Λατομείων, τα αδρανή των λατομείων προέρχονται με απόσπαση από τον κύριο όγκο του πετρώματος και υπόκεινται σε επεξεργασία.

Τα αδρανή χωρίζονται στις παρακάτω κατηγορίες ανάλογα με το μέγεθος των κόκκων τους:

I. Άμμος. Στην κατηγορία αυτή περιλαμβάνονται τα αδρανή που η διάμετρος των κόκκων τους, d , ικανοποιεί τη σχέση $0 \leq d < 8 \text{ mm}$ και συμβολίζονται με (0/8). Το τμήμα των αδρανών, το οποίο αποτελείται από τους πιο λεπτούς κόκκους του υλικού και διέρχεται από το αμερικάνικο πρότυπο κόσκινο Νο 200, που έχει διάμετρο 0,75 mm, ονομάζεται παιπάλη, ενώ το τμήμα των αδρανών, που η διάμετρος των κόκκων τους ικανοποιεί τη σχέση $4 \leq d < 8 \text{ mm}$ και συμβολίζονται με (4/8), ονομάζεται ρυζάκι.

II. Γαρμπύλι. Στην κατηγορία αυτή περιλαμβάνονται τα αδρανή που η διάμετρος των κόκκων τους ικανοποιεί τη σχέση $8 \leq d < 16 \text{ mm}$ και συμβολίζονται με (8/16).

III. Σκύρα. Στην κατηγορία αυτή περιλαμβάνονται τα αδρανή που η διάμετρος των κόκκων τους ικανοποιεί τη σχέση $16 \leq d < 64 \text{ mm}$ και συμβολίζονται με (16/64).

Τα χονδρόκοκκα συλλεκτά υλικά γαρμπίλι και σκύρα ονομάζονται χαλίκια.

Τα αδρανή χωρίζονται στις παρακάτω κατηγορίες ανάλογα με το ειδικό βάρος τους:

- i. Κανονικού ειδικού βάρους,** $2-3 \text{ gr/cm}^3$.
- ii. Ελαφροβαρή,** $<2 \text{ gr/cm}^3$.
- iii. Βαρέα,** $>3 \text{ gr/cm}^3$.

Το συνηθέστερο είδος αδρανών που χρησιμοποιείται στην σύνθεση κονιαμάτων είναι η άμμος. Η άμμος είναι ένα φυσικό κοκκώδες υλικό που αποτελείται από πολύ λεπτά πετρώματα και ορυκτά σωματίδια. Η σύνθεση της άμμου είναι εξαιρετικά μεταβλητή, ανάλογα με τις τοπικές πηγές βράχου και συνθήκες, αλλά τα πιο κοινά συστατικά της άμμου στις εσωτερικές ηπειρωτικές και σε μη τροπικές παράκτιες περιοχές είναι το διοξείδιο του πυριτίου (SiO_2), συνήθως υπό τη μορφή χαλαζία. Η άμμος που αποτελείται από κόκκους καθαρού διοξειδίου του πυριτίου χρησιμοποιείται στην υαλουργία για την κατασκευή του υάλου. Ανάλογα με τη σύστασή της διακρίνεται σε χαλαζιακή, όταν περιέχει σε μεγάλες ποσότητες χαλαζία, ασβεστολιθική, όταν περιέχει σε μεγάλες ποσότητες ασβεστόλιθο, πυριτική, όταν περιέχει ποσοστά SiO_2 κτλ. Ασβεστολιθική και πυριτική άμμος εξάγεται από ορυχεία επιφάνειας, που λέγονται αμμορυχεία.

Πολλές φορές χρησιμοποιούνται αδρανή χωρίς συνδετική ύλη, όπως συμβαίνει στις βάσεις και τις υποβάσεις των οδοστρωμάτων, στις κατασκευές στραγγιστηρίων, στις θερμομονωτικές στρώσεις κ.α. Εκτός από την χρήση τους στην παρασκευή κονιαμάτων και σκυροδέματος τα αδρανή χρησιμοποιούνται στα επιχρίσματα, στην οδοποιία, στους σιδηροδρόμους και σε πολλές βιομηχανίες σαν πρώτη ύλη (τσιμέντο, ασβέστης) ή σαν προσθετικά (χαρτοποιία- ελαστικά). Στον Ελλαδικό χώρο τα αποθέματα των πετρωμάτων που είναι κατάλληλα για την παραγωγή αδρανών υλικών είναι ανεπάρκεια και ο αριθμός των λατομείων που βρίσκονται σε λειτουργία υπερβαίνει τα 230.

Τα αδρανή υλικά χρησιμοποιούνται από τον κατασκευαστικό κλάδο, είτε αυτόνομα είτε ως βασικό συστατικό των περισσοτέρων δομικών υλικών όπως έτοιμο σκυρόδεμα, ασφαλτο-σκυροδέματα, κονιάματα κλπ, για την κατασκευή σχολείων, νοσοκομείων, σπιτιών και έργων υποδομής (αυτοκινητοδρόμων, αεροδρομίων, γεφυριών κλπ.) συμβάλλοντας καθοριστικά στην ανάπτυξη.

Η χρησιμοποίηση της άμμου στην σύνθεση των κονιαμάτων θα πρέπει να στηρίζεται σε κάποιους ελέγχους για την σύστασή τους. Δεν πρέπει να περιέχει προσμίξεις που: α) να είναι ικανές να προκαλέσουν μείωση της αντοχής και της σταθερότητας των κονιαμάτων, β) να μπορούν να επηρεάσουν δυσμενώς άλλες ιδιότητες των κονιαμάτων, και γ) να μπορούν να προκαλέσουν επιβλαβείς χημικές αντιδράσεις με την συνδετική κονία [36,37].

2.3. Νανοτεχνολογία

Η νανοτεχνολογία είναι μια νέα προσέγγιση για την κατανόηση και την άρτια γνώση των ιδιοτήτων της ύλης σε νανοκλίμακα: ένα νανόμετρο (ένα δισεκατομμυριοστό του μέτρου) είναι το μήκος ενός μικρού μορίου. Στο επίπεδο αυτό αποκαλύπτονται διαφορετικές και συχνά καταπληκτικές ιδιότητες της ύλης και είναι δυσδιάκριτα τα όρια μεταξύ των καθιερωμένων επιστημών και τεχνικών κλάδων. Ως εκ τούτου, ο χαρακτήρας της νανοτεχνολογίας είναι άκρως διεπιστημονικός.

Η νανοτεχνολογία έχει μεγάλη ποικιλία εφαρμογών και προσδίδει μια εναλλακτική πορεία στην εξέλιξη των συμβατικών επιστημών. Η νανοτεχνολογία χρησιμοποιείται ήδη

στον τομέα της ιατρικής, της φαρμακευτικής, των ηλεκτρονικών, των βιο-υλικών και στην παραγωγή ενέργειας. Επίσης εφαρμογές της νανοτεχνολογίας εμφανίζονται στην επιστήμη των υλικών με ευρείας κλίμακας απήχηση, η οποία αναμένεται να επηρεάσει ουσιαστικά όλους τους τομείς. Νανοσωματίδια χρησιμοποιούνται ήδη για την ισχυροποίηση υλικών και για μεγαλύτερη αποτελεσματικότητα των καλλυντικών. Με τη βοήθεια της νανοτεχνολογίας μπορούν να τροποποιούνται διάφορες επιφάνειες έτσι ώστε να μην χαράσσονται, να γίνονται αδιάβροχες, καθαρές ή αποστειρωμένες. Η επιλεκτική μεταμόσχευση οργανικών μορίων μέσω νανοδομημένων επιφανειών αναμένεται ότι θα επηρεάσει την παραγωγή βιοαισθητήρων και μοριακών ηλεκτρονικών συσκευών. Οι επιδόσεις των υλικών σε ακραίες συνθήκες μπορούν να βελτιωθούν σε σημαντικό βαθμό προς όφελος π.χ. της βιομηχανίας αεροναυτικής και διαστήματος.

Η αρχαία ελληνική ιστορία έχει χαρακτηριστικά παραδείγματα επιστημόνων (Δημόκριτος 440 π.Χ. και Λεύκιππος) που σκέφτηκαν ότι η ύλη μπορούσε να διασπαστεί ως ένα ακατάλυτο σημείο, δηλαδή ως το βασικό συστατικό της ύλης, που σήμερα οι επιστήμονες ονομάζουν «άτομο». Τελικά το 1803 ο John Dalton στην ομιλία του για την Ατομική Θεωρία ανέφερε την ύπαρξη του ατόμου η οποία βασίζόταν σε παρατηρήσεις πάνω από 100 χρόνων και τελικά αποδείχθηκε το 1908 από τον Γάλλο φυσικό Jean Perrin. Ο Joseph Proust το 1799 και οι James Watson και Francis Crick το 1953 βοήθησαν με ανακαλύψεις να συγκεντρωθούν πληροφορίες σχετικές με τη διαδικασία της κατανόησης της νανοτεχνολογίας, ενώ η πρώτη επιστημονική αναφορά πραγματοποιήθηκε σε μια ομιλία που έκανε ο Νομπελίστας φυσικός Richard Feynman, το 1959, με τίτλο «Υπάρχει Πολύς Χώρος στον Πάτο». Ο πρώτος ορισμός για νανοτεχνολογία δόθηκε από τον καθηγητή του Πανεπιστημίου Επιστημών του Τόκιο Norio Taniguchi το 1974 σε μία διατριβή του με τίτλο «Σχετικά με τη βασική έννοια της 'Νανοτεχνολογίας'», ο οποίος με ελάχιστες προσθήκες διατηρείται και σήμερα και ο οποίος είναι:

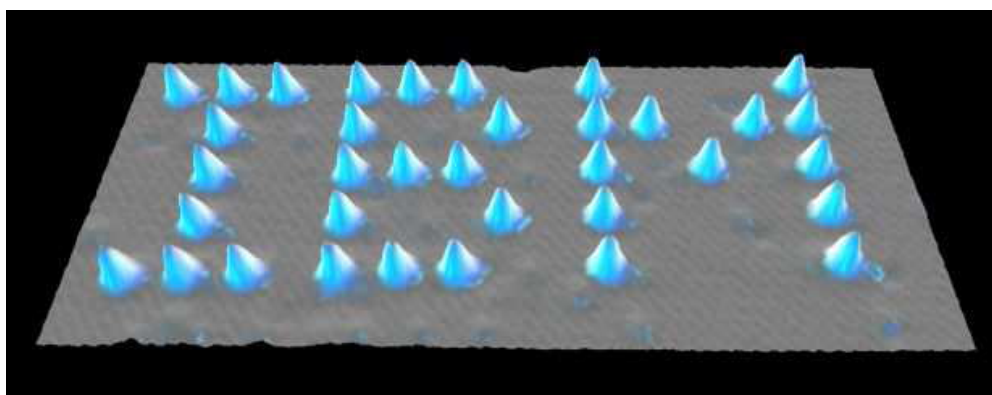
Η «Νανοτεχνολογία» είναι η τεχνολογία παραγωγής με σκοπό την υπέρτατη ακρίβεια και τις υπέρ άριστες διαστάσεις, για παράδειγμα η ακρίβεια και η αρτιότητα στην κλίμακα 1 nm (νανόμετρο), 10^{-9} μέτρα μήκους. Το όνομα «Νανοτεχνολογία» πηγάζει από αυτό το νανόμετρο. Στην επεξεργασία των υλικών, το μικρότερο μόριο απομάκρυνσης αποθέματος, επισώρευσης ή ροής υλικών είναι πιθανώς ενός ατόμου ή ενός μορίου δηλαδή 0.1~0.2 nm σε μήκος. Επομένως, το αναμενόμενο όριο μεγέθους αρτιότητας θα είναι της κλίμακας του 1 nm. Κατά συνέπεια η «Νανοτεχνολογία» κυρίως έγκειται στην επεξεργασία διαχωρισμού, εδραίωσης και παραμόρφωσης υλικών από ένα άτομο ή ένα μόριο. Περιττό να λεχθεί ότι οι τεχνικές μέτρησης και ελέγχου της ακρίβειας και της αρτιότητας 1 nm παίζουν ένα πολύ σημαντικό ρόλο σ' αυτή την τεχνολογία.

Ο Eric Drexler είναι γνωστός σαν αυτός που έφερε την επανάσταση της νανοτεχνολογίας, στο σημείο που βρίσκεται σήμερα καθώς αναφέρθηκε το 1986 στο βιβλίο του «Μηχανές Δημιουργίας: Η επερχόμενη Εποχή της Νανοτεχνολογίας» στην μοριακή νανοτεχνολογία. Έγραψε πολλά βιβλία και κείμενα με αναφορές στην νανοτεχνολογία, αύξησε την αναγνώριση του κόσμου σχετικά με την έρευνα, εκπαίδευσε αυτούς που στο μέλλον θα ερευνούσαν και θα ανέπτυσσαν τη νανοτεχνολογία, φώτισε τον τομέα αυτό και του προσφέρθηκε το πρώτο διδακτορικό στη νανοτεχνολογία.



Εικόνα 2.6 Richard Feynmann, Norio Taniguchi και Eric Drexler.

Η πρώτη ίσως νανοκατασκευή πραγματοποιήθηκε το 1990, όταν ο ερευνητής της IBM Don Eigler τοποθέτησε 35 άτομα Xe πάνω σε υπόστρωμα μονοκρυσταλλικού Ni, δημιουργώντας το λογότυπο της IBM (εικόνα 2.7). Λίγο αργότερα το 1999, ερευνητές του Πανεπιστημίου Cornell έφτιαξαν μια νανοκιθάρα, οι χορδές της οποίας μπορούσαν να παιχτούν μόνο με δέσμες laser, παράγοντας εξαιρετικά υψηλής συχνότητας προφανώς μη αντιληπτής από το ανθρώπινο αυτί [38].



Εικόνα 2.7 Το λογότυπο της IBM το 1990 ήταν ίσως η πρώτη νανοκατασκευή

Λόγω του απειροελάχιστου μεγέθους τους, τα νανοςωματίδια εκφράζουν μοναδικές ιδιότητες σε σχέση με τα μόρια, που αλλάζουν πολλά απ' όσα ξέραμε και δίνουν επαναστατικές λύσεις σε άλυτα ως τώρα προβλήματα. Αυτός είναι και ο κυριότερος λόγος που όλες οι αναπτυσσόμενες χώρες χρηματοδοτούν αδρά την ανάπτυξη της νανοτεχνολογίας και τη θέτουν ως στρατηγική προτεραιότητά τους (όπως οι ΗΠΑ, η Ιαπωνία και η ΕΕ), επενδύοντας δεκάδες δισεκατομμύρια δολάρια. Ειδικά η Ευρώπη αφιέρωσε κατά την περίοδο 2002-2006 1,3 δισ. € για έρευνα και ανάπτυξη στη νανοτεχνολογία, ενώ τα κεφάλαια που κατευθύνονται προς αυτήν αυξάνονται διαρκώς. Οργανισμοί, ιδρύματα, φορείς, μεγάλες επιχειρήσεις, αλλά κυρίως χιλιάδες μικρομεσαίες και πολύ μικρές επιχειρήσεις σ' όλο τον κόσμο δραστηριοποιούνται πλέον στον κλάδο, εστιάζοντας στην ανάπτυξη κάποιας συγκεκριμένης συσκευής ή εφαρμογής.

Χαρακτηριστικά παραδείγματα νανοςωματιδίων που χρησιμοποιούνται ευρέως είναι το διοξείδιο του πυριτίου και του τιτανίου, τα οξείδια του αργιλίου, του σιδήρου και του ψευδαργύρου καθώς και υδροξείδιου του ασβεστίου. Η κατασκευή των νανοςωματιδίων μπορεί να γίνει με τους παρακάτω τρόπους: με λιθογραφία δέσμης ηλεκτρονίων, με άλεση με σφαιρίδια σιδήρου, με συμπύκνωση αερίου, με εκτομή με laser, με θερμική αποσύνθεση, με αποσύνθεση με υπερήχους, με χαμηλή πίεση (πλάσμα χαμηλής θερμοκρασίας), με αυτοσυναρμολόγηση, με την τεχνική διαλύματος-πηκτής (sol-gel) και άλλους. Η

σημαντικότερη τεχνική είναι το sol-gel και περιλαμβάνει την μετάβαση του συστήματος από υγρό (κολλοειδές διάλυμα) σε στερεό (πήκτωμα). Έχει χρησιμοποιηθεί με μεγάλη επιτυχία και χαρακτηριστικό παράδειγμα είναι η παραγωγή SiO_2 από διάλυμα τετραμεθοξυσιλανίου, νερού και μεθανόλης με προσθήκη καταλύτη.

Τα σημαντικότερα από τα νανοσωματίδια που χρησιμοποιούνται στα κονιάματα είναι τα νάνο-οξείδια, με συχνότερη την χρησιμοποίηση του SiO_2 και του Fe_2O_3 καθώς και του $\text{Ca}(\text{OH})_2$. Με την προσθήκη των δύο πρώτων νάνο-οξειδίων, αυξάνεται η αντοχή σε θλίψη των κονιαμάτων, βελτιώνεται η εργασιμότητα των κονιαμάτων ενώ αυξάνεται και η τριβή αντίστασης σε οδοστρώματα. Με την προσθήκη νανο-οξειδίων έχει αποδειχθεί ότι γεμίζουν οι πόροι ενώ μειώνεται η περιεκτικότητα του $\text{Ca}(\text{OH})_2$ με ταυτόχρονη ενυδάτωση των προϊόντων [39].

Ένα ακόμα σημαντικό συστατικό νανοσωματιδίων που χρησιμοποιείται στα κονιάματα είναι το διοξείδιο του τιτανίου (ή τιτανία) TiO_2 . Η προσθήκη νανο-τιτανίας έχει αποδειχτεί ότι επιταχύνει την ενανθράκωση και αυξάνει το βαθμό ενυδάτωσης. Επίσης λόγω των φωτοκαταλυτικών ιδιοτήτων και του αντιβακτηριδιακού ρόλου που έχει η τιτανία, χρησιμοποιείται για απομάκρυνση οργανικών ρύπων από επιφάνειες εκτεθειμένες σε υπεριώδης ακτινοβολίες και την αντιμετώπιση βιολογικών φθορών [40,41,42,43]. Μελέτες έχουν δείξει την επίδραση της νανο-τιτανίας στην πρόοδο της ανθρακοποίησης και της υδρόλυσης σε κονιάματα με ποζολανικά πρόσθετα [44].

Κεφάλαιο 3. Τεχνικές εργαστηριακών δοκιμών και μετρήσεων

Στο κεφάλαιο αυτό περιγράφονται όλες οι τεχνικές των εργαστηριακών δοκιμών και μετρήσεων στις οποίες υποβλήθηκαν, τα υλικά κατά τη διάρκεια της σύνθεσής τους αλλά και μετά καθώς και τα δοκίμια μετά την δημιουργία τους. Οι τεχνικές αυτές χωρίζονται σε φυσικές, χημικές αναλυτικές, ορυκτολογικές τεχνικές και σε τεχνικές αναλύσεως μηχανικών ιδιοτήτων.

Στις φυσικές αναλυτικές τεχνικές ανήκουν οι δοκιμές:

- (α) η τεχνική προσδιορισμού του συντελεστή τριχοειδούς αναρρίχησης,
- (β) η τεχνική προσδιορισμού της απορρόφησης υγρασίας με εισαγωγή (βύθιση) των δοκιμίων σε νερό.

Στις χημικές μεθόδους ανάλυσης υπάγονται:

- (α) η μέτρηση της ηλεκτρικής αγωγιμότητας,
- (β) η φασματοσκοπία υπερύθρου με μετασχηματισμό Fourier (FT-IR),
- (γ) η θερμοσταθμική ανάλυση (TG-TGA, DTA, DSC).
- (δ) η φθορισμομετρία ενεργειακής διασποράς ακτίνων X (EDXRF) σε δείγματα κατάλληλα διαμορφωμένα σε παστίλιες για τον προσδιορισμό των στοιχείων με ατομικό αριθμό μεγαλύτερο από το Al, χρησιμοποιώντας ραδιενεργές πηγές ακτινοβολίας Fe-55, Cd-109 και Am-241.

Στις ορυκτολογικές τεχνικές περιλαμβάνεται η περιθλασιμετρία ακτίνων X (XRD).

Τέλος, στις τεχνικές προσδιορισμού μηχανικών ιδιοτήτων περιλαμβάνονται:

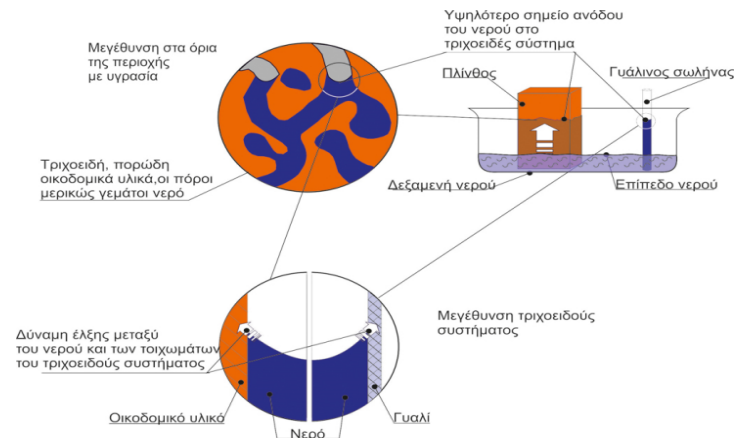
1. (α) η μέθοδος προσδιορισμού του μέτρου ελαστικότητας μέσου των μετρήσεων της ταχύτητας υπερήχων,
2. (β) η μέτρηση της αντοχής των δοκιμίων σε μονοαξονική θλίψη και (γ) η αντοχή των δοκιμίων στην επίδραση των αλάτων .

Στη συνέχεια του κεφαλαίου υπάρχει αναλυτική περιγραφή των προαναφερόμενων τεχνικών που εφαρμόστηκαν.

3.1 Φυσικές μέθοδοι ανάλυσης

3.1.1 Μέθοδος προσδιορισμού της απορρόφησης ύδατος με τριχοειδή αναρρίχηση

Η μέθοδος προσδιορισμού της υδατοαπορρόφησης με τριχοειδή αναρρίχηση και η μέθοδος προσδιορισμού απορρόφησης ύδατος με κορεσμό αποτελούν τις μεθόδους συμπεριφοράς των δοκιμίων στο νερό. Η μέθοδος της τριχοειδούς αναρρίχησης βασίζεται στις δυνάμεις συνάφειας που αναπτύσσονται μεταξύ των μορίων του νερού και των τοιχωμάτων μέσα στους πόρους των δοκιμίων. Οι δυνάμεις συνάφειας που αναπτύσσονται είναι μεγαλύτερες από τις δυνάμεις συνοχής των μορίων του νερού και δημιουργείται η τάση διεύρυνσης του νερού σε όσο τον δυνατόν μεγαλύτερη επιφάνεια του δοκιμίου. Αξίζει να σημειωθεί ότι στο εσωτερικό του δοκιμίου το σύστημα των τριχοειδών πόρων του δοκιμίου παίζει το ρόλο των λεπτών σωληνίσκων όπου οι δυνάμεις πρόσφυσης και συνοχής υπερνικούν τη βαρύτητα – λόγω των μικροσκοπικών διαστάσεών τους – και τροφοδοτούν ανοδική κίνηση του νερού στο δοκίμιο. (εικόνα 3.1)



Εικόνα 3.1 Το φαινόμενο της τριχοειδούς αναρρίχησης

Από την μέθοδο αυτή είναι δυνατή η σχεδίαση της καμπύλης τριχοειδούς αναρρίχησης. Η κλίση της καμπύλης αυτής εκφράζει το συντελεστή τριχοειδούς αναρρίχησης. Ο συντελεστής αυτός παίρνει τιμές μεταξύ της μονάδας και του μηδέν. Μεγάλη τιμή του συντελεστή σημαίνει ότι το ενεργό πορώδες του υλικού αποτελείται κυρίως από μικρούς πόρους ενώ τιμή κοντά στο μηδέν υποδηλώνει ότι το ποσοστό των μεγάλων πόρων είναι μεγαλύτερο σε σχέση με αυτό των μικρών.

Η μέθοδος προσδιορισμού της απορρόφησης νερού μέσω της τριχοειδούς αναρρίχησης που ακολουθήθηκε έγινε βάσει του ιταλικού προτύπου NORMAL 11/82.[45]

Η διαδικασία της μεθόδου προσδιορισμού της απορρόφησης ύδατος με τριχοειδή αναρρίχηση πραγματοποιείται με την παρακάτω διαδικασία. Τα δοκίμια, αρχικά, τοποθετούνται σε φούρνο για 2 ημέρες σε θερμοκρασία 90 °C με σκοπό την εξάτμιση της περιεχόμενης υγρασίας (εικόνα 3.2.α). Μετά το πέρας των 2 ημερών και την πλήρη απομάκρυνση της υγρασίας, τα δοκίμια μεταφέρονται σε ξηραντήρα μέχρι απόκτησης θερμοκρασίας περιβάλλοντος (25 °C) και στην συνέχεια ζυγίζονται. Παράλληλα, στη βάση ενός ειδικά διαμορφωμένου δοχείου τοποθετούνται στρώματα είτε υφάσματος, είτε απορροφητικού χαρτιού εμποτισμένα με απιονισμένο νερό. Το συνολικό πάχος των στρωμάτων αυτών πρέπει να είναι περίπου 1,5 cm (εικόνα 3.2.β).



Εικόνα 3.2 α) Τα δοκίμια τοποθετημένα στον φούρνο για απομάκρυνση της υγρασίας και β) Τα ειδικά διαμορφωμένα δοχεία με τα τοποθετημένα στρώματα απορροφητικού χαρτιού

Στην συνέχεια ακολουθεί η τοποθέτηση των δοκιμίων πάνω στα εμποτισμένα με νερό στρώματα (εικόνα 3.3). Ανά συγκεκριμένα τακτά χρονικά, τα δοκίμια αφαιρούνται από το δοχείο και με ένα δερμάτινο ύφασμα σκουπίζεται ελαφρά η βάση τους. Ακολουθεί η ζύγισή

τους σε ζυγαριά με ακρίβεια δύο δεκαδικών ψηφίων και η επανατοποθέτησή τους στο δοχείο μέχρι την επόμενη μέτρηση. Το δοχείο καλύπτεται μερικώς κατά την διάρκεια της διαδικασίας ούτως ώστε να εμποδίζεται η ταχεία εξάτμιση του νερού, αλλά να αποφεύγεται και η συμπύκνωση των υδρατμών. Ο χρόνος εκτέλεσης της μεθόδου αυτής είναι 48 ώρες και ο χρόνος μέτρησης των μεταβολών του βάρους των δοκιμίων είναι (σε min): 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9, 10, 15, 30, 60, 90, 120, 180, 240, 300, 360, 420, 480, 1440 και 2880.



Εικόνα 3.3 Τα δοκίμια τοποθετημένα στα ειδικά διαμορφωμένα δοχεία

3.1.2 Μέθοδος προσδιορισμού της υδατοαπορροφητικότητας με εισαγωγή του δοκιμίου σε νερό

Η μέθοδος προσδιορισμού της υδατοαπορροφητικότητας με εισαγωγή (βύθιση) του δοκιμίου σε νερό, βασίζεται στην ικανότητα του υλικού να απορροφά νερό (ή οποιοδήποτε άλλο υγρό). Όταν ένα δοκίμιο βυθιστεί μέσα στο νερό δεν γίνεται πλήρωση όλων των κενών του με νερό γιατί πολλά από αυτά είναι απομονωμένα, αλλά και κάποια ποσότητα αέρα παραμένει εγκλωβισμένη από το νερό και δε διαφεύγει [46]. Από αυτά προκύπτει ότι τα δοκίμια ακόμα και αν έχουν το ίδιο πορώδες δεν παρουσιάζουν την ίδια ικανότητα απορρόφησης νερού. Η ικανότητα που έχει κάθε δοκίμιο να απορροφά νερό ονομάζεται υδατοαπορροφητικότητα και εκφράζεται ως ο λόγος μεταξύ του βάρους του απορροφούμενου νερού προς το βάρος του δοκιμίου σε ξηρή κατάσταση. Μέσω της σχέσης (1) μπορεί να υπολογιστεί η υδατοαπορροφητικότητα ενός δοκιμίου:

$$s = \frac{W_s - W_d}{W_d} \cdot 100\% \quad (1)$$

όπου W_s = το βάρος του κορεσμένου δείγματος και

W_d = το βάρος του ξηρού δείγματος

Η μέθοδος που ακολουθήθηκε (Έλεγχος φυσικών λίθων και αδρανών υλικών, προσδιορισμός της υδαταπορρόφησης και του συντελεστή κορεσμού), έγινε βάσει της Ελληνικής μεθόδου Τυποποίησης ΕΛ.Ο.Τ. 747. Τα δοκίμια τοποθετούνται σε φούρνο για 2 ημέρες σε θερμοκρασία 90°C με σκοπό την εξάτμιση της περιεχόμενης υγρασίας. Μετά το χρονικό διάστημα των 2 ημερών μεταφέρονται σε ξηραντήρα μέχρι απόκτησης θερμοκρασίας περιβάλλοντος (25 °C) και στην συνέχεια ζυγίζονται. Στην συνέχεια τα δοκίμια εισάγονται σε δοχείο που περιέχει απιονισμένο νερό και παραμένουν εκεί για 24 ώρες. Η επιφάνεια του νερού θα πρέπει να απέχει τουλάχιστον 2 cm από την επιφάνεια των δοκιμίων (εικόνα 3.4). Ακολουθεί ελαφρύ σκούπισμα με δερμάτινο ύφασμα από όλες τις πλευρές και η ζύγισή τους σε ζυγαριά με ακρίβεια δύο δεκαδικών ψηφίων.



Εικόνα 3.4 Το φαινόμενο της υδατοαπορροφητικότητας με βύθιση των δοκιμίων σε νερό

3.2 Χημικές μέθοδοι ανάλυσης

3.2.1 Ηλεκτρική αγωγιμότητα

Η ηλεκτρική αγωγιμότητα διαλύματος είναι μια μαθηματική έκφραση της ικανότητας ενός υδατικού διαλύματος να άγει το ηλεκτρικό ρεύμα. Η ικανότητα αυτή εξαρτάται από την παρουσία ιόντων, το σθένος τους, την κινητικότητα τους, τη συγκέντρωση τους, τη θερμοκρασία, το ιξώδες του διαλύματος και το μέγεθος της διαφοράς δυναμικού με την οποία γίνεται η μέτρηση. Τα διαλύματα των περισσότερων ανόργανων οξέων και βάσεων και όλων των αλάτων είναι σχετικά καλοί αγωγοί του ρεύματος. Αντίθετα τα μόρια των οργανικών ενώσεων, που δεν διίστανται όταν διαλυθούν στο νερό, άγουν ελάχιστα ή καθόλου το ηλεκτρικό ρεύμα. [47,48]

Η μέθοδος της ηλεκτρικής αγωγιμότητας που εφαρμόστηκε στα διαλύματα πραγματοποιήθηκε με το αγωγιμόμετρο GLP 31-32 της Crison με ηλεκτρόδια λευκόχρυσου (τα οποία περιβάλλονται από έναν γυάλινο σωλήνα) και έναν αισθητήρα θερμοκρασίας του διαλύματος. Η αρχή λειτουργίας της αγωγιμότητας στηρίζεται στην μέτρηση της συγκέντρωσης των ιόντων στο διάλυμα. Στο ηλεκτρόδια δημιουργείται ένα ηλεκτρικό πεδίο και ταυτόχρονα μετράται η αντίσταση του διαλύματος, η οποία είναι το αντίστροφο της αγωγιμότητας. Οι μονάδες της αγωγιμότητας είναι S/cm.

Για την έναρξη λειτουργίας του αγωγιμόμετρου τα ηλεκτρόδια και ο αισθητήρας καθαρίστηκαν με αιθυλική αλκοόλη αρχικά και στην συνέχεια με απιονισμένο νερό. Το αγωγιμόμετρο πριν ξεκινήσει η διαδικασία των μετρήσεων των διαλυμάτων, βαθμονομήθηκε με πρότυπα διαλύματα της εταιρείας Crison, τα οποία είχαν αγωγιμότητα 12,88 mS/cm και 1413 μ S/cm. Η βαθμονόμηση επαναλαμβάνεται κάθε δεκαπέντε ημέρες, όπως προβλέπει ο κατασκευαστής. Σημαντικό θεωρείται ότι μεταξύ δύο μετρήσεων με διαφορετικό διάλυμα τα ηλεκτρόδια πλένονται με απιονισμένο νερό και σκουπίζονται με απορροφητικό χαρτί. Τα ηλεκτρόδια το χρονικό διάστημα που δεν χρησιμοποιούνται παραμένουν σε διάλυμα αιθανόλης.

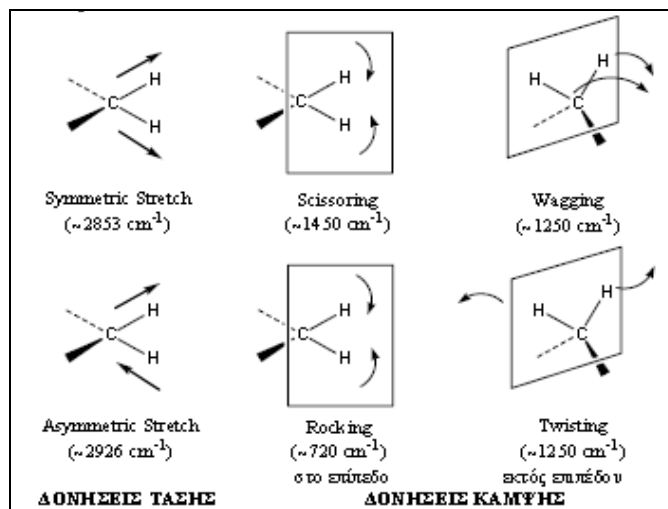


Εικόνα 3.5 Το αγωγιμόμετρο GLP 31-32 της Crison

3.2.2 Φασματοσκοπία υπέρυθρου (IR)

Η υπέρυθη φασματοσκοπία (Infrared Spectroscopy, IR) θεωρείται σημαντική φασματοσκοπική τεχνική στην Οργανική Χημεία, λόγω της ευκολίας λήψης φασμάτων και της σύγκρισής τους με φάσματα γνωστών οργανικών ενώσεων. Χρησιμοποιείται ευρύτατα κατά τη σύνθεση χημικών ενώσεων και για την πιστοποίηση της καθαρότητάς τους.

Η αρχή λειτουργίας της μεθόδου βασίζεται στην απορρόφηση μέρους υπέρυθρης ακτινοβολίας με μεταβαλλόμενη συχνότητα από το υλικό στο οποίο αυτή προσπίπτει [49]. Πιο συγκεκριμένα, η εφαρμογή υπέρυθρης ηλεκτρομαγνητικής ακτινοβολίας σε μία ουσία, προκαλεί δονήσεις ή κάμψεις στους δεσμούς των μορίων των ενώσεων της ουσίας με μόνιμη διπολική ροπή, με αποτέλεσμα την απορρόφηση ενός ποσοστού των φωτονίων της υπέρυθρης ακτινοβολίας από τα μόρια της ουσίας. Εκτός από τις δονήσεις και τις κάμψεις υπάρχουν και άλλα είδη παραμόρφωσης της δομής των μορίων, όπως όταν αυτό σείεται (wagging), κλυδωνίζεται (rocking), στρεβλώνεται (twisting), ή έχει ψαλιδωτή κίνηση (scissoring), κ.λπ (Εικόνα 3.6).



Εικόνα 3.6 Δονήσεις τάσης και κάμψης των μοριακών δομών με τις αντίστοιχες περιοχές απορροφήσεών τους στο υπέρυθρο φάσμα

Η περιοχή του υπέρυθρου διακρίνεται σε δύο επιμέρους περιοχές: την περιοχή με τις συχνότητες των ομάδων (4.000 έως 1.400 cm^{-1}) και την περιοχή αποτυπώσεως (1.400 έως 400 cm^{-1}). Η διαφορά μεταξύ των δύο αυτών περιοχών του υπέρυθρου έγκειται στο ότι στη πρώτη, οι κύριες ζώνες απορροφήσεως οφείλονται στη δόνηση ομάδων που αποτελούνται από δύο άτομα, ενώ στη δεύτερη, οι κύριες ζώνες σχετίζονται με τις δονήσεις ολόκληρου του μορίου, εφ' όσον κάθε άτομο επιδρά και με όλα τα άλλα. Σύμφωνα με τα παραπάνω, μέσω της τεχνικής αυτής είναι δυνατή λήψη πληροφοριών σχετικά με βασικά χαρακτηριστικά ενός μορίου, όπως για παράδειγμα τη διάταξη των ατόμων του στο χώρο, το είδος των δεσμών που αναπτύσσονται μεταξύ τους, αλλά και τη φύση τους[50,51,52,53].

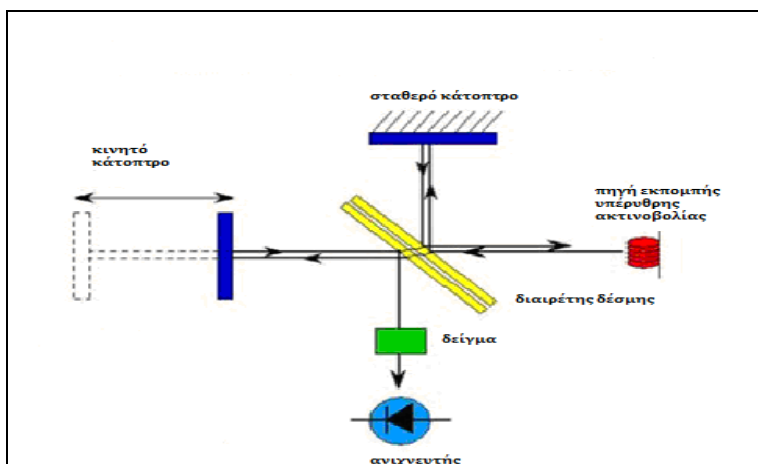
Η ποιότητα του φάσματος εξαρτάται κατά μεγάλο βαθμό από την ποιότητα της ουσίας που εξετάζουμε (απουσία υγρασίας, καθαρότητας κλπ) και από τον τρόπο παρασκευής του δείγματος.

Φασματοσκοπία υπέρυθρου με μετασχηματισμό Fourier (FT-IR)

Η περιοχή εφαρμογών της φασματοσκοπίας υπέρυθρου έχει επεκταθεί σημαντικά τις τελευταίες δεκαετίες λόγω της ανάπτυξης της φασματοσκοπίας υπέρυθρου με μετασχηματισμό Fourier.

Η ανάλυση κατά Fourier ή μετασχηματισμός Fourier είναι η ανάλυση μιας μαθηματικής συνάρτησης ή μιας πειραματικά λαμβανομένης καμπύλης με τη μορφή μιας τριγωνομετρικής σειράς. Χρησιμοποιείται ως μέθοδος προσδιορισμού των αρμονικών συστατικών ενός πολύπλοκου περιοδικού κύματος [49,50,52].

Πηγή εκπέμπει υπέρυθρη ακτινοβολία η οποία προσκρούει στον διαιρέτη δέσμης και χωρίζεται σε δύο ίσες δέσμες (Εικόνα 3.7). Η μία από τις δύο δέσμες διαπερνά τον διαιρέτη δέσμης και κτυπά στο σταθερό κάτοπτρο ενώ η άλλη ανακλάται στον διαιρέτη δέσμης και προσπίπτει στο κινητό κάτοπτρο. Μετά την ανάκλαση στους δύο καθρέπτες, οι δύο δέσμες συναντώνται εκ νέου στον διαιρέτη δέσμης, συμβάλλουν, έπειτα κατευθύνονται στο δείγμα με το οποίο αλληλεπιδρούν και καταλήγουν τέλος στον ανιχνευτή. Αυτή είναι πολύ συνοπτικά η πορεία που ακολουθεί μια δέσμη υπέρυθρης ακτινοβολίας σε ένα φασματοφωτόμετρο FTIR. Η φασματοσκοπία IR χρησιμοποιείται κυρίως στην περιοχή $4000-400\text{ cm}^{-1}$.



Εικόνα 3.7 Απεικόνιση της πορείας της υπέρυθρης ακτινοβολίας, ξεκινώντας από την πηγή και καταλήγοντας στον ανιχνευτή

Προετοιμασία δείγματος

Η υπέρυθρη φασματοσκοπία έχει τη δυνατότητα να αναλύει δείγματα όλων των φάσεων (αέριας, υγρής και στερεής).

Στην παρούσα εργασία τα δείγματα που αναλύθηκαν ήταν μόνο στερεά, γι' αυτό και παρακάτω περιγράφεται μόνο η διαδικασία που ακολουθήθηκε.

Ζυγίζονται 100 mg φασματοσκοπικώς καθαρού KBr και 1 mg από το προς ανάλυση δείγμα. Το μίγμα μεταφέρεται σε ένα γουδί από αχάτη και ακολουθεί η ανάμιξη των συστατικών του καθώς και η λειοτρίβισή του με το γουδοχέρι. Στη συνέχεια, το λειοτριβιμένο μίγμα τοποθετείται σε μια πρέσα, όπου του ασκείται πίεση 10-14 tonnes. Η ταμπλέτα που προκύπτει έχει διάμετρο περίπου 1,2 cm και πάχος 0,3 cm. Για να αποκλειστεί η περίπτωση πιθανής υγρασίας, η ταμπλέτα τοποθετείται για 10 h στο φούρνο στους 80 °C. Ακολουθεί η μεταφορά της σε ξηραντήρα μέχρι ότου αποκτήσει θερμοκρασία δωματίου.

Στην παρούσα εργασία η συσκευή υπέρυθρης φασματοσκοπίας με μετασχηματισμό που χρησιμοποιήθηκε ήταν Perkin-Elmer system 1000.

3.2.3 Θερμοσταθμική ανάλυση (TG-TGA, DTA, DSC)

Θερμική ανάλυση σύμφωνα με την ICTAC (International Confederation for Thermal Analysis and Calorimetry) είναι: « Ένα σύνολο αναλυτικών τεχνικών στις οποίες μετράται μια ιδιότητα του δείγματος ή των προϊόντων αντίδρασης αυτού σε συνάρτηση με τη θερμοκρασία, ενώ το δείγμα υποβάλλεται σε μια προγραμματισμένη θερμική διεργασία, υπό καθορισμένο περιβάλλον» [54].

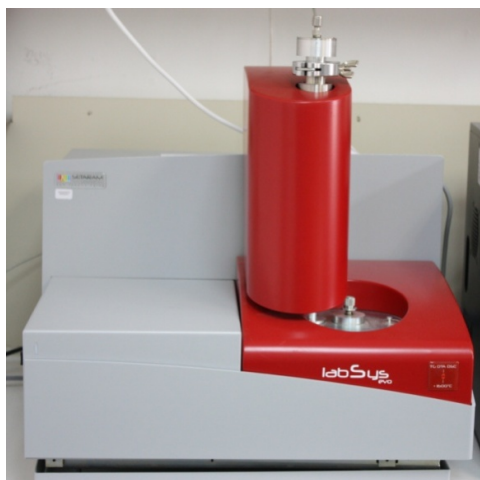
Μέσω αυτής της τεχνικής μελετάται η μεταβολή του βάρους του προς εξέταση δείγματος σε σχέση με τη θερμοκρασία. Η μελέτη γίνεται με σταθερή ταχύτητα θερμάνσεως ή ψύξεως του δείγματος και η μεταβολή του βάρους του καταγράφεται συνεχώς συναρτήσει της θερμοκρασίας ή/και του χρόνου [55,56]. Η θερμοσταθμική ανάλυση γίνεται μέσω του θερμοζυγού που δεν είναι τίποτε άλλο από ένας ευαίσθητο τροποποιημένο αναλυτικό ζυγό μέσα σε ένα φούρνο. Ο ζυγός αυτός περιλαμβάνει δύο θερμοζεύγη καθένα από τα οποία εφάπτεται είτε απευθείας με το δείγμα είτε με το δοχείο του. Εκτός από το ζυγό υπάρχει και ένα σύστημα καθαρισμού του δείγματος με διαβίβαση αερίου. Τα αποτελέσματα της θερμοσταθμικής ανάλυσεως συλλέγονται και καταγράφονται μέσω ενός μικροεπεξεργαστή με τη μορφή καμπυλών που ονομάζονται θερμοσταθμικές καμπύλες (TG, DTG, DTA) και εκφράζουν την μεταβολή του βάρους του δείγματος συναρτήσει της θερμοκρασίας.

Οι καμπύλες TG και DTG δίνουν πληροφορίες για την περιοχή θερμοκρασιών που συμβαίνουν τα παραπάνω φαινόμενα και το ποσό της μεταβολής του βάρους, ενώ μπορεί να εξαχθούν χρήσιμα συμπεράσματα για την κινητική αυτών. Είναι δυνατόν να μελετηθούν η πορεία και η κινητική της αφυδάτωσης, ή διάσπαση των υλικών, η μελέτη της θερμικής σταθερότητας αυτών, η αξιολόγηση των καταλυτικών και αντιοξειδωτικών σωμάτων, η πορεία παρασκευής κεραμικών και άλλων συνθετικών υλικών κ.λ.π.

Η καμπύλη DTA προκύπτει μέσω της τεχνικής DTA, η οποία καταγράφει τη διαφορά θερμοκρασίας μεταξύ του υπό μελέτη υλικού και ενός αδρανούς υλικού (υλικό αναφοράς), όταν αυτά θερμαίνονται ή ψύχονται. Η καμπύλη DTA δίνει πληροφορίες για την περιοχή θερμοκρασιών που συμβαίνουν τα φαινόμενα και το ποσό της μεταβολής της ενθαλπίας, ενώ παράλληλα εξάγονται χρήσιμα συμπεράσματα για την κινητική αυτών.

Η τεχνική DSC καταγράφει τη διαφορά του ενεργειακού περιεχομένου μεταξύ του υπό μελέτη υλικού και ενός αδρανούς υλικού (υλικό αναφοράς), όταν αυτά θερμαίνονται ή ψύχονται. Η τεχνική διαφορικής θερμιδομετρικής διερεύνησης έχει τη δυνατότητα να καταγράφει το ποσό της ενέργειας (θερμότητας) που απαιτείται ή αποδίδεται στο περιβάλλον σε κάθε μετατροπή που συμβαίνει στο υπό εξέταση υλικό. Δίνει παρόμοιες πληροφορίες με την τεχνική DTA, όμως με μεγαλύτερη ακρίβεια. Με την τεχνική αυτή είναι δυνατόν να μετρηθεί ακόμη η θερμοχωρητικότητα και η καθαρότητα των υλικών, βρίσκει δε ευρείες εφαρμογές σε πολλές περιοχές της επιστήμης, όπως βιοτεχνολογία και βιομηχανίες τροφίμων (π.χ. μελέτη της μετουσίωσης των πρωτεϊνών, μέτρηση του ελεύθερου και δεσμευμένου νερού στα τρόφιμα, μέτρηση των λιπαρών ενώσεων στα στερεά τρόφιμα), στα υψηλού μοριακού βάρους πολυμερή (π.χ. μέτρηση της υαλώδους μετατροπής, μελέτη της κρυστάλλωσής τους, ανάλυση των ιδιοτήτων των συμπολυμερών, μελέτη της επίδρασης των προσθέτων υλών), στα ανόργανα και μεταλλικά υλικά (π.χ. προσδιορισμός του σημείου Curie, μέτρηση του λόγου των συστατικών στα κράματα, προσδιορισμός του σημείου τήξεως) και στα φαρμακευτικά υλικά (π.χ. μέτρηση της καθαρότητας, ανάλυση των κρυσταλλικών πολυμορφικών συστατικών, προσδιορισμός του προσροφημένου και του ενυδρού νερού).

Στην παρούσα εργασία η συσκευή θερμοσταθμικής ανάλυσης που χρησιμοποιήθηκε ήταν LabSys Evo 1600°C της εταιρείας Setaram (εικόνα 3.8).



Εικόνα 3.8 Η συσκευή θερμοσταθμικής ανάλυσης LabSys Evo 1600°C της εταιρείας Setaram

3.3 Ορυκτολογικές μέθοδοι ανάλυσης

3.3.1 Περιθλασιμετρία ακτίνων X (XRD)

Η περιθλασιμετρία ακτίνων X είναι μια αξιόπιστη τεχνική που χρησιμοποιείται για τον ποιοτικό και ημιποσοτικό προσδιορισμό των ορυκτολογικών συστατικών των δειγμάτων (συνήθως πετρωμάτων). Οι αρχές της μεθόδου και ο απαιτούμενος εξοπλισμός περιγράφεται εκτενώς σε πολλά εγχειρίδια όπως αυτό των Klug και Alexander (1974), του Wilson (1987) κ.ά.

Το XRD βασίζεται στην περίθλαση μονοχρωματικής ακτινοβολίας ακτίνων Roentgen, γνωστού μήκους κύματος λ , πάνω στα επίπεδα (hkl) του κρυσταλλικού πλέγματος του υπό εξέταση δοκιμίου. Η περίθλαση είναι ο συνδυασμός των φαινομένων της διάθλασης και της ανάκλασης [52].

Ένα κρυσταλλικό σώμα χάρη στην περιοδικότητα των ατόμων του, επανεκπέμπει μια προσπίπτουσα δέσμη ακτίνων X σε συγκεκριμένα σημεία του χώρου, δηλαδή περιθλά τις ακτίνες X. Αντίθετα ένα άμορφο σώμα απλώς διαχέει τις ακτίνες X, δηλαδή τις διασκορπίζει ομοιόμορφα στο χώρο. Ανάμεσα στις δύο αυτές ακραίες καταστάσεις (περίθλασης ή απλής διάχυσης) υπάρχουν όλες οι δυνατές διαβαθμίσεις. Ανάλογα με την τελειότητα της δομής τους, τα στερεά σώματα μπορούν να ανακατανεύμουν τις ακτίνες X, δίνοντας από το τέλειο φάσμα της περίθλασης ως το απλό ασαφές προφίλ της διάχυσης. Το όργανο που χρησιμοποιούμε είναι φασματόμετρο ακτίνων X ή αλλιώς περιθλασίμετρο, το οποίο μετράει και καταγράφει την ένταση των ακτίνων X που περιθλώνται.

Οι ακτίνες X παράγονται από λυχνία χαλκού. Η κάθοδος της λυχνίας αποτελείται από νήμα βολφραμίου και η άνοδος από χαλκό. Η διάταξη βρίσκεται σε κενό. Κατά την εφαρμογή τάσης στο νήμα βολφραμίου τα ηλεκτρόνια θερμαίνονται, διεγείρονται και υπό κενό οδηγούνται στην άνοδο χαλκού. Έτσι τα ηλεκτρόνια του Cu διεγείρονται, μεταπηδούν σε εξωτερικές στοιβάδες και κατά την επαναφορά τους στη θεμελιώδη στοιβάδα παράγουν φωτόνια μήκους κύματος ακτίνων X. Η άνοδος του Cu παράγει ακτίνες μήκους κύματος $\lambda=1,5406 \text{ \AA}$. Η κάθοδος W διαρρέεται από ρεύμα έντασης $I=40 \text{ mA}$ και τάσης $V=40 \text{ kV}$.

Το περιθλασίμετρο έχει γωνιόμετρο που περιστρέφει το δείγμα κατά γωνία θ (που ορίζει ο χειριστής) και ο ανιχνευτής περιστρέφεται κατά γωνία 2θ για να λαμβάνει όλη την ακτινοβολία. Η σχέση μεταξύ γωνίας θ , του μήκους κύματος λ και των ακτίνων X και της διαπλεγματικής απόστασης d , δίνεται από την γνωστή εξίσωση Bragg (σχέση 2):

$$n\lambda = 2d \sin \theta \quad (2)$$

Στην παρούσα εργασία ο τύπος περιθλασίμετρου ακτίνων X που χρησιμοποιήθηκε ήταν Siemens D 500 diffractometer (Cu – Ka) [45].

3.4 Μέθοδοι προσδιορισμού μηχανικών ιδιοτήτων

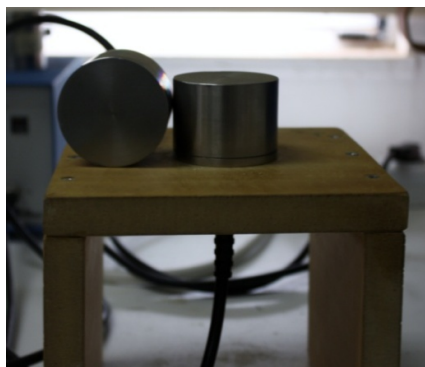
3.4.1 Μέτρηση της ταχύτητας διάδοσης υπερήχων σε υλικά

Η τεχνική των υπερήχων καλύπτει ένα ευρύ φάσμα εφαρμογών, παραδείγματος χάριν στην ιατρική για την μέτρηση της οστικής πυκνότητας, στη μηχανική υλικών για την πρόβλεψη της θλιπτικής αντοχής σκυροδέματος κυρίως όταν αυτό είναι σε νεαρή ηλικία, αλλά και τον προσδιορισμό του μέτρου ελαστικότητας ενός υλικού. Στην παράγραφο αυτή θα αναλυθεί η τεχνική μόνο ως προς τον προσδιορισμό του μέτρου ελαστικότητας.

Η αρχή που διέπει η ταχύτητα υπερήχων είναι ότι η ταχύτητα του ήχου, V , που διαδίδεται μέσω στερεού σώματος συνδέεται με το μέτρο ελαστικότητας, E , και την πυκνότητα, ρ , του σώματος βάσει της σχέσης (3):

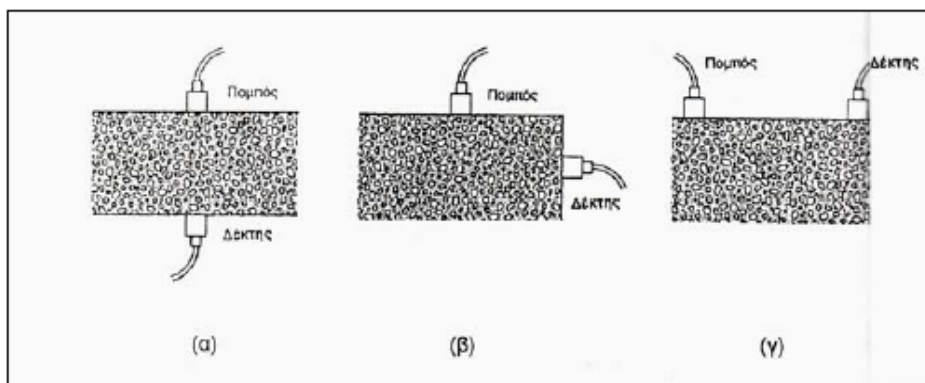
$$V = \left(\frac{gE}{\rho} \right)^{\frac{1}{2}} \quad (3)$$

όπου g είναι η επιτάχυνση της βαρύτητας [57]. Η σχέση (3) μπορεί να χρησιμοποιηθεί για τον προσδιορισμό του μέτρου ελαστικότητας ενός υλικού γνωστής πυκνότητας (δυναμικό μέτρο ελαστικότητας, E_{cd}), το οποίο συσχετίζεται με την αντοχή.



Εικόνα 3.9 Ο πομπός και ο δέκτης της μέτρησης της ταχύτητας υπερήχων

Ο εξοπλισμός της δοκιμής περιλαμβάνει ένα πομπό και ένα δέκτη όπου ο καθένας τους έρχεται σε επαφή με το υλικό αλλά σε ορισμένη απόσταση μεταξύ τους (Σχήμα 3-9). Ο πομπός παράγει υπερήχους (ηχητικά κύματα ταχύτητας πάνω από 20.000 m/sec) από έναν ηλεκτροακουστικό κρύσταλλο βάσει του πιεζοηλεκτρικού φαινομένου, ενώ ο δέκτης (που είναι επίσης ηλεκτροακουστικός) συλλαμβάνει τους υπερήχους και τους μετατρέπει σε ηλεκτρικό σήμα, που μέσω ενισχυτή καταγράφεται σε παλμογράφο. Ο χρόνος που απαιτείται για τη διάδοση της ταλάντωσης από τον πομπό στο δέκτη μετράται ηλεκτρονικά με ακρίβεια, και με γνωστή την απόσταση πομπού-δέκτη (ισούται με το ύψος του υλικού μετρημένο σε mm), υπολογίζεται η ταχύτητα των υπερήχων. Η ευαισθησία των οργάνων, άρα και η ακρίβεια της μεθόδου, μεγιστοποιείται όταν η μετάδοση γίνεται απευθείας (Εικόνα 3.10.α), οπότε μετρώνται μόνο διαμήκη κύματα, ενώ σε περιπτώσεις ημι-απευθείας μετάδοσης (Εικόνα 3.10.β) ή επιφανειακής μετάδοσης (Εικόνα 3.10.γ) το σήμα επηρεάζεται και από εγκάρσια ή επιφανειακά κύματα.



Εικόνα 3.10 Μέθοδος μέτρησης ταχύτητας υπερήχων με (α) απευθείας μετάδοση, (β) ημι-απευθείας μετάδοση και (γ) επιφανειακή μετάδοση.

Μέσω της μεθόδου αυτής προσδιορίζεται το δυναμικό μέτρο ελαστικότητας ή μέτρο ελαστικότητας του Young, E_{dyn} . Το δυναμικό μέτρο ελαστικότητας εκφράζει την παραμόρφωση ενός μονοδιάστατου σώματος, πρακτικά ενός σώματος με μεγάλο μήκος και μικρή διατομή, όπως μία μακριά ράβδος. Η σχέση που συνδέει το δυναμικό μέτρο ελαστικότητας, E_{dyn} με την ταχύτητα διάχυσης, V του υπερήχου είναι:

$$E_{dyn} = \rho R \cdot V^2 \quad (4)$$

όπου ρR είναι η φαινόμενη πυκνότητα του υλικού και V^2 το τετράγωνο της ταχύτητας διάελευσης του υπέρηχου διαμέσου του δοκιμίου του υλικού.

Στην παρούσα εργασία η συσκευή ταχύτητας υπέρηχων που χρησιμοποιήθηκε, ήταν Tico, με ενεργούς μετατροπείς 54 kHz.

3.4.2 Αντοχή δοκιμίων σε μονοαξονική θλίψη

Η αντοχή των υλικών είναι ο κλάδος της εφαρμοσμένης μηχανικής που μελετά την αντοχή των στερεών υπό ένταση, την κατανομή των τάσεων στα στερεά, τις παραμορφώσεις καθώς και τις σχέσεις τάσεων - παραμορφώσεων. Ως μέρος της αντοχής των υλικών θεωρούνται η αντοχή σε εφελκυσμό, σε θλίψη, σε κάμψη και σε διάτμηση. Οι μηχανικές αυτές ιδιότητες μελετούνται και σε θερμοκρασίες περιβάλλοντος αλλά και σε άλλες θερμοκρασίες χαμηλότερες και υψηλότερες.

Η αντοχή σε μονοαξονική θλίψη των κυλινδρικών δοκιμίων προσδιορίστηκε με τη βοήθεια της διάταξης που αποτελείται από:

α) Συσκευή δοκιμής: Η συσκευή πρέπει να μπορεί να επιβάλει σταθερό ρυθμό φόρτισης στο δοκίμιο και συγχρόνως να έχει τη δυνατότητα να μετρήσει ή/και να καταγράψει το επιβαλλόμενο φορτίο.

β) Πλάκες φόρτισης: Οι πλάκες φόρτισης χρησιμεύουν στο να μεταφέρουν το φορτίο στο δοκίμιο και πρέπει να είναι παράλληλες μεταξύ τους.

γ) Χαλύβδινοι Δίσκοι: Οι δίσκοι (platens) τοποθετούνται ανάμεσα στις πλάκες φόρτισης και στο δοκίμιο και αποσκοπούν στο να ελαττώσουν την υπερβολική πλευρική παραμόρφωση του δοκιμίου λόγω δυνάμεων τριβής στα σημεία επαφής.

δ) Σφαιρική κεφαλή έδρασης: Η σφαιρική κεφαλή έδρασης πρέπει να βρίσκεται στο επάνω μέρος του δοκιμίου και ο άξονας της πρέπει να είναι ευθυγραμμισμένος με τον άξονα του δοκιμίου και το κέντρο της πλάκας φόρτισης [58].

Τα δοκίμια είναι είτε κυλινδρικά με αναλογία ύψους προς διάμετρο 2:1, είτε κυβικά με διαστάσεις 5*5*5 cm.

Η διαδικασία που ακολουθήθηκε ήταν:

1. Αρχικά μετρήθηκαν η οι διαστάσεις των δοκιμίων με ακρίβεια 0,001 mm.
2. Για κάθε δείγμα η δοκιμή έγινε σε 6 δοκίμια.
3. Οι σφαιρικές κεφαλές έδρασης λιπάνθηκαν με ελαφρό ορυκτέλαιο.
4. Το φορτίο κατά τη διάρκεια της δοκιμής επιβαλλόταν χωρίς διακοπές με σταθερό ρυθμό φόρτισης μεταξύ 0.5-1.0 MPa/sec.
5. Το μέγιστο φορτίο καταγράφηκε με ακρίβεια 1%.

Η αντοχή σε μονοαξονική θλίψη (C_o) υπολογίζεται, σύμφωνα με τη σχέση:

$$C_o = F_{\max}/A \text{ [MPa]}, \quad (5)$$

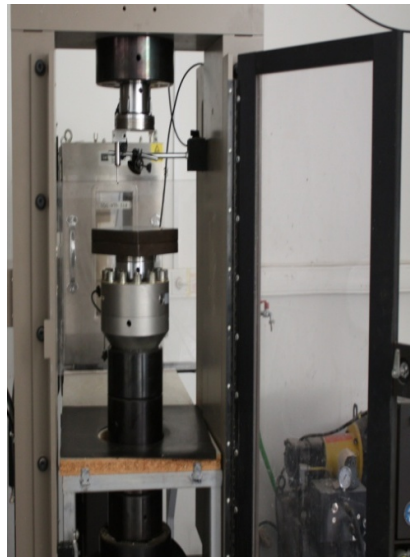
όπου:

F_{max} : το μέγιστο φορτίο που δέχτηκε το δοκίμιο μέχρι να αστοχήσει,

A: η επιφάνεια που υπολογίζεται από τη μέση διάμετρο του δοκιμίου

Εφαρμογή δοκιμής αντοχής σε θλίψη

Για την πραγματοποίηση της δοκιμής σε θλίψη χρειάστηκε η επεξεργασία των δοκιμίων. Μετά το πέρας των 28 ημερών από την ημέρα χύτευσης των δοκιμίων, τα δοκίμια εξάγονται από τις ειδικές συνθήκες υγρασίας στις οποίες παρέμεναν και ξεκινάει η διαδικασία μορφοποίησης για την δοκιμή της αντοχής σε μονοαξονική θλίψη. Τα δοκίμια οφείλουν να εφάπτονται πλήρως στις δύο πλάκες φόρτισης και για αυτό οι δύο πλευρές των δοκιμίων λειαινόνται πριν την δοκιμή. Στην συνέχεια τα δοκίμια είναι έτοιμα για την δοκιμή.



Εικόνα 3.11 Η συσκευή μέτρησης της αντοχής σε μονοαξονική θλίψη

Για την έναρξη της πραγματοποίησης της δοκιμής χρειάζεται να τοποθετηθεί το δοκίμιο ανάμεσα στις δύο πλάκες φόρτισης και στην συνέχεια να ξεκινήσει η φόρτιση αυτών μέχρι την τελική αστοχία του δοκιμίου. Η ίδια δοκιμή επαναλαμβάνεται για τουλάχιστον πέντε δοκίμια από κάθε σύνθεση για καλύτερα αποτελέσματα.

3.4.3 Αντοχή δοκιμίων σε άλατα

Ένα σημαντικό θέμα διάβρωσης που υφίσταται συχνά στα κονιάματα είναι η επικάθιση και η εισαγωγή στους πόρους τους ευδιάλυτων αλάτων, που έχει σαν αποτέλεσμα την καταστροφή του (εικόνα 3.12). Θεωρείται πολύ σημαντικό, για την εφαρμογή των κονιαμάτων η μεγάλη αντοχή στην κρυστάλλωση των αλάτων. Η Διεθνής Ένωση Εργαστηρίων και Υλικών (RILEM) καθιέρωσε το 1980 μια δοκιμή για τον έλεγχο των αντοχών των υλικών στα άλατα. Η ίδια δοκιμή εφαρμόζεται και στα κονιάματα [59,60].



Εικόνα 3.12 Χαρακτηριστικά παραδείγματα καταστροφών από την επίδραση αλάτων σε επιφάνειες

Αρχικά όλα τα δείγματα τοποθετήθηκαν σε φούρνο στους $105\text{ }^{\circ}\text{C}$ για απομάκρυνση της υγρασίας και παρέμειναν εκεί για 2 ημέρες. Στη συνέχεια μεταφέρθηκαν σε ξηραντήρα μέχρι να αποκτήσουν θερμοκρασία δωματίου. Ακολούθησε η μέτρηση και καταγραφή του βάρους τους με ζυγαριά 2 δεκαδικών ψηφίων. Τα δοκίμια, στην συνέχεια, τοποθετήθηκαν, το κάθε ένα ξεχωριστά, σε ποτήρια ζέσεως, στα οποία στη συνέχεια προστέθηκε τόσο διάλυμα άνυδρου Na_2SO_4 16%, όσο χρειαζόταν για να καλυφθούν πλήρως, και παρέμειναν βυθισμένα στο διάλυμα άνυδρου Na_2SO_4 16% για 2 h. Η διαδικασία αυτή διεξήχθη σε θερμοκρασία δωματίου 25°C . Τα δοκίμια στη συνέχεια σκουπίστηκαν ελαφρώς με απορροφητικό χαρτί και τοποθετήθηκαν σε προθερμασμένο φούρνο στους $105\text{ }^{\circ}\text{C}$ φούρνο για 20 h. Μετά το πέρας των 20 h τα δοκίμια, μεταφέρονται σε ξηραντήρα μέχρι να κρυώσουν και να αποκτήσουν θερμοκρασία δωματίου. Ακολουθεί η ζύγισή τους και ο υπολογισμός της απώλειας βάρους τους. Η διαδικασία αυτή επαναλήφθηκε τόσες φορές μέχρι τα δείγματα να διαλυθούν και η κάθε επανάληψη αποκαλείται κύκλος γήρανσης.

Κεφάλαιο 4. Περιγραφή διαδικασίας προκαταρκτικού πειραματικού ελέγχου ποζολανικής δραστηριότητας και διαδικασία σύνθεσης δοκιμίων κονιαμάτων πλήρωσης και κονιαμάτων συγκόλλησης

4.1 Εισαγωγή

Σε αυτό το κεφάλαιο παρουσιάζονται αναλυτικά όλες οι διαδικασίες που πραγματοποιήθηκαν για τον προκαταρκτικό έλεγχο και την μελέτη της ποζολανικής δραστηριότητας της ιπτάμενης τέφρας και του μετακαολίνης. Παρουσιάζονται όλες οι πειραματικές συνθέσεις που πραγματοποιήθηκαν μέχρι την τελική επιλογή. Η παρούσα ενότητα χωρίζεται σε δύο υποενότητες.

Η πρώτη υποενότητα περιέχει αναλυτικά τις παρασκευές των διαλυμάτων για τον έλεγχο της ποζολανικής δραστηριότητας τόσο της ιπτάμενης τέφρας όσο και του μετακαολίνης. Ο έλεγχος των διαλυμάτων των ιπτάμενων τερφρών και υδροξειδίου του ασβεστίου περιλαμβάνει τρεις διαφορετικές συνθέσεις καθώς πραγματοποιήθηκε έρευνα για την καλύτερη αναλογία ως προς την ταχύτητα της αντίδρασης. Επίσης μελετήθηκε και η επίδραση των νανο-υλικών στην διαδικασία της αντίδρασης ιπτάμενης τέφρας και υδροξειδίου του ασβεστίου.

Η δεύτερη υποενότητα περιέχει την διαδικασία σύνθεσης των κονιαμάτων πλήρωσης και συγκόλλησης, στα οποία θα γίνει η αποτίμηση της ποζολανικής δραστηριότητας με μηχανικές ιδιότητες και ο έλεγχος συμπεριφοράς δοκιμίων. Σε αυτό το σημείο περιγράφεται λεπτομερώς η διαδικασία παρασκευής των συνθέσεων, η διαδικασία χύτευσης και μορφοποίησης τόσο των δοκιμίων των ιπτάμενων τερφρών, όσο και των δοκιμίων του μετακαολίνης. Τα δοκίμια που παρασκευάστηκαν με τις συνθέσεις των ιπτάμενων τερφρών με τον ασβέστη είχαν κυλινδρικό σχήμα, ενώ σχήμα κύβου είχαν τα δοκίμια για την σύνθεση του μετακαολίνης με τον ασβέστη.

4.2 Προκαταρκτικές μελέτες ελέγχου ποζολανικής δραστηριότητας ιπτάμενων τερφρών και μετακαολίνης σε διαλύματα Ca(OH)_2

Αρκετές μελέτες έχουν αναπτυχθεί για την αντίδραση των ιπτάμενων τερφρών με το υδροξείδιο του ασβεστίου και την χρήση τους στα κονιάματα. Η χρήση της ιπτάμενης τέφρας συμβάλει στον σχηματισμό των αργιλοπυρρικών ενώσεων του ασβεστίου. Αξίζει να σημειωθεί ότι κάθε ιπτάμενη τέφρα διαφορετικής σύστασης συμπεριφέρεται με διαφορετικό τρόπο στην αντίδραση με το Ca(OH)_2 . Για τον έλεγχο της ποζολανικής δραστηριότητας των ιπτάμενων τερφρών και του μετακαολίνης παρασκευάστηκαν υδατικά διαλύματα με τις ίδιες αναλογίες και υπό τις ίδιες συνθήκες. Μελετήθηκε κατά κύριο λόγο η κινητική τους με συνεχή παρατήρηση και καταγραφή της αγωγιμότητας των διαλυμάτων. Τα διαλύματα παρασκευάστηκαν προσθέτοντας σε 300 ml απιονισμένου νερού τα υπόλοιπα συστατικά. Τα διαλύματα παρέμεναν σε θερμοκρασία περιβάλλοντος, υπό συνεχή ανάδευση και καλυμμένα με parafilm ερμητικά για αποφυγή της ενανθράκωσης του υδροξειδίου του ασβεστίου. Οι τιμές της αγωγιμότητας λαμβάνονται κάθε μια ώρα με την ίδια διαδικασία, μέχρι την σταθεροποίηση της. Ταυτόχρονα παρασκευάστηκαν και μετρήθηκε η αγωγιμότητα σε διαλύματα απιονισμένου νερού, απιονισμένου νερού με Ca(OH)_2 (σαν διάλυμα αναφοράς), απιονισμένου νερού με ιπτάμενη τέφρα (τόσο με ιπτάμενη τέφρα Μελίτης-Αχλάδας όσο και με ιπτάμενη τέφρα ΛΠΤΟΛ), απιονισμένου νερού με μετακαολίνη. Η παρασκευή των διαλυμάτων περιγράφεται εκτενέστερα στην συνέχεια του κεφαλαίου. Ταυτόχρονα ανά τακτά χρονικά διαστήματα λαμβανόντουσαν με σιφόνιο μικρές ποσότητες (10 ml) από τα ομογενή διαλύματα, τα οποία διοχετεύθηκαν σε πορσελάνινα χωνευτήρια και στην συνέχεια τοποθετούνταν στους φούρνους σε θερμοκρασία 100 °C για την απομάκρυνση του νερού προς πραγματοποίηση των υπόλοιπων εργαστηριακών ελέγχων.

4.2.1 Διαλύματα Ιπτάμενης Τέφρας με $\text{Ca}(\text{OH})_2$

Στην παρούσα μελέτη παρασκευάστηκαν διαλύματα ιπτάμενης τέφρας (Μελίτης-Αχλάδας και Πτολεμαΐδας) και $\text{Ca}(\text{OH})_2$ με διαφορετικές αναλογίες για την εύρεση της κατάλληλης αναλογίας και για τον γρηγορότερο μετασχηματισμό του $\text{Ca}(\text{OH})_2$. Τα διαλύματα παρασκευάστηκαν με τις ίδιες αναλογίες και μετρήθηκαν στις ίδιες συνθήκες. Τα συστατικά των διαλυμάτων ήταν απιονισμένο νερό, ιπτάμενη τέφρα και $\text{Ca}(\text{OH})_2$. Τα διαλύματα ιπτάμενης τέφρας διαφοροποιούνται ανάλογα με το είδος της τέφρας που έχουμε προσθέσει και με το ποσοστό που υπάρχει σε σχέση με το $\text{Ca}(\text{OH})_2$. Οι πρώτες δοκιμές πραγματοποιήθηκαν με ίσες ποσότητες ιπτάμενης τέφρας και υδροξειδίου του ασβεστίου και ακολούθησαν μελέτες που πραγματοποιήθηκαν στο παρελθόν σε αντίστοιχες ιπτάμενες τέφρες από την Ελλάδα [25].

Η πειραματική διαδικασία που ακολουθήθηκε περιγράφεται αναλυτικά σε καθένα διάλυμα. Το πρώτο διάλυμα παρασκευάστηκε με την ιπτάμενη τέφρα από την Πτολεμαΐδα (ΛΠΠΤΟΛ). Σε ένα ογκομετρικό κύλινδρο μετρήθηκαν 300 ml απιονισμένου νερού τα οποία εισήχθησαν σε ένα ποτήρι ζέσεως των 500 ml. Ζυγίστηκαν 0,495 gr από το $\text{Ca}(\text{OH})_2$ τα οποία τοποθετήθηκαν στο ποτήρι ζέσεως με το απιονισμένο νερό και στην συνέχεια ζυγίστηκαν 0,5 gr ιπτάμενης τέφρας τα οποία προστέθηκαν και αυτά στο ποτήρι με το απιονισμένο νερό και το $\text{Ca}(\text{OH})_2$. Στην συνέχεια τοποθετήθηκε μία μαγνητική ράβδος και αφού μετράται η αγωγιμότητα (για χρόνο $t=0$) καλύπτεται με το parafilm και τοποθετείται σε έναν μαγνητικό αναδευτήρα. Τιμές της αγωγιμότητας λαμβάνονταν κάθε μια ώρα. Στον πίνακα 4-1 περιέχονται αναλυτικά οι ποσότητες των υδατικών διαλυμάτων που παρασκευάστηκαν με την ίδια διαδικασία με την προαναφερθείσα.

Πίνακας 4-1 Σύσταση διαλυμάτων Ιπτάμενων Τεφρών

	Ιπτάμενη τέφρα ΛΠΠΤΟΛ (gr)	Ιπτάμενη τέφρα Μ.Α. (gr)	$\text{Ca}(\text{OH})_2$ (gr)	LIME (gr)	H_2O (ml)
Διάλυμα ΛΠΠΤΟΛ 1:1	0,5		0,495		300
Διάλυμα Μ.Α. 1:1		0,5	0,495		300
Διάλυμα ΛΠΠΤΟΛ 1/2:1	0,25		0,495		300
Διάλυμα Μ.Α. 1/2:1		0,25	0,495		300
Διάλυμα ΛΠΠΤΟΛ 2:1	1		0,495		300
Διάλυμα Μ.Α. 2:1		1	0,495		300
Διάλυμα Μ.Α.-ΑΣΒΕΣΤΗΣ 2:1	1			0,495	300



Εικόνα 4.1 Υδατικό διάλυμα ιπτάμενης τέφρας Μελίτης-Αχλάδας και $\text{Ca}(\text{OH})_2$

4.2.2 Διαλύματα Ιπτάμενης Τέφρας με $\text{Ca}(\text{OH})_2$ και TiO_2

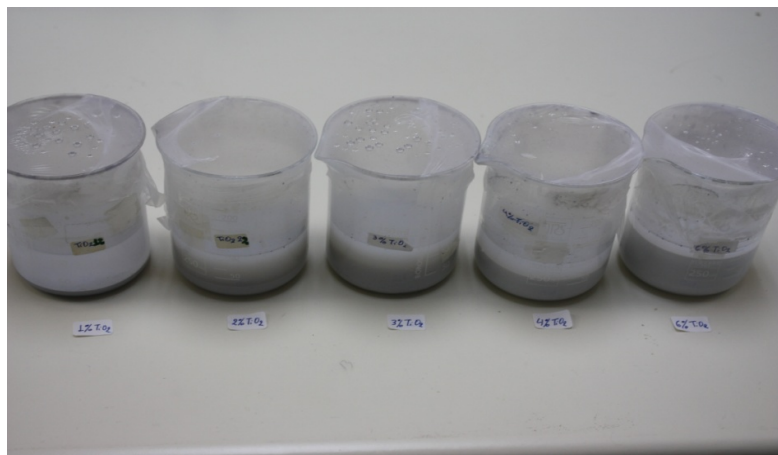
Όπως αναφέρθηκε παραπάνω, η προσθήκη της ενεργοποιημένης νανο-τιτανίας στα ασβεστοκονιάματα συμβάλλει και επιταχύνει την ενανθράκωση και την ενυδάτωση ενώ ταυτόχρονα έχει και βιολογική δράση. Το ποσοστό περιεκτικότητας/συγκέντρωσης σε νανο-τιτανία δοκιμάστηκε πειραματικά στις συνθέσεις με ιπτάμενη τέφρα διπλάσιας ποσότητας σε σχέση με το υδροξείδιο του ασβεστίου. Τα ποσοστά νανο-τιτανίας που ελέγχθηκαν ήταν 1%, 2%, 3%, 4% και 6%. Όλα τα διαλύματα παρασκευάστηκαν με την ίδια σύνθεση και υπό τις ίδιες συνθήκες.

Το πρώτο διάλυμα παρασκευάστηκε με ποσοστό 1% w/w σε TiO_2 του μίγματος ιπτάμενης τέφρας και υδροξειδίου του ασβεστίου. Σε έναν ογκομετρικό σωλήνα μετρήθηκαν 300 ml απιονισμένου νερού και τοποθετήθηκαν σε ένα ποτήρι ζέσεως των 500 ml. Ταυτόχρονα ζυγίστηκαν 1 gr από την ιπτάμενη τέφρα και 0,495 gr $\text{Ca}(\text{OH})_2$ και τοποθετήθηκαν στο ποτήρι ζέσεως. Στην συνέχεια, αφού ζυγίστηκαν, προστέθηκαν στο ποτήρι ζέσεως ποσότητα 1% νανο-τιτανίας. Στην συνέχεια το ποτήρι με το διάλυμα τοποθετήθηκε σε μαγνητικό αναδευτήρα και τοποθετήθηκε σε κατάλληλο σημείο για να επιδρά πάνω του η ηλιακή ακτινοβολία. Παρασκευάστηκαν διαλύματα και με τα δύο διαφορετικά είδη ιπτάμενων τεφρών.

Οι δοκιμές που πραγματοποιήθηκαν στην συνέχεια ήταν για την ταχύτερη ενεργοποίηση της νανο-τιτανίας. Οι δοκιμές πραγματοποιήθηκαν σε διαλύματα μόνο με ιπτάμενη τέφρα Μελίτης-Αχλάδας. Το νέο διάλυμα που παρασκευάστηκε είχε ακριβώς την ίδια σύνθεση (300 ml απιονισμένου νερού, 1 gr ιπτάμενης τέφρας, 0,495 gr $\text{Ca}(\text{OH})_2$ και 1% TiO_2), όμως υπήρξε διαφορετική πορεία. Αρχικά στην ποσότητα του νερού προστέθηκαν το υδροξείδιο του ασβεστίου και η ποσότητα της νανο-τιτανίας. Αφού μετρήθηκε η αγωγιμότητα το διάλυμα τοποθετήθηκε για μία ώρα (1 h) στο σκοτάδι. Μετά την μία ώρα ξαναμετρήθηκε η αγωγιμότητα του διαλύματος και τοποθετήθηκε σε λάμπα με ακτινοβολία UV (black light tube, Vilber Lourmat, 6 W, λ_{max} emission at 365 nm). Μετά από μία ώρα το διάλυμα απομακρύνθηκε από την λάμπα, μετρήθηκε η αγωγιμότητα του και προστέθηκε στο διάλυμα η ποσότητα της ιπτάμενης τέφρας. Στην συνέχεια το ποτήρι με το διάλυμα τοποθετήθηκε σε κατάλληλο σημείο για να υπάρχει η επίδραση της ηλιακής ακτινοβολίας. Να τονιστεί ότι καθ' όλη την διάρκεια της διαδικασίας το διάλυμα βρισκόταν υπό συνεχή ανάδευση. Στον πίνακα 4-2 παρατίθενται τα συστατικά των διαλυμάτων που πραγματοποιήθηκαν με την ίδια ακριβώς διαδικασία που αναφέρθηκε.

Πίνακας 4-2 Σύσταση διαλυμάτων Ιπτάμενων Τεφρών παρουσία TiO_2

	Ιπτάμενη τέφρα Μ.Α. (gr)	$\text{Ca}(\text{OH})_2$ (gr)	TiO_2 (gr)	H_2O (ml)
Διάλυμα 1% TiO_2	1	0,495	0,015	300
Διάλυμα 2% TiO_2	1	0,495	0,030	300
Διάλυμα 3% TiO_2	1	0,495	0,045	300
Διάλυμα 4% TiO_2	1	0,495	0,060	300
Διάλυμα 6% TiO_2	1	0,495	0,090	300



Εικόνα 4.2 Υδατικά διαλύματα ιπτάμενης τέφρας Μελλίτης-Αχλάδας, Ca(OH)_2 και TiO_2

4.2.3 Διαλύματα Μετακαολίνη με Ca(OH)_2 σε αναλογία 1:1,5

Ταυτόχρονα με την μελέτη της ποζολανικής αντίδρασης της ιπτάμενης τέφρας με το υδροξείδιο του ασβεστίου και την επίδραση της νανο-τιτανίας σε αυτή, μελετήθηκε και η ποζολανική αντίδραση του μετακαολίνη με το υδροξείδιο του ασβεστίου. Το διάλυμα που μελετήθηκε είχε αναλογία μετακαολίνη προς ασβέστη 1:1,5 ενώ η αναφορά του τεχνικού δελτίου έδινε αναλογία 1:1,1. Η επιλογή της διαφορετικής αναλογίας με περίσσεια υδροξειδίου του ασβεστίου έγινε για την εξασφάλιση της πλήρους ποζολανικής αντίδρασης του μετακαολίνη. Η παρασκευή του διαλύματος ξεκίνησε όταν σε έναν ογκομετρικό σωλήνα μετρήθηκαν 300 ml απιονισμένου νερού και τοποθετήθηκαν σε ένα ποτήρι ζέσεως των 500 ml. Ταυτόχρονα ζυγίστηκαν 0,398 gr από μετακαολίνη και 0,597 gr Ca(OH)_2 και τοποθετήθηκαν στο ποτήρι ζέσεως. Στην συνέχεια το ποτήρι με το διάλυμα τοποθετήθηκε σε μαγνητικό αναδευτήρα και καλύφθηκε από parafilm.

4.2.4 Διαλύματα Μετακαολίνη με Ca(OH)_2 σε αναλογία 1:1,5 παρουσία TiO_2 5%

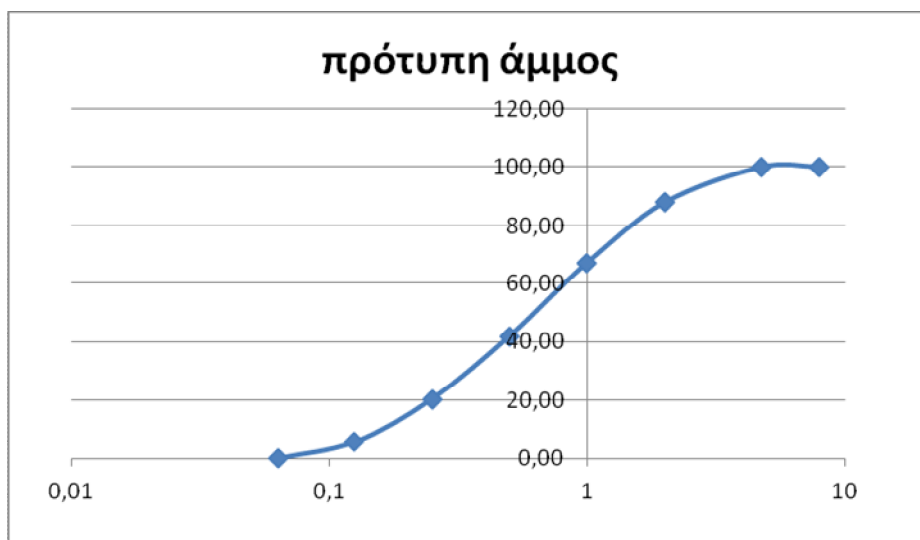
Μετά την παρακολούθηση της αγωγιμότητας του διαλύματος μετακαολίνη με υδροξείδιο του ασβεστίου παρασκευάστηκε ένα διάλυμα με τα ίδια συστατικά και τις ίδιες αναλογίες και την προσθήκη 5% νανο-τιτανίας. Σε έναν ογκομετρικό σωλήνα μετρήθηκαν 300 ml απιονισμένου νερού και τοποθετήθηκαν σε ένα ποτήρι ζέσεως των 500 ml. Ταυτόχρονα ζυγίστηκαν 0,398 gr από μετακαολίνη και 0,597 gr Ca(OH)_2 και τοποθετήθηκαν στο ποτήρι ζέσεως. Στην συνέχεια, αφού ζυγίστηκαν, προστέθηκαν στο ποτήρι ζέσεως ποσότητα 5% νανο-τιτανίας. Το ποτήρι με το διάλυμα τοποθετήθηκε σε μαγνητικό αναδευτήρα και βρισκόταν υπό την επίδραση της ηλιακής ακτινοβολίας.

4.3 Διαδικασία σύνθεσης δοκιμίων κονιαμάτων πλήρωσης και συγκόλλησης

4.3.1 Σύνθεση δοκιμίων κονιαμάτων πλήρωσης

Τα κονιάματα πλήρωσης παρασκευάστηκαν από υδράσβεστο εμπορίου (τύπος), ιπτάμενη τέφρα (Μελίτης-Αχλάδας και Πτολεμαΐδας) και κατάλληλη αναλογία κλασμάτων αδρανών. Τα αδρανή που επιλέχθηκαν για τις δοκιμές σύνθεσης ήταν πυριτική άμμος και

χαλαζιακή άμμος του εμπορίου, στα οποία, αφού υποβλήθηκαν σε διαδοχικές πλύσεις με απιονισμένο νερό για απομάκρυνση των αλάτων και παιπάλης, πραγματοποιήθηκαν κοκκομετρικές αναλύσεις με κόσκινα. Η επιλογή των συγκεκριμένων αδρανών έγινε με κριτήριο την προσέγγιση στην κοκκομετρική καμπύλη της πρότυπης άμμου. Οι ποσότητες των κλασμάτων των αδρανών που αναμίχθηκαν στα κονιάματα πλήρωσης ήταν τέτοιες ώστε να συμφωνούν σε μεγάλο ποσοστό με την καμπύλη της πρότυπης άμμου (διάγραμμα 4-1).



Διάγραμμα 4-1 Κοκκομετρική κατανομή της πρότυπης άμμου

Οι ποσότητες που αναμίχθηκαν ήταν: 1350 gr άμμου κοκκομετρίας όπως περιγράφεται στον πίνακα 4-3, 164 gr ασβέστη εμπορίου και 328 gr ιπτάμενης τέφρας. Η διαδικασία επαναλήφθηκε δύο φορές για τις δύο διαφορετικές τέφρες με κάθε είδος αδρανούς. Επίσης πραγματοποιήθηκαν δοκιμές χωρίς ιπτάμενη τέφρα αλλά με τσιμέντο. Τα ποσοστά των συστατικών περιγράφονται αναλυτικά στον πίνακα 4-4.

Πίνακας 4-3 Ποσότητες κοκκομετρικών κλασμάτων

Κοκκομετρικό κλάσμα	Ποσότητα (gr)
4,75	1,76
2	163,04
1	280,70
0,5	338,56
0,25	289,40
0,125	199,12
0,063	77,42
sum	1350,00

Πίνακας 4-4 Ποσοστά συστατικών των συνθέσεων

Συστατικά (g) %	Μ.Α.Π	Μ.Α.Χ	ΛΗΠΤΟΛ Π	ΛΗΠΤΟΛ Χ	Τ.Π	Τ.Χ
Πυριτική άμμο	73		73		73	
Χαλαζιακή άμμο		73		73		73
Υδραυλική άσβεστος	9	9	9	9	9	9
Ιπτάμενη τέφρα Μ.Α.	18		18			
Ιπτάμενη τέφρα ΛΗΠΤΟΛ		18		18		
Τσιμέντο					18	18
Αριθμός Δοκιμίων	6	6	6	6	6	6

Μετά την ανάμιξη των συστατικών, πραγματοποιήθηκε η κατάλληλη προσθήκη νερού που θα εξασφάλιζε την καλύτερη εργασιμότητα του κονιάματος και ακολούθησε η διαδικασία της χύτευσης. Η χύτευση των συνθέσεων πραγματοποιήθηκε σε κυλινδρικές μήτρες PVC διατομής 3 cm και ύψους 8 cm (εικόνα 4.4) και παρασκευάστηκαν συνολικά 36 κυλινδρικά δοκίμια.



Εικόνα 4.3 Μίγματα συνθέσεων Ασβέστη-Πυριτική άμμου α) με ιπτάμενη τέφρα ΛΗΠΤΟΛ β) με ιπτάμενη τέφρα Μ.Α



Εικόνα 4.4 Πλαστικές μήτρες ύψους 8 cm και διαμέτρου 3 cm

4.3.2 Σύνθεση δοκιμίων κονιαμάτων συγκόλλησης

Τα κονιάματα συγκόλλησης παρασκευάστηκαν από άσβεστη εμπορίου, μετακαολίνη και συγκεκριμένα κοκκομετρικά κλάσματα αδρανών. Τα αδρανή που επιλέχθηκαν για τις δοκιμές σύνθεσης ήταν ασβεστολιθικά και μετά την επεξεργασία τους (διαδοχικές πλύσεις με απιονισμένο νερό) για την απομάκρυνση αλάτων και παιπάλης, υπέστησαν κοκκομετρικές αναλύσεις όπου συγκρατήθηκαν τα μικρότερα κλάσματα, 63 μm και 125 μm . Η διαδικασία ξεκίνησε με τις ζυγίσεις του μετακαολίνη και του ασβέστη σε αναλογία 1:1,5 και συνεχίστηκε με τις ζυγίσεις των αδρανών. Η ποσότητα των αδρανών ήταν ίση με αυτή της κονιάς και υπήρχαν ίσες ποσότητες των κοκκομετρικών κλασμάτων 63 μm και 125 μm . Στον πίνακα 4.5 παρουσιάζονται αναλυτικά οι ποσότητες των δοκιμών που πραγματοποιήθηκαν.

Πίνακας 4-5 Ποσοστά σύνθεσης μετακαολίνη, ασβέστη, νταμαρίσιας άμμου

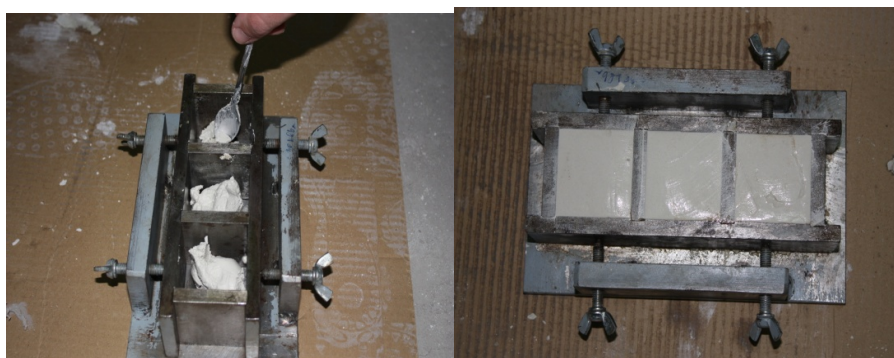
Μάζα (g)	MLN1
Νταμαρίσια άμμος	50
Μετακαολίνης	20
Ασβέστης	30
% W	41
W/K	0,8
K/A	1



Εικόνα 4.5 Μίγμα Μετακαολίνη, Ασβέστη, νταμαρίσιας άμμου και νερού

Μετά την ανάμιξη των συστατικών και την απαραίτητη προσθήκη ποσότητας νερού για την επίτευξη της κατάλληλης εργασιμότητας του μίγματος, ακολούθησε η διαδικασία της

χύτευσης των δοκιμίων σε κατάλληλες μήτρες διαστάσεων 5*5*5 cm σύμφωνα με τα διεθνή πρότυπα EN 196-1:1995 (εικόνα 4.6). Παρασκευάστηκαν 6 δοκίμια διαστάσεων 5*5*5 cm.



Εικόνα 4.6 Μήτρες δοκιμίων διαστάσεων 5*5*5 cm

Κεφάλαιο 5. Αποτελέσματα πειραματικών διεργασιών και αποτίμηση της ποζολανικής δραστηριότητας

5.1 Εισαγωγή

Στο κεφάλαιο 5 γίνεται η παράθεση των πειραματικών αποτελεσμάτων με ταυτόχρονη αποτίμηση της ποζολανικής δραστηριότητας και αξιολόγηση των αποτελεσμάτων των πειραματικών δοκιμών. Το παρόν κεφάλαιο χωρίζεται σε τέσσερις υποενότητες ανάλογα με το είδος των δοκιμών.

Η πρώτη υποενότητα περιέχει τον έλεγχο και τις αναλύσεις που πραγματοποιήθηκαν στις πρώτες ύλες. Αναλυτικότερα πραγματοποιήθηκαν οι αναλύσεις:

- α) Έλεγχος της Αγωγιμότητας,
- β) Υπέρυθρη Φασματοσκοπία Μετασχηματισμού Fourier (FTIR) ,
- γ) Διαφορική Θερμική Ανάλυση και Θερμοσταθμική Ανάλυση (DTA-TG) ,
- δ) Φθορισμομετρία Ακτίνων X (XRF) ,
- ε) Περίθλαση Ακτίνων X (XRD) .

Στην δεύτερη υποενότητα περιέχονται τα αποτελέσματα και την αποτίμηση των προκαταρκτικών μελετών για τον έλεγχο της ποζολανικής δραστηριότητας τόσο της ιπτάμενης τέφρας όσο και του μετακαολίνης που πραγματοποιήθηκαν (από χημικής πλευράς) στα διαλύματα. Οι μελέτες που πραγματοποιήθηκαν και επιβεβαίωσαν την ποζολανική δραστηριότητα της ιπτάμενης τέφρας και του μετακαολίνης ήταν:

- α) Έλεγχος της Αγωγιμότητας,
- β) Υπέρυθρη Φασματοσκοπία Μετασχηματισμού Fourier (FTIR) ,
- γ) Διαφορική Θερμική Ανάλυση και Θερμοσταθμική Ανάλυση (DTA-TG) ,
- δ) Φθορισμομετρία Ακτίνων X (XRF) .

Αναλυτικότερα, στην αξιολόγηση των αποτελεσμάτων περιλαμβάνονται διαγράμματα αγωγιμότητας-χρόνου, φάσματα υπέρυθρης φασματοσκοπίας και διαφορικής θερμικής ανάλυσης και για περισσότερες πληροφορίες πραγματοποιήθηκαν αναλύσεις με την φθορισμομετρία ακτίνων X.

Η τρίτη υποενότητα περιέχει την αποτίμηση της ποζολανικής δραστηριότητας (από μηχανικής πλευράς) με μηχανικές ιδιότητες, η οποία πραγματοποιήθηκε με τις εξής τεχνικές :

- α) Αντοχή σε θλίψη και σε κάμψη ,
- β) Μέτρηση υπερήχων ,
- γ) Αντοχή σε άλατα .

Στα αποτελέσματα των μηχανικών αναλύσεων και στην αποτίμηση των ποζολανικών ιδιοτήτων με μηχανικές ιδιότητες περιλαμβάνονται τα διαγράμματα τάσης-παραμόρφωσης των δοκιμίων, πίνακες με τα αποτελέσματα των μετρήσεων υπερήχων και πίνακες με τα αποτελέσματα αντοχών σε άλατα.

Η τέταρτη υποενότητα περιλαμβάνει την μελέτη της συμπεριφοράς των δοκιμίων στην επίδραση ύδατος, η οποία πραγματοποιήθηκε με δείκτες την τριχοειδή αναρρίχηση και τον κορεσμό. Στην ενότητα αυτή υπάρχουν αναλυτικοί πίνακες και διαγράμματα με τα αποτελέσματα των αναλύσεων της τριχοειδούς αναρρίχησης και του κορεσμού που πραγματοποιήθηκαν στα δοκίμια.

Τέλος πραγματοποιήθηκε και η μελέτη του προσδιορισμού του ενεργού Si στα διαλύματα των ιπτάμενων τερφών με το υδροξείδιο του ασβεστίου. Στην ενότητα αυτή υπάρχουν αναλυτικά πίνακες με τα αποτελέσματα των αναλύσεων της φθορισμομετρίας ακτίνων X.

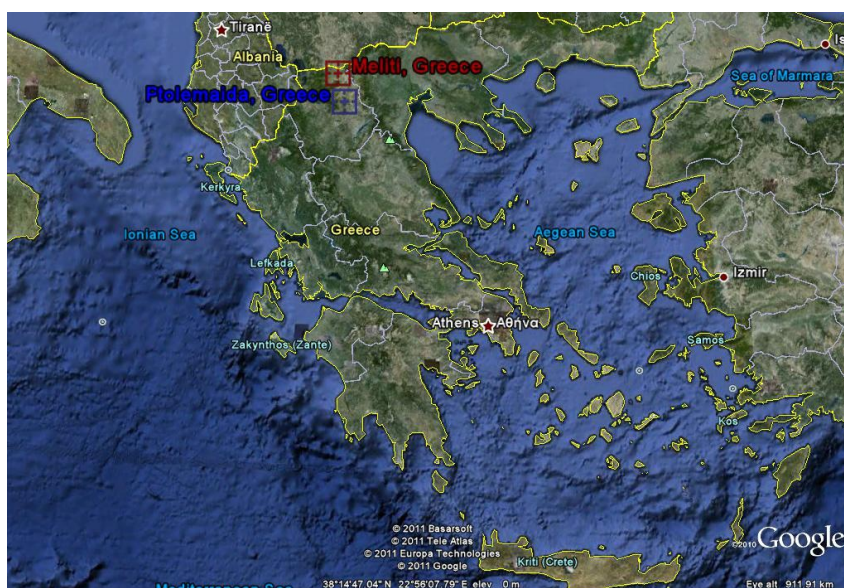
5.2 Αποτελέσματα ελέγχου πρώτων υλών

Οι αναλύσεις των πρώτων υλών αποτελούν σημαντικό κομμάτι για την εξαγωγή συμπερασμάτων και την αιτιολόγηση της ποζολανικής δραστηρότητας. Οι πρώτες ύλες που αναλύθηκαν ήταν:

1. Ιπτάμενες τέφρες Μελίτης-Αγλάδας και Πτολεμαΐδας (ΛΙΠΤΟΛ)
2. Μετακαολίνη
3. Υδραυλική άσβεστος και ασβέστης
4. Αδρανή

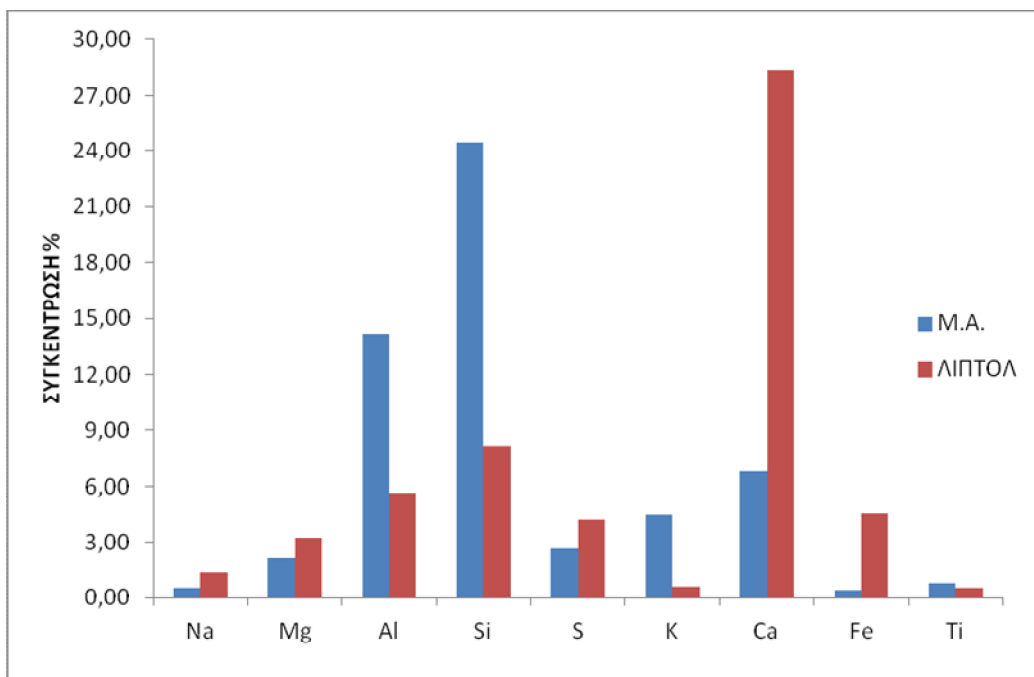
5.2.1 Ιπτάμενες τέφρες Μελίτης-Αγλάδας και Πτολεμαΐδας

Στην πειραματική μελέτη χρησιμοποιήθηκαν ιπτάμενες τέφρες που προέρχονται από τους ατμοηλεκτρικούς σταθμούς της Μελίτη-Αγλάδα και της Πτολεμαΐδας. Πρόκειται για δύο κοντινούς ηλεκτροπαραγωγικούς σταθμούς της Βόρειας Ελλάδας.(εικόνα 5.1)

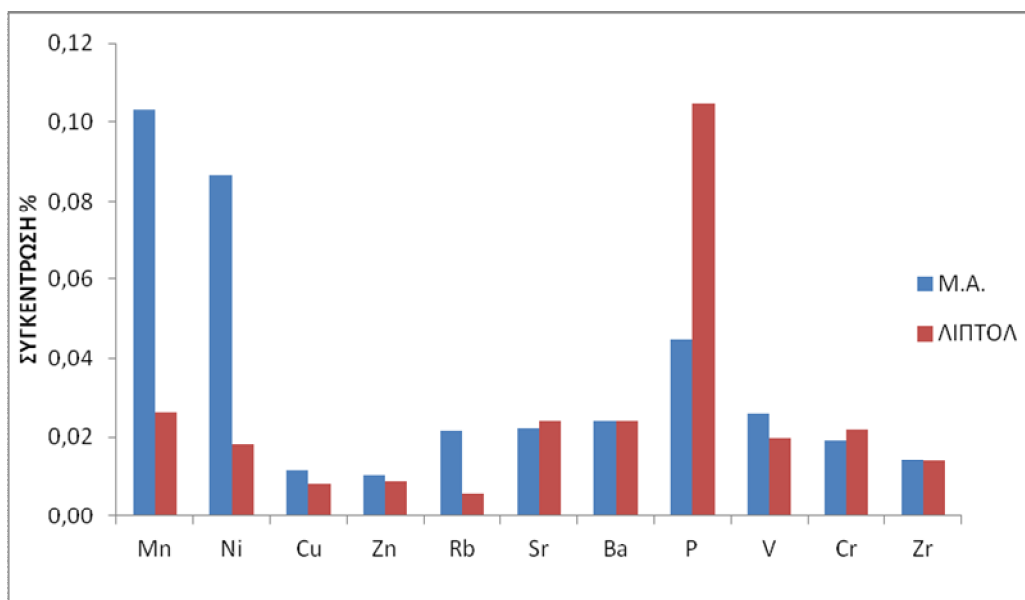


Εικόνα 5.1 Οι περιοχές Μελίτης Αγλάδας και Πτολεμαΐδας

Οι ιπτάμενες τέφρες αναλύθηκαν αρχικά, με την μέθοδο φθορισμομετρίας ακτίνων Χ με ενεργειακή διασπορά και τα αποτελέσματα παρουσιάζονται στα διαγράμματα 5-1,5-2 και 5-3 καθώς και στον πίνακα 5.1.



Διάγραμμα 5-1 Ραβδόγραμμα στοιχείων ιπτάμενων τεφρών σε μεγάλη συγκέντρωση

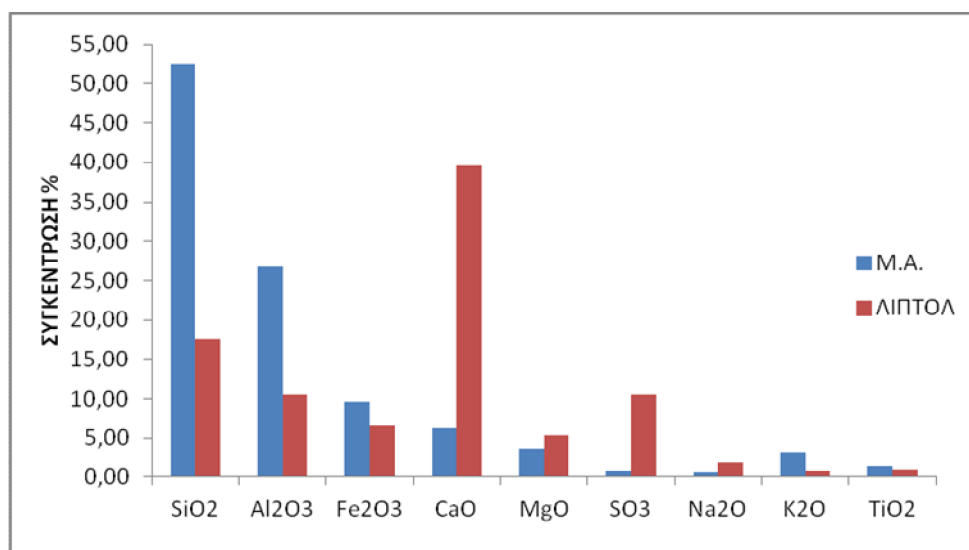


Διάγραμμα 5-2 Ραβδόγραμμα στοιχείων ιπτάμενων τεφρών σε μικρή συγκέντρωση

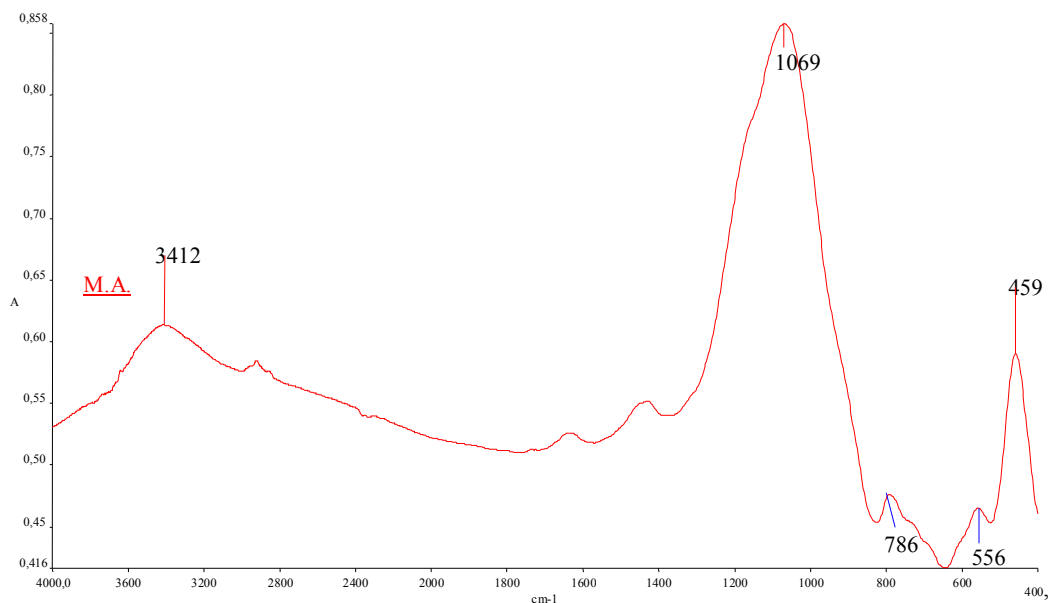
Πίνακας 5-1 Περιεκτικότητα ιπτάμενων τεφρών σε οξείδια

	Μ.Α.	ΛΙΠΤΟΛ
SiO ₂	52,37%	17,52%
Al ₂ O ₃	26,72%	10,59%
Fe ₂ O ₃	9,67%	6,51%
CaO	6,30%	39,65%
MgO	3,58%	5,38%
SO ₃	0,75%	10,47%
Na ₂ O	0,67%	1,84%
K ₂ O	3,19%	0,73%
TiO ₂	1,31%	0,88%
MnO	0,10%	0,02%
P ₂ O ₅	0,22%	0,22%

Αξίζει να τονιστεί ότι η ιπτάμενη τέφρα από την Μελίτη-Αχλάδα περιέχει μεγάλο ποσοστό αργιλοπυριτικών ενώσεων και πιο συγκεκριμένα πάνω από 50% οξείδιο του πυριτίου και πάνω από 25% οξείδιο του αργιλίου. Η ιπτάμενη τέφρα από την Πτολεμαΐδα περιέχει μεγάλο ποσοστό ενώσεων του ασβεστίου, όπου το ποσοστό του οξειδίου του ασβεστίου πλησιάζει το 40 %.

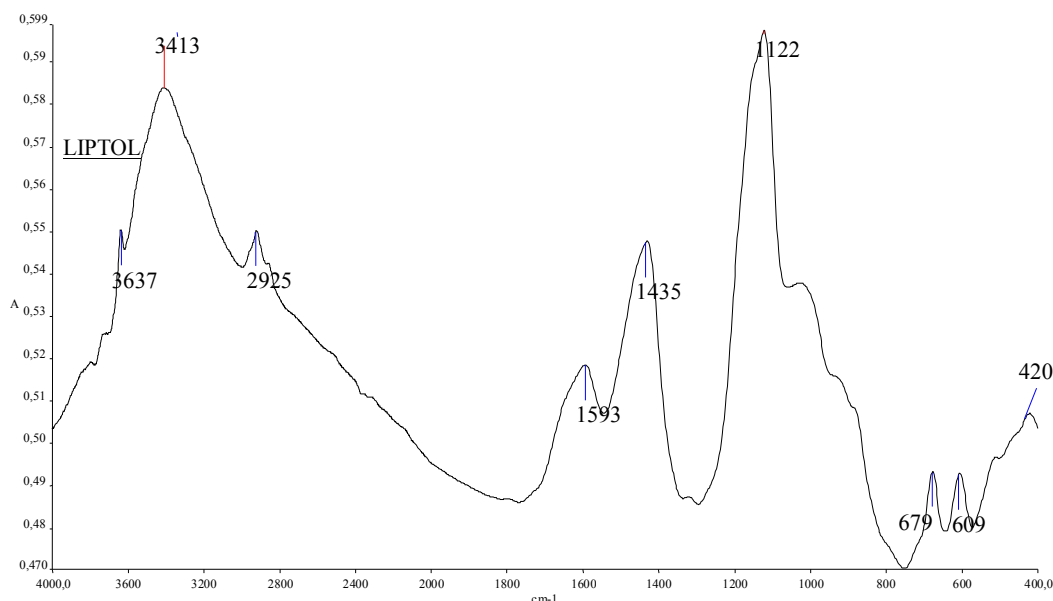


Διάγραμμα 5-3 Ραβδόγραμμα οξειδίων ιπτάμενων τεφρών με μεγάλη συγκέντρωση



Σχήμα 5-1 Φάσμα υπέρυθρης φασματοσκοπίας ιπτάμενης τέφρας M.A.

Η ανάλυση της υπέρυθρης φασματοσκοπίας μετασχηματισμού Fourier για την ιπτάμενη τέφρα Μελίτης-Αχλάδας (σχήμα 5-1) επιβεβαιώνει την ανάλυση της φθορισμομετρίας ακτίνων X καθώς εμφανίζει μια έντονη κορυφή στα 1069 cm^{-1} η οποία οφείλεται σε δεσμούς Si-O του SiO_2 της ιπτάμενης τέφρας. Στα 556 cm^{-1} , 786 cm^{-1} και στα 3412 cm^{-1} εμφανίζονται οι αργιλοπυριτικές ενώσεις. Στα 459 cm^{-1} εμφανίζεται η απορρόφηση της ένωσης Fe_2O_3 . Η ανάλυση της υπέρυθρης φασματοσκοπίας συμβαδίζει με την χημική και ορυκτολογική ανάλυση του καθηγητή κ. Κωστάκη, όπου για την Μελίτη-Αχλάδα βρήκε ότι περιέχει μεγάλες ποσότητες σε άμορφη φάση (υαλώδη συστατικά) που είναι κυρίως SiO_2 και Al_2O_3 και μικρότερες ποσότητες από μολύβη ($3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$), αστρίους (ενώσεις Al και Si), χαλαζία (SiO_2), σμύριδα (κυρίως από Al_2O_3), αιματίτης(Fe_2O_3) και μαγνητίτη ($\text{FeO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$) [20].

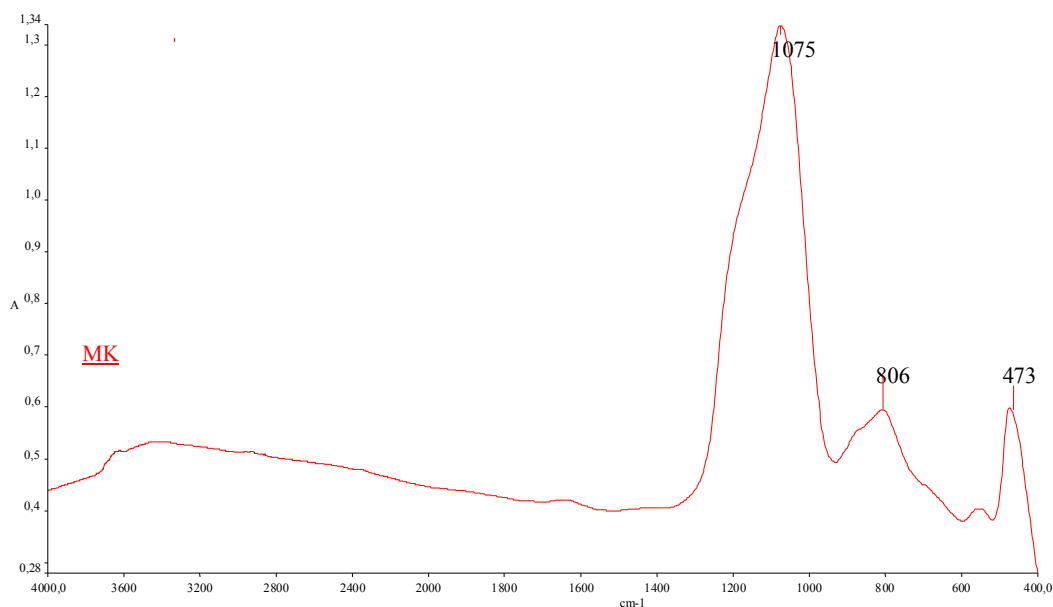


Σχήμα 5-2 Φάσμα υπέρυθρης φασματοσκοπίας ιπτάμενης τέφρας ΛΙΠΤΟΛ

Η ανάλυση του φάσματος υπέρυθρης ακτινοβολίας για την ιπτάμενη τέφρα Πτολεμαΐδας (ΛΙΠΤΟΛ) έδειξε ότι αποτελείται από $\text{Ca}(\text{OH})_2$ (3637 cm^{-1}), αργιλοπυριτικές ενώσεις (απορροφήσεις στα $1080\text{-}1100 \text{ cm}^{-1}$), ενώσεις του ασβεστίου (1435 cm^{-1}), ανυδρίτη (1593 cm^{-1}), αλλά έχει και γύψο ($3413, 1122, 679\text{-}609 \text{ cm}^{-1}$) (σχήμα 5-2). Η επιβεβαίωση γίνεται από την χημική και ορυκτολογική ανάλυση του κ. Κωστάκη όπου αναφέρεται ότι στην ιπτάμενη τέφρα Πτολεμαΐδας περιέχονται από άμορφη φάση, ανυδρίτη (CaSO_4), ασβέστη (CaO), γελενίτη ($\text{Ca}_2\text{Al}[\text{AlSiO}_7]$, άστριους $\{(\text{Ca}, \text{Na})[\text{Si}, \text{Al}]_4\text{O}_8\}$ -($\text{K}, \text{Na})[(\text{Si}, \text{Al})_4\text{O}_8]\}$, χαλαζία (SiO_2), μικρές ποσότητες ασβεστίτη (CaCO_3), μπραουνμυλερίτη $\{\text{Ca}_2(\text{Al}, \text{Fe})_2\text{O}_5\}$, Ca_2SiO_4 και πολύ μικρές ποσότητες ή ίχνη από φυσική μαγνησία σε κονδυλώδη μορφή (περίκλαστο, MgO), αιματίτη (Fe_2O_3), μοσχοβίτη ($\text{KAl}_2(\text{AlSi}_3)\text{O}_{10}(\text{OH})_2$), ιλίτη ($(\text{K}, \text{H}_3\text{O})(\text{Al}, \text{Mg}, \text{Fe})_2(\text{Si}, \text{Al})_4\text{O}_{10}[(\text{OH})_2, (\text{H}_2\text{O})]$) και μερβινίτη ($\text{Ca}_3\text{Mg}[\text{SiO}_4]_2$) ή και μαγνητίτη ($\text{FeO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$) [20].

5.2.2 Μετακαολίνη

Στο φάσμα υπέρυθρης ακτινοβολίας του μετακαολίνη, λόγω της επεξεργασίας του στους 600°C , δεν εμφανίζεται η απορρόφηση των κρυσταλλικών νερών στα 3500 cm^{-1} και εμφανίζει τις γνωστές απορροφήσεις του μετακαολίνη περίπου στα $1080, 810$ και 470 cm^{-1} (σχήμα 5-3). Η ανάλυση φθορισμομετρίας ακτίνων X για τον μετακαολίνη αποδεικνύει την μεγάλη περιεκτικότητα σε αργιλοπυριτικές ενώσεις που περιέχει στην σύστασή του, πίνακας 5-2.

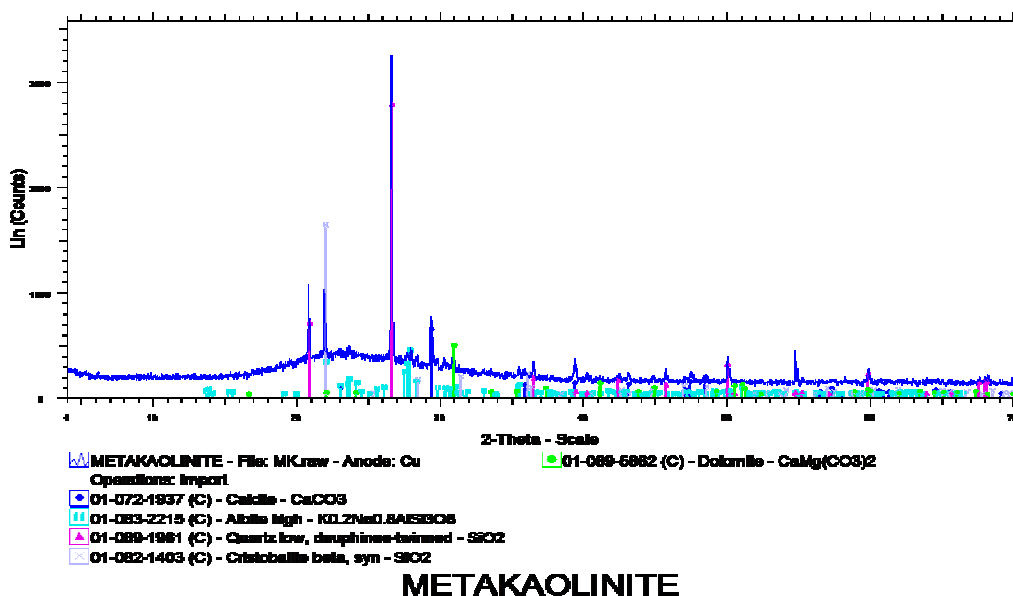


Σχήμα 5-3 Φάσμα υπέρυθρης φασματοσκοπίας ιπτάμενης τέφρας Μετακαολίνη

Πίνακας 5-2 % Περιεκτικότητα Μετακαολίνη σε οξείδια

Ενώσεις	Περιεκτικότητα
Al_2O_3	41,69
SiO_2	56,94
TiO_2	2,271
Fe_2O_3	1,507
Na_2O	0,431
P_2O_5	0,4376

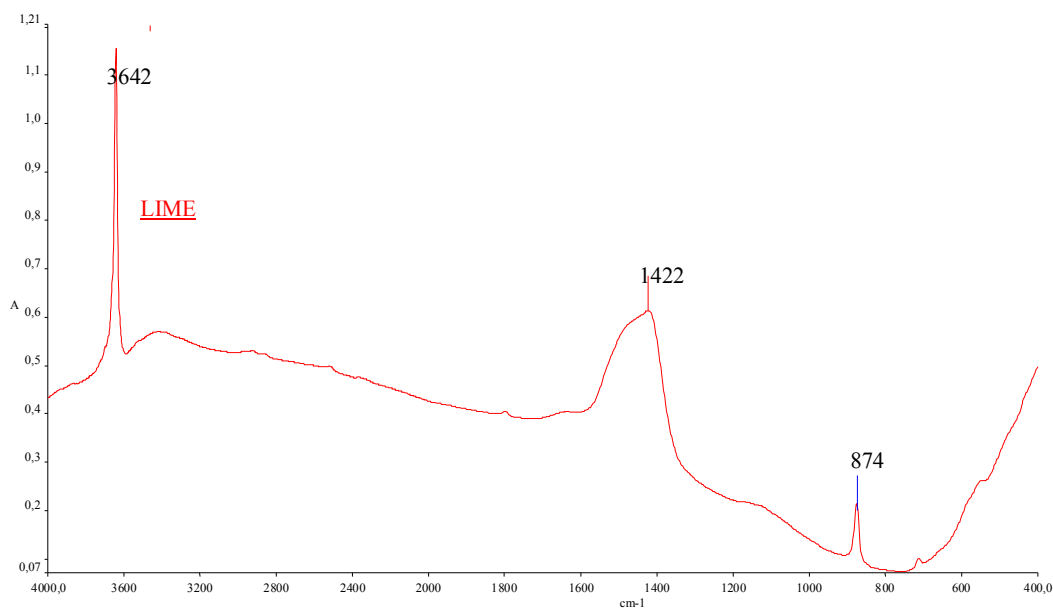
Από την ορυκτολογική ανάλυση περίθλασης ακτίνων Χ του ομότιμου καθηγητή κ. Περδικάτση για το δείγμα μετακαολίνη προκύπτει ότι περιέχει χαλαζία σε ποσοστό 58,8% και ιλλίτη σε ποσοστό 41,2 % (σχήμα 5-4). Επίσης από το δελτίο αναφοράς της εταιρείας Δαλκαφούκη Οίκος ΕΠΕ, από την οποία προέρχεται ο μετακαολίνης αναφέρεται ότι η ειδική επιφάνεια είναι $17 \text{ m}^2/\text{g}$ και το ειδικό βάρος είναι $2,4 \text{ g/cm}^3$. Η ανάλυση της κοκκομετρίας για το δείγμα μετακαολίνη, παρουσίασε ότι το 95 % των κόκκων είναι μικρότερο από τα $80 \mu\text{m}$, σημαντικό στοιχείο για την δραστικότητα του μετακαολίνης.



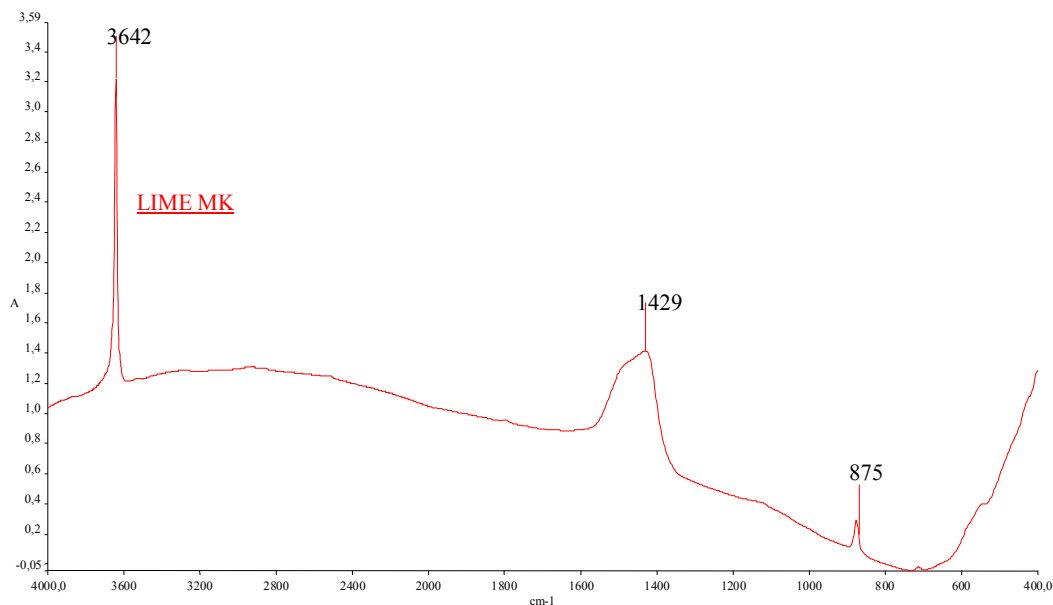
Σχήμα 5-4 Φάσμα ανάλυσης περίθλασης ακτίνων X δείγματος Μετακαολίνη

5.2.3 Υδραυλική άσβεστος και ασβέστης

Για τον ασβέστη του εμπορίου που χρησιμοποιήθηκε η ανάλυση της υπέρυθρης φασματοσκοπίας (σχήμα 5-5) έδειξε ότι υπάρχει μια απορρόφηση (3642 cm^{-1}) η οποία οφείλεται στον πορτλανδίτη που περιέχει και δύο κορυφές μικρότερης έντασης (1422 και 874 cm^{-1}) λόγω της παρουσίας του ασβεστίτη. Αντίστοιχες κορυφές εμφανίζει ο ασβέστης που χρησιμοποιήθηκε σε συνδυασμό με τον μετακαολίνη (σχήμα 5-6). Η κορυφή στα 3642 cm^{-1} αφορά στο Ca(OH)_2 και οι κορυφές στα $1429, 875 \text{ cm}^{-1}$ στο ανθρακικό ασβέστιο.

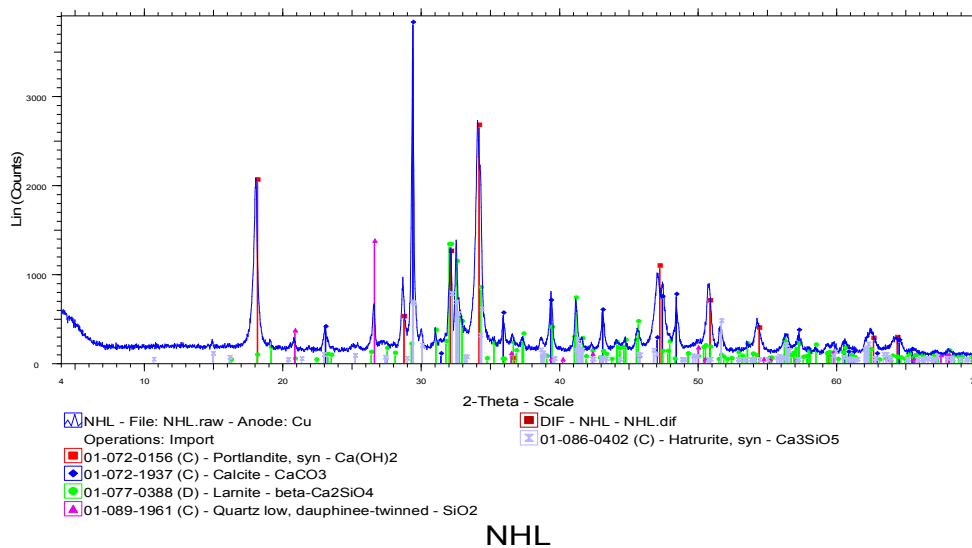


Σχήμα 5-5 Φάσμα υπέρυθρης φασματοσκοπίας ασβέστη εμπορίου



Σχήμα 5-6 Φάσμα υπέρυθρης φασματοσκοπίας ασβέστη Μετακαολίνη

Η ανάλυση της περίθλασης ακτίνων X για την υδραυλική άσβεστο παρουσίασε τα αποτελέσματα: Quartz 3.60%, C₂S beta 21.97%, C₃S 13.48%, Calcite 26.48% και Portlandite 34.18%(σχήμα 5-7).



Σχήμα 5-7 Φάσμα ανάλυσης περίθλασης ακτίνων X δείγματος NHL

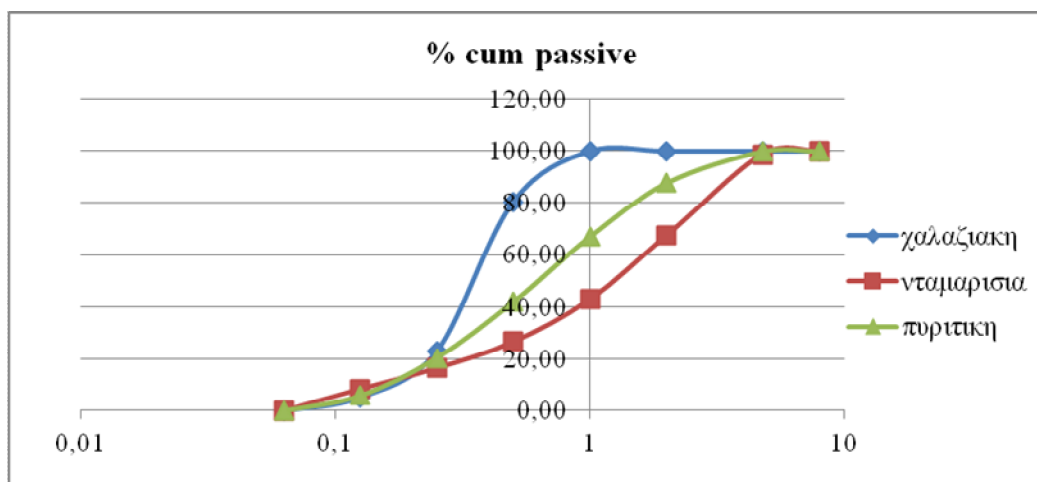
5.2.4 Αδρανή

Οι πρώτες αναλύσεις που πραγματοποιήθηκαν στα αδρανή ήταν η ανάλυση της κοκκομετρίας και η οποία παρουσιάζεται στον πίνακα 5-3 και στο διάγραμμα 5-4. Συγκρίνοντας τα αδρανή γίνεται αντιληπτό πως η χαλαζιακή άμμος έχει τα μικρότερα κοκκομετρικά κλάσματα από τις τρεις (πάνω από το 80% βρίσκεται κάτω από το 0,5 mm), η

πυριτική άμμος εμφανίζει μια ομοιόμορφη κατανομή στα κλάσματα (περιέχει περίπου 20% από τα κλάσματα 1, 0,5, 0,25 mm και περίπου 14% από τα κλάσματα 2 και 0.5 mm) ενώ η νταμαρίσια άμμος περιέχει τις μεγαλύτερες ποσότητες στα κλάσματα 2, 1 και 0,5 mm (περίπου 70%).

Πίνακας 5-3 Κοκκομετρική κατανομή αδρανών

Κοκκομετρικό κλάσμα	Νταμαρίσια άμμος	Πυριτική άμμος	Χαλαζιακή άμμος
Διάμετρος κόσκινου (mm)	% Διερχόμενο	% Διερχόμενο	% Διερχόμενο
8	0,00	0,00	0,00
4,75	1,44	0,13	0,00
2	31,16	12,08	0,00
1	24,58	20,79	0,00
0,5	16,12	25,08	19,43
0,25	10,17	21,44	57,56
0,125	8,12	14,75	17,91
0,063	8,41	5,74	5,09
sum	100,00	100,00	100,00



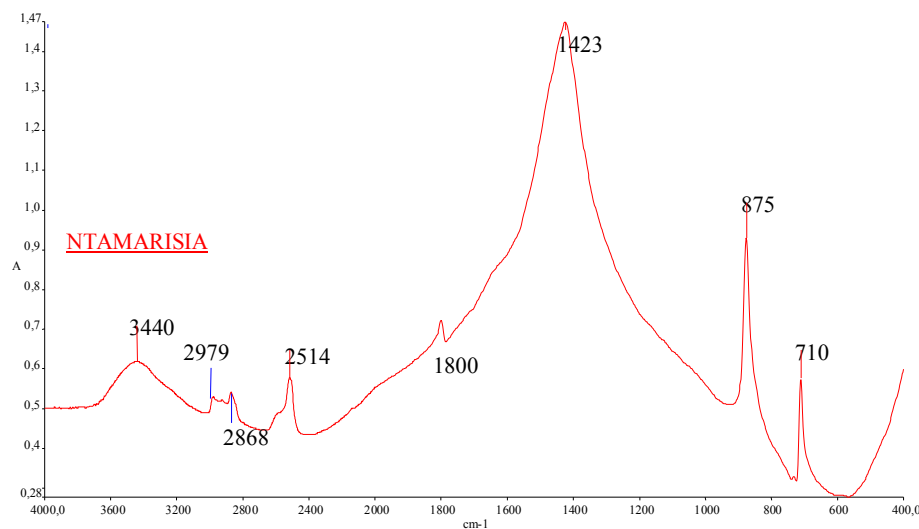
Διάγραμμα 5-4 Διάγραμμα κοκκομετρικής κατανομής αδρανών

Για τα αδρανή που χρησιμοποιήθηκαν οι τιμές της αγωγιμότητας του παρουσιάζονται στον πίνακα 5-4.

Πίνακας 5-4 Αγωγιμότητα αδρανών

	ΑΓΩΓΙΜΟΤΗΤΑ (μS/cm)
Νταμαρίσια άμμος	290
Πυριτική άμμος	69,2
Χαλαζιακή άμμος	494

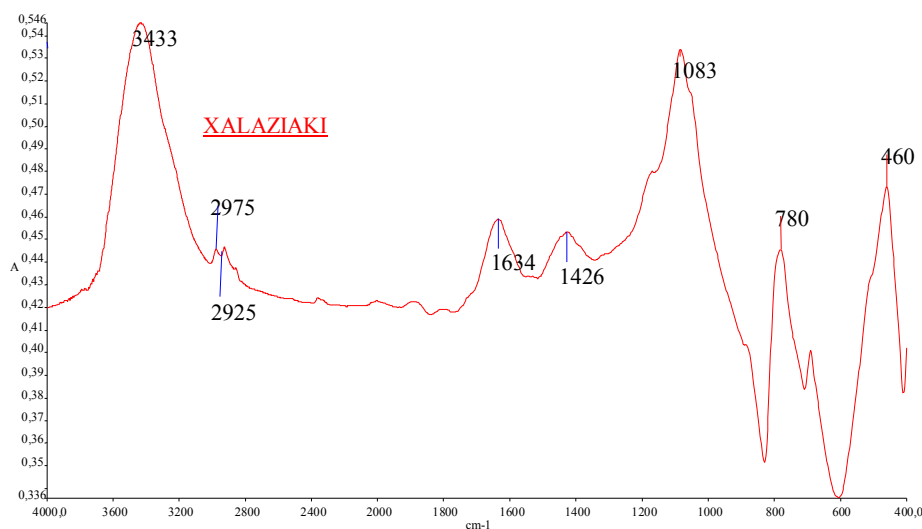
Η ανάλυση υπερύθρου για τα δείγματα των αδρανών έδειξε ότι στην νταμαρίσια άμμο (σχήμα 5-8) υπάρχουν κυρίως ασβεστολιθικά συστατικά, στην πυριτική άμμο (σχήμα 5-9) υπάρχουν πυριτικά ορυκτά-όπως αλβίτης ($700-800\text{ cm}^{-1}$), πλαγιόκλαστα (459 cm^{-1}), χαλαζίας (1065 cm^{-1}), ασβεστίτης (1433 cm^{-1}) - και στην χαλαζιακή άμμο (σχήμα 5-10) χαλαζίας (1083 cm^{-1}) και μικρή ποσότητα αργιλοπυριτικών συστατικών.



Σχήμα 5-8 Φάσμα υπέρυθρης φασματοσκοπίας νταμαρίσιας άμμου



Σχήμα 5-9 Φάσμα υπέρυθρης φασματοσκοπίας πυριτικής άμμου



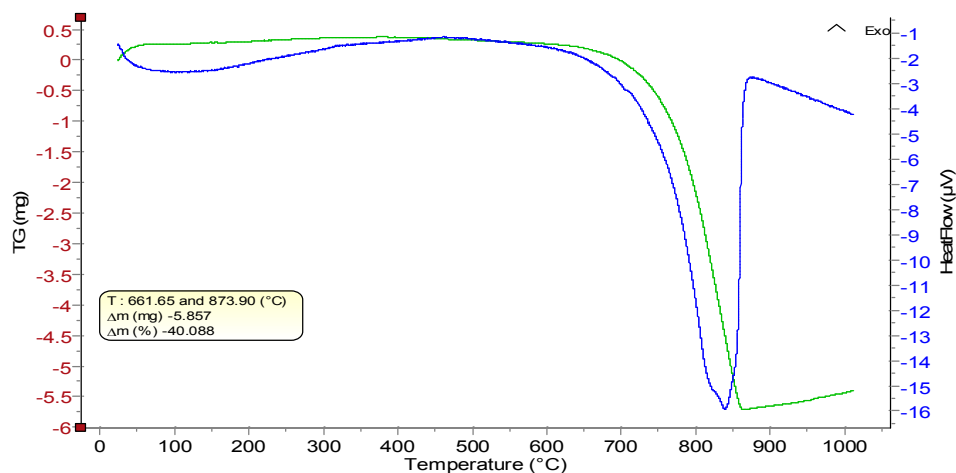
Σχήμα 5-10 Φάσμα υπέρυθρης φασματοσκοπίας χαλαζιακής άμμου

Η ανάλυση της φθορισμομετρίας ακτίνων X (πίνακας 5-5) αποδεικνύει την ασβεστολιθική σύσταση της νταμαρίσιας άμμου. Η σύσταση της πυριτικής άμμου χαρακτηρίζεται ως αργιλοπυριτική αφού περιέχει πάνω από 70 % στην σύσταση του από το Al_2O_3 και το SiO_2 , ενώ για την χαλαζιακή άμμο προκύπτει η επιβεβαίωση της πυριτικής σύστασης, με το ποσοστό του SiO_2 να υπερβαίνει το 85 %.

Πίνακας 5-5 Περιεκτικότητα αδρανών σε οξείδια

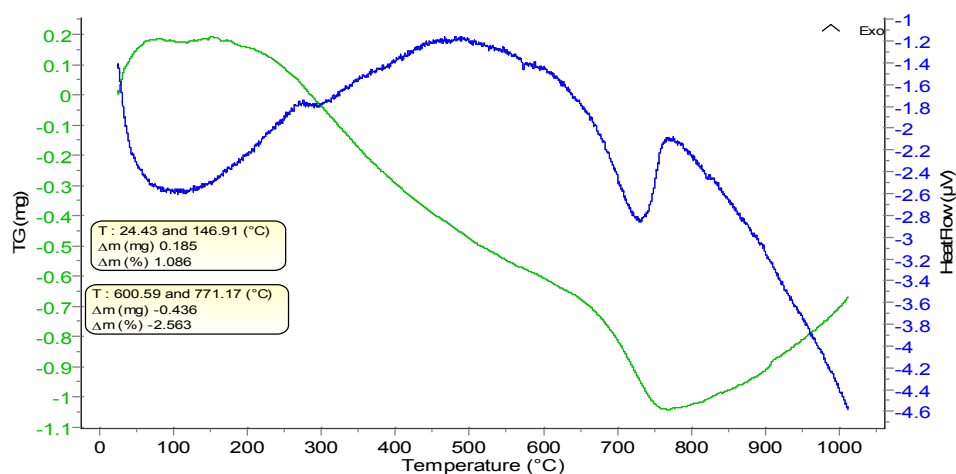
	Νταμαρίσια άμμος	Πυριτική άμμος	Χαλαζιακή άμμος
Na_2O	0,978	3,036	0,553
MgO	1,651	0,486	0,345
Al_2O_3	0,1488	10,18	2,362
SiO_2	0,3416	64,2	86,4
P_2O_5	0,1491	0,3338	0,3746
CaO	57,81	4,22	0,515
SrO	0,2342	< 0,1	< 0,1
K_2O	< 0,1	3,659	0,2011
TiO_2	< 0,1	0,1826	0,1303
Fe_2O_3	< 0,1	1,361	0,3692

Η κορυφή της ενδόθερμης αντίδρασης που γίνεται αντιληπτή από το διάγραμμα θερμοσταθμικής ανάλυσης της νταμαρίσιας άμμου (σχήμα 5-11) αποδίδεται στο ανθρακικό ασβέστιο του δείγματος. Το μεγάλο ποσοστό της απώλειας μάζας αποδεικνύει την μεγάλη περιεκτικότητα σε οξείδιο του ασβεστίου και επιβεβαιώνει τις αναλύσεις υπέρυθρης φασματοσκοπίας και φθορισμομετρίας ακτίνων X.



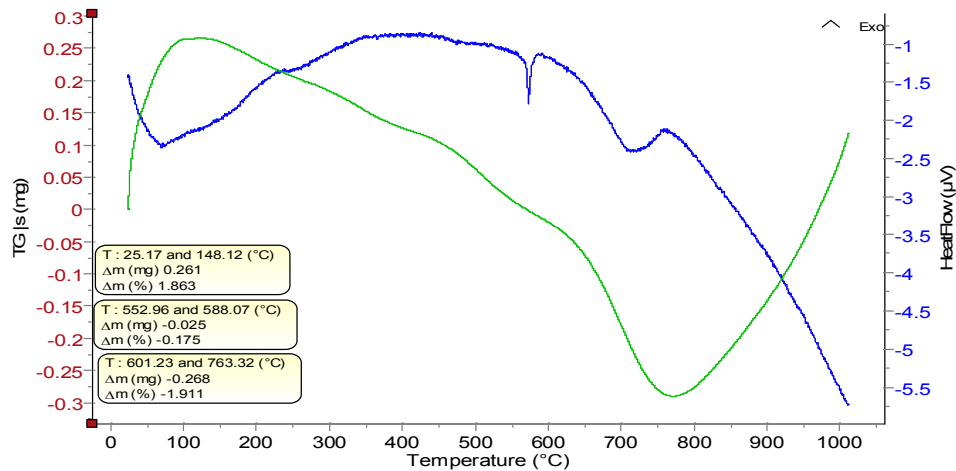
Σχήμα 5-11 Θερμοσταθμική ανάλυση νταμαρίσιας άμμου

Η θερμοσταθμική ανάλυση της πυριτικής άμμου (σχήμα 5-12) απέδωσε μια ενδόθερμη κορυφή στους 600-800 °C η οποία οφείλεται στο ανθρακικό ασβέστιο του δείγματος.



Σχήμα 5-12 Θερμοσταθμική ανάλυση πυριτικής άμμου

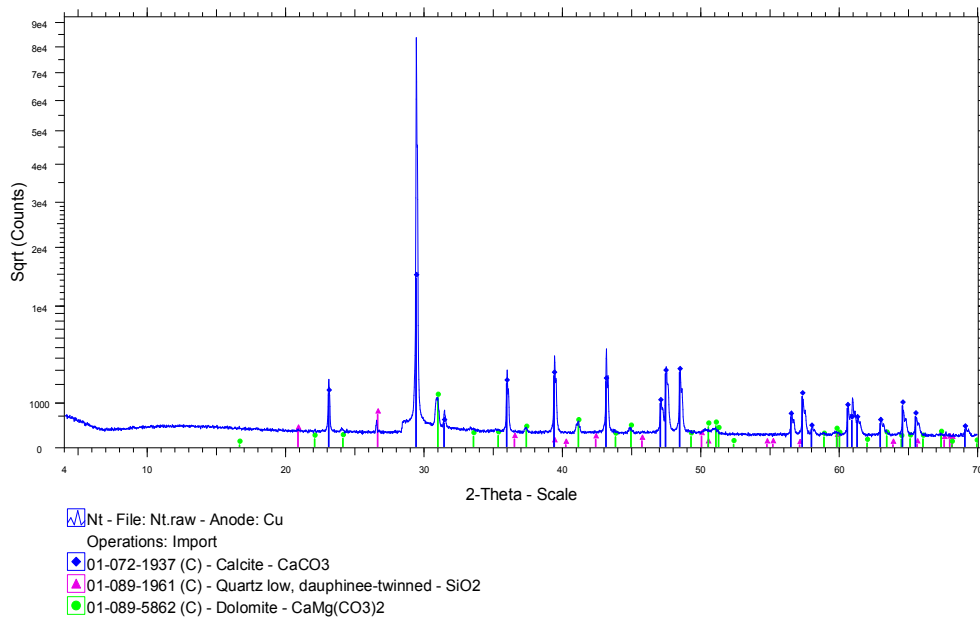
Η θερμοσταθμική ανάλυση της χαλαζιακής άμμου (σχήμα 5-13) έδειξε ότι υπάρχει ένα ποσοστό ανθρακικού ασβεστίου που απομακρύνεται σαν ενδόθερμη αντίδραση (θερμοκρασιακή μεταβολή) (ποσοστό περίπου 2%) και μια ενδόθερμη κορυφή (θερμοκρασιακή μεταβολή) η οποία οφείλεται στο SiO_2 του χαλαζία και την μετατροπή αυτού από την α φάση σε β σύμφωνα με την θεωρία Landau [61].



Σχήμα 5-13 Θερμοσταθμική ανάλυση χαλαζιακής άμμου

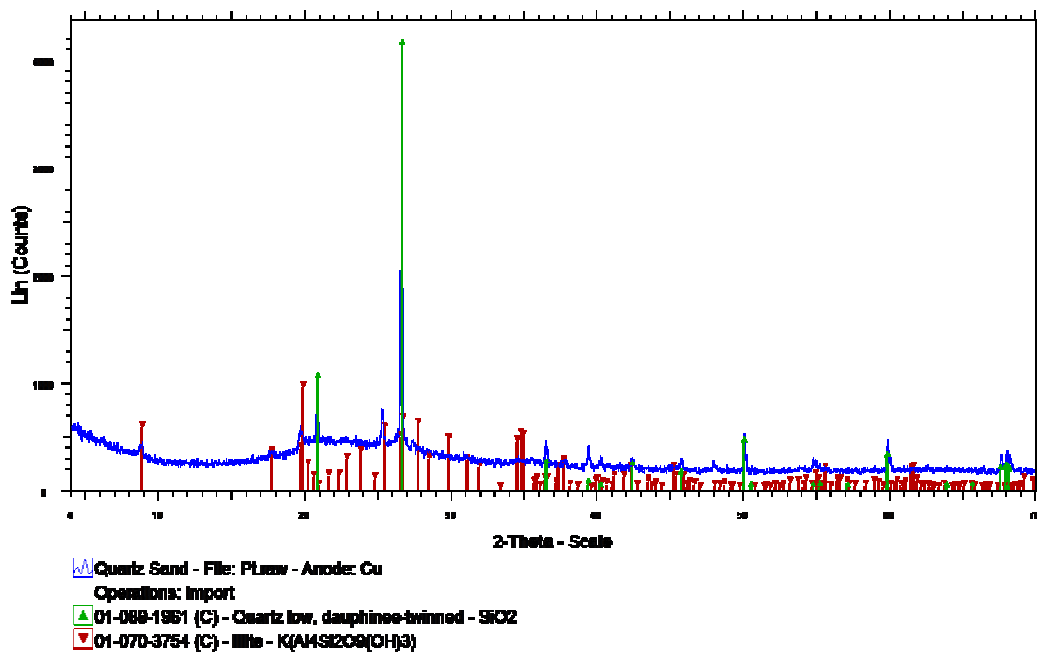
Η ανάλυση της μεθόδου περίθλασης ακτίνων X για τα δείγματα των αδρανών επιβεβαίωσε τις προηγούμενες αναλύσεις. Χαρακτηριστικά παρουσίασε τα εξής αποτελέσματα:

- Για την νταμαρίσια άμμο: Ασβεστίτη 90,57%, Δολομίτη 9,08%, Χαλαζία 0,35% (σχήμα 5-14)
- Για την πυριτική άμμο: Ασβεστίτη 46,0%, Πλαγιόκλαστο Αλβίτη 21,7%, Χαλαζία 32,30% (σχήμα 5-15)
- Για την χαλαζιακή άμμο: Χαλαζία 96,55%, Πλαγιόκλαστο 1,32%, Μικροκλινή 1,06% (σχήμα 5-16)



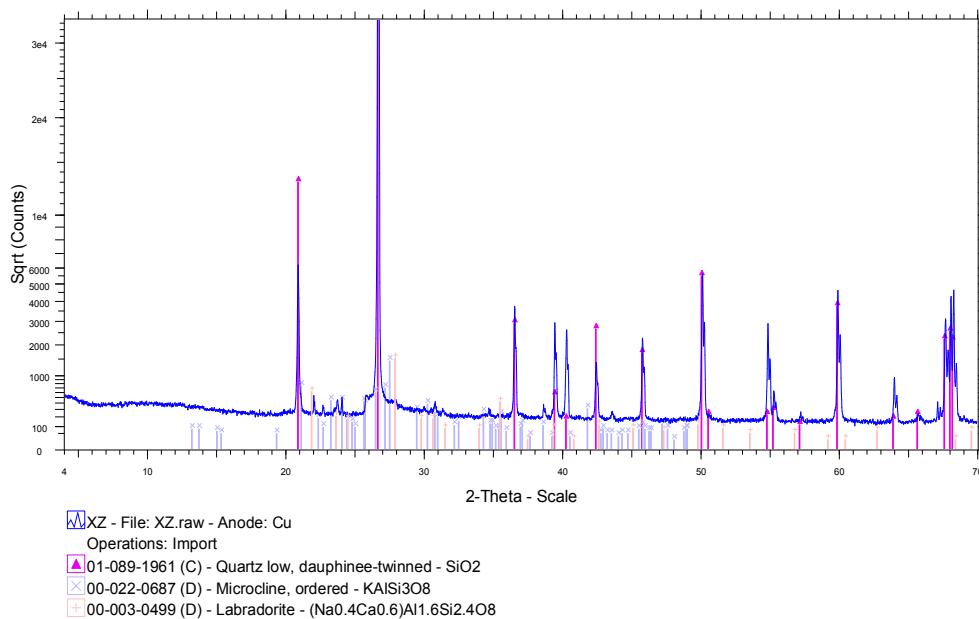
Nt

Σχήμα 5-14 Φάσμα ανάλυσης περίθλασης ακτίνων X δείγματος νταμαρίσιας άμμου



Quartz Sand

Σχήμα 5-15 Φάσμα ανάλυσης περίθλασης ακτίνων X δείγματος πυριτικής άμμου

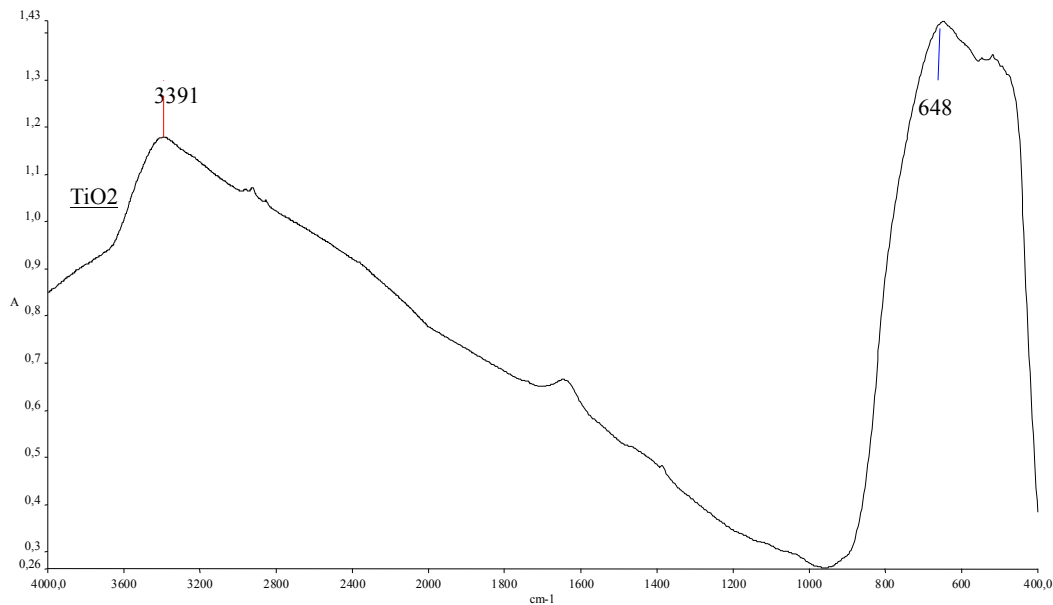


XZ

Σχήμα 5-16 Φάσμα ανάλυσης περίθλασης ακτίνων X δείγματος χαλαζιακής άμμου

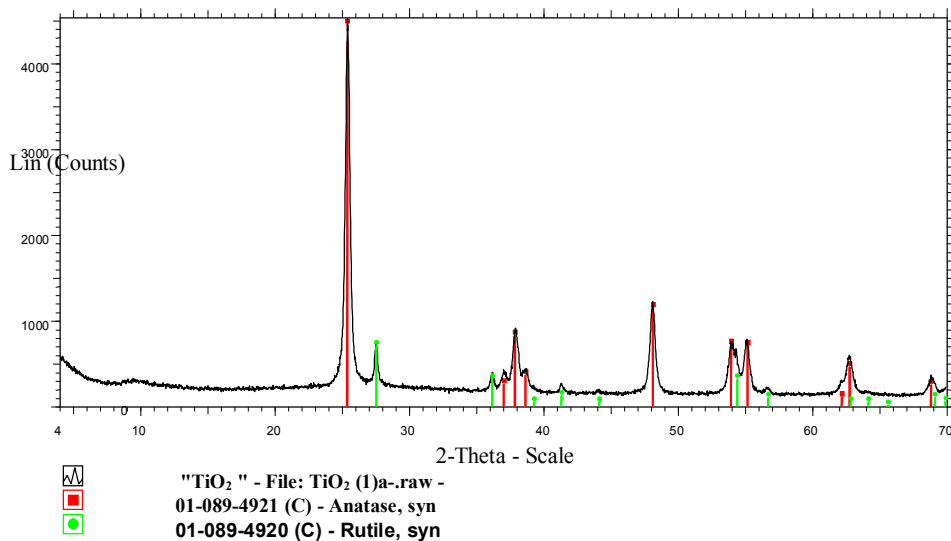
5.2.5 Νανο-τιτανία

Τέλος παρατίθεται και το φάσμα υπέρυθρης φασματοσκοπίας της νανο-τιτανίας (σχήμα 5-17) που χρησιμοποιήθηκε καθώς και το φάσμα περίθλασιμετρίας ακτίνων X (σχήμα 5-18).



Σχήμα 5-17 Φάσμα υπέρυθρης φασματοσκοπίας νανο-τιτανίας

Η ορυκτολογική ανάλυση XRD του δείγματος της νανο-τιτανίας (σχήμα 5.18) έδειξε ότι στην σύνθεση της υπάρχει TiO_2 με την μορφή ανατάσιου σε ποσοστό 88,8 % και ρουτιλίου σε ποσοστό 11,2 %. Το μέγεθος των κρυστάλλων υπολογίστηκε με την μέθοδο Scherrer και βρέθηκε ότι για το TiO_2 με την μορφή ανατάσιου 208,2 Å (ή 20,8 nm). Επίσης βρέθηκε ότι το μέγεθος των κόκκων είναι 38-127 nm και η ειδική επιφάνεια είναι 100-150 m^2/g , καθαρότητας 99%.



Σχήμα 5-18 Φάσμα ανάλυσης περίθλασης ακτίνων X δείγματος νανο-τιτανίας

5.3 Αποτελέσματα προκαταρκτικών μελετών ελέγχου ποζολανικής δραστηριότητας σε υδατικά διαλύματα

Σε αυτήν την ενότητα, όπως αναφέρθηκε και στην εισαγωγή, υπάρχουν τα αποτελέσματα και ο σχολιασμός των αναλύσεων που πραγματοποιήθηκαν στα υδατικά διαλύματα που περιέχουν:

- i. Ιπτάμενη Τέφρα με Ca(OH)₂
- ii. Ιπτάμενη Τέφρα με Ca(OH)₂ και TiO₂
- iii. Μετακαολίνη με Ca(OH)₂

Κρίνεται σκόπιμο να επαναληφθεί ότι οι συνθήκες παρασκευής των διαλυμάτων παρέμειναν σταθερές εκτός από τις αλλαγές που προαναφέρθηκαν στον κεφάλαιο 4.

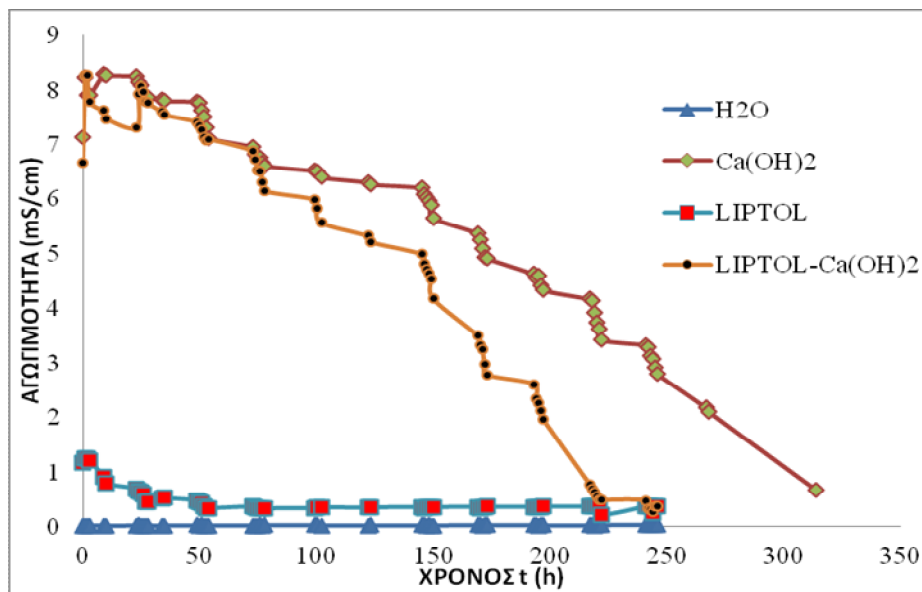
5.3.1 Ιπτάμενη Τέφρα με Ca(OH)₂

5.3.1.1 Διαλύματα Ιπτάμενης Τέφρας με Ca(OH)₂ σε αναλογία 1:1

Τα πρώτα διαλύματα που παρασκευάστηκαν και μελετήθηκαν ήταν τα διαλύματα ιπτάμενης τέφρας Πτολεμαΐδας (ΛΗΠΤΟΛ) με Ca(OH)₂ και ιπτάμενης τέφρας Μελίτης-Αγλάδας με Ca(OH)₂ σε αναλογία 1:1.

5.3.1.1.1 Διάλυμα Ιπτάμενης Τέφρας ΛΙΠΤΟΛ

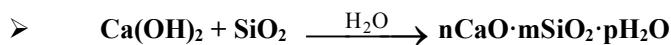
Το πρώτο διάλυμα που παρασκευάστηκε περιείχε 0,5 gr ιπτάμενης τέφρας από την Πτολεμαΐδα (ΛΙΠΤΟΛ), 0,495 gr υδροξειδίου του ασβεστίου και 300 ml απιονισμένο νερό. Ταυτόχρονα με αυτό το διάλυμα παρασκευάστηκαν με τις ίδιες ποσότητες διαλύματα με απιονισμένο νερό και ιπτάμενη τέφρα ΛΙΠΤΟΛ, απιονισμένο νερό και υδροξείδιο του ασβεστίου, ενώ μετρήθηκε και η αγωγιμότητα και στο απιονισμένο νερό. Στο διάγραμμα 5-5 παριστάνονται οι τιμές της αγωγιμότητας των παραπάνω διαλυμάτων.



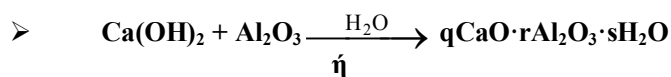
Διάγραμμα 5-5 Αγωγιμότητα διαλυμάτων ιπτάμενης τέφρας ΛΙΠΤΟΛ με Ca(OH)₂ (LIPTOL-Ca(OH)₂), διαλύματος Ca(OH)₂ (Ca(OH)₂), διαλύματος ΛΙΠΤΟΛ (LIPTOL) και διαλύματος απιονισμένου νερού (H₂O).

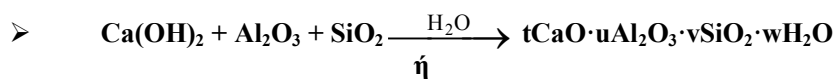
Στο διάγραμμα 5.5 παριστάνεται η μείωση της αγωγιμότητας στην πορεία του χρόνου που οφείλεται στην μείωση της συγκέντρωσης των ιόντων Ca²⁺ και (OH)⁻ που προέρχονται από το μίγμα ιπτάμενης τέφρας και Ca(OH)₂. Η ιπτάμενη τέφρα ΛΙΠΤΟΛ έχει ελάχιστη αγωγιμότητα αρχικά, που οφείλεται στην ενυδάτωση του CaO σε Ca(OH)₂, και με την πάροδο του χρόνου σταθεροποιείται, λόγω του τελικού σχηματισμού CaCO₃.

Όπως είναι ξεκάθαρο η αγωγιμότητα στο διάλυμα ιπτάμενης τέφρας με Ca(OH)₂ ελαττώνεται με γρηγορότερο ρυθμό σε σχέση με το διάλυμα Ca(OH)₂ χωρίς ιπτάμενη τέφρα. Αυτό συμβαίνει γιατί τα συστατικά της ιπτάμενης τέφρας αντιδρούν με τα ιόντα ασβεστίου μειώνοντας την συγκέντρωσή τους στο διάλυμα [62]. Η ιπτάμενη τέφρα λόγω των ποζολανικών συστατικών που περιέχει αντιδρά με το υδροξείδιο του ασβεστίου σύμφωνα με την αντίδραση:



ή





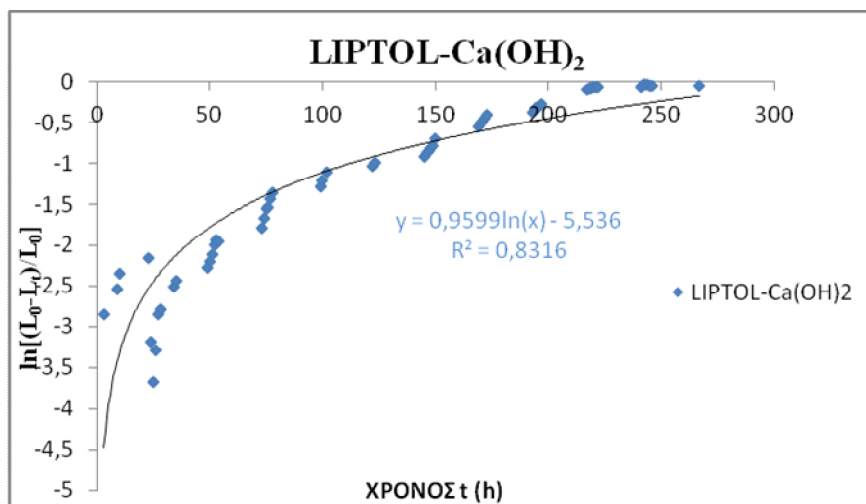
Έρευνες έχουν δείξει ότι όσο πιο αλκαλικό είναι το pH του διαλύματος (μεγάλη αλκαλικότητα παρουσιάζουν τα διαλύματα Ca(OH)_2 και γύψου) που προστίθεται η ιπτάμενη τέφρα, τόσο πιο εύκολα σπάνε οι δεσμοί Si-O στην άμορφη φάση και διαλύεται η τρισδιάστατη δομή υαλοειδών δικτύων (φάσεις πλούσιες σε πυρίτιο) της σύστασης της ιπτάμενης τέφρας και σχηματίζονται οι ενώσεις CSH και CASH. Έτσι η προσθήκη Ca(OH)_2 αυξάνει την διαλυτότητα του SiO_2 στην ιπτάμενη τέφρα και καθιστά πιο εύκολη την ποζολανική αντίδραση [63,64].

Σύμφωνα με την χημική κινητική μιας αντίδρασης η ταχύτητα θα δίνεται από τον τύπο :

$$u = k[\text{A}]^x[\text{B}]^y$$

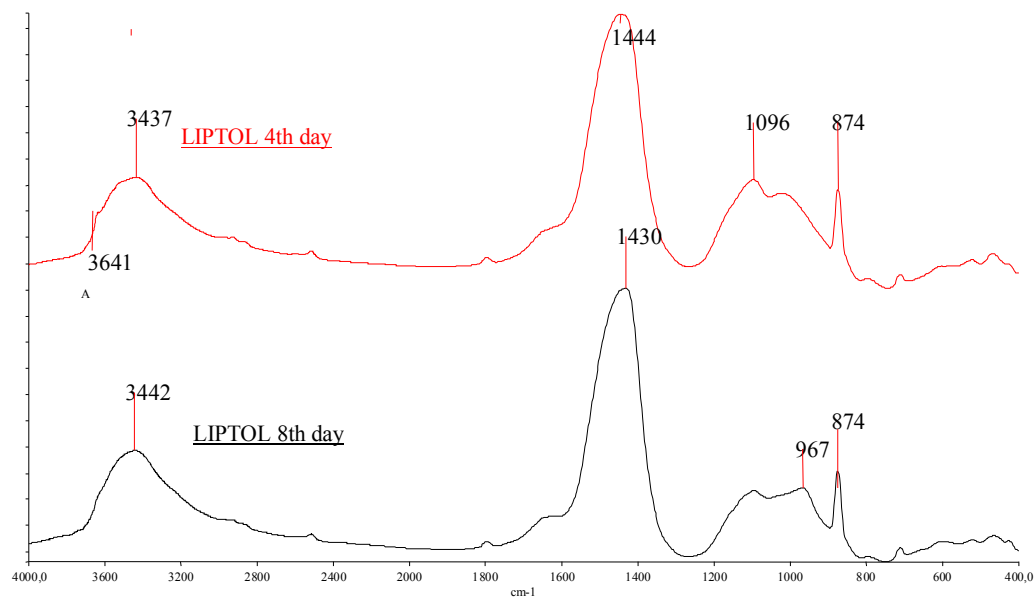
και στα διαλύματα με ιπτάμενη τέφρα και υδροξείδιο του ασβεστίου θα είναι πιο συγκεκριμένα :

$$u = k[\text{Ca(OH)}_2]^x[\text{I.T.}]^y$$



Διάγραμμα 5-6 Διάγραμμα λογαρίθμου μεταβολής αγωγιμότητας σε συνάρτηση με τον χρόνο για το υδατικό διάλυμα ΛΙΠΤΟΛ- Ca(OH)_2

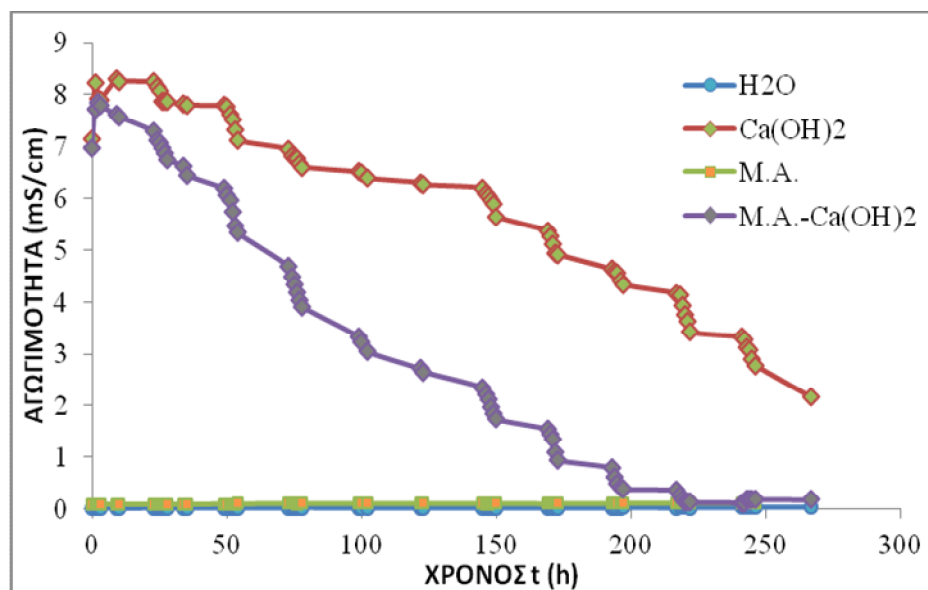
Στα φάσματα υπερύθρου (σχήμα 5.19) παρατίθενται 2 χαρακτηριστικά διαγράμματα των διαλυμάτων για την πορεία της αντίδρασης τέταρτης μέρας (περίπου 100 ώρες) και όγδοης μέρας (περίπου 200 ώρες). Η απορρόφηση που εμφανίζεται περίπου στα 3440 cm^{-1} οφείλεται στις ένυδρες ενώσεις που σχηματίζονται. Επίσης η απορρόφηση στα 3640 cm^{-1} οφείλεται στο Ca(OH)_2 , το οποίο με την πάροδο του χρόνου το μετατρέπεται σε ανθρακικό ασβέστιο ή/και σε υδραυλικές ενώσεις Ca-Si-Al-Fe (η κορυφή έχει εξαφανιστεί την όγδοη ημέρα). Επίσης οι κορυφές στα περίπου 1440 και 874 cm^{-1} οφείλονται στον σχηματισμό του ανθρακικού ασβεστίου. Τέλος η απορρόφηση που έχει αρχίσει να σχηματίζεται στα 1096 και στα 967 cm^{-1} οφείλεται στα (CSAH) άσβεστο-αργιλοπυριτικά υδραυλικά συστατικά της ενυδάτωσης που σχηματίζονται.



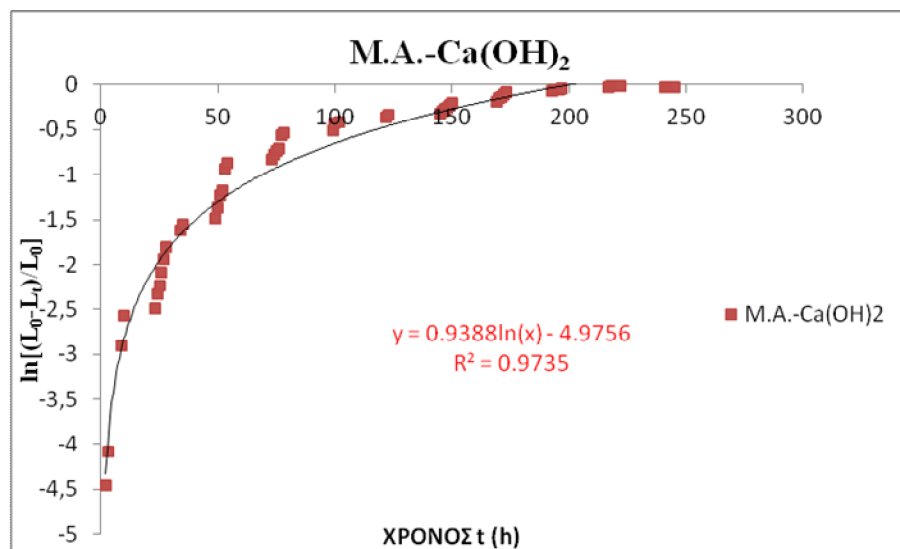
Σχήμα 5-19 Φάσματα υπερύθρου διαλύματος ΛΙΠΤΟΛ- $\text{Ca}(\text{OH})_2$

5.3.1.1.2 Διάλυμα με Ιπτάμενη Τέφρα Μελίτης-Αγλάδα

Αντίστοιχα με το διάλυμα ΛΙΠΤΟΛ και υδροξείδιο του ασβεστίου στο διάλυμα με ιπτάμενη τέφρα Μελίτης-Αγλάδα και υδροξείδιο του ασβεστίου παρατηρείται ότι παρουσία της ιπτάμενης τέφρας η αγωγιμότητα ελαττώνεται σε μικρότερο χρονικό διάστημα από την αγωγιμότητα του διαλύματος υδροξειδίου του ασβεστίου (διάγραμμα 5-7). Αυτό οφείλεται στα ποζολανικά χαρακτηριστικά της ιπτάμενης τέφρας Μ.Α., τα οποία δεσμεύουν τα ιόντα Ca^{2+} σχηματίζοντας τις ενώσεις C-S-H , C-A-H , C-A-S-H .

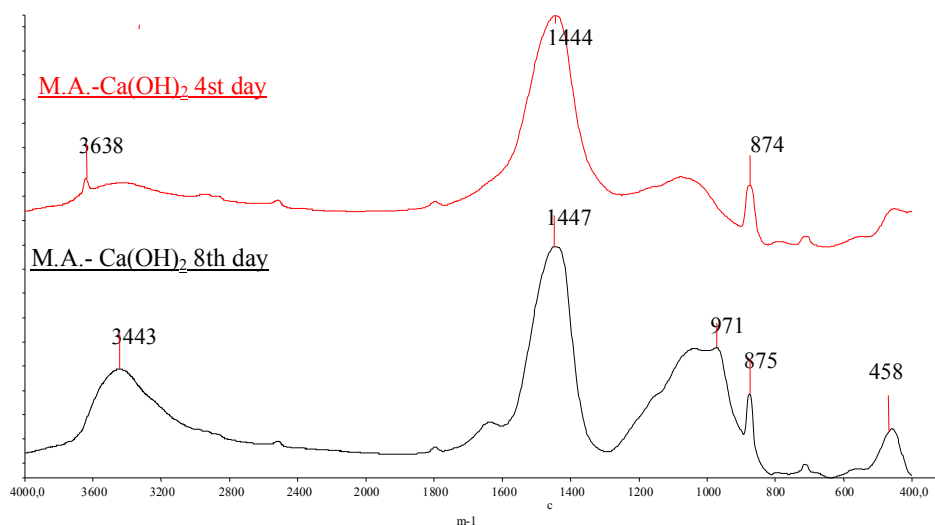


Διάγραμμα 5-7 Αγωγιμότητα διαλυμάτων ιπτάμενης τέφρας ΜΑ με $\text{Ca}(\text{OH})_2$ (ΜΑ- $\text{Ca}(\text{OH})_2$), διαλύματος $\text{Ca}(\text{OH})_2$ ($\text{Ca}(\text{OH})_2$), διαλύματος ΜΑ και διαλύματος απιονισμένου νερού(H_2O).



Διάγραμμα 5-8 Διάγραμμα λογαρίθμου μεταβολής αγωγιμότητας σε συνάρτηση με τον χρόνο για το υδατικό διάλυμα MA-Ca(OH)₂

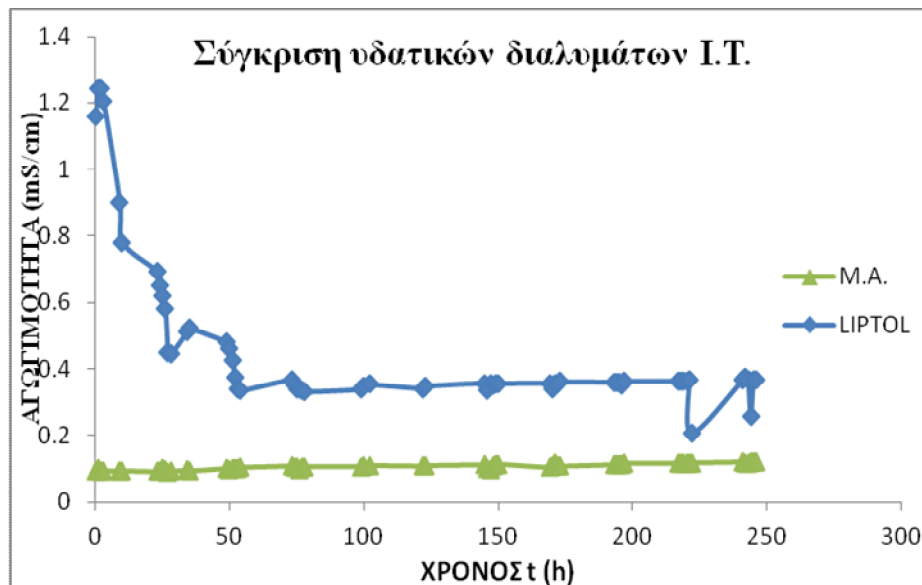
Στα φάσματα υπέρυθρου (σχήμα 5-20) παρατίθενται 2 χαρακτηριστικά διαγράμματα των διαλυμάτων για την πορεία της αντίδρασης τέταρτης μέρας (περίπου 100 ώρες) και όγδοης μέρας (περίπου 200 ώρες). Η απορρόφηση που εμφανίζεται στο φάσμα της τέταρτης ημέρας στα 3638 cm⁻¹ οφείλεται στο υδροξείδιο του ασβεστίου που παραμένει ακόμα στο διάλυμα, ενώ η αντίστοιχη κορυφή την όγδοη ημέρα δεν εμφανίζεται και δημιουργείται μια απορρόφηση στα 3443 cm⁻¹ όπου εμφανίζονται οι κορυφές των ένυδρων ενώσεων που σχηματίζονται. Επίσης γίνεται αντιληπτό ότι με την πάροδο του χρόνου το Ca(OH)₂ μετατρέπεται σε άλλη μορφή. Οι κορυφές περίπου στα 1440 και στα 874 cm⁻¹ οφείλονται στον σχηματισμό του ανθρακικού ασβεστίου. Η κορυφή που εμφανίζεται την όγδοη ημέρα στα 971 cm⁻¹ πρόκειται για την απορρόφηση των υδραυλικών συστατικών ενυδάτωσης, ενώ η κορυφή στα 458 cm⁻¹ οφείλεται στις άσβεστο-αργλικές ενώσεις.



Σχήμα 5-20 Φάσματα υπέρυθρου διαλύματος MA-Ca(OH)₂

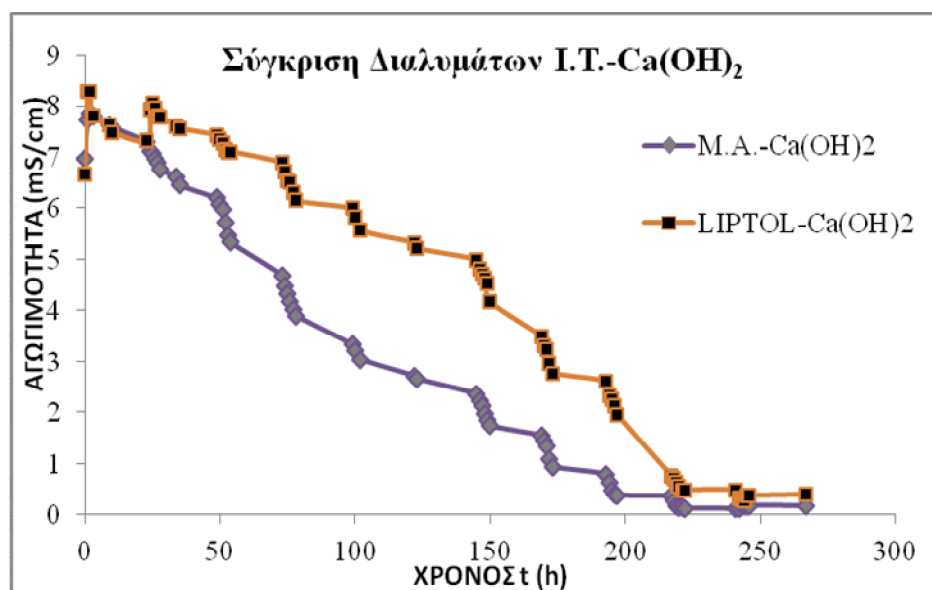
5.3.1.1.3 Σύγκριση υδατικών διαλυμάτων Ιπτάμενων Τεφρών αναλογίας 1:1

Μια πρώτη σύγκριση (διάγραμμα 5-9) που μπορεί να γίνει και μεταξύ των υδατικών διαλυμάτων των τεφρών είναι ότι η αγωγιμότητα της ιπτάμενης τέφρας Πτολεμαΐδας εμφανίζεται αρχικά σε υψηλότερες τιμές από την αντίστοιχη της Μελίτης-Αχλάδας. Η ύπαρξη μεγάλης ποσότητας του CaO στην ΛΙΠΤΟΛ οδηγεί στην υδρόλυση της και την δημιουργία του Ca(OH)_2 , το οποίο αυξάνει την αγωγιμότητα του υδατικού διαλύματος. Στην συνέχεια το Ca(OH)_2 μετατρέπεται σε CaCO_3 και η αγωγιμότητα σταθεροποιείται. Αντίθετα στην ιπτάμενη τέφρα Μ.Α., η μεγάλη περιεκτικότητα σε αργιλοπυριτικές ενώσεις δεν μεταβάλλει σημαντικά την αγωγιμότητα.

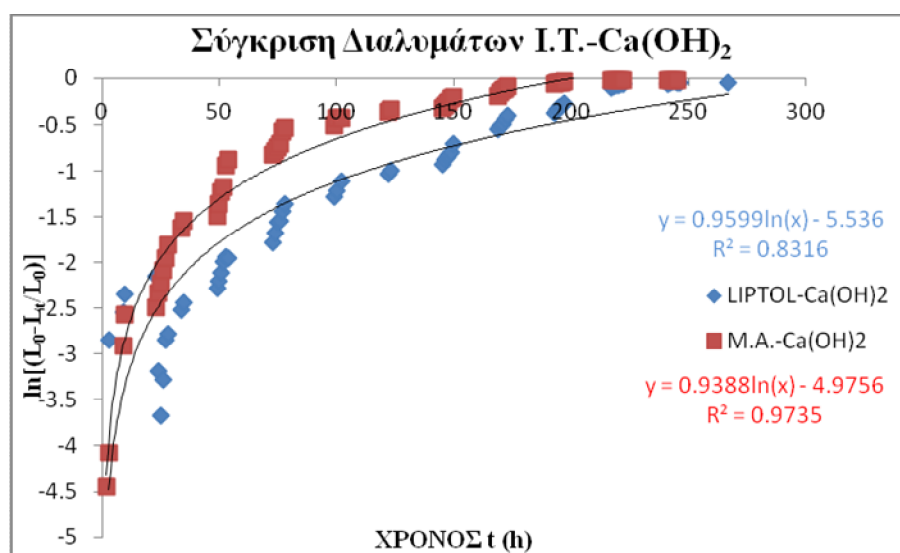


Διάγραμμα 5-9 Αγωγιμότητα διαλυμάτων ιπτάμενων τεφρών Μ.Α.-ΛΙΠΤΟΛ

Συγκρίνοντας τα διαλύματα ιπτάμενων τεφρών με Ca(OH)_2 (διάγραμμα 5-10), εύκολα παρατηρείται ότι η παρουσία ιπτάμενης τέφρας από την Μελίτη-Αχλάδα συμβάλλει στην ταχύτερη μείωση της αγωγιμότητας. Η ποζολανική αντίδραση στο διάλυμα Μ.Α.- Ca(OH)_2 πραγματοποιείται ταχύτερα από την αντίστοιχη στο διάλυμα με ιπτάμενη τέφρα από την Πτολεμαΐδα και Ca(OH)_2 . Αυτό μπορεί να αιτιολογηθεί από την παρουσία μεγαλύτερων ποσοστών αργιλοπυριτικών ενώσεων στο δείγμα της ιπτάμενης τέφρας από την Μελίτη-Αχλάδα, περίπου 52% περιεκτικότητα σε SiO_2 και 27% Al_2O_3 , σε σχέση με την αντίστοιχη από την Πτολεμαΐδα, 17,5% και 10,5% τα ποσοστά της σε SiO_2 και Al_2O_3 αντίστοιχα.



Διάγραμμα 5-10 Αγωγιμότητα υδατικών διαλυμάτων M.A.-Ca(OH)₂ και ΛΙΠΤΟΛ- Ca(OH)₂



Διάγραμμα 5-11 Λογάριθμος μεταβολής της αγωγιμότητας υδατικών διαλυμάτων M.A.-Ca(OH)₂ και ΛΙΠΤΟΛ- Ca(OH)₂

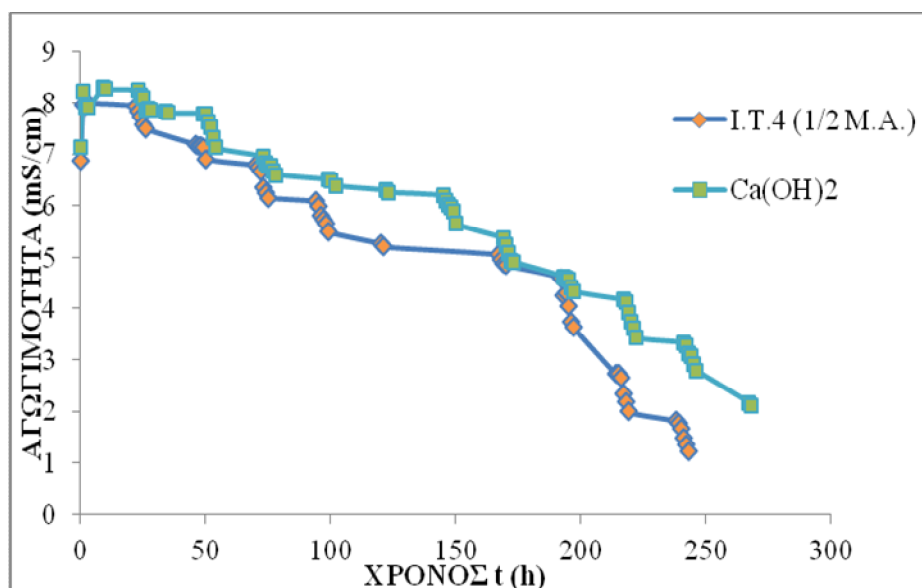
Από τα διαγράμματα της υπέρυθρης φασματοσκοπίας εξάγεται το συμπέρασμα πως τα υδραυλικά συστατικά της ενυδάτωσης στην περιοχή 970-1100 cm⁻¹ δίνουν συγκριτικά μεγαλύτερη απορρόφηση κατά την όγδοη ημέρα στο διάλυμα της ιπτάμενης τέφρας M.A. από τα αντίστοιχα της ιπτάμενης τέφρας ΛΙΠΤΟΛ. Επίσης η απορρόφηση των άσβεστο-αργλικών ενώσεων στο διάλυμα ιπτάμενης τέφρας M.A. είναι εντονότερη σε σχέση με την αντίστοιχη του διαλύματος ιπτάμενης τέφρας ΛΙΠΤΟΛ.

5.3.1.2 Διαλύματα Ιπτάμενης Τέφρας με $\text{Ca}(\text{OH})_2$ σε αναλογία 1/2:1

Η δεύτερη σειρά διαλυμάτων που παρασκευάστηκαν ήταν με την μισή ποσότητα ιπτάμενης τέφρας και σταθερή την ποσότητα του υδροξειδίου του ασβεστίου.

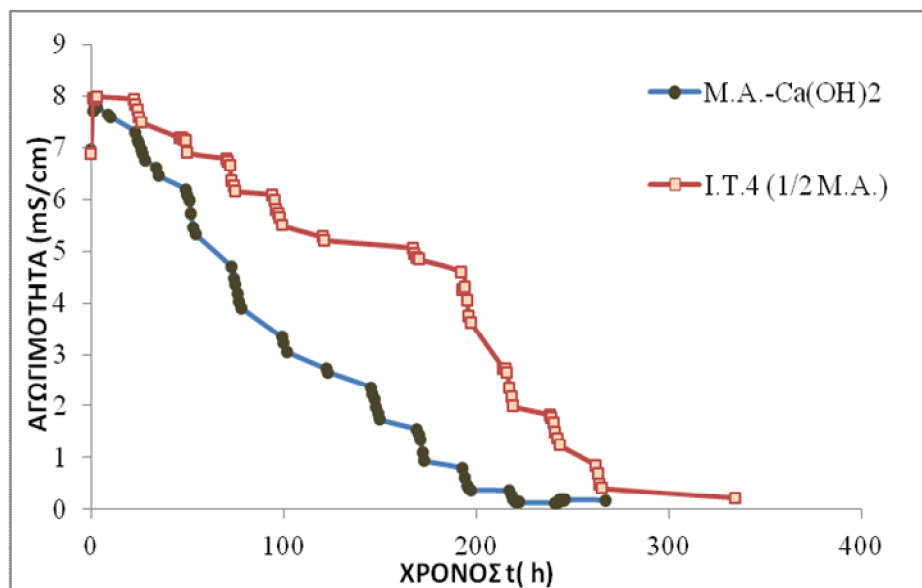
5.3.1.2.1 Διάλυμα με Ιπτάμενη τέφρα Μελίτης-Αγλάδα

Το πρώτο διάλυμα που παρασκευάστηκε ήταν με ιπτάμενη τέφρα από την Μελίτη-Αγλάδα και περιγράφεται αναλυτικά στην παράγραφο 4.2.1. Στο διάγραμμα 5-12 παριστάνεται γραφικά η μείωση της αγωγιμότητας του διαλύματος συναρτήσει του χρόνου ενώ υπάρχει και η αντίστοιχη απεικόνιση ενός διαλύματος με υδροξείδιο του ασβεστίου μόνο.

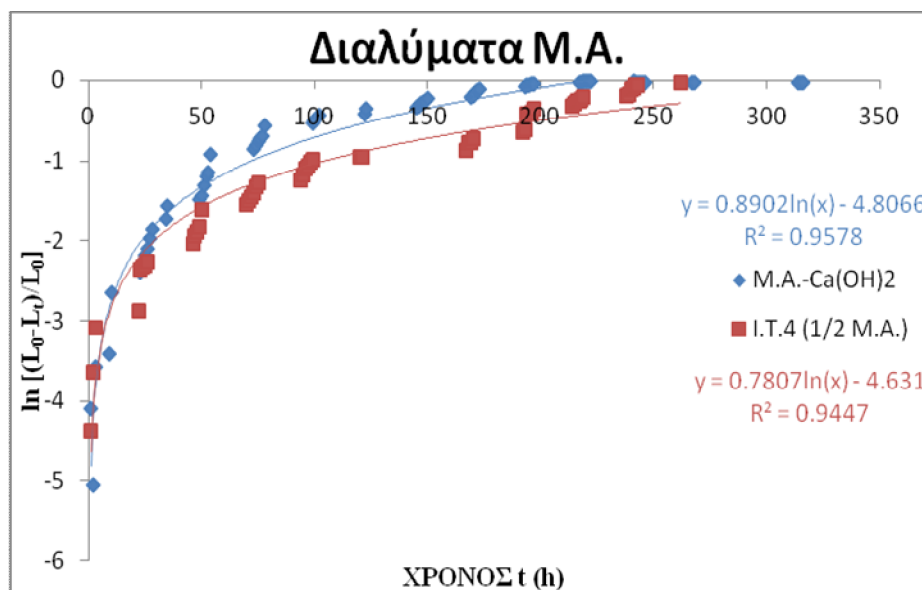


Διάγραμμα 5-12 Αγωγιμότητα διαλυμάτων ιπτάμενης τέφρας MA με $\text{Ca}(\text{OH})_2$ (I.T.4 1/2 MA) και διαλύματος $\text{Ca}(\text{OH})_2$ ($\text{Ca}(\text{OH})_2$).

Όπως γίνεται αντιληπτό από το διάγραμμα η προσθήκη της ιπτάμενης τέφρας επιταχύνει την ελάττωση της αγωγιμότητας, όμως συγκρίνοντας το διάλυμα με την αρχική ποσότητα ιπτάμενης τέφρας και αυτό με την μισή ποσότητα ιπτάμενης τέφρας (διάγραμμα 5-13), εξάγεται το συμπέρασμα ότι όσο αυξάνεται η ποσότητα της ιπτάμενης τέφρας M.A., τόσο η αγωγιμότητα ελαττώνεται σε γρηγορότερο ρυθμό. Αυτό εξηγείται, καθώς στο διάλυμα με την αρχική ποσότητα ιπτάμενης τέφρας τα ποζολανικά συστατικά των ενώσεων βρίσκονται σε μεγαλύτερη συγκέντρωση, από το αντίστοιχο διάλυμα με την μισή ποσότητα ιπτάμενης τέφρας, και δεσμεύουν σε μεγαλύτερο ποσοστό τα ιόντα Ca^{2+} που προέρχονται από το υδροξείδιο του ασβεστίου. Αξίζει να σημειωθεί ότι το κέρδος της αντίδρασης με την αρχική ποσότητα σε ιπτάμενη τέφρα όσον αφορά τον χρόνο είναι της τάξης των 30 ωρών περίπου.

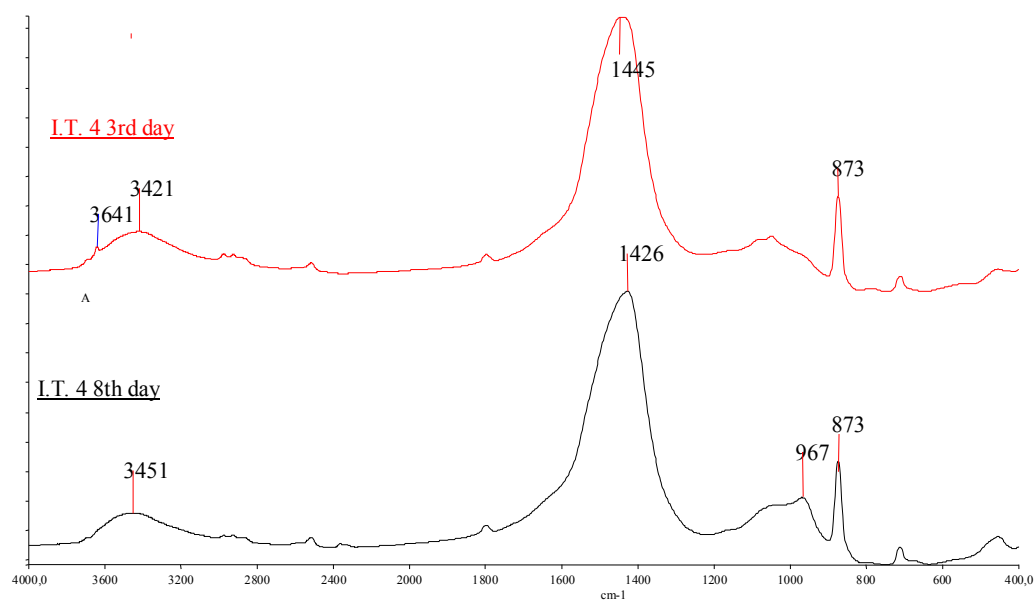


Διάγραμμα 5-13 Αγωγιμότητα διαλυμάτων ιπτάμενης τέφρας MA με Ca(OH)_2 σε αναλογία 1:1 (MA-Ca(OH)₂) και 0,5:1 (I.T.4 ½ M.A.)



Διάγραμμα 5-14 Λογάριθμος μεταβολής της αγωγιμότητας υδατικών διαλυμάτων M.A.-Ca(OH)₂ σε αναλογία 1:1 (MA-Ca(OH)₂) και 0,5:1 (I.T.4 ½ M.A.)

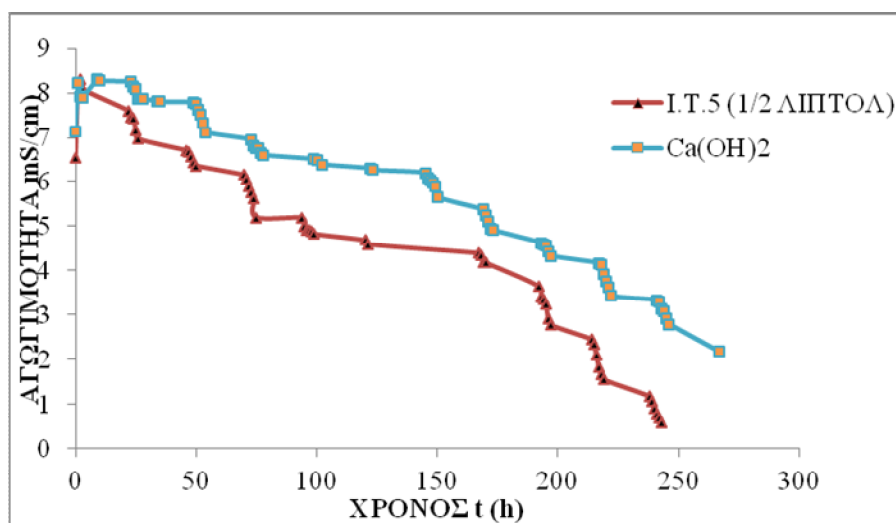
Από την ανάλυση της φασματοσκοπίας υπέρυθρου για την τρίτη ημέρα και για την όγδοη ημέρα (σχήμα 5-21), γίνεται αντιληπτό ότι την τρίτη ημέρα και την όγδοη ημέρα υπάρχουν οι κορυφές των απορροφήσεων στα 1445 cm⁻¹ και 873 cm⁻¹ οι οποίες προέρχονται από τον σχηματισμό του ανθρακικού ασβεστίου. Σαφέστατα όπως παριστάνεται και από το διάγραμμα με την πάροδο του χρόνου η παρουσία του ανθρακικού ασβεστίου στο διάλυμα γίνεται εντονότερη. Επίσης οι κορυφές στα 3421 cm⁻¹ για την τρίτη ημέρα και 3451 cm⁻¹ οφείλονται στις απορροφήσεις των ένυδρων ενώσεων που σχηματίζονται, ενώ στα 967 cm⁻¹ την όγδοη ημέρα εμφανίζεται η απορρόφηση των υδραυλικών συστατικών της ενυδάτωσης. Τέλος η κορυφή της τρίτης ημέρας στα 3641 cm⁻¹ αποδεικνύει την ύπαρξη ποσότητας υδροξειδίου του ασβεστίου στο διάλυμα.



Σχήμα 5-21 Φάσματα υπερύθρου διαλύματος MA-Ca(OH)₂ (I.T.4 ½ M.A.)

5.3.1.2.2 Διάλυμα με Ιπτάμενη τέφρα ΛΙΠΤΟΛ

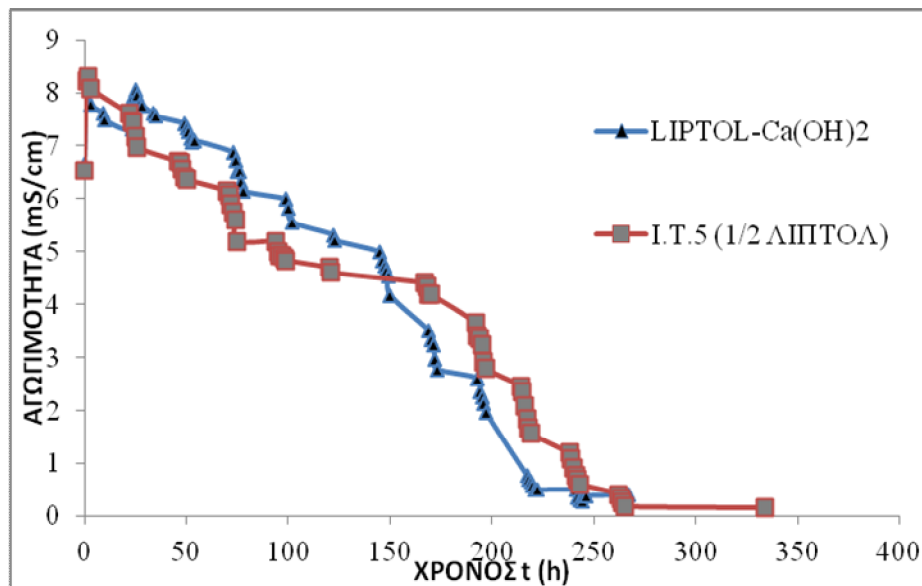
Το δεύτερο διάλυμα της συγκεκριμένης αναλογίας παρασκευάστηκε με ιπτάμενη τέφρα από την Πτολεμαΐδα (ΛΙΠΤΟΛ) με την μέθοδο που περιγράφεται αναλυτικά στην παράγραφο 4.2.1. Η αγωγιμότητα του διαλύματος παριστάνεται γραφικά στο διάγραμμα 5-15. Όπως είναι αντιληπτό η σύγκριση με το διάλυμα υδροξειδίου του ασβεστίου χωρίς ιπτάμενη τέφρα δείχνει ότι η ιπτάμενη τέφρα συμβάλει στην μείωση της αγωγιμότητας.



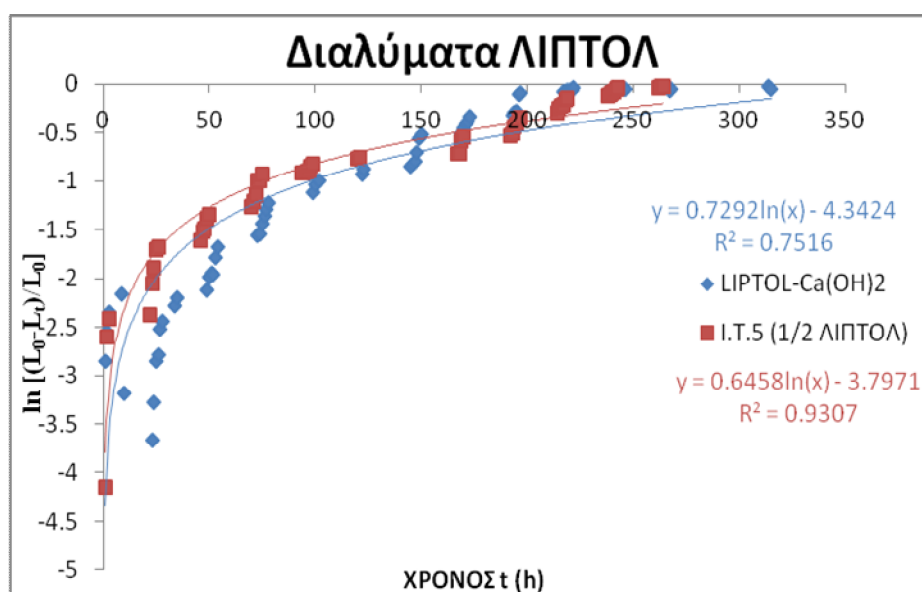
Διάγραμμα 5-15 Αγωγιμότητα διαλυμάτων ιπτάμενης τέφρας ΛΙΠΤΟΛ με Ca(OH)₂ (I.T.5 ½ ΛΙΠΤΟΛ) και διαλύματος Ca(OH)₂ (Ca(OH)₂).

Συγκρίνοντας και τις διαφορετικές αναλογίες στα διαλύματα με ιπτάμενη τέφρα ΛΙΠΤΟΛ, γίνεται η παρατήρηση πως οι τιμές της αγωγιμότητας είναι πολύ κοντά και τα διαλύματα συμπεριφέρονται παρόμοια.

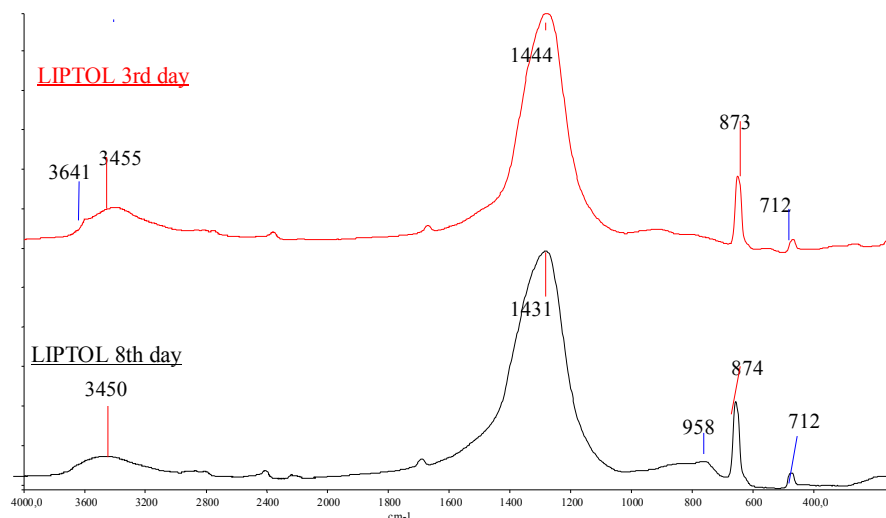
Η φασματοσκοπία υπερύθρου (σχήμα 5-22) μας αποδεικνύει τον σχηματισμό του ανθρακικού ασβεστίου στο διάλυμα με τις απορροφήσεις στα 1444 cm^{-1} , 873 cm^{-1} και 712 cm^{-1} , ενώ την τρίτη ημέρα η κορυφή στα 3641 cm^{-1} δείχνει ότι δεν έχει ολοκληρωθεί ακόμα η κατανάλωση του υδροξειδίου του ασβεστίου. Χαρακτηριστικές είναι επίσης και οι κορυφές των ένυδρων ενώσεων στα 3455 cm^{-1} και 3450 cm^{-1} για την τρίτη και την όγδοη ημέρα αντίστοιχα. Η κορυφή που φαίνεται στα 958 cm^{-1} στο φάσμα της όγδοης ημέρας οφείλεται στα υδραυλικά συστατικά της ενυδάτωσης.



Διάγραμμα 5-16 Αγωγιμότητα διαλυμάτων ιπτάμενης τέφρας ΛΙΠΤΟΛ με $\text{Ca}(\text{OH})_2$ σε αναλογία 1:1 (LIPTOL- $\text{Ca}(\text{OH})_2$) και 0,5:1 (I.T.5 $\frac{1}{2}$ LIPTOL)



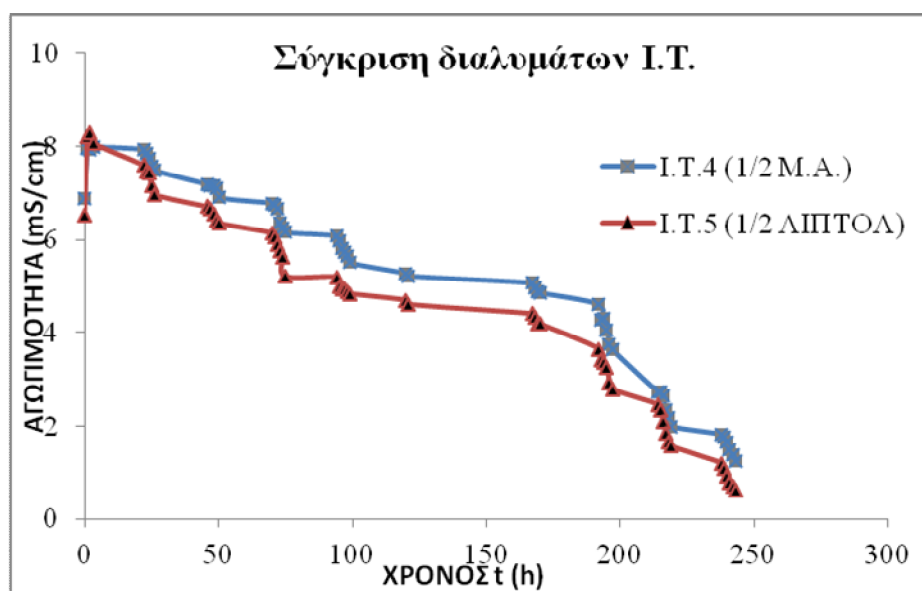
Διάγραμμα 5-17 Λογάριθος μεταβολής της αγωγιμότητας υδατικών διαλυμάτων ΛΙΠΤΟΛ.-
Ca(OH)₂ σε αναλογία 1:1 (LIPTOL-Ca(OH)₂) και 0,5:1 (I.T.5 ½ LIPTOL)



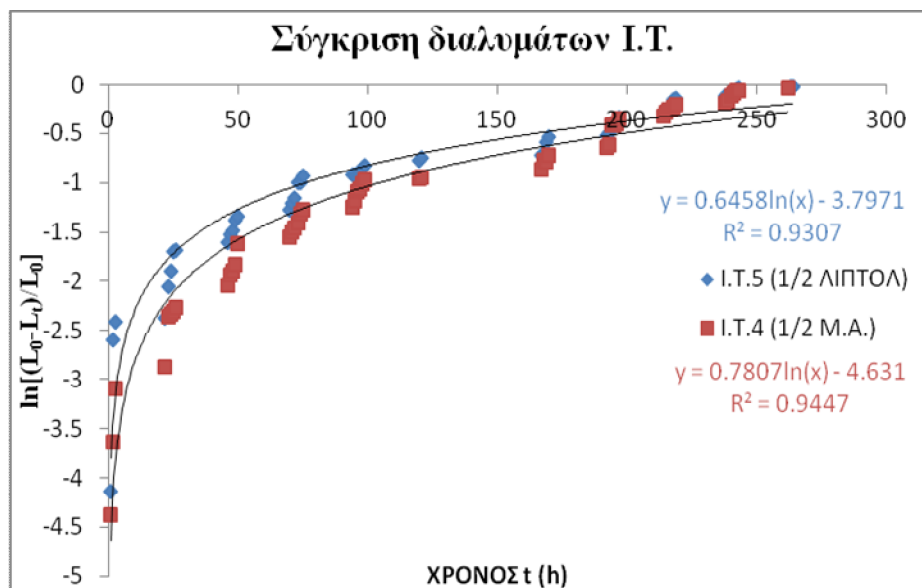
Σχήμα 5-22 Φάσματα υπέρυθρου διαλύματος ΛΙΠΤΟΛ-Ca(OH)₂ (I.T.5 ½ LIPTOL)

5.3.1.2.3 Σύγκριση διαλυμάτων Ιπτάμενων Τεφρών αναλογίας 1/2:1

Στα διαλύματα με ιπτάμενη τέφρα 1/2:1 παρατηρείται ότι έχουν παρόμοια συμπεριφορά ως προς την μείωση της αγωγιμότητας (διάγραμμα 5-18). Η συγκεκριμένη συμπεριφορά αιτιολογείται με την μικρή παρουσία των αργιλοπυριτικών ενώσεων στο διάλυμα λόγω της μικρής ποσότητας συνολικά της ιπτάμενης τέφρας και στα δύο διαλύματα. Επίσης και στο φάσμα υπέρυθρης ακτινοβολίας δεν παρατηρείται καμία σημαντική διαφορά μεταξύ των διαλυμάτων ιπτάμενης τέφρας Μ.Α. και ιπτάμενης τέφρας ΛΙΠΤΟΛ.



Διάγραμμα 5-18 Σύγκριση αγωγιμότητας διαλυμάτων ιπτάμενης τέφρας Μ.Α. με Ca(OH)₂ (I.T.4 ½ Μ.Α.) και ΛΙΠΤΟΛ με Ca(OH)₂ (I.T.5 ½ LIPTOL)



Διάγραμμα 5-19 Σύγκριση λογαρίθμων μεταβολής αγωγιμότητας διαλυμάτων ιπτάμενης τέφρας Μ.Α. με $\text{Ca}(\text{OH})_2$ (I.T.4 ½ Μ.Α.) και ΛΙΠΤΟΛ με $\text{Ca}(\text{OH})_2$ (I.T.5 ½ LIPTOL)

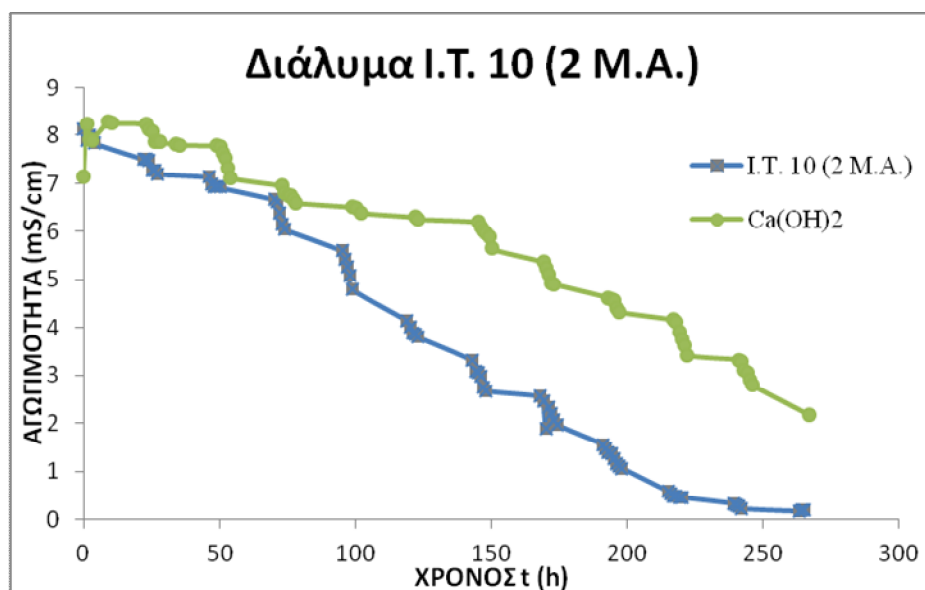
5.3.1.3 Διαλύματα Ιπτάμενης Τέφρας με $\text{Ca}(\text{OH})_2$ σε αναλογία 2:1

Αφού ολοκληρώθηκε η δοκιμή με την μισή ποσότητα ιπτάμενης τέφρας ξεκίνησε η διαδικασία παρασκευής διαλυμάτων με την διπλάσια ποσότητα.

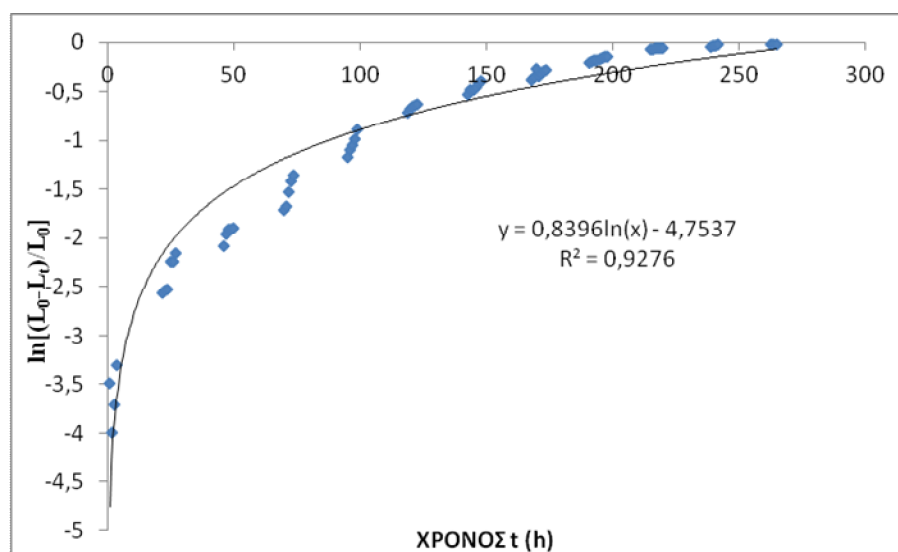
5.3.1.3.1 Διάλυμα Ιπτάμενη τέφρας Μελίτης-Αγλάδα

Το πρώτο διάλυμα που παρασκευάστηκε με την νέα αναλογία ήταν με ιπτάμενη τέφρα Μελίτης-Αγλάδας, περιγράφεται αναλυτικά στην παράγραφο 4.2.1, και οι τιμές της αγωγιμότητας του παριστάνονται γραφικά στο διάγραμμα 5-20. Παρατηρείται από το διάγραμμα ότι η αγωγιμότητα σταθεροποιείται στις 240 ώρες περίπου, ενώ στην ίδια χρονική στιγμή το διάλυμα χωρίς την προσθήκη ιπτάμενης τέφρας έχει τιμή αγωγιμότητας πάνω από 3 mS/cm.

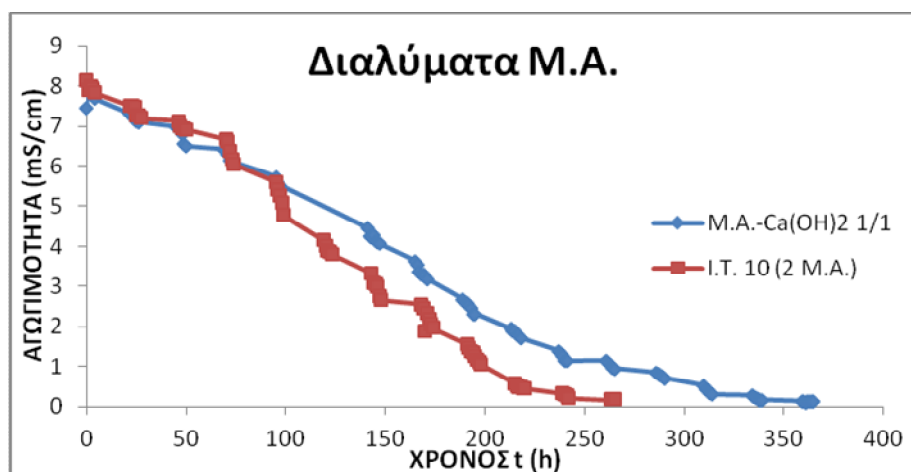
Σχετικά με την κινητική της αντίδρασης μεταξύ ιπτάμενης τέφρας και υδροξείδιο του ασβεστίου, συμπέρασμα εξάγεται από το διάγραμμα της λογαριθμικής μεταβολής της ελάττωσης της αγωγιμότητας με τον χρόνο.



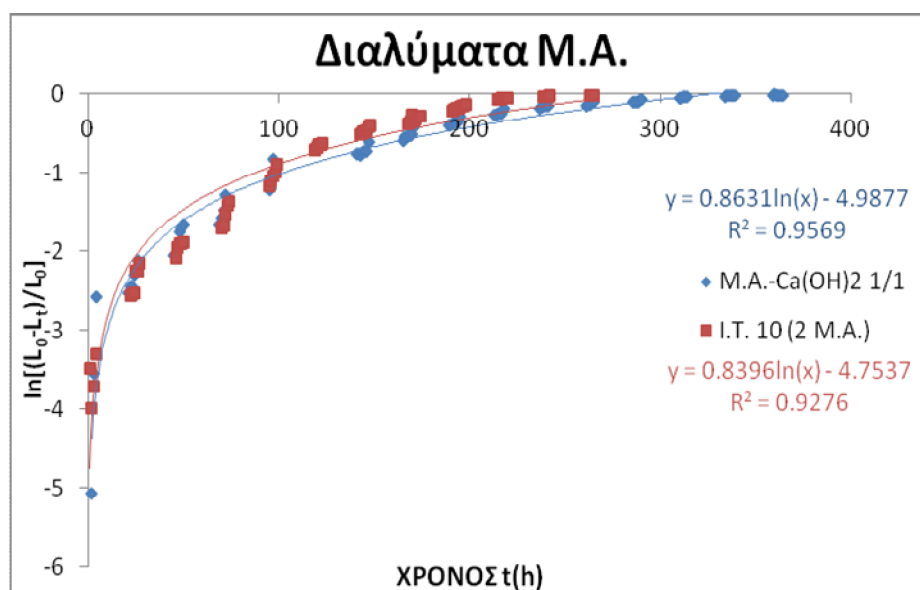
Διάγραμμα 5-20 Αγωγιμότητα διαλυμάτων ιπτάμενης τέφρας MA με Ca(OH)₂ (Ι.Τ.10 2 ΜΑ) και διαλύματος Ca(OH)₂ (Ca(OH)₂).



Διάγραμμα 5-21 Λογάριθμος μεταβολής της αγωγιμότητας διαλυμάτων ιπτάμενης τέφρας MA με Ca(OH)₂ (Ι.Τ.10 2 ΜΑ).

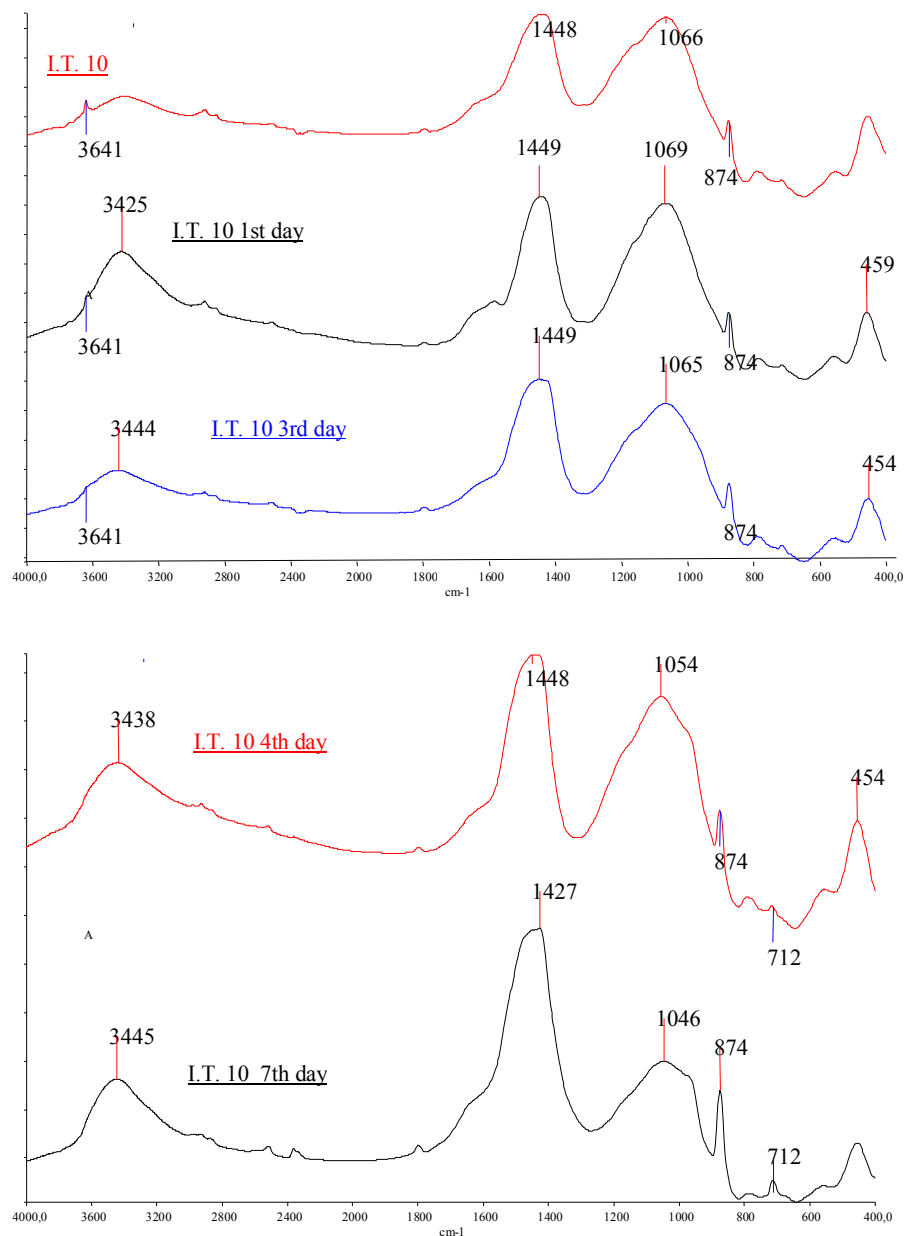


Διάγραμμα 5-22 Αγωγιμότητα διαλυμάτων ιπτάμενης τέφρας MA με Ca(OH)₂ σε αναλογία 1:1 (MA-Ca(OH)₂) και 2:1 (I.T.10 2 M.A.)



Διάγραμμα 5-23 Λογάριθμος μεταβολής της αγωγιμότητας υδατικών διαλυμάτων Μ.Α.-Ca(OH)₂ σε αναλογία 1:1 (MA-Ca(OH)₂) και 2:1 (I.T.10 2 M.A.)

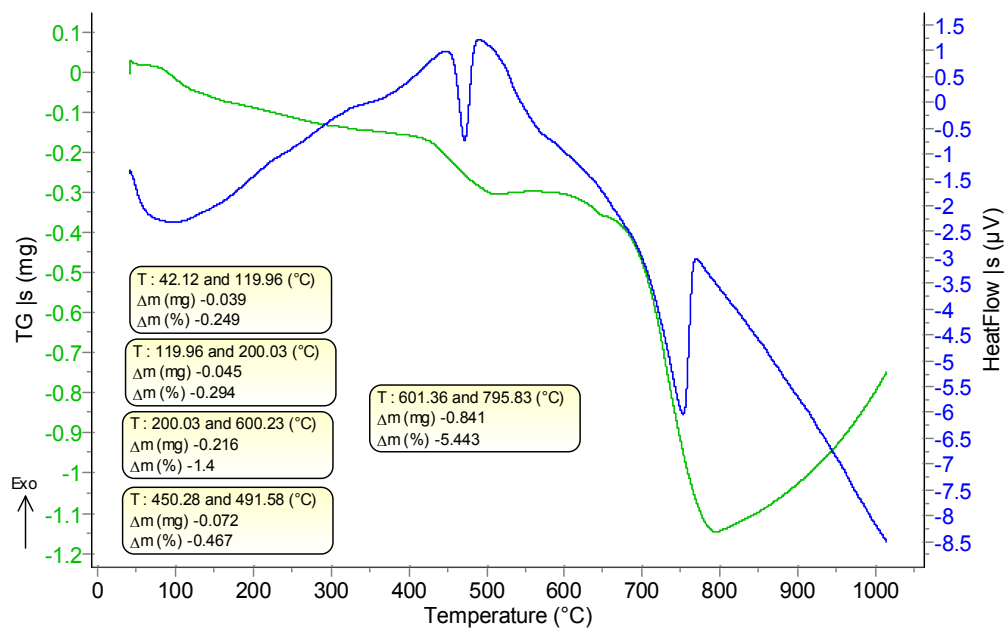
Από την ανάλυση της φασματοσκοπίας υπερύθρου πού έγινε στο διάλυμα σχήμα 5-23 προκύπτει ότι την τρίτη ημέρα του διαλύματος έχει καταναλωθεί σχεδόν πλήρως η ποσότητα του υδροξειδίου του ασβεστίου – η κορυφή στα 3641 cm⁻¹ εξαφανίζεται. Η παρουσία του ανθρακικού ασβεστίου στο διάλυμα γίνεται όλο και πιο έντονη με την πάροδο του χρόνου όπως γίνεται αντιληπτό από την ένταση των κορυφών περίπου στα 1450 cm⁻¹ και στα 874 cm⁻¹ ενώ και η δημιουργία της κορυφής στα 712 cm⁻¹ την τέταρτη ημέρα το επιβεβαιώνει. Την τέταρτη ημέρα αρχίζει να δημιουργείται η κορυφή στα 970 cm⁻¹ η οποία προέρχεται από τα υδραυλικά συστατικά της ενυδάτωσης που δημιουργούνται. Η κορυφή που εμφανίζεται στα 454 και 459 cm⁻¹ αποδεικνύει την μεγάλη περιεκτικότητα της ιπτάμενης τέφρας Μ.Α. σε ασβεστοαργλικές ενώσεις, ενώ η κορυφή στα 1050-1060 cm⁻¹ προέρχεται από τα υδραυλικά συστατικά της ενυδάτωσης. Οι κορυφές τα 3440 cm⁻¹ αφορούν τις ένυδρες ενώσεις που σχηματίζονται.



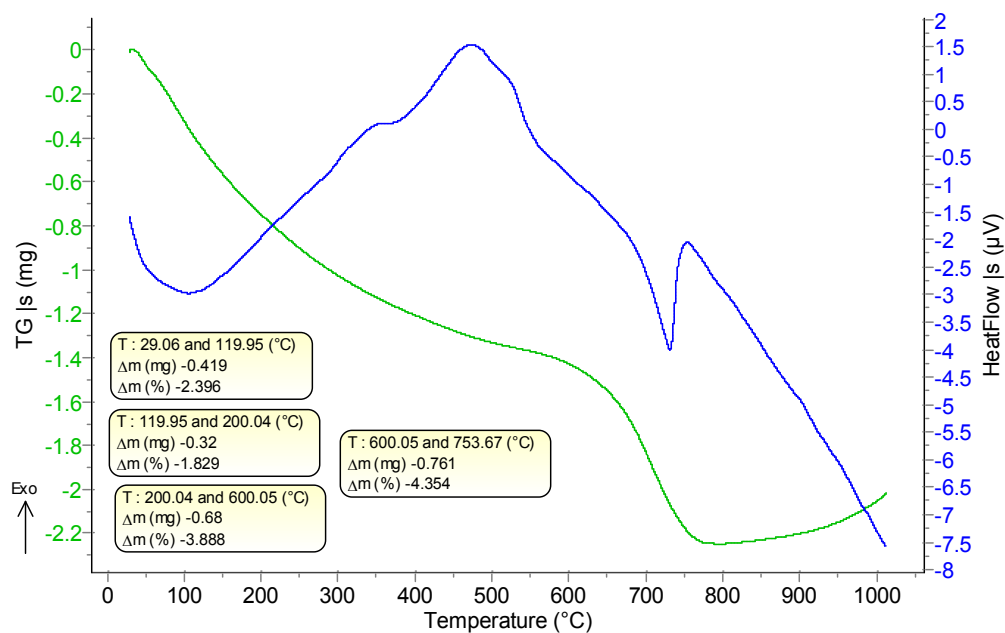
Σχήμα 5-23 Φάσματα υπερύθρου διαλύματος MA-Ca(OH)₂ (I.T.10 2 M.A.)

Από την θερμοσταθμική ανάλυση του διαλύματος ιπτάμενης τέφρας διαπιστώνουμε ότι το υδροξείδιο του ασβεστίου μειώνεται με την πάροδο των ημερών όπως δείχνει και η ενδόθερμη αντίδραση που πραγματοποιείται στην περιοχή 440-500 °C. Ενώ αρχικά με την παρασκευή του διαλύματος παρατηρείται ότι η απώλεια μάζας είναι 1,2% (σχήμα 5-24), την επόμενη μέρα (σχήμα 5-25) η απώλεια λόγω του υδροξειδίου του ασβεστίου μειώνεται στο 0,83%, και τελικά την δεύτερη ημέρα δεν υπάρχουν απώλειες λόγω του υδροξειδίου του ασβεστίου (σχήμα 5-26), αφού έχει μετασχηματιστεί σε ανθρακικό ασβέστιο. Ταυτόχρονα η απώλεια βάρους που οφείλεται στο ανθρακικό ασβέστιο, εμφανίζεται με μια ενδόθερμη αντίδραση στην περιοχή 600-790 °C, αυξάνεται στην ίδια χρονική περίοδο από 4,89% σε 5,61% ενώ στην συνέχεια παρατηρείται ότι μένει στα ίδια επίπεδα. Τέλος υπάρχει και μια ακόμα ενδόθερμη αντίδραση που λαμβάνει χώρα κατά την άνοδο της θερμοκρασίας και οφείλεται στο φυσικά δεσμευμένο νερό και εμφανίζεται σε περιοχή μικρότερη των 120 °C.

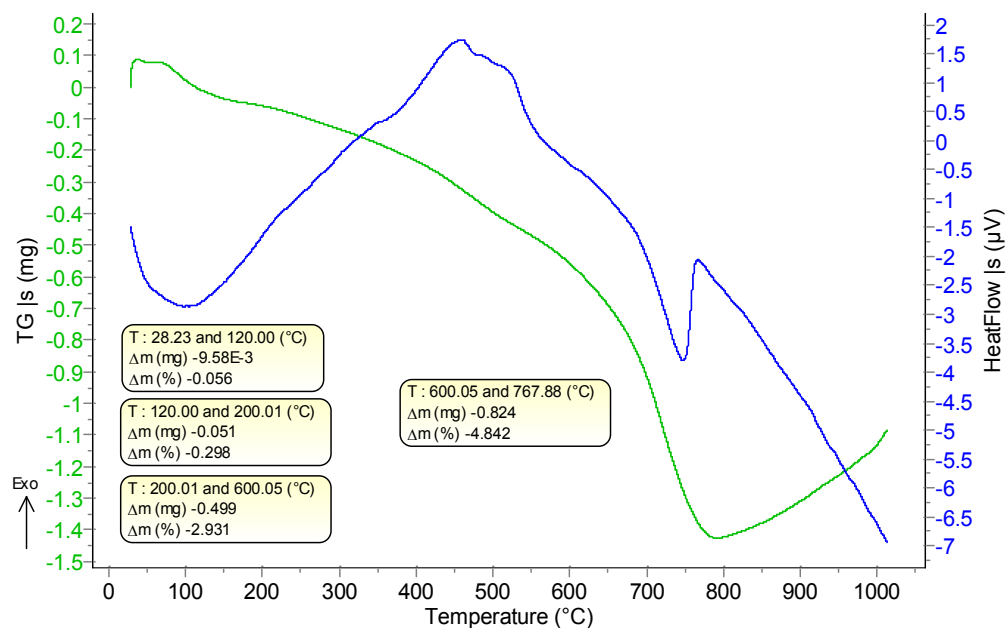
Εύκολα γίνεται αντιληπτό ότι το φυσικά δεσμευμένο νερό ελαττώνεται με την πάροδο του χρόνου.



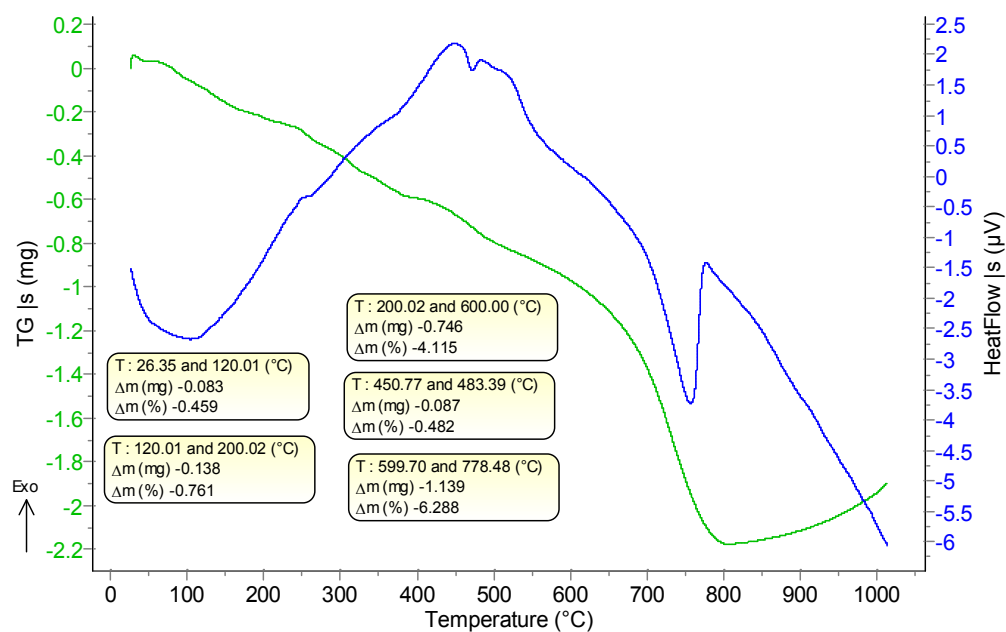
Σχήμα 5-24 Αρχικό διάλυμα ιπτάμενης τέφρας M.A.-Ca(OH)₂ (I.T.10 2 M.A.) (1 ημέρα)



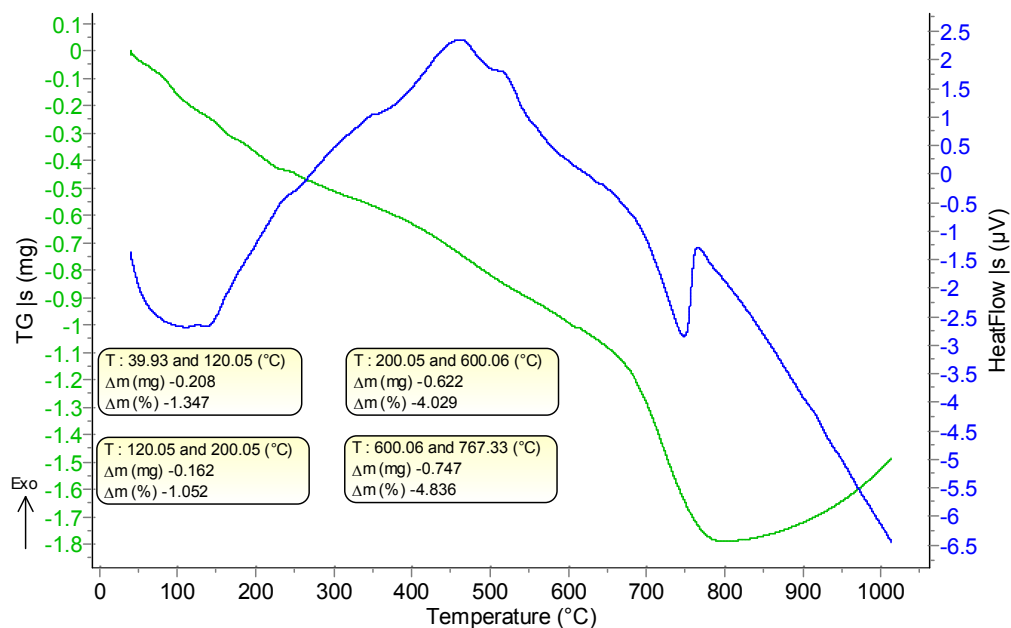
Σχήμα 5-25 Διάλυμα ιπτάμενης τέφρας M.A.-Ca(OH)₂ (I.T.10 2 M.A.) (2 ημέρες)



Σχήμα 5-26 Διάγραμμα ιπτάμενης τέφρας M.A.-Ca(OH)₂ (I.T.10 2 M.A.) (3 ημέρες)



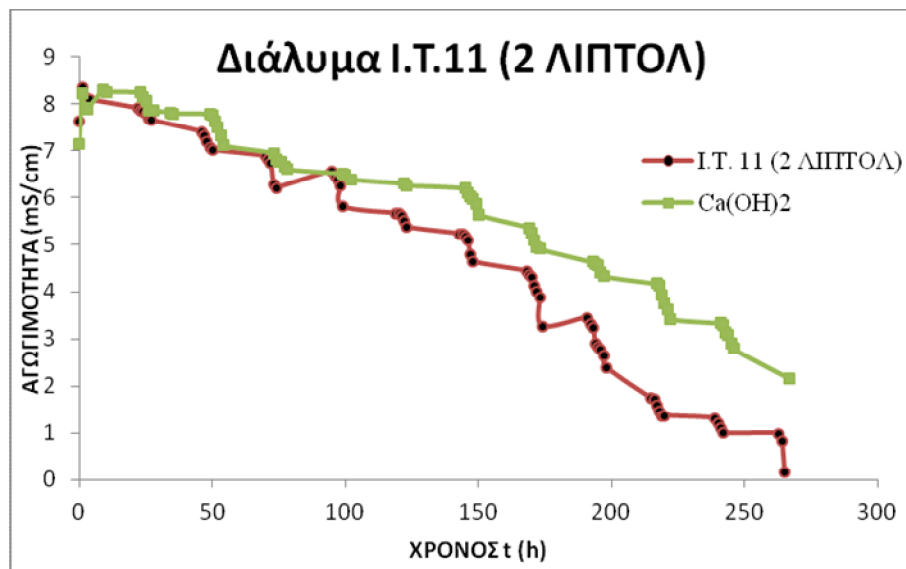
Σχήμα 5-27 Διάγραμμα ιπτάμενης τέφρας M.A.-Ca(OH)₂ (I.T.10 2 M.A.) (4 ημέρες)



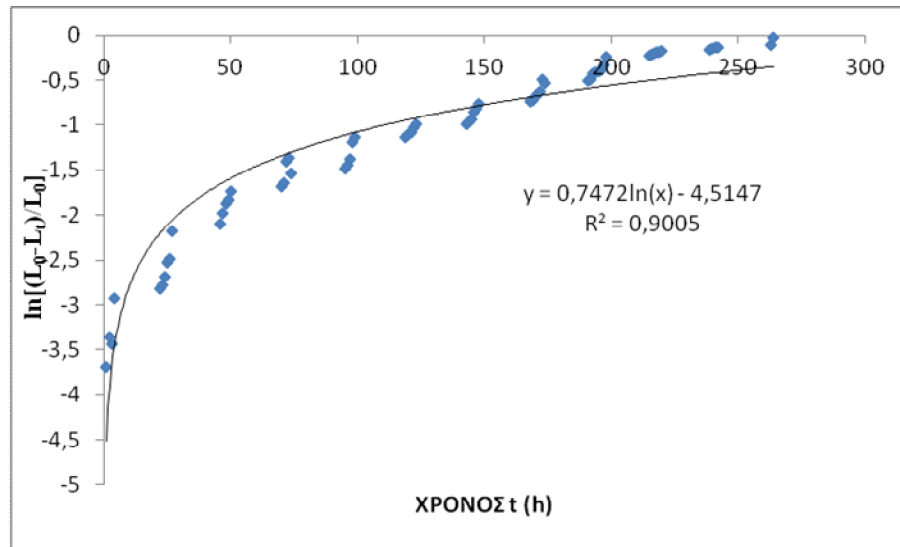
Σχήμα 5-28 Διάλυμα ιπτάμενης τέφρας M.A.-Ca(OH)₂ (I.T.10 2 M.A.) (5 ημέρες)

5.3.1.3.2 Διάλυμα Ιπτάμενης τέφρας ΛΙΠΤΟΛ

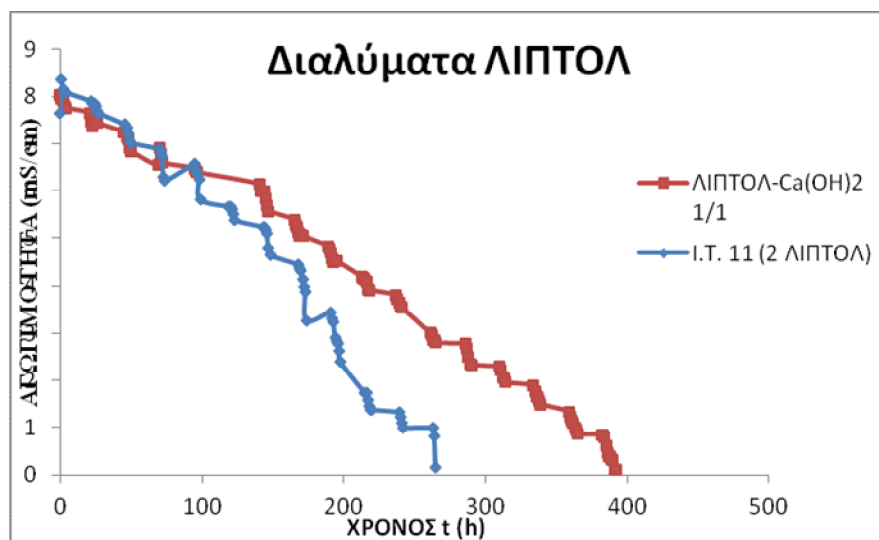
Το δεύτερο διάλυμα που παρασκευάστηκε με την συγκεκριμένη αναλογία είχε στην σύνθεση του ιπτάμενη τέφρα από την Πτολεμαΐδα. Οι ωριαίες ληφθείσες τιμές του διαλύματος παριστάνονται στο διάγραμμα 5-24, στο οποίο παρατηρείται ότι η παρουσία της ιπτάμενης τέφρας στο διάλυμα του υδροξειδίου του ασβεστίου γίνεται αντιληπτή μετά τις 100 ώρες περίπου. Μετά το χρονικό σημείο των 100 ωρών, τα ιόντα Ca^{2+} δεσμεύονται από τις ενώσεις της ιπτάμενης τέφρας και σχηματίζονται οι ενώσεις C-S-H, C-A-H, C-A-S-H.



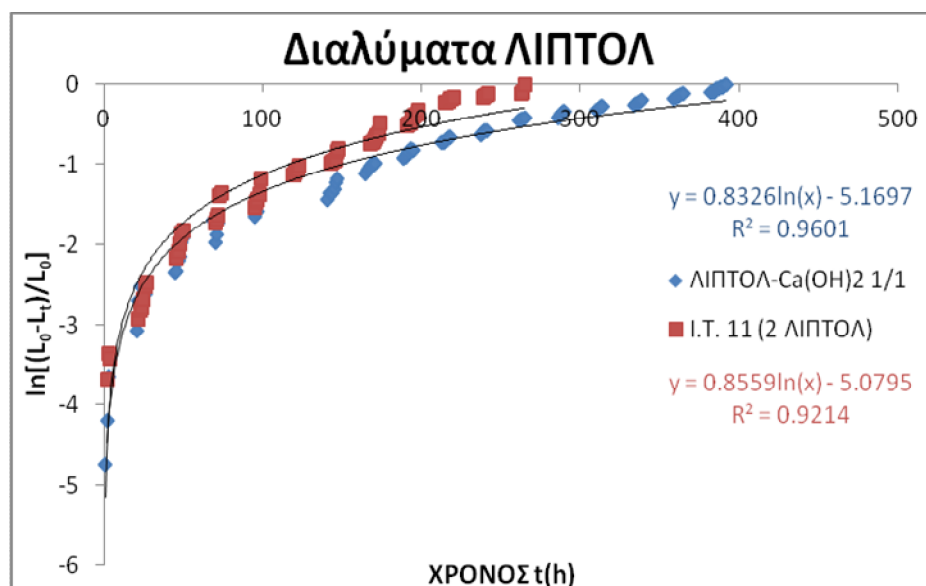
Διάγραμμα 5-24 Αγωγιμότητα διαλυμάτων ιπτάμενης τέφρας ΛΙΠΤΟΛ με Ca(OH)₂ (I.T.11 2 ΛΙΠΤΟΛ) και διαλύματος Ca(OH)₂ (Ca(OH)₂).



Διάγραμμα 5-25 Μείωση αγωγιμότητας διαλυμάτων ιπτάμενης τέφρας ΛΙΠΤΟΛ με $\text{Ca}(\text{OH})_2$ (I.T.10 2 ΛΙΠΤΟΛ)

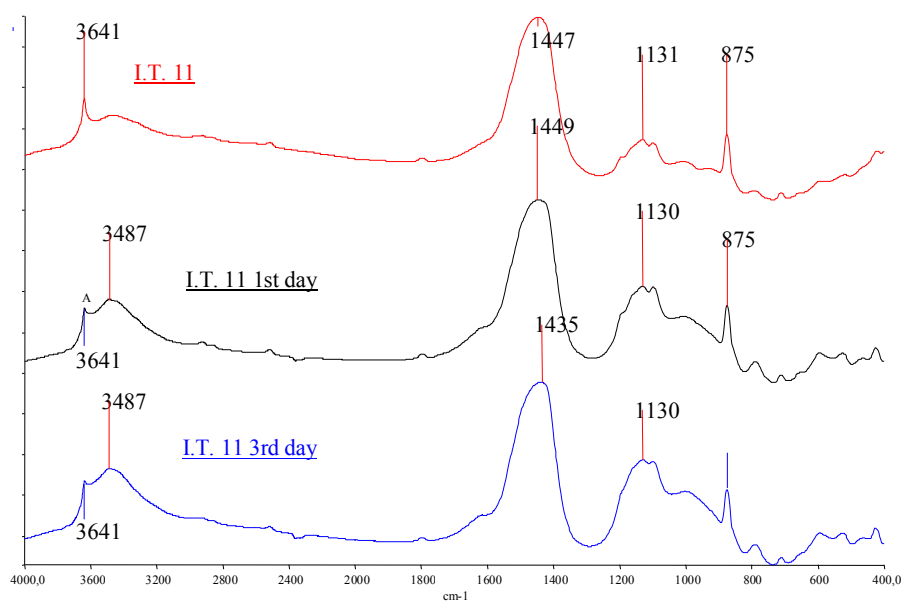


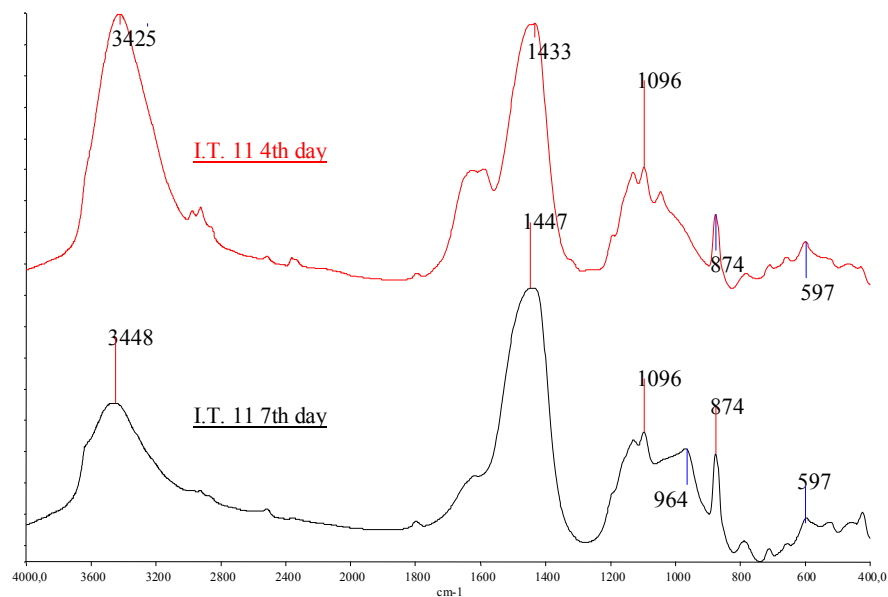
Διάγραμμα 5-26 Αγωγιμότητα διαλυμάτων ιπτάμενης τέφρας ΛΙΠΤΟΛ με $\text{Ca}(\text{OH})_2$ σε αναλογία 1:1 (ΛΙΠΤΟΛ- $\text{Ca}(\text{OH})_2$) και 2:1 (I.T.11 2 ΛΙΠΤΟΛ)



Διάγραμμα 5-27 Λογάριθμος μεταβολής της αγωγιμότητας υδατικών διαλυμάτων ΛΙΠΤΟΛ.-Ca(OH)₂ σε αναλογία 1:1 (ΛΙΠΤΟΛ-Ca(OH)₂) και 2:1 (I.T.11 2 ΛΙΠΤΟΛ)

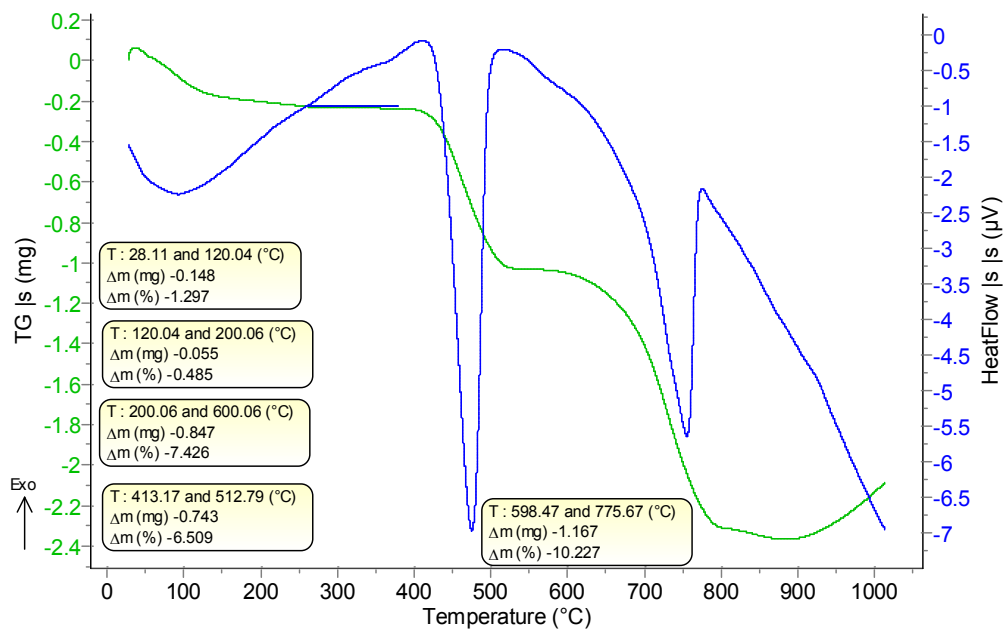
Η διαπίστωση που πραγματοποιείται με την ανάλυση της φασματοσκοπίας υπερύθρου (σχήμα 5-29) είναι ότι την τέταρτη ημέρα (περίπου στις 100 ώρες), υπάρχει πλήρης κατανάλωση του υδροξειδίου του ασβεστίου. Η κορυφή που εμφανίζεται στις πρώτες τρεις ημέρες στα 3641 cm⁻¹ είναι χαρακτηριστική της απορρόφησης του Ca(OH)₂. Η παρουσία του ανθρακικού ασβεστίου γίνεται ολόένα και πιο έντονη στην διάρκεια των ημερών και γίνεται αντιληπτό από την ένταση της κορυφής που εμφανίζεται γύρω στα 1440 cm⁻¹, και από τις κορυφές στα 874-875 cm⁻¹. Οι κορυφές από 3425 έως 3487 cm⁻¹ αφορούν τις ένυδρες ενώσεις που σχηματίζονται και παρατηρείται ότι η ένταση της κορυφής είναι μεγαλύτερη κατά την τέταρτη ημέρα από την ημέρα παρασκευής του διαλύματος και στην συνέχεια ελαττώνεται. Οι κορυφές γύρω στα 970 με 1100 cm⁻¹ οφείλονται στα υδραυλικά συστατικά της ενυδάτωσης. Η κορυφή στα 597 cm⁻¹ που εμφανίζεται σε όλα τα φάσματα υπερύθρου οφείλεται στον ανυδρίτη που περιέχεται στην ιπτάμενη τέφρα.



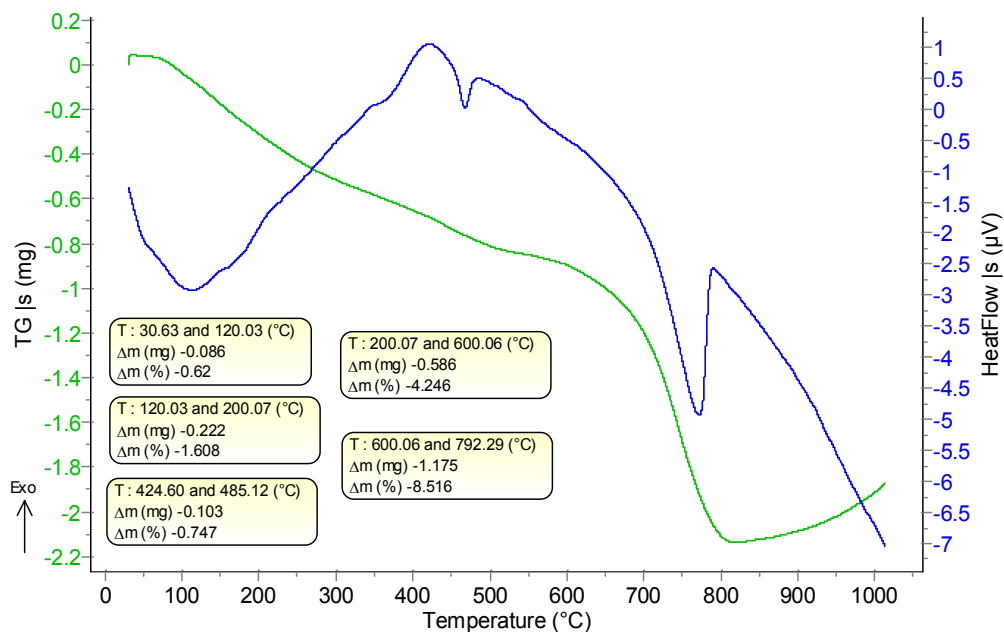


Σχήμα 5-29 Φάσματα υπέρυθρου διαλύματος ΛΙΠΤΟΛ- $\text{Ca}(\text{OH})_2$ (I.T.11 2 ΛΙΠΤΟΛ)

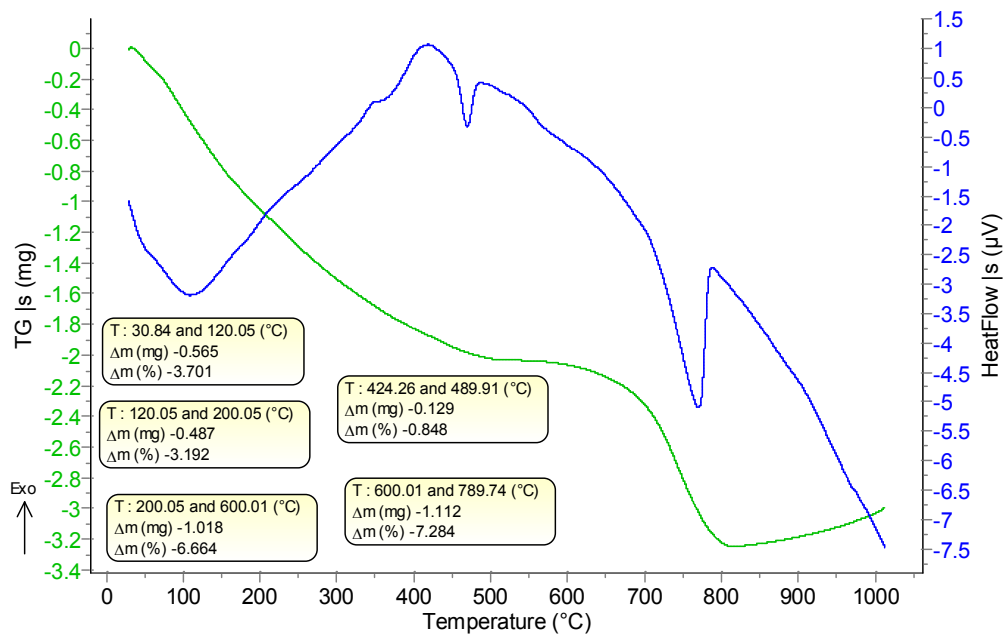
Από την θερμοσταθμική ανάλυση του διαλύματος με ιπτάμενη τέφρα ΛΙΠΤΟΛ και υδροξείδιο του ασβεστίου γίνεται αντιληπτό ότι η ενδόθεμη αντίδραση που βρίσκεται στα 400-540 °C εξαφανίζεται στην πέμπτη ημέρα (σχήματα 5-30 έως 5-34). Αυτή η κορυφή οφείλεται στο $\text{Ca}(\text{OH})_2$. Επίσης υπάρχει η ενδόθερμη αντίδραση στους 600-800 °C υπάρχει η πιθανότητα να ξεπερνάει και τους 800 °C) οφείλεται στο ανθρακικό ασβέστιο και η διαφορά βάρους στους πρώτους 120 °C η οποία οφείλεται στο φυσικά δεσμευμένο νερό.



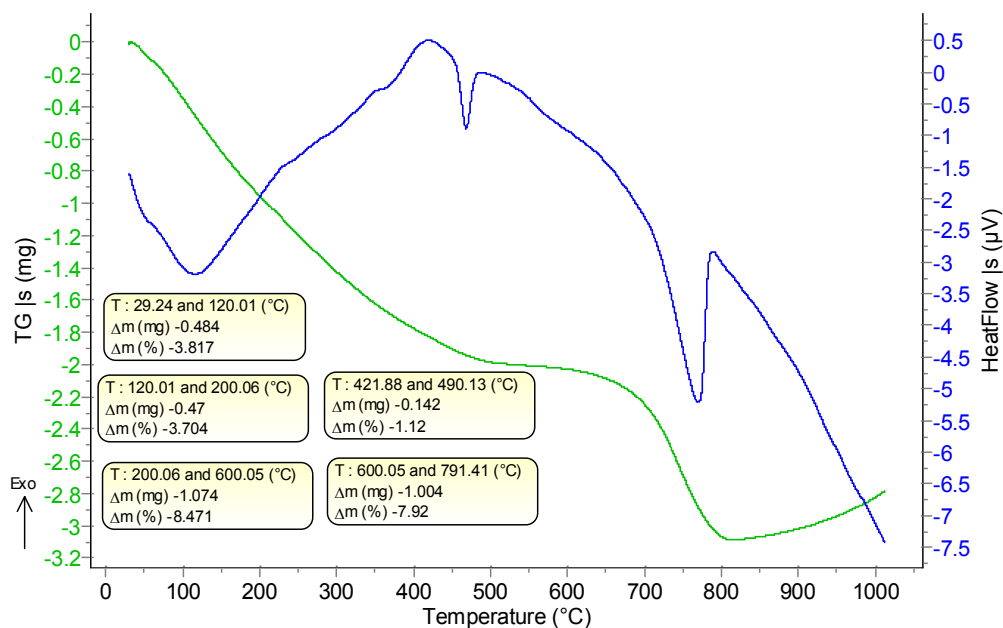
Σχήμα 5-30 Διάλυμα ιπτάμενης τέφρας ΛΙΠΤΟΛ- $\text{Ca}(\text{OH})_2$ (I.T.11 2 ΛΙΠΤΟΛ) (1 ημέρα)



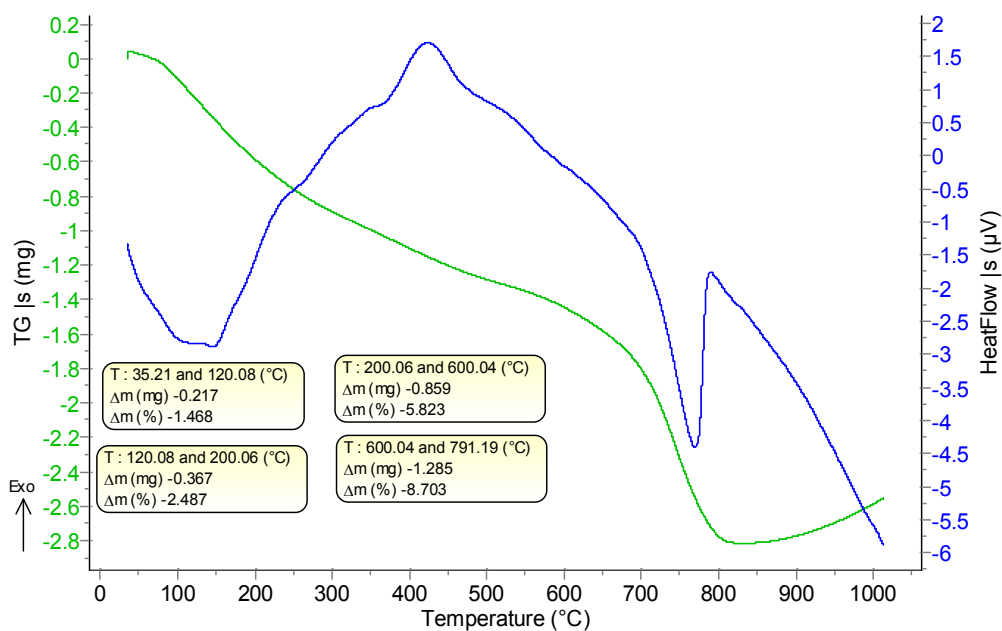
Σχήμα 5-31 Διάλυμα ιπτάμενης τέφρας ΛΙΠΙΤΟΛ.-Ca(OH)₂ (Ι.Τ.11 2 ΛΙΠΙΤΟΛ) (2 ημέρες)



Σχήμα 5-32 Διάλυμα ιπτάμενης τέφρας ΛΙΠΙΤΟΛ.-Ca(OH)₂ (Ι.Τ.11 2 ΛΙΠΙΤΟΛ) (3 ημέρες)



Σχήμα 5-33 Διάλυμα ιπτάμενης τέφρας ΛΙΠΤΟΛ.-Ca(OH)₂ (Ι.Τ.11 2 ΛΙΠΤΟΛ) (4 ημέρες)

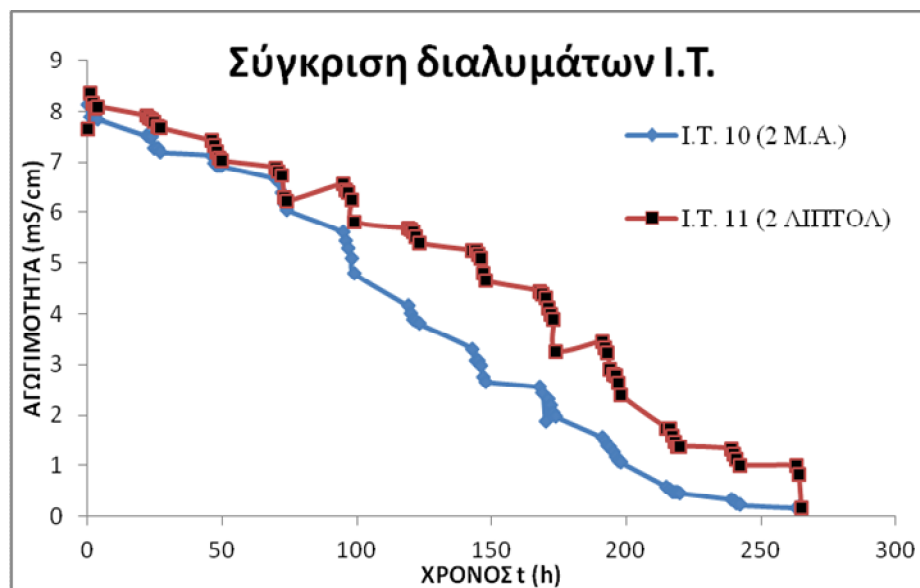


Σχήμα 5-34 Διάλυμα ιπτάμενης τέφρας ΛΙΠΤΟΛ.-Ca(OH)₂ (Ι.Τ.11 2 ΛΙΠΤΟΛ) (5 ημέρες)

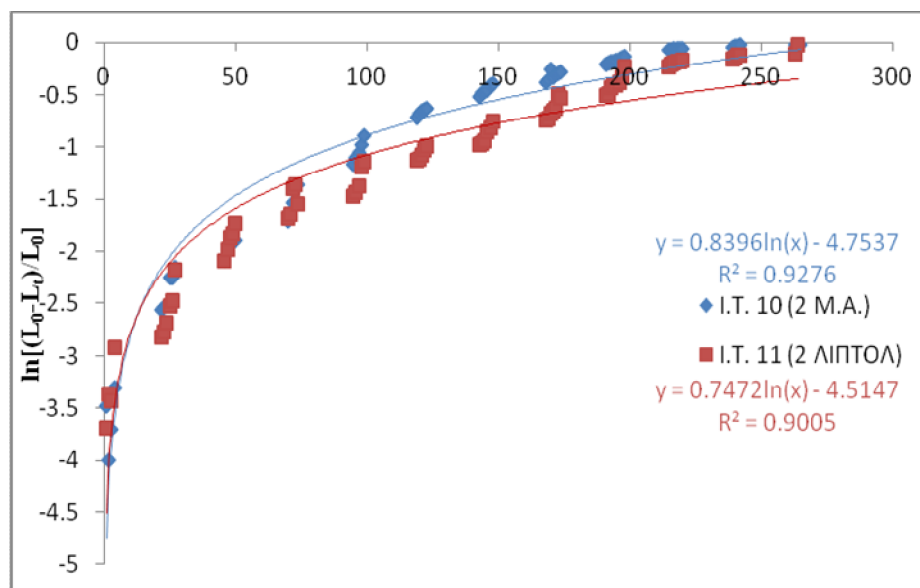
5.3.1.3.3 Σύγκριση διαλυμάτων Ιπτάμενων Τεφρών αναλογίας 2:1

Συγκρίνοντας τα δύο διαλύματα παρατηρείται όπως και στις προηγούμενες αναλογίες, ότι η ιπτάμενη τέφρα από την Μελίτη-Αχλάδα αντιδρά ταχύτερα με το υδροξείδιο του ασβεστίου συγκρινόμενη με την αντίστοιχη της Πτολεμαΐδας (διάγραμμα 5-28). Ταυτόχρονα από την πλευρά της φασματοσκοπίας υπερύθρου η Μ.Α. εμφανίζει έντονες

απορροφήσεις λόγω της παρουσίας αργιλοπυριτικών ενώσεων ενώ η ιπτάμενη τέφρα ΛΙΠΤΟΛ εμφανίζει κορυφές λόγω της παρουσίας του ανυδρίτη. Ταυτόχρονα γίνεται εύκολα η παρατήρηση ότι ο λόγος $\text{CO}_2/\text{H}_2\text{O}$ είναι μικρός και σταθεροποιείται πολύ γρήγορα, στοιχείο που κατατάσσει τα κονιάματα στα υδραυλικά (πίνακας 5-6 και διάγραμμα 5-30 [65,66].



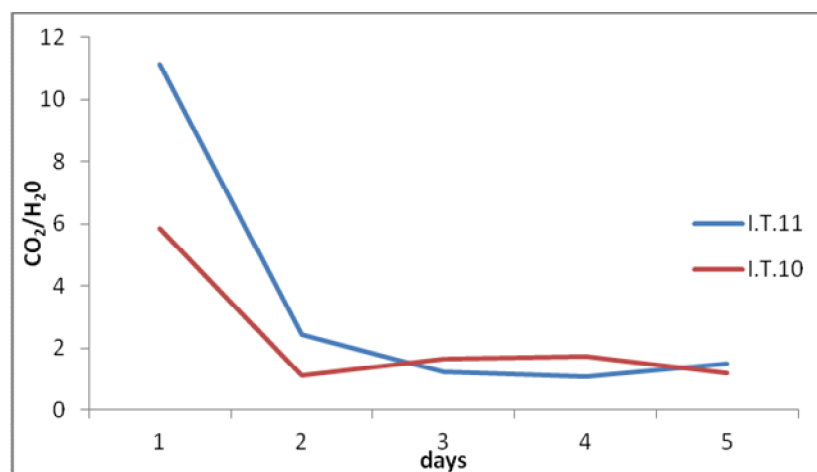
Διάγραμμα 5-28 Σύγκριση αγωγιμότητας διαλυμάτων ιπτάμενης τέφρας Μ.Α. με $\text{Ca}(\text{OH})_2$ (I.T.10 2 Μ.Α.) και ΛΙΠΤΟΛ με $\text{Ca}(\text{OH})_2$ (I.T.11 2 ΛΙΠΤΟΛ)



Διάγραμμα 5-29 Σύγκριση λογαρίθμων μεταβολής αγωγιμότητας διαλυμάτων Αγωγιμότητα διαλυμάτων ιπτάμενης τέφρας Μ.Α. με $\text{Ca}(\text{OH})_2$ (I.T.10 2 Μ.Α.) και ΛΙΠΤΟΛ με $\text{Ca}(\text{OH})_2$ (I.T.11 2 ΛΙΠΤΟΛ)

Πίνακας 5-6 Αποτελέσματα θερμοβαρικής ανάλυσης διαλυμάτων ιπτάμενης τέφρας Μ.Α. με Ca(OH)_2 (I.T.10) και ιπτάμενης τέφρας ΛΙΠΤΟΛ με Ca(OH)_2 (I.T.11)

	0-120 °C	120-200 °C	420-520 °C	200-600 °C (εκτός από 420-520 °C)	600-800 °C	CO ₂ /H ₂ O
I.T. 10 1η μέρα	-0,25	-0,3	0,47	-0,93	-5,44	5,85
2η μέρα	-2,40	-1,83	-	-3,89	-4,35	1,12
3η μέρα	-0,06	-0,3	-	-2,93	-4,84	1,65
4η μέρα	-0,46	-0,76	0,48	-3,64	-6,29	1,73
5η μέρα	-1,35	-1,05	-	-4,03	-4,84	1,2
I.T. 11 1η μέρα	-1,30	-0,49	6,51	-0,92	-10,23	11,12
2η μέρα	-0,62	-1,61	0,75	-3,5	-8,52	2,43
3η μέρα	-3,7	-3,19	0,85	-5,81	-7,28	1,25
4η μέρα	-3,82	-3,7	1,12	-7,35	-7,92	1,08
5η μέρα	-1,47	-2,49	-	-5,82	-8,70	1,49

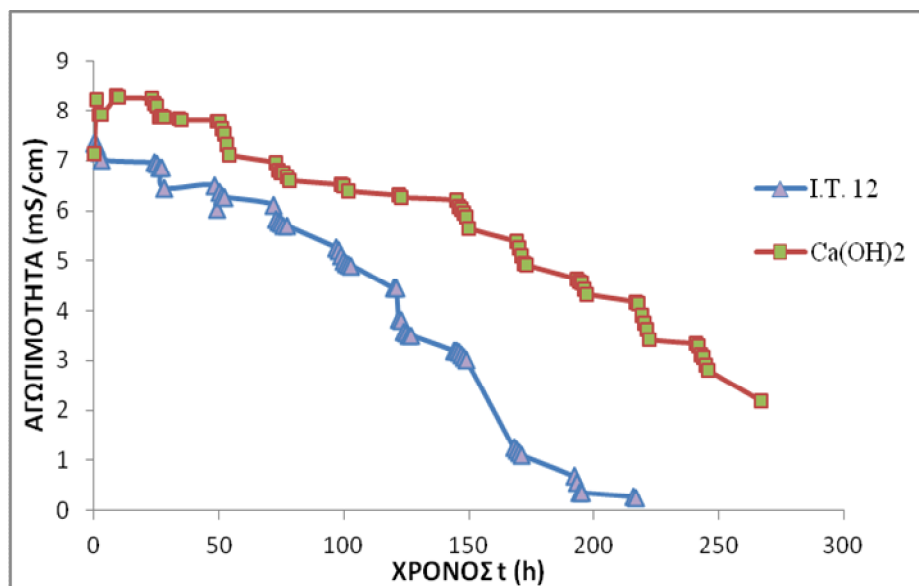


Διάγραμμα 5-30 Σύγκριση δείκτη υδραυλικότητας CO₂/H₂O διαλυμάτων ιπτάμενης τέφρας Μ.Α. με Ca(OH)_2 (I.T.10) και ιπτάμενης τέφρας ΛΙΠΤΟΛ με Ca(OH)_2 (I.T.11)

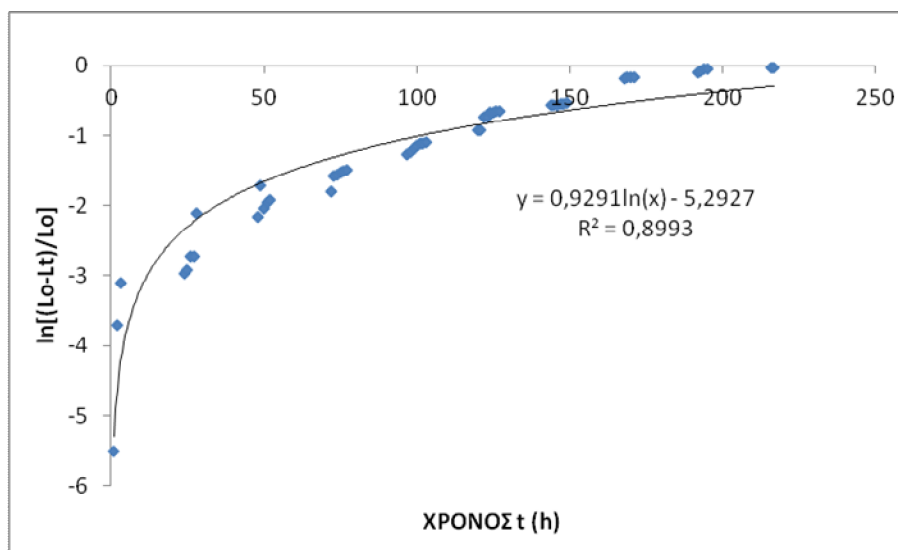
5.3.1.3.4 Διάλυμα Ιπτάμενης τέφρας με ασβέστη εμπορίου

Τέλος, παρασκευάστηκε ένα διάλυμα με ασβέστη εμπορίου και ιπτάμενη τέφρα Μ.Α. σε αναλογία I.T.(Μ.Α.)/ασβέστη 2/1, όπως περιγράφεται στην παράγραφο 4.2.1, στο οποίο βρέθηκε ότι η ποζολανική αντίδραση μεταξύ των συστατικών της ιπτάμενης τέφρας και του ασβέστη γίνεται με ταχύτερους ρυθμούς από ότι στο διάλυμα του υδροξειδίου του ασβεστίου με Μ.Α. Οι τιμές της αγωγιμότητας παριστάνονται στο διάγραμμα 5-31.

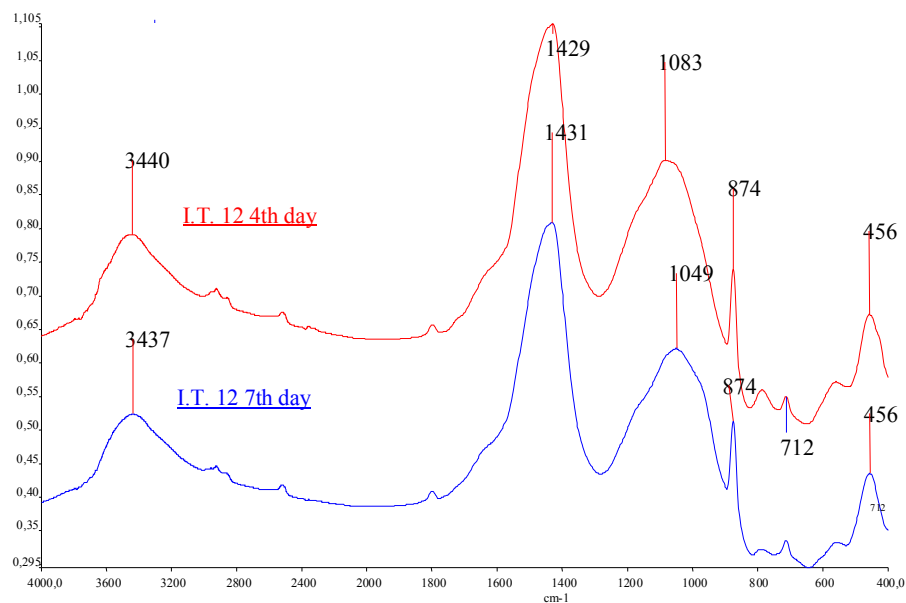
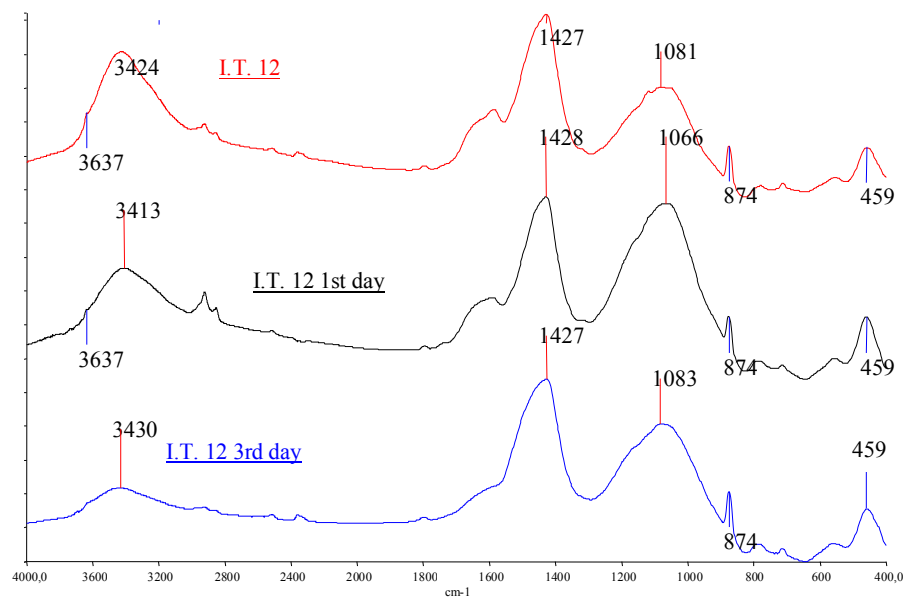
Από την φασματοσκοπική ανάλυση σχήμα 5-35, επιβεβαιώνεται η ταχύτερη κατανάλωση του υδροξειδίου του ασβεστίου, καθώς η αντίστοιχη κορυφή στα 3637 cm⁻¹ είναι ήδη μικρής έντασης την πρώτη ημέρα (24 ώρες) ενώ την τρίτη (72 ώρες) έχει ήδη εξαφανιστεί. Εμφανίζονται οι κορυφές που οφείλονται στον σχηματισμό του ανθρακικού ασβεστίου (1430, 870 και 712 cm⁻¹), οι κορυφές των υδραυλικών συστατικών της ενυδάτωσης (1049 έως 1083 cm⁻¹), οι απορροφήσεις των ένυδρων ενώσεων που σχηματίζονται (3413 έως 3440 cm⁻¹) και οι κορυφές των ασβεστοαργλικών ενώσεων (459 cm⁻¹).



Διάγραμμα 5-31 Αγωγιμότητα διαλυμάτων ιπτάμενης τέφρας ΜΑ με ασβέστη εμπορίου (I.T.12) και διαλύματος Ca(OH)_2 (Ca(OH)_2).

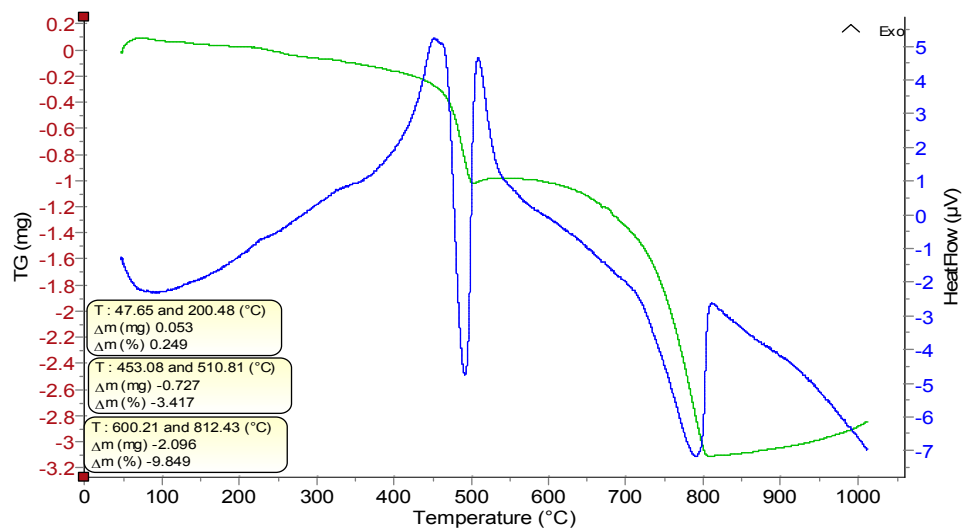


Διάγραμμα 5-32 Αγωγιμότητα διαλυμάτων ιπτάμενης τέφρας ΜΑ με ασβέστη εμπορίου (I.T.12).

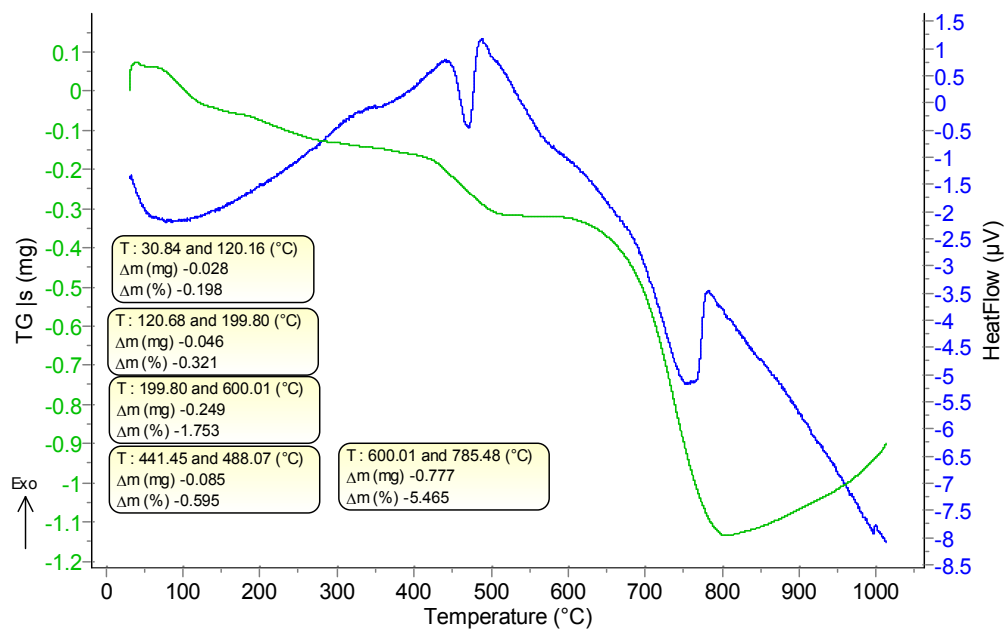


Σχήμα 5-35 Φάσματα υπέρυθρου διαλύματος MA και ασβέστη εμπορίου (I.T.12)

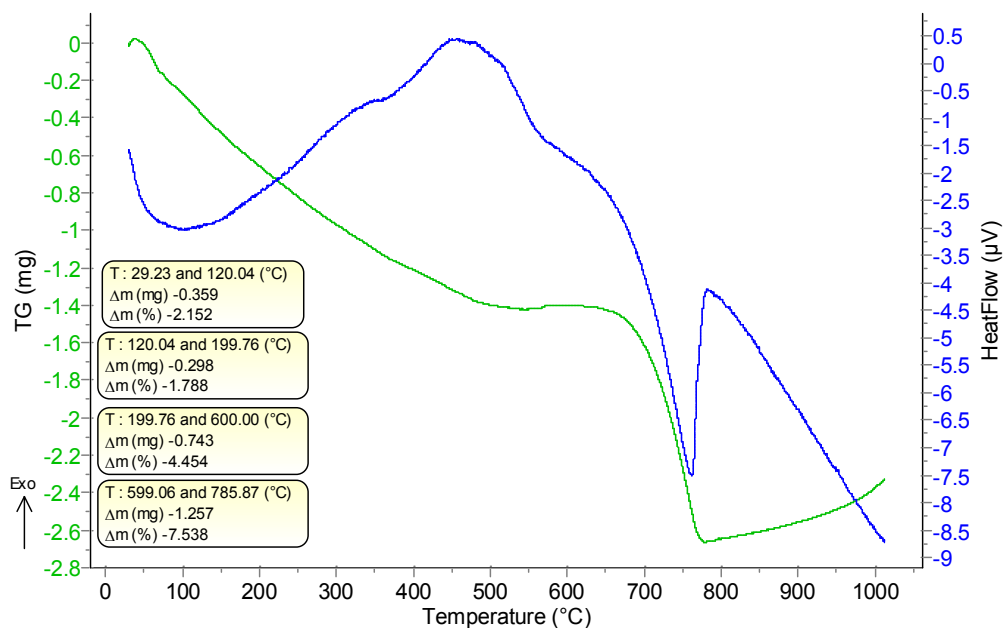
Όπως αναφέρθηκε και στα προηγούμενα φάσματα θερμοσταθμικής ανάλυσης η ενδόθερμη αντίδραση του μετασχηματισμού του υδροξειδίου του ασβεστίου πραγματοποιείται στην περιοχή από 440 °C μέχρι τους 520 °C και στο διάλυμα με ιπτάμενη τέφρα και ασβέστη εμπορίου αυτή η αντίδραση παύει να πραγματοποιείται από την δεύτερη ημέρα και μετά καθώς έχουμε πλήρη κατανάλωση του υδροξειδίου του ασβεστίου. Επίσης, εμφανίζονται άλλες δύο ενδόθερμες αντιδράσεις με κορυφές, η πρώτη στην περιοχή των 600-800 °C η οποία οφείλεται στο ανθρακικό ασβέστιο και η δεύτερη έως τους 120 °C η οποία οφείλεται στο φυσικά δεσμευμένο νερό (σχήματα 5-36 με 5-41).



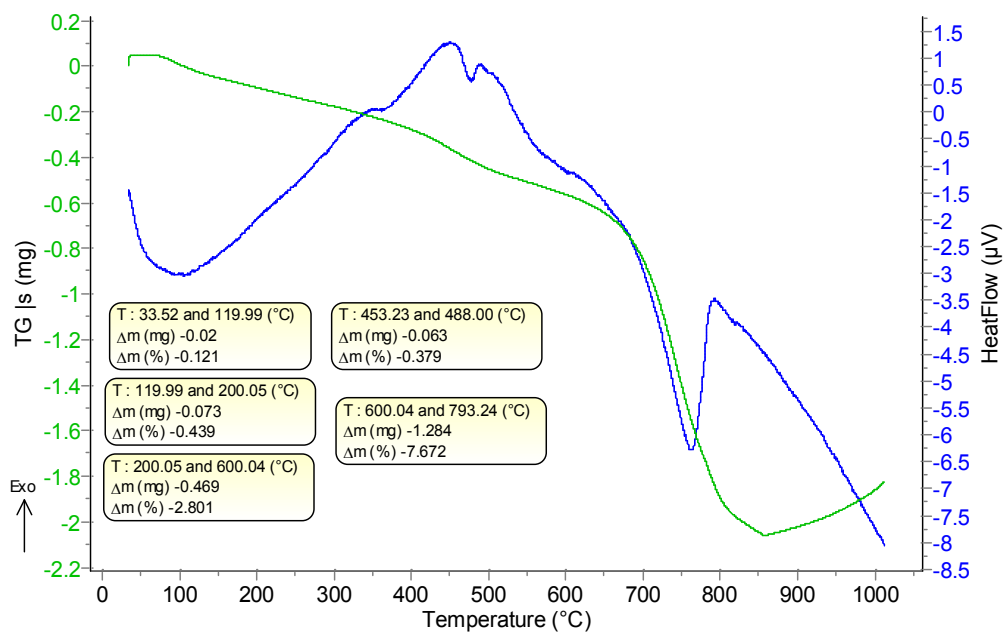
Σχήμα 5-36 Διάλυμα ιπτάμενης τέφρας Μ.Α με ασβέστη εμπορίου (Ι.Τ.12) (0 ημέρες)



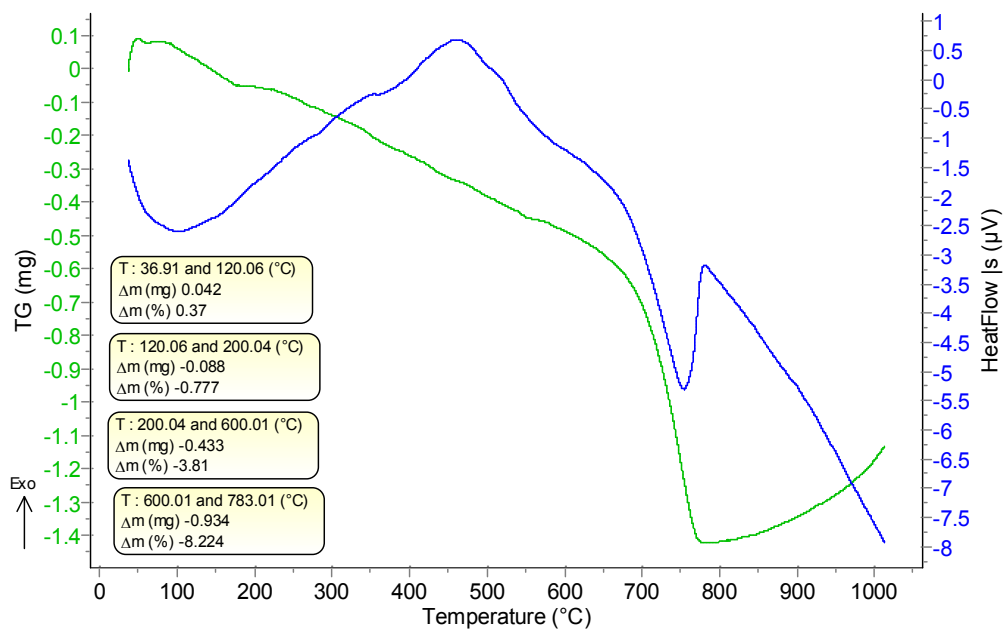
Σχήμα 5-37 Διάλυμα ιπτάμενης τέφρας Μ.Α με ασβέστη εμπορίου (Ι.Τ.12) (1 ημέρα)



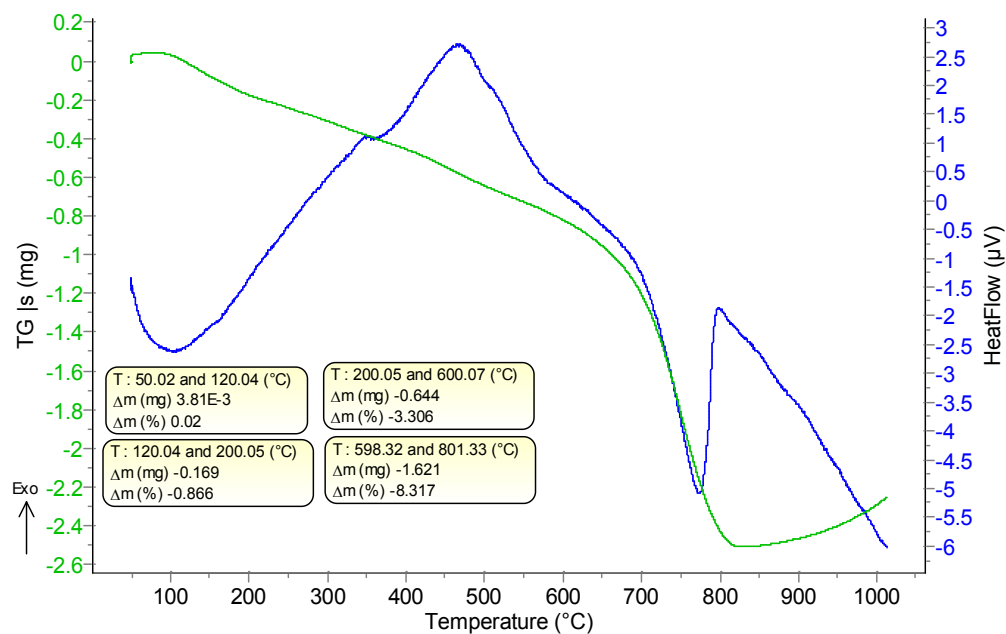
Σχήμα 5-38 Διάλυμα ιπτάμενης τέφρας Μ.Α με ασβέστη εμπορίου (Ι.Τ.12) (2 ημέρες)



Σχήμα 5-39 Διάλυμα ιπτάμενης τέφρας Μ.Α με ασβέστη εμπορίου (Ι.Τ.12) (3 ημέρες)



Σχήμα 5-40 Διάλυμα ιπτάμενης τέφρας Μ.Α με ασβέστη εμπορίου (Ι.Τ.12) (4 ημέρες)



Σχήμα 5-41 Διάλυμα ιπτάμενης τέφρας Μ.Α με ασβέστη εμπορίου (Ι.Τ.12) (5 ημέρες)

5-7 Αποτελέσματα θερμοβαρικής ανάλυσης διαλυμάτων ιπτάμενης τέφρας Μ.Α. με ασβέστη εμπορίου (ΙΤ 12)

	0-120 °C	120-200 °C	420-520 °C	200-600 °C (εκτός 420-520 °C)	600-800 °C	CO ₂ /H ₂ O
Ι.Τ. 12 1η μέρα	-0,2	-0,32	-0,60	-1,15	-5,47	4,76
2η μέρα	-2,15	-1,79	-	-4,45	-7,54	1,69
3η μέρα	-0,12	-0,44	-0,38	-2,42	-7,67	3,17
4η μέρα	0,37	-0,78	-	-3,81	-8,20	2,15
5η μέρα	0,02	-0,87	-	-3,31	-8,32	2,51

5.3.1.4 Συμπεράσματα

Σε μια πρώτη αποτίμηση των προκαταρκτικών μελετών των διαλυμάτων, το συμπέρασμα που εξάγεται, είναι ότι η ποζολανική αντίδραση για να πραγματοποιηθεί με μεγαλύτερη ταχύτητα χρειάζεται **μεγαλύτερη ποσότητα ιπτάμενης τέφρας** σε σχέση με το υδροξείδιο του ασβεστίου, ανεξάρτητα από το είδος της ιπτάμενης τέφρας.

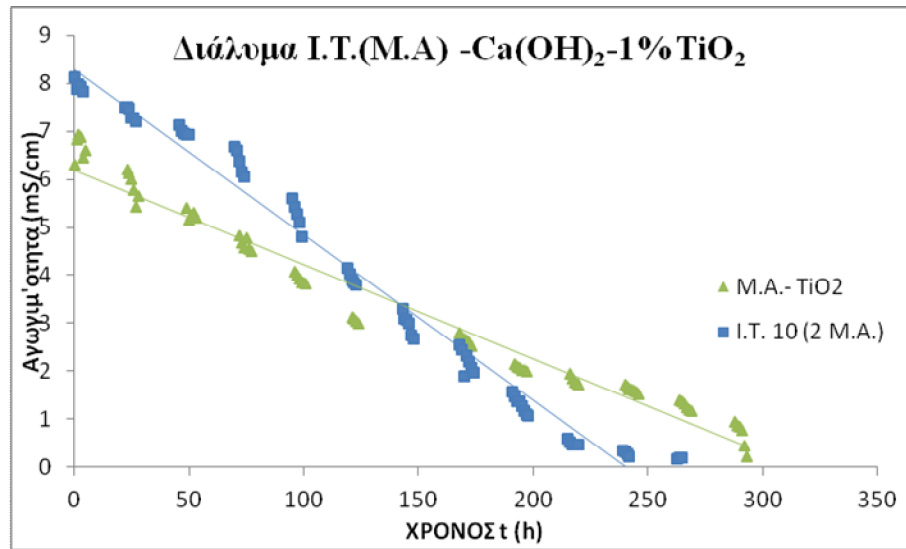
Συγκρίνοντας και τις ιπτάμενες τέφρες μεταξύ τους, γίνεται εύκολα η διαπίστωση πως η ιπτάμενη τέφρα Μελίτης-Αχλάδας συμβάλλει στην ταχύτερη ολοκλήρωση της ποζολανικής αντίδρασης από την ιπτάμενη τέφρα από την Πτολεμαΐδα. Ο λόγος που συμβαίνει αυτό είναι η μεγαλύτερη περιεκτικότητα σε ενεργές αργιλοπυριτικές ενώσεις οι οποίες αντιδρούν με τα ιόντα του Ca²⁺.

5.3.2 Ιπτάμενη Τέφρα με Ca(OH)₂ και TiO₂

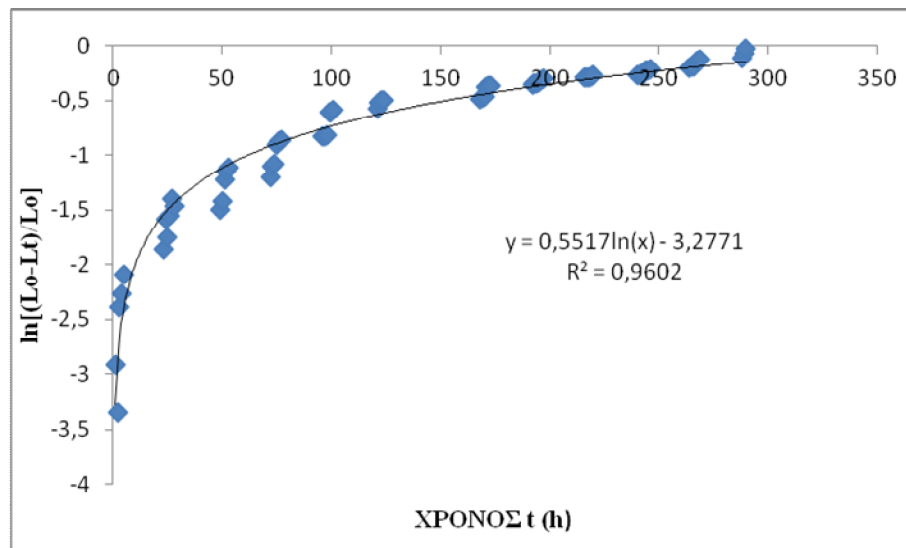
Μετά την επιλογή της κατάλληλης αναλογίας μεταξύ ιπτάμενη τέφρας και υδροξειδίου του ασβεστίου, πραγματοποιήθηκαν αναλύσεις για την μελέτη της επίδρασης της νανο-τιτανίας στην αντίδραση ιπτάμενης τέφρας και υδροξειδίου του ασβεστίου. Τα ποσοστά προσθήκης νανο-τιτανίας που μελετήθηκαν ήταν 1%, 2%, 3%, 4% και 6%.

5.3.2.1 Διάλυμα Ι.Τ.-Ca(OH)₂ και TiO₂ 1%.

Το πρώτο διάλυμα παρασκευάστηκε με ιπτάμενη τέφρα Μελίτης- Αχλάδας και 1% νανο-τιτανίας. Ο τρόπος παρασκευής του περιγράφεται αναλυτικά στην παράγραφο 4.2.2. Οι τιμές της αγωγιμότητας παριστάνονται στο διάγραμμα 5-33. Σχολιάζοντας την αγωγιμότητα του διαλύματος με 1 % TiO₂ και συγκρίνοντας την με την αγωγιμότητα του αντίστοιχου διαλύματος χωρίς νανο--τιτανία, παρατηρείται ότι υπάρχει σχεδόν κοινή πορεία έως τις 150 ώρες και στην συνέχεια η αγωγιμότητα του διαλύματος με νανο--τιτανία, μειώνεται σημαντικά.

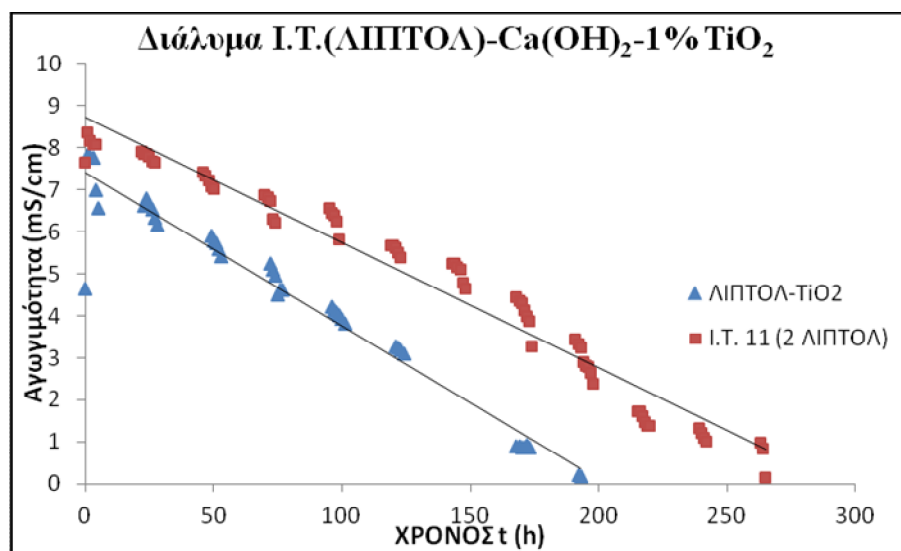


Διάγραμμα 5-33 Σύγκριση αγωγιμότητας διαλυμάτων ιπτάμενης τέφρας M.A. με Ca(OH)_2 (I.T. 10 2 M.A.) και ιπτάμενης τέφρας M.A., Ca(OH)_2 και 1% TiO_2 (M.A.- TiO_2)

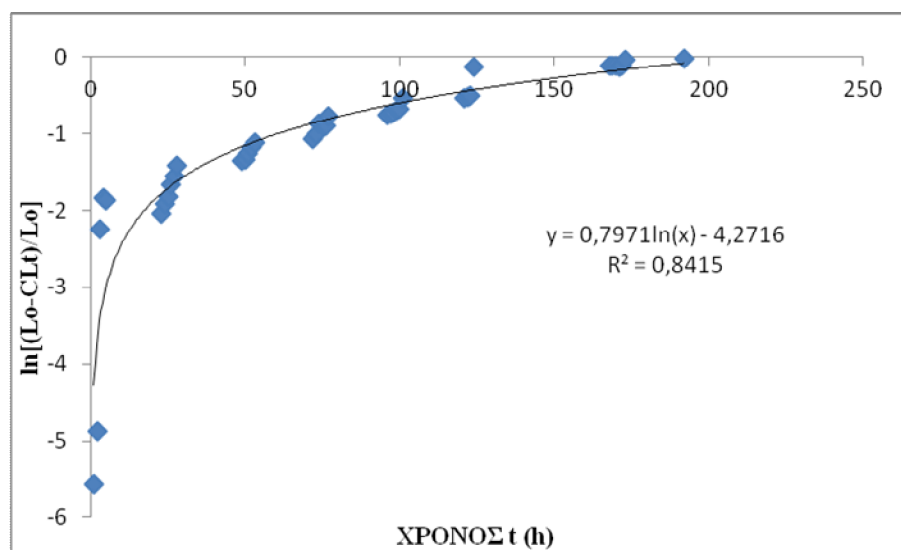


Διάγραμμα 5-34 Λογάριθμος μεταβολής της αγωγιμότητας διαλύματος ιπτάμενης τέφρας M.A., Ca(OH)_2 και 1% TiO_2 (M.A.- TiO_2)

Το αντίστοιχο διάλυμα με ιπτάμενη τέφρα Πτολεμαΐδας (ΛΙΠΤΟΛ) και νανο-τιτανίας παρουσιάζει διαφορετική πορεία από το διάλυμα χωρίς, καθώς παρατηρείται σημαντική διαφορά στην αγωγιμότητα από την πρώτη στιγμή.

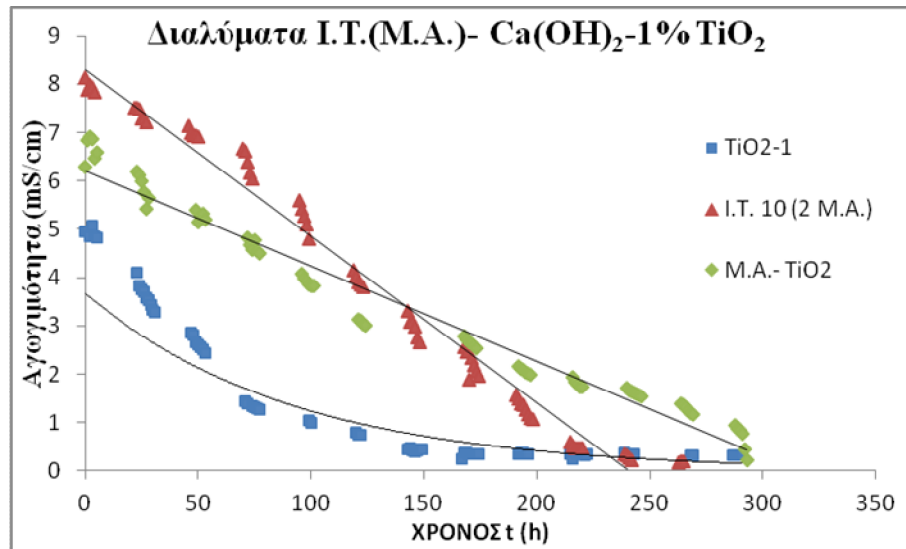


Διάγραμμα 5-35 Σύγκριση αγωγιμότητας διαλυμάτων ιπτάμενης τέφρας ΛΙΠΤΟΛ με Ca(OH)_2 (I.T. 11 2 ΛΙΠΤΟΛ.) και ιπτάμενης τέφρας ΛΙΠΤΟΛ Ca(OH)_2 και 1% TiO_2 (ΛΙΠΤΟΛ- TiO_2).

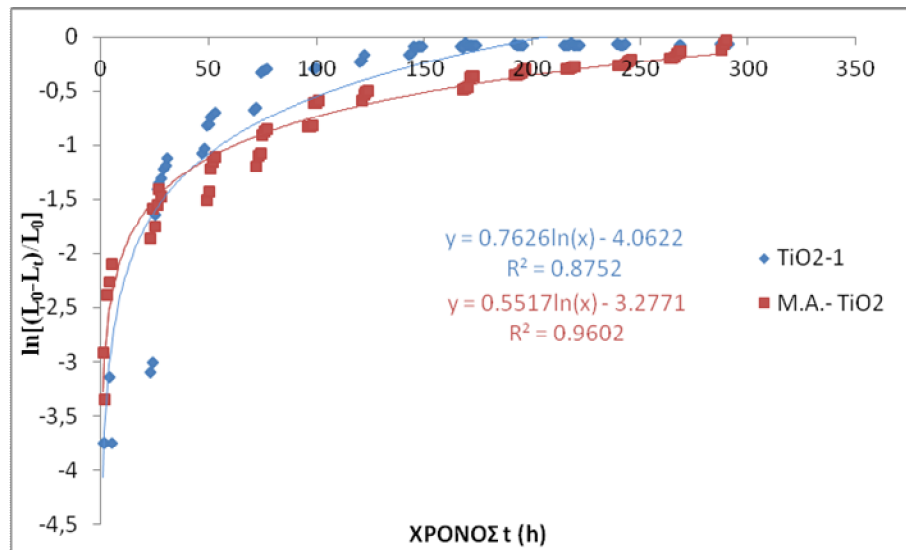


Διάγραμμα 5-36 Λογάριθμος μεταβολής της αγωγιμότητας διαλύματος ιπτάμενης τέφρας ΛΙΠΤΟΛ Ca(OH)_2 και 1% TiO_2 (ΛΙΠΤΟΛ- TiO_2).

Η τρίτη σύνθεση της σειράς που δοκιμάστηκε περιείχε ιπτάμενη τέφρα από την Μελίτη-Αχλάδα και είχε διαφορετική πορεία στην σύνθεση από το διάλυμα Μ.Α.- TiO_2 όπως περιγράφεται στην παράγραφο 4.2.2. Συγκρίνοντας τα όμοια διαλύματα με την διαφορετική πορεία σύνθεσης το συμπέρασμα που εξάγεται είναι ότι η διαδικασία της ενεργοποίησης της νανο-τιτανίας επιταχύνει την αντίδραση σε σημαντικό βαθμό και η αγωγιμότητα ελαττώνεται από την αρχή των μετρήσεων. Επίσης το χρονικό κέρδος που επιτυγχάνεται με την ενεργοποίηση του νανο-υλικού υπολογίζεται στις 50 ώρες περίπου (διάγραμμα 5-37).



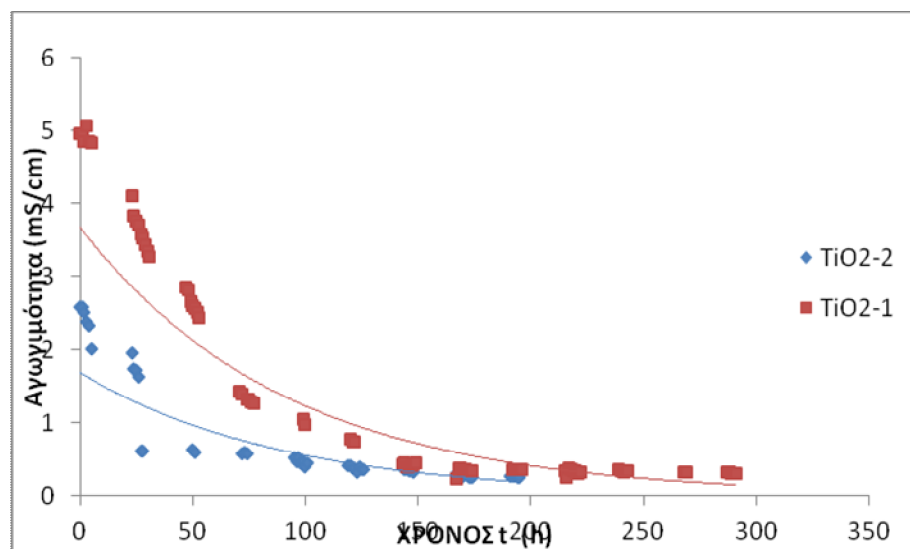
Διάγραμμα 5-37 Σύγκριση αγωγιμότητας διαλυμάτων ιπτάμενης τέφρας M.A. με Ca(OH)_2 (I.T. 10 2 M.A.) και δύο διαλυμάτων ιπτάμενης τέφρας M.A., Ca(OH)_2 και 1% TiO_2 (M.A.- TiO_2 και TiO_2 -1) με διαφορετική πορεία σύνθεσης.



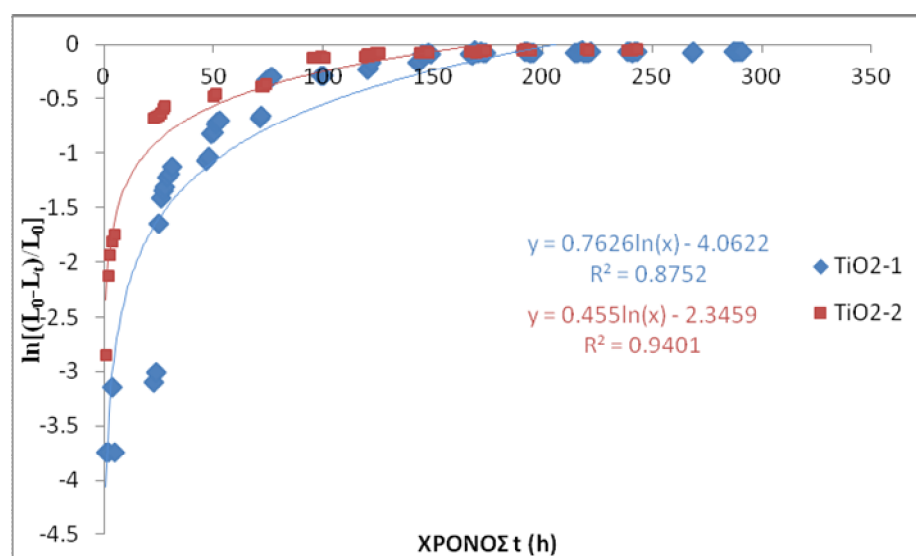
Διάγραμμα 5-38 Λογάριθμος μεταβολής της αγωγιμότητας διαλυμάτων ιπτάμενης τέφρας M.A., Ca(OH)_2 και 1% TiO_2 (M.A.- TiO_2 και TiO_2 -1).

5.3.2.2 Διάλυμα I.T.- Ca(OH)_2 και TiO_2 2%.

Η δεύτερη σύνθεση που μελετήθηκε σε διάλυμα ιπτάμενης τέφρα Μελίτης-Αχλάδας και υδροξειδίου του ασβεστίου ήταν με προσθήκη 2 % νανο-τιτανίας. Η πορεία της σύνθεσης περιγράφεται αναλυτικά στην παράγραφο 4.2.2. Εύκολα γίνεται αντιληπτό πως η αύξηση της ποσότητας νανο-τιτανίας στο διάλυμα επιτάχυνε την μείωση της αγωγιμότητας σε σημαντικό βαθμό (διάγραμμα 5-39).



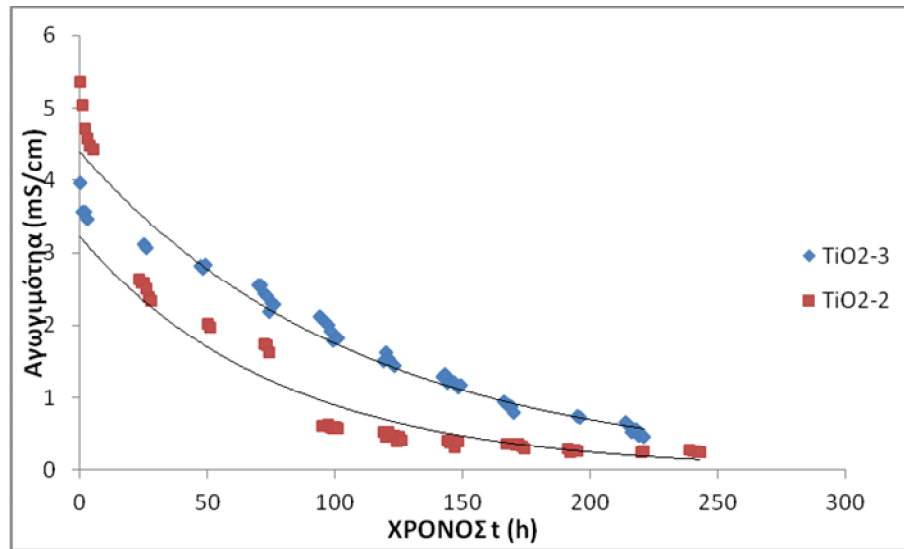
Διάγραμμα 5-39 Σύγκριση αγωγιμότητας διαλυμάτων ιπτάμενης τέφρας M.A., $\text{Ca}(\text{OH})_2$ και 1% TiO_2 (TiO_2 -1.) και ιπτάμενης τέφρας M.A., $\text{Ca}(\text{OH})_2$ και 2% TiO_2 (TiO_2 -2)



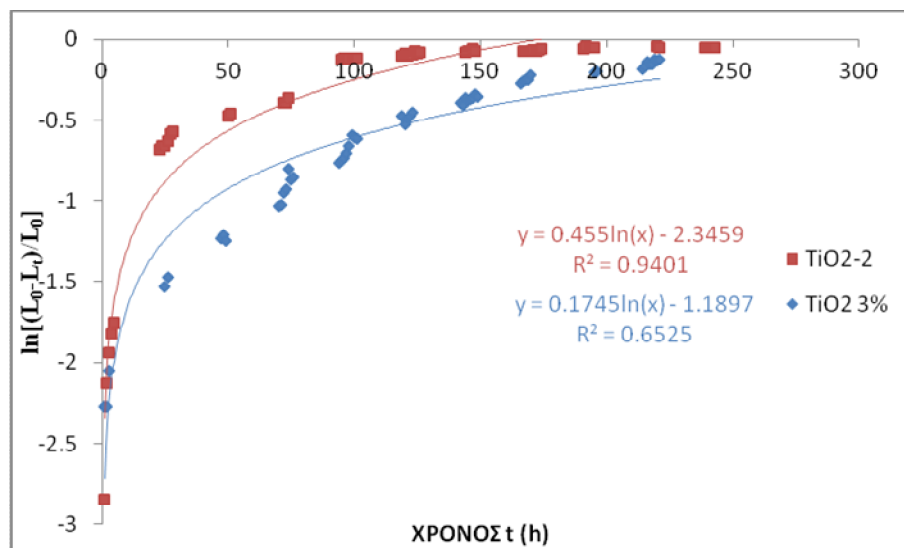
Διάγραμμα 5-40 Λογάριθμος μεταβολής της αγωγιμότητας διαλυμάτων ιπτάμενης τέφρας M.A., $\text{Ca}(\text{OH})_2$ και 1% TiO_2 (TiO_2 -1.) και ιπτάμενης τέφρας M.A., $\text{Ca}(\text{OH})_2$ και 2% TiO_2 (TiO_2 -2)

5.3.2.3 Διάλυμα I.T.- $\text{Ca}(\text{OH})_2$ και TiO_2 3%.

Η νέα σύνθεση στην οποία μελετήθηκε η αγωγιμότητα περιείχε 3% νανο-υλικού σε συνδυασμό με ιπτάμενη τέφρα Μελίτης-Αχλάδας και υδροξείδιο του ασβεστίου. Μελετώντας την αγωγιμότητα γίνεται αντιληπτό ότι ενώ αρχικά η νέα σύνθεση έχει μικρότερες τιμές από την προηγούμενη, ο ρυθμός μείωσης είναι πολύ μικρότερος με αποτέλεσμα να σταθεροποιείται αργότερα. Συμπερασματικά η αύξηση του ποσοστού από 2% σε 3%της νανο-τιτανίας δεν βοηθάει στην ταχύτερη μείωση της αγωγιμότητας και συνεπώς και στην ταχύτερη πραγματοποίηση της ποζολανικής αντίδρασης (διάγραμμα 5-41).



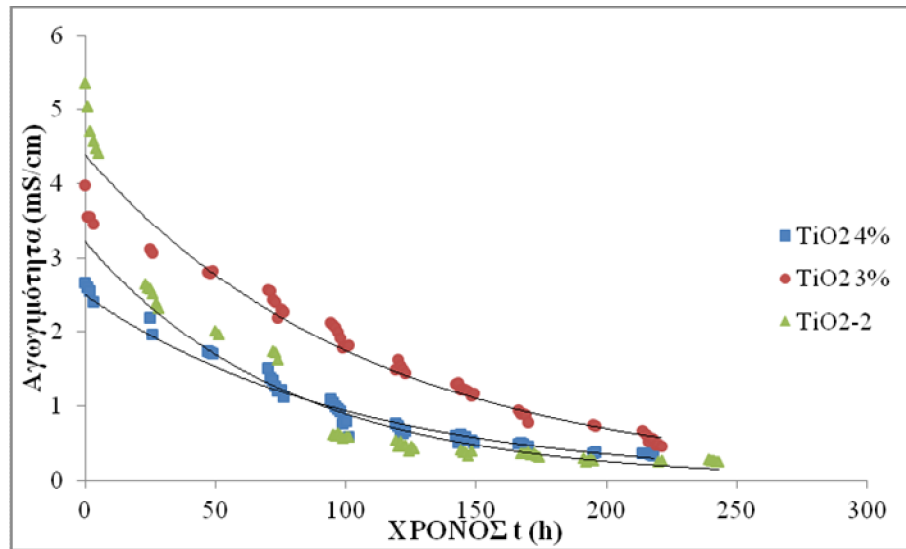
Διάγραμμα 5-41 Σύγκριση αγωγιμότητας διαλυμάτων ιπτάμενης τέφρας M.A., $\text{Ca}(\text{OH})_2$ και 2% TiO_2 (TiO_2 -2) και ιπτάμενης τέφρας M.A., $\text{Ca}(\text{OH})_2$ και 3% TiO_2 (TiO_2 -3)



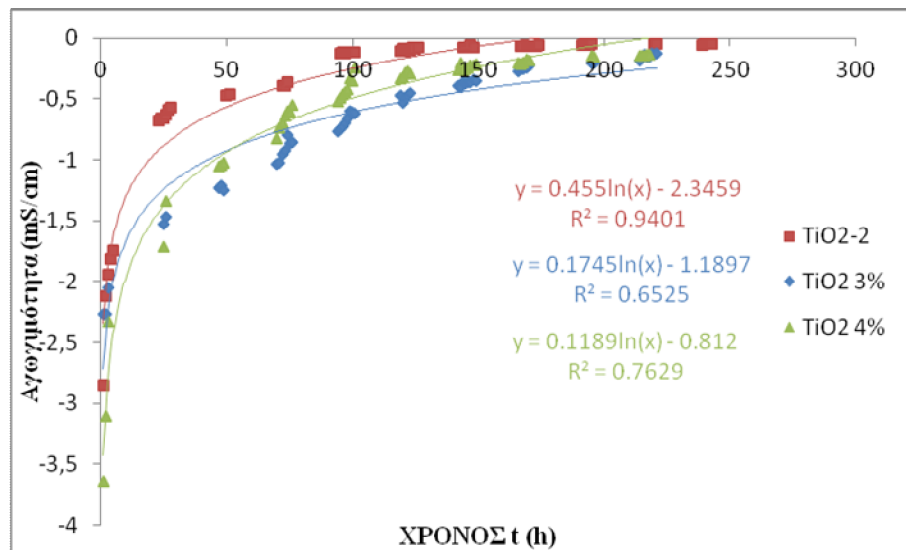
Διάγραμμα 5-42 Λογάριθμος μεταβολής της αγωγιμότητας διαλυμάτων ιπτάμενης τέφρας M.A., $\text{Ca}(\text{OH})_2$ και 2% TiO_2 (TiO_2 -2) και ιπτάμενης τέφρας M.A., $\text{Ca}(\text{OH})_2$ και 3% TiO_2 (TiO_2 -3%)

5.3.2.4 Διάλυμα I.T.- $\text{Ca}(\text{OH})_2$ και TiO_2 4%.

Για την περαιτέρω μελέτη της επίδρασης της TiO_2 σε διαλύματα με ιπτάμενη τέφρα και υδροξείδιο του ασβεστίου, έγινε η παρασκευή της νέας σύνθεσης όπως περιγράφεται στην παράγραφο 4.2.2. Η καταγραφή των ωριαίων τιμών της παρουσιάζει την αρχική μείωση της αγωγιμότητας στην συγκεκριμένη σύνθεση συγκρινόμενη με τις συνθέσεις με 2% και 3% TiO_2 . Η σταθεροποίηση των μετρήσεων πραγματοποιείται σχεδόν την ίδια χρονική περίοδο με το διάλυμα 2% TiO_2 (διάγραμμα 5-43).



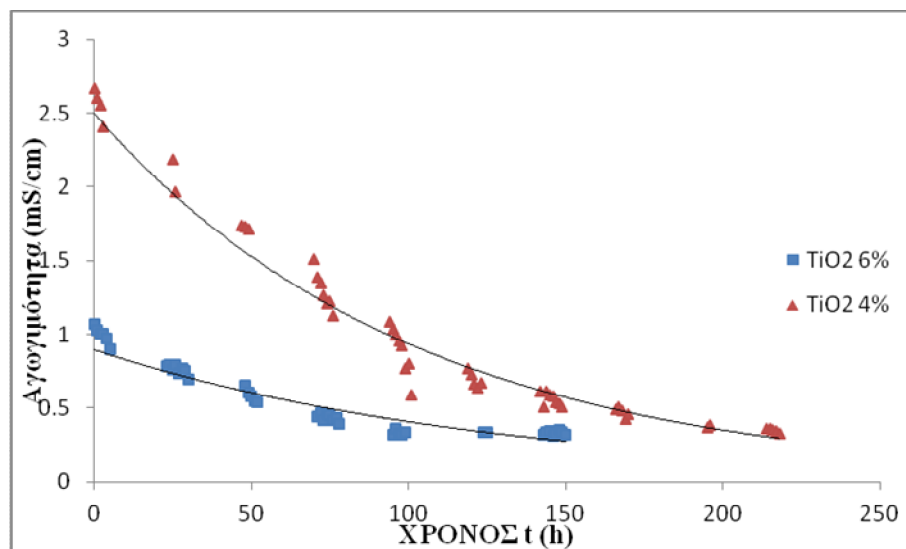
Διάγραμμα 5-43 Σύγκριση αγωγιμότητας διαλυμάτων ιπτάμενης τέφρας M.A., Ca(OH)_2 και 2% TiO_2 ($\text{TiO}_2\text{-2}$), ιπτάμενης τέφρας M.A., Ca(OH)_2 και 3% TiO_2 ($\text{TiO}_2\text{-3\%}$) και ιπτάμενης τέφρας M.A., Ca(OH)_2 και 4% TiO_2 ($\text{TiO}_2\text{-4\%}$)



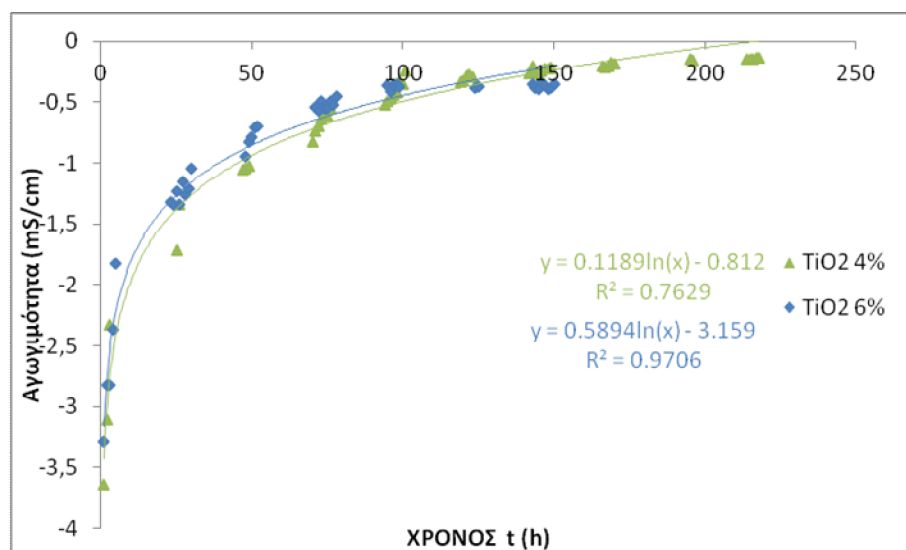
Διάγραμμα 5-44 Λογάριθμος μεταβολής της αγωγιμότητας διαλυμάτων ιπτάμενης τέφρας M.A., Ca(OH)_2 και 2% TiO_2 ($\text{TiO}_2\text{-2}$), ιπτάμενης τέφρας M.A., Ca(OH)_2 και 3% TiO_2 ($\text{TiO}_2\text{-3\%}$) και ιπτάμενης τέφρας M.A., Ca(OH)_2 και 4% TiO_2 ($\text{TiO}_2\text{-4\%}$)

5.3.2.5 Διάλυμα I.T.- Ca(OH)_2 και TiO_2 6%.

Η τελική σύνθεση των διαλυμάτων με νανο--τιτανία πραγματοποιήθηκε προσθέτοντας 6% από το νανο--υλικό στο διάλυμα με ιπτάμενη τέφρα Μελίτης- Αχλάδας και υδροξείδιο του ασβεστίου. Η διαδικασία περιγράφεται στην παράγραφο 4.2.2. Οι τιμές της αγωγιμότητας παρουσιάζονται στο διάγραμμα 5-45 και γίνεται αντιληπτό πως στο διάλυμα με 6% τιτανίας οι αρχικές τιμές είναι πολύ χαμηλές και στην συνέχεια σταθεροποιούνται πολύ γρήγορα.



Διάγραμμα 5-45 Σύγκριση αγωγιμότητας διαλυμάτων ιπτάμενης τέφρας M.A., Ca(OH)_2 και 4% TiO_2 (TiO_2 -4%) και ιπτάμενης τέφρας M.A., Ca(OH)_2 και 6% TiO_2 (TiO_2 -6%).



Διάγραμμα 5-46 Λογάριθμος μεταβολής της αγωγιμότητας διαλυμάτων ιπτάμενης τέφρας M.A., Ca(OH)_2 και 4% TiO_2 (TiO_2 -4%) και ιπτάμενης τέφρας M.A., Ca(OH)_2 και 6% TiO_2 (TiO_2 -6%).

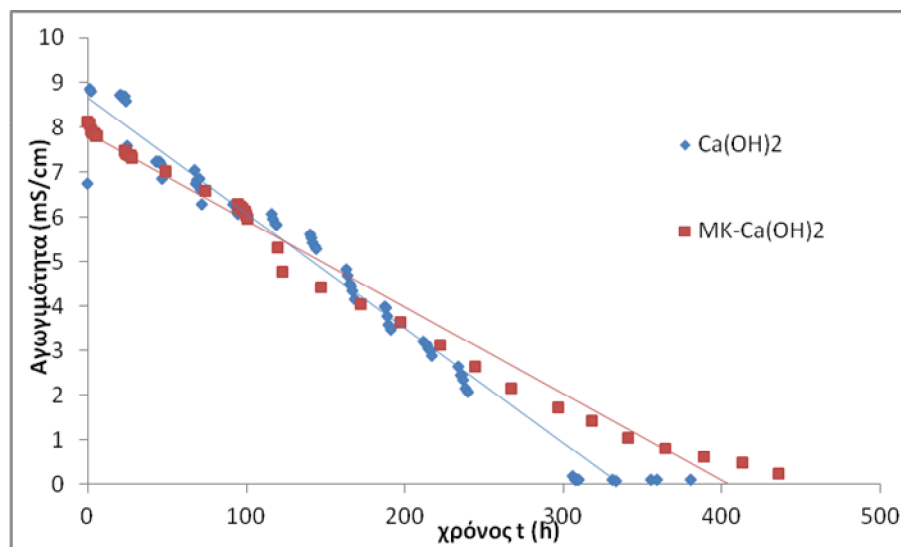
5.3.2.6 Συμπεράσματα από την προσθήκη νανο-τιτανίας σε διάλυμα Ιπτάμενης Τέφρας M.A. και ασβέστη.

Η προσθήκη νανο- τιτανίας στα διαλύματα ιπτάμενης τέφρας με Ca(OH)_2 αποδείχτηκε ότι συμβάλλει στην επιτάχυνση της ολοκλήρωσης της ποζολανικής αντίδρασης. Το ποσοστό συμμετοχής της νανο –τιτανίας στην σύνθεση εξαρτάται από την χρήση των υπό παρασκευή κονιαμάτων καθώς όπως έγινε κατανοητό πειραματικά η προσθήκη νανο-υλικού αυξάνει τις απαιτούμενες ανάγκες σε νερό. Η επιλογή του ποσοστού συμμετοχής της νανο-τιτανίας θα πρέπει να κρίνεται και από την λειτουργικότητα του κονιάματος και τον επιθυμητό χρόνο ολοκλήρωσης των διεργασιών (πήξη, συγκόλληση κτλ).

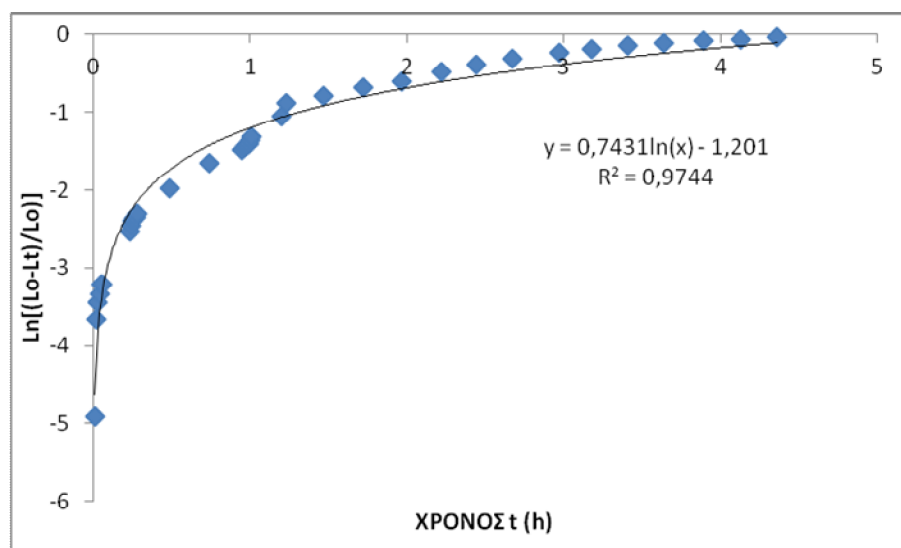
Ένα ακόμα πρόσθετο στοιχείο της μελέτης για την προσθήκη νανο-τιτανίας σε διαλύματα ιπτάμενης τέφρας με $\text{Ca}(\text{OH})_2$ είναι η απαραίτητη ενεργοποίηση του νανο-υλικού με λάμπα UV.

5.3.3 Διάλυμα Μετακαολίνη με $\text{Ca}(\text{OH})_2$ σε αναλογία 1:1,5

Η μελέτη της πορείας της αγωγιμότητας του διαλύματος μετακαολίνη με υδροξείδιο του ασβεστίου που η παρασκευή του διαλύματος περιγράφεται αναλυτικά στην παράγραφο 4.2.3 παριστάνεται γραφικά στο διάγραμμα 5-47. Η ελάττωση της αγωγιμότητας στο διάλυμα παρομοιάζεται με αυτή του διαλύματος υδροξειδίου του ασβεστίου.



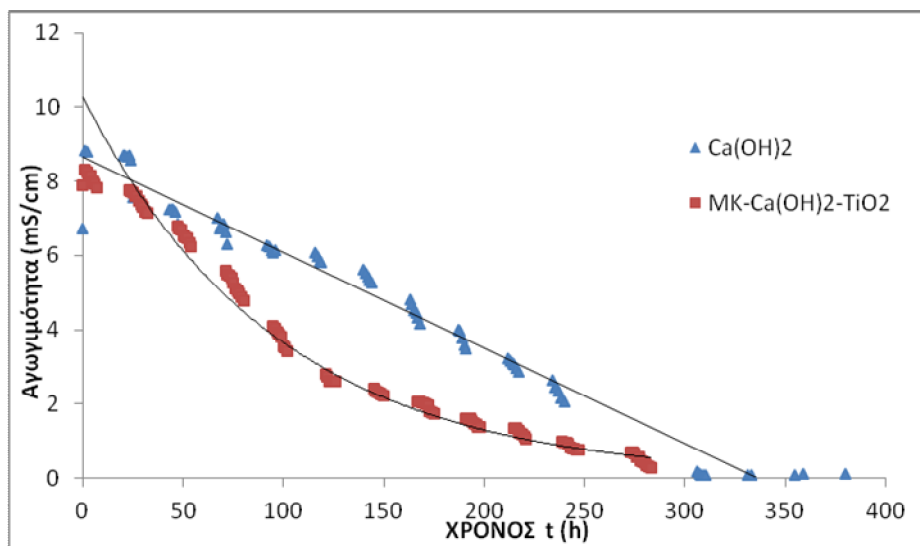
Διάγραμμα 5-47 Σύγκριση αγωγιμότητας διαλυμάτων μετακαολίνη και $\text{Ca}(\text{OH})_2$ (MK- $\text{Ca}(\text{OH})_2$) και διαλύματος $\text{Ca}(\text{OH})_2$.



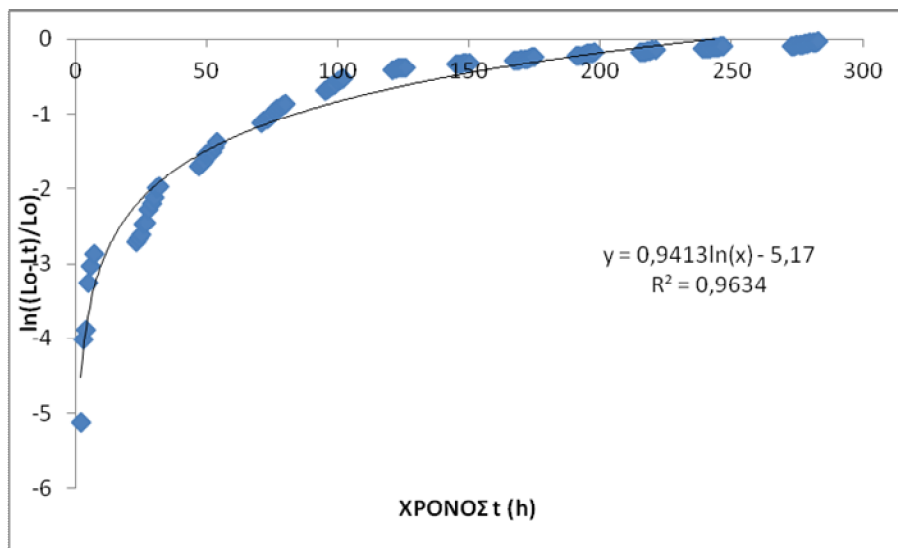
Διάγραμμα 5-48 Λογάριθμος μεταβολής της αγωγιμότητας διαλύματος μετακαολίνη και $\text{Ca}(\text{OH})_2$ (MK- $\text{Ca}(\text{OH})_2$)

5.3.4 Διάλυμα Μετακαολίνη με Ca(OH)_2 σε αναλογία 1:1,5 παρουσία TiO_2 5%

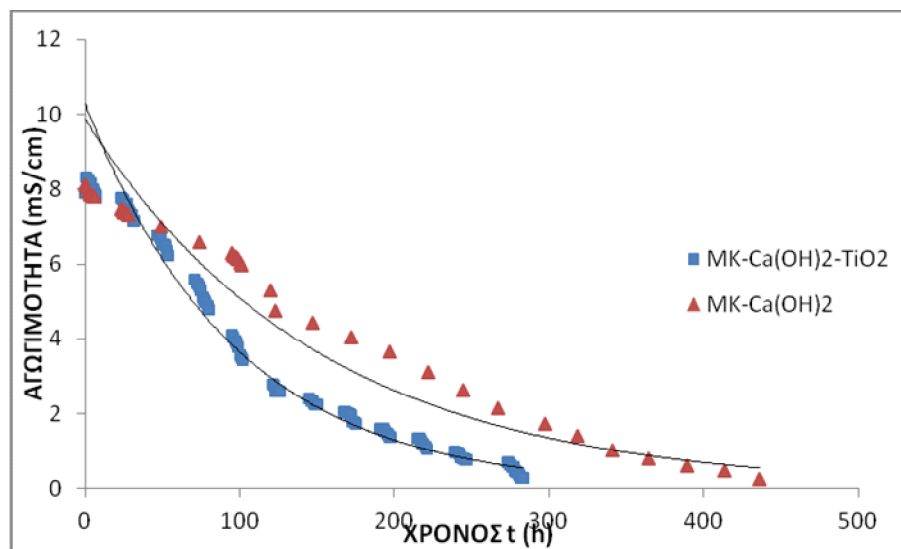
Το διάλυμα μετακαολίνη- Ca(OH)_2 - TiO_2 το οποίο περιγράφεται στην παράγραφο 4.2.4, παρουσιάζει διαφορετική καταγραφή αποτελεσμάτων από το διάλυμα μετακαολίνη - Ca(OH)_2 καθώς ελαττώνεται με ταχύτερο ρυθμό, όπως απεικονίζεται στο διάγραμμα 5-51.



Διάγραμμα 5-49 Σύγκριση αγωγιμότητας διαλυμάτων μετακαολίνη, Ca(OH)_2 και 5% TiO_2 (MK- Ca(OH)_2 - TiO_2) και διαλύματος Ca(OH)_2 .



Διάγραμμα 5-50 Λογάριθμος μεταβολής της αγωγιμότητας διαλύματος μετακαολίνη, Ca(OH)_2 και 5% TiO_2 (MK- Ca(OH)_2 - TiO_2)



Διάγραμμα 5-51 Σύγκριση αγωγιμότητας διαλυμάτων μετακαολίνης, Ca(OH)_2 και 5% TiO_2 (MK- Ca(OH)_2 - TiO_2) και διαλύματος μετακαολίνης και Ca(OH)_2 (MK- Ca(OH)_2)

Παρατηρείται ότι η πλήρη κατανάλωση των ιόντων ολοκληρώνεται στις 280 ώρες για το διάλυμα με νανο-τιτανία ενώ στο διάλυμα χωρίς νανο-τιτανία ξεπερνάει τις 400 ώρες. Αυτό σημαίνει ότι ο μετακαολίνης αντιδρά με τον ασβέστη παρουσία νανο-τιτανίας 120 ώρες νωρίτερα.

5.4 Αποτίμηση της ποζολανικής δραστηριότητας με μηχανικές ιδιότητες και άλλες αναλύσεις

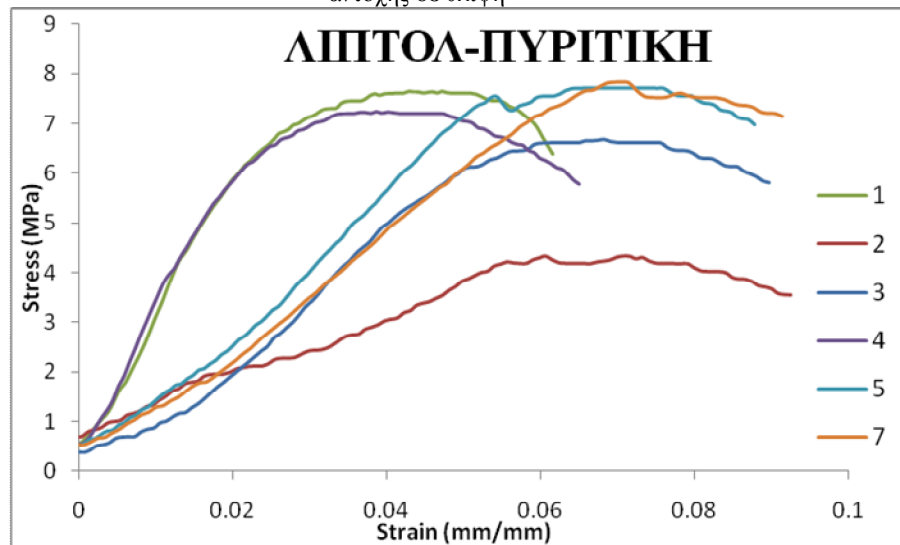
5.4.1 Συνθέσεις Ιπτάμενων τεφρών και Υδρασβέστου

Μετά την προκαταρκτική μελέτη της ποζολανικής δραστηριότητας των διαλυμάτων, πραγματοποιήθηκε η μελέτη των μηχανικών ιδιοτήτων σε δοκίμια ιπτάμενης τέφρας και μετακαολίνης. Οι διαδικασίες της δημιουργίας των δοκιμίων περιγράφονται αναλυτικά στην παράγραφο 4.3.

Στα δοκίμια με τις συνθέσεις των ιπτάμενων τεφρών δημιουργήθηκαν και δύο σειρές με πρότυπα δοκίμια τσιμέντου για να γίνει ευκολότερα η σύγκριση. Οι καμπύλες τάσης-παραμόρφωσης για τα δοκίμια της σύνθεσης ιπτάμενης τέφρας Πτολεμαΐδας με πυριτική άμμο παρουσιάζονται στο διάγραμμα 5-52. Στην εικόνα 5.2 παρουσιάζονται τα δοκίμια πριν την δοκιμή αντοχής σε θλίψη. Σημαντική παρατήρηση είναι ότι τα δοκίμια εμφάνισαν μια μικρή ανομοιομορφία στην δομή τους με μικρά κενά και τρύπες. Αυτό οφείλεται σε δυσκολίες κατά την διάρκεια της χύτευσης, όπου δεν ήταν δυνατόν να ανακινηθούν κατάλληλα οι μήτρες χύτευσης, ώστε να απομακρυνθεί ο αέρας.



Εικόνα 5.2 Τα δοκίμια ιπτάμενης τέφρας ΛΠΠΤΟΛ με πυριτική άμμο πριν την δοκιμή αντοχής σε θλίψη



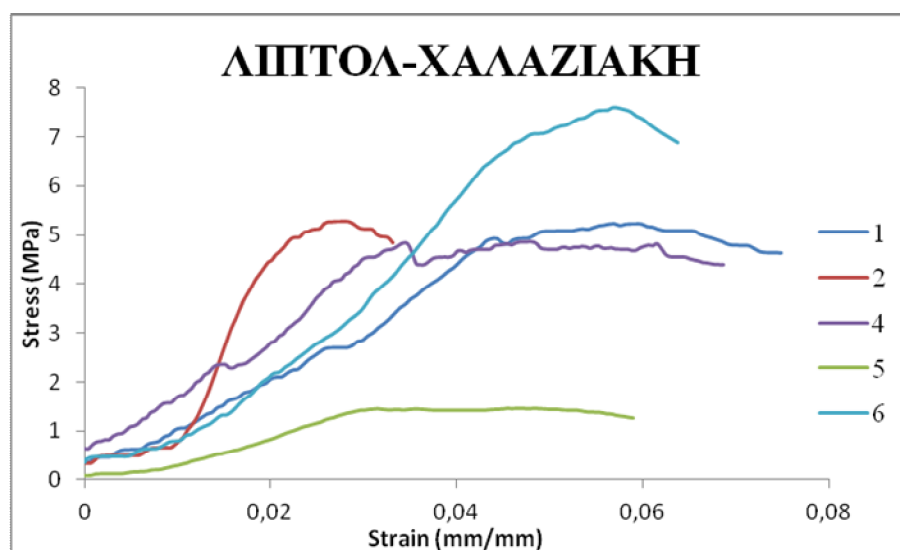
Διάγραμμα 5-52 Διάγραμμα τάσης-παραμόρφωσης για τα δοκίμια ΛΠΠΤΟΛ με πυριτική άμμο.

Από το διάγραμμα της τάσης με την παραμόρφωση για την σύνθεση με την ιπτάμενη τέφρα ΛΠΠΤΟΛ και πυριτική άμμο παρατηρείται εύκολα ότι τα πέντε από τα έξι δοκίμια εμφανίζουν παρόμοια αντοχή σε θλίψη, ενώ ένα (2) εμφανίζει μικρότερη αντοχή. Επίσης τα δοκίμια εμφανίζουν να απορροφούν τις εξωτερικές τάσεις σε σημαντικό βαθμό.

Η δεύτερη σύνθεση με ιπτάμενη τέφρα ΛΠΠΤΟΛ και χαλαζιακή άμμο για αδρανή παρουσίασε μεγαλύτερη ανομοιομορφία στην δομή των δοκιμίων (εικόνα 5.3), η οποία οφείλεται στην μικρή πίεση που ασκήθηκε κατά την διαδικασία χύτευσης και μορφοποίησης των δοκιμίων. Το διάγραμμα τάσης-παραμόρφωσης των δοκιμίων παρουσιάζονται στο διάγραμμα 5-53.



Εικόνα 5.3 Τα δοκίμια ιπτάμενης τέφρας ΛΠΤΟΛ με χαλαζιακή άμμο πριν την δοκιμή αντοχής σε θλίψη



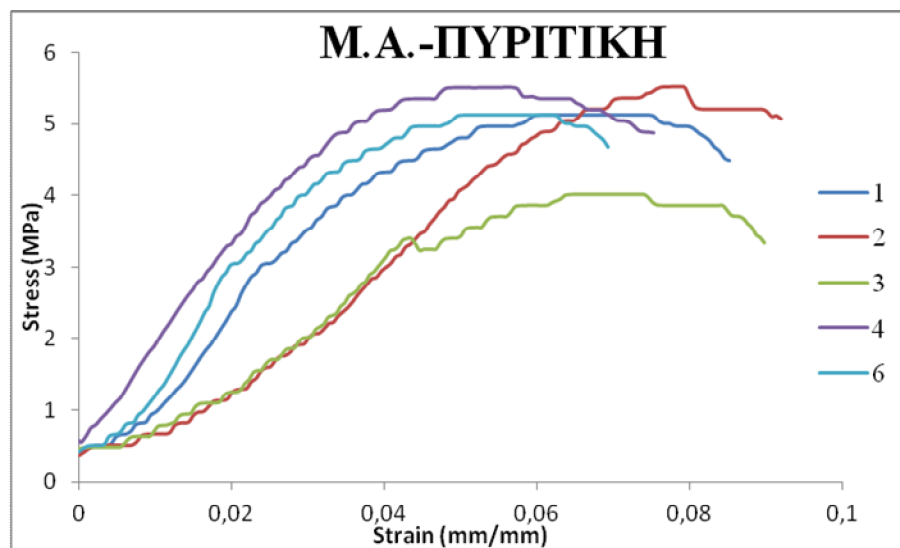
Διάγραμμα 5-53 Διάγραμμα τάσης-παραμόρφωσης για τα δοκίμια ΛΠΤΟΛ με χαλαζιακή άμμο.

Από το διάγραμμα της τάσης με την παραμόρφωση για την σύνθεση με την ιπτάμενη τέφρα ΛΠΤΟΛ και χαλαζιακή άμμο παρατηρείται εύκολα ότι τα δοκίμια εμφανίζουν να απορροφούν τις εξωτερικές τάσεις σε σημαντικό βαθμό, τρία από τα πέντε δοκίμια εμφανίζουν παρόμοια αντοχή σε θλίψη, ενώ ένα (6) εμφανίζει μικρότερη αντοχή και ένα (1) μεγαλύτερη αντοχή σε θλίψη.

Οι συνθέσεις με ιπτάμενη τέφρα Μελίτης-Αχλάδας παρουσίασαν ένα πιο σκούρο χρώμα στα δοκίμια τους σε σχέση με την ιπτάμενη τέφρα ΛΠΤΟΛ, όπως γίνεται εύκολα αντιληπτό από τις εικόνες 5.2,5.4 (πυριτική άμμο) και 5.3,5.5 (χαλαζιακή άμμο). Οι καμπύλες τάσης-παραμόρφωσης των δοκιμίων για την σύνθεση ιπτάμενης τέφρας Μ.Α. και πυριτικής άμμου παρουσιάζεται στο διάγραμμα 5-54 ενώ για την σύνθεση ιπτάμενης τέφρας Μ.Α. και χαλαζιακής άμμου στο διάγραμμα 5-55.



Εικόνα 5.4 Τα δοκίμια ιπτάμενης τέφρας Μ.Α. με πυριτική άμμο πριν την δοκιμή αντοχής σε θλίψη

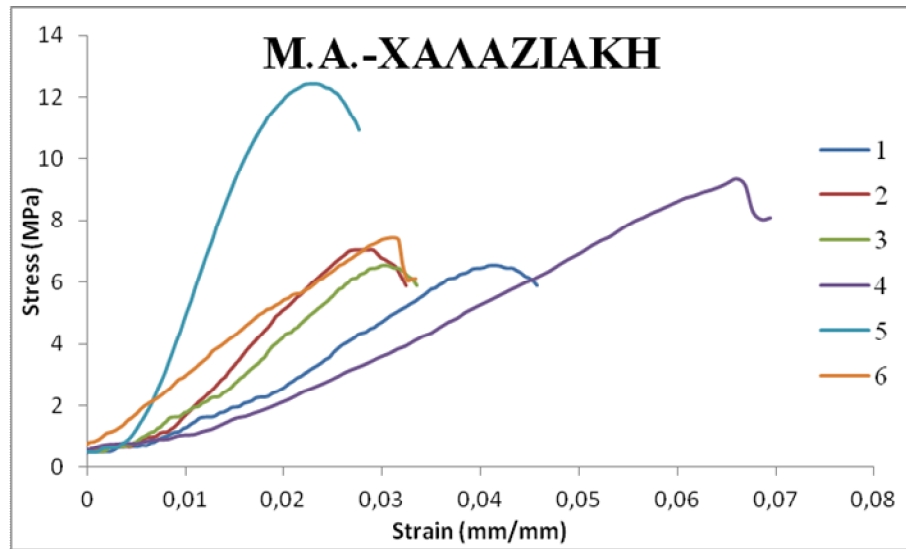


Διάγραμμα 5-54 Διάγραμμα τάσης-παραμόρφωσης για τα δοκίμια Μ.Α. με πυριτική άμμο.

Από το διάγραμμα της τάσης με την παραμόρφωση για την σύνθεση με την ιπτάμενη τέφρα Μ.Α. και πυριτική άμμο παρατηρείται εύκολα ότι τα δοκίμια εμφανίζουν να απορροφούν τις εξωτερικές τάσεις σε σημαντικό βαθμό και ένα από τα πέντε δοκίμια διαφέρει σε αντοχή σε θλίψη με τα υπόλοιπα να παρουσιάζουν παρόμοιες τιμές.



Εικόνα 5.5 Τα δοκίμια ιπτάμενης τέφρας Μ.Α. με χαλαζιακή άμμο πριν την δοκιμή αντοχής σε θλίψη



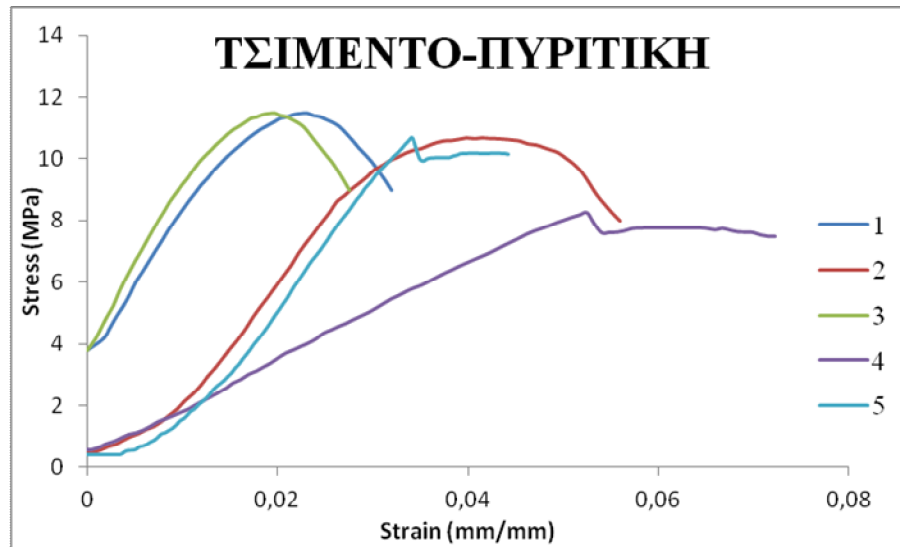
Διάγραμμα 5-55 Διάγραμμα τάσης-παραμόρφωσης για τα δοκίμια Μ.Α. με χαλαζιακή άμμο.

Από το διάγραμμα της τάσης με την παραμόρφωση για την σύνθεση με την ιπτάμενη τέφρα Μ.Α. και χαλαζιακή άμμο παρατηρείται εύκολα ότι τέσσερα από τα έξι δοκίμια εμφανίζουν παρόμοια αντοχή σε θλίψη, ενώ δυο (4,5) εμφανίζουν μεγαλύτερη αντοχή σε θλίψη.

Παράλληλα με τα κυλινδρικά δοκίμια των ιπτάμενων τεφρών δημιουργήθηκαν δοκίμια με τσιμέντο για την σύγκριση τους (εικόνες 5.6, 5.7). τα διαγράμματα της τάσης με την παραμόρφωση παρουσιάζονται στο διάγραμμα 5-56 για την σύνθεση με πυριτική άμμο και στο διάγραμμα 5-57 για την σύνθεση με χαλαζιακή άμμο.



Εικόνα 5.6 Τα δοκίμια τσιμέντου με πυριτική άμμο πριν την δοκιμή αντοχής σε θλίψη

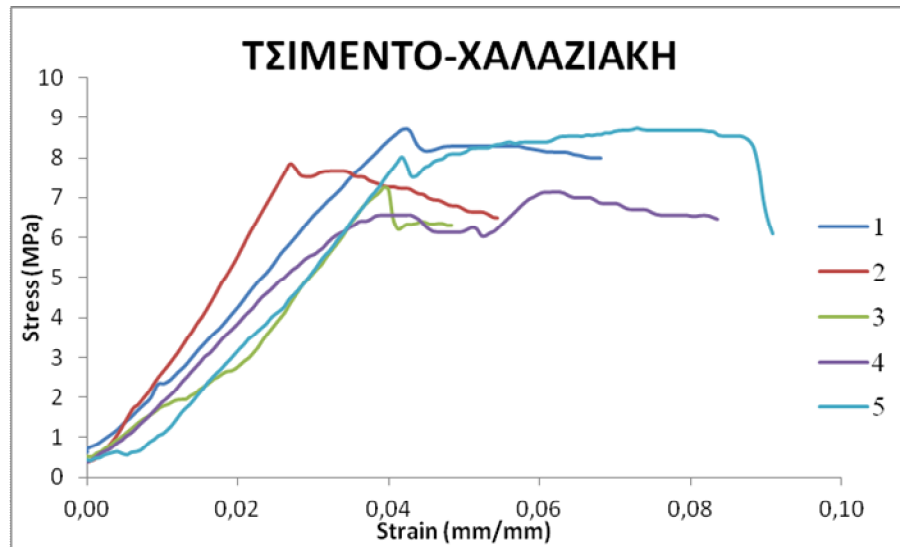


Διάγραμμα 5-56 Διάγραμμα τάσης-παραμόρφωσης για τα δοκίμια Τσιμέντου με πυριτική άμμο.

Από το διάγραμμα της τάσης με την παραμόρφωση για την σύνθεση με τσιμέντο και πυριτική άμμο παρατηρείται εύκολα ότι τα δοκίμια εμφανίζουν να απορροφούν τις εξωτερικές τάσεις σε σημαντικό βαθμό και ότι τέσσερα από τα πέντε δοκίμια εμφανίζουν παρόμοια αντοχή σε θλίψη, ενώ ένα (4) εμφανίζει μικρότερη αντοχή σε θλίψη.



Εικόνα 5.7 Τα δοκίμια τσιμέντου τέφρας με χαλαζιακή άμμο πριν την δοκιμή αντοχής σε θλίψη



Διάγραμμα 5-57 Διάγραμμα τάσης-παραμόρφωσης για τα δοκίμια Τσιμέντου με χαλαζιακή άμμο.

Από το διάγραμμα της τάσης με την παραμόρφωση για την σύνθεση με τσιμέντο και χαλαζιακή άμμο παρατηρείται εύκολα ότι τα δοκίμια εμφανίζουν να απορροφούν τις εξωτερικές τάσεις σε σημαντικό βαθμό. Αξίζει να σημειωθεί ότι τα τέσσερα από πέντε δοκίμια εμφανίζουν παρόμοια αντοχή σε θλίψη, ενώ ένα (4) εμφανίζει μικρότερη αντοχή, χωρίς σημαντική απόκλιση όμως.

Τα αποτελέσματα των αντοχών σε θλίψη που πραγματοποιήθηκαν στα δοκίμια παρουσιάζονται αναλυτικά στον πίνακα 5-8, καθώς και ο μέσος όρος των αντοχών κάθε σύνθεσης. Εύκολα διαπιστώνεται ότι η ιπτάμενη τέφρα Μελίτης-Αχλάδας εμφανίζει καλύτερα αποτελέσματα με την χαλαζιακή άμμο, ενώ η ιπτάμενη τέφρα από την Πτολεμαΐδα έχει μεγαλύτερες αντοχές με την πυριτική άμμο. Συγκρινόμενες οι αντοχές των δοκιμίων ιπτάμενης τέφρας με τις αντοχές των δοκιμίων τσιμέντου γίνεται αντιληπτό ότι η συνθέσεις των ιπτάμενων τεφρών δίνουν ικανοποιητικά αποτελέσματα στην αντοχή σε θλίψη. Ειδικά η ιπτάμενη τέφρα MA με χαλαζιακή άμμο και η ΛΠΤΟΛ με πυριτική άμμο δίνουν αντοχές παρόμοιες με εκείνες των αντιστοίχων δοκιμίων με τσιμέντο.

Πίνακας 5-8 Αποτελέσματα δοκιμών αντοχής σε θλίψη των συνθέσεων

	ΤΣΙΜΕΝΤΟ-ΧΑΛΑΖΙΑΚΗ	Μ.Α.-ΧΑΛΑΖΙΑΚΗ	ΛΙΠΤΟΛ ΧΑΛΑΖΙΑΚΗ
Δοκίμιο 1	5,66 MPa	3,83 MPa	3,19 MPa
Δοκίμιο 2	5,23 MPa	4,12 MPa	3,15 MPa
Δοκίμιο 3	4,77 MPa	4,77 MPa	2,74 MPa
Δοκίμιο 4	4,78 MPa	6,02 MPa	3,45 MPa
Δοκίμιο 5	5,79 MPa	7,84 MPa	4,06 MPa
Δοκίμιο 6		4,26 MPa	
Μ.Ο.	5,25 MPa ($\pm 0,48$)	5,14 MPa($\pm 1,53$)	3,32 MPa($\pm 0,49$)
	ΤΣΙΜΕΝΤΟ-ΠΥΡΙΤΙΚΗ	Μ.Α.-ΠΥΡΙΤΙΚΗ	ΛΙΠΤΟΛ-ΠΥΡΙΤΙΚΗ
Δοκίμιο 1	5,41 MPa	3,04 MPa	4,75 MPa
Δοκίμιο 2	7,22 MPa	3,39 MPa	4,06 MPa
Δοκίμιο 3	6,74 MPa	2,36 MPa	4,34 MPa
Δοκίμιο 4	5,58 MPa	3,23 MPa	4,72 MPa
Δοκίμιο 5	7,06 MPa	2,83 MPa	4,75 MPa
Μ.Ο.	6,4 MPa($\pm 0,85$)	2,97 MPa($\pm 0,40$)	4,52 MPa($\pm 0,31$)

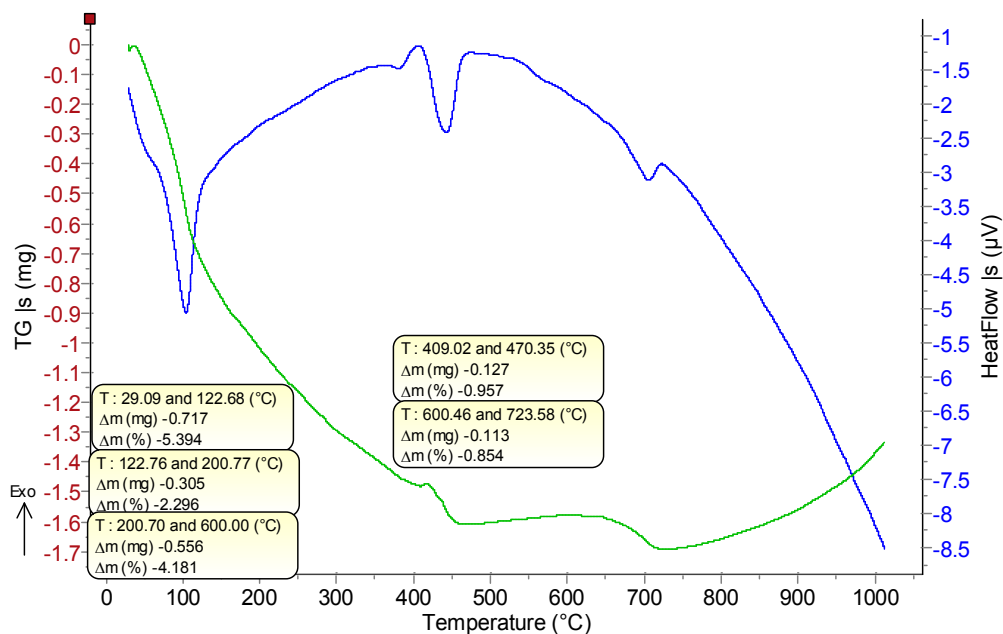
Στην εικόνα 5-8 παρουσιάζονται όλα τα δοκίμια πριν την δοκιμή της αντοχής σε θλίψη.



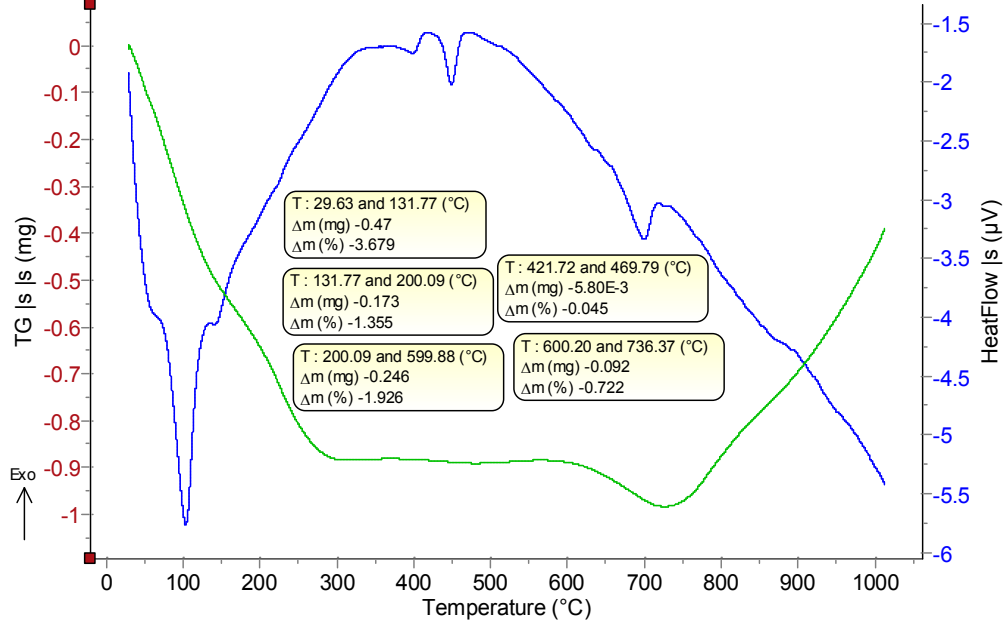
Εικόνα 5.8 Το σύνολο των δοκιμών που δοκιμάστηκαν σε αντοχή σε θλίψη

5.4.2 Αποτελέσματα θερμικής ανάλυσης και υπέρυθρης φασματοσκοπίας

Η θερμοσταθμική ανάλυση των δοκιμών επιβεβαίωσε την κατανάλωση του υδροξειδίου του ασβεστίου και τον σχηματισμό του ανθρακικού ασβεστίου. Στα σχήματα 5-42 και 5-43 παρουσιάζονται τα αποτελέσματα των θερμοσταθμικών αναλύσεων των δοκιμών ιπτάμενης τέφρας ΛΙΠΤΟΛ και πυριτικής άμμου μετά από 7 ημέρες και 28 ημέρες χύτευσης των δοκιμών αντίστοιχα.



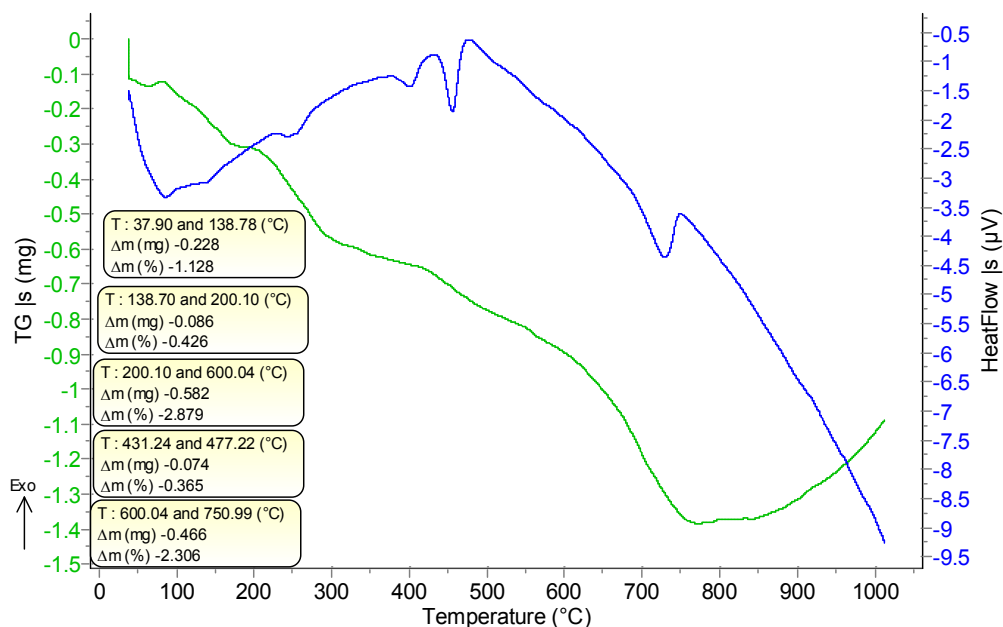
Σχήμα 5-42 Θερμοσταθμική ανάλυση των δοκιμίων ιπτάμενης τέφρας ΛΙΠΤΟΛ και πυριτικής άμμου (7 ημέρες)



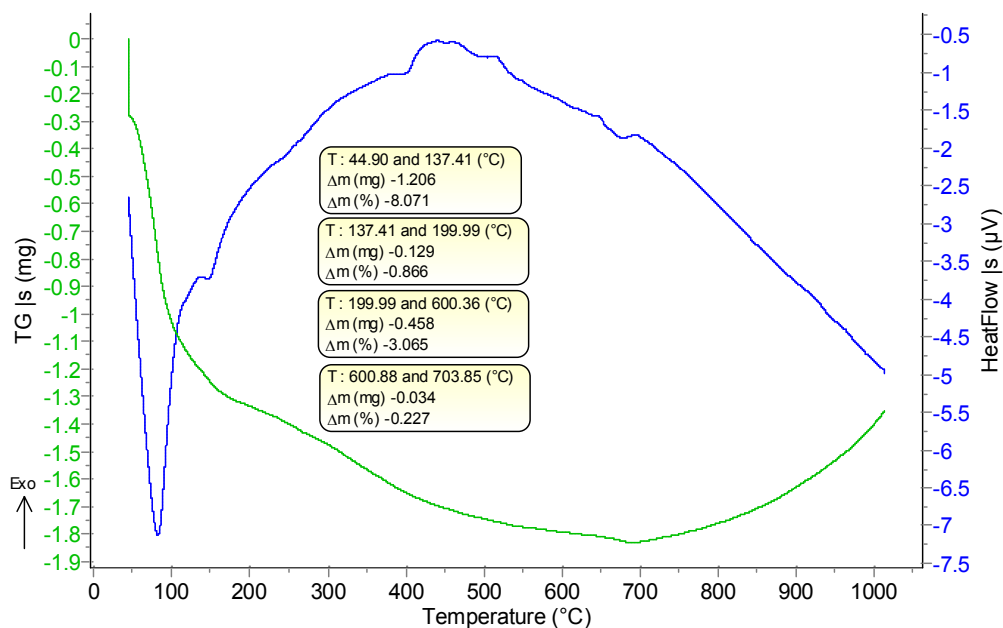
Σχήμα 5-43 Θερμοσταθμική ανάλυση των δοκιμίων ιπτάμενης τέφρας ΛΙΠΤΟΛ και πυριτικής άμμου (28 ημέρες)

Η θερμοσταθμική ανάλυση της σύνθεσης των δοκιμίων με ιπτάμενη τέφρα Μελίτης-Αγλάδας και πυριτική άμμο αποδεικνύει την ταχύτερη κατανάλωση του υδροξειδίου του ασβεστίου και ουσιαστικά την ταχύτερη πραγματοποίηση της ποζολανικής αντίδρασης, γεγονός που συμφωνεί και με τις προκαταρκτικές μετρήσεις αγωγιμότητας. Το σχήμα 5-44 παρουσιάζει το διάγραμμα της θερμοσταθμική ανάλυσης των δοκιμίων M.A. με πυριτική

άμμο μια εβδομάδα μετά από την δημιουργία των δοκιμίων. Η απώλεια μάζας στην περιοχή από περίπου 0-120 °C οφείλεται στο φυσικά δεσμευμένο νερό που αποβάλλεται με την άνοδο της θερμοκρασίας, από 120-200 °C στο χημικά δεσμευμένο νερό, ενώ η απώλεια στην περιοχή των 440-520 °C που εμφανίζεται σαν μια κορυφή ενδόθερμης αντίδρασης προέρχεται από την αφυδροξυλίωση του υδροξειδίου του ασβεστίου της σύνθεσης. Γίνεται αντιληπτό ότι η προαναφερόμενη κορυφή δεν εμφανίζεται στο σχήμα 5-45 που εμφανίζεται το διάγραμμα της θερμοσταθμικής ανάλυσης της σύνθεσης μετά από 28 ημέρες, καθώς έχει καταναλωθεί πλήρως η ποσότητα του υδροξειδίου του ασβεστίου. Στην θερμοκρασία πάνω από 600 °C εμφανίζονται οι απώλειες της μάζας για την ένωση του ανθρακικού ασβεστίου.

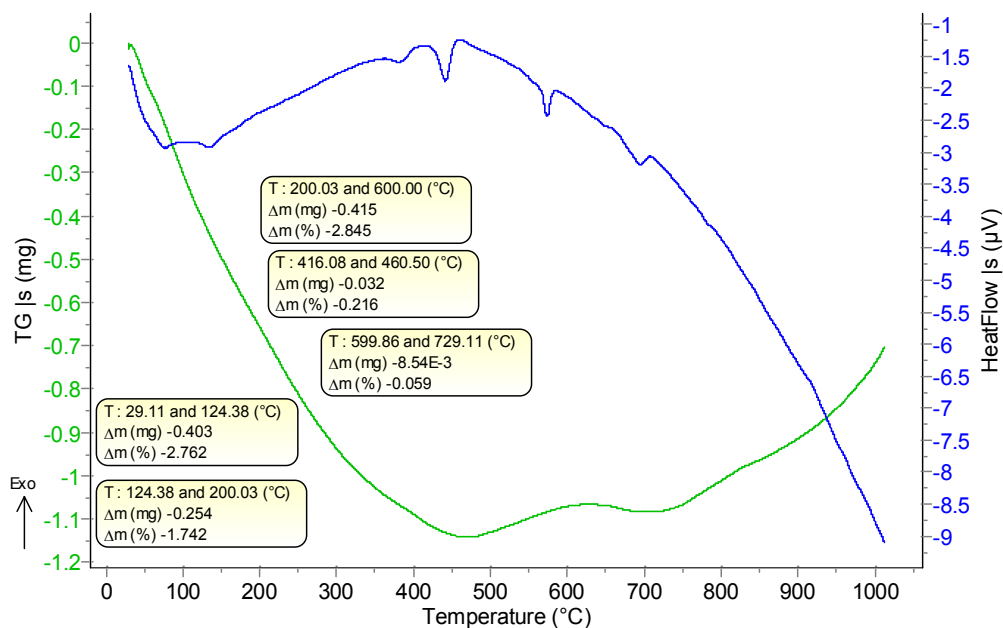


Σχήμα 5-44 Θερμοσταθμική ανάλυση των δοκιμίων ιπτάμενης τέφρας Μ.Α. και πυριτικής άμμου (7 ημέρες)

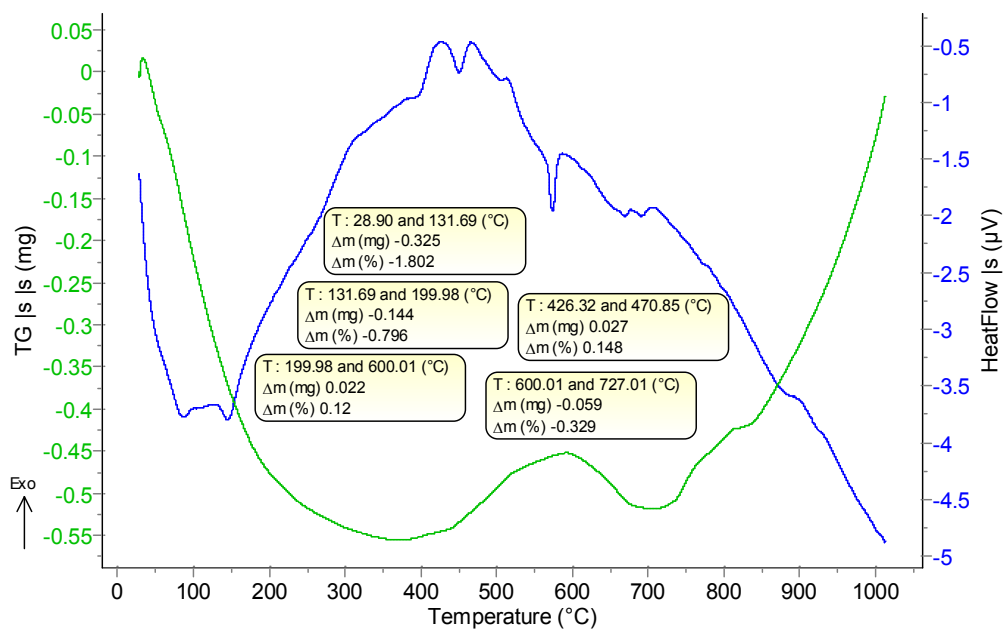


Σχήμα 5-45 Θερμοσταθμική ανάλυση των δοκιμίων ιπτάμενης τέφρας M.A. και πυριτικής άμμου (28 ημέρες)

Η σύνθεση των δοκιμίων των ιπτάμενων τεφρών με την χαλαζιακή άμμο παρουσιάζει την ενδοθεμική μεταβολή στην θερμοκρασία των 550-580 °C η οποία οφείλεται στην μεταβολή από α- σε β- φάση του οξειδίου του πυριτίου των αδρανών και δεν συνοδεύεται από μεταβολή μάζας. Στην σύνθεση με ιπτάμενη τέφρα Μελίτης-Αχλάδας εμφανίζονται επίσης, οι γνωστές κορυφές των δεσμευμένων νερών, του υδροξειδίου του ασβεστίου και του ανθρακικού ασβεστίου. Αξίζει να σημειωθεί ότι η απώλεια της μάζας που οφείλεται στην μία εβδομάδα είναι 0,22% ενώ στις 28 ημέρες δεν εμφανίζεται απώλεια.(σχήματα 5-46 και 5-47)



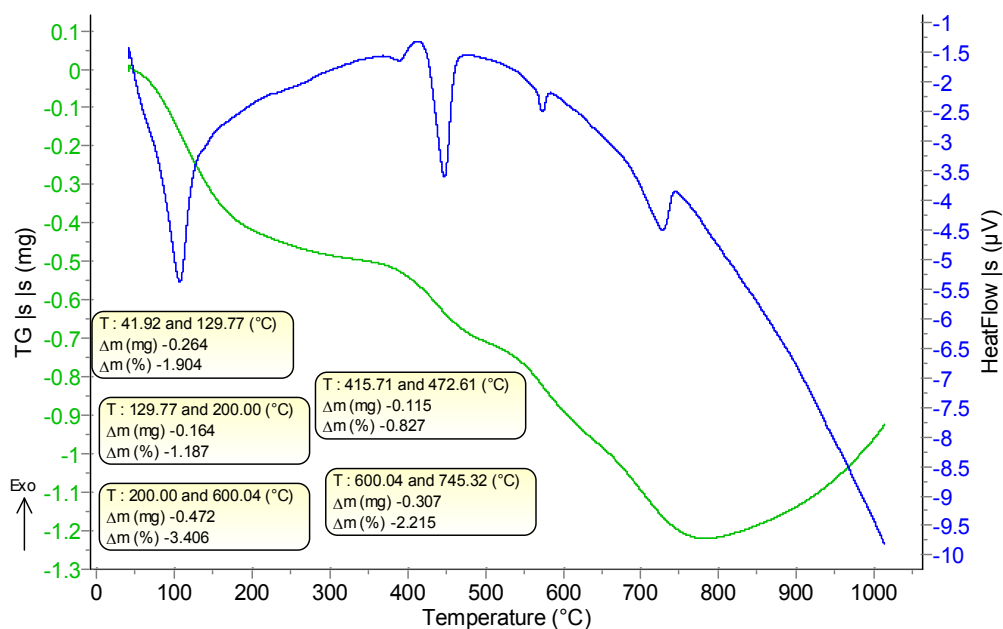
Σχήμα 5-46 Θερμοσταθμική ανάλυση των δοκιμίων ιπτάμενης τέφρας M.A και χαλαζιακής άμμου (7 ημέρες)



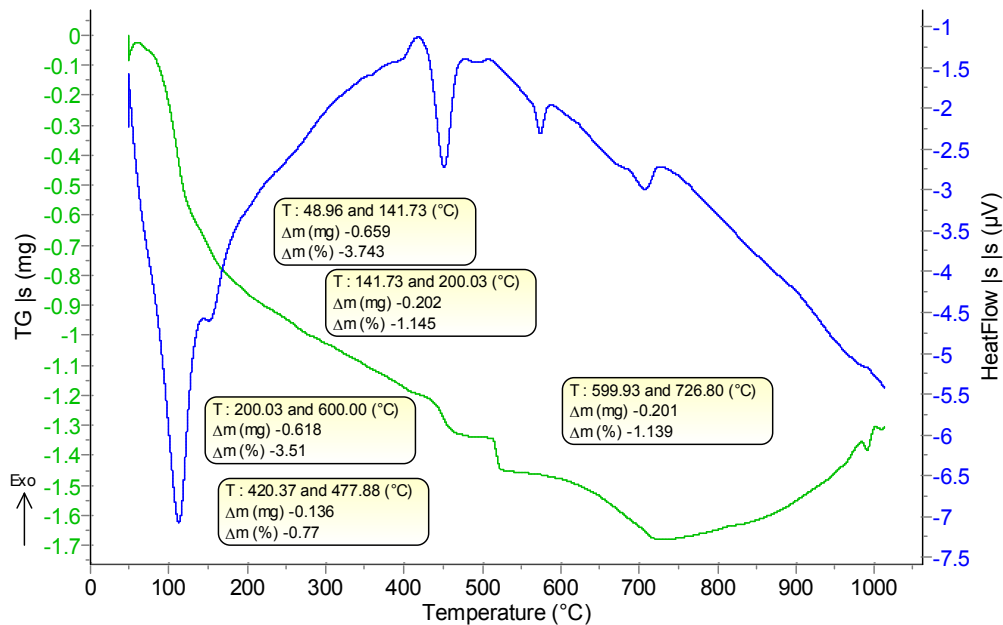
Σχήμα 5-47 Θερμοσταθμική ανάλυση των δοκιμίων ιπτάμενης τέφρας M.A. και χαλαζιακής άμμου (28 ημέρες)

Στην σύνθεση με ιπτάμενη τέφρα Πτολεμαΐδας και χαλαζιακή άμμο, όπως και στην προηγούμενη σύνθεση, εμφανίζονται οι απώλειες μάζας που οφείλονται σε ενδόθερμες κορυφές των φυσικά και χημικά δεσμευμένων νερών (0-200 °C), του υδροξειδίου του ασβεστίου (440- 520 °C), του οξειδίου του πυριτίου των αδρανών (550-590 °C) και του ανθρακικού ασβεστίου (>600 °C). Αναμενόμενη θεωρείται η μεταβολή στην απώλειες μάζας

που οφείλεται στην αφυδροξυλίωση του υδροξειδίου του ασβεστίου από τις επτά ημέρες της δημιουργίας των δοκιμίων (0,83%, σχήμα 5-48) στις 28 ημέρες (0,77% σχήμα 5-49).



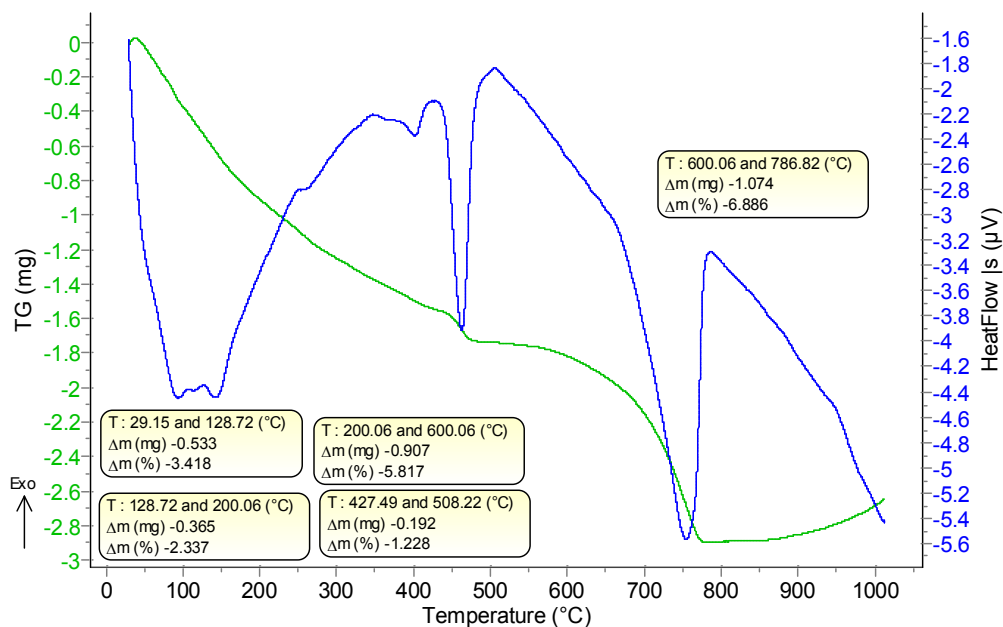
Σχήμα 5-48 Θερμοσταθμική ανάλυση των δοκιμίων ιπτάμενης τέφρας ΛΙΠΤΟΛ και χαλαζιακής άμμου (7 ημέρες)



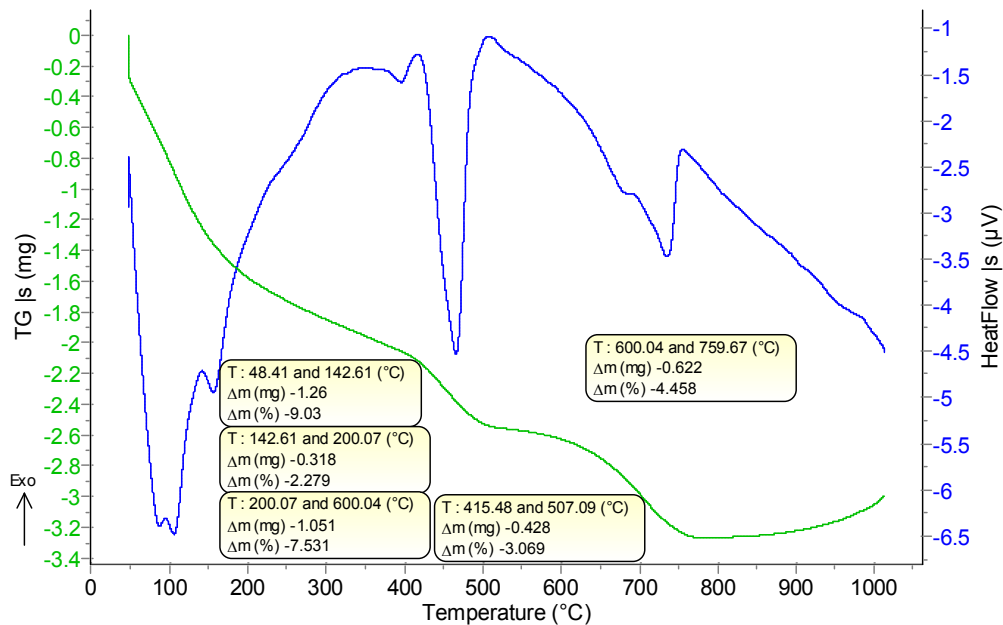
Σχήμα 5-49 Θερμοσταθμική ανάλυση των δοκιμίων ιπτάμενης τέφρας ΛΙΠΤΟΛ και χαλαζιακής άμμου (28 ημέρες)

Θερμοσταθμικές αναλύσεις πραγματοποιήθηκαν και στις συνθέσεις με το τσιμέντο που δημιουργήθηκαν και εμφανίζουν ιδιαίτερο ενδιαφέρον, καθώς μετά από 28 ημέρες το ποσοστό της απώλειας που οφείλεται στην αφυδροξυλίωση του υδροξειδίου του ασβεστίου

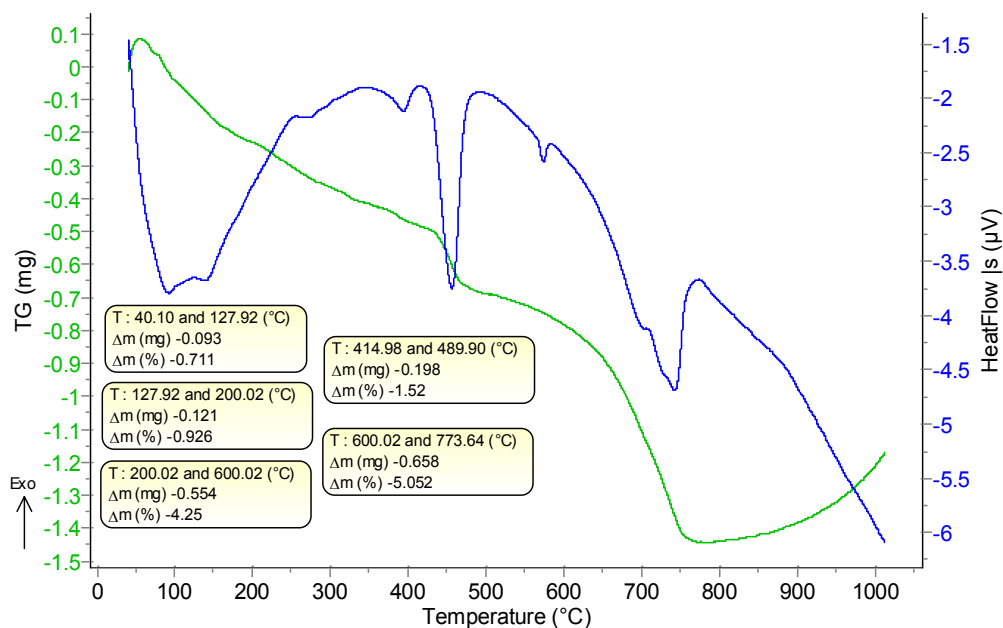
είναι 3,07% στην σύνθεση με πυριτική άμμο (σχήματα 5-50,5-51) και 3,44 % στην σύνθεση με χαλαζιακή άμμο (σχήματα 5-52, 5-53).



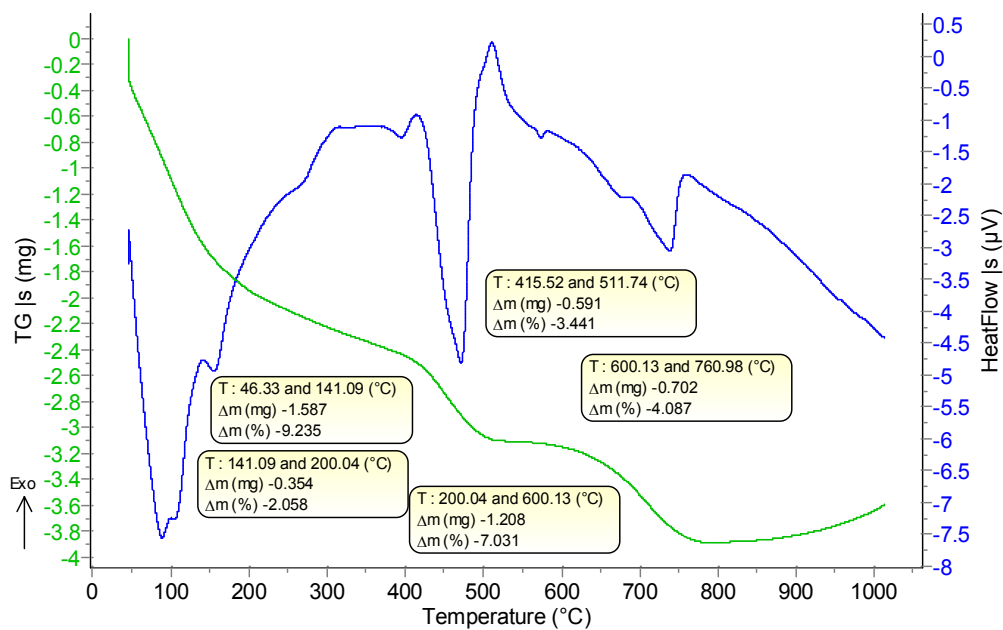
Σχήμα 5-50 Θερμοσταθμική ανάλυση των δοκιμίων Τσιμέντου και πυριτικής άμμου (7 ημέρες)



Σχήμα 5-51 Θερμοσταθμική ανάλυση των δοκιμίων Τσιμέντου και πυριτικής άμμου (28 ημέρες)



Σχήμα 5-52 Θερμοσταθμική ανάλυση των δοκιμίων Τσιμέντου και χαλαζιακής άμμου (7 ημέρες)



Σχήμα 5-53 Θερμοσταθμική ανάλυση των δοκιμίων Τσιμέντου και χαλαζιακής άμμου (28 ημέρες)

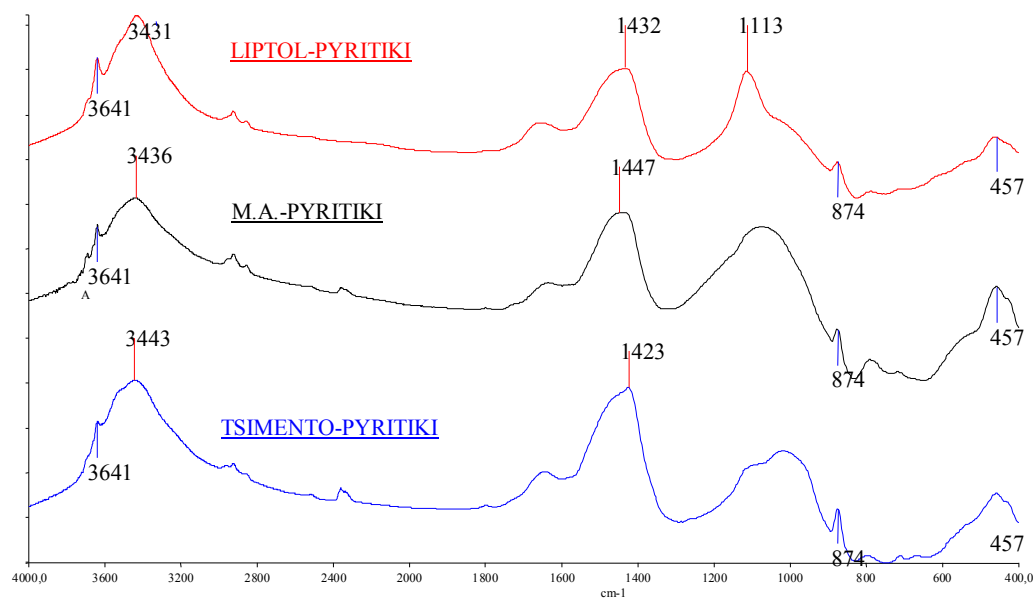
Μελετώντας τον πίνακα 5-9 με την απώλεια μάζας στην θερμοσταθμική ανάλυση για τα κονιάματα σε χρόνο 1 εβδομάδας και 1 μήνα παρατηρείται εύκολα ότι τα κονιάματα που περιέχουν ιπτάμενη τέφρα Μ.Α. έχουν πολύ μικρότερο δείκτη $\text{CO}_2/\text{H}_2\text{O}$ από τα αντίστοιχα με ιπτάμενη τέφρα ΛΗΠΤΟΛ. Η σύνθεση της Μ.Α. με χαλαζιακή άμμο προκύπτει ότι είναι το κονίαμα με την μεγαλύτερη υδραυλική ικανότητα λόγω του μικρότερου δείκτη $\text{CO}_2/\text{H}_2\text{O}$.

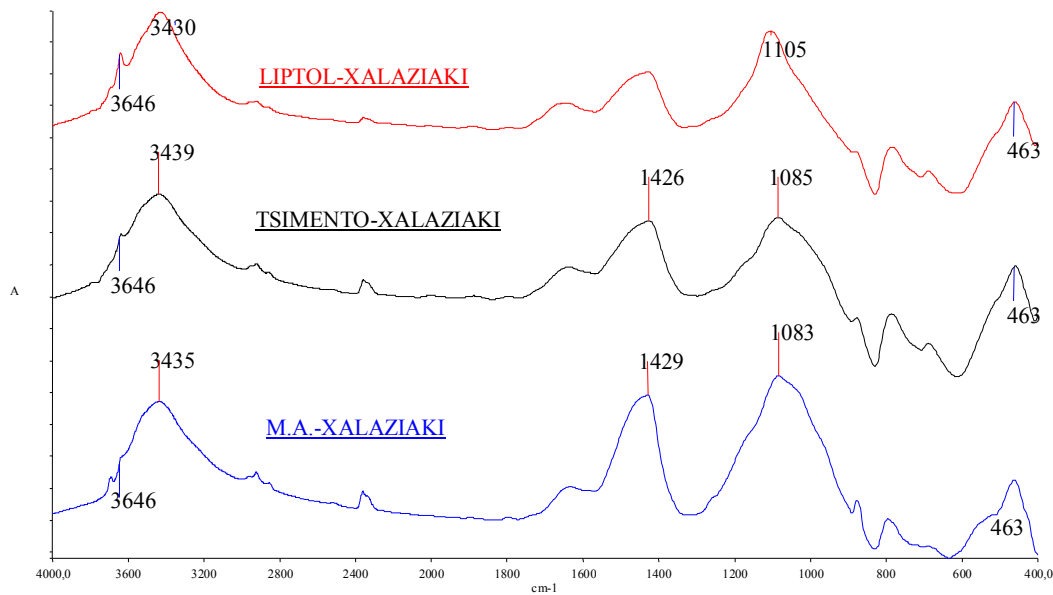
Πίνακας 5-9 Αποτελέσματα ποσοστών απώλειας μάζας ανά θερμοκρασιακή περιοχή των δοκιμίων των συνθέσεων σύμφωνα με την θερμοσταθμική ανάλυση.

	0-120 °C	120-200 °C	440-520 °C	200-600 °C (-440-520 °C)	600-720 °C	CO ₂ /H ₂ O
ΜΑ-ΠΥΡΙΤΙΚΗ 1 w	-1,13	-0,43	-0,37	-2,51	-2,31	0,92
ΜΑ-ΠΥΡΙΤΙΚΗ 1 m	-8,07	-0,87	0	-3,07	-0,23	0,08
ΛΗΤΟΛ-ΠΥΡΙΤΙΚΗ 1 w	-5,39	-2,3	-0,97	-3,21	-0,85	0,27
ΛΗΤΟΛ-ΠΥΡΙΤΙΚΗ 1 m	-3,68	-1,36	-0,05	-1,87	-0,72	0,39
ΤΣΙΜΕΝΤΟ-ΠΥΡΙΤΙΚΗ 1 w	-3,42	-2,34	-1,23	-4,59	-6,89	-*
ΤΣΙΜΕΝΤΟ-ΠΥΡΙΤΙΚΗ 1 m	-9,03	-2,28	3,07	-4,46	-4,46	-
ΜΑ-ΧΑΛΑΖΙΑΚΗ 1w	-2,76	-1,74	-0,22	-2,63	-0,06	0,02
ΜΑ-ΧΑΛΑΖΙΑΚΗ 1m	-1,8	-0,08	0	0	-0,33	-
ΛΗΤΟΛ-ΧΑΛΑΖΙΑΚΗ 1 w	-1,9	-1,19	-0,83	-2,58	-2,22	0,86
ΛΗΤΟΛ-ΧΑΛΑΖΙΑΚΗ 1 m	-3,74	-1,15	-0,77	-2,74	-1,14	0,42
ΤΣΙΜΕΝΤΟ-ΧΑΛΑΖΙΑΚΗ 1 w	-0,71	-0,93	-1,52	-2,73	-5,05	-
ΤΣΙΜΕΝΤΟ-ΧΑΛΑΖΙΑΚΗ 1 m	-9,24	-2,06	-3,44	-3,59	-4,09	-

*ο δείκτης CO₂/H₂O λαμβάνεται υπόψη μόνο σε ασβεστοποζολανικά κονιάματα και όχι σε εκείνα που περιέχουν τσιμέντο.

Τα δοκίμια των συνθέσεων αναλύθηκαν και με την υπέρυθη φασματοσκοπία μετασχηματισμού Fourier κατά την έβδομη ημέρα από την παρασκευή τους και τα φάσματα αποδεικνύουν την παρουσία μικρής ποσότητας Ca(OH)₂ ακόμα σε όλα τα δείγματα με την κορυφή στα 3640 cm⁻¹ περίπου. Έντονη είναι η παρουσία σε όλα τα δείγματα του CaCO₃ με τις κορυφές στα 1420-1440 cm⁻¹ και στα 870 cm⁻¹ περίπου (σχήμα 5-54).

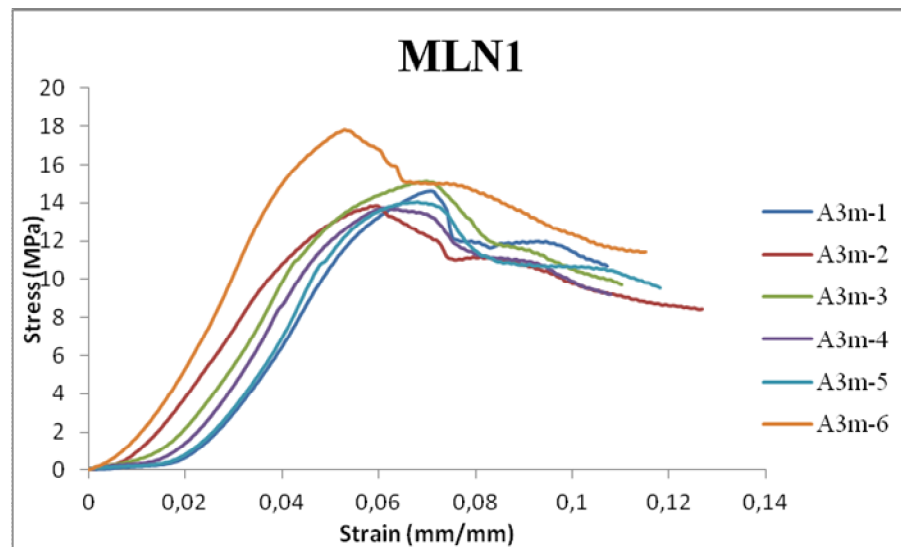




Σχήμα 5-54 Φάσματα υπερύθρου δοκιμίων μετά από 7 ημέρες από την χύτευση τους

5.4.3 Σύνθεση μετακαολίνη και υδράσβεστο

Η επόμενη σειρά συνθέσεων που πραγματοποιήθηκε περιείχε μετακαολίνη, ασβέστη και για αδρανή περιείχε νταμαρίσια άμμο όπως περιγράφεται στην παράγραφο 4.3.2. Στα διαγράμματα 5-58 παρουσιάζονται οι καμπύλες τάσης-παραμόρφωσης των δοκιμίων από την σύνθεση.

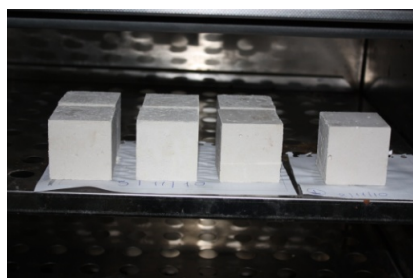


Διάγραμμα 5-58 Διάγραμμα τάσης-παραμόρφωσης για τα δοκίμια Μετακαολίνη,ασβέστη και νταμαρίσιας άμμου.

Παρατηρώντας τα αποτελέσματα των αντοχών σε θλίψη για τα κυβικά δοκίμια της σύνθεσης του μετακαολίνη με νταμαρίσια άμμο (πίνακας 5-10) γίνεται αντιληπτό ότι οι τιμές κυμαίνονται γύρω στα 15 Mpa.

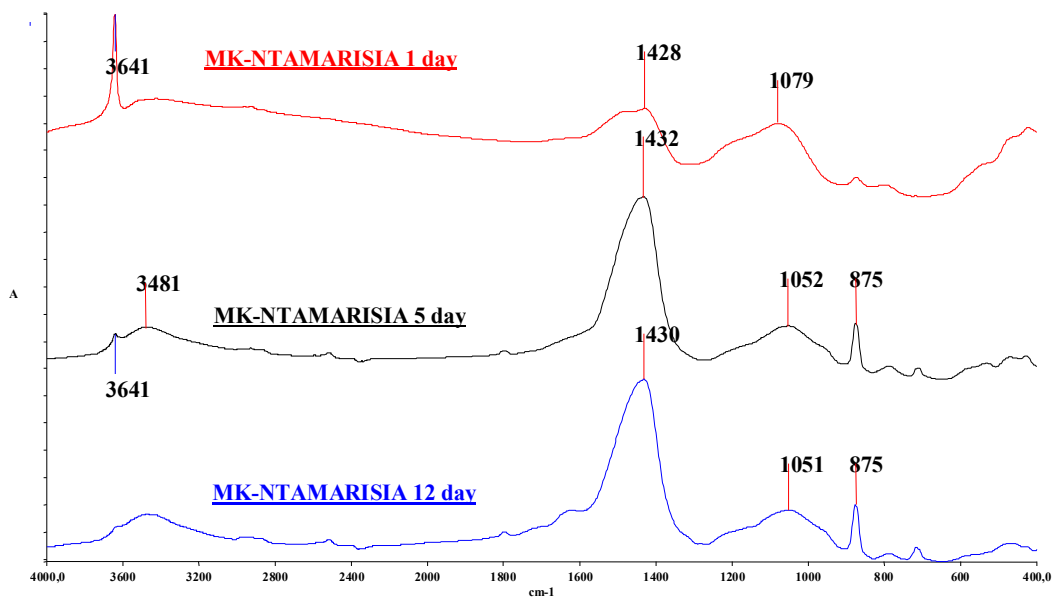
Πίνακας 5-10 Αντοχές δοκιμίων Μετακαολίνη,ασβέστη και νταμαρίσιας άμμου.

	MLN1
Δοκίμιο 1	14,590 Mpa
Δοκίμιο 2	13,825 Mpa
Δοκίμιο 3	15,134 Mpa
Δοκίμιο 4	13,713 Mpa
Δοκίμιο 5	14,058 Mpa
Δοκίμιο 6	17,789 Mpa
M.O.	14,852 Mpa
απόκλιση	± 1,533

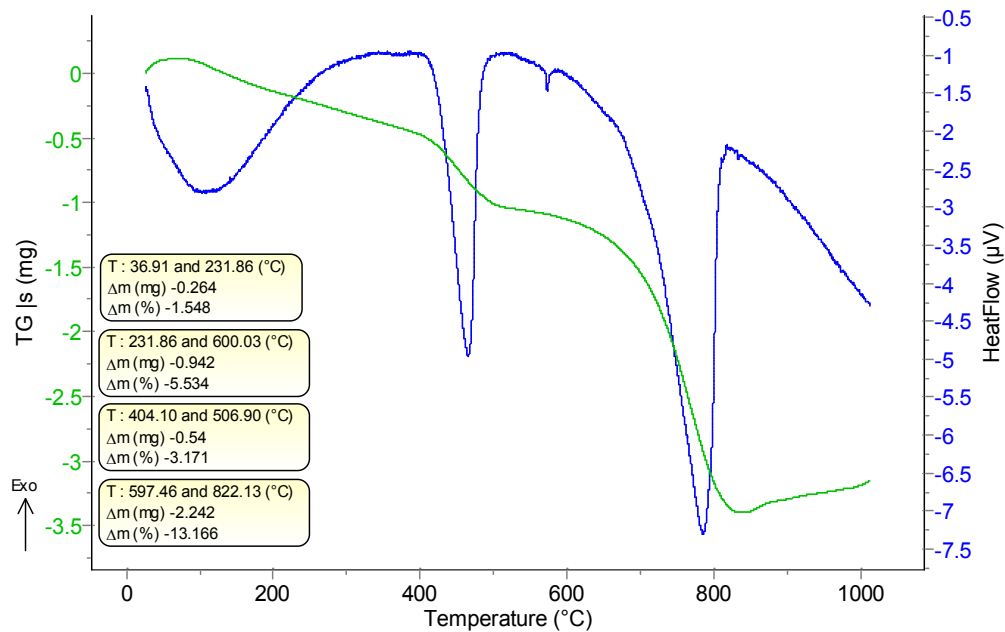


Εικόνα 5.9 Τα κυβικά δοκίμια μετακαολίνη, ασβέστη, νταμαρίσιας άμμου

Από την ανάλυση υπέρυθρης φασματοσκοπίας για τα δοκίμια της σύνθεσης MLN1 που παρουσιάζονται στο σχήμα 5-55 γίνεται αντιληπτό ότι η απορρόφηση στα 3641 cm^{-1} , η οποία οφείλεται στην ποσότητα του υδροξειδίου του ασβεστίου, εμφανίζεται με πολύ μικρή ένταση, έχει σχεδόν εξαφανιστεί, κατά την 12^η ημέρα από την χύτευση των δοκιμίων. Αυτό σημαίνει την πλήρη κατανάλωση της ποσότητας του Ca(OH)_2 στις 12 ημέρες περίπου από την ημέρα χύτευσης. Αντίστοιχα την ίδια χρονική περίοδο αυξάνεται το ανθρακικό ασβέστιο στο δείγμα όπως γίνεται εμφανές και από την ένταση της κορυφής περίπου στα 1430 και στα 870 cm^{-1} . Η επιβεβαίωση για την μεγάλη περιεκτικότητα σε Ca(OH)_2 την πρώτη ημέρα γίνεται από την θερμοσταθμική ανάλυση (σχήμα 5-56).



Σχήμα 5-55 Φάσματα υπερύθρου δοκιμίων μετακαολίνη, ασβέστη, νταμαρίσιας άμμου



Σχήμα 5-56 Θερμοσταθμική ανάλυση δοκιμίου μετακαολίνη, ασβέστη με νταμαρίσια άμμο.

5.4.4 Μέτρηση υπερήχων

Τα δοκίμια των συνθέσεων αναλύθηκαν και με την μέθοδο της υπερηχοσκόπησης στις 28 ημέρες από την παρασκευή τους για τον προσδιορισμό του μέτρου ελαστικότητας. Τα αποτελέσματα των μέσων όρων των μετρήσεων της ταχύτητας διάδοσης των υπερήχων παρουσιάζονται στον πίνακα 5-11.

Από την ταχύτητα διάδοσης των υπερήχων υπολογίζεται το δυναμικό μέτρο ελαστικότητας από τον τύπο :

$$E=V^2*d*10^{-9}$$

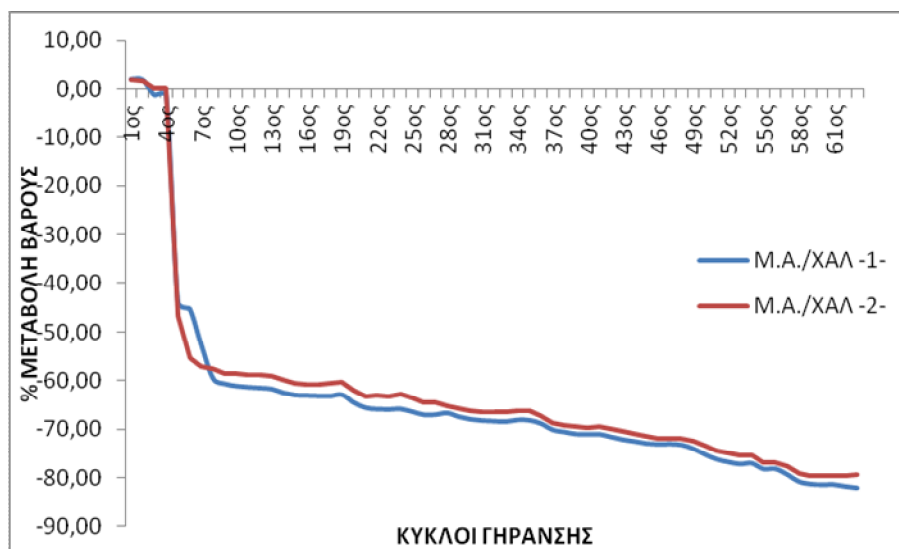
όπου d είναι η πυκνότητα του δοκιμίου. Το δυναμικό μέτρο ελαστικότητας υπολογίζεται σε GPa [45]. Τα αποτελέσματα του δυναμικού μέτρου ελαστικότητας των δοκιμίων των συνθέσεων παρουσιάζονται στον πίνακα 5-11.

Πίνακας 5-11 Ταχύτητα υπερήχων και δυναμικό μέτρο ελαστικότητας συνθέσεων

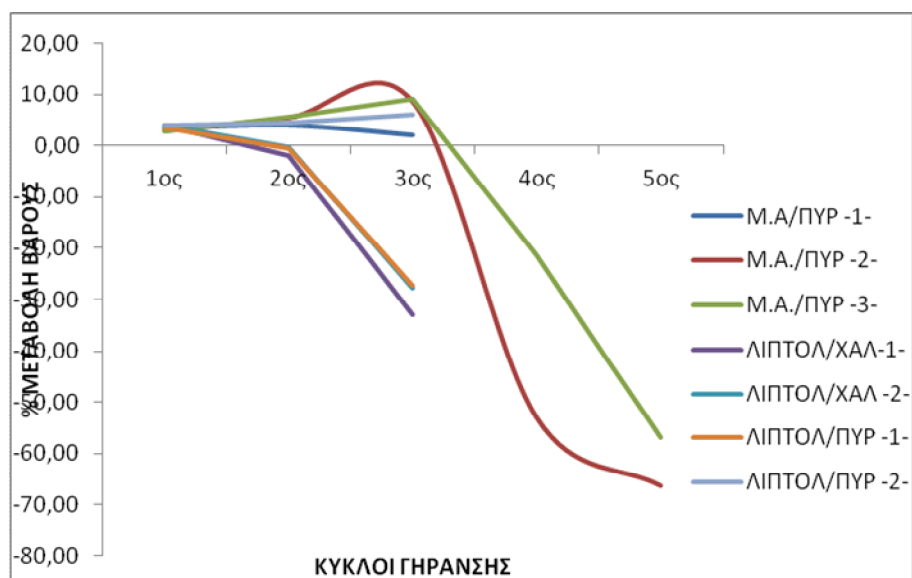
	Ταχύτητα υπερήχων (m/s)	Δυναμικό Μέτρο Ελαστικότητας (GPa)
ΛΗΠΤΟΛ ΠΥΡΙΤΙΚΗ	830	0,048
ΛΗΠΤΟΛ ΧΑΛΑΖΙΑΚΗ	440	0,013
M.A. ΠΥΡΙΤΙΚΗ	480	0,017
M.A. ΧΑΛΑΖΙΑΚΗ	1580	0,172
MLN1	1600	0,423

5.4.5 Αντοχές σε άλατα

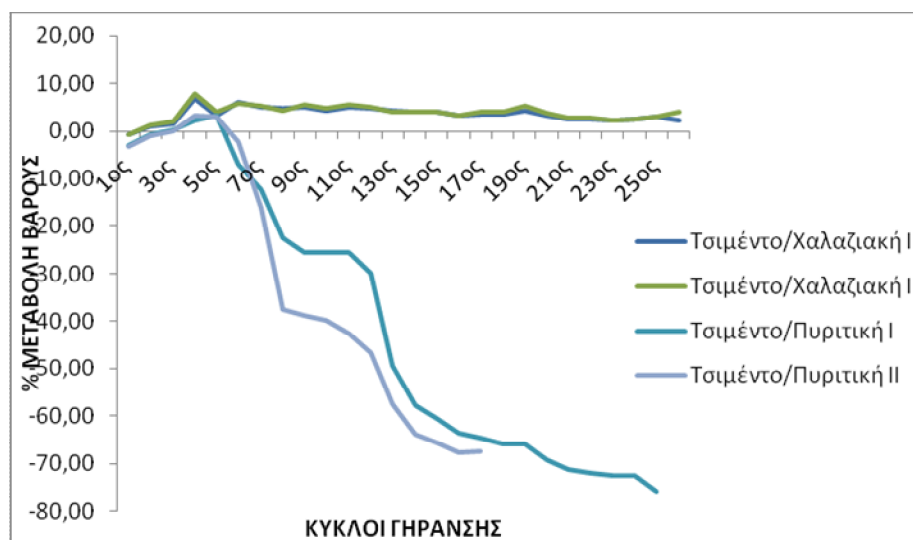
Τα δοκίμια από όλες τις συνθέσεις δοκιμάστηκαν στην επίδραση των αλάτων τοποθετώντας τα σε διάλυμα άνυδρου Na₂SO₄ 16%. Στα διαγράμματα παρουσιάζονται οι επί τοις εκατό μεταβολές απώλειας του βάρους από την επίδραση των αλάτων. Αξιοσημείωτες αντοχές στα άλατα εμφανίζουν τα κονιάματα με ιπτάμενη τέφρα Μελίτης Αχλάδας και χαλαζιακή άμμο που άντεξαν πάνω από 60 κύκλους. Τα υπόλοιπα κονιάματα με ιπτάμενη τέφρα δεν ξεπέρασαν σε αντοχές τους 5 κύκλους, ενώ οι συνθέσεις με τσιμέντο και πυριτική δεν παρουσίασαν αξιοσημείωτες αντοχές αφού καταστράφηκαν στους 25 κύκλους. Αντίθετα στον ίδιο χρόνο (25 κύκλους) τα δοκίμια με τσιμέντο και χαλαζιακή άμμο παρουσίασαν αύξηση βάρους (διαγράμματα 5-59,5-60 και 5-61).



Διάγραμμα 5-59 Δοκιμές αντοχής σε άλατα για την σύνθεση ιπτάμενης τέφρας M.A. με χαλαζιακή άμμο.



Διάγραμμα 5-60 Δοκιμές αντοχής σε άλατα για τις συνθέσεις ιπτάμενης τέφρας Μ.Α. με πυριτική άμμο, ιπτάμενης τέφρας ΛΙΠΤΟΛ με χαλαζιακή άμμο και ιπτάμενης τέφρας ΛΙΠΤΟΛ με πυριτική άμμο.



Διάγραμμα 5-61 Δοκιμές αντοχής σε άλατα για τις συνθέσεις τσιμέντου με χαλαζιακή άμμο και τσιμέντου με πυριτική άμμο.

5.4.6 Μελέτη της συμπεριφοράς δοκιμίων στην επίδραση ύδατος

Η μελέτη της συμπεριφοράς των δοκιμίων στην υδατοαπορρόφηση με δείκτες την τριχοειδή αναρρίχηση και τον κορεσμό πραγματοποιήθηκαν σε ειδικά διαμορφωμένα δοχεία (εικόνες 5-10). Για τον δείκτη της τριχοειδούς αναρρίχησης στα δοχεία τοποθετήθηκαν κατάλληλες στρώσεις διηθητικού χαρτιού το οποίο είχε την κατάλληλη ποσότητα απιονισμένου ύδατος ώστε να μπορεί το κονίαμα να απορροφά. Σε τακτά χρονικά διαστήματα γίνονταν προσθήκη ποσότητας νερού για να εξασφαλιστεί ο κορεσμός του διηθητικού χαρτιού σε νερό. Οι μετρήσεις της μεταβολής της μάζας του δοκιμίου λαμβάνονταν στους παρακάτω χρόνους (σε minute): 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9, 10, 15, 30, 60, 90, 120, 180, 240, 300, 360, 420, 480, 1440, 2880, σύμφωνα με την πρότυπη μεθοδολογία [45,46].

Ο δείκτης απορρόφησης ύδατος κορεσμού πραγματοποιήθηκε τοποθετώντας τα δοκίμια σε δοχεία με απιονισμένο ύδωρ, όπου η επιφάνεια του ύδατος ξεπερνούσε την επιφάνεια του ψηλότερου δοκιμίου τουλάχιστον κατά 3 cm . Οι ζυγίσεις των δοκιμίων πραγματοποιήθηκαν πριν την είσοδο των δοκιμίων στα δοχεία και μετά από 24 ώρες.



Εικόνα 5.10 Οι δοκιμές για την μελέτη της συμπεριφοράς των δοκιμίων στην επίδραση του ύδατος

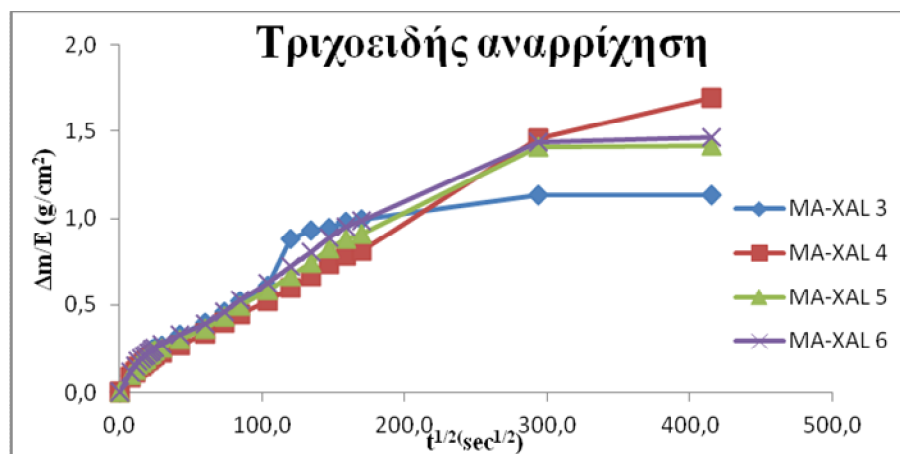
Οι μετρήσεις πραγματοποιήθηκαν σε τουλάχιστον 3 δοκίμια από κάθε σύνθεση και τα αποτελέσματα παρουσιάζονται στον πίνακα 5-12.

Πίνακας 5-12 Αποτελέσματα μετρήσεων τριχοειδούς αναρρίχησης και κορεσμού δοκιμίων των συνθέσεων

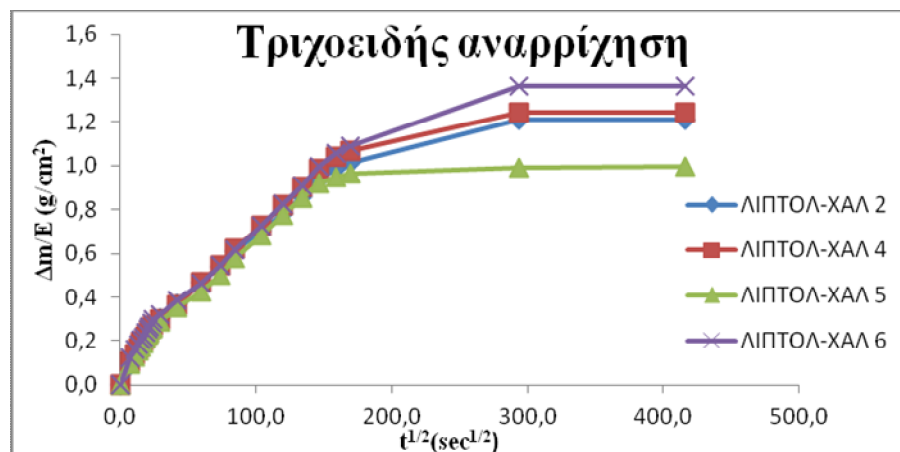
ΣΥΝΘΕΣΗ	ΣΥΝΤΕΛΕΣΤΗΣ ΤΡΙΧΟΕΙΔΟΥΣ ΑΝΑΡΡΙΧΗΣΗΣ (g/cm ² s ^{-1/2})	%ΔΒ ΤΡΙΧΟΕΙΔΟΥΣ ΑΝΑΡΡΙΧΗΣΗΣ	%ΔΒ ΚΟΡΕΣΜΟΥ
Μ.Α.ΧΑΛΑΖΙΑΚΗ	0,0049(±0,00074)	13,32(±0,29)	13,33(±0,23)
ΛΙΠΤΟΛ- ΧΑΛΑΖΙΑΚΗ	0,0056(±0,00072)	16,02(±0,21)	25,63(±13,78)
ΤΣΙΜΕΝΤΟ- ΧΑΛΑΖΙΑΚΗ	0,0048(±0,00069)	13,46(±1,15)	13,08(±0,42)
Μ.Α.-ΠΥΡΙΤΙΚΗ	0,0170(±0,00667)	22,67(±1,17)	23,32(±3,11)
ΛΙΠΤΟΛ-ΠΥΡΙΤΙΚΗ	0,0095(±0,00312)	20,38(±0,23)	19,41(±0,17)
ΤΣΙΜΕΝΤΟ- ΠΥΡΙΤΙΚΗ	0,0063(±0,00096)	17,88(±0,33)	16,84(±0,21)
MLN1	0,0063(±0,00121)	15,84(±9,63)	33,73(±0,38)

Τα δοκίμια με την Μελίτη-Αχλάδα και την πυριτική άμμο εμφανίζουν τον μεγαλύτερο ρυθμό υδατοαπορρόφησης από όλα, ενώ υψηλή τιμή εμφανίζει και η σύνθεση με την ΛΙΠΤΟΛ και πυριτική άμμο. Το συμπέρασμα που εξάγεται από τις τιμές αυτές είναι ότι τα δοκίμια των δύο αυτών συνθέσεων έχουν μικρούς πόρους που επικοινωνούν για την ταχύτερη και μεγαλύτερη απορρόφηση του ύδατος. Οι υπόλοιπες συνθέσεις εμφανίζουν μια ομοιομορφία στις τιμές του συντελεστή τριχοειδούς αναρρίχησης. Ο συντελεστής %ΔΒ τριχοειδούς αναρρίχησης εκφράζει το ποσοστό του ύδατος που απορροφάται από του πόρους των δοκιμίων που επικοινωνούν μεταξύ τους. Αντίθετα, ο συντελεστής %ΔΒ κορεσμού εκφράζει το σύνολο της ποσότητας του ύδατος που απορροφάται από όλους τους πόρους των δοκιμίων. Παρατηρώντας τον πίνακα γίνεται αντιληπτό ότι τα δοκίμια των συνθέσεων ΛΙΠΤΟΛ με χαλαζιακή και μετακαολίνη με νταμαρίσια άμμο εμφανίζουν μεγάλες διαφορές στους δύο δείκτες και καταλήγουμε στο συμπέρασμα ότι υπάρχουν στα δοκίμια πόροι που δεν επικοινωνούν. Η εξήγηση της καλής συμπεριφοράς της Μ.Α. με χαλαζιακή στα άλατα οφείλεται στο ότι τα κονιάματα της έχουν μεγάλη αντοχή σε θλίψη, έχουν πόρους που δεν επικοινωνούν όπως φαίνεται από τον μικρό συντελεστή τριχοειδούς αναρρίχησης. Επίσης

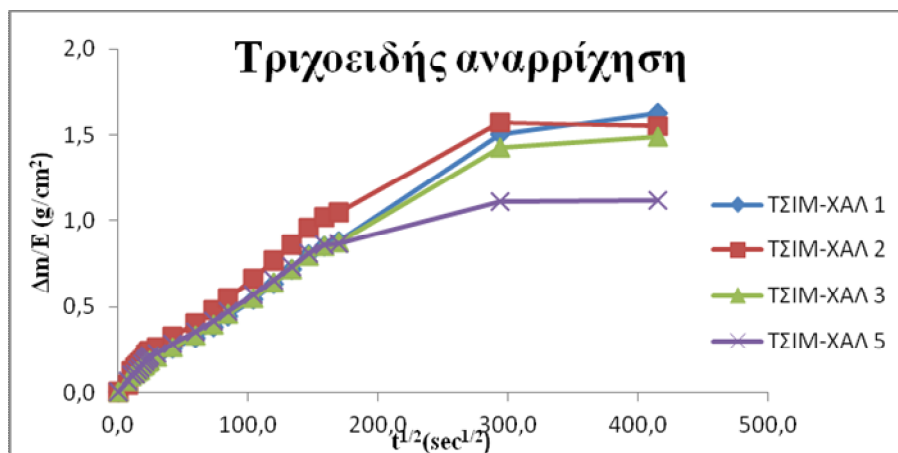
από τον πίνακα 5-12 φαίνεται ότι αυτά τα κονιάματα απορροφούν μικρά ποσοστά νερού όπως δείχνουν οι % συντελεστές τριχοειδούς αναρρίχησης και υδατοκορεσμού που εμφανίζουν τις ίδιες τιμές με τα αντίστοιχα κονιάματα με τσιμέντο.



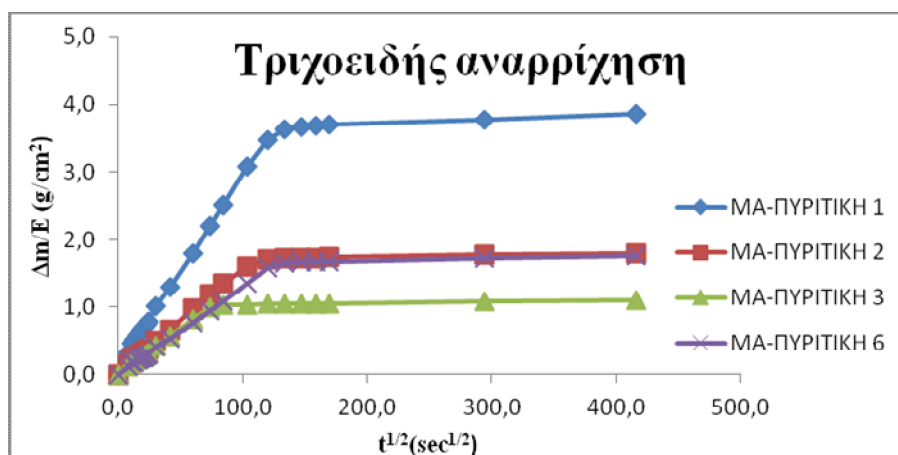
Διάγραμμα 5-62 Καμπύλες τριχοειδούς αναρρίχησης για την σύνθεση ιπτάμενης τέφρας Μ.Α. και χαλαζιακής άμμου.



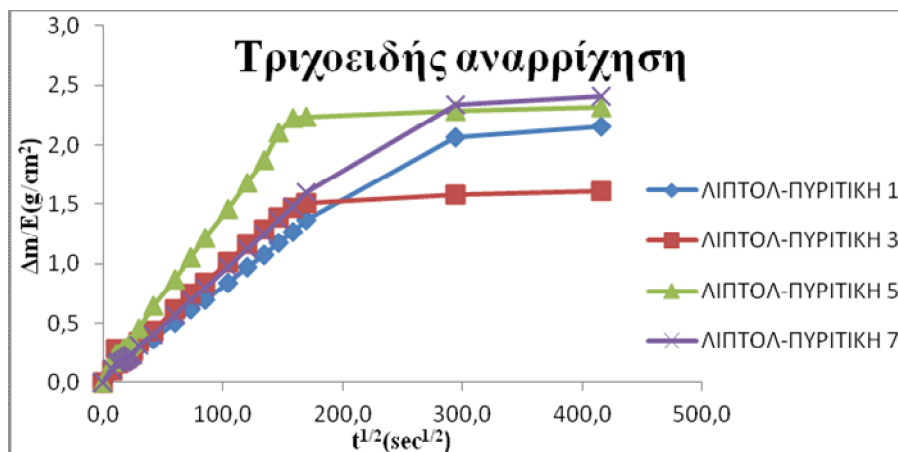
Διάγραμμα 5-63 Καμπύλες τριχοειδούς αναρρίχησης για την σύνθεση ιπτάμενης τέφρας ΛΙΠΤΟΛ και χαλαζιακής άμμου.



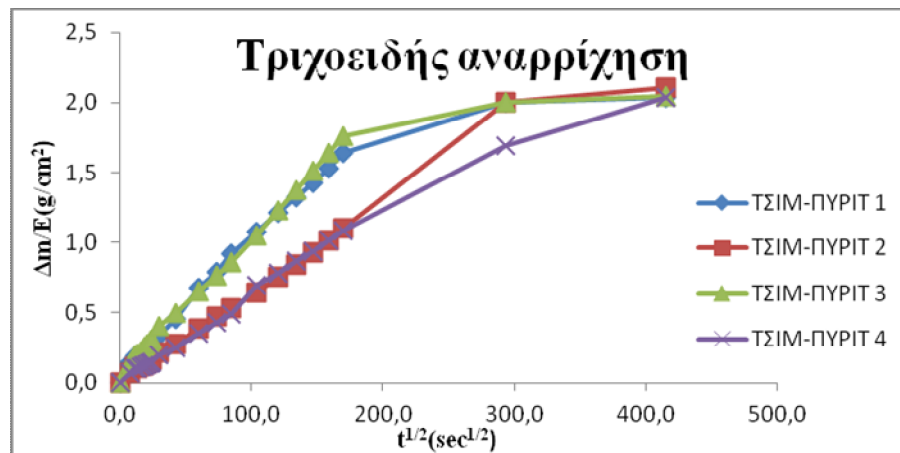
Διάγραμμα 5-64 Καμπύλες τριχοειδούς αναρρίχησης για την σύνθεση ιπτάμενης τέφρας Τσιμέντου και χαλαζιακής άμμου.



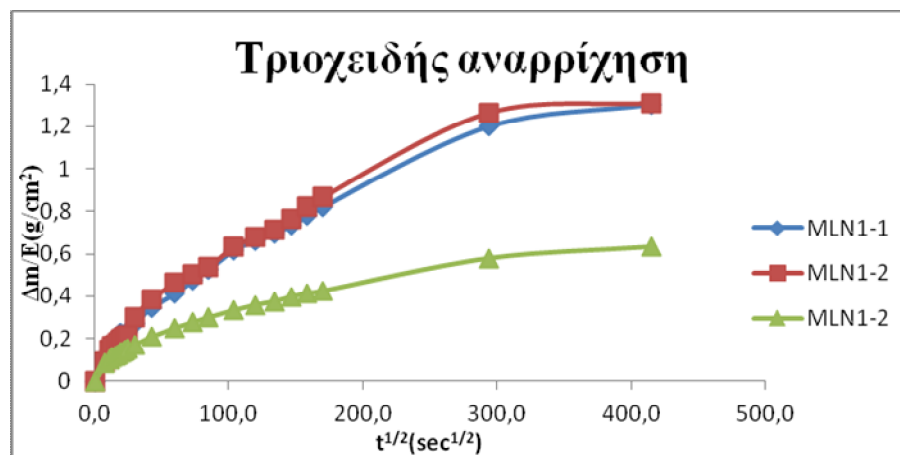
Διάγραμμα 5-65 Καμπύλες τριχοειδούς αναρρίχησης για την σύνθεση ιπτάμενης τέφρας Μ.Α. και πυριτικής άμμου.



Διάγραμμα 5-66 Καμπύλες τριχοειδούς αναρρίχησης για την σύνθεση ιπτάμενης τέφρας ΛΙΠΤΟΛ και πυριτικής άμμου.



Διάγραμμα 5-67 Καμπύλες τριοξειδούς αναρρίχησης για την σύνθεση ιπτάμενης τέφρας Τσιμέντου και πυριτικής άμμου.



Διάγραμμα 5-68 Καμπύλες τριοξειδούς αναρρίχησης για την σύνθεση Μετακαολίνη, ασβέστη και νιμαρίσιας άμμου.

Κεφάλαιο 6. Σύνοψη-Συμπεράσματα

Η συστηματική προσπάθεια για την προστασία του περιβάλλοντος με την αξιοποίηση αποβλήτων πλούσιων σε βαρέα μέταλλα, όπως οι ιπτάμενες τέφρες και η χρησιμοποίηση τους ως συστατικά των κονιαμάτων δόμησης με σκοπό την μείωση της κατανάλωσης τσιμέντου για την εξοικονόμηση ενέργειας, αποτελεί μια ανεξάντλητη πηγή έρευνας και μελέτης. Σε αυτόν τομέα κινήθηκε η μελέτης της χρήσης σε κονιάματα δόμησης ιπτάμενης τέφρας από δύο ηλεκτροπαραγωγικούς σταθμούς της Βόρειας Ελλάδας, καθώς και μετακαολίνη. Η μελέτη επικεντρώθηκε σε δύο τομείς: (α) προκαταρκτική μελέτη ελέγχου της ποζολανικής δραστηριότητας και (β) στην αποτίμηση με φυσικοχημικές και μηχανικές ιδιότητες της ποζολανικής δραστηριότητας. Στον πρώτο τομέα η μελέτη πραγματοποιήθηκε με τις μεθόδους της Αγωγιμομετρίας, της Υπέρυθρης Φασματοσκοπίας Μετασχηματισμού Fourier (FTIR), της Διαφορικής Θερμικής Ανάλυσης και Θερμοσταθμικής Ανάλυσης (DTA-TG) και της Φθορισμομετρίας Ακτίνων Χ (XRF). Στον δεύτερο τομέα περιελάμβανε εκτός από χημικές μεθόδους όπως θερμοσταθμική ανάλυση και υπέρυθρη φασματοσκοπία και την μηχανική αποτίμηση με τις μεθόδους της αντοχής σε θλίψη, την μέτρηση υπερήχων, την υδρομετρική συμπεριφορά και την αντοχή σε άλατα. Επίσης, πραγματοποιήθηκε μελέτη και για την εξακρίβωση των υδρομετρικών ιδιοτήτων των δοκιμίων των κονιαμάτων.

Τα αποτελέσματα της προκαταρκτικής μελέτης που πραγματοποιήθηκαν σε υδατικά διαλύματα με την μέτρηση της αγωγιμότητας κατέδειξαν την βέλτιστη αναλογία μεταξύ ιπτάμενης τέφρας και Ca(OH)_2 η οποία συνάγεται από την μέγιστη κατανάλωση του Ca(OH)_2 σε σύντομο χρονικό διάστημα. Η μελέτη αυτή πραγματοποιήθηκε σε τρεις αναλογίες μεταξύ ιπτάμενης τέφρας και Ca(OH)_2 (1 /1, 0,5/1 και 2/1) με τα αποτελέσματα να καταλήγουν στην δοκιμή με την αναλογία της περίσσειας ιπτάμενης τέφρας (αναλογία 2/1). Η αναλογία Ι.Τ./Ασβέστης 2/1 επέφερε την μεγαλύτερη μείωση της αγωγιμότητας και άρα επιβεβαίωσε ότι η αντίδραση με ασβέστη γίνεται ταχύτερα. Οι υπόλοιπες αναλύσεις επιβεβαίωσαν την επιλογή της αναλογίας Ι.Τ./Ασβέστης=2/1.

Η αποτίμηση των κονιαμάτων με μηχανικές ιδιότητες πραγματοποιήθηκε μετά την διαδικασία σύνθεσης δοκιμίων κονιαμάτων με αναλογία κονιάς (υδράσβεστος και ιπτάμενη τέφρα) προς αδρανή 1/3. Πραγματοποιήθηκαν δοκιμές με δύο είδη αδρανών καθώς και για την ύπαρξη μέτρου σύγκρισης πραγματοποιήθηκε μια ακόμα σειρά συνθέσεων με τσιμέντο στην θέση της κονιάς. Οι αντοχές σε θλίψη των δοκιμίων με την ιπτάμενη τέφρα Μελίτης-Αχλάδας και χαλαζιακή άμμο δεν διαφέρουν από τα αντίστοιχα κονιάματα με τσιμέντο, ενώ τα δοκίμια με την ιπτάμενη τέφρα ΛΙΠΤΟΛ έχουν χαρακτηριστικά μικρότερες αντοχές. Αντίστροφα με αδρανή από πυριτική άμμο η ιπτάμενη τέφρα ΛΙΠΤΟΛ έχει πολύ καλύτερες αντοχές από την Μ.Α., ενώ είναι χαρακτηριστικό ότι οι τιμές των αντοχών είναι μικρότερες από αυτές του τσιμέντου. Η σύνθεση με τον μετακαολίνη, τον ασβέστη και τα κοκκομετρικά κλάσματα 63 mm και 125 mm νταμαρίσιας άμμου για αδρανή, σε αναλογία κονιάς προς αδρανή 1/1 και την αναλογία ασβέστη προς μετακαολίνη 1/1,5, έδωσε χαρακτηριστικές υψηλές τιμές αντοχών σε θλίψη καθώς και υψηλή τιμή του μέτρου ελαστικότητας. Επίσης υψηλή τιμή στο δυναμικό μέτρο ελαστικότητας έδωσε και η σύνθεση με την Μελίτη-Αχλάδα και την χαλαζιακή άμμο, η οποία σύνθεση εμφάνισε τις μεγαλύτερες αντοχές στις δοκιμές με άλατα.

Τα αποτελέσματα των δοκιμίων συνθέσεων στην επίδραση ύδατος (με τους δείκτες κορεσμού και τριχοειδής αναρρίχησης) έδειξαν ότι τα δοκίμια των συνθέσεων με ιπτάμενη τέφρα και πυριτική άμμο έχουν μικρούς πόρους που επικοινωνούν μεταξύ τους, ενώ οι συνθέσεις με ιπτάμενη τέφρα ΛΙΠΤΟΛ και χαλαζιακή άμμο και η σύνθεση με νταμαρίσια και μετακαολίνη έχουν πόρους που δεν επικοινωνούν μεταξύ τους. Η σύνθεση της Μ.Α. με χαλαζιακή άμμο επέδειξε καλή συμπεριφορά στα άλατα, οφείλεται στο ότι τα κονιάματα της

έχουν μεγάλη αντοχή σε θλίψη και έχουν πόρους που δεν επικοινωνούν όπως φαίνεται από τον μικρό συντελεστή τριχοειδούς αναρρίχησης. Οι τιμές των συντελεστών τριχοειδούς αναρρίχησης και υδατοκορεσμού αυτών των κονιαμάτων είναι παρόμοιες με τις αντίστοιχες τιμές των συνθέσεων με τσιμέντο.

Η μελέτη περιείχε και την προσθήκη ναο-υλικού στο διάλυμα ιπτάμενης τέφρας με Ca(OH)_2 , όπου η παρακολούθηση της κινητικής με την μέθοδο της αγωγιμομετρίας εμφάνισε την επιτάχυνση της ποζολανικής αντίδρασης. Η μελέτη έδειξε ότι όσο αυξάνεται το ποσοστό της ναο-τιτανίας επί του ξηρού δείγματος, τόσο πιο γρήγορα πραγματοποιείται χρονικά η ποζολανική αντίδραση. Έρευνα πραγματοποιήθηκε και σε διαλύματα με ναο--τιτανία και μετακαολίνη όπου τα αποτελέσματα ήταν τα ίδια.

Η εργασία έδειξε ότι υπάρχουν τα εξής σημαντικά περιβαλλοντικά οφέλη: α) γίνεται η χρήση ενός βιομηχανικού αποβλήτου (ιπτάμενης τέφρας) που επιβαρύνει το περιβάλλον με την εναπόθεση της και β) η ιπτάμενη τέφρα με τις ποζολανικές ιδιότητες που έχει μπορεί να αντικαταστήσει σε μεγάλο ποσοστό το τσιμέντο στον τομέα της οικοδομικής όπου η παραγωγή τσιμέντου (σε θερμοκρασία μεγαλύτερη από 1200 °C) συνδέεται με μεγάλη ενεργειακή κατανάλωση. Επιπρόσθετο στοιχείο αποτελεί η αντοχή στα άλατα των κονιαμάτων ιπτάμενων τερφών που υποδηλώνει την χρήση της σε παράκτιες περιοχές όπως τα λιμάνια κτλ.

Μελλοντική έρευνα σε βιομηχανικά παραπροϊόντα για την χρησιμοποίησή τους στον κατασκευαστικό τομέα θεωρείται αναγκαία καθώς και η μεγαλύτερη συμμετοχή των παραπροϊόντων λιγνίτη, και κυρίως της ιπτάμενης τέφρας, θα είχε σημαντικά οφέλη σε όλους τους τομείς. Επίσης η προσθήκη ναο-υλικών στα κονιάματα θεωρείται ένας σημαντικός τομέας στην έρευνα που ήδη έχει ανθίσει και αναμένεται στα απόμεινα χρόνια να αποτελεί σημαντικό κομμάτι του τομέα της χημείας των υλικών.

Κεφάλαιο 7. Βιβλιογραφία

- [1] Β.Πάχτα. Μελέτη Εξέλιξης Τεχνολογίας Κονιαμάτων, Δ.Δ., Τμήμα Πολιτικών Μηχανικών, Πολυτεχνικής Σχολής, Α.Π.Θ., 2011
- [2] Ν.Λίτινας, ΚΟΝΙΑΜΑΤΑ, 1ο Πανελλήνιο Συνέδριο Δομικών Υλικών και Στοιχείων, ΤΕΕ, Αθήνα, 21-23 Μαΐου, 2008
- [3] Δ.Σπυρίδης, Σύνθετα Υλικά με ιπτάμενη τέφρα ως πληρωτικό υλικό και μήτρα πολυαιθυλενίου.
- [4] Ε.Θωμαΐδης, (2009) Διερεύνηση δυνατοτήτων αξιοποίησης της ερυθράς ιλύος του Αγ.Νικολάου Βοιωτίας στην παρασκευή δομικών υλικών, Μ.Δ., Τμ. Μηχανικών Ορυκτών Πόρων, Πολυτεχνείο Κρήτης
- [5] Α.Μουρατίδης, Φ. Κεχαγιά, Χρήση σκωριών χαλυβουργίας σε αντισιδηρούς τάπητες, Εργαστηρίου Οδοποιίας, Τμήμα Πολιτικών Μηχανικών, Α.Π.Θ.
- [6] Φ.Κεχαγιά, Γ., Τσώχος Γ., Η ΧΡΗΣΗ ΤΩΝ ΒΙΟΜΗΧΑΝΙΚΩΝ ΠΑΡΑΠΡΟΪΟΝΤΩΝ ΣΤΗΝ ΚΑΤΑΣΚΕΥΗ ΟΔΙΚΩΝ ΕΡΓΩΝ : ΕΝΑ ΒΗΜΑ ΠΡΟΣ ΤΗΝ ΑΕΙΦΟΡΟ ΑΝΑΠΤΥΞΗ, Τμήμα Πολιτικών Μηχανικών, ΑΠΘ
- [7] Γ.Ν.Τζουβαλάς, Σ.ΤΣΙΜΑΣ. Τσιμέντα που περιέχουν βιομηχανικά παραπροϊόντα (FGD, φωσφογύψος) ως ρυθμιστές του χρόνου πήξης, ΤΕΕ, Φεβρουάριος 2006
- [8] www.hcia.gr.
- [9] http://portal.tee.gr/portal/page/portal/MATERIAL_GUIDES/P_KONIAMATA/ko1.htm
- [10] P. Maravelaki-Kalaitzaki, A. Bakolas, I. Karatasios, V. Kilikoglou, Hydraulic lime mortars for the restoration of historic masonry in Crete, Cement and Concrete Research, (2005), pp 1577-1586
- [11] P. Maravelaki-Kalaitzaki, A. Galanos, N. Kallithrakas-Kontos, Physico-chemical characterization of mortars as a tool in studying specific hydraulic components: application to the study of ancient Naxos aqueduct, Materials Science & Processing, (2010), pp 335-348
- [12] Triantafyllou, G. & Komnitsas K. (2004). Cement industry towards sustainability. Advances in Mineral Resources Management and Environmental Geotechnology, Book of Proceedings, 299-304. Greece.
- [13] Ν.Μαραβελάκη-Καλαϊτζάκη, Τα υλικά στην Αρχιτεκτονική: Κονιάματα.
- [14] K. Callebaut, J. Elsen, K. Van Balen, W. Viaene, Nineteenth century hydraulic restoration mortars in the Saint Michael's Church (Leuven, Belgium): Natural hydraulic lime or cement?, Cement and Concrete Research (2000), pp 397-403
- [15] A. Moropoulou, A. Bakolas, S. Anagnostopoulou, Composite materials in ancient structures, Cement and Concrete Composites (2005), pp 295-300
- [16] J.P. Oleson, C. Brandon, S. M. Cramer, R. Cucitore, E. Gotti, R. L. Hohlfelder, The ROMACONS Project: a Contribution to the Historical and Engineering Analysis of Hydraulic Concrete in Roman Maritime Structures, International Journal of Nautical Archaeology (2004), pp 199-229
- [17] www.VitroMinerals.com VCAS™ White Pozzolans, Portland Cement and Pozzolans Technical Background for the Effective Use of VCAS Pozzolans in Portland Cement Concrete.
- [18] Στιβανάκης, Β. Ε., ΕΡΕΥΝΑ ΚΑΙ ΑΝΑΠΤΥΞΗ ΝΕΩΝ ΔΟΜΙΚΩΝ ΥΛΙΚΩΝ ΑΠΟ ΣΤΕΡΕΑ ΠΑΡΑΠΡΟΪΟΝΤΑ ΛΙΓΝΙΤΙΚΗΣ ΚΑΥΣΗΣ ΕΝΕΡΓΕΙΑΚΟΥ ΚΕΝΤΡΟΥ ΜΕΓΑΛΟΠΟΛΗΣ, Δ.Δ., Τμήμα Χημικών Μηχανικών, Πανεπιστήμιο Πατρών, 2003
- [19] www.ecotec.gr.
- [20] Kostakis, G. (n.d.). Characterization of the fly ashes from the lignite burning power plants of northern Greece based on their quantitative mineralogical composition. Journal of Hazard Materials. (2009), pp 972-977
- [21] www.flyash.gr.
- [22] Ι. Παπαγιάννη. (2005). Η σκοπιμότητα του σχεδίου για την αξιοποίηση της Ελληνικής ιπτάμενης τέφρας.
- [23] Ι. Papayianni, T. Valliasis, Heat deformations of fly ash concrete. Cement and Concrete Composites (2004), pp 249-254

- [24] Papadakis, V. G., Effect of fly ash on Portland cement systems Part I. Low-calcium fly ash . Cement and Concrete Research (1999),pp 1727-1736
- [25] I.Papayianni,E.K.Anastasiou,(2010), An investigation of the Behavior of Raw Calcareous Fly Ash in Mortar Mixtures, Coal Combustion and Gasification Products 2, pp 9-14
- [26] G. Skodras, P. Grammelis, E. Kakaras, D. Karangelos, M. Anagnostakis, E. Hinis, Quality characteristics of Greek fly ashes and potential uses, Fuel Processing Technology,(2007), pp 77-85
- [27] D.J. Karangelos, N. P. Petropoulos, M. J. Anagnostakis, E. P. Hinis and S. E. Simopoulos, Radiological characteristics and investigation of the radioactive equilibrium in the ashes produced in lignite-fired power plants, Journal of Environmental Radioactivity (2004),pp 233-246
- [28] www.geoserver.cee.wisc.edu/fauga/Default.htm
- [29] E. Badogiannis, G. Kakali, S. Tsivilis,(2005) METAKAOLIN AS SUPPLEMENTARY CEMENTITIOUS MATERIAL Optimization of kaolin to metakaolin conversion, Journal of Thermal Analysis and Calorimetry, pp 457-462
- [30] J. Ninov, Donchev, I., Dimova, L, (2009, November 07), On the kinetics of pozzolanic reaction in the system kaolin–lime–water, Journal of Thermal Analysis and Calorimetry , pp. 107-112
- [31] A.Bakolas, E. Aggelakopoulou, A. Moropoulou ,S. Anagnostopoulou, Evaluation of pozzolanic activity and physicomechanical characteristics in metakaolin-lime pastes, Journal of Thermal Analysis and Calorimetry, pp 157-163
- [32] A.Velosa, R. Veiga, 2008, Lime-metakaolin mortars-properties and applications, SB07 Lisbon - Sustainable Construction, Materials and Practices: Challenge of the Industry for the New Millenium
- [33] Eleni Aggelakopoulou, Asterios Bakolas, Antonia Moropoulou (July 2011), Properties of lime–metakolin mortars for the restoration of historic masonries, Applied Clay Science, pp 15-19
- [34] Jean Ambroise, Sandrine Maximilien, Jean Pera ,(1994) ,Properties of Metakaolin Blended Cements, Advanced Cement Based Materials, pp 161-168
- [35] ΣΩΤΗΡΙΑΔΗΣ, Κ. Χ., (2011), ΔΙΕΡΕΥΝΗΣΗ ΚΑΙ ΕΡΜΗΝΕΙΑ ΤΗΣ ΣΥΜΠΕΡΙΦΟΡΑΣ ΑΣΒΕΣΤΟΛΙΘΙΚΩΝ ΤΣΙΜΕΝΤΩΝ ΣΕ ΣΥΝΔΥΑΣΜΕΝΟ ΠΕΡΙΒΑΛΛΟΝ ΧΛΩΡΙΟΝΤΩΝ ΚΑΙ ΘΕΙΚΩΝ ΙΟΝΤΩΝ,Δ.Δ., ΣΧΟΛΗ ΧΗΜΙΚΩΝ ΜΗΧΑΝΙΚΩΝ,Ε.Μ.Π.
- [36] Α.ΑΝΤΩΝΟΠΟΥΛΟΣ., ΑΔΡΑΝΗ ΥΛΙΚΑ, Δ.Ε., Τμ. ΠΟΛΙΤΙΚΩΝ ΜΗΧΑΝΙΚΩΝ, Ε.Μ.Π., 2011
- [37] Γ.Κορωναίος, Ι.Παυλάκος. Τεχνικά Υλικά, Τόμος Ι, ΕΚΔΟΣΕΙΣ Ε.Μ.Π., 2006
- [38] Πουλιόπουλος, Α.(2011), ΠΟΛΥΛΕΙΤΟΥΡΓΙΚΑ ΝΑΝΟΣΩΜΑΤΙΔΙΑ ΣΥΝΔΥΑΣΜΟΣ ΔΙΑΓΝΩΣΗΣ-ΘΕΡΑΠΕΙΑΣ. Τμ. Φυσικής., Α.Π.Θ.
- [39] Konstantin Sobolev, Ismael Flores, Roman Hermosillo, Leticia M. Torres-Martínez, (2006), NANOMATERIALS AND NANOTECHNOLOGY FOR HIGH PERFORMANCE CEMENT COMPOSITES, Nanotechnology of Concrete: Recent Developments and Future Perspectives, Denver, USA
- [40] L.Raki, James Beaudoin, Rouhollah Alizadeh, Jon Makar and Taijiro Sato, (2010) Cement and Concrete Nanoscience and Nanotechnology, Nanocomposites of Polymers and Inorganic Particles, pp 918-942
- [41] C.Kapridaki, P. Maravelaki (2010, July 11-14). Titania-silica sol gel bactericide coatings on marble. 7th International Conference-NN10 on Nanosciences & Nanotechnologies . Ouranopolis, Halkidiki, Greece.
- [42] Nochaiya, T.; Chaipanich, A., (3-8 Jan. 2010) The effect of nano-TiO₂ addition on Portland cement properties, Nanoelectronics Conference (INEC), 2010 3rd International , Hong Kong , pp 1479-1480
- [43] I. Karatasios , M. S. Katsiotis , V. Likodimos , A. I. Kontos ,G. Papavassiliou , P. Falaras , V. Kilikoglou (2009), Photo-induced carbonation of lime-TiO₂ mortars, Applied Catalysis B: Environmental 95,pp 78–86

- [44] P. Maravelaki, E. Lionakis, C. Kapridaki, A. Verganelaki, Physico-chemical characterization of hydraulic mortars containing nano-titania for restoration applications, 8th International Conference on Nanosciences and Nanotechnologies 2011 (NN11), 12-15 July 2011, Thessaloniki, Greece
- [45] Βεργανελάκη Α.,(2011), ΤΡΟΠΟΠΟΙΗΜΕΝΑ NANO-ΣΥΝΘΕΤΑ ΥΛΙΚΑ ΓΙΑ ΤΗ ΣΥΝΤΗΡΗΣΗ ΛΙΘΩΝ, Μ.Δ., Γενικό Τμήμα, Πολυτεχνείο Κρήτης.
- [46] http://www.civ.uth.gr/lessons/52%5Ckephalaio_5.pdf.
- [47] Μουμτζής Ι.Α., (1994), Πειραματική Φυσική-Χημεία, Εκδόσεις ΖΗΤΗ, Θεσσαλονίκη
- [48] Μουμτζής Ι.Α., Σαζού Δ.Π., (1997), Ηλεκτροχημεία, Εκδόσεις ΖΗΤΗ, Θεσσαλονίκη
- [49] Χ. Καλαμαράς. (2007, Μάιος). Φασματοσκοπικές Τεχνικές FTIR και EELS: Βασικές αρχές και εφαρμογές στην ετερογενή κατάλυση. Πανεπιστήμιο Κύπρου, Τμήμα Χημείας .
- [50] Βαλαβανίδης, Α. (2006). Φασματοσκοπία Οργανικών Ενώσεων. Πανεπιστήμιο Αθηνών, Τμήμα Χημείας, .
- [51] Hair, M. (1967). "Infrared Spectroscopy in Surface Chemistry", Marcel Dekker Inc, New York.
- [52] R.L. Pecsok, L.D. Shields, T. Cairns and I.G. McWilliam,(1980). «Σύγχρονες Μέθοδοι στη Χημική Ανάλυση», Απόδοση στα Ελληνικά Σ. Βολιώτης, Β' Έκδοση,. Αθήνα: Γ.Α. Πνευματικός.
- [53] S.N.Ghosh. IR Spectroscopy.
- [54] Mackenzie, R. (1978). J. Thermal Anal., 13 .
- [55] Keatch, C. (1969). " An Introduction to Thermogravimetry". Heyden-Sadtler, London .
- [56] T. Hatakeyama, L. Zhenhal (1998). Handbook of Thermal Analysis,. John Wiley & Sons.
- [57] Τριανταφύλλου, Θ. (2001), "Δομικά Υλικά", 4η Έκδοση. Πάτρα: Τμ. Πολιτικών Μηχανικών, Πανεπιστήμιο Πατρών.
- [58] Αγιουτάντης, Ζ. (2002). Στοιχεία Γεωμηχανικής, Μηχανική Πετρωμάτων,. Αθήνα.: Εκδόσεις ΙΩΝ.
- [59] A.B. Yavuz, T. Topal, Thermal and Salt crystallization effects on marble deterioration: Examples from Western Anatolia, Turkey, Engineering Technology ,pp 30-40
- [60] S. Pavia, E. Treacy,(2006), A COMPARATIVE STUDY OF THE DURABILITY AND BEHAVIOUR AND FEEDBACK-HYDRAULIC LIME MORTARS, Materials and Structures, Volume 39, Number 3, 391-398
- [61] Muhlberg, M. Phase Diagrams for Crystal Growth. (Eds. Hans J. Scheel and Pete Capper) in CRYSTAL GROWTH TECHNOLOGY - From Fundamentals and Simulation to Large-scale Production, WILEY-VCH (2007).
- [62] Joseph J. Biernacki, Paul E. Stutzman, (2001), Kinetics of reaction of calcium hydroxide an fly ash, ACI Materials Journal, Vol. 98, No. 4, pp 340-349
- [63] Weiping Ma, Paul W. Brown (1997), Hydrothermal reactions of fly ash with $\text{Ca}(\text{OH})_2$ and $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. Cement and Concrete Research . Volume 27, Issue 8, pp 1237-1248
- [64] A.L.A. Fraay, J.M. Bijen, Y.M. de Haan, (1989). The Reaction of Fly Ash in Concrete a Critical Examination. CEMENT and CONCRETE RESEARCH. Vol. 19, pp 235-246
- [65] Hasan Böke, Sedat Akkurt, Başak İpekoğlu , Elif Uğurlu, (2006,). Characteristics of brick used as aggregate in historic brick-lime mortars and plasters. Cement and Concrete Research Volume 36, Issue 6 , pp 1115-1122 .
- [66] Τιβέριος Χ. Βαϊμάκης, Ε. Δ. (Δεκέμβριος 2006). ΑΝΑΛΥΣΗ ΚΑΙ ΧΑΡΑΚΤΗΡΙΣΜΟΣ ΤΟΥ ΣΥΝΔΕΤΙΚΟΥ ΥΛΙΚΟΥ ΣΕ ΙΣΤΟΡΙΚΑ ΠΕΤΡΙΝΑ ΓΕΦΥΡΙΑ ΤΗΣ ΗΠΕΙΡΟΥ, Ιωάννινα .