



ΠΟΛΥΤΕΧΝΕΙΟ ΚΡΗΤΗΣ
ΣΧΟΛΗ ΜΗΧΑΝΙΚΩΝ ΟΡΥΚΤΩΝ ΠΟΡΩΝ

ΔΙΠΛΩΜΑΤΙΚΗ ΕΡΓΑΣΙΑ

**«Διερεύνηση της ποζολανικής ιδιότητας Ζεολίθου,
Περλίτη και φυσικής Ποζολάνας με χρήση υδρασβέστου»**



ΝΙΚΟΛΟΠΟΥΛΟΣ ΟΛΥΜΠΙΟΣ

ΕΞΕΤΑΣΤΙΚΗ ΕΠΙΤΡΟΠΗ:

ΧΡΗΣΤΙΔΗΣ ΓΕΩΡΓΙΟΣ

(ΕΠΙΒΛΕΠΩΝ ΚΑΘΗΓΗΤΗΣ)

ΓΑΛΕΤΑΚΗΣ ΜΙΧΑΛΗΣ

ΚΑΘΗΓΗΤΗΣ

Δρ. ΤΡΙΑΝΤΑΦΥΛΛΟΥ ΓΕΩΡΓΙΟΣ Μέλος ΕΔΠ

ΧΑΝΙΑ, 2019

Οι απόψεις και τα συμπεράσματα που περιέχονται σε αυτή την εργασία εκφράζουν τον συγγραφέα και δεν πρέπει να ερμηνευθεί ότι αντιπροσωπεύουν τις επίσημες θέσεις του Πολυτεχνείου Κρήτης.

ΠΡΟΛΟΓΟΣ – ΕΥΧΑΡΙΣΤΙΕΣ

Η παρούσα εργασία εκπονήθηκε στα πλαίσια της διπλωματικής εργασίας του προπτυχιακού προγράμματος σπουδών της Σχολής Μηχανικών Ορυκτών Πόρων του Πολυτεχνείου Κρήτης.

Θα ήθελα λοιπόν να ευχαριστήσω όλους εκείνους που βοήθησαν στην πραγματοποίηση της.

Ευχαριστώ θερμά τον καθηγητή μου, κύριο Χρηστίδη Γεώργιο, για την ανάθεση του θέματος, τη βοήθεια που μου προσέφερε, και την άριστη συνεργασία μας καθ' όλη τη διάρκεια εκπόνησης της διπλωματικής μου εργασίας.

Θα ήθελα επίσης να ευχαριστήσω τους κ. Γαλετάκη Μιχάλη για το χρόνο που διέθεσαν για τη διόρθωση και αξιολόγηση της εργασίας, καθώς και για τη συμμετοχή τους στην εξεταστική επιτροπή.

Τέλος, θα ήθελα να ευχαριστήσω τον Τριανταφύλλου Γεώργιο, μέλος ΕΔΠ, για την αμέριστη βοήθειά του και την υποστήριξη του καθ' όλη τη διάρκεια εκπόνησης της παρούσας διπλωματικής εργασίας, τους φίλους μου που με στήριξαν όλα αυτά τα χρόνια που περάσαμε μαζί σε αυτή τη σχολή καθώς επίσης και τους γονείς μου για την στήριξή τους όλα αυτά τα χρόνια.

*Αφιερώνεται
στον Κωνσταντίνο και τη Βασιλική*

ΠΕΡΙΛΗΨΗ

Η παρούσα διπλωματική εργασία έχει ως αντικείμενο τη μελέτη της ποζολανικής ιδιότητας τριών πετρωμάτων, που υπάρχουν σε αφθονία στην ελληνική Γη με τη χρήση υδρασβέστου. Τα πετρώματα που χρησιμοποιήθηκαν είναι ο ζεόλιθος, περλίτης καθώς και φυσική ποζολάνα.

Τα υλικά αυτά λειοτριβήθηκαν προκειμένου να επιτευχθεί η κατάλληλη κοκκομετρία. Στη συνέχεια τα υλικά τα οποία είχαν μορφή πούδρας αναμίχθηκαν με προσθήκη νερού σε αναλογία 1:1 με υδράσβεστο (CL 90) η οποία είχε ανάλογη κοκκομετρία. Με την πάστα που δημιουργήθηκε κατασκευάστηκαν κυβικά δοκίμια.

Στα δοκίμια αυτά έπειτα από το πέρας συγκεκριμένων ημερών ωρίμανσης πραγματοποιήθηκαν πειράματα μονοαξονικής θλίψης και υπολογίστηκε η αντοχή τους. Τα θραύσματα που προέκυψαν από την παραπάνω διαδικασία λειοτριβήθηκαν εκ νέου σε αχάτη και πραγματοποιήθηκε ορυκτολογική ανάλυση αυτών με περιθλασιμετρία ακτίνων X.

Τα αποτελέσματα των ακτινογραφημάτων πιστοποιούν την ύπαρξη ασβεστοαργιλοπυριτικής φάσης με τη μορφή γκελενίτη χωρίς αυτή όμως να φτάνει τα επιθυμητά επίπεδα. Σύμφωνα με τα αποτελέσματα των πειραμάτων μονοαξονικής θλίψης στα δοκίμια η αντοχή αυτών αυξάνεται με τη πάροδο του χρόνου. Τα δοκίμια περλίτη και ζεόλιθου φθάνουν σε μέτρια έως ικανοποιητικά επίπεδα αντοχών, ενώ αυτά της φυσικής ποζολάνας σημείωσαν αντοχές πολύ χαμηλότερες από τις αναμενόμενες τιμές.

ΠΙΝΑΚΑΣ ΠΕΡΙΕΧΟΜΕΝΩΝ

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 1: ΕΙΣΑΓΩΓΗ	1
1.1. Κονίες και κονιάματα.....	1
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 2: ΓΕΩΛΟΓΙΑ	13
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 3: ΠΟΖΟΛΑΝΙΚΗ ΑΝΤΙΔΡΑΣΗ	18
3.1. Ποζολανική αντίδραση.....	18
3.2. Τα προϊόντα αντίδρασης.....	22
3.2.1. Φυσικές ποζολάνες	22
3.3. Δοκιμές αξιολόγησης ποζολανικής αντίδρασης	23
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 4: ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΗ ΜΕΘΟΔΟΛΟΓΙΑ	24
4.1. Ασβεστομετρία	24
4.2. Ορυκτολογική ανάλυση με περιθλασιμετρία ακτίνων X (XRD)	29
4.3. Προετοιμασία δειγμάτων	31
4.4. Πειραματικές παρατηρήσεις	33
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 5: ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΑ ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ.....	34
5.1. Αποτελέσματα ορυκτολογικής ανάλυσης με περιθλασιμετρία ακτίνων X (XRD)	34
5.1.1. Αποτελέσματα περιθλασιμετρίας ακτίνων-X	34
5.1.2. Αποτελέσματα ακτινογραφημάτων με εσωτερικό πρότυπο (internal standard).....	35
5.2. Αποτελέσματα μονοαξονικής θλίψης	46
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 6: ΣΥΖΗΤΗΣΗ-ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ-ΠΡΟΤΑΣΕΙΣ.....	50
ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ.....	52

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 1: ΕΙΣΑΓΩΓΗ

Οι φυσικές ποζολάνες, οι ζεόλιθοι και ο περλίτης είναι ορυκτές πρώτες ύλες οι οποίες υπάρχουν σε αφθονία στη χώρα μας και βρίσκουν διάφορες εφαρμογές από την αρχαιότητα μέχρι τις μέρες μας. Σκοπός της παρούσας διπλωματικής εργασίας είναι η διερεύνηση της ποζολανικής ιδιότητας (ποζολανικότητας) του περλίτη, του ζεολίθου καθώς και της φυσικής ποζολάνας με τη χρήση υδρασβέστου. Στα πλαίσια της εργασίας καταγράφηκαν οι αντοχές σε μονοαξονική θλίψη που παρουσιάζουν τα υλικά αυτά μετά από ανάμιξη με υδράσβεστο σε δοκίμια με το πέρας συγκεκριμένων ημερών ωρίμανσης. Επιπλέον προσδιορίστηκαν οι ορυκτολογικές φάσεις που δημιουργήθηκαν στα συγκεκριμένα υλικά με την παρουσία νερού.

1.1. Κονίες και κονιάματα

Κονίαμα ονομάζεται το μίγμα που αποτελείται από λεπτόκοκκα αδρανή, κονίες, ως συνδετική ύλη και νερό. Το κονίαμα έχει ως βασική ιδιότητα να σκληρύνεται με τον χρόνο, ενώ κατά την διάρκεια της παρασκευής του έχει ρευστή μορφή.

Συνδετική ύλη ή κονία καλείται κάθε κονιοποιημένο υλικό που με κατάλληλη προεργασία μπορεί να γίνει πλαστικό, να παρουσιάσει συγκολλητικές ιδιότητες και να στερεοποιηθεί βαθμιαία, ώσπου να σχηματιστεί μια σκληρή και συμπαγής μάζα, δηλαδή μετά από ορισμένο χρόνο πηγνύεται και σκληρύνεται (Βιαζής, 2003). Οι περισσότερες κονίες εμφανίζουν συγκολλητικές ιδιότητες και γίνονται πλαστικές όταν αναμιχθούν με νερό. Στερεοποιούνται είτε επειδή εξατμίζεται το νερό (π.χ. πηλοκονία), είτε επειδή προκαλούνται χημικές αντιδράσεις (π.χ. τσιμέντο, ασβεστότης) (Γερογιάννης, 2003).

Πήξη είναι το φαινόμενο, το οποίο λαμβάνει χώρα από τη στιγμή που ο πολτός, που προκύπτει από την ανάμιξη της κονίας με το νερό, χάνει την πλαστικότητά του μέχρι τη στιγμή που αποκτά κάποια συνεκτικότητα και στερεότητα. Σκλήρυνση είναι το

φαινόμενο, το οποίο έπεται της πήξης, οπότε ο πολτός στερεοποιείται και αποκτά την τελική αντοχή του (Κορωναίος & Πουλάκος, 2006).

Οι κονίες διακρίνονται σε κατηγορίες ανάλογα με την προέλευσή τους, τον τρόπο πήξης και στερεοποίησής τους. Ανάλογα με την προέλευσή τους οι κονίες διακρίνονται σε (Μωχάμεντ, 1996):

- Φυσικές κονίες, οι οποίες βρίσκονται ελεύθερες στη φύση και μπορούν να χρησιμοποιηθούν αμέσως, χωρίς οποιαδήποτε κατεργασία, με ή χωρίς πρόσθετα. Παραδείγματα τέτοιων κονιών είναι η ποζολάνη, η πηλοκονία κ.ά.
- Τεχνητές κονίες, που παρασκευάζονται με απομόνωση από άλλα υλικά ή συνθετικά στο εργαστήριο. Παραδείγματα τέτοιων κονιών είναι ο ασβέστης, το τσιμέντο, διάφορα ασφαλικά υλικά κ.ά.

Ανάλογα με τον τρόπο στερεοποίησής τους οι κονίες διακρίνονται σε:

- Αερικές κονίες, στερεοποιούνται μόνο όταν έρθουν σε επαφή με τον ατμοσφαιρικό αέρα και αυτό πραγματοποιείται με τη βοήθεια του διοξειδίου του άνθρακα (CO_2) της ατμόσφαιρας. Η αντοχή τους σε υγρό περιβάλλον είναι μικρή ακόμη και αν έχουν ήδη σκληρυνθεί. Στις αερικές κονίες ανήκουν η γύψος, η αερική άσβεστος κ.ά.
- Υδραυλικές κονίες, οι οποίες στερεοποιούνται με την παρουσία νερού. Η ιδιότητα αυτή, καλείται υδραυλικότητα και οφείλεται στη χημική τους σύσταση, δηλαδή στο σχηματισμό σταθερών ένυδρων ενώσεων με την επίδραση του νερού, που είναι ελάχιστα υδατοδιαλυτές και έχουν μεγάλη συνάφεια μεταξύ τους, αλλά και με τα αδρανή σε ένα κονίαμα ή σε ένα σκυρόδεμα. Οι υδραυλικές κονίες μετά την ανάμειξή τους με νερό, δηλαδή με τον σχηματισμό πολτού, μπορούν να χρησιμοποιηθούν και ως αερικές. Μπορούν δηλαδή να σκληρύνουν και στον ατμοσφαιρικό αέρα. Στις υδραυλικές κονίες ανήκουν η υδραυλική άσβεστος, το τσιμέντο, η τεχνητή κονία Portland, η τραχεία γύψος κ.ά. Αντίθετα με την υδραυλικότητα, η ενεργότητα-δραστικότητα μιας δομικής ασβέστου αποτελεί το χημικό όρο που περιγράφει την ικανότητα της ασβέστου (αερική φάση) να δημιουργεί γρήγορα με άλλες ενώσεις χημικές αντιδράσεις. Αυτή η ικανότητα αναγνωρίζεται εύκολα κατά την έντονη χημική αντίδρασή της με το νερό (ενυδάτωση) και

κατά την ήπια αντίδραση με το διοξείδιο του άνθρακα της ατμόσφαιρας (ενανθράκωση) (Λεγάκης, 1954, Ζαχαροπούλου, 2004).

Κατηγορίες κονιαμάτων

Ανάλογα με τη χρησιμοποιούμενη κονία, τα κονιάματα διακρίνονται σε (Λεγάκης, 1954):

- αερικά κονιάματα (ασβεστοκονιάματα, πηλοκονιάματα, ασβεστομαρμαροκονιάματα)
- υδραυλικά κονιάματα (τσιμεντοκονιάματα)
- οργανικά κονιάματα (πλαστικά κονιάματα)
- ειδικά κονιάματα (κόλλες)

Ανάλογα με τη μηχανική αντοχή τους διακρίνονται σε :

- χαμηλής αντοχής, δηλαδή κονιάματα χωρίς απαιτήσεις αντοχής (πηλοκονίαμα, ασβεστοκονίαμα κλπ.)
- μέσης αντοχής, δηλαδή κονιάματα με αντοχή περίπου 2.45 MPa (ασβεστοτσιμεντοκονίαμα κλπ.)
- υψηλής αντοχής, δηλαδή κονιάματα με αντοχή περίπου 9.8 MPa (τσιμεντοκονίαμα, οργανικό κονίαμα κλπ.)

Βασικοί παράγοντες της ποιότητας του κονιάματος είναι η κοκκομετρική διαβάθμιση της άμμου, ώστε να επιτυγχάνεται ο μικρότερος δυνατός όγκος κενών, η κατάλληλη αναλογία της ποσότητας της κονίας προς την άμμο, η μορφή των κόκκων της άμμου και το ποσοστό του νερού της επεξεργασίας.

Τα κονιάματα χρησιμοποιούνται γενικά ως συνδετικά υλικά, ως πρώτες ύλες για την κατασκευή τεχνητών λίθων, ως επικαλυπτικά και ως μονωτικά υλικά. Ο έλεγχος καταλληλότητας ενός κονιάματος αφορά την αντοχή σε θλίψη και εφελκυσμό, την εργασιμότητα του, την ικανότητα συγκράτησης του νερού της επεξεργασίας και τις αναλογίες σύνθεσης. Με κατάλληλα πρόσθετα επιτυγχάνεται βελτίωση των ιδιοτήτων των κονιαμάτων. Τα συνηθέστερα κονιάματα που χρησιμοποιούνται στη δόμηση είναι

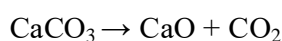
τα ασβεστοκονιάματα, τα τσιμεντοκονιάματα, τα ασβεστο-τσιμεντοκονιάματα και τα μαρμαροκονιάματα (Λεγάκης, 1954).

Αερικές κονίες

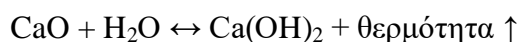
Άσβεστος

Η άσβεστος (CaO) αποτελεί μία από τις σημαντικότερες αερικές κονίες και βρίσκεται πλήθος εφαρμογών με άριστα αποτελέσματα. Ο όρος άσβεστος αποτελεί συμβατική ονομασία των προϊόντων της πύρωσης και της μετέπειτα κατεργασίας των ασβεστόλιθων. Περιλαμβάνει όλες τις φυσικές και χημικές μορφές των διαφόρων ποιοτήτων με τις οποίες το οξείδιο του ασβεστίου (CaO) και μαγνησίου (MgO) ή/και τα αντίστοιχα υδροξείδια (Ca(OH)₂ και Mg(OH)₂) μπορούν να εμφανιστούν.

Όταν ανθρακικά πετρώματα, όπως οι κοινοί ασβεστόλιθοι, οι δολομίτες, τα μάρμαρα και γενικά όλα τα πετρώματα με υψηλή περιεκτικότητα σε ανθρακικό ασβέστιο (συνήθως πάνω από 97%) πυρωθούν σε θερμοκρασίες από 800°C - 1100°C, το ανθρακικό ασβέστιο που περιέχουν διασπάται σε οξείδιο του ασβεστίου ή ενεργό ασβέστιο (σε στερεή μορφή) και σε διοξείδιο του άνθρακα (σε αέρια μορφή). Η διεργασία αυτή είναι γνωστή ως «ασβεστοποίηση» (Τριανταφύλλου & Μανούτσογλου, 2004) και πραγματοποιείται σε ειδικά καμίνια σύμφωνα με την παρακάτω αντίδραση (Boynton 1980):



Από την παραπάνω αντίδραση προκύπτει πως από 100 kg ασβεστόλιθου παίρνουμε 56kg άσβεστο. Εάν στη συνέχεια, η άσβεστος αναμιχθεί με νερό, απελευθερώνεται θερμότητα και προκύπτει η υδράσβεστος [Ca(OH)₂]. Η ενυδάτωση της ασβέστου είναι μία αμφίδρομη χημική αντίδραση και περιγράφεται από την παρακάτω χημική εξίσωση:



Άσβηστοι άσβεστοι

Ανήκουν στις αερικές άσβεστους και παράγονται κατά την ασβεστοποίηση των ασβεστόλιθων. Συνίστανται κυρίως από οξείδια του ασβεστίου, ενώ μπορεί να περιέχουν και προσμίξεις όπως οξείδια του μαγνησίου, του πυριτίου, του σιδήρου κλπ. Βάσει αυτών των προσμίξεων διακρίνονται σε διάφορες κατηγορίες:

- Ασβέστιο ή ασβεστιτική άσβεστος: το ενεργό οξείδιο του ασβεστίου συναντάται σε ποσοστό μεγαλύτερο από 85%.
- Μαγνησιακός ασβέστης: το ποσοστό του οξειδίου του ασβεστίου και του μαγνησίου αντιστοιχεί σε 80-90% με το ποσοστό του οξειδίου του μαγνησίου να μην ξεπερνά το 10-20%.
- Δολομιτικός ασβέστης: το ποσοστό του οξειδίου του μαγνησίου είναι μεγαλύτερο από 20%.
- Υδραυλικός ασβέστης: οι αργλικές προσμίξεις αντιστοιχούν στο 10-20% της σύστασης του ασβεστόλιθου που έχει χρησιμοποιηθεί. Η διαφορά του υδραυλικού ασβέστη από τις παραπάνω κατηγορίες έγκειται στην ιδιότητά του να στερεοποιείται και μέσα στο νερό (Γερογιάννης, 2003).

Οι άσβηστοι άσβεστοι παρουσιάζουν εξώθερμη αντίδραση όταν έρχονται σε επαφή με το νερό. Ανάλογα με το μέγεθος τους χαρακτηρίζονται ως λιθώδεις, κοκκώδεις, αλεσμένες και πολύ αλεσμένες. Οι αερικές άσβεστοι δεν πήζουν στο νερό καθώς δεν έχουν υδραυλικές ιδιότητες (Τριανταφύλλου, 2011).

Σβησμένες άσβεστοι

Είναι αερικές άσβεστοι που συνίστανται κυρίως από υδροξείδιο του ασβεστίου και προέρχονται από ελεγχόμενο σβήσιμο (προσθήκη νερού) των άσβηστων ασβέστων. Η παραγωγή υδρασβέστου περιλαμβάνει τρία κυρίως στάδια: εξόρυξη ασβεστόλιθων, έψηση και σβέση. Η έψηση είναι η διαδικασία θέρμανσης των ασβεστόλιθων για τη μετατροπή του ανθρακικού ασβεστίου σε ασβέστη. Αυτό γίνεται σε κλίβανο (ασβεστοκάμινο) με θερμοκρασία της τάξης των 1000-1100°C. Ακολουθεί η σβέση του ασβέστη. Προϊόν της διαδικασίας αυτής είναι η υδράσβεστος είτε σε μορφή σκόνης, είτε υπό τη μορφή πολτού (Μοροπούλου κ.ά., 2008).

Παρατηρούνται λοιπόν τα ακόλουθα:

- Τα τεμάχια του ασβέστη διογκώνονται δύο ή και τρεις φορές σε σχέση με τον αρχικό τους όγκο, στη συνέχεια θραύονται και τελικά μετατρέπονται σε σκόνη (Γερογιάννης, 2003).

- Κατά το σβήσιμο εκλύεται υψηλή θερμότητα και δημιουργούνται ατμοί. Η θερμοκρασία φθάνει τους 200 °C, δηλαδή πολύ μεγαλύτερη από το σημείο βρασμού του νερού. Έτσι, το επιπλέον νερό βράζει και εξατμίζεται. Παράγεται με αυτόν τον τρόπο το νέο υλικό, δηλαδή η υδράσβεστος (υδροξείδιο του ασβεστίου), που έχει τελείως διαφορετικά χαρακτηριστικά από το αρχικό οξείδιο του ασβεστίου.

Η υδράσβεστος χρησιμοποιείται εν γένει στα κονιάματα λόγω της υψηλής πλασιμότητας και εργασιμότητας που προσδίδει σε αυτά (Μοροπούλου κ.ά., 2008). Οι ιδιότητες αυτές οφείλονται στις ενώσεις των οξειδίων του αργιλίου, του πυριτίου και του σιδήρου με την άσβεστο, που σχηματίζονται κατά την πύρωση και αποτελούν τους υδραυλικούς παράγοντες της κονιάς.

Ανάλογα με τις συνθήκες σβέσης, η άσβεστος αποκτά μικροκρυσταλλικό ή κολλοειδή χαρακτήρα. Η κολλοειδής άσβεστος, που έχει και μεγαλύτερη οικονομική αξία, είναι αποτέλεσμα μεγαλύτερης θερμοκρασίας σβέσης (Βιαζής, 2003).

Η υδράσβεστος, ανάλογα με την περιεκτικότητά της σε υδροξείδιο του ασβεστίου κολλοειδούς μορφής, διακρίνεται σε παχιά και ισχνή:

- Η παχιά υδράσβεστος προκύπτει από ασβεστιτικό ασβέστη, πλούσιο σε οξείδιο του ασβεστίου, μετά από προσεκτικό σβήσιμο. Ο όγκος της είναι συνήθως υπερδιπλάσιος από τον όγκο της καμένης ασβέστου. Ο πολτός αυτού του είδους είναι πολύ πλαστικός και λιπαρός, δεν περιέχει στερεούς κόκκους και μπορεί να αναμιχθεί με μεγάλη ποσότητα άμμου για την παρασκευή ασβεστοκονιάματος.
- Η ισχνή υδράσβεστος προέρχεται από δολομιτικό ασβέστη ή από κακό σβήσιμο ασβεστιτικού ασβέστη. Ο όγκος της είναι μικρότερος από το διπλάσιο όγκο του ασβέστη από τον οποίο προήλθε. Είναι λιγότερο πλαστική σε σχέση με την παχιά υδράσβεστο και για την παρασκευή ασβεστοκονιάματος απαιτείται μεγάλη ποσότητα αυτού του τύπου υδρασβέστου (Λεγάκης, 1954). Παράγεται ως ξηρά σκόνη (σκόνη υδρασβέστου ή υδράσβεστος) και στην Ελλάδα κυρίως ως πολτός και δεν εμφανίζει εξώθερμη αντίδραση σε επαφή με το νερό. Με τις μορφές αυτές συμμετέχουν στα κονιάματα. Σε αυτές υπάγονται και οι δολομιτικές υδράσβεστοι οι οποίες είναι σβησμένες άσβεστοι που συνίστανται κυρίως από υδροξείδιο του ασβεστίου και του μαγνησίου καθώς και οξείδιο του μαγνησίου. Ειδική περίπτωση αποτελεί το γαλάκτωμα ή γάλα ασβέστου, που

είναι το προϊόν το οποίο προκύπτει όταν αραιωθεί με νερό. Το αιώρημα αυτό συνήθως περιέχει έως και 40% κ.β. στερεά.

Η υδράσβεστος σε σκόνη προκύπτει με ελεγχόμενη προσθήκη νερού στο οξείδιο του ασβεστίου. Επειδή λόγω της εξώθερμης αντίδρασης ένα μέρος του προσφερόμενου νερού εξατμίζεται, στη βιομηχανική πράξη η σβέση γίνεται με νερό σε αναλογία 60-65%, οπότε προκύπτει η σκόνη. Η υδράσβεστος σε σκόνη κυκλοφορεί στο εμπόριο εντός καλά σφραγισμένων και υδατοστεγανών χάρτινων σάκων, αφού πρώτα έχει υποβληθεί σε καθαρισμό από άψητους ή υπερψημένους κόκκους. Η σκόνη έχει χρώμα υπόλευκο έως λευκό και προσβάλλεται πολύ λίγο από το CO₂ της ατμόσφαιρας, διότι καθώς δεν υπάρχει ελεύθερο νερό οι αντιδράσεις δεν μπορούν να αρχίσουν.

Η υδράσβεστος σε μορφή πολτού (ασβεστοπολτός) αποτελεί σβησμένη άσβεστο αναμεμειγμένη με νερό για επιθυμητή συνεκτικότητα. Συνήθως συνίσταται κυρίως από υδροξείδιο του ασβεστίου με ή χωρίς υδροξείδιο του μαγνησίου. Προκύπτει από το σβήσιμο των άσβηστων ασβέστων με ελεγχόμενη περίσσεια νερού ή μετά την ανάμειξη υδρασβέστου με νερό.

Ο ασβεστοπολτός αποτελεί μίγμα κολλοειδούς και κρυσταλλικής μορφής του υδροξειδίου του ασβεστίου. Οι συνθήκες που πραγματοποιείται η σβέση του ασβέστη θα πρέπει να είναι τέτοιες ώστε να ευνοούν τη δημιουργία κολλοειδούς μορφής, καθώς είναι αυτή που προσδίδει τις πλαστικές ιδιότητες. Επομένως, η ποιότητα του πολτού εξαρτάται από την ποιότητα της ασβέστου και από τις συνθήκες σβέσης. Σημαντικά σημεία που χρήζουν προσοχής για την επίτευξη επιτυχούς σβέσης είναι τα ακόλουθα:

- Το νερό της σβέσης πρέπει να είναι καθαρό και μαλακό. Το θαλασσινό νερό είναι ακατάλληλο διότι προκαλεί εξανθήματα στις κατασκευές.
- Κατά τη σβέση το νερό θα πρέπει να καλύπτει τελείως την υδράσβεστο και η ποσότητά του να είναι έως πενταπλάσια της θεωρητικώς απαιτούμενης.
- Εάν η ποσότητα του νερού δεν είναι αρκετή, τότε πιθανόν τεμάχια ασβέστου δε σβήγονται και δημιουργούν σβώλους και τρίμματα αδρανούς υδρασβέστου. Αντίθετα, εάν η ποσότητα του νερού πλεονάζει σε σχέση με την απαιτούμενη, τότε η αντίδραση της σβέσης επιβραδύνεται λόγω ψύξης, με αποτέλεσμα να παράγεται προϊόν κρυσταλλικού χαρακτήρα (κοκκώδης υδράσβεστος).

Κάποια από τα βασικά πλεονεκτήματα της ασβέστου σε μορφή σκόνης σε σχέση με τον ασβεστοπολτό είναι:

- Η παρουσία MgO στη σύνθεσή της, συντελεί στην αύξηση της πλαστικότητάς της λόγω της ιδιότητας του MgO να συγκρατεί ποσότητα νερού. Αντίθετα στον πολτό η παρουσία MgO αποτελεί δυσμενή παράγοντα για την ταχύτητα απώλειας νερού (φύραση).
- Η σκόνη ασβέστου δεν χρειάζεται φύραση.
- Η αποθήκευση και η μεταφορά της πραγματοποιούνται ευκολότερα και ασφαλέστερα από ότι ο πολτός.
- Η πρόσμιξη με τα υλικά των κονιαμάτων είναι ταχύτερη και πληρέστερη.
- Τα κονιάματα με σκόνη παρουσιάζουν μικρότερη συστολή κατά την πήξη.

Ο πολτός αντίθετα πλεονεκτεί στα παρακάτω σημεία:

- Έχει μεγαλύτερη ικανότητα παραλαβής άμμου στα κονιάματα, τα οποία έτσι γίνονται περισσότερα πλαστικά.
- Τα επιχρίσματα με πολτό έχουν μεγαλύτερη αντοχή, πρόσφυση και συνοχή.

Έχει μεγαλύτερο βαθμό απόδοσης, δηλαδή περισσότερα κυβικά μέτρα παραγόμενου ένυδρου προϊόντος ανά τόνο CaO (<http://portal.tee.gr>).

Υδραυλικές κονίες

Οι κονίες της υδραυλικής ασβέστου ("HL"= Hydraulic Lime), σε σχέση με τις αερικές κονίες, έχουν το πλεονέκτημα να ενυδατώνονται και να στερεοποιούνται παρουσία νερού, λειτουργώντας σαν «φυσικά τσιμέντα». Ο όρος «υδραυλική» περιγράφει την ικανότητα αυτή της κονίας, δηλαδή να πήζει και να σκληραίνει αποκτώντας αντοχή, παρουσία νερού (British Geological Survey, 2005).

Φυσική υδραυλική άσβεστος

Η φυσική υδραυλική άσβεστος ("NHL"= Natural Hydraulic Lime) παράγεται από έψηση ασβεστολιθικών πρώτων υλών που περιέχουν σημαντικά ποσοστά αργιλοπυριτικών προσμίξεων. Κατά τη διαδικασία ενυδάτωσης το προϊόν μετατρέπεται σε σκόνη, με ή χωρίς επιπλέον λειοτρίβηση (EN 459-1:2001). Οι κονίες της φυσικής υδραυλικής ασβέστου έχουν το πλεονέκτημα σε σύγκριση με την αερική άσβεστο να ενυδατώνονται και να στερεοποιούνται και με παρουσία νερού, δημιουργώντας ένυδρες

ασβεστοπυριτικές ενώσεις όπως αυτές που συναντώνται κατά την ενυδάτωση του τσιμέντου (Τριανταφύλλου, 2011).

Χημικά, η υδραυλική άσβεστος μπορεί να ταξινομηθεί σαν κάτι ενδιάμεσο μεταξύ της αερικής ασβέστου και του φυσικού τσιμέντου ή του τσιμέντου Portland. Το ποσοστό του αργλικού ή/και του πυριτικού υλικού που ενεργοποιείται κατά τη διάρκεια της έψησης και δεσμεύεται από το οξείδιο του ασβεστίου σχηματίζοντας ασβεστοπυριτικές ενώσεις, καθορίζει και το βαθμό της υδραυλικότητας της κονιάς. Την ίδια στιγμή και σε αντίθεση με το τσιμέντο, περιέχει αξιόλογο ποσοστό ελεύθερης ασβέστου (ή $\text{CaO} + \text{MgO}$), το οποίο και ενυδατώνεται παρουσία νερού.

Το πέτρωμα από το οποίο είναι δυνατό να προέλθει ένα τέτοιο υλικό περιέχει πολύ περισσότερο διοξείδιο του πυριτίου (και συνήθως και οξείδια του αργιλίου και του σιδήρου) από ένα ασβεστόλιθο που προορίζεται για την παραγωγή άνυδρης ασβέστου, αλλά και μικρότερο ποσοστό προσμίξεων που περιέχονται στο μίγμα τροφοδοσίας των πρώτων υλών για την παραγωγή τσιμέντου (Μαρκόπουλος κ.ά., 2006).

Οι υδραυλικές άσβεστοι αξιολογήθηκαν και ταξινομήθηκαν βάσει του δείκτη υδραυλικότητας C.I. (Cementation Index Formula), που βασίζεται στις παρακάτω συνθήκες:

- Οι υδραυλικές ιδιότητες μεταδίδονται από το σχηματισμό των μιγμάτων του ασβεστίου και του μαγνησίου με το πυρίτιο, το αργίλιο και τον σίδηρο.
- Το πυρίτιο συνενώνεται με την άσβεστο, με αποτέλεσμα το σχηματισμό πυριτικού τριασβεστίου.
- Το αργίλιο συνενώνεται με την άσβεστο, με αποτέλεσμα τον σχηματισμό αργλικού διασβεστίου.
- Το μαγνήσιο αντιδρά μοριακά, κατά τον ίδιο τρόπο με την άσβεστο, αλλά ο ρυθμός αντίδρασης είναι χαμηλότερος.
- Ο σίδηρος έχει την ισοδύναμη μοριακή αντίδραση όπως και το αργίλιο (Boynton R.S., 1980).

Η μαθηματική έκφραση του δείκτη υδραυλικότητας δίνεται από τη σχέση:

$$C.I. = \frac{2.8\%SiO_2 + 1.1\%Al_2O_3 + 0.7\%Fe_2O_3}{\%CaO + 1.4\%MgO}$$

Με βάση την παραπάνω σχέση και το ενεργό περιεχόμενο σε αργιλικά ορυκτά των πρώτων υλών, οι διαφορετικοί τύποι ασβέστου έχουν τις ακόλουθες τιμές C.I. (Cementation Index):

Πίνακας 1: Δείκτης υδραυλικότητας και διαφορετικοί τύποι ασβέστου (Holmes S. et. al., 1997).

Τύπος ασβέστου	Τιμές C.I.	Ενεργό αργιλικό περιεχόμενο
Αερική άσβεστος	Σχεδόν μηδενικές	Πολύ μικρό
Ασθενώς υδραυλική	0.3 έως 0.5	Περίπου 8%
Μετρίως υδραυλική	0.5 έως 0.7	Περίπου 15%
Ισχυρά υδραυλική	0.7 έως 1.1	Περίπου 25%
Φυσικά Τσιμέντα	> 1.1	Έως και 45%

Συμπεραίνεται λοιπόν πως όσο πιο υψηλός είναι ο C.I., τόσο πιο μικρό είναι το ποσοστό της διαθέσιμης ελεύθερης ασβέστου και το αντίστροφο. Το ποσοστό του ελεύθερου CaO είναι ιδιαίτερα κρίσιμο για την υδραυλική άσβεστο υψηλού βαθμού υδραυλικότητας, αφού στις δυο άλλες μορφές μόνο ένα ποσοστό 20-60% του συνολικού CaO συνενώνεται χημικά, αφήνοντας έτσι αρκετές ποσότητες ελεύθερες για ενυδάτωση.

Ο θρυμματισμός που λαμβάνει χώρα μέσα από τη διαστολή (αύξηση του όγκου) λόγω της θερμότητας που εκλύεται από την αντίδραση ενυδάτωσης και την μετατροπή του CaO σε Ca(OH)₂, μετατρέπει το προϊόν σε σκόνη χωρίς την ανάγκη περαιτέρω λειοτρίβησης.

Η μεγαλύτερη υδραυλική τιμή, που αποδίδεται στο πυρίτιο σε σχέση με το αργίλιο και το σίδηρο εύκολα αποδεικνύεται από τον παραπάνω τύπο. Ένας ασβεστόλιθος με προσμίξεις μικρής περιεκτικότητας σε πυρίτιο, δεν αποτελεί πρώτη ύλη σημαντικής αξίας εφόσον η παραγωγή της υδραυλικής ασβέστου είναι πρωτίστως μια αντίδραση ασβεστίου και πυριτίου. Τα οξείδια του αργιλίου και του σιδήρου δρουν ως συλλίπασμα, διευκολύνοντας την επιθυμητή συνένωση ασβεστίου και πυριτίου. Άρα η

αναλογία ασβέστου-πυριτίου αποτελεί τον ρυθμιστικό παράγοντα για την υδραυλική άσβεστο. (Τριανταφύλλου, 2011).

Η διάκριση μεταξύ των διάφορων τύπων υδραυλικών ασβέστων πραγματοποιείται όχι μόνο σύμφωνα με το βαθμό της υδραυλικότητας (χαμηλής-μέσης-υψηλής), αλλά και σύμφωνα με το πώς η ιδιότητα αυτή εκφράζεται μέσω της ανάπτυξης αντοχής σε ένα πρότυπο κονίαμα. Τα κονιάματα που χρησιμοποιούνται για την κατάταξη έχουν επιλεγεί ώστε να αναπτύσσουν σημαντική αντοχή με μικρότερη δυνατή διακύμανση, εντός ενός περιορισμένου χρονικού ορίου.

Με τον τρόπο αυτό το πρότυπο κονίαμα, ταξινομεί τις υδραυλικές ασβέστους σε τρεις ποιότητες NHL 2, NHL 3.5 και NHL 5. Ο αριθμός που έπεται της ονομασίας αναφέρεται στην ελάχιστη τιμή αντοχής σε δοκιμή ανεμπόδιστης μονοαξονικής θλίψης του κονιάματος μετά από την πάροδο 28 ημερών (τα όρια αντοχών που ορίζει το πρότυπο είναι $2 \div 7$, $3.5 \div 10$ και $5 \div 15$ N/mm², αντίστοιχα).

Ο έλεγχος ποιότητας των δομικών ασβέστων περιλαμβάνει χημικές αναλύσεις και έλεγχο των φυσικών και μηχανικών ιδιοτήτων τόσο για την άνυδρη άσβεστο, όσο και για τις διάφορες ενυδατωμένες μορφές της. Οι απαιτήσεις του προτύπου ως προς τον χημισμό των κονιών υδραυλικής ασβέστου, επιτρέπουν περιεκτικότητες σε SO₃ έως 3% και ποσοστά ελεύθερης ασβέστου 3 - 15% ανάλογα με τον τύπο της υδραυλικής κονίας.

Όσο πιο ενεργή-δραστική είναι η περιεχόμενη διαθέσιμη ποσότητα υδροξειδίου του ασβεστίου της υδραυλικής κονίας, τόσο πιο γρήγορα και επιτυχημένα γίνεται η σκλήρυνση του υδραυλικού κονιάματος μέσω της ενανθράκωσης. Η σκλήρυνση δεν πρέπει να συγχέεται με την πήξη του κονιάματος. Η πρώτη διαρκεί πολύ μεγαλύτερο χρονικό διάστημα και σχετίζεται με την ενανθράκωση της ασβέστου και τον επανασχηματισμό ανθρακικού ασβεστίου, ενώ η δεύτερη σχετίζεται κυρίως με το είδος και την ποσότητα των υδραυλικών φάσεων της κονίας, καθώς επίσης και από την περιεχόμενη ποσότητα του κονιάματος σε νερό. Επίσης, το πρότυπο αναφέρεται και σε μια ειδική κατηγορία δομικών προϊόντων υδραυλικής ασβέστου (κονίες) στα οποία έχουν προστεθεί κατάλληλα ποζολανικά ή άλλα υδραυλικά πρόσθετα σε ποσοστό έως 20% κ.β. και στα οποία προστίθεται το γράμμα “Z” (π.χ. NHL 3.5-Z) (Τριανταφύλλου, 2011).

Ο βαθμός της υδραυλικότητας αυτών των τύπων ασβέστου, καθορίζει τις υποδιαιρέσεις για τις οποίες έγινε αναφορά παραπάνω. Έτσι με κριτήριο το βαθμό υδραυλικότητας η φυσική υδραυλική ασβεστος ταξινομείται σε τρεις διαφορετικές κατηγορίες:

- Υδραυλική ασβεστος χαμηλού βαθμού υδραυλικότητας (feebly hydraulic lime), τύπος NHL 2,
- Υδραυλική ασβεστος μέσου βαθμού υδραυλικότητας (moderately hydraulic lime), τύπος NHL 3.5, και
- Υδραυλική ασβεστος υψηλού βαθμού υδραυλικότητας (eminently hydraulic lime), τύπος NHL 5 (Ashurst J., 1997).

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 2: ΓΕΩΛΟΓΙΑ

Θηραϊκή Γη

Η θηραϊκή γη είναι ηφαιστειογενούς προέλευσης και αποτελείται από ηφαιστειακή στάχτη, κίσηρη και οψιδιανό. Η απώλεια πύρωσης της θηραϊκής γης στους 1000°C είναι 3,5%. Είναι πλούσια σε οξείδια του πυριτίου και του αργιλίου. Η σύστασή της παρουσιάζεται στον **Πίνακα 2** (www.orykta.gr).

Πίνακας 2: Χημική σύσταση θηραϊκής γης.

SiO ₂	66,0%
Al ₂ O ₃	14,5%
Fe ₂ O ₃	5,5%
CaO	3,0%
MgO	0,8%
SO ₃	0,7%
Na ₂ O	3,5%
K ₂ O	2,0%
ΑΠ*	3,5%

*ΑΠ= Απώλεια πύρωσης

Ενεργά ορυχεία ποζολάνης βρίσκονται στη Μήλο, την Κίμωλο, στο Γυαλί και στην ευρύτερη περιοχή των Δήμων Μεναΐδος και Αριδαίας της Περιφερειακής Ενότητας Πέλλας.

Στον κλάδο αυτό δραστηριοποιούνται οι εταιρείες που παρουσιάζονται παρακάτω:

- ΛΑΒΑ Μ.Λ. Α.Ε.,
- ΙΝΤΕΡΜΠΕΤΟΝ ΔΟΜΙΚΑ ΥΛΙΚΑ Α.Ε.,
- ΜΠΕΝΤΟΜΑΙΝ ΕΠΙΧΕΙΡΗΣΕΙΣ ΚΙΜΩΛΟΥ,
- ΚΥΒΟΣ Α.Ε.,
- ΕΛΛΗΝΙΚΕΣ ΠΟΖΟΛΑΝΕΣ Α.Ε. και
- ΠΕΡΛΙΤΕΣ ΑΙΓΑΙΟΥ.



Εικόνα 1: Ορυχείο θηραϊκής γης στη νήσο Γυαλί (www.orykta.gr).

Η ποζολάνη αναμιγνύεται με κλίνκερ στο ποζολανικό τσιμέντο και αντιδρά με την υδράσβεστο που παράγεται κατά την ενυδάτωση του (το προστάδιο της παραγωγής τελικού τσιμέντου), περιορίζοντας έτσι σημαντικά τις εκπομπές CO₂, που προέρχονται από το ψήσιμο του ασβεστόλιθου (CaCO₃) στις περιστροφικές καμίνους.

Η εθνική παραγωγή ποζολάνης, λόγω της πολύ μεγάλης κρίσης του οικοδομικού και κατασκευαστικού τομέα, τα τελευταία χρόνια κυμαίνεται περί τους 300.000 τόνους. (<http://www.orykta.gr>)

Ζεόλιθος

Οι ζεόλιθοι είναι κρυσταλλικά, ένυδρα αργιλοπηριτικά τεκτοπηριτικά ορυκτά που περιέχουν αλκάλια και αλκαλικές γαίες. Ο Κλινοπητιλόλιθος είναι ένας φυσικός ζεόλιθος με χημικό τύπο (Na,K)(Al₂Si₁₀O₂₄) 6H₂O. Οι φυσικοί ζεόλιθοι αποτελούν κατά κύριο λόγο προϊόντα εξαλλοίωσης ηφαιστειακών πετρωμάτων και κυρίως πυροκλαστικών υλικών (Χρηστίδης, 2012).

Ένας από τους πιο ελπιδοφόρους τύπους φυσικών ποζολανών υψηλής ποιότητας είναι οι φυσικοί ζεόλιθοι. Τα ποζολανικά υλικά αποτελούνται κυρίως από SiO₂ και Al₂O₃ και είναι μπορούν να συνδυαστούν με πορτλανδίτη, παρουσία νερού, για την παραγωγή

νέων προϊόντων τα οποία παρουσιάζουν συνδετικές ιδιότητες. Οι ζεόλιθοι βρίσκουν χρήση ως πρόσθετα σε τσιμέντα στα οποία ο πορτλανδίτης είναι προϊόν της ενυδάτωσης του τσιμέντου. Η ευρεία χρήση τους μπορεί να εξηγηθεί από τις ευεργετικές ιδιότητές τους στο σκυρόδεμα, καθώς και από τα οικονομικά και οικολογικά πλεονεκτήματα της χρήσης τους (Mertens et al., 2009).

Περλίτης

Πετρολογικά ο περλίτης είναι υαλώδες ηφαιστειακό πέτρωμα ρυολιθικής σύστασης με μαργαριτώδη εμφάνιση και περλιτική υφή. Ως περλίτες περιγράφονται και συγκολλημένες ροές τέφρας (πυρομβρίτες) και φλεβικά πετρώματα μικρού βάθους. Στη φυσική τους μορφή περιέχουν 2-5% νερό (Χρηστίδης, 2012).

Ποζολάνες

Σύμφωνα με το ΠΔ 244/1980 οι ποζολάνες είναι φυσικά ή τεχνητά πυριτικά ή αργιλοπυριτικά υλικά. Η χαρακτηριστική ιδιότητα τους είναι πως σε λεπτότατο καταμερισμό και με παρουσία υγρασίας, ενώνονται χημικά με την υδράσβεστο και σχηματίζουν υδραυλικές ενώσεις. Οι ποζολάνες είναι κονίες, οι οποίες ανήκουν στην κατηγορία των εν δυνάμει υδραυλικών κονιών. Διακρίνονται σε φυσικές και σε τεχνητές ανάλογα με την προέλευσή τους.

Φυσικές ποζολάνες

Πρόκειται για φυσικά ή τεχνητά πυριτικά ή αργιλοπυριτικά υλικά που βρίσκονται αυτούσιες στο περιβάλλον και είναι 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. Χρησιμοποιήθηκαν από τα αρχαία χρόνια. Απαντούν σε οικίες της Δήλου (2^{ος} αιώνας π.Χ.), καθώς και σε μνημεία της Ρωμαϊκής εποχής. Τον 20^ο αιώνα χρησιμοποιήθηκαν σε μεγάλα έργα όπως στον Ισθμό της Κορίνθου αλλά και στη Διώρυγα του Σουέζ. Σχηματίζουν υδραυλικές ενώσεις καθώς σε λεπτόκοκκο καταμερισμό με την παρουσία υγρασίας ενώνονται χημικά με την υδράσβεστο. (ΕΛΟΤ EN 197-1:2001)

Τεχνητές ποζολάνες

Οι τεχνητές ποζολάνες παρασκευάζονται από αργίλους και σχιστόλιθους με θερμική κατεργασία, δηλαδή πύρωση σε θερμοκρασίες μεταξύ 700-900 °C. Τεχνητές ποζολάνες

είναι επίσης και οι σκωρίες των υψικάμινων και η ιπτάμενη τέφρα, η οποία παράγεται από την καύση λιθανθράκων και λιγνιτών σε εργοστάσια παραγωγής ηλεκτρικής ενέργειας.

Όλες οι ποζολανικές κονίες θεωρούνται ως κονίες υδραυλικής ασβέστου. Η αντοχή τους όμως, είναι σχεδόν διπλάσια από την αντοχή των κονιών της υπερυδραυλικής ασβέστου (υδράσβεστος με ιδιαίτερα υψηλό δείκτη υδραυλικότητας) (<http://portal.tee.gr>).

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 3: ΠΟΖΟΛΑΝΙΚΗ ΑΝΤΙΔΡΑΣΗ

Οι ποζολάνες είναι από τα πρώτα υλικά με συνδετικές ιδιότητες που χρησιμοποιήθηκαν από τους αρχαίους πολιτισμούς. Κάποια από τα πιο σημαντικά κτίσματα που κατασκευάστηκαν διαχρονικά βασίστηκαν στην ποζολάνη. Το ενδιαφέρον για την ποζολάνη αυξήθηκε διότι η χρήση της στο τσιμέντο τύπου Portland έχει μειώσει σημαντικά τις συνολικές περιβαλλοντικές επιπτώσεις. Η χρήση της ποζολάνης μειώνει αρκετά το εκπεμπόμενο διοξείδιο του άνθρακα ανά τόνο παραγωγής και βελτιώνει ποικιλοτρόπως τις φυσικές ιδιότητες του παραγόμενου σκυροδέματος. Οι ποζολάνες λαμβάνονται από διάφορες πηγές και μπορούν να είναι πετρώματα που απαντώνται στη φύση ή βιομηχανικά υποπροϊόντα. Δεν αλληλεπιδρούν απαραίτητα με το τσιμέντο τύπου Portland με τον ίδιο τρόπο και οι μηχανισμοί που εμπλέκονται στην ενυδάτωση της ιπτάμενης τέφρας (FA) και του διοξειδίου του πυριτίου για να σχηματίσουν προϊόντα ενυδάτωσης είναι διαφορετικοί. Ένα σημαντικό όφελος των αναμεμιγμένων τσιμεντών είναι η βελτιωμένη αντοχή η οποία προκύπτει λόγω της αντίδραση μεταξύ της ποζολάνης και του υδροξειδίου του ασβεστίου Ca(OH)_2 που παράγεται από την ενυδάτωση του τσιμέντου Portland (CEM-I) και σχηματίζει γέλη ένυδρου πυριτικού ασβεστίου (C-SH), που μειώνει το πορώδες του συνδετικού υλικού (Donatello et al., 2010).

3.1. Ποζολανική αντίδραση

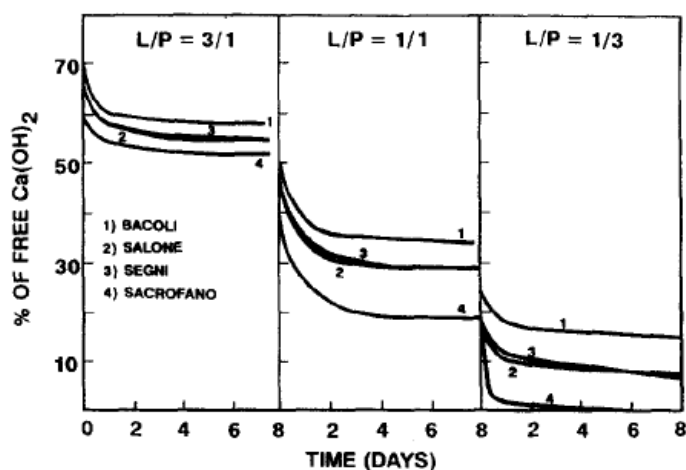
Ο όρος «ποζολανική δραστηριότητα» καλύπτει όλες τις αντιδράσεις μεταξύ των δραστικών συστατικών της ποζολάνας, της υδρασβέστου και του νερού. Αν και προσεγγιστικός, ο ορισμός είναι αποδεκτός από τεχνική και πρακτική άποψη. Παρά τη δυσκολία στην παρακολούθηση της εξέλιξης των ενεργών φάσεων της ποζολάνας μέσω της διαδικασίας της ενυδάτωσης, η εξέλιξη της ποζολανικής αντίδρασης εκτιμάται μέσω των όρων της μείωσης του ελεύθερου ασβέστη στο σύστημα. Ο όρος «ποζολανική δραστηριότητα» περιλαμβάνει δύο παραμέτρους, τη μέγιστη ποσότητα ασβέστη που μπορεί να δεσμεύσει η ποζολάνα και τον ρυθμό δέσμευσης. Οι παράμετροι αυτοί εξαρτώνται από την φύση της ποζολάνας και πιο συγκεκριμένα από την ποιότητα και την ποσότητα των ενεργών φάσεων. Η ετερογένεια των πετρωμάτων με ποζολανικές ιδιότητες και τα σύνθετα φαινόμενα που λαμβάνουν χώρα κατά την

ενυδάτωση επαρκούν για να εξηγήσουν την αδυναμία μοντελοποίησης της ποζολανικής δραστηριότητας και επιτρέπουν μόνο την ταυτοποίηση των γενικών τάσεων.

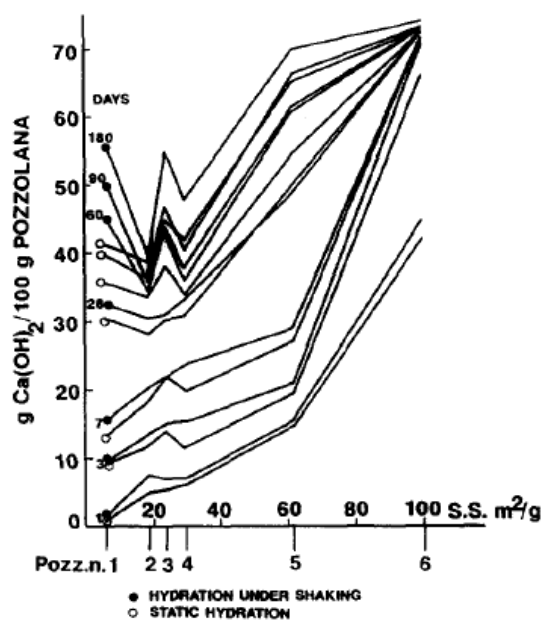
Η συνολική ποσότητα του συνδυασμένου ασβέστη που απαιτείται για να ενεργοποιήσει τις ποζολάνες εξαρτάται από τα ακόλουθα:

- *Φύση των ενεργών φάσεων*: Ο ρόλος των διάφορων τύπων ενεργών φάσεων καταδεικνύεται από το γεγονός ότι μεταξύ των ζεολίθων ο ερσελίτης (herschelite) είναι πιο ενεργός από το ανάλκιμο και ότι οι ζεολιθικές ποζολάνες θεωρούνται πιο δραστικές από ότι οι υαλώδεις.
- *Περιεχόμενό τους σε ποζολάνη*: Είναι προφανές ότι, για συγκρίσιμες λοιπές φυσικές ιδιότητες, όσο μεγαλύτερη είναι η ποσότητα του αναμειγμένου ασβέστη, τόσο υψηλότερη είναι και η περιεκτικότητα της ποζολάνης σε ενεργές φάσεις και χαμηλότερη σε κρυσταλλικές φάσεις π.χ. χαλαζίας, σανίδινο, μουλλίτης, μαγνητίτης κ.ά. Έχει διαπιστωθεί ασθενής συσχέτιση μεταξύ αυτών των ενεργών και κρυσταλλικών φάσεων στο βαθμό που η ποσότητα αναμειγμένου ασβέστη εξαρτάται από αυτές αντίστοιχα.
- *Περιεκτικότητά τους σε SiO_2* : Το περιεχόμενο SiO_2 των ενεργών φάσεων κυμαίνεται μεταξύ 45% και 85%. Παρόλα αυτά ο ρόλος άλλων χημικών στοιχείων, ιδίως του Al_2O_3 , που εμφανίζονται στην ποζολάνη και ο μεγάλος χρόνος ολοκλήρωσης της ποζολανικής αντίδρασης θα πρέπει επίσης να λαμβάνεται υπόψη.
- *Αναλογία ασβέστου-ποζολάνης του μίγματος που εξαρτάται από την ταχύτητα σύνδεσης της ασβέστου*: Η ποσότητα του ασβέστη που αναμειγνύεται με 100 g ποζολάνης αυξάνεται με αύξηση της αναλογίας ασβέστη-ποζολάνης και για κάθε αναλογία υπάρχει διαφορετική ισορροπία μεταξύ του ποσοστού που αναμειγνύεται και του ελεύθερου ασβέστη (**Εικόνα 3**). Επίσης η ποσότητα του αναμειγμένου ασβέστη ποικίλλει ανάλογα με το είδος της ποζολάνης και με την αναλογία ασβέστου-ποζολάνης (**Εικόνα 3**). Μετά από 180 μέρες ποζολανικής αντίδρασης 40-75% του ασβέστη αντέδρασε με την μάζα. Στις πάστες, το ποσοστό αντίδρασης του ασβέστη είναι μικρότερο, καθώς η μάζα που έχει σκληρύνει εμποδίζει την επίτευξη ισορροπίας.

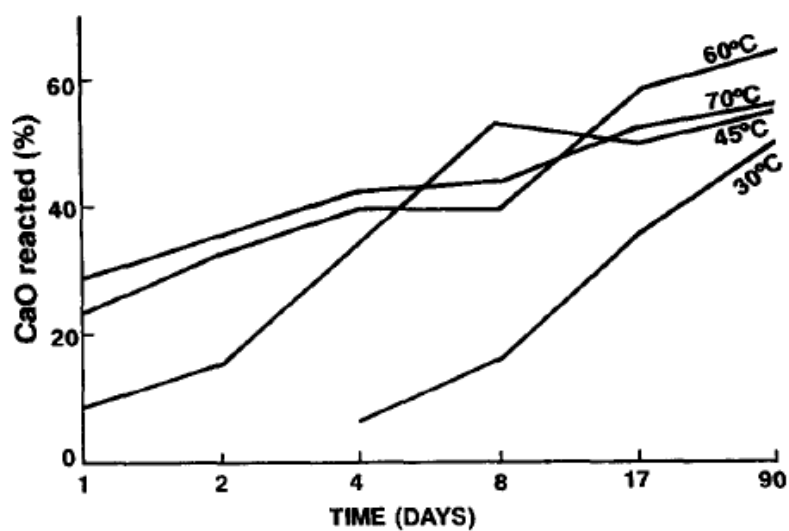
- *Ειδική επιφάνεια (BET) της ποζολάνης:* Η βραχυπρόθεσμη δραστηριότητα εξαρτάται ουσιαστικά από τη ειδική επιφάνεια (BET) της ποζολάνης, ενώ στην μακροπρόθεσμη η χημική και ορυκτολογική σύσταση της ποζολάνης είναι εξίσου σημαντική (**Εικόνα 4**). Η ταχύτητα αντίδρασης των ποζολανικών υλικών είναι ανάλογος με την ειδική τους επιφάνεια (Massazza, 1993).
- *Θερμοκρασία.:* Η αύξηση της θερμοκρασίας εκφράζει την ταχύτητα αντίδρασης ασβέστου-φυσικής ποζολάνης αν και οι παρατηρούμενες διαφορές στη συμπεριφορά οφείλονται στη διαφορετικής φύση των ποζολανών. Μεταξύ 50°C και 90°C, ο περισσότερος ασβέστης έχει ήδη αντιδράσει μετά από μία ημέρα αντίδρασης ενώ, πάνω από 70°C, η ποσότητα του δεσμευμένου ασβέστη τείνει να μειωθεί. Όπως φαίνεται στην **Εικόνα 5**, απόδειξη αυτής της αναστροφής έχει παρατηρηθεί επίσης σε ιπτάμενη τέφρα στους 60°C περίπου και είναι πιθανό να οφείλεται στη διακύμανση της σύστασης των φάσεων ενυδάτωσης. Αντίθετα, το ποσοστό της αναμεμειγμένης ποζολάνης, εκφρασμένο σε πυρίτιο που είναι διαλυτό σε οξύ, πάντα αυξάνεται με τη θερμοκρασία. Κάθε φορά που παρατηρείται υπέρβαση μιας συγκεκριμένης θερμοκρασίας, οι λόγος C/S ή ο C/A των ενυδατωμένων φάσεων τείνει να μειωθεί.



Εικόνα 3: Κινητική της αντίδρασης μεταξύ Ca(OH)_2 και μερικών ιταλικών ποζολανών από: Bacoli (1), Salone (2), Segni (3) και Sacrofano (4), για διαφορετικές αρχικές αναλογίες βάρους ασβέστου/ποζολάνης (lime/pozzolana (L/P)) (Πηγή: Massazza, 1993).



Εικόνα 4: Προσδεμένο υδροξείδιο του ασβεστίου σε συνδυασμό με την ειδική επιφάνεια. L/P με αναλογία 80:100, νερό/στερεό με αναλογία 2:1 (Πηγή: Massazza, 1993).



Εικόνα 5: Ποσοστό αντιδρώντος ασβέστη για διάφορους χρόνους και διαφορετικές θερμοκρασίες. Αναλογία βάρους CaO/ιπτάμενης τέφρας= 20:80 (Πηγή: Massazza, 1993).

3.2. Τα προϊόντα αντίδρασης

Η αντίδραση μεταξύ ποζολάνης και ασβέστου βασικά παράγει τις ίδιες ενώσεις που σχηματίζονται κατά την ενυδάτωση των συστατικών του κλίνκερ. Οι διαφορές είναι αμελητέες και επηρεάζουν περισσότερο τα σχετικά ποσοστά παρά το είδος των φάσεων που δημιουργούνται.

3.2.1. Φυσικές ποζολάνες

Όταν οι φυσικές ποζολάνες αντιδρούν με υδροξείδιο του ασβεστίου δημιουργούν ενώσεις ένυδρου πυριτικού ασβεστίου (C-S-H) και ένυδρες ασβεστοαργλικές ενώσεις όπως C_4AH_{13} . Όταν μερικές φυσικές ποζολάνες, με περισσότερο ή λιγότερο αργίλιο, αντιδρούν με κορεσμένο διάλυμα διοξειδίου του ασβεστίου $Ca(OH)_2$ που έχει λόγο νερό/στερεές φάσεις= 1 τότε σχηματίζεται ένυδρο τετρα-ασβεστούχο αργίλιο C_4AH_{13} , και το αντίστοιχο προϊόν εξανθράκωσης καθώς και C-S-H, και ένυδρη φάση γρανάτη. Ένυδρο τετρα-ασβεστούχο αργίλιο, μερικές φορές απαντάται με ενυδατωμένο γκελενίτη, αν και η συνύπαρξη αυτών των ενώσεων έρχεται σε αντίθεση με τις υπάρχουσες σχέσεις ισορροπίας στο σύστημα $CaO-Al_2O_3-SiO_2-H_2O$. Αυτή η συνύπαρξη ωστόσο, ίσως προκύπτει από μία μετασταθή ισορροπία καθώς και στην παρουσία του C_2ASH_8 και C_4AH_{13} ή $(C_4AH_{13}-C_3A.Cc.H_{12})$, (Massazza, 2010) .

Ως συνάρτηση του χρόνου και της αύξησης της ποσότητας του σταθερού ασβεστίου, ο ενυδατωμένος γρανάτης τείνει να επικρατεί τόσο στη φάση του αργιλίου όσο και στην ανθρακο-αργιλούχο φάση. Η μεταβλητότητα του λόγου C/S του C-S-H φαίνεται να εξαρτάται από τον τύπο της ποζολάνας, τη θερμοκρασία της σκλήρυνσης και την αναλυτική μέθοδο που χρησιμοποιήθηκε. Ως παράδειγμα σε ποζολάνες με οπάλιο, έχουν παρατηρηθεί λόγοι C/S που κυμαίνονται μεταξύ 0,87 και 0,75 ως αποτέλεσμα της θερμοκρασίας σκλήρυνσης, ενώ, σε υαλώδεις ποζολάνες, ο αντίστοιχος λόγος ήταν σημαντικά υψηλότερος, μεταξύ 1,35 και 1,75. Μικροαναλύσεις έδωσαν τιμές C/S μεταξύ 0,75 και 0,85 ενώ η χημική ανάλυση έδωσε τιμές κυμαινόμενες μεταξύ 1,2 και 1,7. Η μεταβλητότητα της αναλογίας C/S στη γέλη μπορεί να αποδοθεί στην έλλειψη στοιχειομετρίας του C-S-H ενώ η ύπαρξη διαφορετικών ένυδρων πυριτικών ασβεστίου αποδεικνύεται από μικροσκοπικές παρατηρήσεις.

Σε θερμοκρασίες μεταξύ $50^{\circ}C$ και $90^{\circ}C$, η ποζολανική αντίδραση οδηγεί στο σχηματισμό άμορφου C-S-H που είναι παρόμοιο με εκείνο που δημιουργείται κατά την ενυδάτωση του τσιμέντου Portland. Όταν υπάρχει γύψος τότε σε πάστες ποζολάνης-

ασβέστου σχηματίζεται εττρινγκίτης. Όταν ξεπεραστεί η στοιχειομετρική για τον εττρινγκίτη περιεκτικότητα σε θειικό ασβέστιο, ο σχηματισμός του εττρινγκίτη προκαλεί την αποσύνθεση της πάστας (Massazza, 1993).

3.3. Δοκιμές αξιολόγησης ποζολανικής αντίδρασης

Υπάρχει ένα ευρύ φάσμα μεθόδων δοκιμής για την αξιολόγηση της ποζολανικής δραστηριότητας, οι οποίες μπορούν να κατηγοριοποιηθούν ως άμεσες ή έμμεσες.

Οι άμεσες μέθοδοι καταγράφουν την παρουσία του διοξειδίου του ασβεστίου Ca(OH)_2 καθώς και την επακόλουθη μείωση της περιεκτικότητάς του συναρτήσει του χρόνου και της ποζολανικής αντίδρασης με την χρήση αναλυτικών μεθόδων όπως είναι η περιθλασιμετρία ακτίνων X (XRD), η θερμο-βαρυτομετρική ανάλυση (TGA) ή η κλασική χημική τιτλοδότηση. Η μέθοδος κορεσμένου ασβέστη είναι μια απλοποιημένη έκδοση της δοκιμής Frattini, στην οποία αναμειγνύεται η ποζολάνη με κορεσμένο ασβέστη (υδροξείδιο του ασβεστίου Ca(OH)_2) αντί για CEM-I (τσιμέντο Portland) και νερό. Η ποσότητα ασβέστη που δεσμεύεται από την ποζολάνη προσδιορίζεται από το υπολειμματικό διαλυμένο ασβέστιο.

Οι μέθοδοι έμμεσης δοκιμής μετρούν συγκεκριμένες φυσικές ιδιότητες ενός δοκιμαστικού δείγματος που υποδεικνύει την έκταση της ποζολανικής αντίδρασης. Μπορεί να περιλαμβάνει μέτρηση ιδιοτήτων όπως αντοχή σε θλίψη, ηλεκτρική αγωγιμότητα, ή έκλυση θερμότητας με θερμιδομετρία αγωγιμότητας. Η αντοχή σε θλίψη χρησιμοποιήθηκε για την αξιολόγηση της αντίδρασης ποζολανών που προήλθαν από υπολείμματα καταλυτικής πυρόλυσης, τέφρα πυθμένα κλιβάνου ατμοηλεκτρικών σταθμών, λειοτριβημένο γυαλί, θρυμματισμένα τούβλα, πυριτία και ιπτάμενη τέφρα. Τα αποτελέσματα των έμμεσων δοκιμών ποζολανικής δραστηριότητας επιβεβαιώνονται συχνά χρησιμοποιώντας άμεσες δοκιμές με τις οποίες πιστοποιείται η εμφάνιση ποζολανικών αντιδράσεων (Donatello et al., 2010).

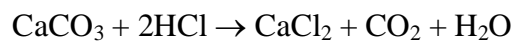
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 4: ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΗ ΜΕΘΟΔΟΛΟΓΙΑ

Στο κεφάλαιο αυτό αναλύεται η πειραματική διαδικασία που ακολουθήθηκε στην παρούσα διπλωματική εργασία και περιγράφονται τα αποτελέσματα των αναλύσεων με χρήση σειράς αναλυτικών μεθόδων.

4.1. Ασβεστιμετρία

Περιγραφή της μεθόδου

Η μέθοδος αυτή αφορά στον προσδιορισμό του ασβεστίτη (CaCO_3) με ασβεστίμετρο τύπου Dietrich-Frueling. Ο προσδιορισμός του ασβεστίτη στηρίζεται στη μέτρηση του όγκου του διοξειδίου του άνθρακα που εκλύεται από την επίδραση διαλύματος υδροχλωρικού οξέος στο δείγμα σύμφωνα με την εξώθερμη αντίδραση:



Για την εκτέλεση του πειράματος απαιτούνται τα παρακάτω:

- Ασβεστίμετρο τύπου Dietrich-Frueling
- Διάλυμα HCl 1:3
- Πρότυπο δείγμα ασβεστόλιθου



Εικόνα 6: Ασβεστίμετρο τύπου Dietrich-Frueling.

Διαδικασία εκτέλεσης

- Ποσότητα από το δείγμα 0,6-0,7 g (έως 1 g σε περιπτώσεις χαμηλών αναμενόμενων περιεκτικοτήτων σε ανθρακικό συστατικό) μεταφέρεται στην κωνική φιάλη του ασβεστίμετρου μαζί με δοκιμαστικό κυλινδρικό σωλήνα που περιέχει διάλυμα HCl 1:3.
- Η φιάλη κλείνει με το πώμα του οργάνου και προτού ανακινηθεί κλείνει και η στρόφιγγα ώστε να παρεμποδιστεί η διαφυγή του εκλυόμενου αερίου στην ατμόσφαιρα. Η φιάλη ανακινείται μέχρις ότου ολοκληρωθεί η αντίδραση του οξέος με το δείγμα.
- Το αέριο που εκλύεται εκτοπίζει τη στήλη του κόκκινου διαλύματος (ελαφρά οξινισμένο διάλυμα νερού με μερικές σταγόνες HCl και την προσθήκη δείκτη ερυθρού του μεθυλίου).
- Αφού εξισορροπηθεί η πίεση μέσα στη στήλη με την ατμοσφαιρική, καταγράφεται η ένδειξη από τη βαθμονομημένη κλίμακα του οργάνου, που αντιστοιχεί στον όγκο (σε mL) του αερίου που εκλύθηκε κατά την αντίδραση.
- Παράλληλα με τα άγνωστα δείγματα, μετράται πρότυπο δείγμα ασβεστολίθου, στην προκειμένη περίπτωση περιεκτικότητας 99,01% σε CaCO_3 (43,56% CO_2) για να υπολογιστεί ένας συντελεστής διόρθωσης (για τη βαθμονόμηση του οργάνου) ενώ επίσης καταγράφονται η πίεση και η θερμοκρασία κατά την διάρκεια του πειράματος για την αναγωγή του εκλυόμενου όγκου CO_2 σε Κ.Σ..

- Η τάση ατμών του νερού P_{H_2O} απαιτείται προκειμένου να βρούμε την τάση P_{CO_2} και για δεδομένη θερμοκρασία και δίνεται από πίνακα.
- Συνίσταται η μέτρηση παραπάνω του ενός προτύπου όταν πρόκειται να μετρηθούν πάνω από πέντε δείγματα.
- Από το ποσοστό επί τοις εκατό σε CO_2 που προσδιορίζεται μετά τις απαραίτητες διορθώσεις ως προς τα πρότυπα και τις συνθήκες διεξαγωγής του πειράματος, υπολογίζεται στοιχειομετρικά η περιεκτικότητα του δείγματος σε $CaCO_3$.

Υπολογισμοί

Αρχικά υπολογίζεται το ποσοστό επί τοις εκατό κατά βάρος του CO_2 που εκλύεται από κάθε δείγμα για να αναχθεί στη συνέχεια, σε ποσοστό επί τοις εκατό σε ανθρακικό ασβέστιο στο δείγμα. Ο υπολογισμός γίνεται σύμφωνα με την ακόλουθη διαδικασία:

- Μετατροπή του όγκου του CO_2 που μετράται σε όγκο σε κανονικές συνθήκες.

$$V_{K.S.} = [(P - P_{H_2O}) * (\text{ένδειξη}) * 273] / [(273 + \theta) * 760]$$

- Η περιεκτικότητα $\Pi\%$ του προτύπου σε CO_2 είναι:

$$\Pi\% = [\text{ένδειξη}] / [\text{μάζα}] * 0,196$$

όπου $0,196 = M.B._{CO_2} / 22400 * 100$

- Μετατροπή του όγκου του CO_2 σε γραμμάρια CO_2

Τα 22400 mL CO_2 σε Κ.Σ. \rightarrow 44 gr CO_2

Τα $V_{K.S.}$ ml CO_2 \rightarrow $\frac{44 * V_{K.S.}}{22400}$ g CO_2

- Ο συντελεστής διόρθωσης είναι: $\Sigma\Delta = 43,56 / \Pi\%$
- Στην περίπτωση που χρησιμοποιούνται περισσότερα από 1 πρότυπα θα πρέπει να προσδιοριστεί η μέση τιμή των προτύπων και βάσει αυτής να γίνει διόρθωση των αντίστοιχων τιμών για τα άγνωστα δείγματα.
- Από τις διορθωμένες περιεκτικότητες του δείγματος σε CO_2 και τα αντίστοιχα μοριακά βάρη, υπολογίζεται η περιεκτικότητα σε $CaCO_3$. Δεδομένου ότι 1 g

CO₂ αντιστοιχούν σε 2,273 g CaCO₃, το ποσοστό του περιεχόμενου ασβεστίτη(%) είναι: **Ασβεστίτης (%)= V_{CO2}*0,196* ΣΔ/ Μ**

Παρατηρήσεις:

1. Η εφαρμογή της μεθόδου στην περίπτωση δειγμάτων που περιέχουν ενώσεις θείου το πιθανότερο είναι να δώσει εσφαλμένα αποτελέσματα δεδομένου της πιθανής έκλυσης SO₂ ταυτόχρονα με την έκλυση CO₂.

2. Εάν τα δείγματα περιέχουν δολομίτη θα πρέπει να ληφθεί υπόψη η αργή αντίδραση του δολομίτη με το HCl, επομένως θα πρέπει να παραταθεί ο χρόνος ανακίνησης της φιάλης με το δείγμα ώστε να διασφαλιστεί η ολοκλήρωση της αντίδρασης.

Η υδράσβεστος που εξετάστηκε ικανοποιεί την προδιαγραφή για περιεκτικότητα σε άσβεστίτη με τη μέθοδο της ασβεστιμετρίας, CL90 (Πίνακας 3). Τα αποτελέσματα της ασβεστιμετρίας έδειξαν ότι η υδράσβεστος που χρησιμοποιήθηκε στην πειραματική διαδικασία πληροί τις απαραίτητες προδιαγραφές.

Πίνακας 3: Αποτελέσματα ασβεστιμετρίας.

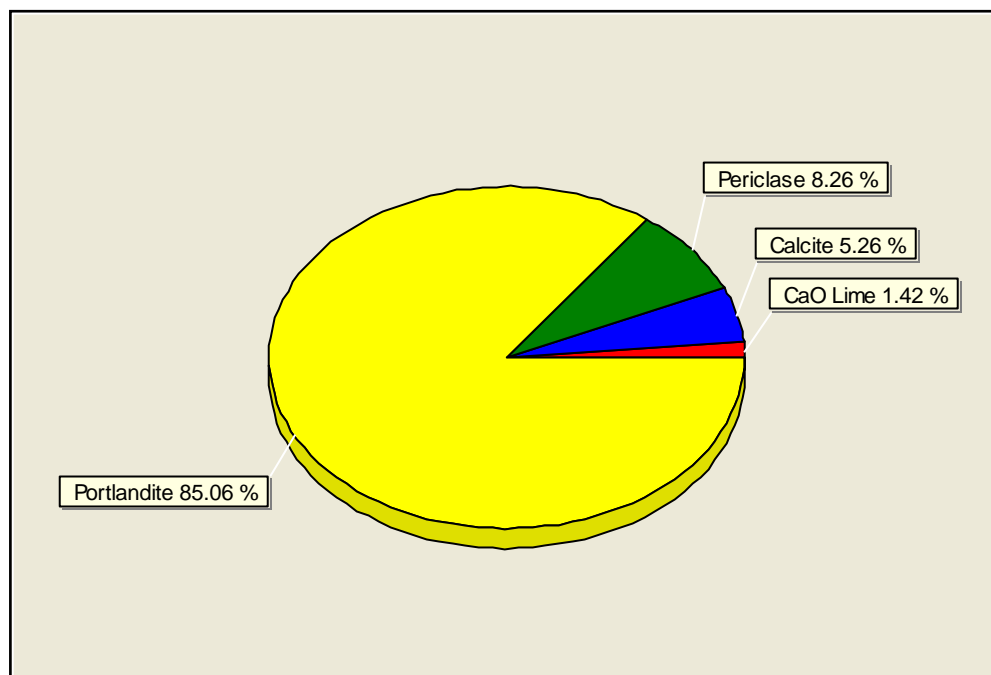
Δείγμα	Βάρος δείγμ. (g)	P (mm Hg)	T (°C)	P _{H2O}	V _{CO2} total (ml)	V _{CO2} ασβεστ. ΚΣ (mL)	% CO ₂ std ασβεστ.	% CO ₂ ασβεστίτη	Ασβεστίτης %
Πρότυπο Cc-1	0,6658	761	22	19,827	160	144,40	42,51	43,56	99,01
O1	0,6429	761	22	19,827	15	13,54	42,51	4,23	9,61

Σύμφωνα με το πρότυπο EN 499-1:2015 οι απαιτήσεις των προϊόντων ασβεστιτικής υδρασβέστου ως προς τον χημισμό τους αναφέρει ότι τα προϊόντα αυτά πρέπει να πληρούν τα παρακάτω:

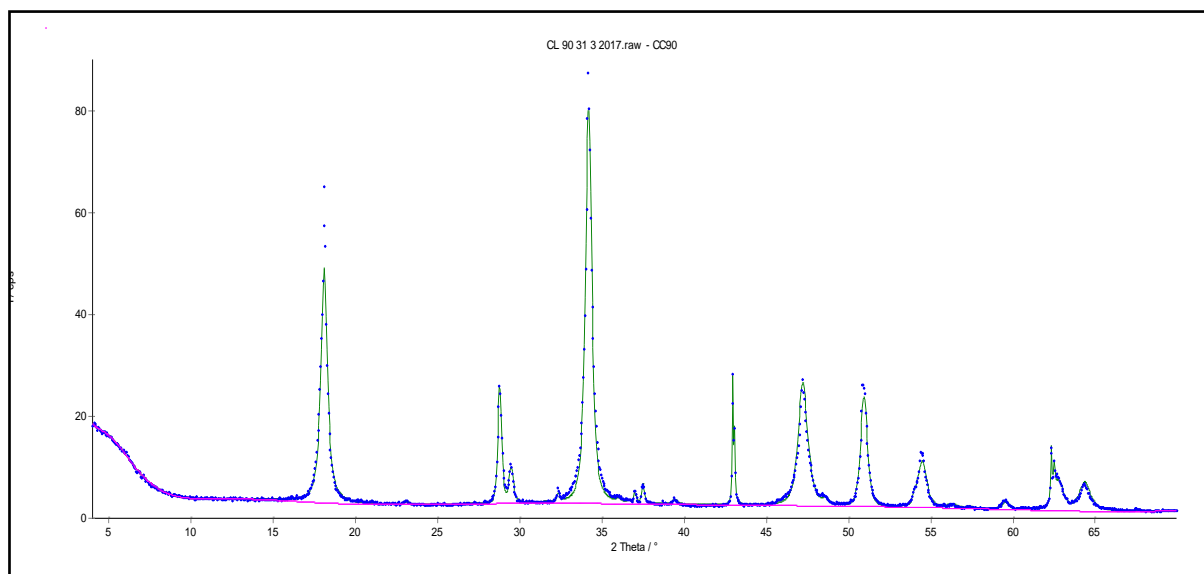
- CaO+MgO≥90%,
- MgO≤5% και
- ποσοστό του CaO₂≥80%.

Τα αποτελέσματα τις ποσοτικής ανάλυσης των ορυκτολογικών φάσεων, σύμφωνα με το λογισμικό AutoQuan, του δείγματος υδρασβέστου που χρησιμοποιήθηκε στη παρούσα

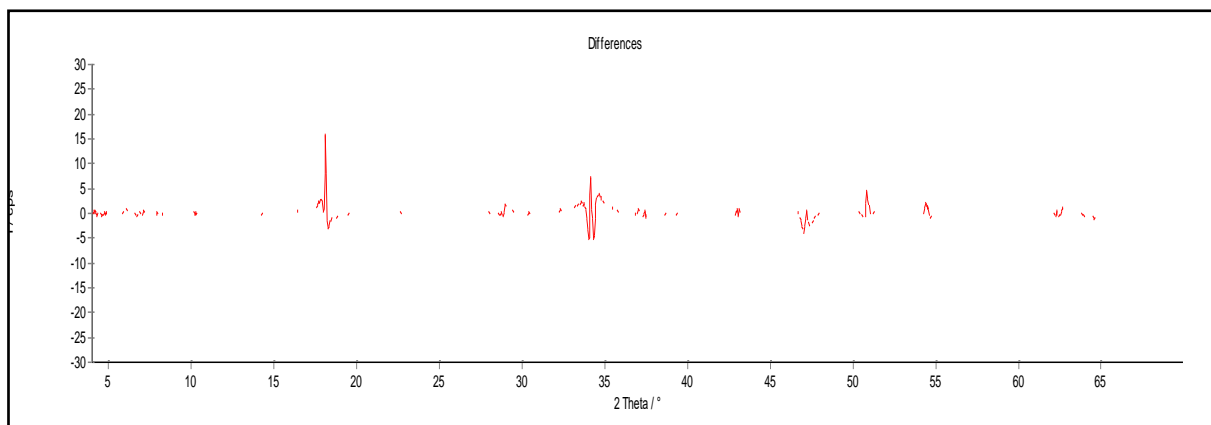
διπλωματική εργασία έδωσαν τα εξής αποτελέσματα όπως φαίνονται στις παρακάτω εικόνες (Εικόνα 7, 8α & 8β) :



Εικόνα 7: Ανάλυση ορυκτολογικών φάσεων μέσω του λογισμικού AutoQuan.



Εικόνα 8α: Γράφημα από την ανάλυση με το λογισμικό AutoQuan.



Εικόνα 8β: Γράφημα από την ανάλυση με το λογισμικό AutoQuan.

4.2. Ορυκτολογική ανάλυση με περιθλασιμετρία ακτίνων X (XRD)

Ο προσδιορισμός της ορυκτολογικής σύστασης των δειγμάτων πραγματοποιήθηκε με το περιθλασίμετρο ακτίνων- X (XRD) τύπου D8 –Advance της Brucker AXS του εργαστηρίου Γενικής και Τεχνικής Ορυκτολογίας του Πολυτεχνείου Κρήτης (**Εικόνα 9**).

Σκοπός της μεθόδου είναι ο ποιοτικός προσδιορισμός των ορυκτολογικών συστατικών πετρωμάτων εδαφών και ιζημάτων. Η γνώση της ορυκτολογικής σύστασης ενός πετρώματος είναι ιδιαίτερα σημαντική διότι παρέχει μία πρώτη ένδειξη για τις μηχανικές αλλά και φυσικοχημικές ιδιότητες που παρουσιάζει το υπό εξέταση δείγμα. Οι ακτίνες-X αποτελούν ηλεκτρομαγνητική ακτινοβολία που ανακαλύφθηκε από τον C.W.RONTGEN το 1895. Η πλήρης απόδειξη της κυματικής μορφής των ακτίνων-X δόθηκε από τον M.V. LAUE το 1912, με την περίθλαση πάνω σε κρυστάλλους. Σαν ακτίνες X, εννοούνται συνήθως οι ακτίνες εκείνες που καλύπτουν μέρος το μέρος του φάσματος της ηλεκτρομαγνητικής ακτινοβολίας που βρίσκεται μεταξύ 0,1 και 10-8cm. Όπως όλα τα ηλεκτρομαγνητικά κύματα οι ακτίνες-X είναι δυνατό να παρουσιάζουν φαινόμενα πόλωσης, σκέδασης και περίθλασης, ενώ διεγείρουν φθορίζουσες ουσίες σε φωταύγεια, μαυρίζουν φωτογραφικές πλάκες και παράγουν έντονο ιονισμό σε αέρια. Έχουν επίσης πολύ μεγαλύτερη ικανότητα διείσδυσης στην ύλη και κατά την διάθλαση εκτρέπονται όχι προς τη κατεύθυνση της καθέτου επί της οριακής επιφάνειας του πυκνότερου μέσου αλλά απομακρύνονται ελάχιστα από αυτή έτσι που ο δείκτης διάθλασής τους να είναι να είναι ελάχιστα μικρότερος του 1. Πέραν τούτων, όταν οι

ακτίνες-Χ προσπίπτουν σε ένα σώμα με πολύ μεγάλη κλίση προς την επιφάνεια του παθαίνουν ολική ανάκλαση. Οι ακτίνες-Χ δημιουργούνται όταν ηλεκτρόνια που έχουν μεγάλη ταχύτητα προσπίπτουν σε ένα σώμα και διακρίνονται ως προς το μηχανισμό της γένεσής τους κυρίως σε δύο κατηγορίες. Τις ακτίνες-Χ του συνεχούς φάσματος και του χαρακτηριστικού φάσματος. Ο Bragg ερμήνευσε κατά απλούστερο τρόπο, την περίθλαση των ακτίνων Χ στους κρύσταλλους ως ανάκλαση των ακτίνων-Χ, οι οποίες προσπίπτουν υπό ορισμένη γωνία στα πλεγμιακά επίπεδα του κρυστάλλου. Έστω ότι το πλέγμα ενός κρυστάλλου αποτελείται από ομάδες πλεγμιακών επιπέδων τα οποία σε κάθε ομάδα είναι παράλληλα και διαδέχεται το ένα το άλλο πάντα στην ίδια απόσταση (d). Εάν E1, E2, E3, τα πλεγμιακά επίπεδα ενός κρυστάλλου, A1, A2 δύο ακτίνες μήκους κύματος λ, θ αγωνία με την οποία προσπίπτουν οι ακτίνες και n η τάξη της ανάκλασης, σύμφωνα με την εξίσωση του Bragg θα ισχύει:

$$n * \lambda = 2 * d * \eta\mu\theta$$

Με την μέθοδο της περιθλασίμετρίας ακτίνων-Χ, η οποία τυγχάνει ευρείας εφαρμογής, καθίσταται δυνατή η απευθείας μέτρηση τόσο των γωνιών όσο και των εντάσεων των ανακλάσεων των ακτίνων-Χ που προσπίπτουν πάνω σε ένα παρασκεύασμα λεπτής κονίας.

Οι βασικές μονάδες που συνθέτουν ένα σύγχρονο περιθλασίμετρο ακτίνων-Χ είναι η μονάδα παραγωγής υψηλής τάσης, η λυχνία των ακτίνων-Χ, το γωνιόμετρο (σε κατακόρυφη θέση), ο απαριθμητής των ακτίνων-Χ με την ηλεκτρονική μονάδα επεξεργασίας και καταγραφής των κρούσεων και η μονάδα του μικροϋπολογιστή μέσω του οποίου καθοδηγείται ολόκληρο το σύστημα και αξιολογούνται τα δεδομένα. Το παρασκεύασμα τοποθετείται στον δειγματοφορέα του γωνιομέτρου του περιθλασίμετρου, ο οποίος βρίσκεται σε τέτοια θέση ώστε να παραμένει πάντα στο κέντρο ενός κύκλου που διαγράφει ο απαριθμητής των ακτίνων-Χ και μάλιστα με τέτοιο τρόπο ώστε το επίπεδο του παρασκευάσματος να είναι κάθετο προς το επίπεδο του κύκλου.

Ταυτόχρονα ως προς τον ίδιο τον άξονα γύρω από τον οποίο διαγράφει τον κύκλο, περιστρέφεται ο απαριθμητής με κάποια σταθερή γωνιακή ταχύτητα 2θ/min και το επίπεδο του δείγματος με γωνιακή ταχύτητα θ/min ίση προς το ήμισυ εκείνης του απαριθμητή έτσι ώστε με τη σύγχρονη αυτή μετατόπιση του απαριθμητή και την

περιστροφή του δείγματος ο απαριθμητής να σχηματίζει ίδια γωνία ως προς το επίπεδο του δείγματος όπως και στο σημείο εξόδου των ακτίνων-X της λυχνίας

Με τον τρόπο αυτό είναι δυνατή η καταγραφή της ακτινοβολίας που περιθλάται στους κρυσταλλικούς κόκκους του δείγματος που βρίσκονται σε τέτοια γωνία ως προς την κατεύθυνση της δέσμης των ακτίνων X των προερχόμενων από τη λυχνία ώστε να πληρούνται για κάποια ομάδα πλεγματικών επιπέδων η εξίσωση του Bragg (Κωστάκης, 2005).



Εικόνα 9: Περιθλασίμετρο ακτίνων – X (XRD) του εργαστηρίου Γενικής και Τεχνικής Ορυκτολογίας του Πολυτεχνείου Κρήτης.

4.3. Προετοιμασία δειγμάτων

Για την πειραματική διαδικασία χρησιμοποιήθηκαν φυσική ποζολάνα, ζεόλιθος (κλινοπτιλόλιθος), περλίτης καθώς και υδράσβεστος εμπορίου. Η φυσική ποζολάνα και ο ζεόλιθος θραύστηκαν με σιαγωνωτό σπαστήρα και λειοτριβήθηκαν σε ραβδόμυλο και σε σφαιρόμυλο για περίπου μία ώρα. Για την πραγματοποίηση του πειράματος τα υλικά θα έπρεπε να είναι πιο λεπτόκοκκα από 100μm. Για υλικά που επέδειξαν δυσκολία στη λειοτρίβηση χρησιμοποιήθηκε πλανητικός μύλος. Ομοίως, η υδράσβεστος που χρησιμοποιήθηκε λειοτριβήθηκε ώστε να περνά από κόσκινο 100μm. Ο περλίτης που χρησιμοποιήθηκε κάλυπτε βιομηχανικές προδιαγραφές άρα πληρούσε απόλυτα τα παραπάνω κοκκομετρικά χαρακτηριστικά.

Κατασκευάσθηκαν 126 δοκίμια που ταξινομήθηκαν σε 7 σειρές ανάλογα με τον χρόνο ωρίμανσης τους που ανήλθε σε 14, 28, 90, 120, 150, 180 και 270 ημέρες. Για την κάθε σειρά δοκιμίων κατασκευάστηκαν 18 δοκίμια συνολικά με τα πρώτα 6 να έχουν προκύψει από την μίξη 400g υδρασβέστου και 400g περλίτη, τα επόμενα 6 με 400g ποζολάνας και τα υπόλοιπα με 400g κλινοπιτλόλιθου αντίστοιχα. Η ανάμειξη έγινε με 480g απιονισμένου νερού, δηλαδή με αναλογία νερού/κονίας: 0,6 κατά την οποία επιτυγχάνονται οι μέγιστες αντοχές σύμφωνα με τη βιβλιογραφία (Στεφανίδου, 2010).

Η πάστα που κατασκευάστηκε, εργάστηκε στον αναδευτήρα μέχρις ότου να ομογενοποιηθεί το μείγμα το οποίο εν συνεχεία τοποθετήθηκε σε κυβικές μήτρες. Κατά την διάρκεια ωρίμανσης τα δοκίμια ψεκάζονταν με απιονισμένο νερό ώστε να ευνοηθεί η ποζολανική αντίδραση.

Με το πέρας των ημερομηνιών ωρίμανσης στα δοκίμια ασκήθηκε μονοαξονική θλίψη με σκοπό τον προσδιορισμό της αντοχής τους σε αυτή. Τα θραύσματα που προέκυψαν λειοτριβήθηκαν στο χέρι με αχάτη έτσι ώστε να προκύψει η κατάλληλη κοκκομετρία για την ορυκτολογική ανάλυση, η οποία πραγματοποιήθηκε με χρήση περιθλασίμετρου ακτίνων-X (XRD).

Ορυκτολογική ανάλυση με χρήση XRD έγινε επίσης στο λεπτόκοκκο αρχικό υλικό της ποζολάνας του ζεολίθου και του περλίτη χωρίς άλλη πρόσμιξη. Τέλος, στο λεπτόκοκκο υλικό που προέκυψε από την θραύση των δοκιμίων έγινε επιπρόσθετη ορυκτολογική ανάλυση εσωτερικού standard με πρόσμιξη κορουνδίου 0,4 g ανά δείγμα ενώ το συνολικό βάρος του δείγματος ήταν 2,2 g. Προκειμένου να επιτευχθεί απόλυτη ομογενοποίηση προστέθηκε ελάχιστη ποσότητα αμμωνίας. Το μείγμα λειοτριβήθηκε σε αχάτη και ξηράνθηκε σε φούρνο στους 80°C για περίπου 30 λεπτά. Έπειτα, λειοτριβήθηκε εκ νέου και δόθηκε για ορυκτολογική ανάλυση.

4.4. Πειραματικές παρατηρήσεις

Τα δοκίμια αφέθηκαν να ωριμάσουν σε φυσικές συνθήκες δωματίου. Με το πέρας περίπου 28 ημερών τα δοκίμια που προορίζονταν για πειράματα διάρκειας 180 ημερών άρχισαν να παρουσιάζουν ρωγμάτωση, κυρίως εκείνα της φυσικής ποζολάνας. Επιπρόσθετα τα δοκίμια με ημερομηνία ωρίμανσης 56 ημέρες λόγω έντονης ρωγμάτωσης έχασαν το κυβικό σχήμα τους ή διαλύθηκαν εντελώς για αυτό και δεν συμπεριλήφθηκαν στα αποτελέσματα.

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 5: ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΑ ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ

Στο κεφάλαιο αυτό παρουσιάζονται τα αποτελέσματα της πειραματικής διαδικασίας. Παρακάτω φαίνονται οι πίνακες για κάθε υλικό με τις αντοχές τους μετά από πειράματα σε μονοαξονική θλίψη καθώς και των αποτελεσμάτων ορυκτολογικής ανάλυσης με περιθλασιμετρία ακτίνων X (XRD).

5.1. Αποτελέσματα ορυκτολογικής ανάλυσης με περιθλασιμετρία ακτίνων X (XRD)

Οι ορυκτολογικές αναλύσεις έγιναν στο διάστημα $4 - 70^\circ 2\theta$ με βήμα (step size) $0,049^\circ$ και χρόνο ανά βήμα (time per step) 198,8 sec. Οι συγκεκριμένες συνθήκες επιτυγχάνουν μείωση του θορύβου και καλύτερη διάκριση των ανακλάσεων η οποία έχει ως αποτέλεσμα υψηλότερη ανάλυση σε ποζολανικά δείγματα. Παρακάτω παρουσιάζονται τα διαγράμματα των ανακλάσεων XRD, τα διαγράμματα ανακλάσεων με εσωτερικό πρότυπο (standard) καθώς και τα διαγράμματα για τις μέρες ωρίμανσης για το κάθε υλικού που χρησιμοποιήθηκε στην παρούσα διπλωματική εργασία. Ακόμη, παρουσιάζεται το διάγραμμα ανακλάσεων για την υδράσβεστο εμπορίου που χρησιμοποιήθηκε.

5.1.1. Αποτελέσματα περιθλασιμετρίας ακτίνων-X

Από τα διαγράμματα των ανακλάσεων ακτίνων-X εξάγονται τα εξής αποτελέσματα:

➤ Για την υδράσβεστο

Από το διάγραμμα ανακλάσεων που προέκυψε (**Εικόνα 10**) παρατηρείται ότι η υδράσβεστος αποτελείται από πορτλανδίτη του οποίου οι εντάσεις των ανακλάσεων είναι ιδιαίτερα υψηλές, ασβεστίτη, οξείδιο του ασβεστίου και περίκλαστο.

Η ύπαρξη του περίκλαστου υποδηλώνει πως όταν έγινε η έψηση για την παραγωγή της άνυδρης υδρασβέστου υπήρχε και κάποια ποσότητα δολομίτη ο οποίος αλλοίωσε τα απαιτούμενα χαρακτηριστικά της υδρασβέστου.

➤ Για τον ζεόλιθο:

Από το διάγραμμα ανακλάσεων του αρχικού δείγματος παρατηρείται ότι τα δείγματα του ζεόλιθου αποτελούνται από κλινοπτιλόλιθο, χαλαζία, μικροκλινή, χρυστοβαλίτη, αλβίτη υψηλών θερμοκρασιών, μαγνησιούχο ασβεστίτη και βιοτίτη (**Εικόνα 11**). Πολύ υψηλής έντασης ανακλάσεις πιστοποιούνται για τον κλινοπτιλόλιθο και τον χρυστοβαλίτη. Σημαντικές εντάσεις έχουν οι ανακλάσεις του αλβίτη και του χαλαζία.

➤ Για την φυσική ποζολάνα:

Από το διάγραμμα ανακλάσεων που προέκυψε παρατηρείται ότι τα δείγματα της ποζολάνης αποτελούνται από αλίτη, χαλαζία, μοντμοριλονίτη, περίκλαστο, ορθόκλαστο, αλβίτη υψηλών θερμοκρασιών και βιοτίτη (**Εικόνα 12**). Πολύ υψηλής έντασης ανακλάσεις πιστοποιούνται για τον χαλαζία και τον αλίτη.

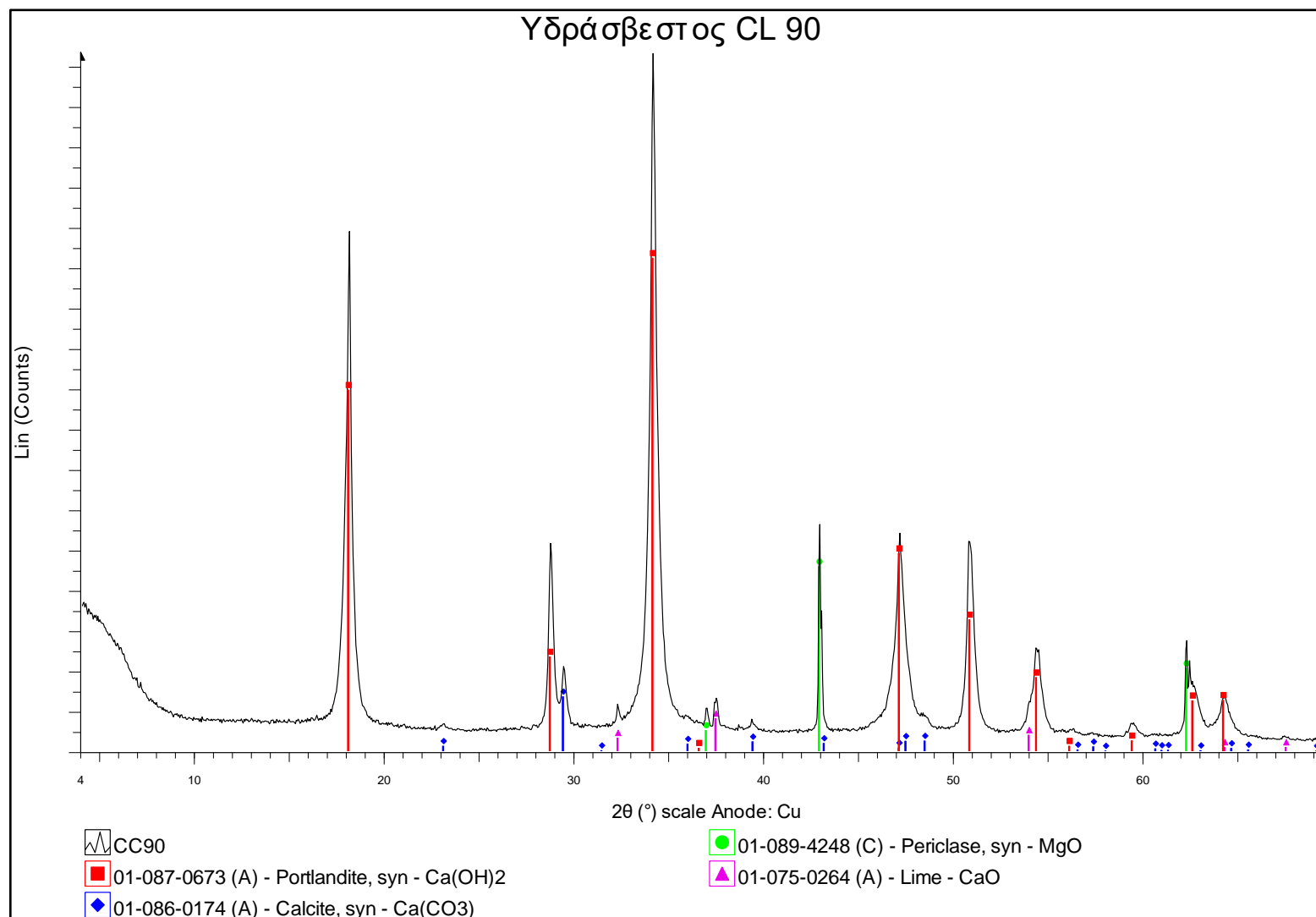
➤ Για τον περλίτη:

Από το διάγραμμα ανακλάσεων που προέκυψε παρατηρείται ότι τα δείγματα του περλίτη αποτελούνται από καολινίτη, χαλαζία, περίκλαστο, μαγνητίτη, ορθόκλαστο, αλβίτη υψηλών θερμοκρασιών και βιοτίτη (**Εικόνα 13**). Πολύ υψηλής έντασης ανακλάσεις πιστοποιούνται για τον χαλαζία και τον αλβίτη.

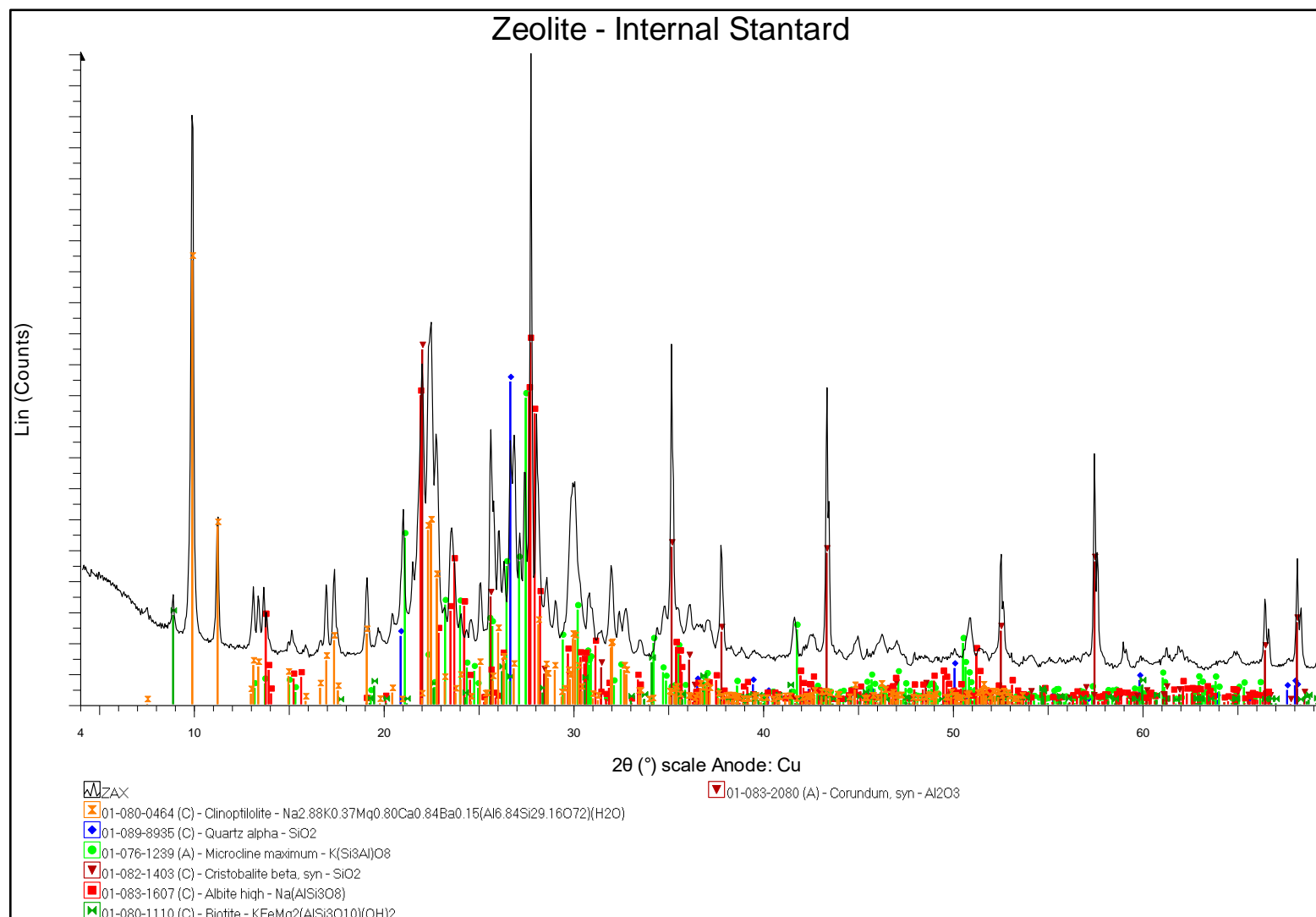
5.1.2. Αποτελέσματα ακτινογραφημάτων με εσωτερικό πρότυπο (internal standard)

Ο προσδιορισμός της ποσοτικής ανάλυσης έγινε με προσθήκη κορουνδίου ως εσωτερικό πρότυπο. Ο προσδιορισμός του ποσοστού του άμορφου υλικού έγινε χρησιμοποιώντας το λογισμικό AutoQuan, που χρησιμοποιεί τη μέθοδο Rietveld για την εκλέπτυνση της δομής των φάσεων που περιέχουν τα δείγματα.

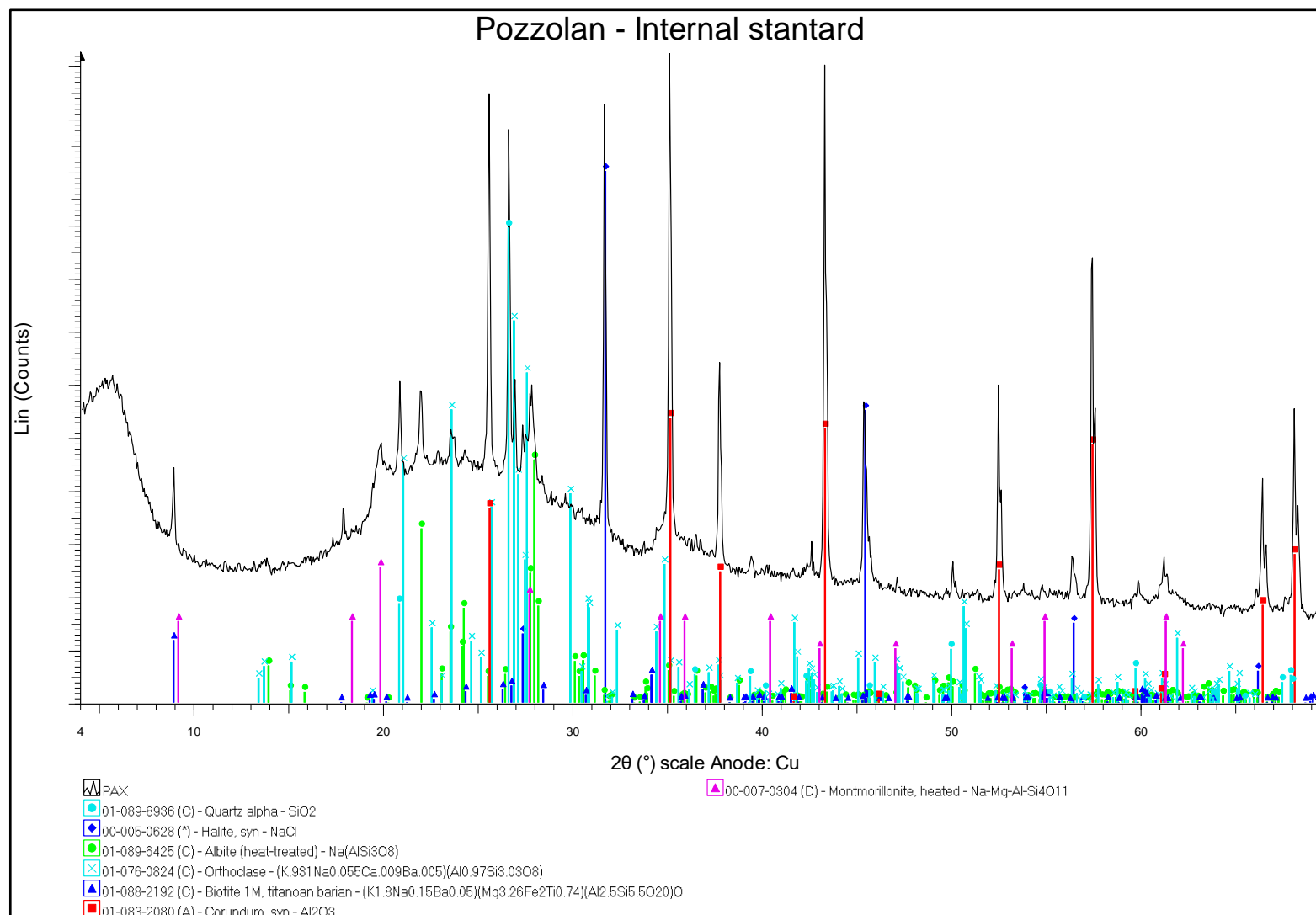
Τα αποτελέσματα της εξέτασης των δειγμάτων, ως προς την περιεκτικότητά τους σε άμορφο υλικό, έδειξαν ότι το δείγμα της φυσικής ποζολάνας περιέχει 76% άμορφο υλικό, το δείγμα του περλίτη 87%, ενώ ο ζεόλιθος μόλις 1%.



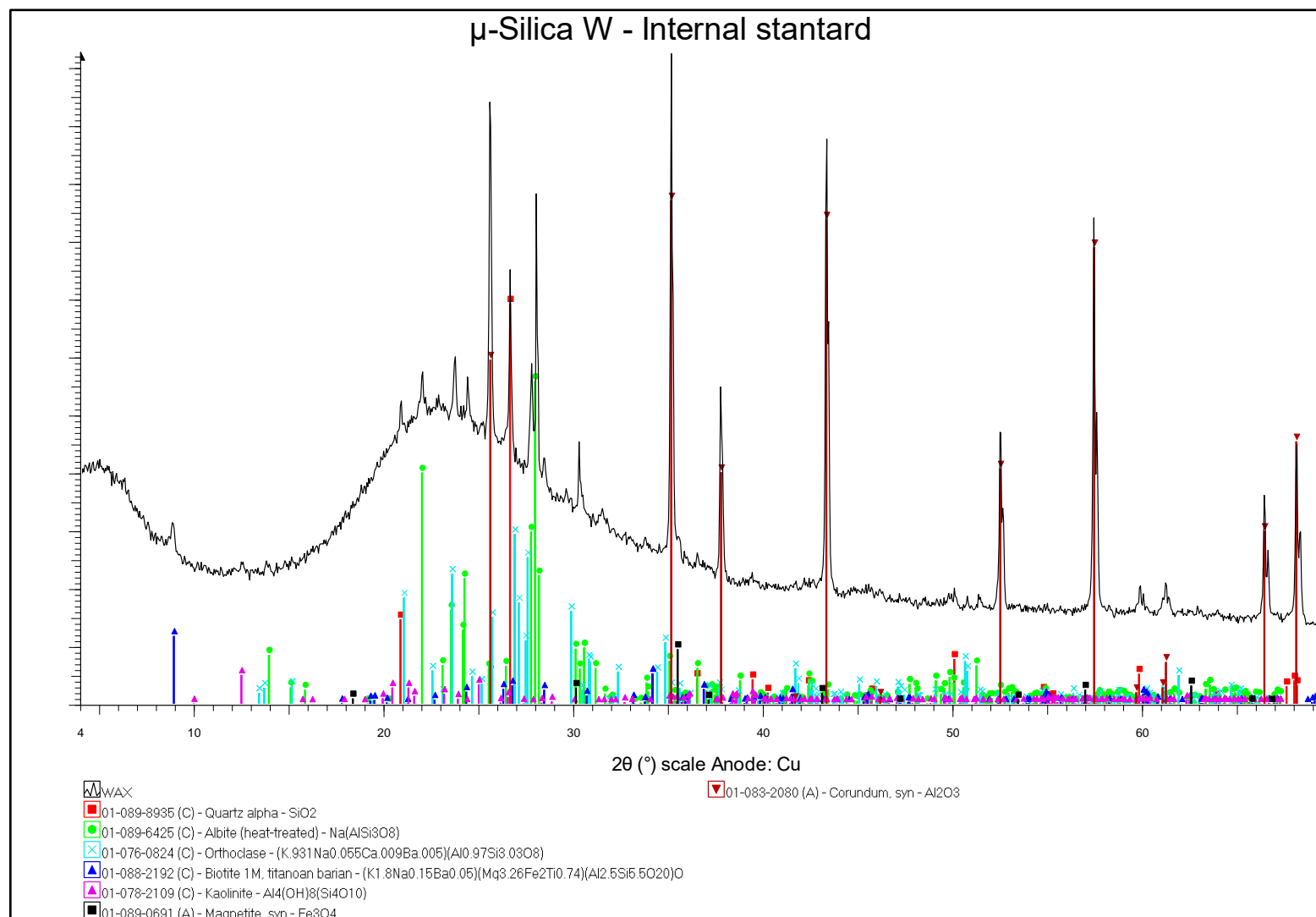
Εικόνα 10: Ακτινογράφημα XRD για την υδράσβεστο.



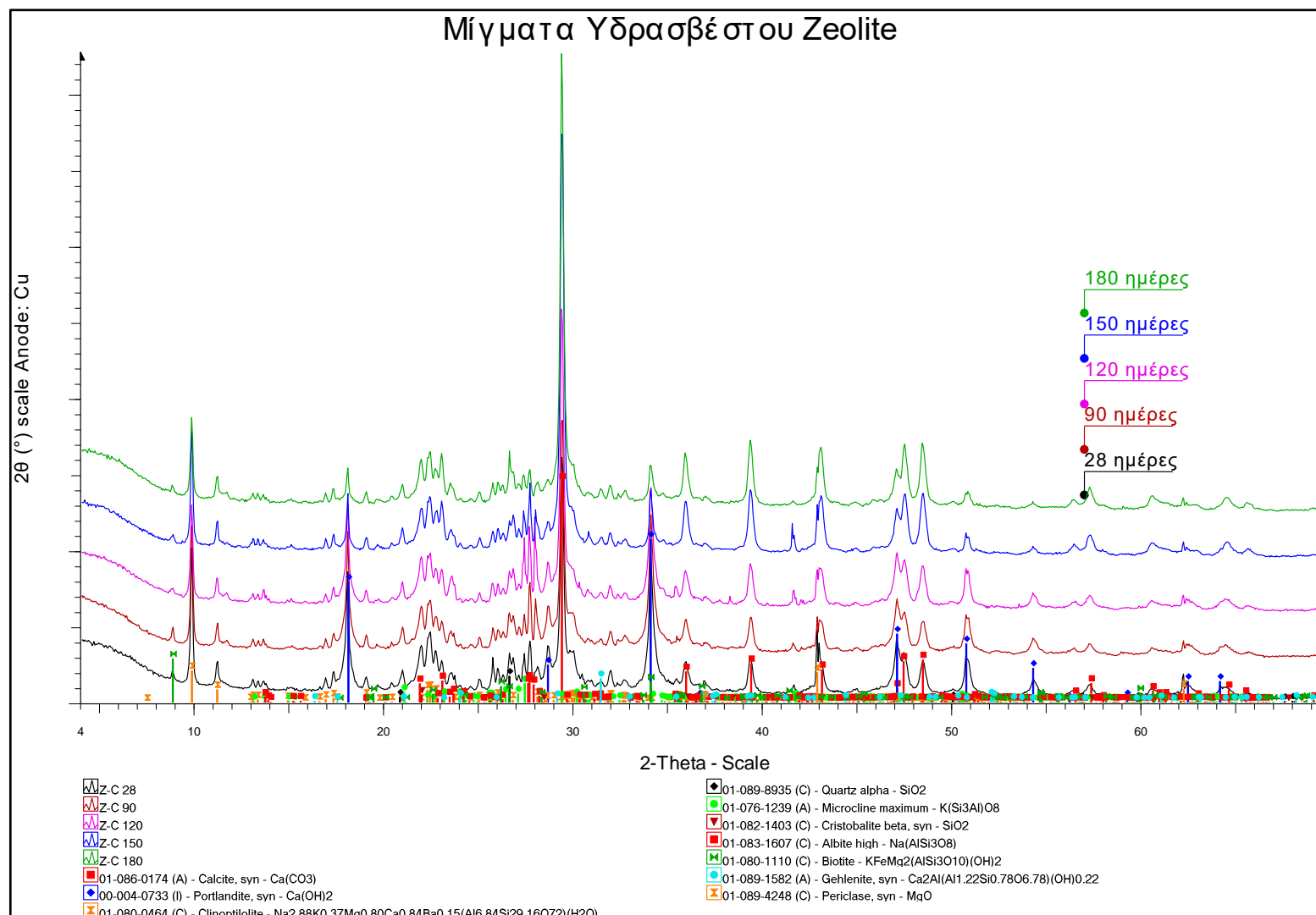
Εικόνα 11: Ακτινογράφημα XRD για τον ζεόλιθο με εσωτερικό πρότυπο (standard).



Εικόνα 12: Ακτινογράφημα XRD για τη φυσική ποζολάνα με εσωτερικό πρότυπο (standard).

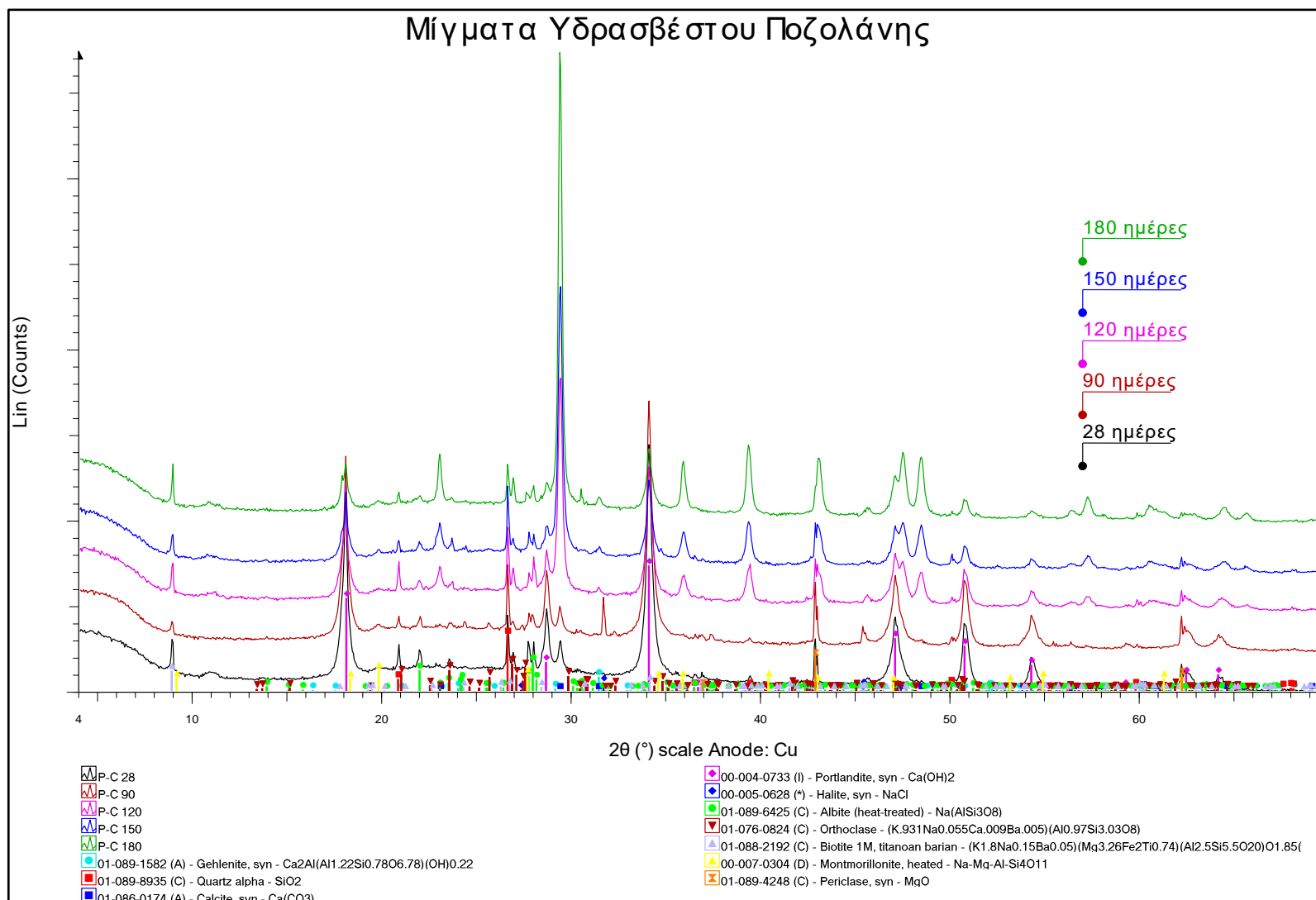


Εικόνα 13: Ακτινογράφημα XRD για τον περλίτη με εσωτερικό πρότυπο (standard).



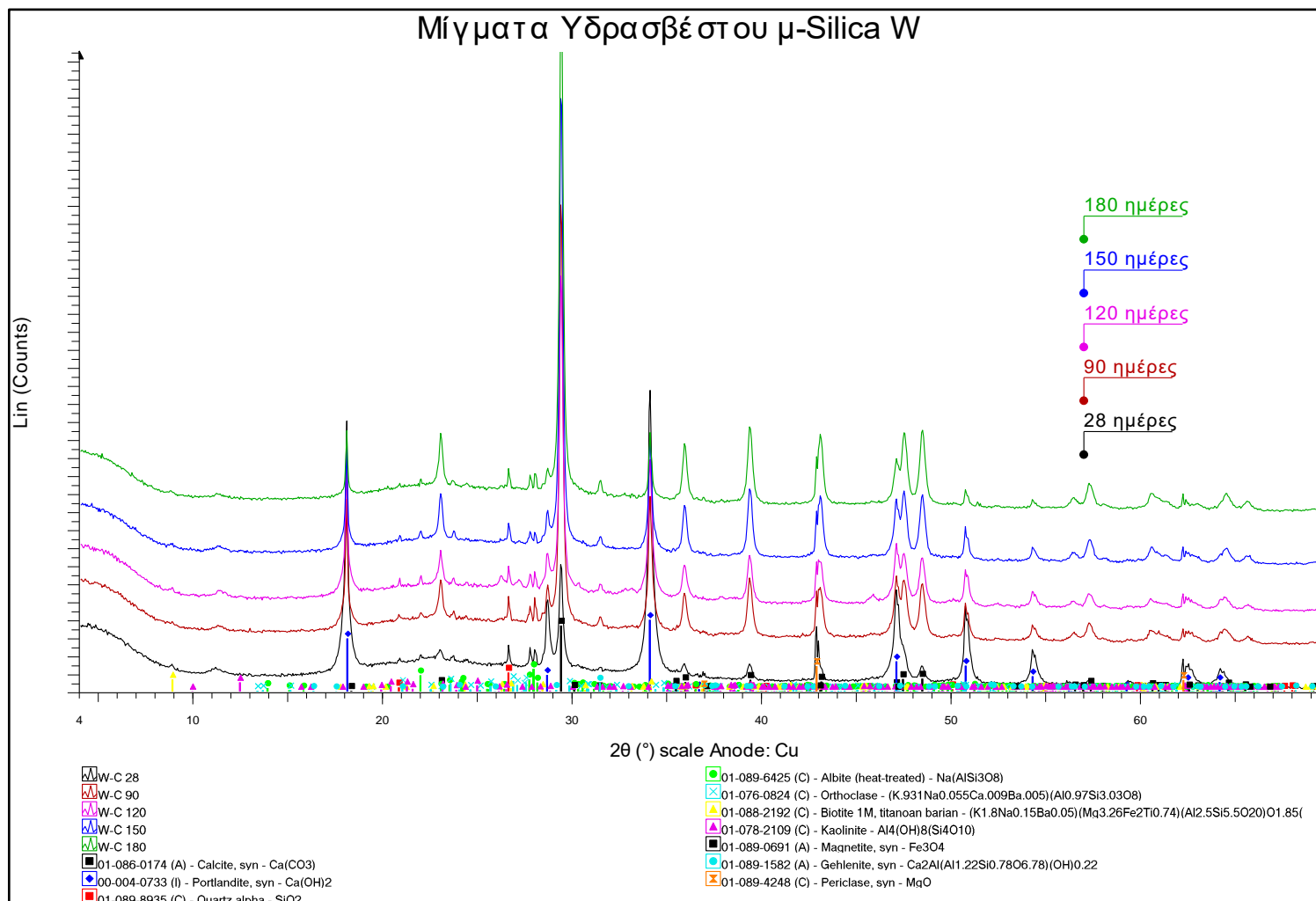
Εικόνα 14: Ακτινογραφήματα XRD για τον ξεόλιθο για διαφορετικές μέρες ωρίμανσης.

Στην **Εικόνα 14** παρουσιάζεται το ακτινογράφημα του μίγματος ζεόλιθου-υδρασβέστου για όλες τις μέρες ωρίμανσης. Αρχικά, στις 28 ημέρες ωρίμανσης παρατηρείται αυξημένη ένταση των ανακλάσεων του κλινοπτιλόλιθου και του πορτλανδίτη. Ιδιαίτερα υψηλής έντασης ανακλάσεις παρουσιάζει ο ασβεστίτης. Πιστοποιείται η ύπαρξη περίκλαστου, χαλαζία, χριστοβαλίτη, μικροκλινή καθώς και βιοτίτη. Ακόμη, υψηλές εντάσεις ανακλάσεων παρουσιάζει ο αλβίτης. Στις 90 ημέρες ωρίμανσης, σημειώνεται η ύπαρξη υψηλών εντάσεων περίκλαστου καθώς και ασβεστοαργιλοπυριτικής φάσης με τη μορφή γκελενίτη που αποτελεί προϊόν ποζολανικής αντίδρασης. Μικρή αύξηση παρουσιάζουν οι εντάσεις των ανακλάσεων του ασβεστίτη, μικροκλινή, βιοτίτη. Μικρή πτώση σημειώνεται στις εντάσεις που αφορούν τον πορτλανδίτη. Επίσης, οι εντάσεις του χαλαζία, του χριστοβαλίτη και του κλινοπτιλόλιθου παραμένουν σταθερές. Στις 120 ημέρες ωρίμανσης, υπάρχει μείωση των εντάσεων του βιοτίτη και του πορτλανδίτη. Αύξηση παρουσιάζουν οι εντάσεις του ασβεστίτη και του μικροκλινή. Οι εντάσεις που αφορούν τις ανακλάσεις του χριστοβαλίτη και του γκελενίτη παραμένουν σταθερές μέχρι και τις 180 ημέρες. Ο αλβίτης παρουσιάζει σταθερές αλλά υψηλές εντάσεις στις ανακλάσεις του. Μείωση σημειώνουν οι εντάσεις του περίκλαστου. Στις 150 ημέρες ωρίμανσης, ο βιοτίτης παραμένει σταθερός. Οι εντάσεις του πορτλανδίτη μειώνονται σημαντικά, ενώ έντονη αύξηση έχουν οι ανακλάσεις του ασβεστίτη. Ο χαλαζίας, ο μικροκλινής όπως και ο κλινοπτιλόλιθος παραμένουν σταθεροί. Αντίστοιχα, οι εντάσεις που αφορούν το περίκλαστο παραμένουν σταθερές έως τις 180 ημέρες. Οι εντάσεις του αλβίτη σημειώνουν μεγάλη αύξηση. Στις 180 ημέρες ωρίμανσης, πιστοποιείται έντονη μείωση των εντάσεων του πορτλανδίτη αντίθετα με τον ασβεστίτη. Μικρή αύξηση παρουσιάζουν οι εντάσεις του χαλαζία και του αλβίτη. Οι εντάσεις του κλινοπτιλόλιθου παραμένουν σταθερές.



Εικόνα 15: Ακτινογραφήματα XRD για τη φυσική ποζολάνα για διαφορετικές μέρες ωρίμανσης.

Στην **Εικόνα 15** παρουσιάζεται το ακτινογράφημα του μίγματος φυσικής ποζολάνας - υδρασβέστου για όλες τις μέρες ωρίμανσης. Αρχικά, στις 28 μέρες ωρίμανσης παρατηρούνται αυξημένες εντάσεις του πορτλανδίτη κι ελάχιστες ανακλάσεις μικρής έντασης του ασβεστίτη. Έντονα αυξημένες εντάσεις παρουσιάζει ο χαλαζίας και το περίκλαστο. Το ίδιο συμβαίνει και με τον αλίτη καθώς και τον μοντμοριλονίτη, γεγονός που δικαιολογείται από την προέλευση του αρχικού υλικού του δείγματος που χρησιμοποιήθηκε στη διπλωματική καθώς η φυσική ποζολάνα προέρχεται από τη νήσο Μήλο πλησίον θαλάσσιας περιοχής (Σαρακηνικό). Ο μοντμοριλονίτης αποτελεί ορυκτό της ομάδας του σμεκτίτη, ενώ η έντασή του παρέμεινε σταθερή κατά την διάρκεια ωρίμανσης. Στις 90 ημέρες ωρίμανσης, διαπιστώνεται ελάχιστη μείωση των εντάσεων του πορτλανδίτη ενώ, δεν παρατηρείται κάποια ιδιαίτερη μεταβολή στις εντάσεις του ασβεστίτη. Αντιθέτως, οι εντάσεις που αφορούν τον αλίτη σημειώνουν αύξηση. Τα υπόλοιπα ορυκτά που έχουν πιστοποιηθεί στο ακτινογράφημα δεν παρουσιάζουν κάποια μεταβολή. Στις 120 ημέρες ωρίμανσης υπάρχει εμφανής μείωση των εντάσεων του πορτλανδίτη και έντονη αύξηση των εντάσεων του ασβεστίτη. Πιστοποιείται ποζολανική αντίδραση καθώς υπάρχει η δημιουργία ασβεστοαργιλοπυριτικής φάσης με τη μορφή γκελενίτη. Οι εντάσεις τόσο του μοντμοριλονίτη όσο και του ορθόκλαστου παρουσιάζονται αυξημένες. Όμοια αύξηση παρουσιάζουν και οι εντάσεις του χαλαζία, ενώ μειωμένες εμφανίζονται οι εντάσεις που αφορούν τον αλίτη. Στις 150 ημέρες ωρίμανσης υπάρχει σταδιακή μείωση του περίκλαστου έως τις 180 ημέρες. Οι εντάσεις των ανακλάσεων του πορτλανδίτη είναι πλέον ιδιαίτερα χαμηλές ενώ υπάρχει έντονη αύξηση των εντάσεων των ανακλάσεων του ασβεστίτη. Στις 180 ημέρες ωρίμανσης, οι ανακλάσεις που αφορούν τον ασβεστίτη φθάνουν τη μέγιστη έντασή τους, ενώ οι ανακλάσεις του πορτλανδίτη φθάνουν την ελάχιστη ένταση. Ανάλογη μείωση παρουσιάζουν και οι εντάσεις του μοντμοριλονίτη. Επιπρόσθετα, οι ανακλάσεις του αλίτη όπως και του ορθόκλαστου σχεδόν χάνονται. Τέλος, όσον αφορά τον αλίτη υπάρχει ελάχιστη αλλά σταθερή μείωση των εντάσεών του από τις 28 έως τις 180 ημέρες ωρίμανσης.



Εικόνα 16: Ακτινογραφήματα XRD για τον περλίτη για διαφορετικές μέρες ωρίμανσης.

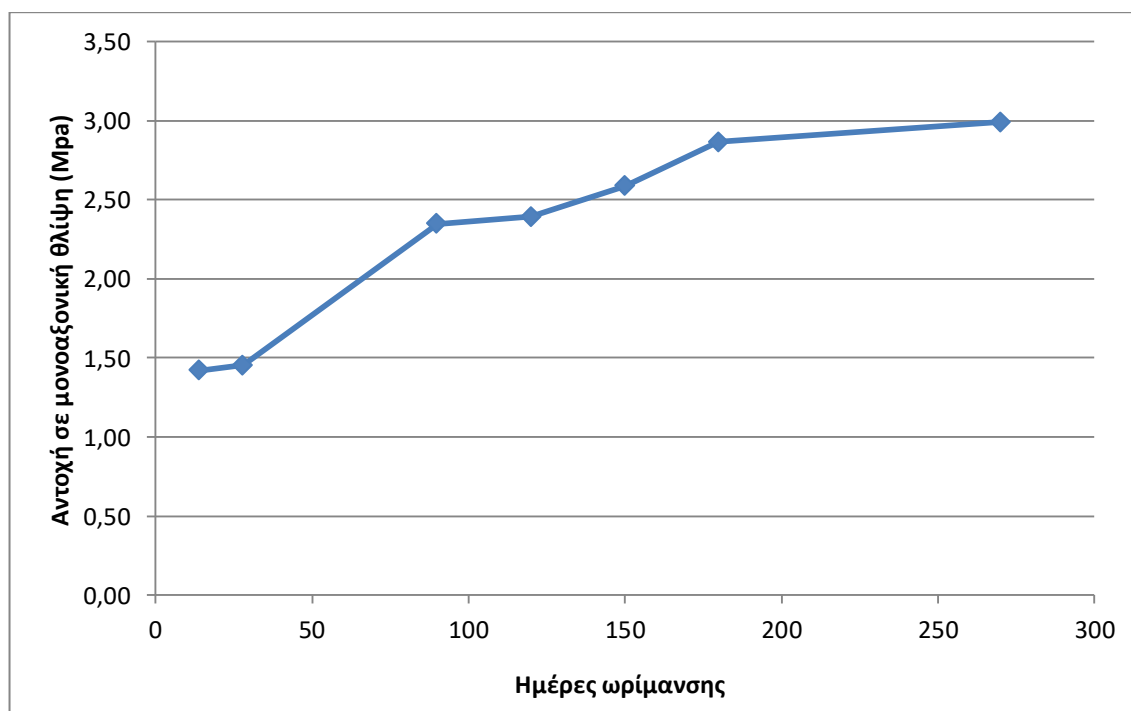
Στην **Εικόνα 16** παρουσιάζεται το ακτινογράφημα του μίγματος περλίτη - υδρασβέστου για όλες τις μέρες ωρίμανσης. Στις 28 ημέρες ωρίμανσης, παρατηρούνται υψηλές εντάσεις των ανακλάσεων του πορτλανδίτη. Πιστοποιείται η ύπαρξη ανακλάσεων ασβεστίτη πάρα πολύ χαμηλής έντασης. Σχετικά υψηλές εντάσεις παρουσιάζουν οι ανακλάσεις του καολινίτη, μαγνητίτη και περίκλαστου. Αντίθετα, χαμηλές εντάσεις παρατηρούνται στις ανακλάσεις του χαλαζία. Επίσης, πιστοποιείται η ύπαρξη αλβίτη και περίκλαστου. Στις 90 ημέρες ωρίμανσης, υπάρχει μικρή πτώση των εντάσεων του πορτλανδίτη και του περίκλαστου. Αύξηση των εντάσεων σημειώνεται για τις ανακλάσεις του ασβεστίτη, μαγνητίτη και αλβίτη. Τέλος, πιστοποιείται η ύπαρξη γκελενίτη που αποτελεί ασβεστοαργιλοπυριτική φάση λόγω ποζολανικής αντίδρασης. Στις 120 ημέρες ωρίμανσης, διαπιστώνεται ελάχιστη πτώση της έντασης των ανακλάσεων του πορτλανδίτη, ενώ σημαντική αύξηση παρουσιάζουν οι εντάσεις που αφορούν τον ασβεστίτη. Αύξηση σημειώνεται στις εντάσεις των ανακλάσεων του χαλαζία και του καολινίτη. Χωρίς έντονες μεταβολές έντασης σημειώνονται οι ανακλάσεις του μαγνητίτη, περίκλαστου καθώς και του γκελενίτη. Στις 150 ημέρες ωρίμανσης, υπάρχει έντονη μείωση των ανακλάσεων του πορτλανδίτη καθώς και του καολινίτη. Αύξηση παρουσιάζουν οι εντάσεις του ασβεστίτη, γκελενίτη και του περίκλαστου, ενώ ελάχιστη αύξηση οι εντάσεις του μαγνητίτη. Στις 180 ημέρες ωρίμανσης, μεγάλη αύξηση σημειώνεται στις ανακλάσεις ασβεστίτη και γκελενίτη με τις εντάσεις του περίκλαστου να μένουν σταθερές. Μείωση των εντάσεων παρατηρούνται για τον πορτλανδίτη και τον χαλαζία. Τέλος, οι ανακλάσεις που αφορούν το ορθόκλαστο σχεδόν εξαφανίζονται μετά τις 28 ημέρες ωρίμανσης.

5.2. Αποτελέσματα μονοαξονικής θλίψης

Τα αποτελέσματα που προέκυψαν από τα πειράματα μονοαξονικής θλίψης που πραγματοποιήθηκαν στα παραγόμενα δοκίμια για το κάθε εξεταζόμενο υλικό παρουσιάζονται παρακάτω.

Πίνακας 4 : Τιμές αντοχών μονοαξονικής θλίψης σε δοκίμια ζεόλιθου.

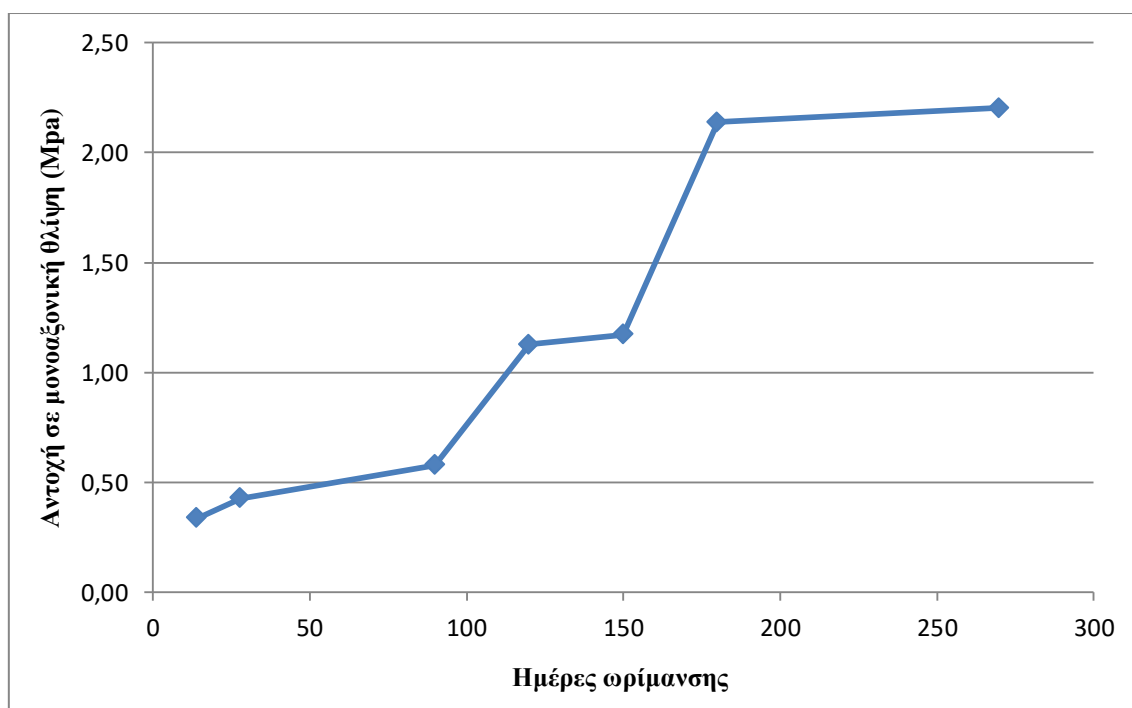
ΖΕΟΛΙΘΟΣ							
A/A	14 days (MPa)	28days (MPa)	90days (MPa)	120days (MPa)	150days (MPa)	180days (MPa)	270days (MPa)
1	1,40	1,44	2,33	2,37	2,62	2,86	3,01
2	1,45	1,41	2,39	2,39	2,50	3,09	2,99
3	1,41	1,49	2,29	2,40	2,53	2,85	2,75
4	1,39	1,46	2,34	2,41	2,51	2,76	3,02
5	1,46	1,48	2,38	2,40	2,78	2,77	3,10
M.O.	1,42	1,46	2,35	2,39	2,59	2,87	2,99
T.A	0,03	0,03	0,04	0,01	0,11	0,12	0,12



Εικόνα 17: Διάγραμμα μεταβολής της αντοχής των δοκιμών ζεόλιθου σε σχέση με το χρόνο ωρίμανσης.

Πίνακας 5: Τιμές αντοχών μονοαξονικής θλίψης σε δοκίμια φυσικής ποζολάνας.

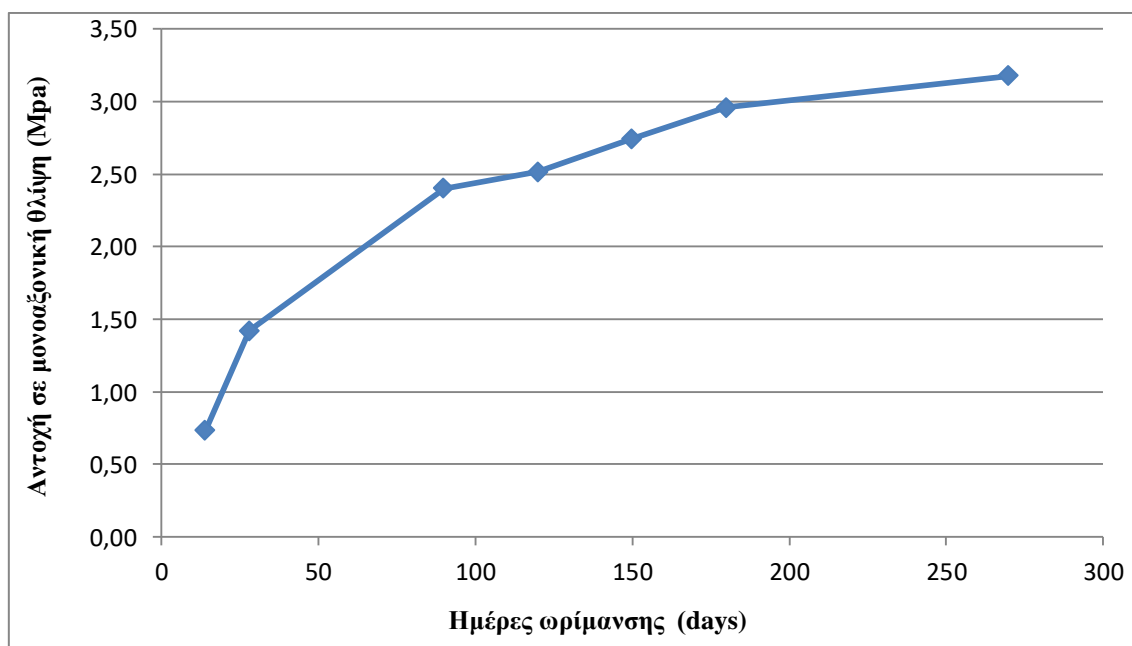
ΠΟΖΟΛΑΝΗ							
A/A	14days (MPa)	28 days (MPa)	90 days (MPa)	120 days (MPa)	150 days (MPa)	180 days (MPa)	270 days (MPa)
1	0,34	0,45	0,59	1,18	1,18	2,15	2,25
2	0,33	0,44	0,61	1,24	1,21	2,12	2,23
3	0,33	0,42	0,59	1,28	1,20	2,16	2,16
4	0,34	0,39	0,56	0,95	1,15	2,11	2,12
5	0,34	0,44	0,55	0,98	1,12	2,15	2,24
M.O.	0,34	0,43	0,58	1,13	1,17	2,14	2,20
T.A.	0,01	0,02	0,02	0,14	0,03	0,02	0,05



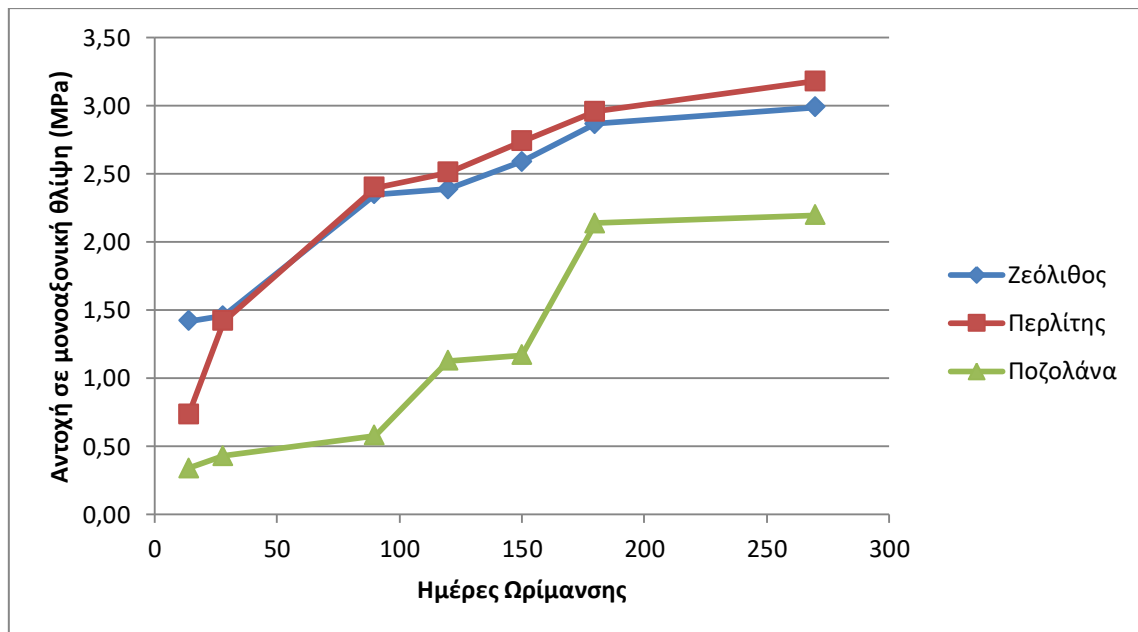
Εικόνα 18: Διάγραμμα μεταβολής της αντοχής των δοκιμών φυσικής ποζολάνας σε σχέση με το χρόνο ωρίμανσης.

Πίνακας 6: Τιμές αντοχών μονοαξονικής θλίψης σε δοκίμια περλίτη.

ΠΕΡΛΙΤΗΣ							
A/A	14 days (MPa)	28 days (MPa)	90 days (MPa)	120 days (MPa)	150 days (MPa)	180 days (MPa)	270 days (MPa)
1	0,76	1,40	2,34	2,57	2,61	3,14	3,46
2	0,72	1,39	2,43	2,55	2,57	3,09	3,33
3	0,73	1,43	2,44	2,46	2,79	2,83	2,92
4	0,75	1,41	2,35	2,48	2,78	2,77	2,98
5	0,74	1,46	2,45	2,52	2,95	2,97	3,20
M.O.	0,74	1,42	2,40	2,51	2,74	2,96	3,18
T.A.	0,01	0,03	0,05	0,04	0,14	0,14	0,20



Εικόνα 19: Διάγραμμα μεταβολής της αντοχής των δοκιμών περλίτη σε σχέση με το χρόνο ωρίμανσης.



Εικόνα 20: Συγκεντρωτικό διάγραμμα μεταβολής της αντοχής των δοκιμίων ζεολίθου, περλίτη και φυσικής ποζολάνας σε σχέση με το χρόνο ωρίμανσης.

Οι αντοχές που προέκυψαν από τα πειράματα μονοαξονικής θλίψης στα δοκίμια του περλίτη έφτασαν μέγιστη αντοχή με την τιμή 3,18 MPa στις 270 ημέρες ωρίμανσης. Τα δοκίμια ζεολίθου έφτασαν μέγιστη αντοχή με την τιμή 2,99 MPa στις 270 ημέρες ωρίμανσης, η οποία πλησιάζει ιδιαίτερα την τιμή του περλίτη. Η τυπική απόκλιση που προέκυψε τόσο για τα δοκίμια του ζεολίθου όσο και για του περλίτη, λαμβάνει αρκετά χαμηλές τιμές, επομένως δεν υπάρχει έντονη διαφορά ανάμεσα στις τιμές των δοκιμίων.

Όσον αφορά τη φυσική ποζολάνα οι τιμές που προέκυψαν έφτασαν μέγιστη αντοχή με την τιμή 2,20 MPa στις 270 ημέρες ωρίμανσης, ενώ ούτε σε αυτή την περίπτωση σημειώθηκαν υψηλές τιμές στην τυπική απόκλιση των δοκιμίων. Σύμφωνα με την βιβλιογραφία (Čáchoná et al., 2016), οι αναμενόμενες τιμές αντοχής κυμαίνονται από 3,7 MPa για τις 28 ημέρες ωρίμανσης έως 5,5 MPa για τις 90 ημέρες ωρίμανσης. Ωστόσο, παρατηρείται μεγάλη διαφορά στις τιμές αντοχής που προέκυψαν από την πειραματική διαδικασία της παρούσας διπλωματικής εργασίας.

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 6: ΣΥΖΗΤΗΣΗ-ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ-ΠΡΟΤΑΣΕΙΣ

Από την ολοκλήρωση της πειραματικής διαδικασίας και την επεξεργασία των αποτελεσμάτων προέκυψαν τα εξής συμπεράσματα:

- Σε όλα τα διαγράμματα περιθλασιμετρίας ακτίνων X (XRD) πιστοποιήθηκε η ύπαρξη ασβεστοαργιλοπυριτικής φάσης με τη μορφή γκελενίτη ($\text{Ca}_2\text{Al}[\text{AlSiO}_7]$). Στον ζεόλιθο και τον περλίτη η δημιουργία γκελενίτη προέκυψε στις 90 ημέρες ωρίμανσης με τον περλίτη να δίνει υψηλότερες αντοχές μονοαξονικής θλίψης από αυτές του ζεόλιθου με μικρή διαφορά στις 90 ημέρες.
- Η παρουσία του γκελενίτη ($\text{Ca}_2\text{Al}[\text{AlSiO}_7]$) ο οποίος συναντάται στα φυσικά τσιμέντα, θεωρείται αποτέλεσμα της ποζολανικής αντίδρασης μεταξύ της υδρασβέστου και των αμόρφων φάσεων που υπάρχουν στα αρχικά υλικά, ή το ζεόλιθο. Επομένως, η ποζολανική αντίδραση δημιουργεί την ασβεστοαργιλοπυριτική φάση.
- Τα δοκίμια φυσικής ποζολάνης απέδωσαν αισθητά μικρότερη αντοχή καθώς η ποζολανική αντίδραση φαίνεται να πραγματοποιείται στις 120 ημέρες ωρίμανσης.
- Η ύπαρξη αλίτη στο αρχικό πέτρωμα αλλοίωσε την φέρουσα ικανότητα των δοκιμίων της ποζολάνης να αποδώσουν υψηλότερες αντοχές σε μονοαξονική θλίψη. Θεωρείται ότι η ποζολάνη μπορεί να δώσει υψηλότερες αντοχές αν απουσιάζει ο αλίτης.
- Η ύπαρξη οξειδίου του μαγνησίου (περίκλαστο) στην υδράσβεστο που χρησιμοποιήθηκε προδίδει την ύπαρξη δολομίτη στον αρχικό ασβεστόλιθο, ο οποίος μείωσε σημαντικά την δραστηρότητά της.
- Σύμφωνα με το ακτινογράφημα που προέκυψε καθώς και με τη δοκιμή της ασβεστιμετρίας η υδράσβεστος που χρησιμοποιήθηκε πληροί τις προϋποθέσεις χημισμού CL 90. Παρόλα αυτά, κρίνοντας από τα αποτελέσματα της πειραματικής διαδικασίας που ακολουθήθηκε το υδροξείδιο του ασβεστίου δεν ήταν αρκούντως δραστικό ώστε να υπάρξει έντονη ποζολανική αντίδραση στο

επιθυμητό επίπεδο. Επιπλέον η ύπαρξη υπολλειματικής ασβέστου (CaO) στην υδράσβεστο, υποδηλώνει τη χαμηλή δραστικότητα της.

- Τα ακτινογραφήματα των προϊόντων της ποζολανικής αντίδρασης χαρακτηρίζονται από υψηλές εντάσεις των ανακλάσεων του ασβεστίτη. Ο ασβεστίτης προκύπτει από ενανθράκωση του πορτλανδίτη λόγω των συνθηκών ωρίμανσης των δοκιμίων πριν αυτός αντιδράσει με την υδράσβεστο.
- Σε όλα τα υλικά παρατηρήθηκε αύξηση των αντοχών με το πέρας του χρόνου χωρίς αυτό να αποτυπώνεται απόλυτα στα ακτινογραφήματα του XRD. Δηλαδή πιστοποιήθηκε η ύπαρξη αργιλοπυριτικής φάσης χωρίς να παρατηρείται στα ακτινογραφήματα έντονη αύξηση στη συγκέντρωση αυτών με την πάροδο του χρόνου.

ΠΡΟΤΑΣΕΙΣ

- Η έκπλυση του αρχικού πετρώματος της φυσικής ποζολάνης πριν την εκπόνηση των πειραμάτων θα μειώσει την περιεκτικότητα αυτής σε αλίτη και πιθανώς θα επιταχύνει την ποζολανική αντίδραση και θα αυξήσει την αντοχή των υλικών.
- Η χρήση καλύτερης ποιότητας υδρασβέστου θα οδηγήσει σε υλικά με καλύτερες ποζολανικές ιδιότητες.
- Η χρήση ειδικού μηχανήματος ανάδευσης του εν ξηρώ μίγματος θα οδηγούσε στην καλύτερη ομογενοποίηση του μίγματος και πιθανόν θα πρόσφερε υψηλότερες αντοχές.
- Ξήρανση των δοκιμίων σε αέρα απαλλαγμένο από CO₂, με σκοπό να αποφευχθεί η ενανθράκωση του πορτλανδίτη. Αυτή θα οδηγούσε στη διατήρηση του πορτλανδίτη έτσι ώστε να αντιδράσει με την υδράσβεστο με σκοπό την αύξηση των αντοχών αλλά και την ενίσχυση της ποζολανικής αντίδρασης.
- Χρήση διαφορετικής μήτρας ωρίμανσης των δοκιμίων η οποία θα βοηθούσε στην μη καταστροφή των δοκιμίων άρα και στη διατήρηση του απόλυτα κυβικού σχήματος. Αυτή με τη σειρά της θα βοηθούσε στην καλύτερη μέτρηση των αντοχών κατά τη μονοαξονική θλίψη, καθώς τα καλύτερα γεωμετρικά χαρακτηριστικά θα βελτιώσουν την αντοχή του δείγματος.
- Χρήση ηλεκτρονικού μικροσκοπίου σάρωσης για τη βέλτιστη αξιολόγηση των αρχικών υλικών καθώς και μικροκρυσταλλικών φάσεων.

ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

- Βιαζής Γ.Α., (2003): «Τεχνολογία Δομικών Υλικών», Αυτοέκδοση, Αθήνα.
- Γερογιάννης Γ., (2003): «Μελέτη και αξιολόγηση πρώτων υλών και κονιαμάτων ως προς την καταλληλότητά τους για επεμβάσεις συντήρησης και αναστήλωσης», Διπλωματική εργασία, Πολυτεχνείο Κρήτης, Σχολή Μηχανικών Ορυκτών Πόρων, Χανιά.
- Ζαχαροπούλου Γ., (2004): «Παραγωγή ασβέστου υψηλής δραστηριότητας κατάλληλης για αποκαταστάσεις μνημείων και ιστορικών κτιρίων», Διδακτορική διατριβή, Α.Π.Θ.
- Κορωναίος Α.Μ. και Πουλάκος, Γ.Ι., (2006), «Τεχνικά Υλικά, Τόμος 1», Ε.Μ.Π., Αθήνα.
- Κωστάκης Γ. (2005): «Σημειώσεις Γενικής Ορυκτολογίας», Πολυτεχνείο Κρήτης, Σχολή Μηχανικών ορυκτών Πόρων, Εργαστήριο Γενικής και Τεχνικής Ορυκτολογίας, Χανιά.
- Λεγάκης Α., (1954): «Δομικά Υλικά», Ίδρυμα Ευγενίδου, Αθήνα.
- Μαρκόπουλος Θ., Τριανταφύλλου Γ., και Μαυριγιαννάκης Σ., (2006): «Σύνθεση κονιαμάτων υδραυλικής ασβέστου που παρήχθησαν από ασβεστολιθικές ύλες της Κρήτης και έλεγχος της μηχανικής τους συμπεριφοράς», 150 Συνέδριο Σκυροδέματος.
- Μοροπούλου Α., Κορωναίος Χ., Καρόγλου Μ., Αγγελικοπούλου Ε., Μπακόλας Α., Ντόμπρος Α., (2008): «Ανάλυση Κύκλου Ζωής Κονιαμάτων», 10 Πανελλήνιο Συνέδριο Δομικών Υλικών και Στοιχείων, ΤΕΕ, Αθήνα.
- Μωχάμεντ Μ., (1996): «Παρασκευή νέων κονιαμάτων με παραδοσιακά υλικά για εφαρμογές συντήρησης ενετικών μνημείων – Μελέτη της συμβατότητας των δομικών λίθων, της αντοχής και της θαλάσσιας διάβρωσής τους», Μεταπτυχιακή Εργασία, Πολυτεχνείο Κρήτης, Σχολή Μηχανικών Ορυκτών Πόρων, Χανιά.
- Στεφανίδου Μ., (2010): «Παράμετροι για τη σύνθεση παραδοσιακών επισκευαστικών κονιαμάτων», Αριστοτέλειο Πανεπιστήμιο Θεσσαλονίκης, Εργαστήριο Δομικών Υλικών.

- Τζιότζιου Μ., (2013): «Μελέτη του μηχανισμού πήξης κονιαμάτων τύπου ασβέστη – φυσικής ποζολάνης», Διδακτορική Διατριβή, Πολυτεχνείο Κρήτης, Σχολή Αρχιτεκτόνων Μηχανικών, Χανιά.
- Τριανταφύλλου Γ. και Μανούτσογλου Ε. (2004): «Η συμβολή της ασβέστου στην αντιμετώπιση περιβαλλοντικών επιπτώσεων», Χανιά.
- Τριανταφύλλου Γ., (2011): «Αξιολόγηση νεογενών ασβεστολιθικών πετρωμάτων Κρήτης για τη διερεύνηση δυνατότητας παραγωγής φυσικών υδραυλικών κονιών», Διδακτορική διατριβή, Πολυτεχνείο Κρήτης, Χανιά.
- Χρηστίδης Γ., (2012): «Σημειώσεις μαθήματος Βιομηχανικών Ορυκτών και πετρωμάτων», Πολυτεχνείο Κρήτης, Σχολή Μηχανικών Ορυκτών Πόρων, Χανιά.
- Ashurst J., (1997): «The Technology and Use of Hydraulic Lime», The Building Conservation Directory, London.
- British Geological Survey, (2005): «Mineral Planning Factsheet, Natural hydraulic limes».
- Boynton R.S., (1980): «The chemistry and Technology of Lime and Limestone», 2nd ed., Wiley, New York.
- Čáchová M., Scheinherrová L., Kobera L., Urbanová M., Brus J., Keppert M., (2016): «Monitoring of Kinetics of Pozzolanic Reaction».
- Donatello S., Tyrer M., Cheeseman C.R., (2010): «Comparison of test methods to assess pozzolanic activity».
- Holmes S. and Wingate M., (1997): «Building with Lime, A practical introduction», Intermediate Technology Publications, UK.
- Massazza F., (1993): « Pozzolanic Cements», Italy.
- Mertens G., Snellings R., Van Balen K., Bicer-Simsir B., Verlooy P., Elsen J., (2009): «Pozzolanic reactions of common natural zeolites with lime and parameters affecting their reactivity».
- <http://www.orykta.gr>
- <http://portal.tee.gr>

