



ΠΟΛΥΤΕΧΝΕΙΟ ΚΡΗΤΗΣ

ΣΧΟΛΗ ΜΗΧΑΝΙΚΩΝ ΟΡΥΚΤΩΝ ΠΟΡΩΝ

Π.Μ.Σ ΓΕΩΤΕΧΝΟΛΟΓΙΑ ΚΑΙ ΠΕΡΙΒΑΛΛΟΝ

*Technical University of Crete, EURECA – PRO/European University
on Responsible Consumption and Production*

Μεταπτυχιακή Διατριβή

**«Σταθεροποίηση και βελτίωση των γεωτεχνικών ιδιοτήτων
μαργαϊκών εδαφών μέσω αλκαλικής ενεργοποίησης»**

Δήμητρα Βάθη

Εξεταστική επιτροπή:

Κωνσταντίνος Κομνίτσας, Καθηγητής (επιβλέπων)

Εμμανουήλ Στειακάκης, Αναπλ. Καθηγητής

Γεώργιος Ξηρουδάκης, Επίκ. Καθηγητής

Χανιά 2023

Ευχαριστίες

Με την ολοκλήρωση της μεταπτυχιακής διατριβής μου, θα ήθελα να ευχαριστήσω θερμά τον Καθηγητή Κωνσταντίνο Κομνίτσα επιβλέποντα της εργασίας, πρώτα από όλα για την διαρκή υποστήριξή του όπως επίσης για την υπομονή του και την επιμονή του όλο αυτό το διάστημα, ακόμη τον ευχαριστώ για την εύστοχη καθοδήγηση του, τη σημαντική συμβολή του στην περάτωση της εργασίας καθώς και για την άριστη συνεργασία μας.

Επίσης, θα ήθελα να ευχαριστήσω ιδιαίτερα, τον Αναπλ. Καθηγητή Εμμανουήλ Στειακάκη για τις πολύτιμες συμβουλές του, και τις εποικοδομητικές συζητήσεις μας, καθ' όλη τη διάρκεια που με βοήθησαν να φτάσω στην ολοκλήρωση της διατριβής επίσης, τον ευχαριστώ πολύ για συμμετοχή του στην εξεταστική επιτροπή.

Επιπλέον, ευχαριστώ τον Επικ. Καθηγητή Ξηρουδάκη Γεώργιο το τρίτο μέλος της εξεταστικής επιτροπής, για τα εποικοδομητικά του σχόλια.

Ένα μεγάλο ευχαριστώ στον κ. Μαυριγιαννάκη Στέλιο που η βοήθεια του, από το Εργαστήριο της Μηχανικής Πετρωμάτων του ΜΗΧΟΠ, ήταν καθοριστική για την ολοκλήρωση των μετρήσεων της διατριβής επιπλέον, ευχαριστώ πολύ τον Δρ. Μπάρτζα Γεώργιο από το ΕΜΠ ο οποίος βοήθησε να πραγματοποιηθούν οι αναλύσεις των δειγμάτων με SEM.

Τέλος, δεν θα μπορούσα να μην ευχαριστήσω την Δρ. Καρμάλη Βασιλική, την Δρ. Κρητικάκη Άννα και την κα. Παντελάκη Όλγα που μοιράστηκαν μαζί μου τόσο τις γνώσεις τους όσο και την εμπειρία τους.

*"Co-funded by the ERASMUS+ Programme of the European Union" (Contract number: 101004049 -EURECA-
PRO — EAC-A02-2019 / EAC-A02-2019-1)"*

Πίνακας περιεχομένων

Ευχαριστίες.....	ii
Περίληψη.....	v
Abstract	vi
1 Εισαγωγή	1
2 Πρώτες ύλες	5
3 Πειραματική διαδικασία	7
3.1 Πειραματικές σειρές.....	8
3.2 Δοκιμή μονοαξονικής θλίψης.....	9
4 Αναλυτικές τεχνικές χαρακτηρισμού των υλικών.....	11
4.1 Μέθοδος περιθλασιμετρίας ακτίνων – X (XRD)	11
4.2 Μέθοδος φασματομετρίας ακτίνων – X φθορισμού (XRF)	11
4.3 Υπέρυθρη φασματοσκοπία – FTIR	12
4.4 Ηλεκτρονική Μικροσκοπία – SEM.....	13
5 Αποτελέσματα και συζήτηση	14
5.1 Χαρακτηρισμός πρώτων υλών	14
5.1.1 Ορυκτολογική ανάλυση με XRD	14
5.1.2 Χημική ανάλυση με XRF	15
5.2 Αντοχή σε θλίψη.....	16
5.2.1 Επίδραση της μοριακότητας του NaOH.....	16
5.2.2 Επίδραση της θερμοκρασίας ωρίμανσης.....	16
5.2.3 Επίδραση της προσθήκης σκωρίας ή μετακαολίνη	17
5.2.4 Επίδραση του χρόνου γήρανσης.....	20
5.2.5 Επίδραση του διαλύματος ενεργοποίησης.....	21
6 Χαρακτηρισμός αλκαλικά ενεργοποιημένων υλικών	24
6.1 Ορυκτολογικές αναλύσεις - XRD	24
6.2 Υπέρυθρη φασματοσκοπία FTIR	24
6.3 Ηλεκτρονική μικροσκοπία σάρωσης (SEM).....	26
6.4 Άλλες φυσικές ιδιότητες.....	29
7 Σύγκριση με άλλες εργασίες	30
8 Συμπεράσματα - προτάσεις	33

Βιβλιογραφία	35
Ελληνική Βιβλιογραφία.....	35
Ξένη Βιβλιογραφία.....	35

Περίληψη

Ο ασβέστης και το τσιμέντο Portland είναι τα πλέον ευρέως χρησιμοποιούμενα συνδετικά υλικά για τη σταθεροποίηση χαλαρών εδαφικών σχηματισμών. Ωστόσο, η παραγωγή τους προκαλεί υψηλές εκπομπές διοξειδίου του άνθρακα. Στο πλαίσιο της κυκλικής οικονομίας και στην προσπάθεια της άμβλυνσης του φαινομένου της κλιματικής αλλαγής γίνεται μελέτη για την σταθεροποίηση εδαφών με υλικά πιο φιλικά προς το περιβάλλον, των οποίων η παραγωγή τους χαμηλότερο αποτύπωμα άνθρακα. Η παρούσα διατριβή, επικεντρώθηκε στην διερεύνηση της αλκαλικής ενεργοποίησης μαργαϊκού εδάφους ως διεργασίας σταθεροποίησης χαλαρών σχηματισμών με υψηλή περιεκτικότητα σε ασβεστίτη, όπως είναι τα μαργαϊκά εδάφη. Επιπλέον, μελετήθηκε η επίδραση πρόσθετων υλικών με αναγνωρισμένη ικανότητα αλκαλικής ενεργοποίησης όπως η σκωρία ηλεκτρικής καμίνου και ο μετακαολίνης.

Οι προς σταθεροποίηση σχηματισμοί προέρχονται από την περιοχή της λιγνιτικής λεκάνης Πτολεμαΐδας - Αμυνταίου. Η σκωρία προέρχεται από ηλεκτρική κάμινο παραγωγής FeNi σε θερμοκρασία 1450 °C. Ο μετακαολίνης παρήχθη από πύρωση καολίνη σε θερμοκρασία 750 °C για 2 h. Για την αλκαλική ενεργοποίηση χρησιμοποιήθηκαν διαλύματα NaOH ή KOH διαφορετικής μοριακότητας (2 - 8 mol L⁻¹) και Na₂SiO₃ σε αναλογία 1:1. Το αποτέλεσμα της αλκαλικής ενεργοποίησης μελετήθηκε και σε μίγματα μάργας και πρόσθετων υλικών σε διάφορες αναλογίες, σε θερμοκρασίες ωρίμανσης 25, 40, 60 και 80 °C μετά από περίοδο γήρανσης 7 και 28 ημερών. Οι μετρήσεις της αντοχής σε θλίψη έδειξαν ότι η αλκαλική ενεργοποίηση μίγματος μαργαϊκών εδαφών και σκωρίας ηλεκτρικής καμίνου σε ποσοστά 50:50 έδωσε δοκίμια με υψηλή αντοχή, με μέγιστη τιμή 23 MPa. Ακόμη, ικανοποιητικές ήταν οι αντοχές με προσθήκη μικρότερου ποσοστού σκωρίας, 30% κ.β (περίπου 14.5 MPa) μετά από περίοδο ωρίμανσης 1 ημέρας και γήρανσης 28 ημερών σε θερμοκρασία περιβάλλοντος. Αντίστοιχα αποτελέσματα προέκυψαν και από την αλκαλική ενεργοποίηση μίγματος μαργαϊκών εδαφών με μετακαολίνη με μέγιστη αντοχή σε θλίψη 18.5 MPa στις ίδιες συνθήκες.

Για, τη μελέτη των αντιδράσεων που λαμβάνουν χώρα κατά την αλκαλική ενεργοποίηση και τον προσδιορισμό της μικροδομής των παραχθέντων δοκιμίων, έγιναν αναλύσεις με περίθλαση ακτίνων X, (X-Ray Diffraction, XRD), Φασματοσκοπία Υπερύθρου Μετασχηματισμού Fourier (Fourier transform infrared spectroscopy, FTIR), και Ηλεκτρονική Μικροσκοπία Σάρωσης (Scanning electron microscopy, SEM).

Λέξεις κλειδιά: Αλκαλική ενεργοποίηση, μαργαϊκά εδάφη, σκωρία, μετακαολίνης, αντοχή σε θλίψη

Abstract

The most commonly used binders for soil stabilization are Portland cement and lime. However, due to the high carbon footprint of cement production, recent research efforts have focused on using of other, more environmentally friendly binders. The present MSc thesis aims to assess the alkali activation potential of marly soils after mixing them with slag or metakaolin at various ratios. The marly soils were obtained from the lignite basin of Ptolemais – Amydeon in northwest Greece. The slag used in the present study was derived from an electric arc furnace during ferronickel (FeNi) production at 1450 °C. Metakaolin was produced from the calcination of kaolin at 750 °C. The activating solution was a mixture of NaOH or KOH and Na₂SiO₃ solutions at a 1:1 ratio.

The effect of various operating parameters, including the molarity of NaOH / KOH (2 to 8 molL⁻¹), curing temperature (25 to 80 °C), curing period 24 hours and ageing period (7 or 28 days) on the compressive strength of the produced alkali-activated materials (AAMs) was explored.

The experimental results indicate that alkali activation of mixtures of marly soil with slag or metakaolin at ratios 70:30 is a feasible option for stabilizing of clayey soils. The produced specimens acquire compressive strength that exceeds 14.5 MPa. When the ratio of marly soil:slag is 50:50 the compressive strength of the produced specimens obtains its maximum value, 23 MPa. Similar results were obtained from the alkali activation of marly soils and metakaolin mixtures. The maximum compressive strength, in this case was 18.5 MPa.

X-ray Diffraction (XRD), Fourier transform infrared spectroscopy (FTIR), and scanning electron microscopy (SEM) were used to elucidate the mineralogy and the microstructural characteristics of the produced specimens that took place during AAM synthesis.

Keywords: Alkali activation, marly soils, slag, metakaolin, compressive strength, SEM

1 Εισαγωγή

Οι ανεπιθύμητες ιδιότητες που σχετίζονται με τα μαλακά εδάφη, όπως η χαμηλή διατμητική αντοχή και η υψηλή συμπιεστότητα, επιτάσσουν την ανάγκη υιοθέτησης μιας μεθόδου σταθεροποίησης που να βελτιώνει σε ικανοποιητικό βαθμό τις μηχανικές ιδιότητές τους (*Sadeghian, et al., 2020*).

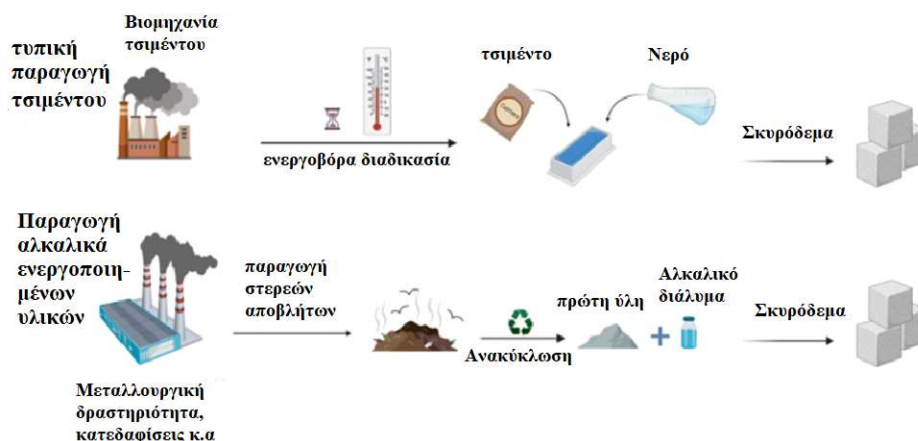
Η πλέον ευρέως διαδεδομένη μέθοδος για την βελτίωση των μαλακών εδαφών είναι η χημική σταθεροποίηση, κατά την οποία ο ασβέστης και το τσιμέντο Portland είναι τα συνηθέστερα χρησιμοποιούμενα συνδετικά υλικά (*Jahandari, et al., 2017; Bahmani, et al., 2019; Farhangi, et al., 2020*).

Το τσιμέντο αποτελεί το πιο συνηθισμένο συνδετικό υλικό που χρησιμοποιείται στην οδοποιία και τις τεχνικές κατασκευές. Το γεγονός αυτό έχει ως αποτέλεσμα τον αυξανόμενο ετήσιο ρυθμό παραγωγής του, που αναμένεται να φθάσει τους 4.83 δισεκατομμύρια τόνους το 2030 (*Scrivener, et al., 2018; Gopalakrishnan & Chinnaraju, 2019*).

Ωστόσο, η παραγωγή των συμβατικών αυτών υλικών που συνδέεται με την παραγωγή τεράστιων όγκων CO₂, μπορεί να οδηγήσει σε πληθώρα δυσμενών περιβαλλοντικών επιπτώσεων. Για παράδειγμα, η παραγωγή 1 τόνου τσιμέντου και 1 τόνου ασβέστη προκαλεί την έκλυση 0.95 και 0.79 τόνων CO₂ αντίστοιχα. Ακόμη, για την παραγωγή τους απαιτούνται 5000 MJ και 3200 MJ ενέργειας, αντίστοιχα (*Lemounga, et al., 2018*). Επιπλέον, η παραγωγή τσιμέντου επιταχύνει την εξάντληση των φυσικών πόρων, για παράδειγμα, για κάθε τόνο τσιμέντο Portland καταναλώνονται περίπου 1.5 τόνοι ασβεστόλιθου και αργίλου (*Mc Lellan, et al., 2011*).

Τα προαναφερθέντα μειονεκτήματα έχουν παρακινήσει τους ερευνητές να διερευνήσουν τη δυνατότητα χρήσης άλλων φιλικών προς το περιβάλλον υλικών ως εναλλακτική λύση ως προς τα συμβατικά συνδετικά υλικά (*Εικόνα 1.1*) (*Mehrabi, et al., 2021*). Τέτοια υλικά είναι τα γεωπολυμερή, που θεωρούνται ως η νέα γενιά πράσινων υλικών για την υποκατάσταση του τσιμέντου. Ο όρος γεωπολυμερές αναφέρθηκε για πρώτη φορά από τον Davidovits στα μέσα της δεκαετίας του 1970 και μέχρι σήμερα έχουν γίνει αρκετά ερευνητικά προγράμματα (*Davidovits, 1994*). Ενδεικτικά, η επεξεργασία εδάφους με αλκαλικά ενεργοποιημένη σκωρία υψικαμίνου (Ground Granulated Blast Furnace Slag, GGBS) βελτίωσε τις μηχανικές του ιδιότητες

σε ποσοστό 200 - 350 % σε σχέση με την επεξεργασία του με τσιμέντο Portland (Du, *et al.*, 2017). Ομοίως, με τη χρήση του ίδιου συνδετικού υλικού (GGBS), το αλκαλικά ενεργοποιημένο έδαφος μετά από περίοδο ωρίμανσης 28 ημερών απέκτησε αντοχή σε θλίψη 6 φορές μεγαλύτερη σε σχέση με τη σταθεροποίηση με τσιμέντο (Singhi, *et al.*, 2017).



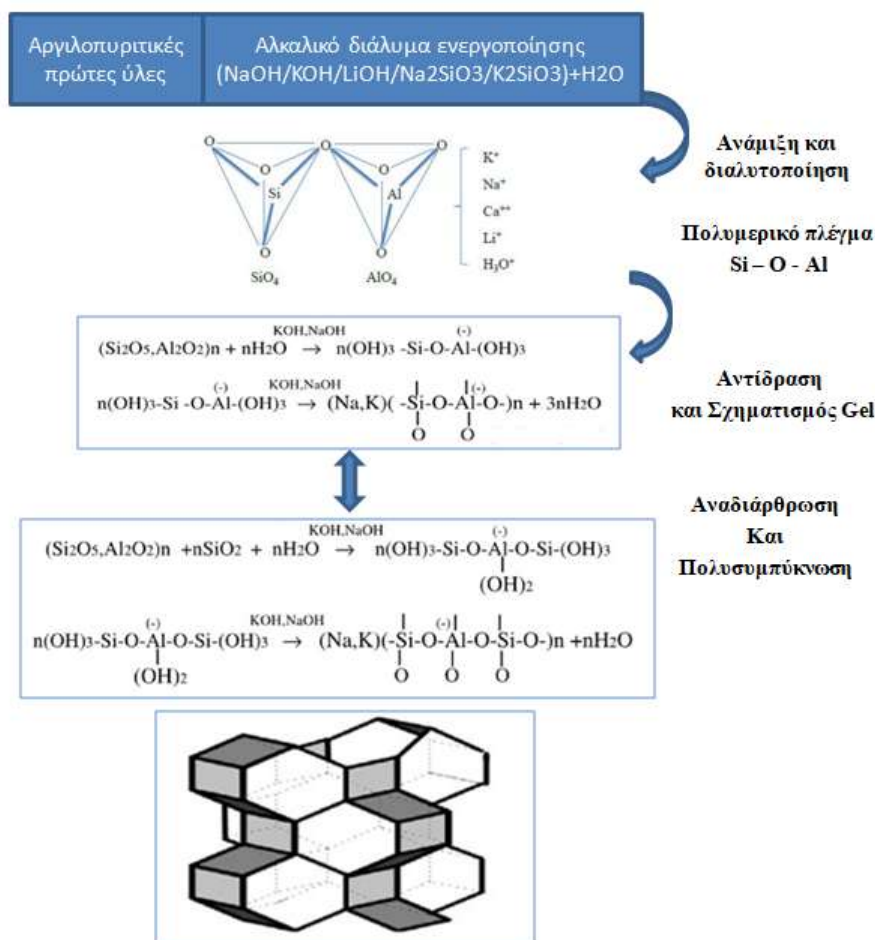
Σχήμα 1.1: Διαδικασία παραγωγής αλκαλικά ενεργοποιημένων υλικών και η συμβολή τους στην κυκλική οικονομία (Nodehi & Taghvaei, 2022).

Τα αλκαλικά ενεργοποιημένα υλικά ή γεωπολυμερή συντίθενται από τη χημική αντίδραση μεταξύ ενός ισχυρού αλκαλικού διαλύματος συνήθως νατρίουχου ή καλιούχου το οποίο ονομάζεται ενεργοποιητής και ενός άμορφου κατά προτίμηση υλικού, το οποίο είναι πλούσιο σε οξείδιο του αργιλίου (Al_2O_3) και διοξειδίου του πυριτίου (SiO_2) (Provis & Bernal, 2014). Το αποτέλεσμα αυτής της αντίδρασης είναι η δημιουργία άμορφων ή ημι-κρυσταλλικών τρισδιάστατων αργιλοπυριτικών δομών δηλαδή, του γεωπολυμερικού πλέγματος. Οι δομές αυτές αποτελούνται από εναλλασσόμενα τετράεδρα πυριτίου, Si και αλουμινίου, Al τα οποία συνδέονται μεταξύ τους και μοιράζονται άτομα οξυγόνου όπως φαίνεται στην Σχήμα 1.2. Στα κενά του γεωπολυμερικού πλέγματος είναι απαραίτητη η παρουσία των θετικών ιόντων, όπως το Na^+ , το K^+ ή άλλων ιόντων για να εξισορροπήσουν το αρνητικό φορτίο που δημιουργείται από την δέσμευση τεσσάρων θέσεων οξυγόνου στο τετράεδρο του Al, και έτσι η γεωπολυμερής μήτρα να χαρακτηρίζεται από ηλεκτρική ουδετερότητα. Η ηλεκτρική ουδετερότητα του υλικού οφείλεται στα κατιόντα ή στις θετικά φορτισμένες ενώσεις που βρίσκονται στις κοιλότητες του δικτύου. Ωστόσο, για το χημικό χαρακτηρισμό των τρισδιάστατων γεωπολυμερικών δομών που σχηματίζονται, χρησιμοποιείται ο όρος “polysialates” (δηλαδή πολύ-αργιλοπυριτικές ενώσεις). Ο όρος

sialate έχει ως δομική μονάδα τα διακριτά ιόντα Si και Al ενώ ως θεμελιώδη μονάδα του ορίζεται το τετραεδρικό πλέγμα αποτελούμενο από ένα κατιόν σε τετραεδρικό προσανατολισμό. Τα polysialates είναι πολυμερή με δομή αλυσίδας, απλής ή διπλής, ή δακτυλίων όπου τα τετράεδρα $[\text{SiO}_4]^{4-}$ και $[\text{AlO}_4]^{5-}$ συνδέονται μεταξύ τους μοιράζοντας τα άτομα οξυγόνου δημιουργώντας άμορφες αργιλοπυριτικές ή ημικρυσταλικές ζεολιθικές δομές ανάλογα με το είδος του αλκαλικού ενεργοποιητή.

Ο γεωπολυμερισμός περιλαμβάνει δύο κύρια στάδια: αρχικά, τη διαλυτοποίηση αργιλοπυριτικών σε αλκαλικό ενεργοποιητή και στη συνέχεια, την πολυσυμπύκνωση που επιτυγχάνεται μέσω της διάχυσης των τετραεδρικών μονάδων του $[\text{SiO}_4]$ και $[\text{AlO}_4]$ και της αντίδρασής τους με τον αλκαλικό ενεργοποιητή που τελικά καταλήγει στο σχηματισμό ενός αργιλοπυριτικού νατριούχου πολφού ο οποίος στη συνέχεια αποκτά συνοχή και σκληραίνει (*Komnitsas & Zaharaki, 2007*).

Ως πρόδρομο υλικό μπορεί να χρησιμοποιηθεί ο μετακαολίνης, η ιπτάμενη τέφρα, η σκωρία και άλλα βιομηχανικά απόβλητα. Επίσης, αρκετά μεταλλευτικά απόβλητα όπως είναι τα τέλματα εμπλουτισμού, στείρα και υπερκείμενα υλικά από μεταλλευτικές δραστηριότητες, ιζηματογενείς αποθέσεις, υπόβαση σε έργα οδοποιίας που όταν διατεθούν στο περιβάλλον μπορεί να δημιουργήσουν διάφορα προβλήματα, θα μπορούσαν να χρησιμοποιηθούν για την παραγωγή των γεωπολυμερών (*Hakkou, et al., 2016; Mabroum, et al., 2020*). Η ανακύκλωση και η επαναχρησιμοποίηση αυτών των αποβλήτων όχι μόνο θα αντιμετωπίσει τα περιβαλλοντικά προβλήματα αλλά θα μειώσει και το κόστος διάθεσής τους και θα τους προσδώσει επιπρόσθετη αξία. Μαργαϊκές αποθέσεις/ιζήματα κυρίως από περιοχές εξόρυξης φωσφορικών μεταλλευμάτων έχουν επιδείξει ικανοποιητικά αποτελέσματα ως πρώτες ύλες για την παραγωγή γεωπολυμερών. Ακόμη, μελέτες έχουν δείξει ότι η μάργα μετά από πύρωση μπορεί να λειτουργήσει ως πρόδρομο υλικό για την σύνθεση των γεωπολυμερών. Οι *Mabroum et al., (2022)* μελέτησαν την παραγωγή γεωπολυμερών με μάργα από περιοχές εξόρυξης φωσφοριτών τα οποία απέκτησαν ικανοποιητική αντοχή.



(Sodium, Potassium)- Poly(sialate-siloxo)

Σχήμα 1.2: Σχηματική απεικόνιση της διαδικασίας του γεωπολυμερισμού (Adewuyi, 2021).

Η παρούσα μεταπτυχιακή διατριβή αποσκοπεί στη διερεύνηση της αλκαλικής ενεργοποίησης ασβεστιτικών μαργαϊκών εδαφών με υψηλή περιεκτικότητα ασβεστίτη είτε ως έχουν είτε μετά από ανάμιξη με άλλα υλικά όπως σκωρία ηλεκτρικής καμίνου και μετακαολίνη, χρησιμοποιώντας ως αλκαλικό ενεργοποιητή μίγμα υδροξειδίου του νατρίου (NaOH) ή καλίου (KOH) και πυριτικού νατρίου (Na₂SiO₃). Απώτερος στόχος είναι η ανάπτυξη τεχνολογίας που θα επιτρέπει την βελτίωση των γεωτεχνικών παραμέτρων χαλαρών σχηματισμών.

2 Πρώτες ύλες

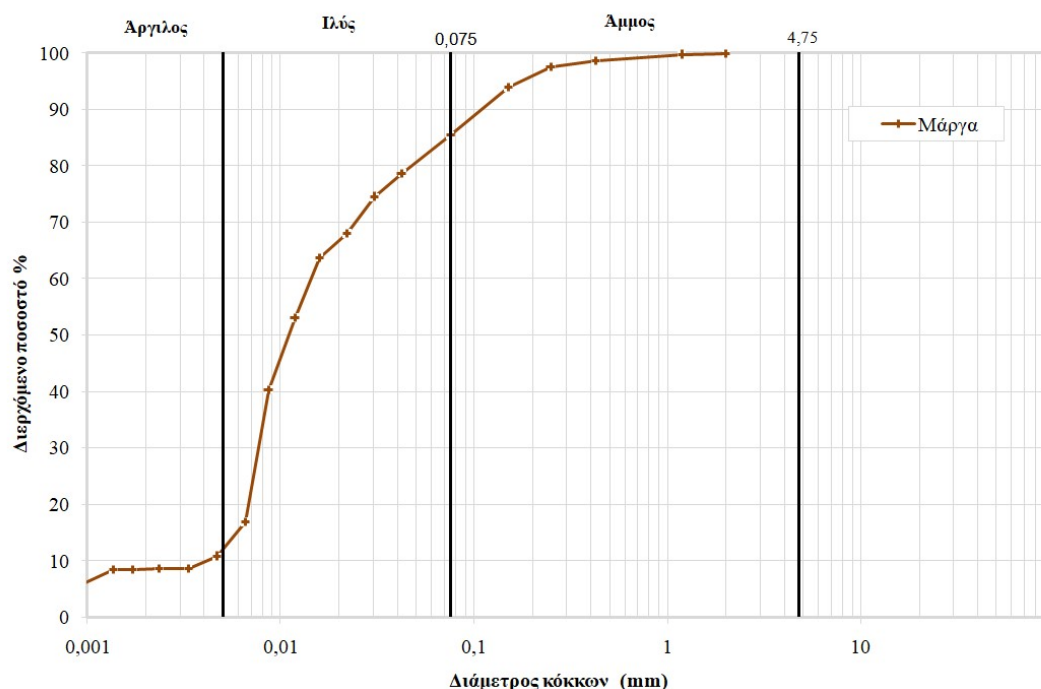
Στην παρούσα μεταπτυχιακή εργασία, το υλικό που μελετήθηκε για αλκαλική ενεργοποίηση είναι το μαργαϊκό έδαφος, δείγματα του οποίου προήλθαν από τα λιγνιτωρυχεία της λεκάνης Πτολεμαΐδας – Αμυνταίου. Για τον αρχικό χαρακτηρισμό του υλικού έγιναν αναλύσεις XRD και XRF από τις οποίες προκύπτει ότι περιέχει υψηλό ποσοστό ασβεστίτη. Με βάση αυτά τα δεδομένα, το υλικό κατατάσσεται στην κατηγορία των ασβεστιτικών μαργών. Επειδή πρόκειται για εύθρυπτες ανθρακικές γαίες που έχουν σχηματιστεί ως λιμναία ιζήματα, με γεωτεχνικά χαρακτηριστικά ανάλογα των μαργών, η περιγραφή «μαργαϊκό έδαφος» είναι η βέλτιστη που μπορεί να αποδοθεί. στον Πίνακα 2.1 περιγράφονται κάποιες ιδιότητες του μαργαϊκού εδάφους όπως το όριο υδαρότητας (Liquid Limit, LL) είναι 27%, ο δείκτης πλασιμότητας (Plasticity Index, PI) 16% και το όριο πλασιμότητας (Plastic Limit, PL) 43%. Σύμφωνα με τις προδιαγραφές ASTM-D-4318 (ASTM, 1990) το δείγμα κατατάσσεται στην κατηγορία της αργιλώδους ή οργανικής ιλύος υψηλής πλαστικότητας. Με βάση την κοκκομετρική ανάλυση (Σχήμα 2.1) ο δείκτης ομοιομορφίας του υλικού είναι 3.8 που σημαίνει ότι το μαργαϊκό έδαφος χαρακτηρίζεται ομοιόμορφο (Στειακάκης, 2003). Τα συγκεντρωτικά αποτελέσματα της κοκκομετρικής ανάλυσης παρουσιάζονται στον Πίνακα 2.2. Το υλικό, αναμίχθηκε καλά με νερό και στη συνέχεια συμπίεστηκε σε κυβικό καλούπι $5 \times 5 \times 5 \text{ cm}^3$ σε 3 στρώσεις. Μετά από 24 h απομακρύνθηκε από τη μήτρα, παρέμεινε σε συνθήκες δωματίου 7 ημέρες και στη συνέχεια υποβλήθηκε σε δοκιμή θλίψης. Η αντοχή του σε θλίψη ήταν 0.86 kN/m^2 . γεγονός που υποδεικνύει περιορισμένη δυνατότητα χρήσης του ως πληρωτικό υλικό σε διάφορες εφαρμογές. Έτσι, ο στόχος της μεταπτυχιακής εργασίας αυτής είναι η βελτίωση της φέρουσας ικανότητας του μαργαϊκού εδάφους.

Πίνακας 2.1: Φυσικές, χημικές και μηχανικές ιδιότητες του μαργαϊκού εδάφους.

Όριο υδαρότητας	Δείκτης πλασιμότητας	Όριο πλασιμότητας	Δείκτης ομοιομορφίας	pH	Υγρασία
27%	16%	43%	3.8 %	9.95	33.0%

Πίνακας 2.2: Συγκεντρωτικά αποτελέσματα κοκκομετρικής ανάλυσης (% κ.β) του μαργαϊκού εδάφους.

Αργίλος	Ιλύς	Άμμος	<2 μm
12	73	15	8.4



Σχήμα 2.1: Καμπύλη κοκκομετρικής διαβάθμισης του μαργαϊκού εδάφους (Στειακάκης, 2003).

Άλλες πρώτες ύλες που χρησιμοποιήθηκαν ως πρόσθετα είναι η σκωρία ηλεκτρικής καμίνου που προέρχεται από την παραγωγή σιδηρονικελίου (FeNi) στο εργοστάσιο της ΛΑΡΚΟ και ο μετακαολίνης που παράγεται με πύρωση εμπορικού καολίνη (Fluka, Ελβετία) στους 750 °C για 2 h. Τα υλικά αυτά χρησιμοποιήθηκαν για τη ρύθμιση του λόγου $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ στο αρχικό μίγμα προκειμένου να διευκολυνθεί ο σχηματισμός αργιλοπυριτικών φάσεων κατά τη διάρκεια της αλκαλικής ενεργοποίησης (Komnitsas, *et al.*, 2019a).

Ως αλκαλικό διάλυμα ενεργοποίησης χρησιμοποιήθηκε υδροξείδιο του νατρίου (NaOH) ή υδροξείδιο του καλίου (KOH) σε ανάμιξη με πυριτικό νάτριο (Na_2SiO_3) σε αναλογία κ.β. 1:1.

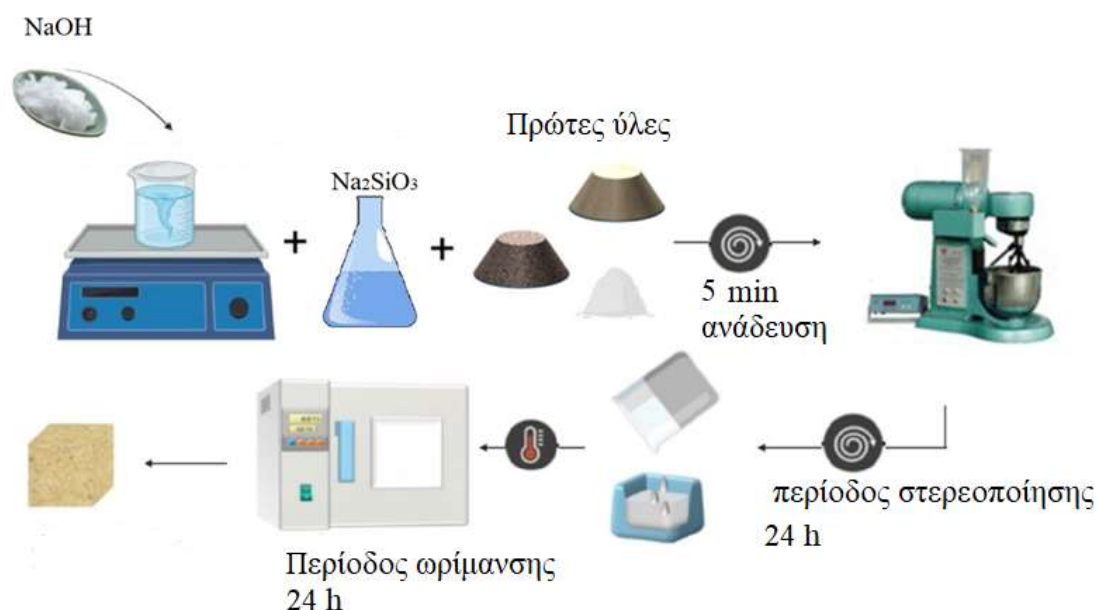
3 Πειραματική διαδικασία

Το δείγμα του μαργαϊκού εδάφους αφού ξηράνθηκε για 24 h στους 100 °C, λειοτριβήθηκε για 2 min σε ραβδόμυλο για επίτευξη κοκκομετρίας με d_{90} μικρότερο από 100 μm . Η σκωρία λειοτριβήθηκε σε ραβδόμυλο για 30 min και στη συνέχεια για την επίτευξη κοκκομετρίας με $d_{90} < 50 \mu\text{m}$ λειοτριβήθηκε 3 min σε δακτυλιόμυλο. Για την κοκκομετρική ανάλυση των υλικών χρησιμοποιήθηκε αναλυτής Laser Mastersizer S, Malvern Instruments. Η κοκκομετρική ανάλυση δίνεται στον παρακάτω [Πίνακα 3.1](#).

Πίνακας 3.1: Κοκκομετρική κατανομή πρώτων υλών

Μέγεθος σωματιδίων (μm)	Μαργαϊκό έδαφος	Σκωρία	Μετακαολίνη
d_{90}	50.65	24.52	25.52
d_{50}	8.73	3.27	8.86
d_{10}	0.39	0.29	2.12

Τα διαλύματα NaOH ή KOH παρασκευάστηκαν με διαλυτοποίηση σφαιριδίων υδροξειδίου του νατρίου ή του καλίου αντίστοιχα σε απιονισμένο νερό, μέχρι την επίτευξη της απαιτούμενης μοριακότητας. Αρχικά, τα διαλύματα NaOH ή KOH και το Na_2SiO_3 αναμιγνύονται, αναδεύονται για 10 min και στη συνέχεια προστίθενται υπό συνεχή ανάδευση τα στερεά υλικά. Η ανάδευση γίνεται με μηχανικό αναδευτήρα για περίπου 5 min και στην συνέχεια ο πολφός που προκύπτει χυτεύεται σε κυβικά μεταλλικά καλούπια $5 \times 5 \times 5 \text{ cm}^3$, τα οποία δονούνται για λίγα λεπτά για την απελευθέρωση τυχόν εγκλωβισμένων φυσαλίδων αέρα. Τα καλούπια παραμένουν σε θερμοκρασία περιβάλλοντος για 24 h με σκοπό την αρχική επαρκή στερεοποίηση. Στη συνέχεια τα δοκίμια που προκύπτουν τοποθετούνται σε πλαστικά σακουλάκια για την αποφυγή της ταχείας εξάτμισης του νερού και αφήνονται να ωριμάσουν (curing) για 24 h σε θερμοκρασία περιβάλλοντος (25 °C) ή σε εργαστηριακό φούρνο στους 40, 60 και 80 °C. Έπειτα, αφήνονται σε θερμοκρασία περιβάλλοντος για 7 και 28 ημέρες και στη συνέχεια προσδιορίζεται η αντοχή τους σε μονοαξονική θλίψη.



Σχήμα 3.1: Απεικόνιση της πειραματικής διαδικασίας.

Αναφέρεται ότι στην αρχή παρασκευάστηκαν δοκίμια αναφοράς (control), μέσω αλκαλικής ενεργοποίησης μόνο του μαργαϊκού εδάφους, της σκωρίας και του μετακαολίνης. Αυτά τα δοκίμια αναφοράς θα επιτρέψουν την αξιολόγηση του δυναμικού του μαργαϊκού εδάφους για αλκαλική ενεργοποίηση και επίσης την αξιολόγηση της επίδρασης των προσθετικών (σκωρία και μετακαολίνης) σε διάφορες αναλογίες.

3.1 Πειραματικές σειρές

Παρασκευάστηκαν 5 σειρές δοκιμών για την δοκιμών και τον προσδιορισμό της αντοχής τους σε θλίψη. Σε όλες τις σειρές ο λόγος υγρών - στερεών (L/S) κυμαινόταν από 0.5 - 0.7.

Στην πρώτη σειρά διαμορφώθηκαν δοκίμια, με μοναδική πρόδρομη ουσία το μαργαϊκό έδαφος, για τη διερεύνηση της βέλτιστης θερμοκρασίας αλκαλικής ενεργοποίησης. Μελετήθηκαν τέσσερεις διαφορετικές θερμοκρασίες, θερμοκρασία περιβάλλοντος (25 °C), 40 °C, 60 °C και 80 °C στις οποίες τα δοκίμια παρέμειναν για 24 h και στη συνέχεια προσδιορίστηκε η αντοχή τους μετά από περίοδο γήρανσης 7 ημερών.

Στη δεύτερη σειρά δοκιμών εξετάστηκε η επίδραση της μοριακότητας του NaOH (2, 4, 6 και 8 mol L⁻¹) για θερμοκρασία ωρίμανσης 80 °C, περίοδο ωρίμανσης 24 h καθώς και περίοδο γήρανσης 7 ημέρες.

Στην τρίτη σειρά εξετάστηκε η επίδραση μιγμάτων διαφορετικών αναλογιών μαργαϊκού εδάφους - σκωρίας υψικαμίνου της ΛΑΡΚΟ με αλκαλική ενεργοποίηση για θερμοκρασία ωρίμανσης 40 και 80 °C, περίοδο ωρίμανσης 24 h και περίοδο γήρανσης 7 ημέρες.

Στην τέταρτη σειρά δοκιμών διερευνήθηκε η αλκαλική ενεργοποίηση μιγμάτων μαργαϊκού εδάφους με άλλα υλικά όπως σκωρία και μετακαολίνη σε αναλογία 70:30 αντίστοιχα (με χρήση διαλύματος NaOH 6 mol/l και ωρίμανση σε θερμοκρασία περιβάλλοντος και στους 80 °C σε εργαστηριακό φούρνο για 24 h. Η αντοχή σε θλίψη προσδιορίστηκε μετά από περίοδο γήρανσης 7 και 28 ημέρες.

Στη πέμπτη σειρά διερευνήθηκε η αλκαλική ενεργοποίηση μιγμάτων μαργαϊκού εδάφους με σκωρία και μετακαολίνη σε αναλογία 70:30 αντίστοιχα (με χρήση διαλύματος KOH 6 mol L⁻¹, ωρίμανση σε θερμοκρασία περιβάλλοντος και 80 °C σε εργαστηριακό φούρνο. Η αντοχή σε θλίψη προσδιορίστηκε μετά από περίοδο γήρανσης 7 ημερών. Στον παρακάτω [Πίνακας 3.2](#) δίδονται οι κωδικοί που θα χρησιμοποιηθούν για την περιγραφή των δοκιμών.

Πίνακας 3.2: Περιγραφή κωδικών δοκιμών.

Κωδικός	Περιγραφή
M	Αλκαλική ενεργοποίηση με μοναδική πρώτη ύλη μαργαϊκό έδαφος
M70SL30	Αλκαλική ενεργοποίηση με αναλογία μαργαϊκού εδάφους – σκωρίας ηλεκτρικής καμίνου ΛΑΡΚΟ, 70:30
M50SL50	Αλκαλική ενεργοποίηση με αναλογία μαργαϊκού εδάφους – σκωρίας ηλεκτρικής καμίνου ΛΑΡΚΟ, 50:50
M70MK30	Αλκαλική ενεργοποίηση με αναλογία μαργαϊκού εδάφους – μετακαολίνη 70:30

3.2 Δοκιμή μονοαξονικής θλίψης

Μετά από περίοδο γήρανσης 7 ή 28 ημερών, τα δοκίμια υποβάλλονται σε δοκιμή μονοαξονικής θλίψης. Οι δοκιμές αυτές έχουν το πλεονέκτημα του απλού τρόπου εφαρμογής και παράλληλα χαρακτηρίζονται από χαμηλό κόστος. Με τη βοήθεια των

δοκιμών μονοαξονικής θλίψης μπορεί να εκτιμηθεί η αποτελεσματικότητα της αλκαλικής ενεργοποίησης και εν συνεχεία οι πιθανές χρήσεις που μπορούν να έχουν τα προϊόντα που προκύπτουν.

Για την παρούσα εργασία οι εν λόγω δοκιμές πραγματοποιήθηκαν στο εργαστήριο «Μηχανικής Πετρωμάτων» του Πολυτεχνείου Κρήτης, με μηχανή MTS 815 (1600 kN) Rock Mechanics Test System με ρυθμό 0.5-1 MPa/s.



Σχήμα 3.2: Δοκιμή μονοαξονικής θλίψης με μηχανή MTS.

Κατά τη δοκιμή προσδιορίσθηκε η αντοχή σε θλίψη του δοκιμίου στο οποίο εφαρμόζονται θλιπτικές τάσεις χωρίς πλευρική υποστήριξη.

Η ταχύτητα φόρτισης ορίσθηκε 0.0047 mm/sec προκειμένου η παραμόρφωση που πρόκυπτε, να είναι της τάξης του 0.5% - 2% του ύψους του δοκιμίου / min.

4 Αναλυτικές τεχνικές χαρακτηρισμού των υλικών

4.1 Μέθοδος περιθλασιμετρίας ακτίνων – X (XRD)

Για τον προσδιορισμό της ορυκτολογικής σύστασης των πρώτων υλών και των δοκιμίων χρησιμοποιήθηκε η μέθοδος της περίθλασης ακτίνων – X (XRD). Για την πραγματοποίηση των αναλύσεων χρησιμοποιήθηκε περιθλασίμετρο τύπου AXSD8 ADVANCE της εταιρείας Bruker. Για την ακριβή ανάλυση των δειγμάτων χρησιμοποιήθηκαν ειδικές συνθήκες ακτινοσκόπησης που περιλαμβάνουν: χρήση λυχνίας Cu, και φίλτρο Ni για την παραγωγή μονοχρωματικής ακτινοβολίας, τάση λυχνίας $U = 35 \text{ kV}$ και ένταση ρεύματος $I = 35 \text{ mA}$ στην περιοχή των γωνιών 2θ μεταξύ $4^\circ - 70^\circ$, με βήμα 0.05° και χρόνο 0.4 s/ανά βήμα . Για την αναγνώριση των ορυκτολογικών φάσεων των δειγμάτων χρησιμοποιήθηκε το λογισμικό Diffrac Plus EVA.

4.2 Μέθοδος φασματομετρίας ακτίνων – X φθορισμού (XRF)

Η μέθοδος της φασματομετρίας ακτίνων – X (X – ray Fluorescence / XRF) χρησιμοποιείται για τον προσδιορισμό της χημικής σύστασης των δειγμάτων και βασίζεται στη μέτρηση της εκλυόμενης ακτινοβολίας κατά το «βομβαρδισμό» του δείγματος με ακτίνες - X.

Παρασκευάστηκαν υάλινα δισκία με σύντηξη του δείγματος και τετραβορικού λιθίου. Για την υαλοποίηση των δειγμάτων χρησιμοποιήθηκε 1.5 g πυρωμένου (1050°C) και λειοτριβημένου δείγματος, το οποίο αναμίχθηκε με 7.5 g συντηκτικού τετραβορικού λιθίου ($\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$). Στη συνέχεια το μίγμα τοποθετήθηκε σε χωνευτήριο πλατίνας, στο οποίο προστέθηκαν τρεις σταγόνες βρωμιούχου λιθίου (LiBr), για να αυξηθεί η ικανότητα του μίγματος να ρέει.

Μετά την παρασκευή των υάλινων δισκίων των δειγμάτων με τη συσκευή M4 Gas Fusion πραγματοποιήθηκε χημική ανάλυση των δειγμάτων με τη μέθοδο φασματομετρίας ακτίνων – X φθορισμού με φασματόμετρο Energy Dispersive (ED) S2 Ranger της Bruker AXS, με χρήση λυχνίας παλλαδίου (Pd), στο Εργαστήριο Ανόργανης Γεωχημείας, Οργανικής Γεωχημείας & Οργανικής Πετρογραφίας της Σχολής Μηχανικών Ορυκτών Πόρων.

4.3 Υπέρυθρη φασματοσκοπία – FTIR

Η υπέρυθρη φασματοσκοπία χρησιμοποιείται για την ποιοτική και ποσοτική ανάλυση οργανικών ενώσεων και τον προσδιορισμό της χημικής δομής ανόργανων ενώσεων, μέσω καταγραφής της απορρόφησης της ακτινοβολίας από υπέρυθρα μήκη κύματος. Οι υπέρυθρες ακτίνες είναι αόρατη ηλεκτρομαγνητική ακτινοβολία με μήκη κύματος μεγαλύτερα από το ορατό φως (το μήκος κύματος της υπέρυθρης ακτινοβολίας κυμαίνεται από 0.78 έως 1000 μm). Η αρχή στην οποία στηρίζεται η υπέρυθρη φασματοσκοπία είναι ότι η απορρόφηση της υπέρυθρης ακτινοβολίας από συγκεκριμένες ομάδες ατόμων πραγματοποιείται για ορισμένα διαστήματα συχνοτήτων (ή μηκών κύματος). Συνεπώς, οι χαρακτηριστικές ζώνες απορρόφησης προσδιορίζουν τις ομάδες των ατόμων που βρίσκονται σε ένα συγκεκριμένο υλικό.

Το υπέρυθρο φάσμα των υλικών ερμηνεύεται βάσει ορισμένων γνωστών περιοχών συχνοτήτων με την απορρόφηση να λαμβάνει χώρα μέσα σε στενά όρια. Ωστόσο πολλές φορές, εξαιτίας διαφόρων παρεμβολών, παρατηρείται κάποια μετατόπιση των ορίων αυτών είτε λόγω της ηλεκτροαρνητικότητας των γειτονικών ζωνών ή ατόμων είτε λόγω της χωρικής γεωμετρίας των μορίων. Ορισμένες ομάδες ατόμων απορροφούν την υπέρυθρη ακτινοβολία σε περισσότερες από μία περιοχές συχνοτήτων. Ο διαχωρισμός των ομάδων αυτών είναι εφικτός μόνο από χαρακτηριστικές περιοχές συχνοτήτων για τις οποίες η ακτινοβολία δεν απορροφάται από όλες τις ομάδες.

Οι ζώνες συχνοτήτων απορρόφησης θεωρείται ότι μπορεί να προέρχονται από δύο ειδών θεμελιώδεις δονήσεις (fundamental vibrations):

- a) Από δονήσεις χημικών δεσμών όπως $\text{C}=\text{O}$, $\text{C}=\text{C}$, $\text{C}=\text{N}$, $-\text{CH}_2-$, $-\text{CH}_3$, και
- b) Από δονήσεις σκελετικών δεσμών όπως για παράδειγμα οι σκελετικές αλυσίδες μορίων, π.χ. $\text{C}-\text{C}-\text{C}-\text{C}$.

Επιπλέον, οι ζώνες συχνοτήτων απορρόφησης δύναται να προκύψουν από:

- δονήσεις στρέψης (stretching vibrations) π.χ. δονήσεις που περιλαμβάνουν αλλαγές στο μήκος των δεσμών των μορίων, και
- δονήσεις κάμψης (deformation ή bending vibrations) π.χ. δονήσεις που περιλαμβάνουν αλλαγές της γωνίας των δεσμών των μορίων.

Κάθε μια από τις δονήσεις αυτές, σε ορισμένες περιπτώσεις προκύπτει από συμμετρικές (symmetric) ή ασύμμετρες (asymmetric) δονήσεις.

Για την ανάλυση με τη μέθοδο FTIR, τα δείγματα λειοτριβήθηκαν και στη συνέχεια αναμίχθηκαν με βρωμιούχο κάλιο KBr σε αναλογία 1:100 κ.β. ώστε να σχηματιστεί ένα ομοιόμορφο λεπτομερές δισκίο. Για την καταγραφή της απορρόφησης της ακτινοβολίας χρησιμοποιήθηκε φασματοφωτόμετρο υπερύθρου Fourier Transform της Perkin – Elmer Model 1000 και κελί (κυψελίδα μεταβαλλόμενης οπτικής διαδρομής) Specac Model 7009 με παράθυρα ZnSe (part No. 7096), στο εργαστήριο Χημείας και Τεχνολογίας Υδρογονανθράκων.

4.4 Ηλεκτρονική Μικροσκοπία – SEM

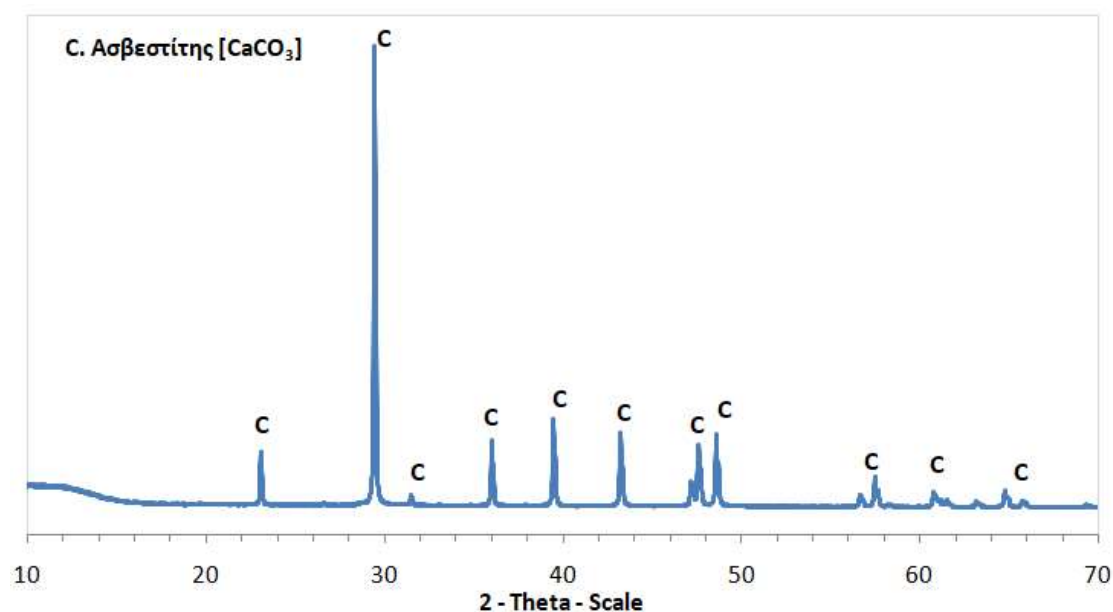
Η SEM παρέχει την καλύτερη φυσική περιγραφή της μορφολογίας των τελικών δοκιμίων της αλκαλικής ενεργοποίησης σε σχέση με άλλες μεθόδους. Για την παρατήρηση της μορφολογίας των γεωπολυμερών χρησιμοποιήθηκε ηλεκτρονικό μικροσκόπιο σάρωσης τύπου JEOL 6380 LV εξοπλισμένο με σύστημα στοιχειακής μικροανάλυσης υπό κενό, πίεσης 30 Pa, δυναμικού 20 kV και απόσταση από τον ανιχνευτή 10 – 12 mm. Σε ότι αφορά την προετοιμασία των δειγμάτων, τα γεωπολυμερή λειοτριβούνται σε μέγεθος περίπου έως 5 mm και παρασκευάζονται στιλπνές τομές για παρατήρηση. Καθότι είναι κακοί ηλεκτρικοί αγωγοί πρέπει να επικαλυφθούν με άνθρακα ή χρυσό κατά περίπτωση (επιγραφίτωση ή επιχρύσωση της επιφάνειας παρατήρησης) καθώς μόνο τα ηλεκτρικά αγωγίμα δείγματα μπορούν να αναλυθούν μικροσκοπικά μέσω της SEM (Komnitsas, *et al.*, 2020).

5 Αποτελέσματα και συζήτηση

5.1 Χαρακτηρισμός πρώτων υλών

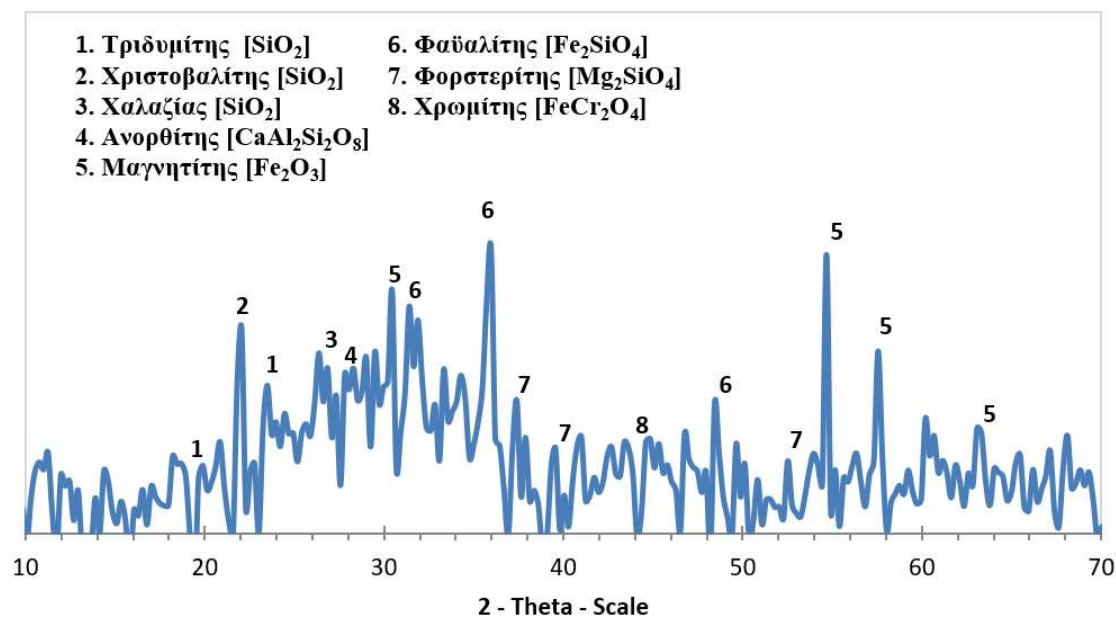
5.1.1 Ορυκτολογική ανάλυση με XRD

Όπως προκύπτει από το ακτινοδιάγραμμα του XRD ([Σχήμα 5.1](#)) η κύρια ορυκτολογική φάση του μαργαϊκού εδάφους είναι ο ασβεστίτης (CaCO_3).



Σχήμα 5.1: Ακτινοδιάγραμμα XRD μαργαϊκού εδάφους.

Το διάγραμμα XRD της σκωρίας όπως προκύπτει από το λογισμικό Diffract EVA δείχνει ότι οι κύριες ορυκτολογικές φάσεις που υπάρχουν είναι ο μαγνητίτης (Fe_3O_4), ο χαλαζίας (SiO_2), ο ανορθίτης ($\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$), ο χρωμίτης (FeCr_2O_4), ο χριστοβαλίτης (SiO_2), ο φορστερίτης (Mg_2SiO_4), ο φαυαλίτης (Fe_2SiO_4) και ο τριδυμίτης (SiO_2). Επίσης, η σκωρία της ΛΑΡΚΟ περιέχει υψηλή ποσότητα άμορφου υλικού (περίπου 50%) το οποίο απεικονίζεται με την ευρεία καμπύλη που σχηματίζεται από 25 – 40° στο ακτινοδιάγραμμα (Komnitsas, et al., 2009; Zaharaki & Komnitsas, 2009).



Σχήμα 5.2: Ακτινοδιάγραμμα XRD σκωρίας ηλεκτρικής καμίνου της LAPKO.

5.1.2 Χημική ανάλυση με XRF

Οι χημικές αναλύσεις των υλικών πραγματοποιήθηκαν με δοκιμή φθορισμού ακτίνων – X (XRF) και παρουσιάζονται στον Πίνακα 5.1 που ακολουθεί.

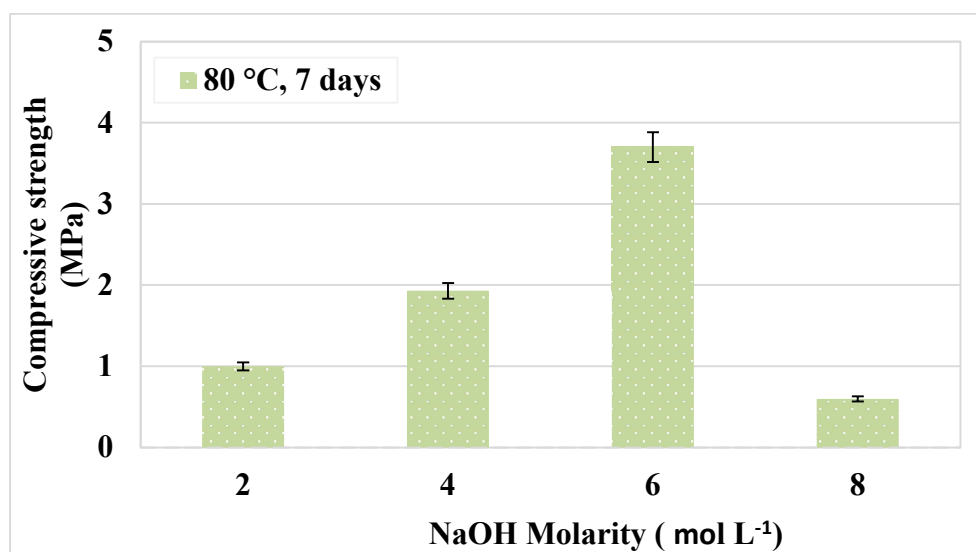
Πίνακας 5.1: Χημική ανάλυση των υλικών που χρησιμοποιήθηκαν

Οξείδια	Περιεκτικότητα (κ.β. %)	
	Μαργαϊκό έδαφος	Σκωρία
Fe₂O₃	0.53	43.82
SiO₂	0.55	32.74
Al₂O₃	0.66	8.31
CaO	52.10	3.72
MgO	1.00	2.83
SO₃	0.28	0.21
MnO	0.01	0.42
Cr₂O₃	-	3.12
K₂O	0.03	-
Na₂O	0.05	-
TiO₂	0.01	-
Total	54.39	95.17
LOI	45.09	-

5.2 Αντοχή σε θλίψη

5.2.1 Επίδραση της μοριακότητας του NaOH

Στο παρακάτω Σχήμα 5.3 παρουσιάζεται η αντοχή σε μονοαξονική θλίψη των αλκαλικά ενεργοποιημένων δοκιμίων που παράγονται από μαργαϊκό έδαφος ως συνάρτηση της μοριακότητας του διαλύματος NaOH, σε θερμοκρασία ωρίμανσης 80 °C και περίοδο γήρανσης 7 ημερών. Φαίνεται ότι η μέγιστη τιμή αντοχής σε θλίψη ήταν 3.7 MPa για διάλυμα NaOH 6 mol L⁻¹ ενώ οι τιμές για τις υπόλοιπες μοριακότητες ήταν σαφώς μικρότερες.

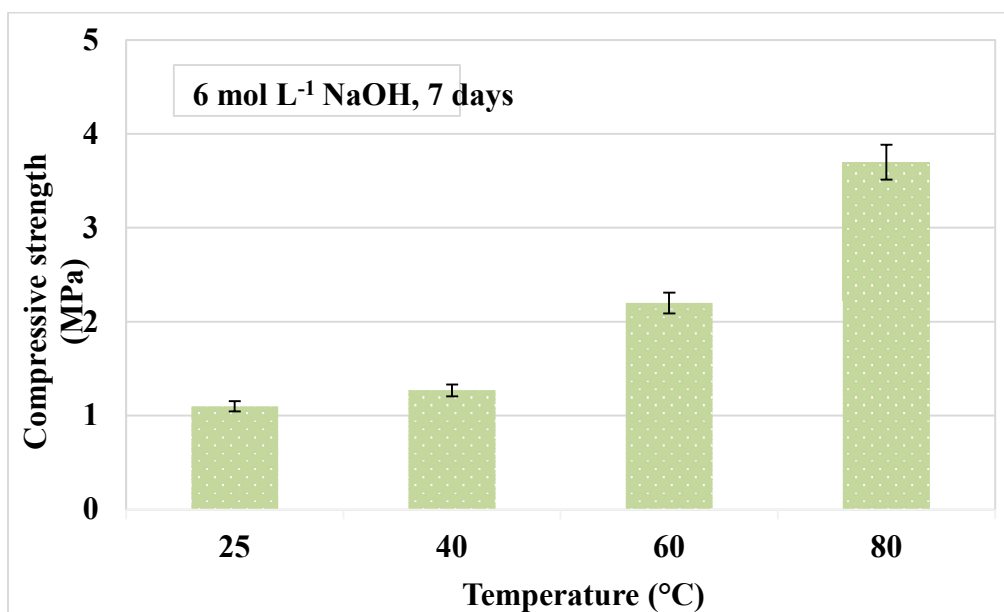


Σχήμα 5.3: Επίδραση της μοριακότητας του διαλύματος NaOH στην αντοχή των αλκαλικά ενεργοποιημένων δοκιμίων από μαργαϊκό έδαφος, θερμοκρασία ωρίμανσης 80 °C, περίοδος ωρίμανσης 24 h, περίοδος γήρανσης 7 ημέρες.

5.2.2 Επίδραση της θερμοκρασίας ωρίμανσης

Η αντοχή σε θλίψη των παραγόμενων δοκιμίων με μαργαϊκό έδαφος ως το μόνο πρόδρομο υλικό, με χρήση διαλύματος NaOH 6 mol L⁻¹, ως συνάρτηση της θερμοκρασίας ωρίμανσης (25, 40, 60 και 80 °C) παρουσιάζεται στο Σχήμα 5.4. Από τα αποτελέσματα φαίνεται ότι η θερμοκρασία επηρεάζει σημαντικά την αντοχή σε θλίψη των αλκαλικά ενεργοποιημένων υλικών. Όπως προκύπτει, στους 80 °C η αντοχή είναι σημαντικά μεγαλύτερη (3.7 MPa) σε σύγκριση με την θερμοκρασία περιβάλλοντος (1.1 MPa). Είναι γνωστό ότι η υψηλότερη θερμοκρασία ωρίμανσης επιταχύνει τον ρυθμό των αντιδράσεων μεταξύ των πρόδρομων υλικών και του διαλύματος ενεργοποίησης και βελτιώνει τη συμπύκνωση των αργιλοπηριτικών δομών και τη

δημιουργία γέλης (gel), συνεπώς με τον τρόπο αυτό δημιουργείται καλύτερη μικροδομή και τα δοκίμια αποκτούν μεγαλύτερη αντοχή (Komnitsas, *et al.*, 2020).



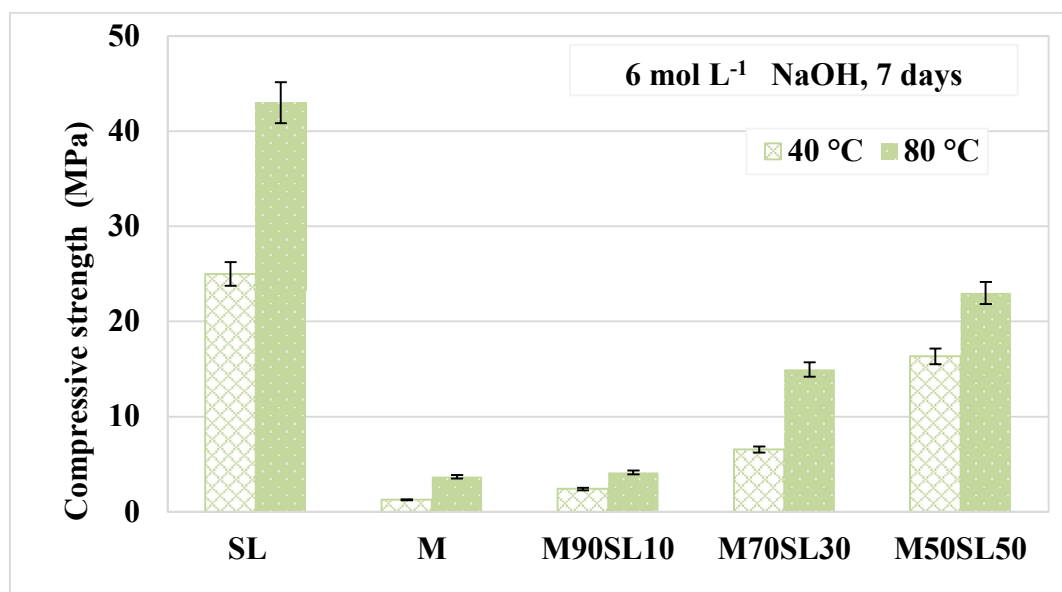
Σχήμα 5.4: Επίδραση της θερμοκρασίας ωρίμανσης στην αντοχή των αλκαλικά ενεργοποιημένων δοκιμίων από μαργαϊκό έδαφος. Μοριακότητα διαλύματος NaOH 6 mol L⁻¹, περίοδος ωρίμανσης 24 h, περίοδος γήρανσης 7 ημέρες.

Από τα αποτελέσματα αυτά προκύπτει ότι το μαργαϊκό έδαφος έχει μικρό εγγενές δυναμικό αλκαλικής ενεργοποίησης, συνεπώς για την περαιτέρω μελέτη της διεργασίας και την παρασκευή δοκιμίων με μεγαλύτερη αντοχή σε θλίψη απαιτείται η προσθήκη και άλλων πρόδρομων υλικών.

5.2.3 Επίδραση της προσθήκης σκωρίας ή μετακαολίνη

Στο [Σχήμα 5.5](#) απεικονίζεται η αντοχή σε θλίψη των αλκαλικά ενεργοποιημένων δοκιμίων συναρτήσει της θερμοκρασίας ωρίμανσης, μετά από περίοδο γήρανσης 7 ημερών, για διαφορετικά ποσοστά ανάμιξης μαργαϊκού εδάφους - σκωρίας ηλεκτρικής καμίνου. Χρησιμοποιήθηκαν αναλογίες μαργαϊκού εδάφους - σκωρίας 90:10, 70:30 και 50:50 αντίστοιχα. Η ωρίμανση των γεωπολυμερών πραγματοποιήθηκε σε θερμοκρασίες 40 και 80 °C σε εργαστηριακό φούρνο για 24 h. Παρατηρείται, ότι η ανάμιξη μαργαϊκού εδάφους με σκωρία οδήγησε σε σημαντική αύξηση της αντοχής σε θλίψη των παραγόμενων δοκιμίων. Πιο συγκεκριμένα, παρατηρείται ότι η αντοχή των δοκιμίων, με πρόδρομο υλικό μόνο την σκωρία είναι αρκετά υψηλή, 25 και 43 MPa για θερμοκρασία ωρίμανσης 40 και 80 °C αντίστοιχα, σε σχέση με την αντοχή των δοκιμίων όταν χρησιμοποιήθηκε μόνο μαργαϊκό έδαφος (M), 3.7 MPa. Προσθήκη 10

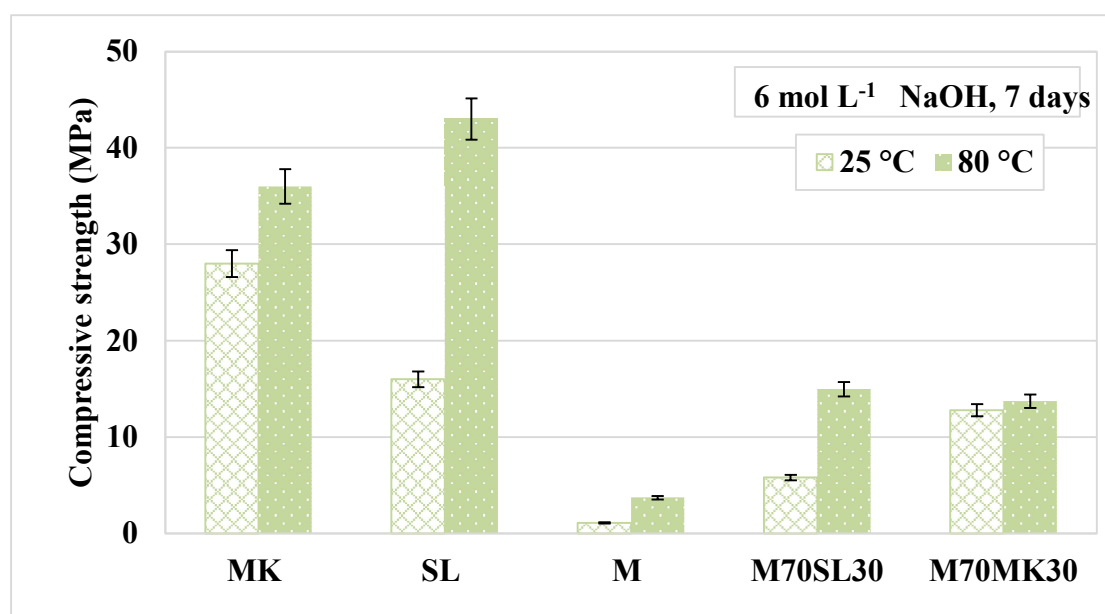
% κ.β. σκωρίας οδήγησε σε μικρή αύξηση της αντοχής των δοκιμίων (M90SL10) σε 4.1 MPa. Αύξηση του ποσοστού της σκωρίας στο αρχικό μίγμα σε 30 και 50 % κ.β. έδωσε δοκίμια με αρκετά μεγαλύτερη αντοχή σε θλίψη, 14.5 και 23.0 MPa αντίστοιχα, για θερμοκρασία ωρίμανσης 80 °C. Μικρότερη αντοχή σε θλίψη, παρόλα αυτά όμως ικανοποιητική, προσδιορίζεται σε χαμηλότερη θερμοκρασία ωρίμανσης (40 °C). Πιο συγκεκριμένα, ενώ η αντοχή του δοκιμίου που περιείχε μόνο μαργαϊκό έδαφος ήταν 1.3 MPa, το δοκίμιο με προσθήκη σκωρίας 30 % (M70SL30) είχε αντοχή 6.6 MPa και το δοκίμιο με προσθήκη σκωρίας 50 % (M50SL50) 16.3 MPa.



Σχήμα 5.5: Επίδραση της ανάμιξης μαργαϊκού εδάφους – σκωρίας σε αναλογία 90:10, 70:30 και 50:50 σε συνάρτηση με τη θερμοκρασία ωρίμανσης στην αντοχή των αλκαλικά ενεργοποιημένων δοκιμίων. Μοριακότητα διαλύματος NaOH 6 mol L⁻¹, περίοδος ωρίμανσης 24 h, περίοδος γήρανσης 7 ημέρες, (δίνεται και η αντοχή των control δοκιμίων τα οποία περιέχουν μόνο σκωρία (SL) και μαργαϊκό έδαφος (M)).

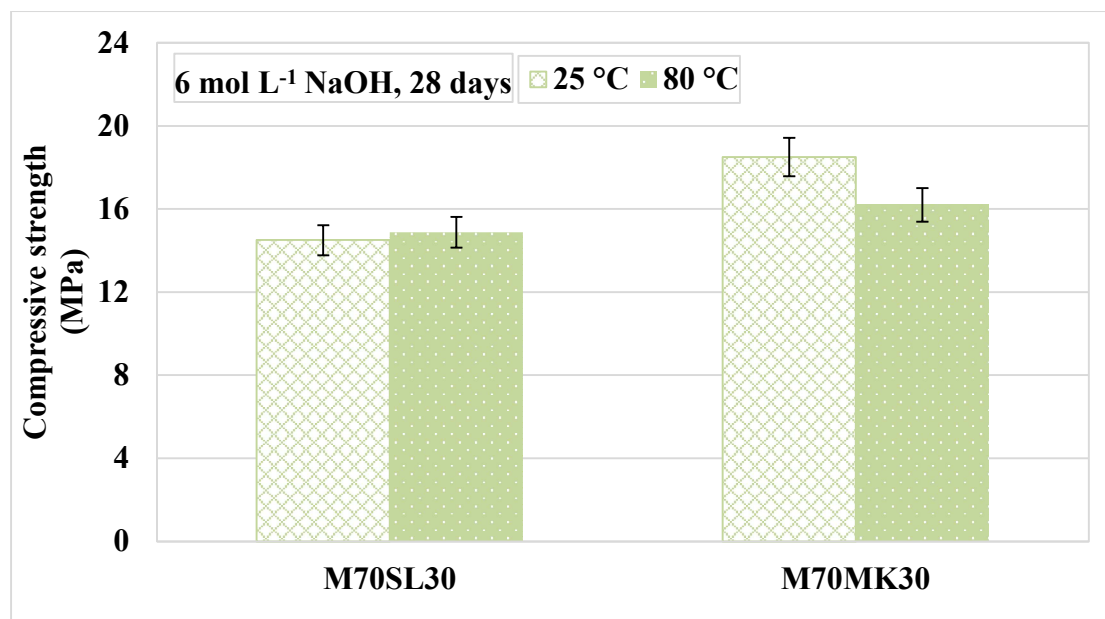
Στο Σχήμα 5.6 απεικονίζεται η αντοχή σε θλίψη των αλκαλικά ενεργοποιημένων δοκιμίων συναρτήσει της θερμοκρασίας ωρίμανσης όταν προστίθενται διαφορετικά πρόδρομα υλικά στο αρχικό μίγμα σε ποσοστό 30%, δηλαδή σκωρία (δοκίμιο M70SL30) και μετακαολίνης (δοκίμιο M70MK30). Η ωρίμανση των αλκαλικά ενεργοποιημένων υλικών πραγματοποιήθηκε σε θερμοκρασίες 25 και 80 °C σε εργαστηριακό φούρνο για 24 h και η αντοχή προσδιορίστηκε μετά από 7 ημέρες γήρανσης. Παρατηρείται, ότι η ανάμιξη του μαργαϊκού εδάφους με σκωρία όπως έχει ήδη αναφερθεί οδήγησε σε αύξηση της αντοχής σε θλίψη των δοκιμίων. Ενθαρρυντικά, είναι τα αποτελέσματα και κατά την ωρίμανση σε θερμοκρασία περιβάλλοντος (25 °C). Πιο συγκεκριμένα, η αντοχή των δοκιμίων όταν χρησιμοποιήθηκε μόνο σκωρία ή μόνο μετακαολίνης ήταν 16 και 28 MPa ενώ, όταν χρησιμοποιήθηκε μόνο μαργαϊκό έδαφος

(M) ήταν 1.1 MPa (θερμοκρασία ωρίμανσης 25 °C, 7 ημέρες γήρανσης). Η προσθήκη 30 % σκωρίας επί του μαργαϊκού εδάφους οδήγησε σε δοκίμια με αντοχή σε θλίψη 5.8 MPa, ενώ η προσθήκη 30% μετακαολίνη σε αντοχή 12.8 MPa, για θερμοκρασία ωρίμανσης 40 °C. Αύξηση της θερμοκρασίας ωρίμανσης στους 80 °C όπως ήδη έχει αναφερθεί έδωσε καλύτερη αντοχή τόσο για το δοκίμιο M70SL30 όσο και για το M70MK30. Στην ανάμιξη με μετακαολίνη η αύξηση μεταξύ 40 και 80 °C ήταν αμελητέα αφού από τα 12.8 MPa η αντοχή αυξήθηκε σε 13.7 MPa. Αυτό οφείλεται στο γεγονός ότι η αλκαλική ενεργοποίηση του μετακαολίνη γίνεται ευκολότερα σε σχέση με τη σκωρία, ακόμη και σε χαμηλή θερμοκρασία μετά από μικρή σχετικά περίοδο ωρίμανσης 7 ημερών (Komnitsas *et al.*, 2019b).



Σχήμα 5.6: Επίδραση της προσθήκης σκωρίας και μετακαολίνη σε αναλογία 30:70 με το μαργαϊκό έδαφος στην αντοχή σε θλίψη των δοκιμίων συναρτήσει της θερμοκρασίας ωρίμανσης (25 και 80 °C) μετά από αλκαλική ενεργοποίηση των μιγμάτων. Μοριακότητα διαλύματος NaOH 6 mol L⁻¹, περίοδος ωρίμανσης 24 h, περίοδος γήρανσης 7 ημέρες. Δίνονται οι τιμές των control δοκιμίων του μετακαολίνη (MK), της σκωρίας (SL) και του μαργαϊκού εδάφους (M).

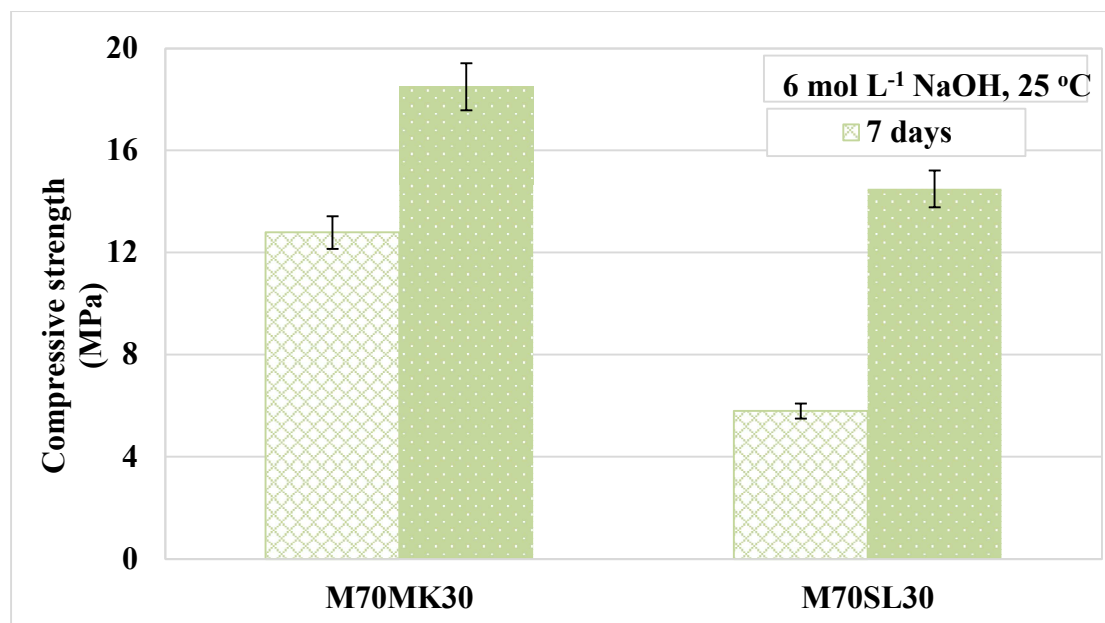
Το Σχήμα 5.7 παρουσιάζει την αντοχή σε θλίψη των δοκιμίων M70SL30 και M70MK30 συναρτήσει της θερμοκρασίας ωρίμανσης 25 και 80 °C για περίοδο ωρίμανσης 28 ημερών. Για ωρίμανση σε θερμοκρασία περιβάλλοντος η αντοχή σε θλίψη του δοκιμίου M70SL30 ήταν αρκετά ικανοποιητική στα 14.5 MPa λίγο μικρότερη από το M70MK30 στο οποίο προσδιορίστηκε 18.5 MPa. Ακόμη, προκύπτει ότι η επίδραση της θερμοκρασίας ωρίμανσης και για τα δύο δοκίμια ήταν σχεδόν αμελητέα, επειδή προφανώς ο χρόνος ωρίμανσης είναι μεγάλος και οι αντιδράσεις αλκαλικής ενεργοποίησης ολοκληρώνονται συντομότερα, ακόμη και σε χαμηλή θερμοκρασία.



Σχήμα 5.7: Επίδραση της θερμοκρασίας ωρίμανσης (25 και 80 °C) στην αντοχή σε θλίψη των δοκιμίων M70SL30 και M70MK30 μετά από αλκαλική ενεργοποίηση. Μοριακότητα διαλύματος NaOH 6 mol L⁻¹, περίοδος ωρίμανσης 24 h, περίοδος γήρανσης 28 ημέρες.

5.2.4 Επίδραση του χρόνου γήρανσης

Στο Σχήμα 5.8 φαίνεται η επίδραση του χρόνου γήρανσης (7 και 28 ημέρες) στην αντοχή των δοκιμίων μαργαϊκού εδάφους - σκωρίας και μαργαϊκού εδάφους - μετακαολίνη 70:30 με διάλυμα ενεργοποίησης 6 mol L⁻¹ NaOH. Όπως προκύπτει, ο χρόνος γήρανσης επιδρά σημαντικά και θετικά στην αντοχή σε θλίψη η οποία μετά από 28 ημέρες αυξάνεται από 5.8 σε 14.5 MPa για το M70SL30 και από 12.8 σε 18.5 MPa για το M70MK30. Αυτό μπορεί να εξηγηθεί από το γεγονός ότι σε χαμηλές θερμοκρασίες ο ρυθμός των αντιδράσεων αλκαλικής ενεργοποίησης, σε αναλογία με τις ποζολανικές, γίνεται με βραδύτερο ρυθμό και ως εκ τούτου απαιτείται περισσότερος χρόνος να ολοκληρωθούν οι αντιδράσεις.



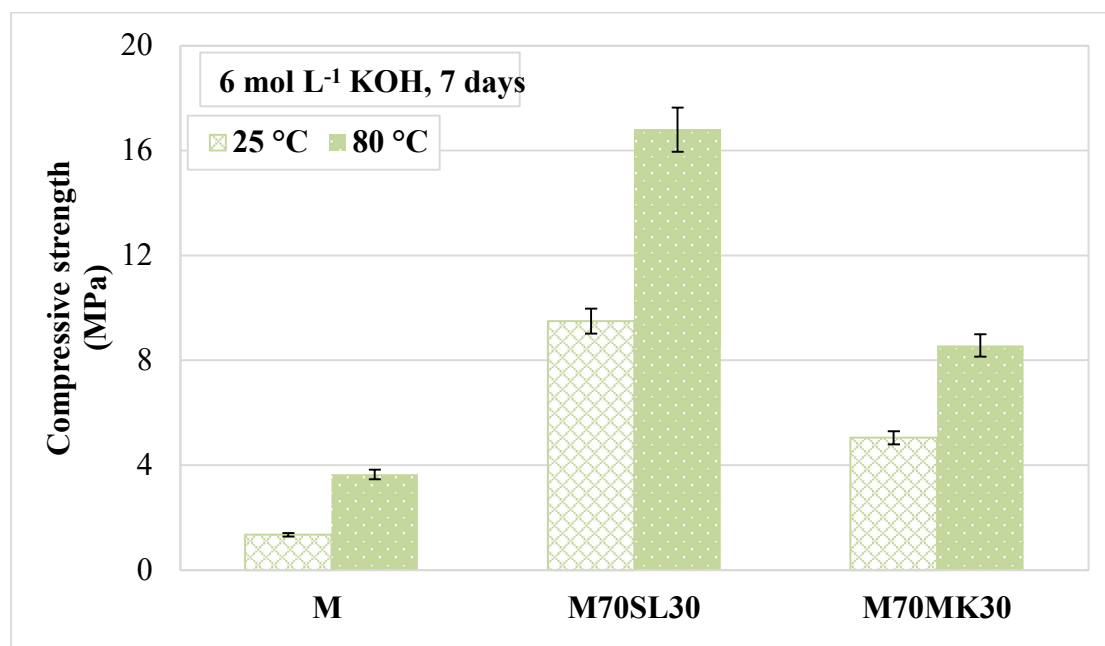
Σχήμα 5.8: Επίδραση του χρόνου γήρανσης στην αντοχή των δοκιμίων από μίγμα μαργαϊκού εδάφους – σκωρίας και μαργαϊκού εδάφους - μετακαολίνη 70:30 % κ.β μετά από αλκαλική ενεργοποίηση με NaOH 6 mol L^{-1} και ωρίμανση σε θερμοκρασία περιβάλλοντος (25°C) για 24 h.

5.2.5 Επίδραση του διαλύματος ενεργοποίησης

Στη συνέχεια, εξετάστηκε η αλκαλική ενεργοποίηση του μαργαϊκού εδάφους χρησιμοποιώντας KOH ως διάλυμα ενεργοποίησης το οποίο επίσης αναμείχθηκε με Na_2SiO_3 πριν τη χρήση του. Επιλέχθηκε η συγκέντρωση 6 mol L^{-1} διότι αυτή έδωσε την βέλτιστη τιμή αντοχής σε θλίψη για το αλκαλικό διάλυμα NaOH .

Στο Σχήμα 5.9 απεικονίζεται η αντοχή σε θλίψη των αλκαλικά ενεργοποιημένων δοκιμίων συναρτήσει της θερμοκρασίας ωρίμανσης για τα δοκίμια M70SL30 και M70MK30. Η ωρίμανση των αλκαλικά ενεργοποιημένων δοκιμίων πραγματοποιήθηκε σε θερμοκρασία περιβάλλοντος 25°C και 80°C σε εργαστηριακό φούρνο για 24 h. Παρατηρείται, ότι η ανάμιξη του μαργαϊκού εδάφους με σκωρία οδήγησε σε αύξηση της αντοχής σε θλίψη των δοκιμίων για αύξηση της θερμοκρασίας ωρίμανσης, με χρήση KOH ως διαλύματος ενεργοποίησης. Πιο συγκεκριμένα, για ωρίμανση σε θερμοκρασία περιβάλλοντος η αντοχή σε θλίψη όταν χρησιμοποιήθηκε μόνο μαργαϊκό έδαφος ως πρόδρομο υλικό (M) ήταν 1.4 MPa , ενώ με την προσθήκη σκωρίας αυξήθηκε στα 9.5 MPa και με προσθήκη μετακαολίνη η αντοχή σε θλίψη ήταν 5.1 MPa . Η αύξηση της θερμοκρασίας ωρίμανσης στους 80°C βελτίωσε την αντοχή του δοκιμίου μόνο με μαργαϊκό έδαφος σε 3.7 MPa , μεγάλη ήταν η αύξηση και με την προσθήκη σκωρίας καθώς έφτασε στα 16.8 MPa , ενώ με τον μετακαολίνη

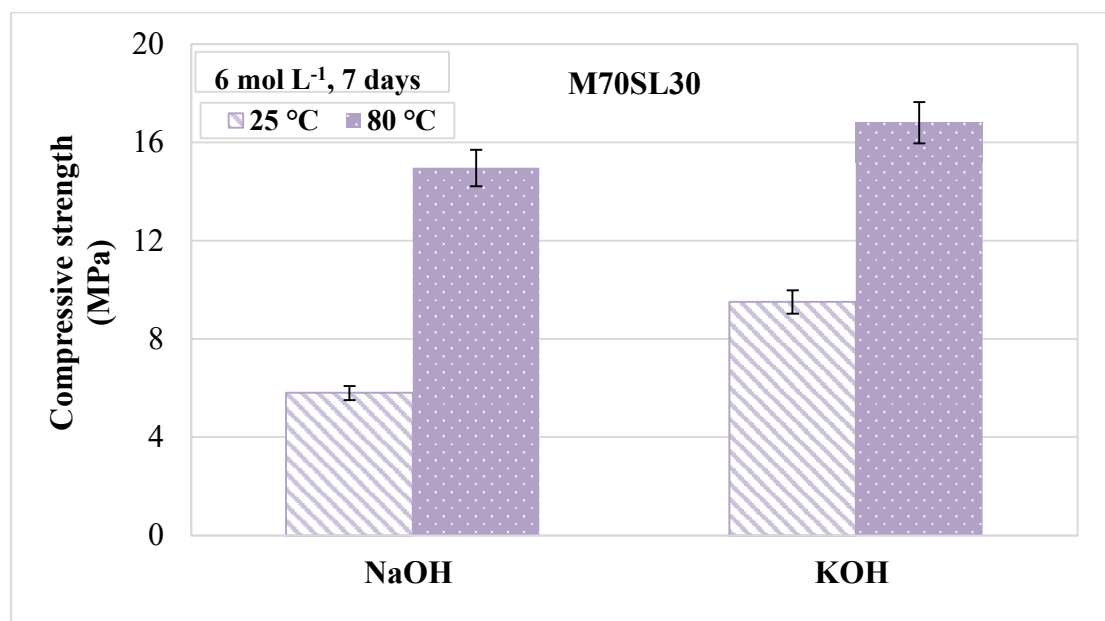
προσδιορίστηκε στα 8.6 MPa. Είναι εμφανές ότι η προσθήκη σκωρίας δίνει υψηλότερες τιμές αντοχής σε θλίψη και στις δύο θερμοκρασίες ωρίμανσης.



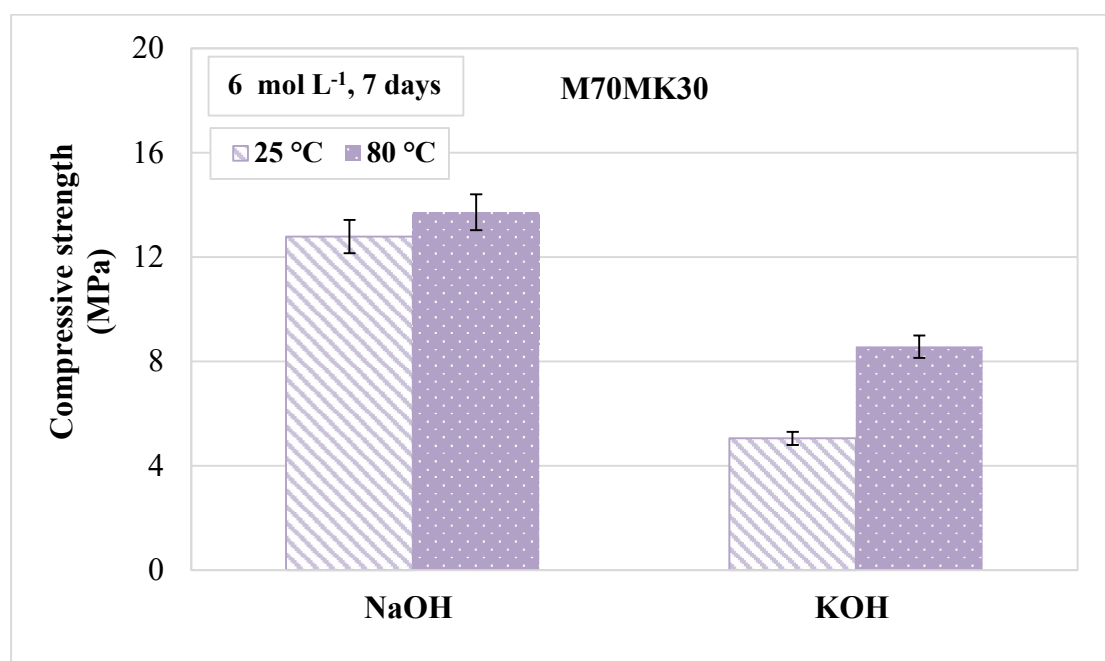
Σχήμα 5.9: Επίδραση της προσθήκης σκωρίας και μετακαολίνη σε αναλογία 30:70 με το μαργαϊκό έδαφος στην αντοχή σε θλίψη συναρτήσει της θερμοκρασίας ωρίμανσης (25 και 80 °C) μετά από αλκαλική ενεργοποίηση με χρήση διαλύματος KOH. Μοριακότητα διαλύματος KOH 6 mol L⁻¹, περίοδος ωρίμανσης 24 h, περίοδος γήρανσης 7 ημέρες.

Το Σχήμα 5.10 δείχνει την επίδραση του διαλύματος ενεργοποίησης (NaOH, KOH) μοριακότητας 6 mol L⁻¹ στην αντοχή των δοκιμών μαργαϊκού εδάφους - σκωρίας 70:30 % κ.β (M70SL30) μετά από ωρίμανση σε θερμοκρασίες 25 °C και 80 °C για 24 h και περίοδο γήρανσης 7 ημερών. Όπως προκύπτει από τα δεδομένα το διάλυμα ενεργοποίησης KOH παρουσιάζει ελαφρώς καλύτερη συμπεριφορά και για τις 2 θερμοκρασίες ωρίμανσης. Στους 25 °C η αντοχή σε θλίψη του δοκιμίου M70SL30 αυξάνεται από 5.8 σε 9.5 MPa, ενώ η αντίστοιχη αύξηση για τους 80 °C είναι πολύ μικρή από 15.0 σε 16.8 MPa.

Αντίστοιχα, το Σχήμα 5.11 δείχνει την επίδραση του διαλύματος ενεργοποίησης (NaOH, KOH) μοριακότητας 6 mol L⁻¹ στην αντοχή των δοκιμών μαργαϊκού εδάφους - μετακαολίνη 70:30 % κ.β (M70MK30) μετά από ωρίμανση σε θερμοκρασίες 25 °C και 80 °C για 24 h και περίοδο γήρανσης 7 ημερών. Όπως προκύπτει από τα δεδομένα το διάλυμα ενεργοποίησης KOH παρουσιάζει σαφώς υποδεέστερη αποτελεσματικότητα και για τις 2 θερμοκρασίες ωρίμανσης. Στους 25 °C η αντοχή σε θλίψη του δοκιμίου M70MK30 μειώνεται από 12.8 σε 5.1 MPa, ενώ η αντίστοιχη μείωση για τους 80 °C είναι αντίστοιχη από 13.7 σε 8.6 MPa.



Σχήμα 5.10: Επίδραση του διαλύματος ενεργοποίησης (NaOH, KOH) μοριακότητας 6 mol L⁻¹ στην αντοχή των δοκιμών μαργαϊκού εδάφους – σκωρίας 70:30 % κ.β (M70SL30) μετά από ωρίμανση σε θερμοκρασίες 25°C και 80 °C για 24 h και περίοδο γήρανσης 7 ημερών.



Σχήμα 5.11: Επίδραση του διαλύματος ενεργοποίησης (NaOH, KOH) μοριακότητας 6 mol L⁻¹ στην αντοχή των δοκιμών μαργαϊκού εδάφους – μετακαολίνη 70:30 % κ.β μετά από ωρίμανση σε θερμοκρασίες 25°C και 80 °C για 24 h και περίοδο γήρανσης 7 ημερών.

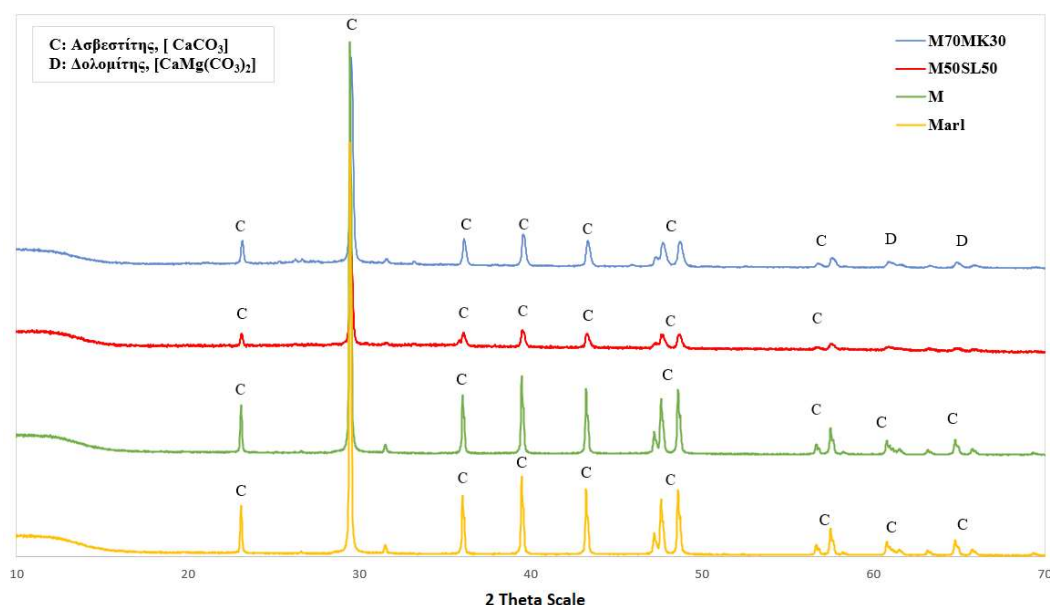
Από τα Σχήμα 5.10 και Σχήμα 5.11 προκύπτει ότι η επιλογή του διαλύματος ενεργοποίησης εξαρτάται από τα χαρακτηριστικά των προδρόμων υλικών και μπορεί να διαφέρει ανά περίπτωση, όπως για παράδειγμα κατά την αλκαλική ενεργοποίηση μιγμάτων μαργαϊκού εδάφους – σκωρίας ή μετακαολίνη.

6 Χαρακτηρισμός αλκαλικά ενεργοποιημένων υλικών

6.1 Ορυκτολογικές αναλύσεις - XRD

Στο Σχήμα 6.1 δίδονται τα ακτινοδιαγράμματα των δοκιμίων M, M50SL50 και M70MK30, όπως επίσης και του αρχικού μαργαϊκού εδάφους (Marl).

Όπως προκύπτει από τα διαγράμματα η κύρια φάση σε όλα τα δοκίμια είναι ο ασβεστίτης (CaCO_3) ενώ στο δοκίμιο M70MK30 παρουσιάζεται και δολομίτης ($\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$). Στο δοκίμιο M δεν παρατηρείται σημαντική διαφορά στις κορυφές του ασβεστίτη, γεγονός που υποδηλώνει ότι ο ασβεστίτης δεν συμμετέχει ιδιαίτερα στις αντιδράσεις της αλκαλικής ενεργοποίησης. Αντίθετα, στα δοκίμια M50SL50 και M70MK30 οι κορυφές του ασβεστίτη μειώνονται σημαντικά. Αυτό μπορεί να οφείλεται στην προσθήκη σκωρίας ή μετακαολίνη, τα οποία έχουν υψηλό δυναμικό αλκαλικής ενεργοποίησης με αποτέλεσμα την παραγωγή επαρκούς αριθμού ιόντων πυριτίου και αργιλίου που συμμετέχουν στις αντιδράσεις και στην ανάπτυξη του πολυμερικού δικτύου (Komnitsas et al., 2020, 2021).

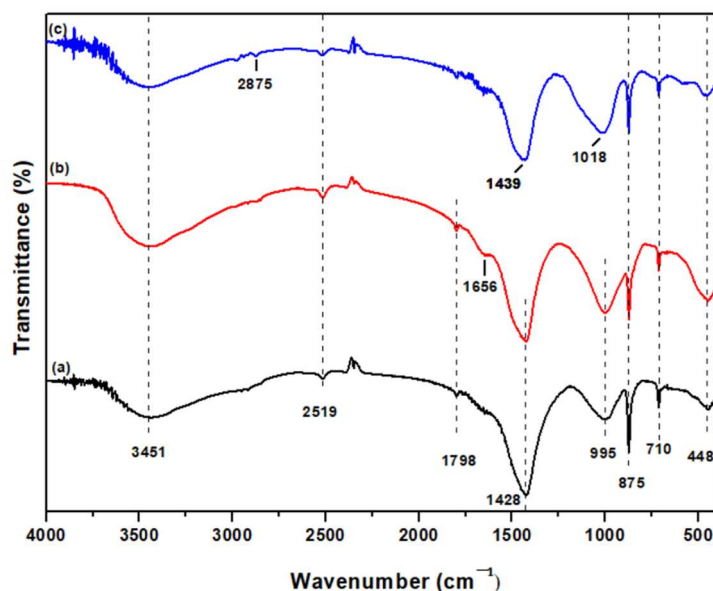


Σχήμα 6.1: Ακτινοδιαγράμματα XRD αλκαλικά ενεργοποιημένων δοκιμίων και του αρχικού μαργαϊκού εδάφους.

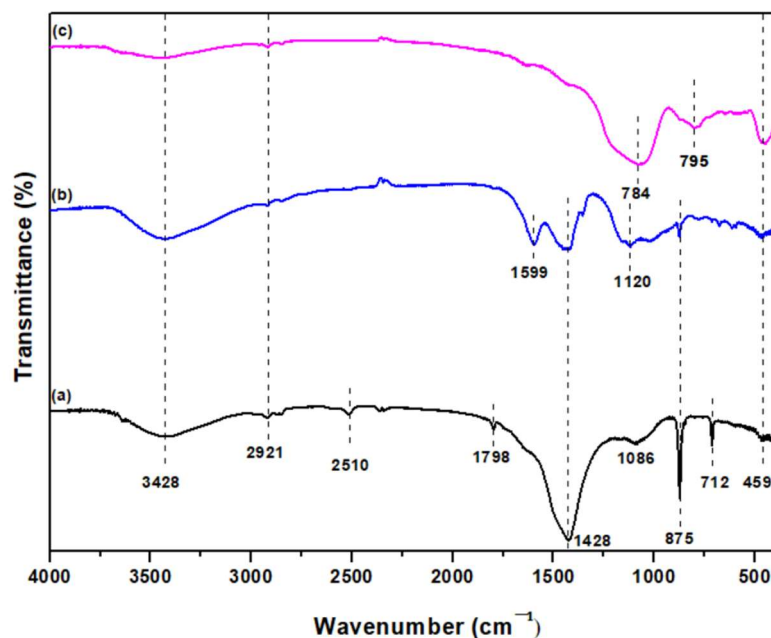
6.2 Υπέρυθρη φασματοσκοπία FTIR

Στα Σχήμα 6.2 και Σχήμα 6.3 φαίνονται τα φάσματα του FTIR των αλκαλικά ενεργοποιημένων υλικών, τα οποία έχουν παραχθεί από μαργαϊκό έδαφος και από μίγματα μαργαϊκού εδάφους με σκωρία ή μετακαολίνη καθώς, και των πρώτων υλών που έχουν χρησιμοποιηθεί, δηλ. του μαργαϊκού εδάφους, της σκωρίας και του

μετακαολίνη, αντίστοιχα. Από το Σχήμα 6.3 παρατηρείται ότι τα φάσματα των δοκιμίων είναι σχεδόν ίδια παρά το γεγονός ότι η μικροδομή τους αλλάζει. Συγκεκριμένα, παρατηρείται ότι οι κορυφές στα 875, 1428 και 1798 cm^{-1} παραμένουν ίδιες και μετά την αλκαλική ενεργοποίηση. Οι κορυφές στα 875 και 710 cm^{-1} αποδίδονται σε κάμψη του CO_3^{2-} (Komnitsas, et al., 2019a).



Σχήμα 6.2: Φάσματα FTIR δοκιμίων διαφορετικών αλκαλικά ενεργοποιημένων υλικών.
(a) Δοκίμιο M (b) Δοκίμιο M50SL50 (c) Δοκίμιο M70MK30



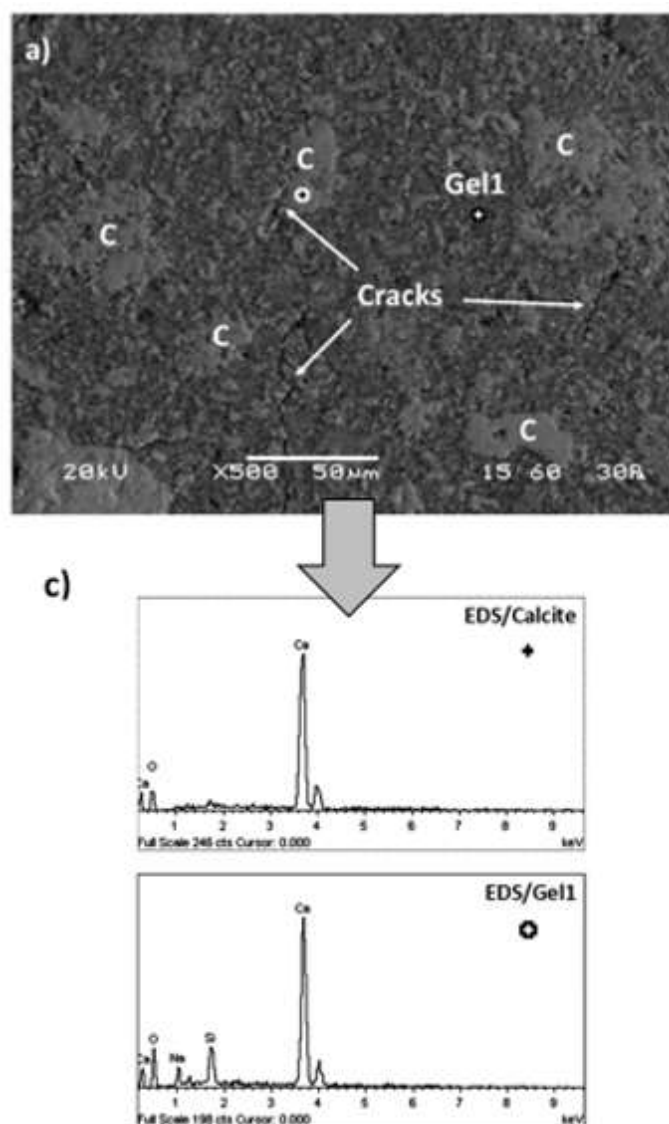
Σχήμα 6.3: Φάσματα FTIR των πρώτων υλών. (α) μαργαϊκό έδαφος (β) σκυρία (γ) μετακαολίνη

Η κορυφή στα 459 cm^{-1} , η οποία έχει μετατοπιστεί στα 448 cm^{-1} (Σχήμα 6.3), μπορεί να αποδοθεί σε δονήσεις κάμψης των Si – O – Si και O – Si – O (Bernal et al., 2011 –

Ricciotti et al., 2017). Η μετατόπιση της κορυφής από τα 3428 cm^{-1} στα 3451 cm^{-1} (*Σχήμα 6.2*) οφείλεται σε δονήσεις στρέψης των δεσμών O – H και δονήσεις κάμψης των δεσμών H – OH. Ομοίως και για την κορυφή στα 1656 cm^{-1} (*Yan et al., 2012*). Επιπλέον, η κορυφή 1599 cm^{-1} αποδίδεται στην παρουσία χημικά συνδεδεμένου νερού (*Komnitsas et al., 2021*). Οι κορυφές $995, 1086, 1018\text{ cm}^{-1}$ μπορούν να αποδοθούν σε ασύμμετρες δονήσεις στρέψης των ζωνών Si/Al – O – Si που υποδηλώνουν τη δημιουργία αργιλοπυριτικού πολφού (Ca/Na – A – S – H) (*Mabroum et al., 2022*). Οι ζώνες στα 2519 και 1428 cm^{-1} αποδίδονται σε δεσμούς C = O που υπάρχουν στον ασβεστίτη και σε δονήσεις στρέψης των μονάδων O – C – O (*Cheng et al., 2010*). Η κορυφή στα 1439 cm^{-1} προκύπτει από την διάσπαση των ανθρακικών αλάτων (*Mabroum et al., 2023, Cheng et al., 2010*), ενώ η κορυφή 1798 cm^{-1} αποδίδεται σε ανθρακικά άλατα ασβεστίου (*Rakhimova et al., 2018*).

6.3 Ηλεκτρονική μικροσκοπία σάρωσης (SEM)

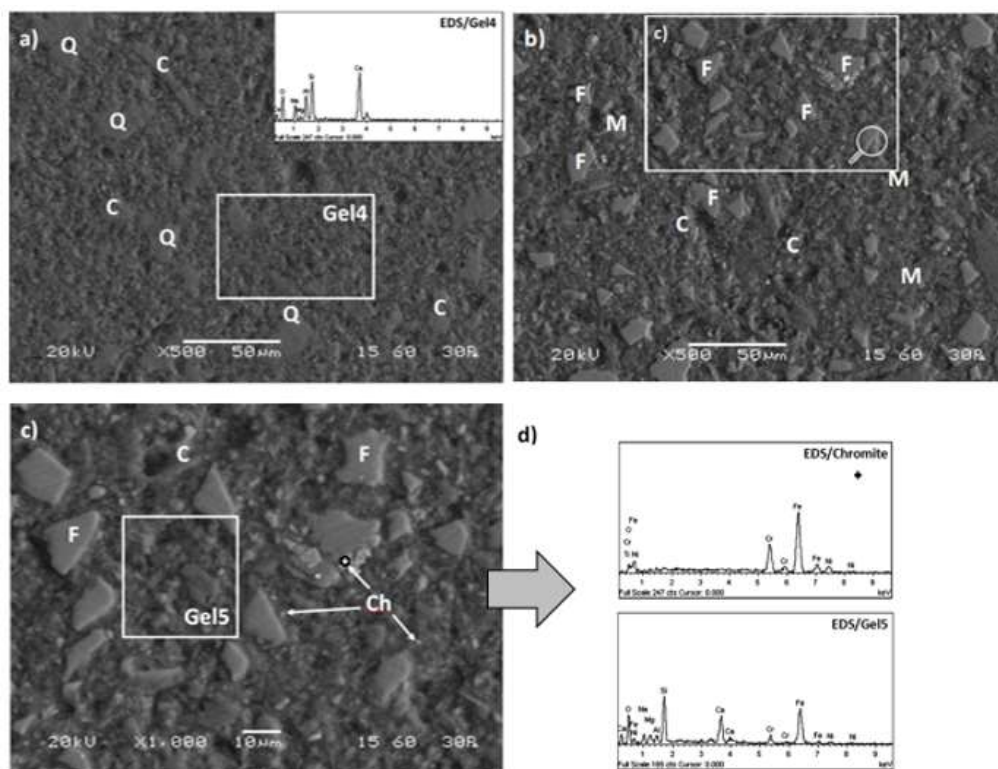
Στις παρακάτω εικόνες παρουσιάζονται φωτογραφίες οπισθοσκέδασης ηλεκτρονίων (BSI) από ηλεκτρονικό μικροσκόπιο σάρωσης (SEM) επιλεγμένων αλκαλικά ενεργοποιημένων δοκιμίων. Η μελέτη του δοκιμίου που προήλθε από αλκαλική ενεργοποίηση μαργαϊκού εδάφους με διάλυμα NaOH 6 mol L^{-1} και θερμοκρασία ωρίμανσης $80\text{ }^{\circ}\text{C}$ έδειξε την παρουσία μικρορωγμών ($<10\text{ }\mu\text{m}$) στην πολυμερική μήτρα και ετερογενή πορώδη δομή στην οποία υπάρχουν μεγάλοι κόκκοι ασβεστίτη ($>30\text{ }\mu\text{m}$) με αιχμηρές άκρες που δεν έχουν αντιδράσει (*Σχήμα 6.4a,c*). Η ενδιάμεση περιοχή μεταξύ των κόκκων της μάργας αποτελείται από γέλη (C,N)-S-H (G1) η οποία έχει μικρή συνοχή και συνεπώς η αντοχή που αποκτάται (3.7 MPa) είναι μικρή.



Σχήμα 6.4: Φωτογραφία οπισθοσκέδασης ηλεκτρονίων σε λεπτές στιλπνές τομές επιλεγμένων δοκιμίων από αλκαλική ενεργοποίηση μαργαϊκού εδάφους (c) παρουσία φάσεων που δεν αντέδρασαν, το σχηματισμό συσσωματωμάτων / νέων φάσεων και ανόργανης γέλης (C : ασβεστίτης, L: λαρνίτης, Gel 1 ανάμιξη (C,N)-S-H γέλη.

Όπως παρουσιάζεται στην Σχήμα 6.5(a,c), σημαντικές διαφορές παρατηρήθηκαν στη μικροδομή δοκιμίων από αλκαλική ενεργοποίηση διαφόρων μιγμάτων μαργαϊκού εδάφους και προσθετικών (σκωρία και μετακαολίνη) στις βέλτιστες συνθήκες (NaOH 6 mol L⁻¹, θερμοκρασία ωρίμανσης 80 °C). Έτσι, η μικροδομή του δοκιμίου μάργας – μετακαολίνη με αρχικό λόγο μαζών 70:30 (M70MK30) χαρακτηρίζεται από μικρότερους σε μέγεθος και αριθμό αδιάλυτους κόκκους (ασβεστίτη και χαλαζία) και το σχηματισμό πυκνού και ομοιογενούς πολυμερικού δικτύου με ελάχιστες ορατές ρωγμές σε σχέση με το δοκίμιο M. Ο μετακαολίνης που είναι πλούσιος σε Al και Si ισορροπεί / ρυθμίζει το πολύ υψηλό ποσοστό CaO που περιέχεται στη μάργα (53.80%

Πίνακας 5.1) και έτσι προσφέρει θέσεις πυρήνωσης όσο προχωρά η αλκαλική ενεργοποίηση και βοηθά στο σχηματισμό ανόργανης γέλης. Πάντως, η διαλυτοποίηση του ασβεστίτη και ο σχηματισμός $\text{Ca}(\text{OH})_2$ μπορεί να επηρεάσει σε κάποιο βαθμό τη διαλυτοποίηση του μετακαολίνης (Kalinkin *et al.*, 2020). Αυτό έχει ως αποτέλεσμα το δοκίμιο M70MK30 να αποκτήσει ικανοποιητική αντοχή (13.7 MPa).



Σχήμα 6.5: Φωτογραφίες οπισθοσκέδασης ηλεκτρονίων σε λεπτές στιλπνές τομές επιλεγμένων δοκιμίων από αλκαλική ενεργοποίηση (a) M70MK30 και (b,c) M50SL50 που προέκυψαν από συνθήκες (NaOH 6 molL⁻¹, θερμοκρασία ωρίμανσης 80 °C). Η φασματοσκοπία ενεργειακής διασποράς (EDS) σε διάφορες θέσεις και περιοχές (σημειωμένες με τετράγωνα με λευκά περιγράμματα) δείχνει την παρουσία αδιάλυτων φάσεων και νεοσχηματιθείσας γέλης (C: Ασβεστίτης, M: Μαγνητίτης F: Φαυλίτης Gel4: ανάμιξη (C,N)-S-H γέλη, Gel5: ανάμιξη ((C,N)-S-H γέλη με χαμηλό ποσοστό % Ca).

Όπως φαίνεται στην Σχήμα 6.5(b,c) η ανάμιξη μάργας και σκωρίας σε ποσοστό 50:50 οδηγεί στο σχηματισμό δοκιμίου (M50SL50) χωρίς εμφανείς ρωγμές και συνεκτική μικροδομή που περιέχει κόκκους μαγνητίτη και ασβεστίτη που έχουν υποστεί σημαντική οξείδωση / διαλυτοποίηση / διάσπαση και περιβάλλονται από ομοιόμορφα κατανομημένη γέλη με τσιμεντοειδή δομή (Komnitsas *et al.*, 2019b). Η Σχήμα 6.5c (μεγέθυνση της τετραγωνικής περιοχής του Σχήμα 6.5b) δείχνει με ικανοποιητική λεπτομέρεια το σχηματισμό γέλης που περιέχει επιφανειακά διαλυτοποιημένους κόκκους σκωρίας και λεπτούς ή μεγαλύτερους σε μέγεθος κρυστάλλους χρωμίτη (FeCr_2O_4) (Σχήμα 6.5d). Αυτή η ικανοποιητική μικροδομή δικαιολογεί την υψηλότερη

αντοχή σε θλίψη του δοκιμίου M50SL50 (23.0 MPa) που είναι η μεγαλύτερη από όλα τα δοκίμια που παρασκευάστηκαν.

6.4 Άλλες φυσικές ιδιότητες

Κάποιες φυσικές ιδιότητες επιλεγμένων αλκαλικά ενεργοποιημένων υλικών όπως είναι η πυκνότητα, το πορώδες και η υδατοαπορροφητικότητα προσδιορίστηκαν σύμφωνα με το πρότυπο ΕΛΟΤ EN ISO 10545.03 (1997). Επιλέχτηκαν 3 δοκίμια με βάση την τιμή της αντοχής σε θλίψη. Τα αποτελέσματα φαίνονται στον Πίνακα 6.1.

Πίνακας 6.1: Φυσικές ιδιότητες επιλεγμένων αλκαλικά ενεργοποιημένων υλικών.

AAM	Αντοχή σε θλίψη (MPa)	Πορώδες (%)	Φαινόμενη Πυκνότητα (g/cm ³)	Υδατο-απορροφητικότητα (%)
M	3.7	34.33	1.25	27.34
M50SL50	23	17.20	1.87	9.20
M70MK30	13.7	17.72	1.70	10.38

Μεγάλη διαφορά παρατηρείται στο πορώδες ανάμεσα στο M και τα M50SL50 και M70MK30 όπως αναμένεται με βάση τις τιμές των δοκιμών αυτών σε αντοχή σε θλίψη. Με την προσθήκη σκωρίας ή μετακαολίνη το πορώδες μειώνεται κατά 50%, επειδή η μικροδομή των δοκιμών αυτών είναι πολύ πιο πυκνή και συνεκτική. Επίσης, πολύ μεγάλη διαφορά παρατηρείται και στην υδατοαπορροφητικότητα, η οποία στο δοκίμιο M50SL50 είναι σχεδόν το 1/3 από την τιμή του M. Η διαφορά αυτή αναμένεται καθώς είναι ένας δείκτης που επηρεάζεται από το πορώδες. Τέλος, οι τιμές της φαινόμενης πυκνότητας των δοκιμών M50SL50 και M70MK30 είναι σχεδόν ίδιες, ενώ για το δοκίμιο M η πυκνότητα είναι μικρότερη.

7 Σύγκριση με άλλες εργασίες

Στον Πίνακα 7.1 επιχειρείται σύγκριση των αποτελεσμάτων της παρούσας διατριβής με αποτελέσματα προηγούμενων εργασιών με αλκαλική ενεργοποίηση μαργών/αργιλικών εδαφών διαφορετικής προέλευσης και σύστασης.

Οι *Rakhimova et al.*, (2018) μελέτησαν την αλκαλική ενεργοποίηση πυρωμένης μάργας στους 800 °C για 3 h, η οποία είχε υψηλή περιεκτικότητα σε ασβεστίτη (57.08% κ.β) και υψηλό ποσοστό άμορφης φάσης (34 κ.β. %). Το διάλυμα ενεργοποίησης που χρησιμοποιήθηκε ήταν το ένυδρο μεταπυριτικό νάτριο ($\text{Na}_2\text{SiO}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$). Η πάστα ωρίμασε σε θερμοκρασία περιβάλλοντος, ενώ η αντοχή των δοκιμίων σε θλίψη μετά από 28 ημέρες γήρανσης ήταν αρκετά υψηλή, 34 MPa. Όταν η μάργα αντικαταστάθηκε από 50% ασβεστόλιθο με περιεκτικότητα σε ασβεστίτη 90% κ.β και χαλαζία 9% κ.β, η αντοχή σε θλίψη αυξήθηκε σε 39.2 MPa.

Οι *Mabroum et al.*, (2022), μελέτησαν την αλκαλική ενεργοποίηση μάργας από φωσφορικά παραπροϊόντα, μετά από πύρωση στους 750 °C για 2 h. Η αλκαλική ενεργοποίηση έγινε με διάλυμα NaOH 10 mol L⁻¹ καθαρότητας 97% αναμεμιγμένο με Na_2SiO_3 . Ο λόγος $\text{Na}_2\text{SiO}_3/\text{NaOH}$ ήταν 0.5 και η αναλογία υγρού προς στερεού (L/S) 1.3. Η αντοχή σε θλίψη προσδιορίστηκε στις 7, 14, 28 και 120 ημέρες και ήταν 2.3, 3.85, 9.20 και 38 MPa αντίστοιχα.

Επιπλέον, έχουν γίνει μελέτες για σταθεροποίηση αργιλικών εδαφών με ανάμιξη σκωρίας ή γυαλιού η οποία οδήγησε σε προϊόντα με υψηλή ή χαμηλή αντοχή σε θλίψη ανάλογα με τις πειραματικές συνθήκες (*Singhi, et al.*, 2017); *Tajaddini et al.*, 2023). Παρατηρήθηκε ότι όσο αυξάνεται η περίοδος γήρανσης αυξάνεται και η αντοχή σε θλίψη. Αυτό συμβαίνει λόγω των συνεχιζόμενων αντιδράσεων γεωπολυμερισμού που έχουν ως αποτέλεσμα την δημιουργία πυκνής και συμπαγούς δομής. Αυτό είναι κάτι που παρατηρήθηκε και από ανάλυση με ηλεκτρονική μικροσκοπία σάρωσης (SEM).

Πίνακας 7.1: Σύγκριση με αποτελέσματα άλλων εργασιών με αλκαλική ενεργοποίηση μαργών / αργιλικών εδαφών διαφορετικής προέλευσης και σύστασης

Υλικό	Τύπος υλικού/ Προέλευση	Σύσταση %	Αλκαλικό διάλυμα	Συνθήκες		Αντοχή σε θλίψη (MPa)	Πηγή
				θ (°C)	Περίοδος ωρίμανσης (ημ.)		
Μάργα (πύρωση 800 °C, 3h)	Ρωσία	40.56% SiO ₂	Na ₂ SiO ₃ ·5H ₂ O	25±5	28	34.0	Rakhimova et al., 2018
Μάργα (πύρωση 800 °C) - Ασβεστόλιθος 1:1		40.26% CaO				39.2	
		9.3% Al ₂ O ₃ 4.66% Fe ₂ O ₃					
					7	2.3	
Μάργα (πύρωση 750 °C, 2 h)	Φωσφορικό παραπροϊόν/ Μαρόκο	46% SiO ₂	10 mol L ⁻¹ NaOH, Na ₂ SiO ₃	25±5	14	3.9	Mabroum et al., 2022
		14.60% CaO			28	9.2	
		12.50% MgO			120	38	

Αργιλικό έδαφος – Σκωρία 50:50		Όριο υδαρότητας 37.7%	12 mol L ⁻¹ NaOH			25	
Αργιλικό έδαφος – Σκωρία 80:20	Silchar Ινδία	Όριο πλασιμότητας 23.6% Δείκτης πλασιμότητας 14.1%	12 mol L ⁻¹ NaOH – Na ₂ SiO ₃	25	28	15.1	Sighi et al., 2017
Αργιλικό έδαφος – 5% κ.β. γυαλιού και σκωρία χαλκού	Ιράν	Περιεκτικότητα αργιλικών 13.5% Όριο πλασιμότητας 27.5% Δείκτης πλασιμότητας 14.2%	1 -6 mol L ⁻¹ NaOH	25	7 - 56	0.6 – 0.7	Tajaddini et. al., 2023
Μαργαϊκό έδαφος					28	1.17	
Μαργαϊκό έδαφος – Σκωρία 70:30	Πτολεμαΐδα - Αμύνταιον	52.18% CaO 0.98% MgO 0.74% Al ₂ O ₃ 0.59% SiO ₂	6 mol L ⁻¹ NaOH, Na ₂ SiO ₃	25	7	5.8	Αυτή η εργασία
Μαργαϊκό έδαφος – Σκωρία 70:30					28	14.5	

8 Συμπεράσματα - προτάσεις

Τα μαργαϊκά εδάφη χρήζουν σε πολλές περιπτώσεις βελτίωση των μηχανικών τους παραμέτρων. Επιπλέον, λόγω της χαμηλής περιεκτικότητάς τους σε αργίλιο και πυρίτιο έχουν περιορισμένη δυνατότητα αλκαλικής ενεργοποίησης. Για να ξεπεραστεί αυτό το πρόβλημα, τα μαργαϊκά εδάφη αναμίχθηκαν με σκωρία και μετακαολίνη που θεωρούνται πλούσια αργιλοπυριτικά υλικά και έχουν σημαντική ικανότητα αλκαλικής ενεργοποίησης.

Τα αποτελέσματα της διατριβής αυτής δείχνουν πως όταν η αναλογία μαργαϊκού εδάφους και σκωρίας είναι 50:50 στο αρχικό μίγμα, η αντοχή σε θλίψη των παραγόμενων αλκαλικά ενεργοποιημένων δοκιμίων με ενεργοποιητή αλκαλικό διάλυμα NaOH είναι ικανοποιητική. Η τιμή προσεγγίζει τα 23 MPa, για θερμοκρασία ωρίμασης 80 °C και περίοδο γήρανσης 7 ημερών. Όταν το ποσοστό μαργαϊκού εδάφους - μετακαολίνη είναι 70:30 τα δοκίμια απέκτησαν αντοχή σε θλίψη 18.5 MPa με ωρίμανση σε θερμοκρασία περιβάλλοντος μετά από περίοδο γήρανσης 28 ημερών.

Η χρήση αλκαλικού διαλύματος KOH ως ενεργοποιητή προκαλεί μικρή αύξηση της αντοχής των δοκιμίων που προέρχονται από αλκαλική ενεργοποίηση μιγμάτων μαργαϊκού εδάφους - σκωρίας αλλά επιδρά σαφώς αρνητικά στην αντοχή σε θλίψη των δοκιμίων που προέρχονται από αλκαλική ενεργοποίηση μιγμάτων μαργαϊκού εδάφους - μετακαολίνη.

Η χρήση αναλυτικών τεχνικών και ειδικά της ηλεκτρονικής μικροσκοπίας σάρωσης επιτρέπει την μελέτη της μικροδομής των δοκιμίων και την διαλεύκανση των μηχανισμών που λαμβάνουν χώρα κατά την αλκαλική ενεργοποίηση των πρόδρομων υλικών για την παραγωγή αλκαλικά ενεργοποιημένων δοκιμίων ή τη σταθεροποίηση χαλαρών σχηματισμών όπως είναι τα ασβεστιτικά μαργαϊκά εδάφη.

Από τα αποτελέσματα της διατριβής προκύπτει πως είναι δυνατή η αξιοποίηση και σταθεροποίηση των μαργαϊκών εδαφών, και άλλων χαλαρών σχηματισμών με αντίστοιχες ιδιότητες, μέσω αλκαλικής ενεργοποίησης για την παραγωγή υλικών με αποδεκτές φυσικές και μηχανικές ιδιότητες που θεωρούνται κατάλληλα για διάφορες χρήσεις. Η αξιοποίηση αυτή θα μπορούσε να έχει πολλά περιβαλλοντικά οφέλη, αφού θα μπορούσε να αντικαταστήσει ή να περιορίσει την χρήση και επομένως την

παραγωγή του τσιμέντου με αποτέλεσμα να μειώνονται οι εκπομπές CO₂ και να περιορίζονται σημαντικά οι περιβαλλοντικές επιπτώσεις σε παγκόσμια κλίμακα.

Βιβλιογραφία

Ελληνική Βιβλιογραφία

1. ΕΛΟΤ EN ISO 10545.03, (1997), HELLENIC STANDARD, Ceramic tiles – Part 3: Determination of water absorption, apparent porosity, apparent relative density and bulk density.
2. Στειακάκης, Ε.Κ., (2003). Συμπεριφορά Ανοικτών Εκσκαφών Μεγάλου Βάθους Έρευνα Γεωτεχνικών Παραμέτρων και Κινητικότητας Εδαφών στο Λιγνιτικό Πεδίο Πτολεμαΐδας – Αμυνταίου. Πολυτεχνείο Κρήτης, Χανιά 2003.

Ξένη Βιβλιογραφία

1. Adewuyi G. Yusuf., 2021. Recent Advances in Fly-Ash-Based Geopolymers: Potential on the Utilization for Sustainable Environmental Remediation. Acs Omega. <https://doi.org/10.1021/acsomega.1c00662>.
2. ASTM D4318-00, (1990) Standard Test Methods for Liquid Limit, Plastic Limit and Plasticity Index of Soils.
3. Bahmani, M., Fatehi, H., Noorzad, A., Hamed, J., 2019. Biological soil improvement using new environmental bacteria isolated from northern Iran. Environmental Geotechnics. <https://doi.org/10.1680/jenge.18.00176z>
4. Bernal, S.A., Provis, J.L., Rose, V., Gutierrez. R.M. 2011. Evolution of binder structure in sodium silicate-activated slag-metakaolin blends, Cement and Concrete Composites 33, 46-54, <https://doi.org/10.1016/j.cemconcomp.2010.09.004>
5. Cheng H., Frost R.L., Yang J., Liu Q., He J., 2010. Infrared and infrared emission spectroscopic study of typical Chinese kaolinite and halloysite, Spectrochim Acta A Mol Biomol Spectrosc. 77 1014–1020, <https://doi.org/10.1016/j.saa.2010.08.039>
6. Davidovits, J., (1994). Geopolymers: Inorganic polymeric new materials, J. Materials Education, 16, 91-139.
7. Du, Y.-J., Yu, B.-W., Liu, K., Jiang, N.-J., Liu, M.D., 2017. Physical, hydraulic, and mechanical properties of clayey soil stabilized by lightweight alkali-activated slag geopolymer. J. Mater. Civ. 29 (2), 04016217. [http://dx.doi.org/10.1061/\(ASCE\)MT.1943-5533.0001743](http://dx.doi.org/10.1061/(ASCE)MT.1943-5533.0001743)
8. Farhangi, V., Karakouzian, M., Geertsema, M., 2020. Effect of micropiles on clean sand liquefaction risk based on CPT and SPT. Appl. Sci. 10, 3111. <https://doi.org/10.3390/app10093111>
9. Gopalakrishnan, R., Chinnaraju, K., 2019. Durability of ambient cured alumina silicate concrete based on slag/fly ash blends against sulfate environment. Construct. Build. Mater. 204, 70-83. <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2019.01.153>
10. Hakkou R., Benzaazoua M., Bussière B., 2016. Valorization of Phosphate Waste Rocks and Sludge from the Moroccan Phosphate Mines: Challenges and Perspectives, Procedia Eng. 138 110–118. <https://doi.org/10.1016/j.proeng.2016.02.068>.
11. Jahandari, S., Saberian, M., Zivari, F., Li, J., Ghasemi, M., Vali, R., 2017. Experimental study of the effects of curing time on geotechnical properties of stabilized clay with lime and geogrid. Int. J. Geotech. Eng. 13 (2), 1-12. <https://doi.org/10.1080/19386362.2017.1329259>
12. Kalinkin, A.M., Gurevich, B.I., Myshenkov, M.S., Chislov, M.V., Kalinkina, E.V., Zvereva, I.A., Cherkezova-Zheleva, Z., Paneva, D., Petkova, V., 2020. Synthesis of Fly Ash-Based Geopolymers: Effect of Calcite Addition and Mechanical Activation. Minerals 10, 827. <https://doi.org/10.3390/min10090827>
13. Komnitsas K, Soultana A, Bartzas G., 2021. Marble Waste Valorization through Alkali Activation. Minerals, 11, 46. <https://doi.org/10.3390/min11010046>.
14. Komnitsas K., Yurramendi L., Bartzas G., Karmali V., Petrakis E., 2020. Factors affecting co-valorization of fayalitic and ferronickel slags for the production of alkali

- activated materials. *Science of the Total Environment*, 721, 137753. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2020.137753>
15. Komnitsas, K., Bartzas, G., Karmali, V., Petrakis, E., Kurylak, W., Pietek, G., Kanasiewicz, J., 2019a. Assessment of Alkali Activation Potential of a Polish Ferronickel Slag. *Sustainability* 11, 1863. <https://doi.org/10.3390/su11071863>.
16. Komnitsas, K., Petrakis, E., Bartzas, G., Karmali, V. (2019b (Komnitsas, 2019), *Science of the Total Environment*, 665:347-357, <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2019.01.381>
17. Komnitsas, K., Zaharaki, D., 2007. Geopolymerisation. A review and prospects for the minerals industry. *Miner. Eng.* 20, 1261–1277. <https://doi.org/10.1016/j.mineng.2007.07.011>.
18. Komnitsas, K., Zaharaki, D., Perdikatsis, V., 2009. Effect of synthesis parameters on the compressive strength of low-calcium ferronickel slag inorganic polymers. *J. Hazard. Mater.* 161, 760–768. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2008.04.055>.
19. Lemougna, P.N., Nzeukou, A., Aziwo, B., Tchamba, A., Wang, K.-T., Melo, U.C., Cui, X.- M., 2020. Effect of slag on the improvement of setting time and compressive strength of low reactive volcanic ash geopolymers synthesized at room temperature. *Mater. Chem. Phys.* 239, 122077.
20. Lemougna, P.N., Wang, K.-T., Tang, Q., Nzeukou, A., Billong, N., Melo, U.C., Cui, X.M., 2018. Review on the use of volcanic ashes for engineering applications. *Resour. Conserv. Recycl.* 137, 177-190. <https://doi.org/10.1016/j.resconrec.2018.05.031>
21. Mabroum, S., Moukannaa, S., Machi, A.El., Taha, Y., Benzaazoua, M., Hakkou, R., 2020. Mine wastes based geopolymers: A critical review, *Clean. Eng. Technol.* 1 100014, <https://doi.org/10.1016/j.clet.2020.100014>.
22. Mabroum, S., Garcia-Lodeiro, I., Blanco-Varela, M.T., Taha, Y., Chhaiba, S., Indris, S., Benzaazoua, M., Mansori, M., Hakkou, R. 2023. Formation of C—S—H and M—S—H gels in alkali-activated materials based on marl by-products from phosphate mines, *Construction and Building Materials*, 365, 130029. <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2022.130029>.
23. Mabroum, S., Taha, Y., Benzaazoua, M., Hakkou, R. 2022. Recycling of marls from phosphate by-products to produce alkali activated geopolymers, *Materials Today: Proceedings* 51, 1931–1936. <https://doi.org/10.1016/j.matpr.2021.03.206>.
24. Mc Lellan, B.C., Williams, R.P., Lay, J., Van Riessen, A., Corder, G.D., 2011. Costs and carbon emissions for geopolymer pastes in comparison to ordinary portland cement. *J. Clean. Prod.* 19 (9-10), 1080-1090. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2011.02.010>
25. Mehrab Nodehi and Vahid Mohamad Taghvaei 2022. Alkali – Activated Materials and Geopolymer: a Review of common Precursors and Activators Addressing Circular Economy. *Circular Economy and Sustainability.* 2:165-196. <https://doi.org/10.1007/s43615-021-00029-w>.
26. Mehrabi, P., Shariati, M., Kabirifar, K., Jarrah, M., Rasekh, H., Trung, N.T., Shariati, A., Jahandari, S., 2021. Effect of pumice powder and nano-clay on the strength and permeability of fiber-reinforced pervious concrete incorporating recycled concrete aggregate. *Construct. Build. Mater.* 287, 122652. <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2021.122652>
27. Provis, J.L., Bernal, S.A., 2014. Geopolymers and related alkali-activated materials. *Annual Review of Materials Research* 44, 299-327, <https://doi.org/10.1146/annurev-matsci-070813-113515>.
28. Rakhimova, N.R., Rakhimov, R.Z., Morozov, V.P., Gaifullin, A.R., Potapova, L.I., Gubaidullina, A.M., Osin, Y.N. 2018. Marl-based geopolymers incorporated with limestone: A feasibility study, *Journal of Non-Crystalline Solids*, 492, 1-10, <https://doi.org/10.1016/j.jnoncrysol.2018.04.015>.
29. Ricciotti, L., Molino, A.J., Roviello, V., Chianese, E., Cennamo, P., Roviello, G., 2017. Geopolymer Composites for Potential Applications in Cultural Heritage. *Environment* 4, 91, <https://doi.org/10.3390/environments4040091>.

30. Sadeghian, F., Haddad, A., Jahandari, S., Rasekh, H., Ozbakkaloglu, T., 2020. Effects of electrokinetic phenomena on the load-bearing capacity of different steel and concrete piles: a small-scale experimental study. *Can. Geotech. J.* 58 (5), 741 - 746. <https://doi.org/10.1139/cgj-2019-0650>
31. Scrivener, K.L., John, V.M., Gartner, E.M., 2018. Eco-efficient cements: potential economically viable solutions for a low-CO2 cement-based materials industry. *Cement Concr. Res.* 114, 2-26. <https://doi.org/10.1016/j.cemconres.2018.03.015>
32. Singhi, B., Laskar, A.I., Ahmed, M.A., 2017. Mechanical behavior and sulfate resistance of alkali activated stabilized clayey soil. *Geotech. Geol. Eng.* 35 (5), 1907e 1920. <https://doi.org/10.1007/s10706-017-0216-x>
33. Tajaddini, A., Saberian, M., Sirchi, V., Li, J., Maqsood, T., 2023. Improvement of mechanical strength of low-plasticity clay soil using geopolymer-based materials synthesized from glass powder and copper slag. *Case Studies in Construction Materials* 18, e01820, <https://doi.org/10.1016/j.cscm.2022.e01820>.
34. Yan, W., Liu, D., Tan, D., Yuan, P., Chen, M., 2012. FTIR spectroscopy study of the structure changes of palygorskite under heating, *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy.* 97, 1052–1057. <https://doi.org/10.1016/j.saa.2012.07.085>
35. Zaharaki, D., Komnitsas, K., 2009. Effect of additives on the compressive strength of slag-based inorganic polymers. *Glob. Nest J.* 11, 137–146. <https://doi.org/10.30955/gnj.000585>