



ΠΟΛΥΤΕΧΝΕΙΟ ΚΡΗΤΗΣ
ΤΜΗΜΑ ΜΗΧΑΝΙΚΩΝ ΟΡΥΚΤΩΝ ΠΟΡΩΝ

Διδακτορική Διατριβή

ΣΥΝΘΕΣΗ ΚΑΙ ΕΛΕΓΧΟΣ ΣΥΜΒΑΤΟΤΗΤΑΣ
ΥΔΡΑΥΛΙΚΩΝ ΚΟΝΙΑΜΑΤΩΝ ΜΕ ΔΟΜΙΚΑ ΥΛΙΚΑ ΚΑΤΑΣΚΕΥΗΣ
ΙΣΤΟΡΙΚΩΝ ΚΤΙΡΙΩΝ ΚΑΙ ΜΝΗΜΕΙΩΝ

Αποστολάκη Η. Χρυσή
Πολιτικός Μηχανικός, MSc





Η διατριβή της Αποστολάκης Χρυσής, εγκρίνεται:

Μαρκόπουλος Θεόδωρος

Καθηγητής, (Επιβλέπων)

Τμήμα ΜΗΧΟΠ Πολυτεχνείου Κρήτης

Περδικάκης Βασίλειος

Ομότιμος Καθηγητής,

Τμήμα ΜΗΧΟΠ Πολυτεχνείου Κρήτης

Αγιουτάντης Ζαχαρίας

Καθηγητής,

Τμήμα ΜΗΧΟΠ Πολυτεχνείου Κρήτης

Εξαδάκτυλος Γεώργιος

Καθηγητής,

Τμήμα ΜΗΧΟΠ Πολυτεχνείου Κρήτης

Σταματάκης Μιχαήλ

Καθηγητής,

Τμήμα Γεωλογίας και Γεωπεριβάλλοντος,

Εθνικό & Καποδιστριακό Πανεπιστήμιο Αθηνών

Φιλιππίδης Ανέστης

Καθηγητής,

Τμήμα Γεωλογίας ΑΠΘ

Κατερινόπουλος Αθανάσιος

Καθηγητής,

Τμήμα Γεωλογίας και Γεωπεριβάλλοντος,

Εθνικό & Καποδιστριακό Πανεπιστήμιο Αθηνών

ΠΕΡΙΛΗΨΗ

Τα τελευταία χρόνια η έρευνα των υλικών συντήρησης ιστορικών κτιρίων και μνημείων προσανατολίζεται στη χρήση φυσικών υδραυλικών κονιαμάτων. Τα υλικά αυτά προσεγγίζουν τις φυσικοχημικές και μηχανικές ιδιότητες των δομικών υλικών των μνημείων χωρίς να τα καταστρέφουν. Αντίθετα, τα κονιάματα με βάση το τσιμέντο Portland έχουν αποδειχθεί μη συμβατά καθώς η χρήση τους σε επεμβάσεις συντήρησης υπήρξε καταστροφική.

Τα φυσικά υδραυλικά κονιάματα είναι μίγματα φυσικής υδραυλικής ασβέστου με αδρανή υλικά μικρής κοκκομετρικής διαβάθμισης και νερό. Η φυσική υδραυλική ασβεστος παρασκευάζεται με όπτηση ασβεστολιθικών πετρωμάτων αυξημένης περιεκτικότητας σε οξείδια του αργιλίου και του πυριτίου, όπως οι μαργαϊκοί ασβεστόλιθοι, σε θερμοκρασίες κάτω από το όριο πυροσυσσωμάτωσης.

Στην παρούσα διατριβή παράχθηκε φυσική υδραυλική κονία (Natural Hydraulic Lime, NHL) μετά από όπτηση μαργαϊκού ασβεστόλιθου για 12 ώρες στους 900°C, ενώ μετά από αέρια σβέση η ασβεστος μετατρέπεται σε πορτλανδίτη. Τα κύρια συστατικά της υδραυλικής κονίας είναι λαρνίτης (β -C₂S) και πορτλανδίτης (Ca(OH)₂).

Μελετήθηκε και διευκρινίστηκε η διάσπαση, ανθρακικοποίηση και ενυδάτωση του λαρνίτη, στον οποίον οφείλονται κυρίως οι υδραυλικές ιδιότητες της φυσικής υδραυλικής κονίας.

Ιδιαίτερα για το λαρνίτη, όλες οι προγενέστερες μελέτες συστηματικά αναφέρουν την ενυδάτωσή του, χωρίς να διευκρινίζουν τις διεργασίες που λαμβάνουν χώρα.

Τα αποτελέσματα της παρούσας διατριβής βασίζονται, τόσο σε δείγματα φυσικής υδραυλικής κονίας, όσο και σε δείγματα καθαρού συνθετικού λαρνίτη. Αποδεικνύεται η διάσπαση του λαρνίτη σε πορτλανδίτη, η ανθρακικοποίηση του πορτλανδίτη που προέρχεται από τη διάσπαση του λαρνίτη, και η διαδικασία της ενυδάτωσης σε μεταγενέστερο στάδιο, δηλαδή ο σχηματισμός φάσεων C-S-H.

Η παρουσία των Al₂O₃ και άμορφου SiO₂, στη φυσική υδραυλική κονία συμβάλλουν στο σχηματισμό ένυδρων φάσεων C-A-H με ανθρακική ρίζα, καθώς και φάσεων C-S-H, όπως αποδείχθηκε τόσο στον καθαρό συνθετικό λαρνίτη όσο και στη φυσική υδραυλική κονία.

Αποδείχτηκε επίσης ότι, η γρήγορη ή μη ενυδάτωση της ασβέστου επηρεάζει χαρακτηριστικά το βαθμό κρυσταλλικότητας του πορτλανδίτη, που εκδηλώνεται με το μέγεθος των κρυσταλλιτών του, γεγονός το οποίο συσχετίζεται με το ρυθμό ανθρακικοποίησης. Τα μικρά μεγέθη κρυσταλλιτών του πορτλανδίτη (<250 Å προερχόμενου από την αργή ενυδάτωση του CaO, στη φυσική κονία NL, και <160 Å

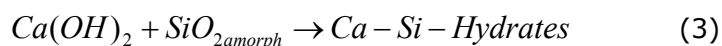
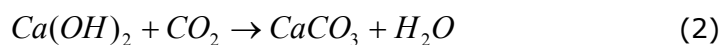


προερχόμενου από τη φυσική υδραυλική κονία (NHL), χαρακτηρίζουν τον πορτλανδίτη ως νανοϋλικό.

Η ταχύτητα ανθρακικοποίησης του φτωχά κρυσταλλωμένου πορτλανδίτη είναι 2,4 φορές γρηγορότερη από αυτή του καλά κρυσταλλωμένου, που σημαίνει ότι ο ρυθμός ανθρακικοποίησης είναι αντιστρόφως ανάλογος του μεγέθους των κρυσταλλιτών.

Το γεγονός ότι στις υδραυλικές κονίες η ενυδάτωση του οξειδίου του ασβεστίου γίνεται σε ανοικτή ατμόσφαιρα, έχει σαν αποτέλεσμα, να σχηματίζεται πορτλανδίτης μικρού μεγέθους κρυσταλλιτών, με γρήγορη ανθρακικοποίηση μετά τη χρήση του υλικού.

Τα αποτελέσματα από τα πειράματα με συνθετικό καθαρό λαρνίτη σε ελεύθερη ατμόσφαιρα, με σχετική υγρασία 90% και σε νερό απουσία CO_2 , οδήγησαν στην διευκρίνιση του μηχανισμού διάσπασης και ανθρακικοποίησης του λαρνίτη ως ακολούθως:



Η παρουσία του άμορφου υλικού, προφανώς άμορφο SiO_2 εμφανίζεται σαν καμπύλη υψηλού θορύβου στα σχετικά διαγράμματα περιθλασιμετρίας ακτίνων-Χ.

Ένα μικρό μέρος του λαρνίτη ενυδατώνεται σχηματίζοντας τις φάσεις:

Calcium Silicate Hydrate $Ca_{1.5}SiO_{3.5} \cdot xH_2O / 1.5CaO \cdot SiO_2 \cdot xH_2O$ και

Calcium Silicate Hydroxide $Ca_4Si_5O_{13.5}(OH)_2$

Οι υδραυλικές φάσεις που δημιουργήθηκαν από την ενυδάτωση του λαρνίτη, καθώς επίσης και η ανθρακικοποίηση του πρόσθετου πορτλανδίτη που δημιουργείται από τη διαδικασία διάσπασής του, συμβάλλουν στις τελικές αντοχές της υδραυλικής κονίας.



ABSTRACT

In recent years, the research for restoration materials to be used in historical buildings and monuments, is oriented to the use of natural hydraulic lime based mortars.

Such materials are more compatible and approach the physicochemical and mechanical properties of monuments, without destroying them.

On the contrary, Portland cement based mortars, have been proved to be non-compatible to the use of restoration processes.

Mixing Natural Hydraulic Lime (NHL) with small grain size distribution aggregates and water forms a mortar, which is a Natural hydraulic mortar, suitable for restoration and conservation purposes on monuments and historical buildings.

Natural Hydraulic Limes (NHL) are produced by firing of limestones, enriched in alumina and silica oxides, such as marly limestones, below the sintering temperature.

In the present dissertation, natural hydraulic lime was prepared by firing marly limestone, available on the Island of Crete, at 900 °C for 12 hours. Slaking in open air, results in the transformation of the CaO content to Ca(OH)₂.

The study regarding the decomposition, carbonation and hydration mechanism of larnite was carried out. Hydraulic properties of the natural hydraulic cement, is mainly based on this mechanism of larnite.

Up today all studies reported systematically the hydration of larnite, without clarifying the physicochemical processes.

NHL consists mainly of larnite (β -C₂S) and portlandite (Ca(OH)₂).

The results of this dissertation are based on Natural Hydraulic Lime and on pure synthetic larnite (β -C₂S).

The decomposition of larnite, the carbonation of portlandite formed by this decomposition and the hydration processes i.e. the formation of C-S-H phases, were proved.

The presence of Al₂O₃ and amorphous SiO₂ in Natural Hydraulic Lime, contribute to the formation of Calcium aluminum oxide hydrate with carbonate radical as well as the formation of C-S-H phases in Natural Hydraulic Lime.

The rapid or slow hydration of CaO of NHL influences significantly the crystallite size of portlandite. It is observed that the speed of the carbonation process of portlandite is a function of crystallite size. The small crystallite size of portlandite forming by slow hydration of CaO (<250 Å in NL, and <160 Å in NHL), characterize portlandite as nanomaterial.



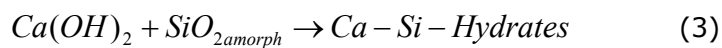
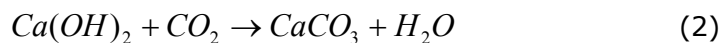
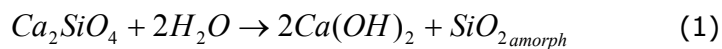
The carbonation process of the poor crystalline portlandite is 2.4 times faster than the one of well crystallized, which means that the rate of carbonation is inversely proportional to the crystallite size.

The hydration process of CaO of Natural Hydraulic Lime, taking place in open air, forms portlandite with low crystallite size, which is transformed quickly to Calcium carbonates during the application of NHL based mortars.

Experiments with pure larnite in open air with R.H. 90% and in water without CO_2 contributed to the explanation of the decomposition and carbonation of larnite.

In the first experiment, portlandite is absent due to its conversion to calcite, while in the second one, calcite, was not detected due to the absence of CO_2 .

According to the above results the decomposition of larnite took place following the reactions:



Furthermore the presence of amorphous material, obviously SiO_2 , appears as a broad Peak with high background in the corresponding XRD diagram.

A small amount of larnite was hydrated, forming the phases:

Calcium Silicate Hydrate $Ca_{1.5}SiO_{3.5}xH_2O/1.5CaO.SiO_2.xH_2O$ και

Calcium Silicate Hydroxide $Ca_4Si_5O_{13.5}(OH)_2$

The hydrated phases formed due to the hydration of larnite and carbonation of portlandite from larnite decomposition, contribute to the final hydraulic properties of Natural Hydraulic Lime.



ΠΡΟΛΟΓΟΣ & ΕΥΧΑΡΙΣΤΙΕΣ

Η παρούσα διδακτορική διατριβή εκπονήθηκε στο εργαστήριο Πετρολογίας και Οικονομικής Γεωλογίας, του τμήματος Μηχανικών Ορυκτών Πόρων του Πολυτεχνείου Κρήτης. Χρηματοδοτήθηκε από τη Γενική Γραμματεία Έρευνας και Τεχνολογίας (Γ.Γ.Ε.Τ.) και την Ευρωπαϊκή Ένωση μέσω του Προγράμματος Ενίσχυσης Ερευνητικού δυναμικού «ΠΕΝΕΔ 2003». Ο κωδικός του έργου ήταν 03ΕΔ604. Ολοκληρώνοντας την διατριβή μου, αισθάνομαι την ανάγκη να εκφράσω τις εγκάρδιες ευχαριστίες μου, σε όλους όσους με βοήθησαν και με στήριξαν όλα αυτά τα χρόνια.

Πρωτίστως, ευχαριστώ ολόθερμα τον επιβλέποντα καθηγητή μου, κ. Θεόδωρο Μαρκόπουλο, Καθηγητή του Τμήματος Μηχανικών Ορυκτών Πόρων, για την ευκαιρία που μου έδωσε να συνεργαστώ μαζί του και να ασχοληθώ με το πραγματικά ενδιαφέρον και σύγχρονο ερευνητικό θέμα της παρούσας διατριβής. Τον ευχαριστώ για την εμπιστοσύνη που μου έδειξε και για την αμέριστη συμπαράστασή του.

Εκφράζω τις ευχαριστίες μου, στον κ. Βασίλειο Περδικάτση, Ομότιμο Καθηγητή του Τμήματος Μηχανικών Ορυκτών Πόρων και μέλος της Τριμελούς Συμβουλευτικής Επιτροπής μου, με τον οποίο έχω την τιμή να συνεργάζομαι από το 2004. Υπήρξε επιβλέπων καθηγητής μου στο μεταπτυχιακό δίπλωμα ειδίκευσης ενώ όλα τα επόμενα χρόνια είχα την τιμή να είμαι εργαστηριακός βοηθός του, στο εργαστήριο Ανόργανης Γεωχημείας, Οργανικής Γεωχημείας & Οργανικής Πετρογραφίας. Τον ευχαριστώ από καρδιάς για τις πολύτιμες υποδείξεις του στα επιστημονικά θέματα της διατριβής, καθώς και για την πολύτιμη βοήθεια και στήριξη που μου πρόσφερε όλα αυτά τα χρόνια, σε όλα τα επίπεδα.

Ευχαριστώ τον κ. Ζαχαρία Αγιουτάντη, Καθηγητή του Τμήματος Μηχανικών Ορυκτών Πόρων και μέλος της Τριμελούς Συμβουλευτικής Επιτροπής, για την καθοδήγηση, την άμεση στήριξη και βοήθεια που μου πρόσφερε απλόχερα όποτε του τη ζήτησα.

Εκφράζω τις ευχαριστίες μου και προς τα υπόλοιπα μέλη της Επταμελούς Εξεταστικής Επιτροπής, τον κ. Φιλίππιδη Ανέστη, Καθηγητή του Τμήματος Γεωλογίας ΑΠΘ, τον κ. Σταματάκη Μιχαήλ, Καθηγητή του Τμήματος Γεωλογίας και Γεωπεριβάλλοντος στο Εθνικό & Καποδιστριακό Πανεπιστήμιο Αθηνών, τον κ. Κατερινόπουλο Αθανάσιο, Καθηγητή του Τμήματος Γεωλογίας και Γεωπεριβάλλοντος στο Εθνικό & Καποδιστριακό Πανεπιστήμιο Αθηνών και τον κ. Εξαδάκτυλο Γεώργιο, Καθηγητή του Τμήματος Μηχανικών Ορυκτών Πόρων του Πολυτεχνείου Κρήτης, για τις πολύτιμες συμβουλές και κρίσεις τους σε όλα τα επιμέρους τμήματα της παρούσας διατριβής.



Ευχαριστώ το προσωπικό και τους συναδέλφους μου, από όλα τα εργαστήρια του τμήματος με τα οποία συνεργάστηκα. Επίσης ευχαριστώ την κα. Πεντάρη Δέσποινα Λέκτορα του τμήματος Μηχανικών Ορυκτών Πόρων, την Δρ. Ρεπούσκου Ευτυχία, την κα. Παντελάκη Όλγα, τον κ. Αντώνη Στρατάκη, τον κ. Στέλιο Μαυριγιαννάκη, την κα. Πάολα Ροτόντο, τον κ. Στέλιο Σφακιωτάκη και τον κ. Γιώργο Αποστολάκη για τη συνεργασία τους.

Στη συνέχεια θα ήθελα να ευχαριστήσω την κα. Δέσποινα Κατσιμίχα, με την οποία τα τελευταία χρόνια μοιραστήκαμε, στο ίδιο γραφείο, αρκετές δυσκολίες αλλά συνάμα πολλές χαρές και όνειρα. Ευχαριστώ επίσης την καλή φίλη Δρ. Δήμητρα Ζαχαράκη, που ήταν κοντά μου όλα αυτά τα χρόνια, σε ευχάριστες αλλά και σε δύσκολες στιγμές. Ευχαριστώ ακόμη, όλους τους φίλους και συναδέλφους, που μοιραστήκαμε όλα αυτά τα χρόνια τους ίδιους εργαστηριακούς χώρους, τα ίδια ή παρόμοια προβλήματα, τις ίδιες αγωνίες και μείναμε δεμένοι και πάνω από όλα φίλοι. Παρόλο που δεν αναφέρω όλους τους φίλους, ονομαστικά, θέλω ωστόσο να ξέρουν ότι αναγνωρίζω τη συμπαράσταση που μου προσέφεραν.

Επιπλέον, ευχαριστώ όλα τα μέλη ΔΕΠ του τμήματος Μηχανικών Ορυκτών Πόρων, με τα οποία συνεργάστηκα, καθώς και το εργαστηριακό προσωπικό των εργαστηρίων τους. Το τμήμα Μηχανικών Ορυκτών Πόρων ήταν για μένα, όλα αυτά τα χρόνια, το δεύτερο σπίτι μου και κατ' επέκταση όλα τα μέλη αυτού του τμήματος αποτελούν τη δεύτερη οικογένεια μου. Τους ευχαριστώ όλους ανεξαιρέτως.

Ευχαριστώ επίσης τον καθηγητή Emilio Galan και τους συνεργάτες του Dr Adolfo Miras Ruiz και Dr. Patricia Aparicio, στο πανεπιστήμιο της Σεβίλλης "Universidad de Sevilla- Departamento de Cristalografía, Mineralogía y Química Agrícola" στην Ισπανία, που άνοιξαν για μένα μια μεγάλη αγκαλιά σαν να ήμουν μέλος της επιστημονικής τους οικογένειας, και όχι μόνο με φιλοξένησαν αλλά μου πρόσφεραν όλους τους εργαστηριακούς χώρους τους στο κέντρο έρευνας, τεχνολογίας και καινοτομίας CITIUS (Centro de Investigacion, Tecnologia e Innovacion Universidad de Sevilla) της Σεβίλλης, όπου πραγματοποίησα κάποια πειράματα της παρούσας διατριβής. Ευχαριστώ επιπρόσθετα το προσωπικό του Ερευνητικού κέντρου CITIUS της Σεβίλλης με το οποίο συνεργάστηκα.

Τέλος, θα ήθελα να εκφράσω τις ευχαριστίες και την ευγνωμοσύνη μου στους γονείς μου, που στέκονται πάντοτε στο πλευρό μου, σε όλες τις δυσκολίες αλλά και τις χαρές στη ζωή μου. Σημαντική ήταν η συμπαράστασή τους σε όλα τα επίπεδα και κατά τη διάρκεια εκπόνησης της παρούσας διατριβής.

Αποστολάκη Χρύσα

Χανιά, 2011



ΠΕΡΙΕΧΟΜΕΝΑ

ΠΕΡΙΛΗΨΗ	iii
ABSTRACT	v
ΠΡΟΛΟΓΟΣ & ΕΥΧΑΡΙΣΤΙΕΣ	vii
ΠΕΡΙΕΧΟΜΕΝΑ	ix
ΚΑΤΑΛΟΓΟΣ ΣΧΗΜΑΤΩΝ	xii
ΚΑΤΑΛΟΓΟΣ ΠΙΝΑΚΩΝ	xvi
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 1: Εισαγωγή – Αντικείμενο διατριβής	1 -
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 2: Μνημεία – Ιστορικά κτίρια – Τοιχοποιίες	2 -
2.1. Μνημεία – Ιστορικά Κτίρια- Συντήρηση	2 -
2.2. Τοιχοποιίες	4 -
2.2.1. Υλικά κατασκευής τοιχοποιίας	5 -
Δομικές μονάδες τοιχοποιίας	5 -
Κονιάματα	7 -
Αδρανή	8 -
Νερό	9 -
Κονίες	9 -
2.2.2. Μηχανική της τοιχοποιίας	10 -
Θλιπτική Αντοχή	10 -
Καμπτική εφελκυστική αντοχή	13 -
Διατμητική αντοχή	13 -
2.2.3. Βλάβες κατασκευών από τοιχοποιία	17 -
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 3: ΦΥΣΙΚΕΣ ΥΔΡΑΥΛΙΚΕΣ ΚΟΝΙΕΣ	19 -
3.1. Δείκτης CI	21 -
3.2. Ορυκτολογική σύσταση φυσικών υδραυλικών κονιών	21 -
3.2.1. Πυριτικό διασβέστιο C_2S	21 -
Η κρυσταλλική δομή του β - C_2S .	22 -
Η κρυσταλλική δομή του γ - C_2S .	30 -
Σύγκριση των δομών β - C_2S και γ - C_2S	34 -
3.2.2. Άσβεστος- Οξείδιο του ασβεστίου (CaO)	35 -
3.2.3. Πορτλανδίτης- Υδροξείδιο του ασβεστίου $Ca(OH)_2$	36 -



3.2.4. Ανθρακικό ασβέστιο (CaCO_3) -----	37 -
3.3. Μηχανισμός ενυδάτωσης του λαρνίτη Ca_2SiO_4 (C_2S) -----	38 -
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 4: ΜΕΘΟΔΟΛΟΓΙΑ ΕΡΕΥΝΑΣ-----	40 -
4.1. Ποιοτική Ανάλυση – Περιθλασιμετρία ακτίνων-X (XRD) -----	40 -
4.2. Ποσοτική Ανάλυση -----	41 -
4.3. Αξιολόγηση ακρίβειας της Μεθόδου Rietveld-----	45 -
4.4. Προσδιορισμός μεγέθους κρυσταλλιτών -----	47 -
4.5. Οπτική μικροσκοπία -----	48 -
4.5.1. Πολωτικό μικροσκόπιο-----	48 -
4.5.2. Ηλεκτρονικό μικροσκόπιο σάρωσης (SEM) -----	49 -
4.6. Φασματόμετρο διασποράς ενέργειας ακτίνων-X (EDS)-----	51 -
4.7. Φασματομετρία φθορισμού ακτίνων-X (XRF)-----	52 -
4.8. Φασματοσκοπία υπερύθρου (IR)-----	53 -
4.9. Θερμοβαρυνμετρία -----	54 -
4.10. Προσδιορισμός μηχανικών αντοχών -----	55 -
4.10.1. Δοκιμές μονοαξονικής θλίψης -----	55 -
4.10.2. Δοκιμές εφελκυστικής αντοχής – μέθοδος Brazil -----	57 -
4.10.3. Δοκιμές διατμητικής αντοχής δι-επιφανειών -----	58 -
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 5: Σύνθεση κονιών και κονιαμάτων-----	59 -
5.1. Πρώτες ύλες -----	60 -
5.1.1. Δειγματοληψία -----	60 -
5.1.2. Κοκκομετρική διαβάθμιση πρώτων υλών -----	62 -
5.1.3. Ορυκτολογικές αναλύσεις πρώτων υλών -----	64 -
5.1.4. Ποσοτικές αναλύσεις πρώτης ύλης -----	69 -
5.1.5. Χημικές αναλύσεις πρώτης ύλης -----	70 -
5.1.6. Ηλεκτρονική μικροσκοπία πρώτων υλών -----	72 -
5.2. Παραγωγή υδραυλικών κονιών -----	76 -
5.2.1. Ορυκτολογικές αναλύσεις παραγόμενων φυσικών υδραυλικών κονιών -----	76 -
5.3. Πρώτο στάδιο αξιολόγησης και επιλογής βάση κριτηρίων -----	80 -
5.3.1. Επιλογή βάσει ορυκτολογικής ανάλυσης -----	80 -
5.3.2. Επιλογή βάσει μηχανικών ιδιοτήτων κονιαμάτων -----	81 -



ΚΕΦΑΛΑΙΟ 6: Έλεγχος συμβατότητας – Μηχανισμοί ενυδάτωσης και ανθρακικοποίησης – Φυσικοχημικές παράμετροι	87 -
6.1. Μελέτη μηχανισμών ενυδάτωσης και ανθρακικοποίησης	88 -
6.1.1. Πρώτες ύλες	90 -
Πετρογραφική ανάλυση πρώτης ύλης CPA	90 -
Ορυκτολογική ανάλυση πρώτων υλών	94 -
Ποσοτική ορυκτολογική ανάλυση	97 -
6.1.2. Σύγκριση μεταξύ συνθετικού και φυσικού λαρνίτη	100 -
6.1.3. Πειραματική διαδικασία μελέτης ενυδάτωσης και ανθρακικοποίησης	102 -
6.1.4. Αποτελέσματα μελέτης μηχανισμών ενυδάτωσης και ανθρακικοποίησης	104 -
6.1.5. Πρόσθετη πειραματική διαδικασία	113 -
6.1.6. Αντιδράσεις μεταξύ Al_2O_3 και SiO_2 με πορτλανδίτη	117 -
6.1.6.α Αντιδράσεις Al_2O_3 με πορτλανδίτη	117 -
6.1.6.β Αντιδράσεις SiO_2 με πορτλανδίτη	119 -
6.2. Έλεγχος μηχανικών ιδιοτήτων κονιαμάτων	122 -
6.2.1. Προετοιμασία δοκιμών για δοκιμή θλιπτικής και εφελκυστικής αντοχής	122 -
6.2.2. Αποτελέσματα αντοχής σε θλίψη και εφελκυσμό	123 -
6.2.3. Πρόσθετη διαδικασία μηχανικών αντοχών με χρήση συνθετικού λαρνίτη	124 -
6.3. Μηχανικές ιδιότητες της δι-επιφάνειας (Αντοχή σε διάτμηση)	126 -
6.3.1. Υλικά και προετοιμασία δοκιμών δυο και τριών στρωμάτων	126 -
6.3.2. Αποτελέσματα μελέτης μηχανικών ιδιοτήτων δι-επιφάνειας	128 -
6.3.3. Τρόποι αστοχίας	129 -
6.4. Μελέτη δι-επιφάνειας με τη βοήθεια αναλυτικών τεχνικών (SEM- EDS)	131 -
6.5. Μελέτη δι-επιφάνειας με τη βοήθεια της Μικροφασματομετρίας ακτίνων-X (μ-XRF)	137 -
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 7: Συμπεράσματα – Προτάσεις	142 -
7.1. Συμπεράσματα	142 -
7.2. Προτάσεις	144 -
Α. ΔΙΕΘΝΗΣ ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ	145 -
Β. ΕΛΛΗΝΙΚΗ ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ	148 -



ΚΑΤΑΛΟΓΟΣ ΣΧΗΜΑΤΩΝ

Σχήμα 2-1: Διάταξη φόρτισης δοκιμής διάτμησης με δοκίμιο δύο δομικών μονάδων (διπλέτα) η οποία αναπτύχθηκε από τον van der Pluijm -----	16 -
Σχήμα 2-2: Διάταξη φόρτισης δοκιμής διάτμησης με δοκίμιο τριών δομικών μονάδων (τριπλέτα) -----	16 -
Σχήμα 2-3: Διάταξη διαγώνιας φόρτισης σε κομμάτι τοιχοποιίας για τη δοκιμή σε διάτμηση -----	17 -
Σχήμα 3-1: Σχηματική παράσταση συστατικών κονιάματος -----	19 -
Σχήμα 3-2: Κρυσταλλική δομή στο επίπεδο συμμετρίας (0 1 0) με τη διάταξη των τετραέδρων του Si (SiO ₄) και τις θέσεις των ατόμων Ca ₁ , Ca ₂ . -----	26 -
Σχήμα 3-3: Πολύεδρο των Ca ₁ , Ca ₂ και η σύνδεσή τους με τετράεδρα Si. -----	26 -
Σχήμα 3-4: Δεσμοί Ca ₁ και Si με οξυγόνα κατά μήκος του άξονα b. -----	27 -
Σχήμα 3-5: Πολύεδρα Ca ₁ τετράεδρα Si κατά μήκος του άξονα b. -----	27 -
Σχήμα 3-6: Σύνδεση των τετραέδρων Si με τα πολύεδρα του Ca ₁ με εξαγωνικά κανάλια κατά μήκος του άξονα b από τα πολύεδρα Ca ₁ και τετράεδρα Si. -----	28 -
Σχήμα 3-7: Αλυσίδες των πολυέδρων του Ca ₂ που αναπτύσσονται στα κανάλια του σχήματος 3-6. -----	28 -
Σχήμα 3-8: Αλυσίδες των πολυέδρων του Ca ₂ που αναπτύσσονται στα κανάλια του σχήματος 3-6 με τα περιβάλλοντα τετράεδρα του Si και τα πολύεδρα του Ca ₁ . -----	29 -
Σχήμα 3-9: Απεικονίζονται τα κανάλια που σχηματίζουν οι αλυσίδες των πολυέδρων των ατόμων Si και Ca ₁ με τις αλυσίδες των ατόμων Ca ₂ .-----	29 -
Σχήμα 3-10: Άποψη της δομής του γ-C ₂ S στο επίπεδο συμμετρίας (0 1 0). -----	30 -
Σχήμα 3-11: Άποψη της δομής του γ-C ₂ S στο επίπεδο συμμετρίας (0 1 0) και με τα τετράεδρα του Si.---	31 -
Σχήμα 3-12: Άποψη της δομής του γ-C ₂ S στο επίπεδο συμμετρίας (0 1 0) με τα τετράεδρα του Si και με τα πολύεδρα (οκτάεδρα) του Ca ₁ -----	31 -
Σχήμα 3-13: Άποψη της δομής του γ-C ₂ S στο επίπεδο συμμετρίας (0 1 0) στην οποία φαίνεται η δεύτερη στρώση πολυέδρων Ca ₂ πάνω από τις στρώσεις που σχηματίζουν τα πολύεδρα των ατόμων Ca ₁ και Si.-	32 -
Σχήμα 3-14: Άποψη της δομής του γ-C ₂ S στο επίπεδο συμμετρίας (1 0 0). -----	32 -
Σχήμα 3-15: Κρυσταλλική δομή του CaO με οκτάεδρα γύρω από Ca και O. -----	35 -
Σχήμα 3-16: Κρυσταλλική δομή υδροξειδίου του ασβεστίου, προβολή στο επίπεδο συμμετρίας (0 0 1).---	36 -
Σχήμα 3-17: Κρυσταλλική δομή υδροξειδίου του ασβεστίου, με στρώσεις οκταέδρων παράλληλα στο επίπεδο συμμετρίας(0 0 1). -----	37 -
Σχήμα 4-1: Σχηματισμός τελικής καμπύλης ανακλάσεων (3), σαν αποτέλεσμα άθροισης δυο ανεξάρτητων ανακλάσεων (1,2)-----	42 -
Σχήμα 4-2 : Ποσοτική ανάλυση με τη μέθοδο Rietveld του μείγματος των πρώτων υλών (πριν την έψηση). -	45 -
Σχήμα 4-3 : Ποσοτική ανάλυση με τη μέθοδο Rietveld του μείγματος μετά την έψηση στους 900 °C.----	46 -
Σχήμα 4-4: Διαφορές στο εύρος των ανακλάσεων μεταξύ μονοκρυστάλλου και κρυσταλλίτη -----	47 -
Σχήμα 4-5: Σχηματική λειτουργίας του Ηλεκτρονικού Μικροσκοπίου Σάρωσης-----	50 -
Σχήμα 4-6: Σχηματική παράσταση λειτουργίας ανιχνευτή ακτίνων-X -----	51 -
Σχήμα 4-7: Ακαμπτη συσκευή φόρτισης MTS Model 315.01 (MTS, 2004) -----	56 -



Σχήμα 4-8: Σχηματική παράσταση δοκιμής Brazilian-----	57 -
Σχήμα 5-1: Θέσεις δειγματοληψίας νεογενών σχηματισμών ενδιαφέροντος στους νομούς Χανίων, Ηρακλείου και Λασιθίου Κρήτης. (Γεωλογικός Χάρτης Ι.Γ.Μ.Ε. 1983, 2η έκδοση) -----	61 -
Σχήμα 5-3: Γραφική παράσταση των κοκκομετρικών διαβαθμίσεων των πρώτων υλών -----	63 -
Σχήμα 5-4: Ακτινοδιάγραμμα XRD της ομογενοποιημένης κονιάς της περιοχής Αγ. Φανούριος του Αποκόρωνα στο νομό Χανίων (CPA)-----	64 -
Σχήμα 5-5: Ακτινοδιάγραμμα XRD της ομογενοποιημένης κονιάς της περιοχής Αγίας Βαρβάρας νομού Ηρακλείου (CPB) -----	65 -
Σχήμα 5-6: Ακτινοδιάγραμμα XRD της ομογενοποιημένης κονιάς της περιοχής Φανερωμένης στη Σητεία της Ανατολικής Κρήτης (CPC) -----	65 -
Σχήμα 5-7: Ακτινοδιάγραμμα XRD της ομογενοποιημένης κονιάς της περιοχής της Αγίας Βαρβάρας νομού Ηρακλείου προς το χωριό Πρινιάς (CPD) -----	66 -
Σχήμα 5-8: Ακτινοδιάγραμμα XRD του αδιάλυτου υπολείμματος του δείγματος CPA (Αγ. Φανούριος) --	67 -
Σχήμα 5-9: Ακτινοδιάγραμμα XRD του αδιάλυτου υπολείμματος του δείγματος CPB (Αγία Βαρβάρα) --	67 -
Σχήμα 5-10: Ακτινοδιάγραμμα XRD του αδιάλυτου υπολείμματος του δείγματος CPC (Φανερωμένη) --	68 -
Σχήμα 5-11: Ακτινοδιάγραμμα XRD του αδιάλυτου υπολείμματος του δείγματος CPD (Αγία Βαρβάρα) --	68 -
Σχήμα 5-12: CPA πρώτη ύλη -----	72 -
Σχήμα 5-13: Χημική στοιχειακή ανάλυση πρώτης ύλης CPA (κόκκου 2 Σχ.5-12) -----	73 -
Σχήμα 5-14: Πρώτη ύλη CPB -----	73 -
Σχήμα 5-15: Πρώτη ύλη CPC (στην εικόνα φαίνονται οι κόκκοι ασβεστίτη) -----	74 -
Σχήμα 5-16: Σημειακή στοιχειακή ανάλυση -----	74 -
Σχήμα 5-17: Πρώτη ύλη CPD -----	75 -
Σχήμα 5-18: Πρώτες ύλες για την παραγωγή φυσικών υδραυλικών κονιών -----	76 -
Σχήμα 5-19: CPA μετά από έψηση στους 900°C για 12 h -----	77 -
Σχήμα 5-20: CPB μετά από έψηση στους 900°C για 12 h -----	77 -
Σχήμα 5-21: CPC μετά από έψηση στους 900°C για 12 h -----	78 -
Σχήμα 5-22: CPD μετά από έψηση στους 900°C για 12 h -----	78 -
Σχήμα 5-23: Κοκκομετρική διαβάθμιση αδρανών για κονιάματα δόμησης. -----	81 -
Σχήμα 5-24: Σκαρίφημα σχεδιασμού δοκιμίων που παρασκευάστηκαν για τον προσδιορισμό αντοχής σε θλίψη κονιαμάτων. -----	82 -
Σχήμα 5-25: Διάγραμμα τάσης / παραμόρφωσης των κονιαμάτων με χρήση των κονιών CPA και CPD με χαλαζιακών αδρανών μετά από ωρίμανση 28 ημερών. -----	82 -
Σχήμα 5-26: Διάγραμμα τάσης / παραμόρφωσης των κονιαμάτων με χρήση των κονιών CPA και CPD με χαλαζιακών αδρανών σε χρόνους ωρίμανση 3 μηνών. -----	83 -
Σχήμα 5-27: Διάγραμμα τάσης / παραμόρφωσης των κονιαμάτων με χρήση των κονιών CPA και CPD με χαλαζιακών αδρανών μετά από 6 μήνες ωρίμανσης. -----	83 -
Σχήμα 5-28: Διάγραμμα τάσης / παραμόρφωσης των κονιαμάτων με χρήση κονιάς CPA (Αγ. Φανούριος) αναλογίας 1:2 κονία/ αδρανές χαλαζιακό υλικό. -----	85 -
Σχήμα 5-29: Διάγραμμα τάσης / παραμόρφωσης των κονιαμάτων με χρήση κονιάς CPA (Αγ. Φανούριος) με χαλαζιακό αδρανές υλικό. -----	85 -



Σχήμα 6-1: Μέτωπο θέσης δειγματοληψίας της περιοχής Αγ. Φανούριος (CPA) -----	88 -
Σχήμα 6-2: Καμίνι έψησης μαργαϊκού ασβεστόλιθου-----	89 -
Σχήμα 6-3: Φωτογραφία από πολωτικό μικροσκόπιο πρώτης ύλης CPA στα παράλληλα Nicolls -----	90 -
Σχήμα 6-4: Φωτογραφία από πολωτικό μικροσκόπιο πρώτης ύλης CPA στα διασταυρωμένα Nicolls ---	91 -
Σχήμα 6-5: Φωτογραφία από πολωτικό μικροσκόπιο πρώτης ύλης CPA στα παράλληλα Nicolls -----	92 -
Σχήμα 6-6: Φωτογραφία από πολωτικό μικροσκόπιο πρώτης ύλης CPA στα διασταυρωμένα Nicolls ---	92 -
Σχήμα 6-7: Φωτογραφία από πολωτικό μικροσκόπιο πρώτης ύλης CPA στα παράλληλα Nicolls -----	93 -
Σχήμα 6-8: Φωτογραφία από πολωτικό μικροσκόπιο πρώτης ύλης CPA στα διασταυρωμένα Nicolls ---	93 -
Σχήμα 6-9: Ακτινοδιάγραμμα XRD ακτίνων-X της πρώτης ύλης CPA και του αντίστοιχου αδιάλυτου υπολείμματος -----	94 -
Σχήμα 6-10: Ακτινοδιάγραμμα XRD ακτίνων-X της πρώτης ύλης CPA και του αντίστοιχου προϊόντος έψησης στους 900 °C για 12 ώρες -----	95 -
Σχήμα 6-11: Ακτινοδιάγραμμα περιθλασιμετρίας ακτίνων-X του συνθετικού λαρνίτη αμέσως μετά την έψηση στους 900 °C για 12 ώρες. -----	96 -
Σχήμα 6-12: Ακτινοδιάγραμμα περιθλασιμετρίας ακτίνων-X, του προϊόντος έψησης του μαρμάρου, πριν και μετά από έψηση στους 900 °C για 12 ώρες, μετά από πάροδο δέκα λεπτών και μίας ώρας σε κανονικές συνθήκες. -----	97 -
Σχήμα 6-13: Διάγραμμα εκλέπτυνσης της κρυσταλλικής δομής του φυσικού λαρνίτη δηλαδή εκείνου που προέκυψε από την έψηση του μαργαϊκού ασβεστόλιθου-----	101 -
Σχήμα 6-14: Διάγραμμα εκλέπτυνσης της κρυσταλλικής δομής του συνθετικού λαρνίτη. -----	101 -
Σχήμα 6-15: Πειραματική διάταξη ελέγχου ενυδάτωσης. -----	102 -
Σχήμα 6-16: Εξέλιξη της ορυκτολογικής σύστασης της φυσικής υδραυλικής κονίας NHL της αργής ενυδάτωσης μετά από χρόνους ωρίμανσης 0, 10, 20 και 30 ημέρες.-----	105 -
Σχήμα 6-17: Εξέλιξη της ορυκτολογικής σύστασης της φυσικής υδραυλικής κονίας NHL της γρήγορης ενυδάτωσης μετά από χρόνους ωρίμανσης 0, 10, 20 και 30 ημέρες.-----	105 -
Σχήμα 6-18: Εξέλιξη της ορυκτολογικής σύστασης της φυσικής κονίας NL της αργής ενυδάτωσης μετά από χρόνους ωρίμανσης 0, 10, 20 και 30 ημέρες. -----	106 -
Σχήμα 6-19: Εξέλιξη της ορυκτολογικής σύστασης της φυσικής κονίας NL της γρήγορης ενυδάτωσης μετά από χρόνους ωρίμανσης 0, 10, 20 και 30 ημέρες.-----	107 -
Σχήμα 6-20: Διάσπαση του συνθετικού λαρνίτη σε ανθρακικό ασβέστιο συναρτήσει του χρόνου ----	108 -
Σχήμα 6-21: TG/DTG καμπύλες του συνθετικού λαρνίτη μετά από 30 ημέρες σε συνθήκες συνεχούς ροής αέρα με σχετική υγρασία 90% -----	109 -
Σχήμα 6-22: Περιοχή του φάσματος περιθλασιμετρίας ακτίνων-X από 2θ 16,6 μέχρι 20 που δείχνει τη διαφοροποίηση της αιχμής του πορτλανδίτη της φυσικής κονίας NL σε αργή και γρήγορη ενυδάτωση.-	110 -
Σχήμα 6-23: Περιοχή του φάσματος περιθλασιμετρίας ακτίνων-X από 2θ 16 μέχρι 20 που δείχνει τη διαφοροποίηση της αιχμής του πορτλανδίτη της φυσικής υδραυλικής κονίας NHL σε αργή και γρήγορη ενυδάτωση. -----	110 -
Σχήμα 6-24: Ακτινοδιάγραμμα ακτίνων-X φυσικής υδραυλικής κονίας αργής ενυδάτωσης-----	111 -
Σχήμα 6-25: Ακτινοδιάγραμμα ακτίνων-X φυσικής υδραυλικής κονίας γρήγορης ενυδάτωσης-----	112 -
Σχήμα 6-26: Συνθετικός λαρνίτης σε σχετική υγρασία 90% μετά από 3 μήνες -----	113 -



Σχήμα 6-27: Συνθετικός λαρνίτης σε σχετική υγρασία 90% για 3 μήνες, μετά από προσθήκη 2% HCl	- 114 -
Σχήμα 6-28: Συνθετικός λαρνίτης σε νερό απουσία CO ₂ μετά από 3 μήνες-----	- 115 -
Σχήμα 6-29: Συνθετικός λαρνίτης σε νερό απουσία CO ₂ μετά από 3 μήνες, με προσθήκη διαλύματος ζάχαρης και πλύση με 2% HCl-----	- 115 -
Σχήμα 6-30: Ορυκτολογικές μετατροπές με τη πάροδο χρόνου 10, 20, 30, 40 ημερών του μείγματος Al ₂ O ₃ – Ca(OH)-H ₂ O. -----	- 117 -
Σχήμα 6-31: Λόγος εντάσεων ένυδρης ανθρακικής φάσης Ca-Al προς ένυδρης φάσης Ca-Al χωρίς ανθρακική ρίζα. -----	- 118 -
Σχήμα 6-32: Διάγραμμα περιθλασιμετρίας κόνεως ακτίνων- X μείγματος Al ₂ O ₃ – πορτλανδίτη μετά από ωρίμανση 30 ημερών σε συνθήκες περιβάλλοντος. -----	- 119 -
Σχήμα 6-33: Διάγραμμα περιθλασιμετρίας κόνεως ακτίνων- X μείγματος άμορφου SiO ₂ – πορτλανδίτη μετά από ωρίμανση 10 ημερών σε συνθήκες περιβάλλοντος. -----	- 120 -
Σχήμα 6-34: Διάγραμμα περιθλασιμετρίας κόνεως ακτίνων- X μείγματος κρυσταλλικού SiO ₂ (χαλαζία) με πορτλανδίτη μετά από ωρίμανση 10 ημερών σε συνθήκες περιβάλλοντος. -----	- 121 -
Σχήμα 6-35: Διάγραμμα περιθλασιμετρίας κόνεως ακτίνων- X μείγματος άμορφου SiO ₂ με πορτλανδίτη μετά από ωρίμανση 10, 20 και 30 ημερών σε συνθήκες περιβάλλοντος. -----	- 121 -
Σχήμα 6-36: Κοκκομετρική διαβάθμιση αδρανούς υλικού-----	- 123 -
Σχήμα 6-37: Διαφορετικοί τύποι μεταλλικών καλουπιών -----	- 126 -
Σχήμα 6-38: Διάταξη δοκιμής σε διάτμηση τριπλέτας -----	- 127 -
Σχήμα 6-39: Διάταξη δοκιμής σε διάτμηση διπλέτας με διαγώνια φόρτιση -----	- 127 -
Σχήμα 6-40: Σύγκριση αποτελεσμάτων τάσης διάτμησης-μετατόπισης μεταξύ των δυο διατάξεων (δοκίμια διπλέτας και τριπλέτας)-----	- 129 -
Σχήμα 6-41: Σύγκριση αποτελεσμάτων δύναμης-μετατόπισης μεταξύ των δυο διατάξεων (δοκίμια διπλέτας και τριπλέτας) -----	- 129 -
Σχήμα 6-42: Τρόπος αστοχίας -----	- 130 -
Σχήμα 6-43: Φωτογραφία από ηλεκτρονικό μικροσκόπιο της κονίας CPA στο χρόνο t=0. -----	- 131 -
Σχήμα 6-44: Φωτογραφία από ηλεκτρονικό μικροσκόπιο της κονίας CPA στο χρόνο t=0, σε μεγαλύτερη μεγέθυνση. -----	- 132 -
Σχήμα 6-45: Φωτογραφία από ηλεκτρονικό μικροσκόπιο της κονίας CPA στο χρόνο t=30. -----	- 132 -
Σχήμα 6-46: Φωτογραφία από ηλεκτρονικό μικροσκόπιο της κονίας CPA στο χρόνο t=30, σε μεγαλύτερη μεγέθυνση. -----	- 133 -
Σχήμα 6-47: Φωτογραφία από ηλεκτρονικό μικροσκόπιο της κονίας CPB στο χρόνο t=0. -----	- 134 -
Σχήμα 6-48: Φωτογραφία από ηλεκτρονικό μικροσκόπιο της κονίας CPB στο χρόνο t=0. -----	- 134 -
Σχήμα 6-49: Φωτογραφία από ηλεκτρονικό μικροσκόπιο της κονίας CPB στο χρόνο t=30. -----	- 135 -
Σχήμα 6-50: Φωτογραφία από ηλεκτρονικό μικροσκόπιο της κονίας CPB στο χρόνο t=30. -----	- 136 -
Σχήμα 6-51: Χαρτογράφηση Ακτίνων-X (X-ray mapping) μεικτού δοκιμίου κονιάματος αναλογίας 1:2 με τούβλο. -----	- 138 -
Σχήμα 6-52: Χαρτογράφηση μεικτού δοκιμίου κονιάματος αναλογίας 1:3 με τούβλο.-----	- 139 -
Σχήμα 6-53: Χαρτογράφηση μεικτού δοκιμίου κονιάματος αναλογίας 1:3 πορώδη ασβεστόλιθο -----	- 140 -



ΚΑΤΑΛΟΓΟΣ ΠΙΝΑΚΩΝ

Πίνακας 2.1: Επιλεκτικά κάποιες τιμές του μειωτικού συντελεστή K για τοιχοποιίες με κονίαμα γενικής εφαρμογής και λεπτής στρώσης (EC6)	12 -
Πίνακας 2.2: Συντελεστής αναγωγής δ (EC6)	12 -
Πίνακας 2.3: Τιμές των f_{vko} και $f_{vk,lim}$	15 -
Πίνακας 3-1: Κρυσταλλογραφικά δεδομένα του β - C_2S (Mumme et al, 2002)	24 -
Πίνακας 3-2: Κρυσταλλογραφικά δεδομένα του γ - C_2S (Mumme et al, 2002)	25 -
Πίνακας 3-3: Κρυσταλλογραφικές παράμετροι θέσης της ασβέστου.	35 -
Πίνακας 3-4: Κρυσταλλογραφικές παράμετροι θέσης του πορτλανδίτη.	36 -
Πίνακας 3-5: Κρυσταλλογραφικές παράμετροι των κρυσταλλικών φάσεων του $CaCO_3$.	38 -
Πίνακας 5-1 Συντεταγμένες θέσεων δειγματοληψίας στους νομούς Χανίων, Ηρακλείου και Λασιθίου Κρήτης.	62 -
Πίνακας 5-2: Κοκκομετρική διαβάθμιση	63 -
Πίνακας 5-3: Ποσοτικές Αναλύσεις Πρώτης Ύλης από ορυκτολογικές αναλύσεις μέσω TOPAS	69 -
Πίνακας 5-4: Χημικές αναλύσεις	70 -
Πίνακας 5-5: Κατηγοριοποίηση υδραυλικής ασβέστου βάσει του δείκτη υδραυλικότητας (Banfill et al.2000)	71 -
Πίνακας 5-6: Ποσοτική ανάλυση παραγόμενων κονιών	79 -
Πίνακας 5-7: Μέση τιμή θλιπτικής αντοχής και μέτρου ελαστικότητας για τα κονιάματα με χαλαζιακό αδρανές, για χρόνους ωρίμανσης 28 ημερών, 3 και 6 μηνών.	84 -
Πίνακας 6-1: Χημική και ορυκτολογική ανάλυση του μαργαϊκού ασβεστόλιθου	98 -
Πίνακας 6-2: Χημική και ορυκτολογική ανάλυση της φυσικής υδραυλικής κονιάς NHL	99 -
Πίνακας 6-3: Ποσοτική ορυκτολογική ανάλυση των κονιών στο χρόνο $t=0$ ημέρες	103 -
Πίνακας 6-4: Αντοχή σε θλίψη και εφελκυσμό του κονιάματος με βάση την κονία NHL αργής ενυδάτωσης	123 -
Πίνακας 6-5: Αντοχή σε θλίψη και εφελκυσμό κονιαμάτων με βάση τις παραγόμενες κονίες A,B,C με συνθετικό λαρνίτη, σε αναλογία κονία προς χαλαζιακό αδρανές υλικό 1:2.	124 -
Πίνακας 6-6: Περιγραφή δοκιμών που αναλύθηκαν με την τεχνική μ -XRF	137 -



ΚΕΦΑΛΑΙΟ 1: Εισαγωγή – Αντικείμενο διατριβής

Για τη συντήρηση ιστορικών κτιρίων και μνημείων συνιστάται η χρήση συμβατών υλικών με τα αυθεντικά υλικά των μνημείων. Ως εκ τούτου τα φυσικά υδραυλικά κονιάματα είναι απαραίτητα για τη συντήρηση μνημειακών κατασκευών.

Ως ερευνητικό αντικείμενο η μελέτη των φυσικών υδραυλικών κονιαμάτων, κρίνεται αναγκαία για την ευρύτερη λεκάνη της Μεσογείου, δεδομένου του τύπου των Ελληνιστικών και Βυζαντινών μνημείων. Ιδιαίτερα στην Ελλάδα δεν παράγονται φυσικές υδραυλικές κονίες, εισάγονται από το εξωτερικό και είναι υψηλού κόστους και συχνά όχι άριστης ποιότητας. Η ανάγκη ανάπτυξης μονάδων παραγωγής φυσικών υδραυλικών κονιών και κονιαμάτων στην Κρήτη είναι μείζονος σημασίας γεγονός που αναγνωρίστηκε τόσο από το υπουργείο ανάπτυξης όσο και από ιδιωτικούς φορείς που χρηματοδότησαν την παρούσα διατριβή μέσω του προγράμματος ΠΕΝΕΔ 2003.

Στόχοι της παρούσας διατριβής είναι η σύνθεση φυσικών υδραυλικών κονιαμάτων δόμησης. Η διερεύνηση μηχανισμών ενυδάτωσης/διάσπασης των ασβεστοπυριτικών φάσεων των υδραυλικών κονιαμάτων καθώς και ο μηχανισμός ενανθράκωσης/ανθρακικοποίησης. Η μελέτη συμπεριφοράς της δι-επιφάνειας κονιάματος – δομικής μονάδας σε εγκάρσια καταπόνηση μέσω διατμητικής αντοχής. Και τέλος η συσχέτιση των μηχανισμών ενυδάτωσης/ανθρακικοποίησης τόσο με τις μηχανικές αντοχές των κονιαμάτων όσο και με τη συμπεριφορά της δι-επιφάνειας κονιάματος/ δομικής μονάδας.



ΚΕΦΑΛΑΙΟ 2: Μνημεία – Ιστορικά κτίρια – Τοιχοποιίες

2.1. Μνημεία – Ιστορικά Κτίρια- Συντήρηση

Η λέξη «μνημείο» προέρχεται από το αρχαίο ρήμα *μιννήσκω*, που σημαίνει «υπενθυμίζω». Τα μνημεία αποτελούν αξιόπιστη ιστορική πηγή καθώς αποκαλύπτουν αξίες, αντιλήψεις και ιδεώδη των κοινωνιών της εποχής στην οποία δημιουργήθηκαν και προσφέρουν άμεση επαφή με το παρελθόν.

Στη συνέχεια παρατίθενται ορισμοί για τα μνημεία, σύμφωνα με τους νόμους που θέσπισε τόσο η χώρα μας, όσο και η Ευρωπαϊκή Ένωση.

Στις 23 Νοεμβρίου του 1972, στο Παρίσι, υπογράφηκε η Συνθήκη για την προστασία της Παγκόσμιας Πολιτιστικής και Φυσικής Κληρονομιάς της UNESCO. Η σύμβαση αυτή, επικυρώθηκε από την Ελλάδα με το Νόμο 1126 /1981 (ΦΕΚ Α' 32/ 10. 02. 1981), σύμφωνα με τον οποίο ως Πολιτιστική Κληρονομιά νοούνται μνημεία, σύνολα οικοδομημάτων και τοπία. Συγκεκριμένα, ως **μνημεία** ορίζονται αρχιτεκτονικά έργα, σημαντικά έργα γλυπτικής και ζωγραφικής, έργα ή κατασκευές αρχαιολογικού χαρακτήρα, επιγραφές, σπήλαια και σύνολα έργων παγκοσμίου αξίας από άποψης ιστορίας, τέχνης ή επιστήμης.

Αργότερα, το 1985, υπογράφηκε στη Γρανάδα η σύμβαση για την προστασία της αρχιτεκτονικής κληρονομιάς της Ευρώπης, η οποία επικυρώθηκε με το Νόμο 2039 /92 (ΦΕΚ 61/13-04-1992,Α) από την Ελλάδα, σύμφωνα με τον οποίο ως **μνημείο** νοείται «*κάθε κατασκευή ιδιαίτερα σημαντική λόγω του ιστορικού, αρχαιολογικού, καλλιτεχνικού, επιστημονικού, κοινωνικού ή τεχνικού της ενδιαφέροντος, συμπεριλαμβανομένων των εγκαταστάσεων ή διακοσμητικών στοιχείων που αποτελούν αναπόσπαστο τμήμα της*».

Τέλος, σύμφωνα με τον μεταγενέστερο Νόμο 3028 περί προστασίας των Αρχαιοτήτων και εν γένει της Πολιτιστικής Κληρονομιάς (ΦΕΚ 153/ 28-6-2002,Α), ως **μνημεία** νοούνται τα πολιτιστικά αγαθά που αποτελούν υλικές μαρτυρίες και ανήκουν στην πολιτιστική κληρονομιά της Χώρας. Διακρίνονται στις παρακάτω τέσσερις κατηγορίες βάσει των οποίων επιβάλλεται και ειδικότερη προστασία:

➡ **Αρχαία μνημεία** ή αρχαία είναι τα πολιτιστικά αγαθά που ανάγονται στους προϊστορικούς, αρχαίους, βυζαντινούς και μεταβυζαντινούς χρόνους και χρονολογούνται έως το 1830.



➡ **Νεότερα μνημεία** είναι τα πολιτιστικά αγαθά που είναι μεταγενέστερα του 1830 και των οποίων η προστασία επιβάλλεται λόγω της ιστορικής, καλλιτεχνικής ή επιστημονικής τους σημασίας.

➡ **Ακίνητα μνημεία** είναι τα μνημεία που υπήρξαν συνδεδεμένα με το έδαφος και παραμένουν σε αυτό ή στο βυθό της θάλασσας ή στον πυθμένα λιμνών ή ποταμών.

➡ **Κινητά μνημεία** νοούνται τα μνημεία που δεν θεωρούνται ακίνητα.

Είναι προφανές ότι τα μνημεία, ως κομμάτια της πολιτιστικής μας κληρονομιάς, πρέπει να τυγχάνουν ιδιαίτερου χειρισμού και προσοχής κατά τη συντήρηση και την αποκατάστασή τους, προκειμένου να μπορούν να παραδοθούν με ασφάλεια στις επόμενες γενιές. Για τη συντήρηση ιστορικών κτιρίων και μνημείων, συνιστάται η χρήση συμβατών υλικών, τόσο από άποψη προέλευσης, όσο και από άποψη ιδιοτήτων, φυσικών και μηχανικών. Τα υλικά πρέπει να είναι συμβατά, δηλαδή όσο το δυνατόν όμοια με τα προϋπάρχοντα υλικά.

Για τη συντήρηση και αποκατάσταση κάθε είδους μνημείου υπάρχει ένα διαχρονικό πλαίσιο κατευθυντήριων αρχών, το οποίο αναγνωρίζεται διεθνώς και είναι γνωστό ως η Χάρτα της Βενετίας. Θεσπίστηκε το 1964, στο δεύτερο διεθνές συνέδριο Αρχιτεκτόνων και Τεχνικών των Ιστορικών Μνημείων, που διοργάνωσε το Διεθνές Συμβούλιο Μνημείων και Τοποθεσιών (ICOMOS).

Σύμφωνα με τα άρθρα 4- 8 της Χάρτας της Βενετίας, η **συντήρηση** (conservation) έχει σκοπό τη συνεχή και μόνιμη φροντίδα της διατήρησης των μνημείων. Όταν μάλιστα τα μνημεία κριθούν κατάλληλα να χρησιμοποιηθούν για κάποιο ωφέλιμο σκοπό στην κοινωνία, η συντήρησή τους ευνοείται, αρκεί οι διαρρυθμίσεις που επιβάλλει μια τέτοια αλλαγή χρήσης, να μην αλλάζουν τη διάρθρωση και τη διακόσμηση των κτιρίων. Πρέπει να αποκλείονται προσθήκες, κατεδαφίσεις και εν γένει κάθε αλλαγή που αλλάζει τις σχέσεις των όγκων και των χρωμάτων. Τέλος, δεν πρέπει να επιτρέπεται η μετακίνηση του μνημείου, εκτός αν επιβάλλεται για τη διάσωσή του ή δικαιολογείται από λόγους μεγάλης εθνικής ή διεθνούς σημασίας (Venice Charter, 1964).

Η **αποκατάσταση** (restoration), σύμφωνα με τα άρθρα 9-13 της Χάρτας της Βενετίας, έχει στόχο την ανάδειξη της αισθητικής και ιστορικής αξίας του μνημείου, σεβόμενη την αρχική του μορφή και τα αυθεντικά του στοιχεία. Θεωρείται επέμβαση υψηλής ειδίκευσης και γίνεται μόνο κατ' εξαίρεση. Σε κάθε περίπτωση, η αρχαιολογική μελέτη του μνημείου, πρέπει να προηγείται της αποκατάστασης. Κατά την αποκατάσταση των τμημάτων του μνημείου που έχουν χαθεί, τα νέα τμήματα πρέπει



να ενσωματώνονται αρμονικά, ενώ παράλληλα να παραμένουν διακριτά, από τα αυθεντικά μέρη του μνημείου.

Στερέωση (consolidation), σύμφωνα με το άρθρο 10 της Χάρτας της Βενετίας, είναι η ενίσχυση του μνημείου που μπορεί να εξασφαλιστεί είτε με τις παραδοσιακές τεχνικές, είτε σε περίπτωση που αυτές αποδειχθούν ανεπαρκείς, με σύγχρονες τεχνικές εφόσον η αποτελεσματικότητά τους έχει αποδειχθεί επιστημονικά (Venice Charter, 1964).

Αναστήλωση (anastylose), σύμφωνα με το άρθρο 15 της Χάρτας της Βενετίας, είναι η ανασύνθεση μελών που σώθηκαν, αλλά έχουν μετακινηθεί από την αρχική τους θέση. Οι συμπληρώσεις πρέπει να είναι πάντα αναγνωρίσιμες.

Τέλος, με τον όρο **αντιστρεψιμότητα** (reversibility), τονίζεται ότι όλες οι εργασίες συντήρησης, στερέωσης, αποκατάστασης και αναστήλωσης ενός μνημείου, πρέπει μελλοντικά να μπορούν να αναιρεθούν και τα υλικά που χρησιμοποιήθηκαν σε αυτές να μπορούν να απομακρυνθούν ή να αντικατασταθούν χωρίς να αλλοιωθεί το μνημείο.

2.2. Τοιχοποιίες

Οι τοιχοποιίες αποτελούν σημαντικό κομμάτι της παγκόσμιας κληρονομιάς, δεδομένου ότι τα περισσότερα μνημεία και όλα τα δομικά έργα της ανθρωπότητας, από τους προϊστορικούς χρόνους μέχρι και τις αρχές του 20^{ου} αιώνα, δομικά, είναι φτιαγμένα από αυτές. Ως εκ τούτου, η τοιχοποιία μπορεί να θεωρηθεί ως το αρχαιότερο, σύνθετο και ανισότροπο, δομικό "υλικό". Αποτελείται από δομικές μονάδες (π.χ. τούβλα) και ενώσεις ή αρθρώσεις (κονίαμα). Σχεδιάσθηκε, δομικά, κυρίως για να φέρει βαρυτικά φορτία. Στη συνέχεια, στα μεταπολεμικά χρόνια, με την επικράτηση των σύγχρονων υλικών, η τοιχοποιία, περιορίστηκε στην πλήρωση του σκελετού, των οικοδομικών έργων.

Η συνολική της συμπεριφορά, εξαρτάται από διάφορους παράγοντες όπως είναι οι ιδιότητες των υλικών από τα οποία αποτελείται (δομικές μονάδες και κονίαμα), τα χαρακτηριστικά του δεσμού μεταξύ των διάφορων υλικών, η γεωμετρία των δομικών μονάδων, το πάχος της άρθρωσης (κονιάματος), ο προσανατολισμός των αρθρώσεων και ο τρόπος κατασκευής της (Sutcliffe et al., 2001; Abdou et al., 2006; Gabor et al., 2006; Fouchal et al., 2009; Chaimoon et al., 2009).

Οι τοιχοποιίες, διακρίνονται σε κατηγορίες ανάλογα με το είδος των δομικών μονάδων, τη λειτουργία τους και τον τρόπο δόμησης. Έτσι σύμφωνα με τη λειτουργία τους στο δόμημα, διακρίνονται σε φέρουσες, πλήρωσης, αντιστήριξης και επένδυσης. Φέρουσες είναι εκείνες οι οποίες μεταφέρουν κατακόρυφα και οριζόντια



φορτία στο έδαφος από τη στέγη και τα πατώματα. Οι φέρουσες τοιχοποιίες πρέπει να κατασκευάζονται πριν από τα οριζόντια στοιχεία που στηρίζουν (Καραντώνη, 2004). Πλήρωσης, θεωρούνται οι τοιχοποιίες οι οποίες δεν είναι υπολογισμένες να μεταφέρουν φορτία και πρέπει να κατασκευάζονται μετά την ολοκλήρωση του φέροντα οργανισμού. Αντιστήριξης ονομάζονται οι τοιχοποιίες που συγκρατούν γαιώδη πρηνή. Ενώ, οι τοιχοποιίες για διακοσμητικό σκοπό, ονομάζονται τοιχοποιίες επένδυσης και κατασκευάζονται σε επαφή, με τοιχοποιίες των παραπάνω κατηγοριών.

Ανάλογα με τον τρόπο δόμησης, η τοιχοποιία μπορεί να διακριθεί σε συμπαγή ή σε κοίλη με ή χωρίς πυρήνα. Στη συμπαγή τοιχοποιία, σε μια κατακόρυφη τομή δεν διακρίνονται ξεχωριστές στρώσεις, ενώ στην κοίλη διακρίνεται εσωτερική και εξωτερική στρώση και ανάμεσά τους, πυρήνας πληρωμένος ή μη.

Γενικά, για κάθε τοιχοποιία πρέπει να ακολουθείται ως κανόνας η εξασφάλιση ότι η διαμόρφωση των οριζόντιων στρώσεων, πρέπει να γίνεται έτσι ώστε να αποφεύγεται ο συνεχής κατακόρυφος αρμός στην όψη της τοιχοποιίας. Δηλαδή, θα πρέπει οι δομικές μονάδες μιας στρώσης, να εδράζονται στις δομικές μονάδες της κατώτερης στρώσης, κατά 0,40 επί του ύψους της δομικής μονάδας ή κατά 40 mm στην περίπτωση που το προηγούμενο γινόμενο είναι μικρότερο αυτής της τιμής (Καραντώνη, 2004).

2.2.1. Υλικά κατασκευής τοιχοποιίας

Δομικές μονάδες τοιχοποιίας

Όταν οι δομικές μονάδες που χρησιμοποιούνται σε μια τοιχοποιία έχουν φυσική προέλευση, αποτελούνται δηλαδή από φυσικούς λίθους, η τοιχοποιία ονομάζεται λιθοδομή, ενώ όταν έχουν τεχνητή προέλευση, η τοιχοποιία λέγεται πλινθοδομή.

Στη **Λιθοδομή**, οι δομικές μονάδες προέρχονται από ανθεκτικά πετρώματα και με κατεργασία αποκτούν κατάλληλο σχήμα. Διακρίνονται σε τρεις υποκατηγορίες ανάλογα με το αν έχουν ή όχι κονίαμα, τις ξηρολιθοδομές (ξηρολιθιές), τις λιθοδομές και τις χυτές τοιχοποιίες. Οι ξηρολιθοδομές, αποτελούνται από ακατέργαστους φυσικούς λίθους, που τοποθετούνται «εν ξηρώ» χωρίς τη χρήση συνδετικού κονιάματος. Αντίθετα, οι λιθοδομές αποτελούνται από φυσικούς λίθους και συνδετικό κονίαμα. Θεωρούνται ως το κατεξοχήν οικοδομικό “υλικό” για χιλιάδες χρόνια, παγκοσμίως, έως την συστηματοποιημένη παραγωγή των οπτόπλινθων, στα τέλη του 19^{ου} αιώνα. Έτσι, παρόλο που δεν χρησιμοποιούνται πλέον σε νέες οικοδομές, είναι ιδιαίτερης σημασίας και η καλή γνώση του “υλικού” αυτού, είναι απαραίτητη και



επιβεβλημένη, προκειμένου να γίνονται σωστές επεμβάσεις αποκατάστασης. Τέλος, οι χυτές τοιχοποιίες αποτελούνται από μίγματα πηλού, κροκάλων και σκυροδέματος.

Στις **πλινθοδομές**, οι δομικές μονάδες (πλίνθοι), είναι βιομηχανικό ή βιοτεχνικό προϊόν. Χαρακτηριστικό τους είναι ότι διατίθενται σε συγκεκριμένο σχήμα και συγκεκριμένες σταθερές διαστάσεις. Ανάλογα με το υλικό τους διακρίνονται σε ωμοπλινθοδομές, οπτοπλινθοδομές και τσιμεντοπλινθοδομές.

Οι **ωμοπλινθοδομές** αποτελούνται από ωμόπλινθους, δηλαδή άψητο υλικό από αργιλόχωμα. Αρχικά, χρησιμοποιήθηκαν στη Μεσοποταμία και σε άλλες περιοχές της γης, όπως στη Νότια Αμερική όπου η πέτρα ήταν σπάνιο υλικό ενώ η άργιλος ήταν σε αφθονία. Λόγω της χαμηλής τους αντοχής σε σεισμικές δυνάμεις, όπου χρησιμοποιήθηκαν παρουσιάστηκαν μεγάλες καταστροφές. Η κατασκευή τους γινόταν στον τόπο του έργου. Σύμφωνα με την Καραντώνη (2004) η σύστασή τους ήταν κατά 30-40% από άργιλο και κοινό χώμα, ενώ το υπόλοιπο 70-60% από πέτρες διαστάσεων 30 mm και νερό. Για τη συνοχή, χρησιμοποιούσαν τραγόμαλλο ή άχυρο μήκους 100-120 mm, σε ποσότητα 7-10 kg/m³. Η χαρακτηριστική τους αντοχή ήταν μικρότερη του 1 MPa. Στα μειονεκτήματά τους, συγκαταλέγεται εκτός από την χαμηλή αντοχή και η συγκράτηση υγρασίας.

Οι **οπτοπλινθοδομές** αποτελούνται από ψημένες (οπτές) πλίνθους, δηλαδή τούβλα από αργιλικό υλικό. Συγκεκριμένα από άργιλο, άμμο κυρίως χαλαζιακής προέλευσης και νερό. Στο τελικό στάδιο παραγωγής των οπτόπλινθων (ψήσιμο), επιτυγχάνεται η σταθεροποίηση του σχήματός τους, καθώς και η ανάπτυξη των μηχανικών τους ιδιοτήτων, μέσω της δημιουργίας δευτερογενών ορυκτών αλλά και υαλώδους φάσης. Αυτό επιτυγχάνεται από αντιδράσεις μεταξύ των πρωτογενών ορυκτών του αρχικού υλικού, (αργιλικών ορυκτών, χαλαζία, ασβεστίτη) μετά τη θερμική τους διάσπαση.

Σε πολλές περιοχές του κόσμου, η πλειονότητα των κτιρίων, έχει κατασκευαστεί από οπτόπλινθους. Στις μέρες μας, οι οπτοπλινθοδομές, κατασκευάζονται είτε ως φέρουσες, είτε ως τοιχοπλήρωσης σε κατασκευές όπου ο φέρων οργανισμός είναι είτε από χάλυβα, είτε από οπλισμένο σκυρόδεμα.

Τέλος, **τσιμεντοπλινθοδομές** είναι εκείνες που η δομική τους μονάδα αποτελείται από τσιμεντόλιθο. Ο τσιμεντόλιθος είναι κατασκευασμένος από τσιμέντο, άμμο και γαρμπίλι, με αναλογία τσιμέντου προς άμμου και γαρμπίλι περίπου 1/10. Στα μειονεκτήματά του, συγκαταλέγεται το μεγάλο βάρος του και η κακή θερμομονωτική του ικανότητα. Οι διαστάσεις κυμαίνονται, για το πλάτος, από 10 έως 12 cm, για το ύψος από 15 έως 20 cm και για το μήκος από 30 έως 40 cm, και έχουν συνήθως δυο κοιλότητες.



Κονιάματα

Τα κονιάματα είναι μείγματα λεπτόκοκκων αδρανών (μέγιστος κόκκος αδρανών $<4\text{ mm}$) με συνδετικές ύλες (κονίες) και νερό (Wendehorst, 2003). Ανάλογα με τη χρήση τους τα κονιάματα διακρίνονται σε κονιάματα δόμησης (τοιχοποιίας), επιχρισμάτων, εξίσωσης δαπέδων, επισκευαστικά και συγκολλητικά.

Σύμφωνα με τον Ευρωκώδικα 6 (εδάφιο 3.2), τα κονιάματα που χρησιμοποιούνται στις τοιχοποιίες, διακρίνονται στις παρακάτω τρεις κατηγορίες:

- ➡ Γενικής εφαρμογής (συνήθη αδρανή, πάχος αρμού $3\text{ mm} < t_{ap} < 15\text{ mm}$)
- ➡ Λεπτής στρώσης-κόλλες ($t_{ap} < 3\text{ mm}$)
- ➡ Ελαφροκονιάματα ($\rho < 1500\text{ kg/m}^3$, με ελαφρά αδρανή)

Ανάλογα με την ποσότητα της κονίας, το κονίαμα μπορεί να χαρακτηριστεί ως κανονικό, παχύ ή ισχνό, ενώ ανάλογα με τη μηχανική του αντοχή σε χαμηλής, μέτριας και υψηλής αντοχής. Επιπλέον τα κονιάματα κατατάσσονται βάσει της θλιπτικής τους αντοχής, η οποία εκφράζεται από το γράμμα M ακολουθούμενο από τη μέση θλιπτική αντοχή 28 ημερών σε N/mm^2 (Mpa). Για φέρουσες τοιχοποιίες σύμφωνα με το Εθνικό Κείμενο Εφαρμογής EC 6, το κονίαμα πρέπει να είναι τουλάχιστον M2.5, ενώ για οπλισμένες M10, με επιπλέον περιορισμό και στις δυο περιπτώσεις η αντοχή του πρέπει να μην υπερβαίνει την αντοχή των τοιχοσωμάτων, για την αποφυγή θραύσης τους, λόγω ψαθυρής αστοχίας (Καραντώνη, 2004). Τα κονιάματα γενικής εφαρμογής, μπορούν να είναι κονιάματα με μελέτη συνθέσεως σύμφωνα με το πρότυπο EN 998-2.

Βάσει του τρόπου πήξης και σκλήρυνσης, τα κονιάματα διακρίνονται σε αερικά και υδραυλικά. Αερικά κονιάματα είναι εκείνα που πήζουν και σκληρύνονται στον αέρα αποδίδοντας νερό. Αυτά είναι η άργιλος και ο πηλός, οι δομικοί γύψοι, κονίες ανυδρίτη, κονίες τέφρας λιγνιτών και οι δομικές άσβεστοι. Ενώ υδραυλικά κονιάματα δόμησης, ονομάζονται τα μίγματα υδραυλικής κονίας, αδρανών, νερού και ενδεχομένως κάποιων ειδικών προσθέτων, για τη σύνδεση δομικών μονάδων (τούβλων, φυσικών λίθων κτλ) στην τοιχοποιία, τα οποία μπορούν να πήξουν και να αναπτύξουν αντοχές και κάτω από το νερό. Ως πρόσθετο, θεωρείται ένα λεπτόκοκκο υλικό το οποίο προστίθεται για να βελτιώσει κάποιες ιδιότητες του κονιάματος. Έτσι ανάλογα με τις ιδιότητες προς βελτιστοποίηση, τα πρόσθετα διακρίνονται σε στεγανοποιητικά, πλαστικοποιά, προστασίας από τον παγετό κλπ. (Κορωναίος & Πουλάκος, 2006).

Οι ιδιότητες των κονιαμάτων εξαρτώνται από το είδος και τις ιδιότητες της κονίας, το είδος των αδρανών, την αναλογία ανάμιξης των συστατικών τους κατ' όγκο, τον



τρόπο ανάμιξης των συστατικών τους, το είδος των προσθέτων και τον τρόπο κατεργασίας και συμπύκνωσης.

Αδρανή

Σύμφωνα με το Ευρωπαϊκό πρότυπο για τα αδρανή κονιαμάτων, ΕΛΟΤ EN 13139:2002, τα αδρανή ορίζονται ως κοκκώδη υλικά που χρησιμοποιούνται στην κατασκευή. Διακρίνονται σε φυσικά, τεχνητά ή ανακυκλωμένα. Ως *φυσικό* αδρανές, ορίζεται εκείνο που προέρχεται από πηγές ορυκτών ή πετρωμάτων και έχει υποστεί μόνο μηχανική επεξεργασία, ενώ *τεχνητό* είναι εκείνο με προέλευση από ορυκτά ή πετρώματα και βιομηχανική διεργασία που περιλαμβάνει θερμική ή άλλη μετατροπή. Τέλος, *ανακυκλωμένο* είναι το αδρανές που προκύπτει από επεξεργασία ανόργανων υλικών, που χρησιμοποιήθηκαν αρχικά στην κατασκευή.

Στο ίδιο πρότυπο καθορίζεται ο τρόπος περιγραφής των αδρανών, βάσει του μεγέθους των κόκκων τους, χρησιμοποιώντας τον συμβολισμό d/D (όπου d η ελάχιστη διάσταση του μικρότερου κόκκου, και D η μέγιστη διάσταση του μεγαλύτερου κόκκου εκφραζόμενη σε mm π.χ. 0/4 mm) ενώ γίνεται διαχωρισμός αδρανών σε χονδρόκοκκα και λεπτόκοκκα. Χονδρόκοκκα, χαρακτηρίζονται εκείνα με τα μεγαλύτερα μεγέθη κόκκων των αδρανών, δηλαδή με διάμετρο $D > 4$ mm και $d > 2$ mm, ενώ λεπτόκοκκα εκείνα με τα μικρότερα μεγέθη κόκκων των αδρανών, με D μικρότερο ή ίσο του 4 mm.

Ως πληρωτικό υλικό (filler), ορίζεται το αδρανές, το μεγαλύτερο μέρος του οποίου διέρχεται από κόσκινο ανοίγματος 0,063 mm, και προστίθεται σε υλικά κατασκευών, για να τους προσδώσει καθορισμένες ιδιότητες.

Το κλάσμα μεγέθους κόκκων του αδρανούς που διέρχεται από κόσκινο ανοίγματος 0,063 mm ή 0,075 mm (Γερμανικό ή Αμερικάνικο πρότυπο αντίστοιχα), ονομάζεται παιπάλη. Θεωρείται επιβλαβές υλικό, διότι αποτελείται από μικρά θραύσματα και αργιλικά συστατικά, που γίνονται επικίνδυνα όταν καλύπτουν τους κόκκους του αδρανούς, λόγω του ότι δημιουργούν λεπτούς υμένες και εμποδίζουν την ένωση του με τον πολτό της κονίας (Wenderhorst, 2003).

Βάσει των γεωμετρικών τους χαρακτηριστικών, οι κόκκοι των αδρανών διακρίνονται σε σφαιρικούς, γωνιώδεις, πλακοειδής επιμήκεις, ή κυβικούς (ΤΔ-Δ-1080, 2005). Τα αδρανή των κονιαμάτων πρέπει να είναι σκληρά, υγιή, ανθεκτικά, καθαρά και απαλλαγμένα από προσμίξεις οργανικών ή άλλων επιβλαβών ουσιών. Το σύνολο των σωματιδίων με ειδικό βάρος μικρότερο από 1,95 δεν πρέπει να υπερβαίνει το 1% του βάρους και η κοκκομετρική διαβάθμιση πρέπει να είναι ομαλή.



Νερό

Για την κατασκευή κονιαμάτων χρησιμοποιείται νερό που πληροί το σχετικό πρότυπο ΕΛΟΤ 345. Το νερό πρέπει να είναι καθαρό, διαυγές και πόσιμο. Να μην περιέχει ιλύ, οργανικές ουσίες, διαλυτά σάκχαρα σε περιεκτικότητες μεγαλύτερες του 0,25%, άλατα ή άλλες ξένες προσμίξεις. Σε κάθε περίπτωση απαγορεύεται η χρήση θαλασσινού νερού για την παρασκευή κονιαμάτων.

Κονίες

Σύμφωνα με τα πρότυπα τεύχη για τα περιφερειακά έργα, ως κονία νοείται η συνδετική ύλη με φυσική ή βιομηχανική προέλευση που έχει συγκολλητικές ιδιότητες (π.χ. άσβεστος, τσιμέντο κλπ) (ΤΔ-Δ-1080).

Οι συνδετικές ύλες (κονίες) που μπορούν να χρησιμοποιηθούν σε ένα κονίαμα είναι:

- ➡ πηλός ο οποίος είναι μίγμα αργίλου και άμμου (Πηλοκονιάματα)
- ➡ δομική άσβεστος (Ασβεστοκονιάματα)
- ➡ δομική άσβεστος με προσθήκη γύψου (Ασβεστογυψοκονιάματα)
- ➡ τσιμέντο (τσιμεντοκονιάματα)
- ➡ μίγμα ασβέστου και τσιμέντου (Ασβεστοτσιμεντοκονιάματα)

Στην παρούσα διδακτορική διατριβή δεν χρησιμοποιούνται πρόσθετα. Τα κονιάματα που εξετάζονται είναι τα φυσικά υδραυλικά κονιάματα δόμησης. Εκείνο που τα διακρίνει σε *φυσικά υδραυλικά κονιάματα*, είναι ότι για συνδετική ύλη (κονία) χρησιμοποιείται φυσική υδραυλική άσβεστος. Ως εκ τούτου οι φυσικές υδραυλικές κονίες παρουσιάζονται ξεχωριστά στο επόμενο εισαγωγικό κεφάλαιο.



2.2.2. Μηχανική της τοιχοποιίας

Η τοιχοποιία όπως έχει ήδη αναφερθεί δεν είναι ούτε ομοιογενές “υλικό” ούτε ισότροπο και ως μη βιομηχανικό προϊόν δεν μπορεί να έχει ελεγχόμενη και σταθερή ποιότητα. Λόγω ακριβώς αυτής της δυσκολίας, ο προσδιορισμός της αντοχής της, σε θλίψη, εφελκυσμό και διάτμηση εξακολουθεί να συγκεντρώνει ερευνητικό ενδιαφέρον.

Θλιπτική Αντοχή

Η τοιχοποιία, υπό συνήθη φορτία (πλην τυχηματικών δράσεων όπως είναι ο σεισμός) υπόκειται κυρίως σε θλίψη. Για τον προσδιορισμό της θλιπτικής αντοχής έχουν απασχοληθεί αρκετοί ερευνητές μεταξύ άλλων και οι Kirtching (1985), Haseltine (1987), οι οποίοι έχουν προσδιορίσει τη θλιπτική αντοχή της τοιχοποιίας ως συνάρτηση της αντοχής των τοιχοσωμάτων και της αντοχής του κονιάματος και έχουν προτείνει μια σειρά από σχέσεις για τον προσδιορισμό της.

Γενικά, οι παράγοντες που επηρεάζουν τη θλιπτική αντοχή της τοιχοποιίας, είναι τα χαρακτηριστικά του κονιάματος (η αντοχή, η σύνθεση του μείγματος, το πάχος του κονιάματος σε σχέση με τη δομική μονάδα), τα χαρακτηριστικά των δομικών μονάδων (αντοχή, τύπος και γεωμετρία, υδατοαπορροφητικότητα) και οι συνθήκες της τοιχοποιίας (τρόπος διάταξης των δομικών μονάδων, διεύθυνση φόρτισης, τρόπος επιβολής φορτίου κλπ).

Εργαστηριακές δοκιμές έχουν δείξει ότι η τοιχοποιία υπό ομοιόμορφη θλίψη αστοχεί είτε λόγω δημιουργίας εφελκυστικών ρωγμών παράλληλων στη φόρτιση, είτε από ένα είδος διατμητικής αστοχίας, η οποία εξαρτάται από το ισχυρότερο υλικό μεταξύ κονιάματος και δομικής μονάδας (Καραντώνη, 2004).

Έχει αποδειχθεί από αρκετούς ερευνητές (Monk, 1967; Morsy 1968), ότι κρίσιμο χαρακτηριστικό στην αντοχή της τοιχοποιίας, αποτελούν οι ελαστικές ιδιότητες του αρμού. Συγκεκριμένα όσο ο λόγος του πάχους του αρμού, προς το ύψος των δομικών μονάδων αυξάνεται, τόσο περισσότερο η αντοχή της τοιχοποιίας εξαρτάται από τις ιδιότητες του κονιάματος. Η ομάδα του Hendry (1968) απέδειξε, ότι η αντοχή της τοιχοποιίας μειώνεται όσο το πάχος του αρμού αυξάνεται, παρουσιάζοντας αποτελέσματα του λόγου της θλιπτικής αντοχής της τοιχοποιίας προς τη δομική μονάδα, συναρτήσει του λόγου, πάχος κονιάματος προς ύψος δομικής μονάδας.

Η θλιπτική αντοχή της τοιχοποιίας επηρεάζεται επίσης από τη γεωμετρία και τον τύπο των δομικών μονάδων. Έχει αποδειχθεί από μελέτες ότι η αντοχή των τούβλων



μειώνεται όσο αυξάνεται το ποσοστό των κενών (West et al. 1970, Fardis et al. 1996). Ένας από τους κυριότερους παράγοντες που επηρεάζουν τη θλιπτική αντοχή, είναι η ποιότητα δόμησης και ο τρόπος διάταξης των δομικών μονάδων στην τοιχοποιία. Συγκεκριμένα, έχει αποδειχθεί ότι η οριακή αντοχή τοιχοποιίας με πάχος μιας δομικής μονάδας (τοιχοσώματος), είναι μεγαλύτερη έναντι τοιχοποιιών αποτελούμενες από τα ίδια υλικά, με ίδιο πάχος, αλλά με διαφορετική διάταξη στις δομικές μονάδες, και συγκεκριμένα με διάταξη όπου υπάρχει κατακόρυφος συνεχής ή διακοπτόμενος αρμός (West et al. 1970, James 1972; Fisher, 1971).

Για τον υπολογισμό της θλιπτικής αντοχής της τοιχοποιίας f_{wc} έχει προταθεί από τον Τάσιο (1986) η παρακάτω ημιεμπειρική σχέση:

$$f_{wc} = \frac{2}{3} \sqrt{f_{bc}} - a + \beta f_{mc} \quad (\text{MPa})$$

όπου:

f_{bc} και f_{mc} η θλιπτική αντοχή της δομικής μονάδας (τοιχοσώματος) και του κονιάματος αντίστοιχα,

a μειωτικός συντελεστής για τοιχοποιία, από φυσικούς λίθους που κυμαίνεται από 0,5 έως 2,5

β συντελεστής που λαμβάνει υπόψη τη συνεισφορά του κονιάματος στην αντοχή και είναι 0,5 για λιθοδομή και 0,1 για οπτοπλινθοδομή.

Σύμφωνα με τον Ευρωκώδικα 6 (EC6) (prEN 1996-1-1:2001), η χαρακτηριστική θλιπτική αντοχή της άοπλης τοιχοποιίας από κονίαμα γενικής χρήσης, με πληρωμένους τους κατακόρυφους αρμούς, αν δεν προσδιορίζεται πειραματικά με το πρότυπο EN 1052-1 ή δεν βασίζεται σε εκτίμηση πειραματικών δεδομένων, μπορεί να υπολογίζεται από τη σχέση $f_{wc} = K f_b^{0.7} f_m^{0.3}$.

όπου:

K είναι συντελεστής εξαρτώμενος από τον τύπο των τοιχοσωμάτων και του κονιάματος (Πίνακας 2,1)

f_b είναι η ανηγμένη μέση θλιπτική αντοχή των τοιχοσωμάτων, σε N/mm^2 (ανηγμένη θλιπτική αντοχή τοιχοσωμάτων, είναι η θλιπτική αντοχή των τοιχοσωμάτων, μετατρεπόμενη σε ισοδύναμο τοιχόσωμα, διαστάσεων 100 mm πλάτους και 100 mm ύψους)



f_m η μέση θλιπτική αντοχή του συνδετικού κονιάματος, σε N/mm² (θλιπτική αντοχή κονιάματος είναι η μέση θλιπτική αντοχή 28 ημερών ορισμένου αριθμού δοκιμίων από κονίαμα)

Η ανηγμένη θλιπτική αντοχή τοιχοσώματος δίνεται από τη σχέση

$$f_{bc} = \delta f_{bc}$$

όπου δ είναι ο συντελεστής αναγωγής συναρτήσει του ύψους και της ελάχιστης από της άλλες δυο διαστάσεις του (Πίνακας 2.2).

Πίνακας 2.1: Επιλεκτικά κάποιες τιμές του μειωτικού συντελεστή K για τοιχοποιίες με κονίαμα γενικής εφαρμογής και λεπτής στρώσης (EC6)

Μειωτικός συντελεστής K			
Υλικό δομικής μονάδας		ΚΟΝΙΑΜΑ γενικής εφαρμογής	ΚΟΝΙΑΜΑ λεπτής στρώσης (οριζόντιος αρμός <3 mm)
Άργιλος	Ομάδα 1	0,50	0,75
	Ομάδα 2	0,45	0,55
	Ομάδα 3	0,35	0,25
	Ομάδα 4	0,30	δε χρησιμοποιείται
Τεχνητοί λίθοι		0,50	0,85
Λαξευτοί λίθοι		0,50	0,75

Πίνακας 2.2: Συντελεστής αναγωγής δ (EC6)

Συντελεστής αναγωγής δ					
Ύψος τοιχοποιίας [mm]	Ελάχιστη οριζόντια διάσταση [mm]				
	50	100	150	200	>250
50	0,85	0,75	0,70	-	-
65	0,95	0,85	0,75	0,70	0,65
100	1,15	1,00	0,90	0,80	0,75
150	1,30	1,20	1,10	1,00	0,95
200	1,45	1,35	1,25	1,15	1,10
>250	1,55	1,45	1,35	1,25	1,15



Καμπτική εφελκυστική αντοχή

Τόσο η εφελκυστική, όσο και η διατμητική αντοχή της τοιχοποιίας, εξαρτώνται από τη συνεργασία του κονιάματος με τη δομική μονάδα (τοιχώσωμα). Εντούτοις, η συνεργασία κονιάματος - δομικής μονάδας, εξαρτάται από ένα πλήθος παραγόντων όπως η σύνθεση του κονιάματος (ειδικότερα ο λόγος αδρανή/κονία, ο λόγος κονίας/νερού) και το είδος της δομικής μονάδας (το πορώδες, την υγρασία, τη μορφή της διεπιφάνειας και την μακροκατασκευή του).

Εφελκυστικές περιοχές στην τοιχοποιία δημιουργούνται λόγω εκκεντρότητας των κατακόρυφων φορτίων εντός και εκτός του επιπέδου τους, είτε λόγω ύπαρξης οριζόντιων δυνάμεων εγκάρσιων στο επίπεδό τους. Οι δυνάμεις αυτές μπορούν να προέρχονται από άνεμο, ωθήσεις γαιών ή σεισμικές δράσεις.

Η καμπτική εφελκυστική αντοχή αναφέρεται ως προς τη διεύθυνση του επιπέδου του εφελκυσμού και έτσι δημιουργείται είτε κάθετα στους αρμούς, είτε παράλληλα με αυτούς. Για το λόγο αυτό είναι πιο σημαντικός ο προσδιορισμός της, από όσο ο υπολογισμός της απλής εφελκυστικής αντοχής. Η καμπτική εφελκυστική αντοχή για κάμψη σε επίπεδο κάθετα στους αρμούς, εξαρτάται από τη συνεργασία κονιάματος - δομικής μονάδας και έχει αποδειχθεί πειραματικά ότι είναι 2 με 5 φορές μικρότερη από την καμπτική εφελκυστική αντοχή για κάμψη παράλληλα στους αρμούς.

Επιπλέον οι τοιχοποιίες που συνθέτουν μνημειακά και ιστορικά κτίρια, συχνά χαρακτηρίζονται από μικρή αντοχή σε εφελκυσμό (Apostolaki et al.II, 2009).

Διατμητική αντοχή

Οι οριζόντιες δυνάμεις που ασκούνται σε μια τοιχοποιία παράγονται κυρίως από σεισμικές δονήσεις ή φορτία που έχουν ως πηγή τον άνεμο. Είναι γνωστό ότι η ικανοποιητική λειτουργία της τοιχοποιίας στην αντίσταση πλευρικών φορτίων (lateral forces), εξαρτάται από την αντίσταση στις δυνάμεις διάτμησης (Marzahn et al., 1997; Fouchal et al., 2009). Έτσι οι φέρουσες τοιχοποιίες, εκτός από κατακόρυφα φορτία, οφείλουν να αναλαμβάνουν και τέμνουσες δυνάμεις. Σε μία τοιχοποιία μπορούν να αναπτυχθούν τάσεις λόγω ορθών, τέμνουσων δυνάμεων και ροπών. Ο τρόπος αστοχίας υπό τη συνδυασμένη αυτή ένταση, παρουσιάζεται είτε ως διατμητική ολίσθηση μέσω των αρμών του κονιάματος, είτε ως διαγώνια εφελκυστική ρηγμάτωση, είτε ως θλιπτική αστοχία λόγω τέμνουσας (Καραντώνη, 2004).

Σύμφωνα με τον EC6 η χαρακτηριστική αντοχή της τοιχοποιίας πρέπει να προσδιορίζεται από πειραματικούς ελέγχους και όταν αυτό δεν είναι εφικτό η αστοχία μπορεί να θεωρείται ότι θα επέλθει εξαιτίας κάποιου εκ των παρακάτω αιτιών:



- ➡ Διατμητική αστοχία των αρμών: Σε αυτή την περίπτωση η διατμητική αντοχή μπορεί να υπολογιστεί θεωρώντας τη σχέση του Coulomb για τις διατμητικές τάσεις. Αυτό σημαίνει ότι η διατμητική αντοχή του αρμού οφείλεται στη συνοχή των δυο υλικών αυξημένη ανάλογα με την ορθή τάση που ασκείται σε αυτόν.
- ➡ Υπέρβαση της εφελκυστικής αντοχής της δομικής μονάδας: Η ρωγμή θα διαδοθεί μέσω των δομικών μονάδων και έτσι η εφελκυστική αντοχή λαμβάνεται ίση με πολύ μικρό ποσοστό, της θλιπτικής του αντοχής.
- ➡ Υπέρβαση της συνοχής της δι-επιφάνειας δομικής μονάδας – κονιάματος: Στην περίπτωση αυτή η ρηγμάτωση θα εκδηλωθεί με οριζόντια ολίσθηση κατά μήκος των αρμών και τελικώς η διατμητική αντοχή πρέπει να υπολογίζεται ως η μικρότερη διατμητική τάση που δύναται να προκαλέσει κάποιο από τα ανωτέρω είδη αστοχίας.

Η διατμητική αντοχή της τοιχοποιίας εξαρτάται κυρίως από:

- Τη διατμητική αντοχή μεταξύ λιθοσώματος και αρμών (f_{vko})
- Την επιβαλλόμενη θλιπτική τάση σχεδιασμού (σ_d)

Σύμφωνα με τον EC6 η διατμητική αντοχή τοιχοποιίας με κονίαμα γενικής εφαρμογής και πλήρως γεμισμένους αρμούς δίνεται από την εξίσωση:

$$f_{vk} = 0,7 \min \left| f_{vko} + 0,4 \sigma_d, \max(0,065 f_b, f_{vko}), f_{vk,lim} \right|$$

Όπου $f_{vk,lim}$ είναι η οριακή τιμή της διατμητικής αντοχής η οποία δίνεται από πίνακες.

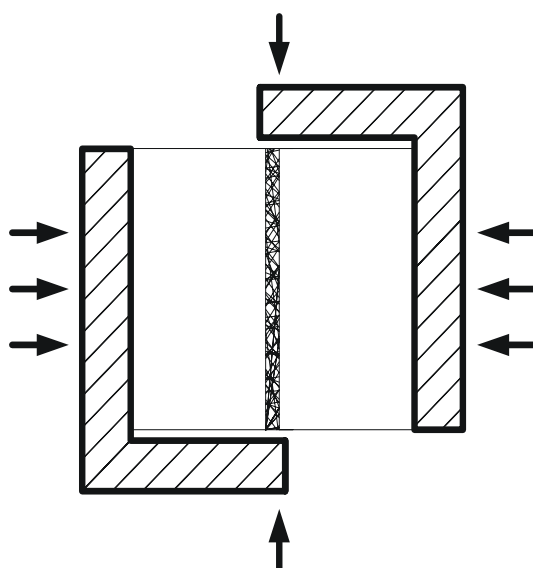
**Πίνακας 2.3:** Τιμές των f_{vko} και $f_{vk,lim}$

ΛΙΘΟΣΩΜΑ	KONIAMA	f_{vko} (MPa)	$f_{vk,lim}$ (MPa)
Οπτόπλινθοι Ομάδας 1	M10-M20	0,3	1,7
	M2,5-M9	0,2	1,5
	M1-M2	0,1	1,2
Λιθοσώματα Ομάδας1 (πλην οπτόπλινθων και φυσικών λίθων)	M10-M20	0,2	1,7
	M2,5-M9	0,15	1,5
	M1-M2	0,1	1,2
Φυσικοί Λίθοι Ομάδας 1	M2,5-M9	0,15	1,0
	M1-M2	0,1	1,0

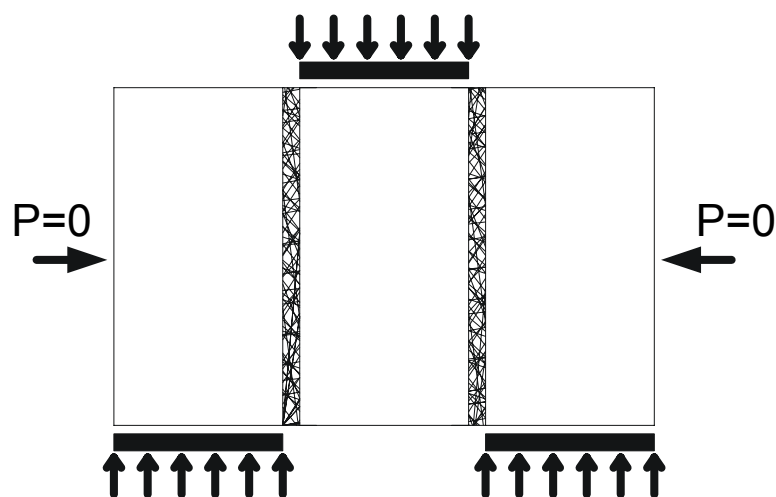
Σε αντίθεση με τον προσδιορισμό της εφελκυστικής αντοχής, για τον προσδιορισμό της διατμητικής αντοχής της τοιχοποιίας δεν υπάρχει πρότυπη δοκιμή για το λόγο αυτό στην παρούσα διδακτορική διατριβή εξετάζονται πειραματικά κάποιες διατάξεις.

Προκειμένου να χαρακτηριστεί η συμπεριφορά μιας τοιχοποιίας σε διάτμηση, διάφορες μέθοδοι δοκιμής έχουν αναπτυχθεί από διάφορους ερευνητές με σκοπό να προσδιορίσουν τις παραμέτρους αντοχής, τη συνοχή c (cohesion) και τη γωνία εσωτερικής τριβής ϕ (internal friction angle). Στις περισσότερες από αυτές τις μεθόδους η δοκιμή διάτμησης εκτελείται σε μία ή σε δυο επιφάνειες, με ή χωρίς πλευρικές δυνάμεις.

Το Σχήμα 2-1 δείχνει μια τυπική διάταξη για την εφαρμογή της δοκιμής διάτμησης χρησιμοποιώντας δυο δομικές μονάδες (τούβλα) με μια κοινή επιφάνεια (κονίαμα). Αυτή η εκδοχή της δοκιμής διάτμησης εισήχθη από τον Van Der Pluijm (Chaimoon et al., 2009).



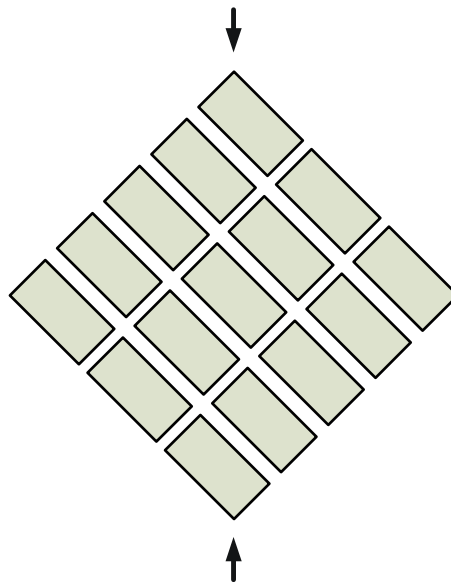
Σχήμα 2-1: Διάταξη φόρτισης δοκιμής διάτμησης με δοκίμιο δύο δομικών μονάδων (διπλέτα) η οποία αναπτύχθηκε από τον van der Pluijm



Σχήμα 2-2: Διάταξη φόρτισης δοκιμής διάτμησης με δοκίμιο τριών δομικών μονάδων (τριπλέτα)

Στο Σχήμα 2-2 παρουσιάζεται μία τυπική διάταξη για τη δοκιμή της διάτμησης χρησιμοποιώντας τρεις δομικές μονάδες (τούβλα) με δυο διεπιφάνειες (Gabor et al., 2006; Lourenco et al., 2004; Sarangapani et al., 2005; Prakash et al., 2008).

Επιπλέον κάποιοι ερευνητές (Gabor et al., 2006) έχουν εφαρμόσει σε κομμάτι τοιχοποιίας τη δοκιμή διάτμησης στην οποία η φόρτιση δίνεται διαγώνια. Η γωνία μεταξύ του άξονα φόρτισης και του επιπέδου της τοιχοποιίας κυμαίνεται μεταξύ 15 και 45 μοίρες (Σχήμα 2-3). Αυτή η διάταξη έχει το πλεονέκτημα ότι οι δυνάμεις ασκούνται μόνο σε μια κατεύθυνση σε αντίθεση με τις προηγούμενες που κατ' ουσία απαιτούν δυο συστοιχίες (σετ) εφαρμογών δύναμη/ μετατόπιση.



Σχήμα 2-3: Διάταξη διαγώνιας φόρτισης σε κομμάτι τοιχοποιίας για τη δοκιμή σε διάτμηση

Η σχέση της διατμητικής αντοχής και της ορθής τάσης σε μία επιφάνεια εκφράζεται από το κριτήριο του Mohr- Coulomb, το οποίο αναπτύχθηκε στα πλαίσια της εδαφομηχανικής για εδάφη και πετρώματα αλλά εκφράζει επιτυχώς και τη συμπεριφορά και άλλων γεωυλικών όπως είναι το σκυρόδεμα.

Σύμφωνα με τον Oliviera, (2003) για χαμηλές τιμές της ορθής τάσης $\sigma < 2 \text{ MPa}$, η διατμητική αντοχή τ δίνεται από το συνδυασμό της συνοχής c και της γωνίας της εσωτερικής τριβής ϕ μεταξύ της δομικής μονάδας και του κονιάματος, σχέση η οποία εκφράζεται με το κριτήριο του Mohr- Coulomb και ως εξής:

$$\tau = c + \tan \phi * \sigma$$

Όπου, τ είναι η ονομαστική τιμή της διατμητικής τάσης αστοχίας

c είναι η συνοχή μεταξύ λιθοσώματος και κονιάματος

ϕ η γωνία της εσωτερικής τριβής μεταξύ της δομικής μονάδας και του κονιάματος

σ η ορθή τάση.

2.2.3. Βλάβες κατασκευών από τοιχοποιία

Η σεισμική συμπεριφορά ενός κτιρίου από τοιχοποιία εξαρτάται από την ύπαρξη ή όχι οριζόντιου διαφράγματος. Στην περίπτωση που δεν υπάρχει σύνδεση με οριζόντιο διάφραγμα ή με οριζόντιο διάζωμα οπλισμένου σκυροδέματος (σενάζ) η παραμόρφωση κάθε τοίχου είναι ανεξάρτητη. Έτσι για τους τοίχους που είναι



εγκάρσια στη διεύθυνση της δύναμης, η παραμόρφωση είναι καμπτική ενώ για τους τοίχους που είναι παράλληλοι στη δύναμη είναι καμπτο-διατμητική.

Στην περίπτωση που υπάρχει οριζόντιο διάζωμα στη στέψη των τοίχων η παραμόρφωσή τους είναι κοινή στις γωνίες της στέψης και το μέγεθος των παραμορφώσεων περιορίζεται, ενώ στην περίπτωση που υπάρχει πλάκα από οπλισμένο σκυρόδεμα εξασφαλίζεται ίση μετακίνηση σε όλη τη στέψη του κτιρίου. Επομένως μειώνεται η ένταση της κατασκευής και επιπλέον δεν επιτρέπει στον τοίχο να λειτουργήσει ως πρόβολος και να παραμορφωθεί.

Το κονίαμα σε μια τοιχοποιία λειτουργεί ως επιφάνεια αδυναμίας (plane of weakness) και επιδεικνύει ιδιότητες κατεύθυνσης (Apostolaki et al.II, 2009).

Στην περίπτωση δράσεων εντός επιπέδου του τοίχου ισχύει ο νόμος του Coulomb. Στην περίπτωση δράσεων εκτός επιπέδου υπό την επίδραση εγκάρσιας δύναμης ο τοίχος θα αστοχήσει είτε ολισθαίνοντας είτε θα αποκολληθεί στη βάση του με τάση να ανατραπεί.

Η γνώση της παθολογίας των κατασκευών είναι σημαντική για την αποκατάστασή τους. Εάν είναι γνωστό το αίτιο που προκάλεσε τη βλάβη και αποκατασταθεί τότε η βλάβη δεν θα επαναληφτεί. Η πολυπλοκότητα αυξάνεται όταν η βλάβη αποτελεί συσσωρευτικό αποτέλεσμα περισσότερων του ενός αιτίων.

Τα αίτια μπορούν να καταταγούν σε δυο μεγάλες κατηγορίες στα ενδογενή και στα εξωγενή. Τα ενδογενή οφείλονται στην ίδια την κατασκευή π.χ. κακή μορφολογία απουσία σχεδιασμού, κακή ποιότητα υλικών και δόμησης, κακές ενισχυτικές παρεμβάσεις, μεταβολές όγκου λόγω θερμοκρασιακών διαφορών ή συνίζησης κλπ. Η ασυμβατότητα των υλικών που έχουν χρησιμοποιηθεί σε διάφορες φάσεις της ζωής ενός μνημείου αποτελεί σημαντικό παράγοντα δημιουργίας βλαβών.

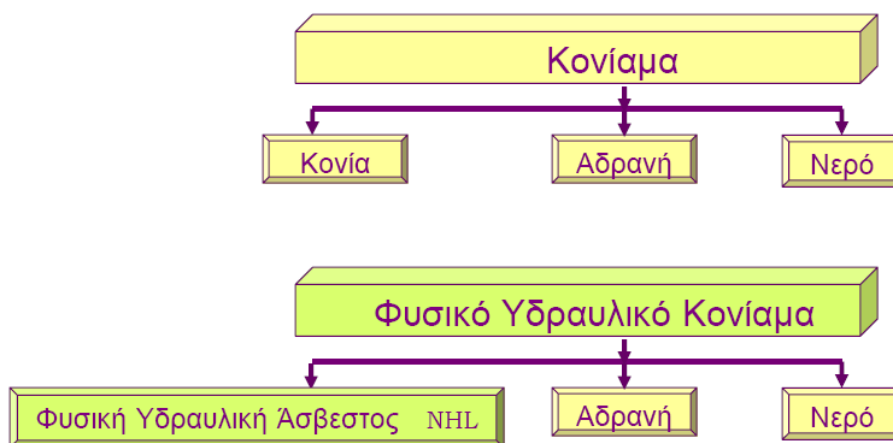
Τα εξωγενή αίτια οφείλονται σε εξωτερικούς παράγοντες δηλαδή σε δράσεις περιβαλλοντικές ή τυχηματικές όπως είναι ο σεισμός και η φωτιά. Οι περιβαλλοντικές δράσεις έχουν πάντα σχέση με την ύπαρξη νερού ή υγρασίας και έχουν ως αποτέλεσμα την αποσύνθεση της τοιχοποιίας. Οι τυχηματικές δράσεις μπορεί να εμφανίζονται σπανίως αλλά εκδηλώνονται έντονα και μπορούν να προκαλέσουν την κατάρρευση της κατασκευής.

Η σεισμική δράση είναι η κύρια αιτία βλαβών σε κατασκευές από τοιχοποιία τόσο στη χώρα μας όσο και σε άλλες σεισμογενείς περιοχές της γης.



ΚΕΦΑΛΑΙΟ 3: ΦΥΣΙΚΕΣ ΥΔΡΑΥΛΙΚΕΣ ΚΟΝΙΕΣ

Στην παρούσα διδακτορική διατριβή εξετάζονται φυσικά υδραυλικά κονιάματα δόμησης, χωρίς πρόσθετα. Τα κονιάματα αποτελούνται από κονίες, αδρανή και νερό. Η διάκριση των κονιαμάτων σε *φυσικά υδραυλικά κονιάματα*, έγκειται στην κονία που χρησιμοποιείται ως συνδετική ύλη, η οποία είναι Φυσική Υδραυλική Άσβεστος (Σχήμα 3-1). Ως εκ τούτου κυρίαρχο ρόλο έχουν οι φυσικές υδραυλικές κονίες οι οποίες περιγράφονται σε αυτό το κεφάλαιο.



Σχήμα 3-1: Σχηματική παράσταση συστατικών κονιάματος

Σύμφωνα με το πρότυπο ΕΛΟΤ EN 459.01 +AC (2^η Έκδοση) φυσική υδραυλική άσβεστος είναι η άσβεστος η οποία παράγεται από όπτηση αργιλοπυριτικών ασβεστόλιθων (πρόκειται δηλαδή για ασβεστολιθικές μάργες) και η οποία μετατρέπεται σε σκόνη μέσω αέριας σβέσης με ή χωρίς λειοτρίβιση. Όλες οι φυσικές υδραυλικές άσβεστοι έχουν την ιδιότητα πήξης και σκλήρυνσης και κάτω από το νερό. Το διοξείδιο του άνθρακα, μέσω του σχηματισμού δευτερογενών ανθρακικών ορυκτών, συνεισφέρει στη διαδικασία σκλήρυνσης.

Η διαφορά της φυσικής υδραυλικής ασβέστου (NHL-natural hydraulic lime), από την υδραυλική άσβεστο (HL-hydraulic lime) σύμφωνα με το ίδιο πρότυπο, είναι ότι προκειμένου να αποκτηθεί το τελικό προϊόν, το οποίο αποτελείται και στις δυο περιπτώσεις, από υδροξείδιο του ασβεστίου (πορτλανδίτη) και αργιλοπυριτικές φάσεις, για την παραγωγή της υδραυλικής ασβέστου (HL) αναμιγνύονται κατάλληλα υλικά πριν την έψηση, ενώ στην περίπτωση της φυσικής υδραυλικής ασβέστου (NHL), χρησιμοποιείται ένα φυσικό πέτρωμα ως έχει. Συγκεκριμένα ως πρώτες ύλες για την παραγωγή φυσικών υδραυλικών κονιών (NHL), μπορούν να χρησιμοποιηθούν μαργαϊκοί ασβεστόλιθοι σε θερμοκρασίες χαμηλότερες του ορίου πυροσυσσωμάτωσης.



Οι υδραυλικές κονίες αποτελούνται κυρίως από πορτλανδίτη και λαρνίτη. Είναι πολύ σημαντικές για τη συντήρηση και αποκατάσταση ιστορικών κτιρίων και μνημείων, καθώς η επιλογή κατάλληλων και συμβατών υλικών αποτελεί το κλειδί για αυτές τις διαδικασίες. Επιπρόσθετα, είναι γνωστές οι ζημιές που προκαλεί το τσιμέντο Portland, κατά τη συντήρηση ιστορικών κτιρίων, εξαιτίας των ιδιοτήτων του (σκλήρυνση, ακαμψία, στεγανότητα, περιεχόμενο σε διαλυτά άλατα κλπ) γεγονός που αυξάνει την αναγκαιότητα της χρήσης φυσικών υδραυλικών κονιών (Puertas et al., 1994, Collepaardi, 1999, Ciliberto et.al., 2008).

Ιστορικά οι ιδιότητες των φυσικών υδραυλικών κονιών, ανακαλύφθηκαν από τον John Smeaton το 1756, ο οποίος εξετάζοντας ασβεστόλιθους διαφορετικής προέλευσης, παρατήρησε ότι εκείνοι που είχαν καλύτερη συμπεριφορά ως κονιάματα, ήταν εκείνοι που περιείχαν σημαντική ποσότητα αργιλικής ύλης (Lea, 2004).

Σαράντα χρόνια αργότερα το 1796, ο James Parker δημιούργησε την ευρεσιτεχνία των φυσικών υδραυλικών κονιών, προϊόν που ονόμασε «Ρωμαϊκό τσιμέντο». Αυτό το όνομα δόθηκε εξ αιτίας του γεγονότος ότι οι Ρωμαίοι και οι Έλληνες είχαν ανακαλύψει την διαδικασία ανάμειξης της ασβέστου με ποζολάνη, με σκοπό την παραγωγή υλικού με υδραυλικές ιδιότητες.

Η χρήση μαργαϊκών ασβεστόλιθων, αντικατέστησε την ανάγκη ανάμειξης δυο υλικών όπως γινόταν από τους Ρωμαίους, επειδή οι μαργαϊκοί ασβεστόλιθοι εμπεριέχουν την απαιτούμενη ποσότητα της αργιλικής ύλης, για το σχηματισμό των φάσεων της υδραυλικής ασβέστου.

Στον John Aspin το 1824, αποδόθηκε η ανακάλυψη της τεχνητής υδραυλικής κονίας, γνωστή ως τσιμέντο Portland. Αν και πρόδρομος του σημερινού τσιμέντου Portland, η ανακάλυψη του Aspin δεν έχει καμία ομοιότητα με το σημερινό τσιμέντο Portland. Ο κύριος λόγος για τον οποίο το τσιμέντο Portland, έγινε το σημαντικότερο συνδετικό υλικό από το τέλος του 19^{ου} αιώνα, ήταν η τυποποίηση της παραγωγής του (Callebaut, 2001).

Στις μέρες μας, οι κονίες που παράγονται με όπτηση μαργαϊκών ασβεστολίθων κάτω από το όριο πυροσυσσώματωσης, ονομάζονται φυσικές υδραυλικές κονίες και αποτελούνται κυρίως από πορτλανδίτη (Ca(OH)_2) και λαρνίτη (C_2S).

Στο παρόν κεφάλαιο, αναπτύσσονται αναλυτικά τα συστατικά των φυσικών υδραυλικών κονιών, καθώς και οι μηχανισμοί ενυδάτωσης και ανθρακικοποίησής τους. Ο όρος ανθρακικοποίηση, χρησιμοποιείται στην παρούσα διατριβή, αντί του διαδεδομένου όρου ενανθράκωση, ως πιο δόκιμος, γιατί στην ουσία η άσβεστος



μετατρέπεται σε πορτλανδίτη και στη συνέχεια ενανθρακώνεται, με τελικό αποτέλεσμα την ανθρακικοποίηση, αφού μετατρέπεται σε ανθρακικό ασβέστιο.

3.1. Δείκτης CI

Σύμφωνα με το πρότυπο EN 459.01, ο δείκτης CI δίνεται από την παρακάτω σχέση:

$$C.I. = \frac{2,8\%SiO_2 + 1,1\%Al_2O_3 + 0,7\%Fe_2O_3}{\%CaO + 1,4\%MgO}$$

Έτσι σύμφωνα με αυτό το δείκτη, οι υδραυλικές κονίες, κατατάσσονται στις ακόλουθες τρεις κατηγορίες:

- ➡ Ασθενώς Υδραυλικές NHL 2
- ➡ Μέτρια Υδραυλικές NHL 3.5
- ➡ Εξαιρετικά Υδραυλικές NHL 5

3.2. Ορυκτολογική σύσταση φυσικών υδραυλικών κονιών

Όπως προαναφέρθηκε, οι φυσικές υδραυλικές κονίες, αποτελούνται κυρίως από λαρνίτη και πορτλανδίτη. Μετά το τέλος της έψησης του μαργαικού ασβεστολίθου, οι κύριες ορυκτολογικές φάσεις, είναι ο λαρνίτης και η άσβεστος CaO, η οποία με την υγρασία της ατμόσφαιρας, μετατρέπεται σε πορτλανδίτη. Αυτή τη χρονική στιγμή, η φυσική υδραυλική κονία, είναι βέλτιστη ορυκτολογικά προς χρήση, αφού στη συνέχεια ξεκινούν οι διαδικασίες της ενυδάτωσης και ανθρακικοποίησης. Δηλαδή η μετατροπή του πορτλανδίτη σε ανθρακικό ασβέστιο και η ενυδάτωση του λαρνίτη, όπως αναφέρεται μέχρι σήμερα στη βιβλιογραφία, καθώς και η διάσπαση και ανθρακικοποίηση του λαρνίτη, όπως αποδεικνύεται στην παρούσα διατριβή.

3.2.1. Πυριτικό διασβέστιο C₂S

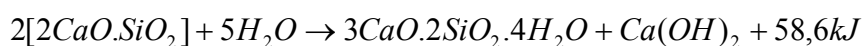
Πέντε διαφορετικές αλλοτροπικές μορφές του πυριτικού διασβεστίου (C₂S), είναι γνωστές και εξαρτώνται από τη θερμοκρασία έψησης. Διακρίνονται στις γ, β, α_L, α_H και α, με σημεία τροποποίησης, τους 500, 690, 1160 και 1425 °C αντίστοιχα (Muller, 2006; Taylor, 1990). Η β-αλλοτροπική μορφή του πυριτικού διασβεστίου, ονομάζεται λαρνίτης και είναι επίσης γνωστή στο χώρο της τσιμεντοβιομηχανίας, με την ονομασία μπελίτης, ή και C₂S.

Το πυριτικό διασβεστίο C₂S, έχει σημαντικά πλεονεκτήματα έναντι του πυριτικού τριασβεστίου C₃S και συγκεκριμένα καλύτερη ανθεκτικότητα (durability) στην προσβολή από θειικά και άλλα οξέα, που οφείλεται στη μικρότερη ποσότητα του σε



πορτλανδίτη που παράγεται κατά την ενυδάτωσή. Επιπλέον, η χαμηλότερη θερμότητα της ενυδάτωσης, αποτρέπει προβλήματα συρρίκνωσης (Gurrero et al., 2005). Η χαμηλή του δραστηριότητα και η μικρή αντοχή, που παρουσιάζει στις πρώτες μέρες ωρίμανσης, είναι ένα άλλο χαρακτηριστικό του λαρνίτη και έχει αποτελέσει αντικείμενο πολλών ερευνητών (Popescu et al, 2003; Guo et al., 2003; Singh et al., 2002; Fukuda et al., 2001; Fukuda et al., 1999, Hong and Young, 1999). Το τελευταίο είναι άλλωστε και ο κύριος λόγος, που υλικά αποτελούμενα κυρίως από C_2S , όπως η υδραυλική άσβεστος, καθίστανται κατάλληλα για τη συντήρηση μνημείων.

Το C_2S , ενυδατώνεται και σκληραίνει πολύ αργά, αλλά συμμετέχει σημαντικά στην τελική αντοχή. Η αντίδραση της ενυδάτωσης του C_2S , σύμφωνα με τον Τσακαλάκης (2009) δίνεται από την εξίσωση:



Οι Shebl και Helmy (1985) δίνουν ως τελικό προϊόν ενυδάτωσης του β - C_2S τον Τοβερμορίτη. Γενικότερα υπάρχει ασάφεια στη συμπεριφορά των επιμέρους συστατικών των φυσικών υδραυλικών κονιών (A. El-Turki et. al, 2007, Young-Min Kim et al, 2004, Yoschihiko Okada, 1994, κα)

Η κρυσταλλική δομή του β - C_2S .

Το β -πυριτικό διασβέστιο (β - C_2S), είναι η δεύτερη σημαντική υδραυλική φάση του τσιμέντου Portland, μετά από τη φάση C_3S και ευθύνεται για την τελευταία φάση ενυδάτωσής του, δεδομένου ότι ενυδατώνεται μεταγενέστερα της φάσης C_3S . Το γ -πυριτικό διασβέστιο (γ - C_2S), δεν ενυδατώνεται και ως εκ τούτου, θα πρέπει να αποφεύγεται ο σχηματισμός του. Αυτό επιτυγχάνεται με σταθεροποιητικά πρόσθετα, όπως Na_2O , Al_2O_3 , K_2O και $BaSO_4$ (Ian Nettleship et al., 1992).

Δεδομένου ότι οι φυσικές κονίες, παράγονται με όπτηση φυσικών πρώτων υλών, όπως είναι οι μαργαϊκοί ασβεστόλιθοι σε θερμοκρασίες χαμηλότερες των $1000^\circ C$, αποτελούνται κυρίως από πορτλανδίτη και λαρνίτη (β - C_2S). Η σταθεροποίηση του (β - C_2S), επιτυγχάνεται με απότομη ψύξη, σε θερμοκρασία μεγαλύτερη των $700^\circ C$, αλλά και με την παρουσία των Na_2O , Al_2O_3 , K_2O , από τα πυριτικά ορυκτά του μαργαϊκού ασβεστόλιθου.

Στη συνέχεια, αναλύονται λεπτομερέστερα οι φάσεις β - C_2S και γ - C_2S , καθώς είναι εκείνες που σχηματίζονται στο εύρος των θερμοκρασιών μεταξύ 500 - $900^\circ C$, που ενδιαφέρει την παραγωγή φυσικών υδραυλικών κονιών. Στον Πίνακα 3-1 και 3-2, δίνονται τα κρυσταλλογραφικά στοιχεία των δύο δομών.



Το β - C_2S , κρυσταλλώνεται στο μονοκλινές σύστημα και στην ομάδα συμμετρίας P 121/n 1. Τα λεπτομερή κρυσταλλογραφικά στοιχεία της δομής β - C_2S , δίνονται στον Πίνακα 3-1 (Mumme et al. 2002). Η κρυσταλλική δομή, προσδιορίστηκε με την μέθοδο Rietveld και με μετρήσεις ακτινοβολίας Synchrotron. Στην εργασία του Mumme (1995), ενώ δίδονται τα λεπτομερή κρυσταλλογραφικά στοιχεία για όλες τις μορφές του C_2S , δεν γίνεται λεπτομερώς η περιγραφή της κρυσταλλικής δομής, όσον αφορά τη μορφή και τη διάταξη των πολυέδρων των ατόμων ασβεστίου (Ca_1 , Ca_2) και πυριτίου (Si).

Σύμφωνα με την κρυσταλλική δομή του β - C_2S , η οποία επιβεβαιώθηκε και στην παρούσα διατριβή (με εκλέπτυνση με τη μέθοδο Rietveld), στη στοιχειώδη κυψελίδα, συμμετέχουν δύο διαφορετικές θέσεις ασβεστίου, το Ca_1 και Ca_2 , μία θέση πυριτίου (Si) και τέσσερις θέσεις οξυγόνου (O_1 , O_2 , O_3 , O_4).

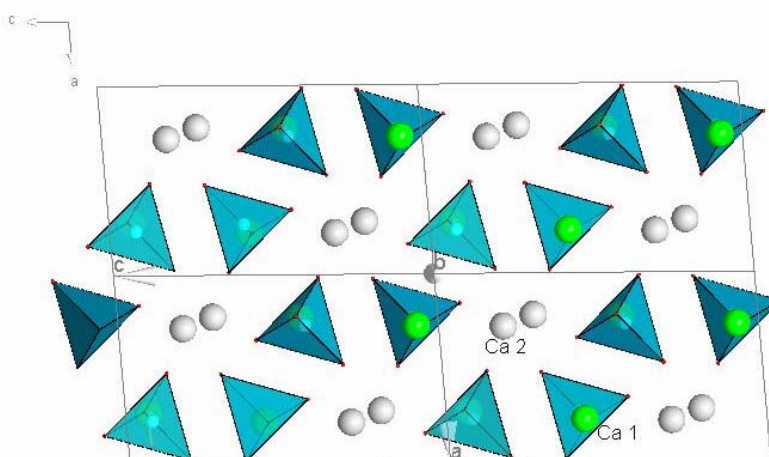
Πίνακας 3-1: Κρυσταλλογραφικά δεδομένα του β -C₂S (Mumme et al, 2002)

β - C ₂ S					
ICSD (Inorganic Crystal Structural Data)			81096		
Συγγραφέας			Mumme et al. (2002)		
Αριθμός μορίων στην κυψελίδα			Z=4		
Ομάδα συμμετρίας χώρου			P 1 21/n 1		
Κρυσταλλικό σύστημα			μονοκλινές		
Συντελεστής εκλέπτυνσης R			0.038		
Στοιχειώδης κυψελίδα		Å	5,5121(1)	6,7575(1)	9,3138(1)
		Grad (°)	90	94.581(1)	90
Όγκος κυψελίδας		Å ³	345.81		
Άτομα	Σθένος	Θέσεις	X	Y	Z
Ca ₁	+2	4 e	0.2276(5)	0.3435(4)	0.4304(3)
Ca ₂	+2	4 e	0.2203(5)	0.9979(4)	0.7018(3)
Si	+4	4 e	0.2680(7)	0.7806(5)	0.4193(4)
O ₁	-2	4 e	0.2195(13)	0.0077(12)	0.4424(7)
O ₂	-2	4 e	0.4753(15)	0.7496(12)	0.3083(8)
O ₃	-2	4 e	0.0158(14)	0.6728(11)	0.3619(8)
O ₄	-2	4 e	0.3431(13)	0.6757(12)	0.5718(8)

Πίνακας 3-2: Κρυσταλλογραφικά δεδομένα του γ -C₂S (Mumme et al, 2002)

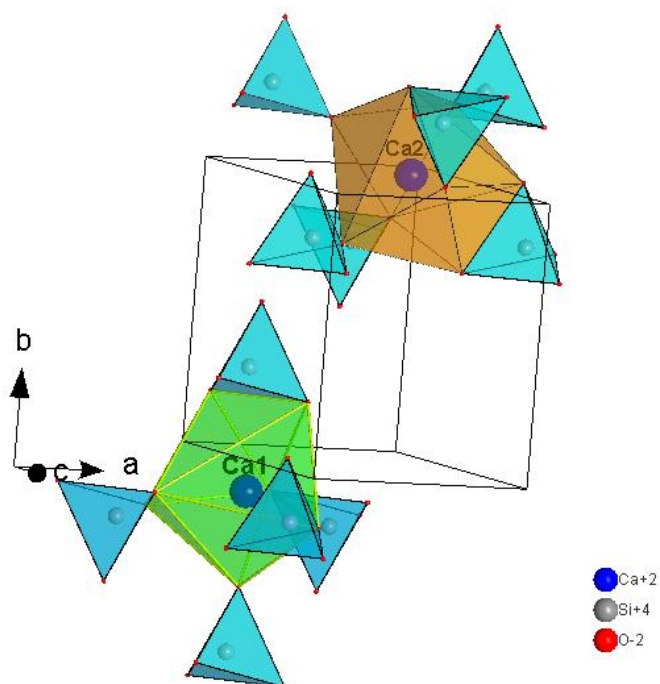
γ- C ₂ S					
ICSD (Inorganic Crystal Structural Data)			81095		
Συγγραφέας			Mumme et al. (2002)		
Αριθμός μορίων στην κυψελίδα			Z=4		
Ομάδα συμμετρίας χώρου			P b n m		
Κρυσταλλικό σύστημα			ορθορομβικό		
Συντελεστής εκλέπτυνσης R			0.04		
Στοιχειώδης κυψελίδα		Å	5,0821(1)	11,2237(1)	6,7638(1)
		Grad (°)	90	90	90
Όγκος κυψελίδας		Å ³	385.81		
Άτομα	Σθένος	Θέσεις	X	Y	Z
Ca ₁	+2	4 a	0	0	0
Ca ₂	+2	4 c	0.9893(4)	0.2809(1)	0.25
Si	+4	4 c	0.4286(5)	0.0978(2)	0.25
O ₁	-2	4 c	0.7431(10)	0.0931(5)	0.25
O ₂	-2	4 c	0.2936(10)	0.9630(5)	0.25
O ₃	-2	8 d	0.3015(8)	0.1601(3)	0.0588(6)

Στο Σχήμα 3-2, απεικονίζεται η κρυσταλλική δομή στο επίπεδο συμμετρίας (0 1 0), με τη διάταξη των τετραέδρων του Si (SiO₄) και τις θέσεις των Ca₁ και Ca₂. Τα τετράεδρα, είναι ανεξάρτητα μεταξύ τους και σύμφωνα με την ονοματολογία των πυριτικών ορυκτών, πρόκειται για ορθοπυριτικό ορυκτό. Τα τετράεδρα του Si, είναι ελαφρώς παραμορφωμένα, με αποστάσεις Si-O = 1.58 - 1.62 Å.



Σχήμα 3-2: Κρυσταλλική δομή στο επίπεδο συμμετρίας (0 1 0) με τη διάταξη των τετραέδρων του Si (SiO_4) και τις θέσεις των ατόμων Ca_1 , Ca_2 .

Το Ca_1 περιβάλλεται από 7 οξυγόνα (Σχήμα 3-3), σχηματίζοντας παραμορφωμένα οκτάεδρα, με αποστάσεις $\text{Ca}_1\text{-O} = 2.27\text{-}2.89 \text{ \AA}$ (Yamhona et al., 2011).

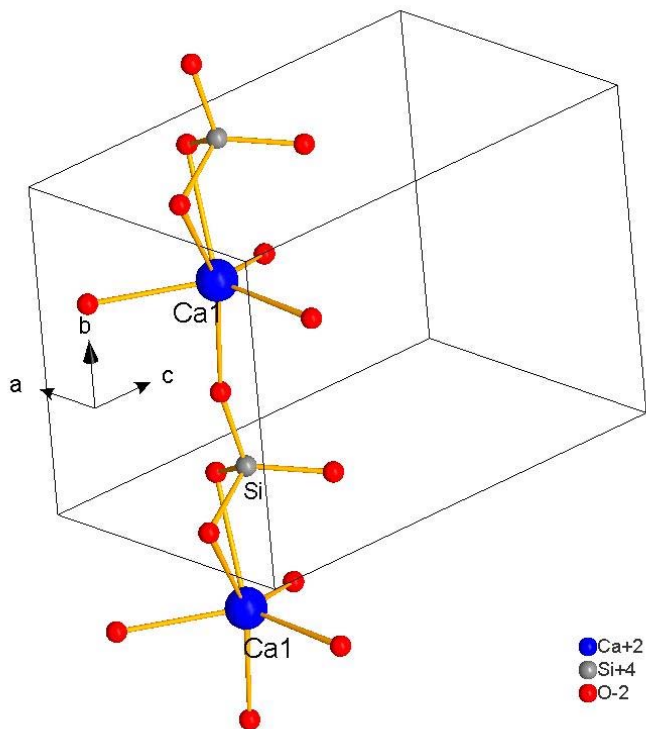


Σχήμα 3-3: Πολύεδρο των Ca_1 , Ca_2 και η σύνδεσή τους με τετράεδρα Si.

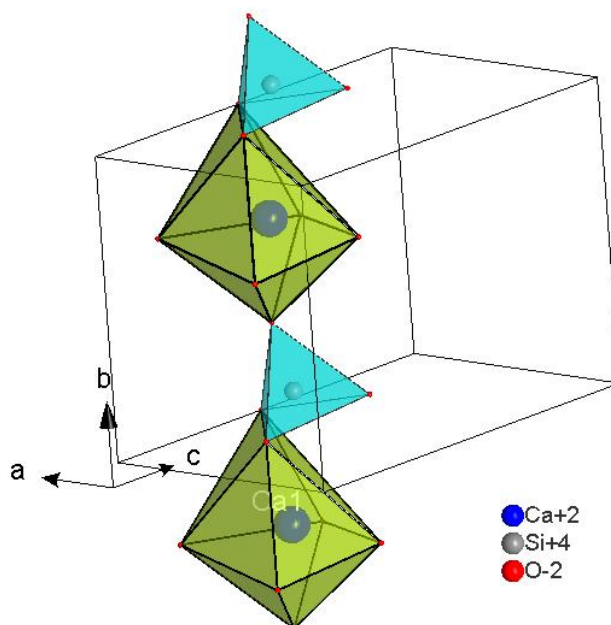
Το Ca_2 περιβάλλεται από 8 οξυγόνα (Σχήμα 3-3), σχηματίζοντας παραμορφωμένα πολύεδρα, με αποστάσεις $\text{Ca}_2\text{-O} = 2.40\text{-}2.68 \text{ \AA}$. Στο Σχήμα 3-3, απεικονίζονται τα τετράεδρα του Si και η σύνδεσή τους με τα πολύεδρα των Ca_1 και Ca_2 . Παρατηρούνται οι ακόλουθες αποστάσεις: $\text{Ca}_1\text{-Ca}_1 = 3.60 \text{ \AA}$, $\text{Ca}_1\text{-Ca}_2 = 3.57 \text{ \AA}$,



$\text{Ca}_1\text{-Si}=2.97 \text{ \AA}$, $\text{Ca}_2\text{-Si}=3.04 \text{ \AA}$. Τα πολύεδρα γύρω από τα άτομα Si και Ca_1 , σχηματίζουν αλυσίδες κατά μήκος του κρυσταλλογραφικού άξονα b (Σχήματα 3-4, 3-5).



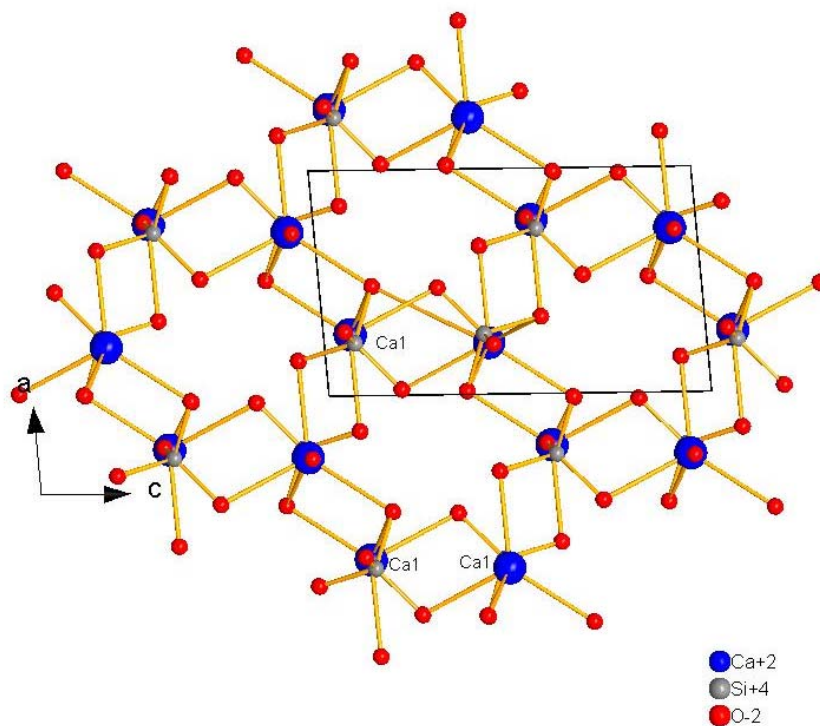
Σχήμα 3-4: Δεσμοί Ca_1 και Si με οξυγόνα κατά μήκος του άξονα b.



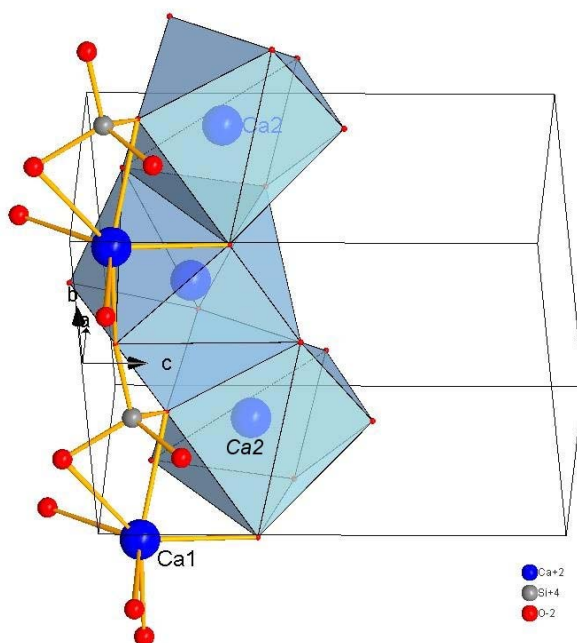
Σχήμα 3-5: Πολύεδρα Ca_1 τετράεδρα Si κατά μήκος του άξονα b.



Οι αλυσίδες που σχηματίζονται από τα πολυέδρα, γύρω από τα άτομα Si και Ca_1 , συνδέονται μεταξύ τους, όπως στο Σχήμα 3-6. Κάθε αλυσίδα των πολυέδρων των ατόμων Si και Ca_1 , συνδέεται με τρεις γειτονικές, σε τριγωνική διάταξη.



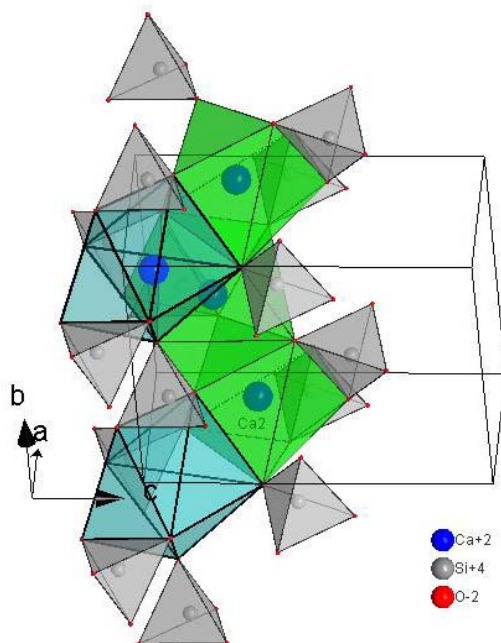
Σχήμα 3-6: Σύνδεση των τετραέδρων Si με τα πολυέδρα του Ca_1 με εξαγωνικά κανάλια κατά μήκος του άξονα b από τα πολυέδρα Ca_1 και τετράεδρα Si.



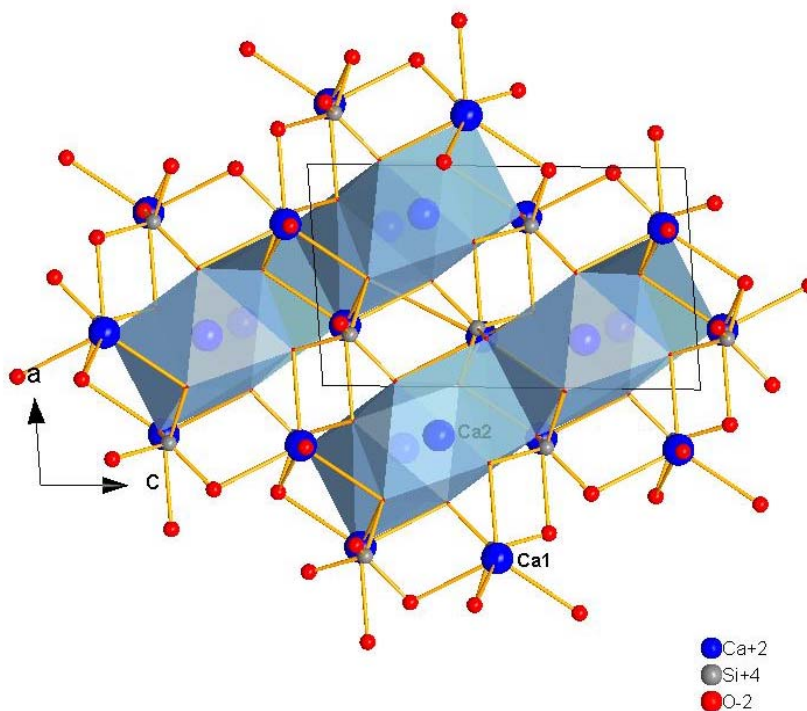
Σχήμα 3-7: Αλυσίδες των πολυέδρων του Ca_2 που αναπτύσσονται στα κανάλια του σχήματος 3-6.



Τελικά οι αλυσίδες αυτές, σχηματίζουν εξαγωνικά κανάλια κατά μήκος του άξονα b (Σχήμα 3-6). Στα κανάλια του Σχήματος 3-6, αναπτύσσονται αλυσίδες των πολυέδρων του Ca_2 (Σχήμα 3-7 και 3-8).



Σχήμα 3-8: Αλυσίδες των πολυέδρων του Ca_2 που αναπτύσσονται στα κανάλια του σχήματος 3-6 με τα περιβάλλοντα τετράεδρα του Si και τα πολυέδρα του Ca_1 .



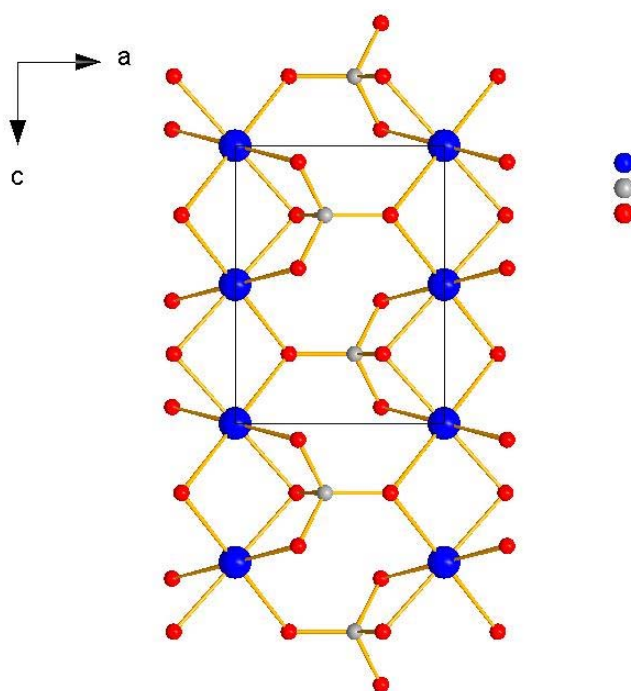
Σχήμα 3-9: Απεικονίζονται τα κανάλια που σχηματίζουν οι αλυσίδες των πολυέδρων των ατόμων Si και Ca_1 με τις αλυσίδες των ατόμων Ca_2 .



Από το Σχήμα 3-8 προκύπτει ότι τα πολύεδρα των Ca_1 και Ca_2 συνδέονται με κοινές έδρες. Στο Σχήμα 3-9, απεικονίζονται τα κανάλια που σχηματίζουν οι αλυσίδες των πολυέδρων των ατόμων Si και Ca_1 , με τις αλυσίδες των ατόμων Ca_2 .

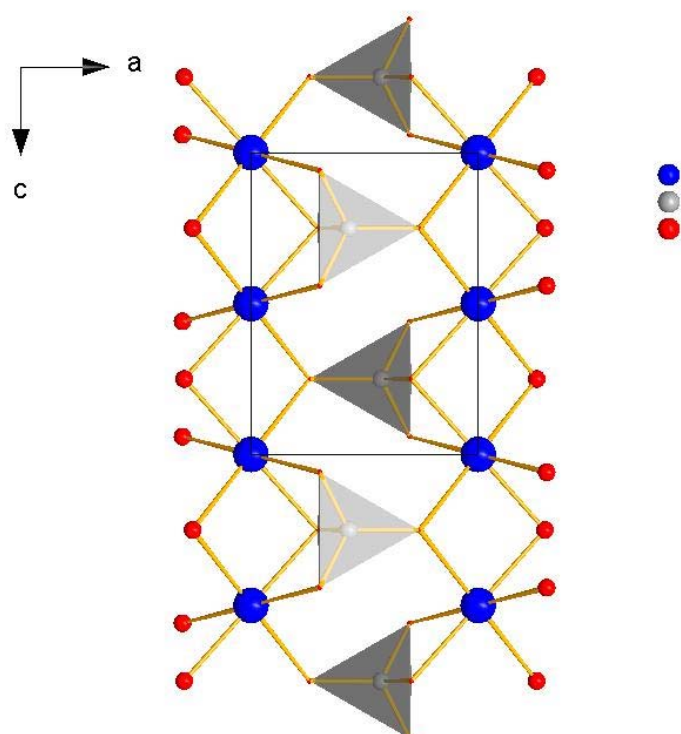
Η κρυσταλλική δομή του $\gamma\text{-C}_2\text{S}$.

Το $\gamma\text{-C}_2\text{S}$, κρυσταλλώνεται στο ρομβικό σύστημα και στην ομάδα συμμετρίας $Pbnm$. Τα λεπτομερή κρυσταλλογραφικά στοιχεία της δομής $\gamma\text{-C}_2\text{S}$, έχουν δοθεί στον Πίνακα 3-2. Στην στοιχειώδη κυψελίδα, συμμετέχουν δύο διαφορετικές θέσεις ασβεστίου, το Ca_1 και Ca_2 , μία θέση πυριτίου (Si) και τρεις θέσεις οξυγόνου ($\text{O}_1, \text{O}_2, \text{O}_3$). Στο Σχήμα 3-10, δίνεται η κρυσταλλική δομή του $\gamma\text{-C}_2\text{S}$, στο επίπεδο συμμετρίας (0 1 0).

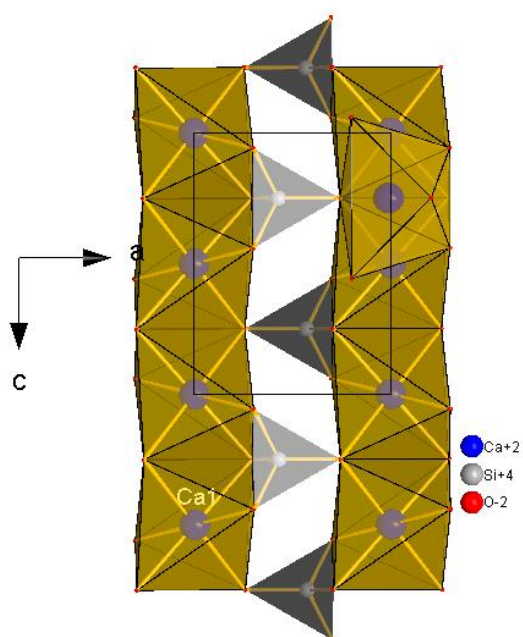


Σχήμα 3-10: Άποψη της δομής του $\gamma\text{-C}_2\text{S}$ στο επίπεδο συμμετρίας (0 1 0).

Τα Σχήματα 3-11 και 3-12, είναι όμοια με τη διαφορά ότι στο τελευταίο παρουσιάζονται τα τετράεδρα του Si, ενώ στο Σχήμα 3-13 συμπληρώνονται και τα οκτάεδρα του Ca_1 .



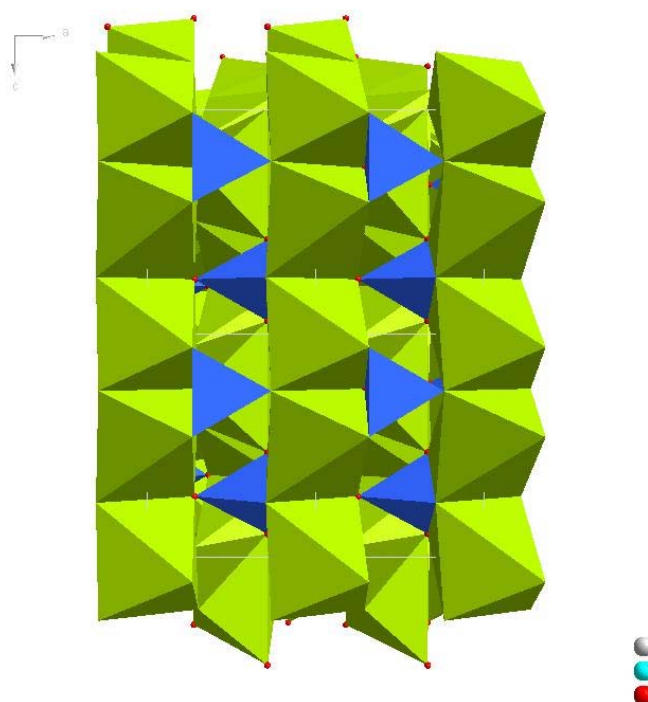
Σχήμα 3-11: Άποψη της δομής του $\gamma\text{-C}_2\text{S}$ στο επίπεδο συμμετρίας (0 1 0) και με τα τετράεδρα του Si.



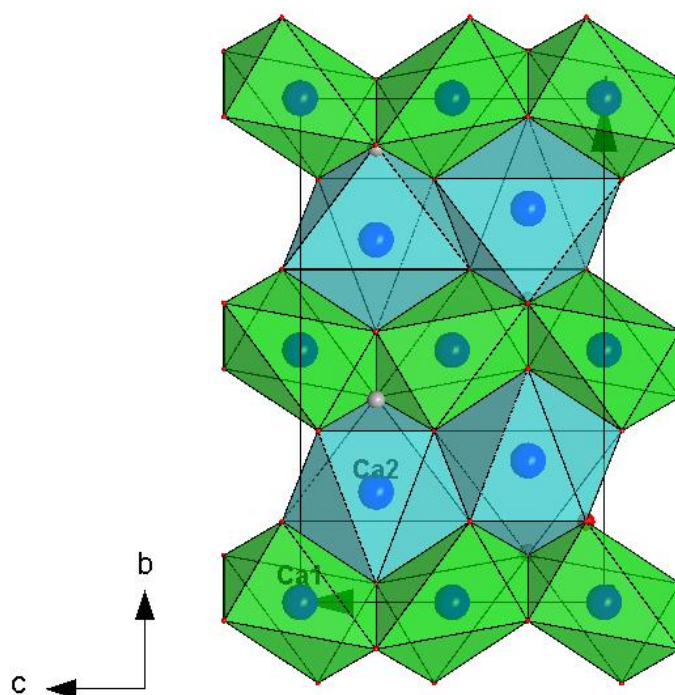
Σχήμα 3-12: Άποψη της δομής του $\gamma\text{-C}_2\text{S}$ στο επίπεδο συμμετρίας (0 1 0) με τα τετράεδρα του Si και με τα πολύεδρα (οκτάεδρα) του Ca_1



Πάνω από τις στρώσεις που σχηματίζουν τα πολύεδρα των ατόμων Ca_1 και Si , σχηματίζεται μια δεύτερη στρώση πολυέδρων Ca_2 (Σχήμα 3-13).



Σχήμα 3-13: Άποψη της δομής του $\gamma\text{-C}_2\text{S}$ στο επίπεδο συμμετρίας (0 1 0) στην οποία φαίνεται η δεύτερη στρώση πολυέδρων Ca_2 πάνω από τις στρώσεις που σχηματίζουν τα πολύεδρα των ατόμων Ca_1 και Si .



Σχήμα 3-14: Άποψη της δομής του $\gamma\text{-C}_2\text{S}$ στο επίπεδο συμμετρίας (1 0 0).



Στο Σχήμα 3-14, δίδεται η προβολή της δομής στο επίπεδο συμμετρίας (1 0 0) και διακρίνεται η κανονικότητα της διάταξης των πολυέδρων Ca_1 και Ca_2 .

Το Si σχηματίζει τετράεδρα, ενώ τα Ca_1 και Ca_2 , σχηματίζουν οκτάεδρα με αποστάσεις: $Si-O=1.60-1.66 \text{ \AA}$, $Ca_1-O=2.29-2.39 \text{ \AA}$, $Ca_2-O=2.32-2.45 \text{ \AA}$, $Ca_1-Ca_1=3.38 \text{ \AA}$, $Ca_1 - Ca_2=3.58 \text{ \AA}$, $Si-- Ca_1=3.58 \text{ \AA}$, $Si- Ca_2=3.58 \text{ \AA}$.

Η δομή του $\gamma-C_2S$, είναι όμοια με τη γνωστή δομή του ολιβίνη, πρόκειται για ορθοπυριτικό ορυκτό, όπου τα οξυγόνα σχηματίζουν εξαγωνική πυκνή πάκτωση, με οκταεδρικές και τετραεδρικές θέσεις.

Οι μισές οκταεδρικές θέσεις καλύπτονται από Ca, ενώ το 1/8 των τετραεδρικών θέσεων από Si.



Σύγκριση των δομών $\beta\text{-C}_2\text{S}$ και $\gamma\text{-C}_2\text{S}$

Και στις δύο δομές, τα τετράεδρα του Si, είναι ανεξάρτητα και δε συνδέονται μεταξύ τους, πρόκειται δηλαδή για ορθοπυριτικά ορυκτά.

Σύμφωνα με τους O'Kecffe et al. (1981), η ιδανική απόσταση Si-Ca είναι 3,23 Å.

Στο $\beta\text{-C}_2\text{S}$ η απόσταση Si-Ca είναι 2,97 Å, με αποτέλεσμα να δημιουργούνται αποθετικές τάσεις, κάνοντας τη δομή μετασταθή.

Στη δομή του $\beta\text{-C}_2\text{S}$, το Si και το Ca, βρίσκονται σε μικρή απόσταση μεταξύ τους, με αποτέλεσμα να ασκούνται ισχυρές τάσεις, λόγω των αποθετικών ηλεκτροστατικών φορτίων (Youn Joong Kim et al., 1992). Η κύρια αιτία στην μετατροπή $\beta\text{-C}_2\text{S} \rightarrow \gamma\text{-C}_2\text{S}$, είναι η απελευθέρωση τάσεων και η απώθηση των ηλεκτροστατικών φορτίων μεταξύ Si- Ca. Η υψηλότερη συμμετρία της $\gamma\text{-C}_2\text{S}$ φάσης και ο μεγαλύτερος όγκος κατά ~12%, οφείλεται στην διόγκωση της $\beta\text{-C}_2\text{S}$, για την απελευθέρωση των τάσεων και τη μείωση των αποθετικών δυνάμεων. Η αύξηση του όγκου της κρυσταλλικής κυψελίδας κατά 11,6%, οδηγεί και στον κατακερματισμό της β -φάσης, κατά την ψύξη και μετατροπή της στην γ -φάση (Jost and Ziemer, 1984). Η φάση $\gamma\text{-C}_2\text{S}$ δεν είναι επιθυμητή στις υδραυλικές κονίες, στην παρούσα διατριβή έγινε απότομη ψύξη του προϊόντος έψησης, προκειμένου να αποφευχθεί ο σχηματισμός της φάσης $\gamma\text{-C}_2\text{S}$, δεδομένου ότι αυτή δεν ενυδατώνεται.

Οι Jost and Ziemer (1984), συζητούν τις σχέσεις μεταξύ της $\beta\text{-C}_2\text{S}$ και $\gamma\text{-C}_2\text{S}$ φάσης και την ενεργότητά τους, ως προς το νερό. Τα τετράεδρα SiO_4 και στις δύο φάσεις είναι ανεξάρτητα μεταξύ τους (ορθοπυριτικά ορυκτά), με παρόμοιες αποστάσεις και γωνίες. Στην $\beta\text{-C}_2\text{S}$, τα άτομα του Ca περιβάλλονται από 7 και 8 οξυγόνα αντίστοιχα.

Η περιγραφή της δομής $\beta\text{-C}_2\text{S}$ κατά τους Mumme et al, (2002 και 1995), χρησιμοποιείται σήμερα διεθνώς και πιστοποιήθηκε και στην παρούσα διατριβή, το Ca_1 περιβάλλεται από 7 οξυγόνα, ενώ το Ca_2 από 8.

Στη δομή του $\beta\text{-C}_2\text{S}$, στις αλυσίδες των πολυέδρων του Ca_2 έχουμε κοινές επιφάνειες, καθώς και στη σύζευξη των πολυέδρων Ca_1 και Ca_2 .

Στη δομή του $\gamma\text{-C}_2\text{S}$, στις αλυσίδες των πολυέδρων το Ca_1 και Ca_2 , δεν παρατηρούνται κοινές επιφάνειες, αλλά κοινές ακμές. Αυτή είναι η σημαντικότερη διαφορά μεταξύ των δομών $\beta\text{-C}_2\text{S}$ και $\gamma\text{-C}_2\text{S}$.

Σύμφωνα με τον κανόνα του Pauling για τη σταθερότητα ιοντικών πολυέδρων (Jost and Ziemer, 1984), το πέρασμα από κοινές κορυφές $\rightarrow$ κοινές ακμές $\rightarrow$ κοινές επιφάνειες πολυέδρων με κεντρικό άτομο, δημιουργεί μετασταθείς φάσεις. Έτσι εξηγείται η μετασταθής φάση $\beta\text{-C}_2\text{S}$, έναντι της σταθερής $\gamma\text{-C}_2\text{S}$ (Σχήμα 3-8).



Στη μετασταθή φάση $\beta\text{-C}_2\text{S}$, τα διαφορετικά πολύεδρα των Ca_1 και Ca_2 , καθώς και ο τρόπος που συνδέονται οι αλυσίδες τους, θα πρέπει να είναι η κύρια αιτία για την διάσπαση του λαρνίτη, όπως προέκυψε και από τη διερεύνηση του μηχανισμού μετατροπής του λαρνίτη στην παρούσα διατριβή.

3.2.2. Άσβεστος- Οξείδιο του ασβεστίου (CaO)

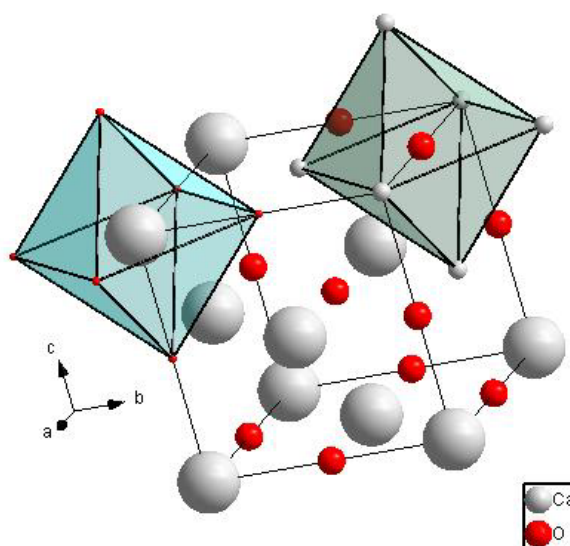
Το οξείδιο του ασβεστίου (lime), κρυσταλλώνεται στο κυβικό σύστημα με ομάδα συμμετρίας χώρου $Fm -3 m$ και σταθερές κρυσταλλικού πλέγματος $a=4.819 \text{ \AA}$. Οι παράμετροι των ατόμων Ca , O , δίδονται στον Πίνακα 3-3.

Πίνακας 3-3: Κρυσταλλογραφικές παράμετροι θέσης της ασβέστου.

Άτομο	X	Y	Z
Ca	0	0	0
O	1/2	1/2	1/2

Η κρυσταλλική δομή είναι όμοια με αυτή του NaCl .

Τα άτομα του Ca και του O περιβάλλονται οκταεδρικά από 6 οξυγόνα και 6 Ca αντίστοιχα με αποστάσεις $2.409 \text{ \AA}$. Στο σχήμα 3-15 δίνεται η προβολή της κρυσταλλικής δομής του CaO με οκτάεδρα γύρω από τα άτομα Ca και O .



Σχήμα 3-15: Κρυσταλλική δομή του CaO με οκτάεδρα γύρω από Ca και O .



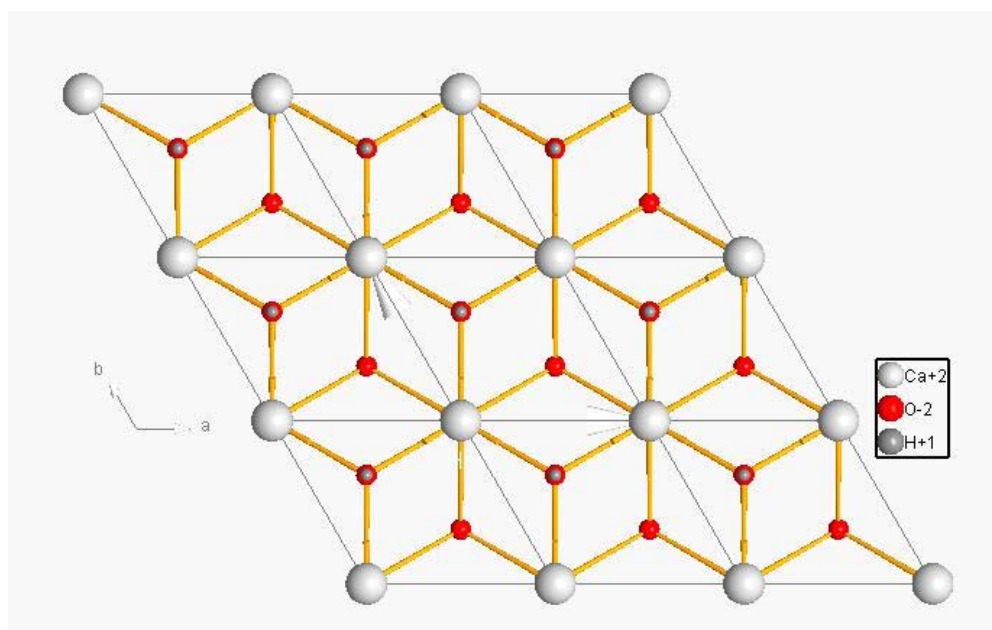
3.2.3. Πορτλανδίτης- Υδροξείδιο του ασβεστίου $\text{Ca}(\text{OH})_2$

Ο Πορτλανδίτης-υδροξείδιο του ασβεστίου, κρυσταλλώνεται στο τριγωνικό σύστημα με ομάδα συμμετρίας χώρου $P3\bar{m}1$ και σταθερές κρυσταλλικού πλέγματος $a=b=3.5930 \text{ \AA}$, $c=4.9090 \text{ \AA}$, $\alpha=\beta=90^\circ$ και $\gamma=120^\circ$. Οι παράμετροι των ατόμων Ca, H, O, δίδονται στον Πίνακα 3-4.

Πίνακας 3-4: Κρυσταλλογραφικές παράμετροι θέσης του πορτλανδίτη.

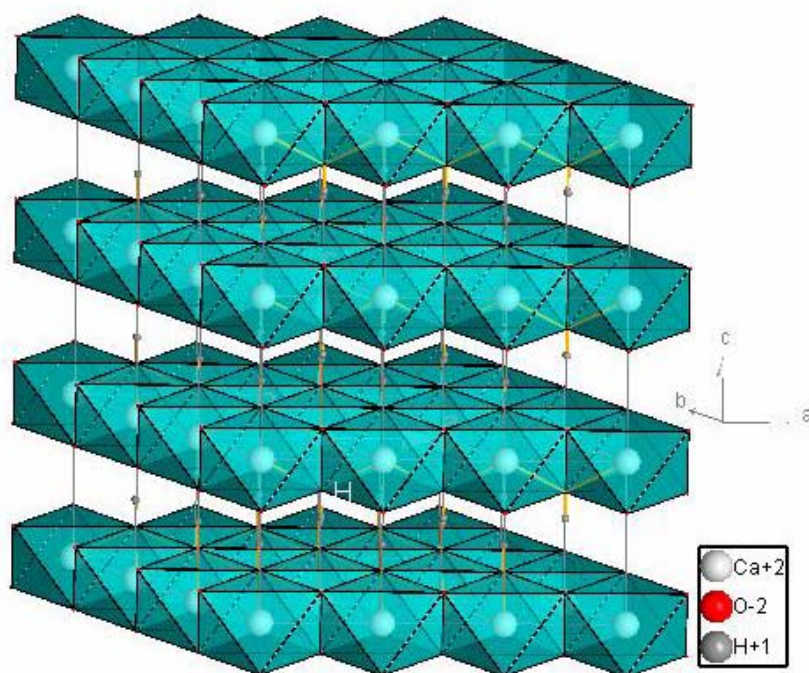
Άτομο	X	Y	Z
Ca ₁	0	0	0
O ₁	1/3	2/3	0,2330(4)
H ₁	1/3	2/3	0,395(8)

Τα άτομα του Ca περιβάλλονται οκταεδρικά, από 6 οξυγόνα με αποστάσεις 2.36 Å. Στο Σχήμα 3-15, δίνεται η προβολή της κρυσταλλικής δομής, στο επίπεδο συμμετρίας (0 0 1).



Σχήμα 3-16: Κρυσταλλική δομή υδροξείδιο του ασβεστίου, προβολή στο επίπεδο συμμετρίας (0 0 1).

Τα άτομα Ca, περιβάλλονται οκταεδρικά από έξι οξυγόνα, σχηματίζοντας στρώσεις οκταέδρων, παράλληλες στο επίπεδο συμμετρίας (0 0 1) (Σχήμα 3-16).



Σχήμα 3-17: Κρυσταλλική δομή υδροξείδιο του ασβεστίου, με στρώσεις οκταέδρων παράλληλα στο επίπεδο συμμετρίας(0 0 1).

Στο Σχήμα 3-17, διακρίνεται μια φυλλώδης διάταξη των οκταέδρων Ca-O. Η φυλλώδης μορφή του πορτλανδίτη, απεικονίζεται και στον σχηματισμό ελεύθερων κρυστάλλων του, όπως φαίνεται στην εικόνα του Σχήματος 6-38, που παρουσιάζεται στο κεφάλαιο 6.

3.2.4. Ανθρακικό ασβέστιο (CaCO_3)

Συνολικά υπάρχουν έξι διαφορετικές μορφές του ανθρακικού ασβεστίου (CaCO_3). Μία άμορφη, δύο ένυδρες και τρεις άνυδρες. Οι πρώτες τρεις, συναντώνται σπάνια και είναι χημικά ασταθείς, ενώ οι τρεις άνυδρες είναι με σειρά φθίνουσας θερμοδυναμικής σταθερότητας, δηλαδή ο ασβεστίτης, ο αραγωνίτης και ο βατερίτης (Βαγενάς, 2009). Ο ασβεστίτης είναι από θερμοδυναμικής άποψης, η σταθερότερη κρυσταλλική φάση του ανθρακικού ασβεστίου και κρυσταλλώνεται στο ρομβοεδρικό σύστημα. Ο αραγωνίτης σχηματίζεται σε περιοχές θερμοκρασιών μεταξύ 60-90 °C, σχηματίζεται όμως και σαν μετασταθής φάση σε θερμοκρασίες περιβάλλοντος π.χ. κελύφη οστράκων, ή και με την παρουσία ιόντων μαγνησίου, σε διαλύματα από τα οποία κρυσταλλώνεται. Η ονομασία του, προέρχεται από την ισπανική επαρχία Aragon, όπου και εντοπίστηκε για πρώτη φορά. Ο αραγωνίτης, κρυσταλλώνεται στο ορθορομβικό σύστημα. Τέλος ο βατερίτης, αποτελεί την ασταθέστερη εκ των τριών φάση και η ονομασία του προέρχεται από τον H. Vater, ο οποίος τον παρασκεύασε για πρώτη φορά. Κατατασσόταν στο εξαγωνικό σύστημα, αλλά σύμφωνα με νεότερη



εργασία (Medeiros et al, 2007) κατατάσσεται πλέον στο ορθορομβικό σύστημα. Οι διαφορές μεταξύ των παραπάνω κρυσταλλικών φάσεων του ανθρακικού ασβεστίου, έγκεινται στην διαφορετική διάταξη της ανθρακικής ρίζας (CO_3^{2-}), στην κρυσταλλογραφική κυψελίδα τους. Από τα παραπάνω είναι εμφανές, ότι όλες οι άνυδρες μορφές του ανθρακικού ασβεστίου, ανήκουν σε διαφορετικό κρυσταλλογραφικό σύστημα, γεγονός που βοηθά στον προσδιορισμό τους, με κάποιες αναλυτικές τεχνικές όπως με περιθλασιμετρία κόνεως ακτίνων-Χ, αφού χημικά δε διαφέρουν.

Πίνακας 3-5: Κρυσταλλογραφικές παράμετροι των κρυσταλλικών φάσεων του CaCO_3 .

CaCO_3	Συμμετρία	Ομάδα συμμετρίας χώρου	$a_0 \text{ \AA}$	$b_0 \text{ \AA}$	$c_0 \text{ \AA}$	$V \text{ \AA}^3$	d gr/cm^3
Ασβεστίτης ¹	τριγωνικό	R -3 c H	4.984	4.984	17.121	368.31	2.71
Αραγωνίτης ²	ρομβικό	P m c n	4.961	7.967	5.741	226.91	2.93
Βατερίτης ³	ρομβικό	P b n m	4.531	6.640	8.477	255.04	2.61

1. Markgraf et al.,(1985) ; 2. Jarosch et al., (1986) ; 3. Medeiros et al.,(2007)

3.3. Μηχανισμός ενυδάτωσης του λαρνίτη Ca_2SiO_4 (C_2S)

Τα κύρια συστατικά των φυσικών υδραυλικών κονιών, είναι το υδροξείδιο του ασβεστίου, τα οξείδια του αργιλίου και τα πυριτικά άλατα, τα οποία όταν έρθουν σε επαφή με το νερό, λαμβάνει χώρα η διεργασία της ενυδάτωσης. Οι αντιδράσεις της ενυδάτωσης, είναι εξώθερμες. Σύμφωνα με τη βιβλιογραφία, κατά την ενυδάτωση σχηματίζονται μια σειρά προϊόντων, αρχικά στα όρια των κόκκων των σωματιδίων, κυρίως ένυδρα ασβεστοπυριτικά άλατα και γέλη C-S-H, στα οποία πέραν της ανθρακικοποίησης του πορτλανδίτη, οφείλεται η στερεοποίηση και σκλήρυνση της κονίας. Οι μηχανισμοί ενυδάτωσης και ανθρακικοποίησης, διαδραματίζουν καθοριστικό ρόλο, στις ιδιότητες του τελικού προϊόντος και η μελέτη τους έχει προσελκύσει το ενδιαφέρον των ερευνητών καθώς το πεδίο δεν είναι ξεκάθαρο και αποτελεί ακόμη αντικείμενο έρευνας (Νταφαλιάς, 2009).

Από τη βιβλιογραφία είναι γνωστό ότι η β-μορφή του C_2S με την ενυδάτωση δίνει ένυδρες πυριτικές ενώσεις ασβεστίου ή ασβεστοπυριτική γέλη. Το προϊόν C-S-H είναι φτωχής κρυστάλλωσης, κολοειδούς μεγέθους $<150 \text{ \AA}$ άκαμπτο και πορώδες. Διακρίνεται σε δυο μορφές είτε πλακοειδής CSH(I) είτε νηματοιειδής CSH(II) μορφή.



Αν και υπάρχει ευρύ φάσμα ορυκτών που ανήκουν στην ομάδα CHS εντούτοις εμφανίζονται περιορισμένα. Ο ελάχιστος ενυδατωμένος τύπος ($\text{Ca}_6\text{Si}_6\text{O}_{17}(\text{OH})_2$ - xonotile) συναντάται σε μεταμορφωμένα ανθρακικά πετρώματα, συχνά με συνύπαρξη άνυδρων ασβεστοπιριτικών ορυκτών όπως ο βολλαστονίτης (CaSiO_3) και ο λαρνίτης σε υψηλότερου βαθμού μεταμόρφωσης πετρώματα (Shaw et al. 2000; Tilley, 1951).

Αντίθετα, οι περισσότεροι ενυδατωμένοι τύποι (π.χ. τομπερμορίτης $\text{Ca}_5\text{Si}_6\text{O}_{16}(\text{OH})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$) είναι σχηματισμένα σε σχετικά χαμηλές θερμοκρασίες (<200 °C), για παράδειγμα υδροθερμικά περιβάλλοντα π.χ όπου ένυδρα ρευστά αντιδρούν με βασικά πυριγενή πετρώματα.

Οι Tsurumi et. al. (1994) αποδίδουν την ενυδάτωση του $\beta\text{-C}_2\text{S}$, σε ενεργειακές διαφορές και στο ηλεκτρικό πεδίο (όπως αναφέρθηκε στην παράγραφο με τη σύγκριση των $\beta\text{-C}_2\text{S}$ και $\gamma\text{-C}_2\text{S}$) που δημιουργείται γύρω από τα άτομα του Ca και Si, ενώ δεν αναφέρονται σε συγκεκριμένους μηχανισμούς ενυδάτωσης και χημικών-ορυκτολογικών φάσεων που δημιουργούνται. Χρησιμοποίησαν το μοντέλο της κρυσταλλικής δομής του C_2S , όπως δίνεται στον Πίνακα 3.1, και μετά από εκτέλεση της κρυσταλλικής δομής με τη μέθοδο Rietveld, υπολόγισαν το ενεργειακό δυναμικό και το τοπικό ηλεκτρικό πεδίο των Ca_1 , Ca_2 και Si. Το Ca_1 είναι το πλέον ασταθές κατιόν στη δομή, με καλή συσχέτιση μεταξύ του ηλεκτρικού πεδίου και της ενέργειας ενυδάτωσης. Η αταξία γύρω από το Ca_1 είναι ένας σημαντικός συντελεστής για την ενεργότητα ενυδάτωσης του C_2S (Tsurumi et. al., 1994).

Τέλος οι Doval et. al. (2006), μελετούν την ενυδάτωση του $\beta\text{-C}_2\text{S}$ και δίνουν σαν αντιδράσεις ενυδάτωσης τον γενικό γνωστό τύπο $\text{C}_2\text{S} + \text{H} \rightarrow \text{C} - \text{S} - \text{H} + \text{CH}$, δίχως να αναφέρονται σε συγκεκριμένες φάσεις. Καταλήγουν ότι η ενυδάτωση εξαρτάται από το βαθμό κρυσταλλικότητας του $\beta\text{-C}_2\text{S}$, καθώς και τη θερμοκρασία στην οποία γίνεται η ενυδάτωση.



ΚΕΦΑΛΑΙΟ 4: ΜΕΘΟΔΟΛΟΓΙΑ ΕΡΕΥΝΑΣ

4.1. Ποιοτική Ανάλυση – Περιθλασιμετρία ακτίνων-Χ (XRD)

Ο ποιοτικός προσδιορισμός των δειγμάτων, έγινε με τη μέθοδο περιθλασιμετρίας ακτίνων-Χ. Για το λόγο αυτό κρίνεται απαραίτητη μια μικρή αναφορά στις αρχές της μεθόδου.

Η περιθλασιμετρία ακτίνων-Χ (X-Ray Diffraction, XRD), είναι μία από τις σημαντικότερες αναλυτικές μεθόδους για το χαρακτηρισμό των κρυσταλλικών υλικών. Η μέθοδος βασίζεται στην περίθλαση μιας μονοχρωματικής δέσμης ακτίνων-Χ από τη δομή ενός κρυστάλλου. Ως εκ τούτου, περίθλαση ακτίνων-Χ παρατηρείται μόνο σε κρυσταλλικά υλικά και όχι σε άμορφα, λόγω έλλειψης κρυσταλλικού πλέγματος. Η αρχή της περιθλασιμετρίας ακτίνων Χ, έχει περιγραφεί από πολλούς ερευνητές και είναι καλά τεκμηριωμένη (Klug & Alexander, 1974; Brindley & Brown, 1980; Pecharsky & Zavalij, 2003).

Η περίθλαση των ακτίνων-Χ, μπορεί να αποδοθεί με την εξίσωση του Bragg η οποία δίνεται από την παρακάτω σχέση :

$$n\lambda = 2d \sin \theta$$

όπου

λ είναι το μήκος κύματος,

n είναι η τάξη ανάκλασης,

d είναι η πλεγματική απόσταση των επιπέδων ανάκλασης του κρυστάλλου σε Å και θ η γωνία πρόσπτωσης.

Στην πράξη η εξίσωση του Bragg λύνεται στη μορφή: $\lambda = \frac{d}{n} 2 \sin \theta$, γιατί το d εξαρτάται από την τάξη ανάκλασης n και δεν έχει σταθερή τιμή δηλαδή π.χ. για $n=1$ το $d_{(001)} = 10 \text{ Å}$ ενώ για $n=2$ το $d_{(002)} = d_{(001)} / 2 = 5 \text{ Å}$.

Η θέση των αιχμών (peaks) στο διάγραμμα περιθλασιμετρίας, καθορίζεται από τη συμμετρία του κρυσταλλικού υλικού, το μέγεθος στοιχειώδους κρυσταλλικής κυψελίδας και το μήκος κύματος των ακτίνων-Χ. Η σχετική ένταση των αιχμών, καθορίζεται από τη δομή του κρυστάλλου (το είδος των ατόμων και των θέσεών τους, στην κρυσταλλική κυψελίδα) του υλικού που μελετάται, καθώς επίσης και από την ποσότητα των κρυσταλλικών φάσεων, στην περίπτωση παρουσίας περισσοτέρων



κρυσταλλικών φάσεων. Οι θέσεις και οι εντάσεις των ανακλάσεων (αιχμών), παρέχουν σημαντικές πληροφορίες για την ποιοτική και ποσοτική ανάλυση του κρυσταλλικού υλικού, που αποτελείται από μία ή περισσότερες κρυσταλλικές φάσεις. Η μορφή των ανακλάσεων, επιτρέπει τον προσδιορισμό παραμέτρων της δομής του κρυσταλλικού υλικού, όπως το μέγεθος κρυσταλλίτη. Αν και η περιθλασιμετρία ακτίνων-Χ, δεν είναι μια μέθοδος χημικής ανάλυσης, επιτρέπει σε σειρές μικτών κρυστάλλων, τον ακριβή προσδιορισμό της χημικής τους σύστασης.

Η ποιοτική ανάλυση των κρυσταλλικών φάσεων, πραγματοποιείται βάσει των τιμών d (αποστάσεις ενδοκρυσταλλικών επιπέδων) και των σχετικών εντάσεων των ανακλάσεων, σε ένα διάγραμμα ακτίνων-Χ, σε σύγκριση με τις ανακλάσεις γνωστών κρυσταλλικών φάσεων, από μία βάση δεδομένων. Η καθιερωμένη βάση δεδομένων είναι η PDF (Powder Diffraction File).

Η ποιοτική ανάλυση, γίνεται με εξειδικευμένα λογισμικά, όπως το Diffrac Plus της εταιρίας BRUKER, που χρησιμοποιήθηκε στην παρούσα διδακτορική διατριβή.

4.2. Ποσοτική Ανάλυση

Η ποσοτική ανάλυση, παρέχει πληροφορίες για τη σύνθεση πολυφασικών κρυσταλλικών μιγμάτων, π.χ. για την ανάλυση οποιουδήποτε πολυφασικού κρυσταλλικού υλικού. Υπάρχουν δύο ομάδες μεθόδων ποσοτικής ανάλυσης. Η πρώτη αφορά στη χρήση δειγμάτων αναφοράς ή στη μέθοδο αναφοράς των εντάσεων ως προς το κορούνδιο Reference Intensity Ratio (RIR) method (Chung, 1974). Η δεύτερη ομάδα, αφορά στη χρήση όλου του διαγράμματος περιθλασιμετρίας ακτίνων-Χ, μέσω της αποκαλούμενης μεθόδου Rietveld.

Ο προσδιορισμός της κρυσταλλικής δομής ενός υλικού, γίνεται κανονικά με μετρήσεις περιθλασιμετρίας ακτίνων-Χ σε μονοκρυστάλλους. Σημαντικό ποσοστό κρυσταλλικών φάσεων, π.χ. διάφορων ορυκτών, σύγχρονων κεραμικών υλικών κλπ., δεν αναπτύσσονται σε μονοκρυστάλλους αλλά σε πολυκρυσταλλική μορφή. Τέτοιες φάσεις είναι πολλά αργιλικά ορυκτά, υλικά τσιμέντου κλπ. Σε αυτή την περίπτωση θα πρέπει να χρησιμοποιηθούν μέθοδοι κόνεως, για την επίλυση της κρυσταλλικής δομής ή την εκλέπτυνσή της.

Η κύρια δυσκολία στην περιθλασιμετρία κόνεως ακτίνων-Χ, είναι η αλληλοκάλυψη (overlapping) των ανακλάσεων με όμοιο d και διαφορετικούς κρυσταλλογραφικούς δείκτες (h k l). Επομένως, μπορεί να υπάρχει αλληλοκάλυψη περισσότερων ανακλάσεων, στην ίδια θέση γωνίας 2θ στο γωνιόγραμμα περιθλασιμετρίας. Η κατάσταση αυτή χειροτερεύει, με την αύξηση των σταθερών πλέγματος και με φθίνουσα συμμετρία. Έτσι δυσχεραίνεται η διαδικασία προσδιορισμού των εντάσεων,

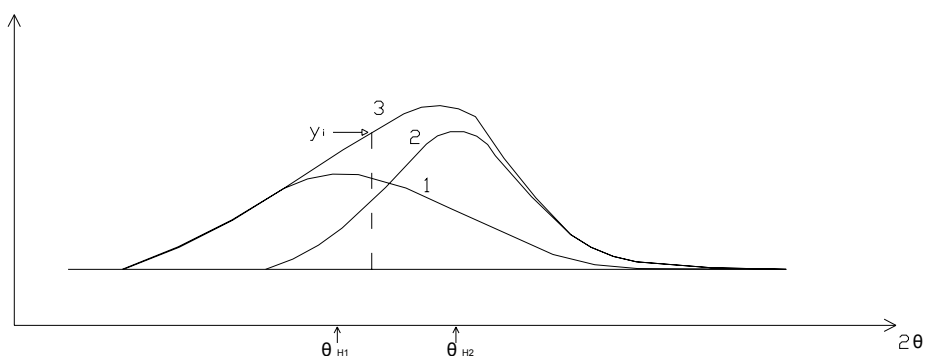


για κάθε ανάκλαση ($h\ k\ l$) ή είναι δυνατόν να υπάρξει και πλήρης αδυναμία του προσδιορισμού τους.

Τις τελευταίες δεκαετίες, δύο γεγονότα, έκαναν δυνατή την επίλυση κρυσταλλικής δομής και την ακριβή ποσοτική ανάλυση, με περιθλασιμετρία κόνεως. Το πρώτο ήταν η κατασκευή αυτόματων περιθλασιμέτρων κόνεως, με ηλεκτρονικούς υπολογιστές που επιτρέπουν γρήγορες και ακριβείς μετρήσεις, με βήματα συνήθως $0.01^\circ \Delta 2\theta$ ή και μεγαλύτερα, και το δεύτερο γεγονός ήταν η χρήση της μεθόδου Rietveld, για την εκλέπτυνση της κρυσταλλικής δομής και την ποσοτική ανάλυση με μετρήσεις κόνεως. Θα πρέπει να τονιστεί, ότι η μέθοδος Rietveld δεν είναι μέθοδος άμεσης επίλυσης κρυσταλλικής δομής, αλλά εκλέπτυνσής της.

Βασική αρχή της μεθόδου Rietveld, είναι ότι κάθε σημείο (βήμα) μέτρησης ($\Delta 2\theta$), αποτελεί μία ανεξάρτητη παρατήρηση (Pecharsky & Zavalij, 2003; Bish & Howard, 1988). Με αυτή την αρχή, το πρόβλημα της αλληλοκάλυψης ανακλάσεων λύνεται και δεν αποτελεί ιδιαίτερη δυσκολία (Σχήμα 4-1). Η ένταση στο σημείο y_i είναι το άθροισμα των αντίστοιχων σημείων των ανακλάσεων Θ_{H1} και Θ_{H2} και η άθροιση όλων των σημείων τους, σχηματίζει την καμπύλη (ανάκλαση) που καταγράφεται στο διάγραμμα περιθλασιμετρίας.

Στη μέθοδο Rietveld, με τους αλγορίθμους των ελαχίστων τετραγώνων για κάθε σημείο ($\Delta 2\theta$), με βάση ένα μοντέλο κρυσταλλικής δομής, υπολογίζεται μια ένταση, μέσω της εκλέπτυνσης των παραμέτρων της κρυσταλλικής δομής, του θορύβου και των παραμέτρων της μορφής των ανακλάσεων, έως ότου το υπολογισμένο θεωρητικό διάγραμμα περιθλασιμετρίας ακτίνων-X ταυτιστεί πλήρως με το αντίστοιχο πειραματικά μετρημένο.



Σχήμα 4-1: Σχηματισμός τελικής καμπύλης ανακλάσεων (3), σαν αποτέλεσμα άθροισης δυο ανεξάρτητων ανακλάσεων (1,2)

Η υπολογισμένη ένταση $Y_{i(c)}$, για κάθε σημείο ισούται με :



$$Y_{i(c)} = S \cdot \sum_{hkl} L_{hkl} \cdot |F_{hkl}|^2 \Phi(2\theta_i - 2\theta_{hkl}) \cdot P_{hkl} \cdot A \cdot p_{hkl} + Yb_i$$

S = Συντελεστής προσαρμογής

L_{hkl} = Συντελεστής Lorentz- και Συντελεστής πολικότητας (Polarisations factor)

F_{hkl} = Παράγων δομής, $F_{hkl} = \sum_{j=1}^n f_j \cdot e^{2\pi(hx_j + ky_j + lz_j)}$, όπου f_j = Ατομικός παράγων

σκέδασης και x_j, y_j, z_j = συντεταγμένες των ατόμων στην κρυσταλλική κυψελίδα.

p_{hkl} = Συντελεστής προσανατολισμού

P_{hkl} = Συντελεστής συχνότητας μιας ανάκλασης

A = Συντελεστής απορρόφησης

Yb_i = Ένταση θορύβου στη θέση i .

Φ = Συνάρτηση μορφής μιας ανάκλασης

Για τον προσδιορισμό του βαθμού της εκλέπτυνσης χρησιμοποιούνται τα παρακάτω κριτήρια:

$$R_p = \frac{\sum |y_i(obs) - y_i(calc)|}{\sum y_i(obs)} \quad R_{wp} = \left\{ \frac{\sum w_i (y_i(obs) - y_i(calc))^2}{\sum w_i (y_i(obs))^2} \right\}^{1/2}$$

R Bragg:

$$R_B = \frac{\sum |I_{hkl}(obs) - I_{hkl}(calc)|}{\sum I_{hkl}(obs)}$$

όπου R_p και R_{wp} χαρακτηρίζουν όλο το γωνιόγραμμα, R-Bragg εξαρτάται από το μοντέλο της κρυσταλλικής δομής και την τάυτισή του με την πραγματική κρυσταλλική δομή του υλικού που μελετάται.

Στην περίπτωση παρουσίας περισσότερων κρυσταλλικών φάσεων στο δείγμα, για κάθε φάση γίνεται εκλέπτυνση ενός συντελεστή προσαρμογής, S . Οι Hill & Howard (1987), Bish & Howard (1988), έδειξαν ότι μέσω των συντελεστών προσαρμογής S , μπορεί να γίνει ακριβής ποσοτική ανάλυση. Σύμφωνα με τους Hill & Howard (1987)

$$\text{ισχύει : } W_p = S_p \cdot (ZMV)_p / \sum_{i=1}^n S_i (ZMV)_i$$

W_p = Σχετικό βάρος της φάσης p .



S_p = Συντελεστής προσαρμογής,

Z = Αριθμός μορίων στην κυψελίδα,

M = Βάρος μορίου,

V = όγκος της κυψελίδας.

Παρόμοιος τύπος υπάρχει από τους Bish & Howard (1988):

$$S_p = \frac{W_\rho}{\rho_\rho} K \frac{\bar{\rho}}{2\mu}$$

ρ = ειδικό βάρος,

$\bar{\rho}$ = μέσο ειδικό βάρος του δείγματος,

$\bar{\mu}$ = μέσο μ του δείγματος.

Τα $\bar{\rho}$, $\bar{\mu}$ και K είναι άγνωστα. Εφ' όσον γίνει κανονικοποίηση σε 100%, ισχύει:

$$S_p = \frac{W_\rho}{\rho_\rho} \sum_{i=1}^n S_i \rho_i \Rightarrow W_\rho = \frac{S_p \rho_\rho}{\sum_{i=1}^n S_i \rho_i}$$

Εάν προστεθεί μία φάση αναφοράς, π.χ. κορούνδιο ή πυρίτιο, μπορεί να προσδιοριστεί το ποσοστό του άμορφου υλικού (Bish, D.L., Howard, 1988).

Τα πλεονεκτήματα της ποσοτικής ανάλυσης με τη μέθοδο Rietveld είναι τα ακόλουθα:

- ➡ Η εκλέπτυνση και κατ' επέκταση η ποσοτική ανάλυση γίνεται με μοντέλο που ανταποκρίνεται στον πραγματικό χημισμό, τις σταθερές πλέγματος, το εύρος των ανακλάσεων (μέγεθος κρυσταλλιτών) και λοιπών σταθερών κάθε κρυσταλλικής φάσης.
- ➡ Η αλληλοκάλυψη ανακλάσεων των διαφόρων φάσεων δεν παίζει κανένα ρόλο, αφού επιλύεται από την αρχή λειτουργίας της μεθόδου.
- ➡ Χρησιμοποιείται όλο το γωνιόγραμμα, άρα όλες οι ανακλάσεις και όχι μεμονωμένες όπως στη περίπτωση της κλασσικής ποσοτικής ανάλυσης.
- ➡ Προβλήματα προσανατολισμού λαμβάνονται υπ' όψιν και επιλύονται.

Σήμερα η μέθοδος Rietveld αποτελεί την ακριβέστερη μέθοδο ποσοτικής ανάλυσης με τη μέθοδο περιθλασιμετρίας κόνεως ακτίνων-Χ. Υπάρχουν διάφορα προγράμματα, ελεύθερα από το Internet και εμπορικά.



4.3. Αξιολόγηση ακρίβειας της Μεθόδου Rietveld

Για τις ποσοτικές αναλύσεις της παρούσας διατριβής, χρησιμοποιήθηκε η μέθοδος Rietveld, με τη χρήση του λογισμικού TOPAS της εταιρίας BRUKER. Έτσι, κρίνεται απαραίτητη, η αξιολόγηση της ακρίβειας της εν λόγω μεθόδου. Στη συνέχεια, παρουσιάζεται η πειραματική ανάλυση που πραγματοποιήθηκε για το σκοπό αυτό. Παρασκευάστηκε ένα συνθετικό δείγμα με γνωστή ορυκτολογική σύσταση και στη συνέχεια, έγινε σύγκριση με το πειραματικό αποτέλεσμα, μετά την ανάλυσή του.

Συγκεκριμένα, αναμείχθηκαν οξείδιο του ασβεστίου (CaO) και διοξείδιο του πυριτίου (SiO_2), σε μοριακό λόγο 2 προς 1 αντίστοιχα. Σκοπός ήταν σε δεύτερο στάδιο, το μείγμα μετά από έψηση στους $900\text{ }^\circ\text{C}$ για 12 ώρες, να τροποποιηθεί σε συνθετικό λαρνίτη. Για την παρασκευή του λαρνίτη, οι πρώτες ύλες που αναμείχθηκαν ήταν για το SiO_2 λεπτόκοκκος χαλαζίας, ενώ για το CaO ,αντίστοιχο ποσοστό αλλά υπό μορφή πορτλανδίτη $\text{Ca}(\text{OH})_2$.

Η ανάλυση με το λογισμικό TOPAS έδωσε τα ακόλουθα αποτελέσματα.

File: d8100304a.raw			
R Values			
Rexp : 3.79	Rwp : 10.73	Rp : 8.46	GOF : 2.83
Rexp` : 5.46	Rwp` : 15.47	Rp` : 14.16	DW : 0.42
Quantitative analysis- Rietveld			
Calcite	CaCO_3	8.26 (28)%	
Portlandite	$\text{Ca}(\text{OH})_2$	63.96 (35)%	
Quartz	SiO_2	27.77 (30)%	

Σχήμα 4-2 : Ποσοτική ανάλυση με τη μέθοδο Rietveld του μείγματος των πρώτων υλών (πριν την έψηση).

Οι δείκτες R δείχνουν το βαθμό ταύτισης μεταξύ των πειραματικών μετρήσεων και των θεωρητικών, μετά τη διαδικασία εκλέπτυνσης.

Μετατρέποντας το ποσοστό του πορτλανδίτη $\text{Ca}(\text{OH})_2$ και του ασβεστίτη (CaCO_3) σε CaO και κανονικοποιώντας το σύνολο CaO και SiO_2 στο 100, προκύπτει η εξής πειραματική χημική σύσταση του δείγματος : $\text{CaO} = 65,8\%$ και $\text{SiO}_2 = 34,2\%$. Η αντίστοιχη θεωρητική σύσταση ήταν: $\text{CaO} = 65,1\%$ και $\text{SiO}_2 = 34,9\%$. Ως εκ τούτου,



τα αποτελέσματα της μεθόδου Rietveld, θεωρούνται εξαιρετικά. Βάσει της θεωρητικής σύστασης το σχετικό σφάλμα για το οξείδιο του ασβεστίου είναι 1,5% ενώ για το διοξείδιο του πυριτίου 2%.

Στη συνέχεια το δείγμα τοποθετήθηκε σε φούρνο υψηλής θερμοκρασίας για 12 ώρες στους 900 °C. Η ορυκτολογική του ανάλυση έδειξε ότι αποτελείται ποιοτικά από λαρνίτη, χαλαζία, άσβεστο (CaO) και πορτλανδίτη (Ca(OH)_2). Η ποσοτική ανάλυση με τη μέθοδο Rietveld δίνεται στον πίνακα του Σχήματος 4-3.

File: d8100301a.raw			
R Values			
Rexp : 4.27	Rwp : 12.22	Rp : 8.79	GOF : 2.86
Rexp` : 5.90	Rwp` : 16.87	Rp` : 13.44	DW : 0.27
Quantitative analysis- Rietveld			
Portlandite	Ca(OH)_2	6.20 (70)%	
Quartz	SiO_2	17.91 (34)%	
Lime	CaO	32.11 (33)%	
C_2S beta (Mumme)	C_2S (Iarnite)	43.78 (44)%	

Σχήμα 4-3 : Ποσοτική ανάλυση με τη μέθοδο Rietveld του μείγματος μετά την έψηση στους 900 °C.

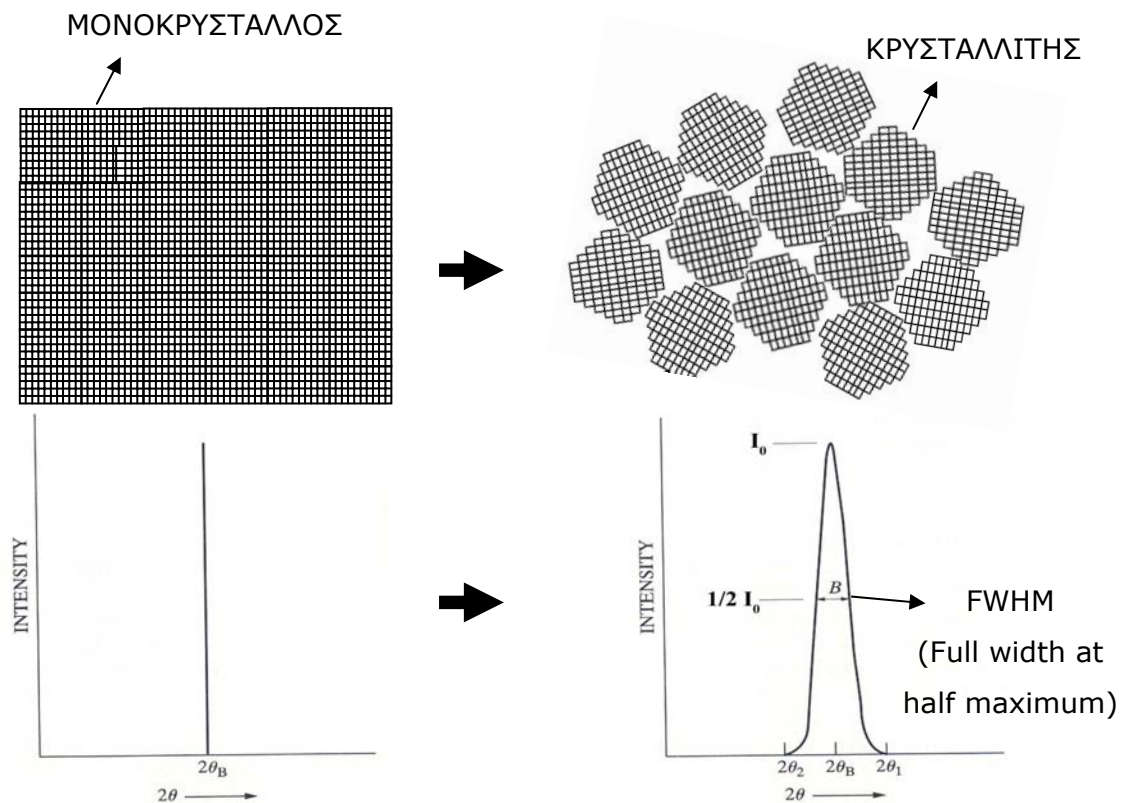
Μετατρέποντας τα παραπάνω ποσοστά των κρυσταλλικών φάσεων σε CaO και SiO_2 προκύπτει η εξής πειραματική χημική σύσταση : CaO =66,1% και SiO_2 =33,9%. Με σχετικό λάθος 1,5% και 2,8% αντίστοιχα. Λαμβανομένου μάλιστα υπόψη, το σχετικό λάθος που αντιστοιχεί στη θεωρητική σύσταση του λαρνίτη, τα παραπάνω αποτελέσματα κρίνονται πολύ καλά.

Από τα δύο παραπάνω παραδείγματα αποδεικνύεται ότι το λογισμικό TOPAS που βασίζεται στον αλγόριθμο της μεθόδου Rietveld, δίνει αξιόπιστα αποτελέσματα, με σχετικό σφάλμα μικρότερο του 3%.



4.4. Προσδιορισμός μεγέθους κρυσταλλιτών

Ένας ιδανικός κρύσταλλος, χαρακτηρίζεται από τη συνεχή τρισδιάστατη κανονική διάταξη της στοιχειώδους κρυσταλλικής κυψελίδας. Αποκλίσεις από τον κανονικό ιδανικό κρύσταλλο, όπως πεπερασμένος αριθμός στοιχειωδών κρυσταλλικών κυψελίδων, σε κανονική διαδοχική διάταξη, αποκαλούνται κρυσταλλίτες. Κρυσταλλίτης, είναι επομένως, το μέγεθος κρυσταλλικών τομέων συναφούς περιθλασης ακτίνων-Χ, ο οποίος δεν έχει ατέλειες. Σε αυτό τον κρυσταλλικό τομέα η κρυσταλλική δομή είναι όμοια με αυτή του μονοκρυστάλλου. Η απόκλιση αυτή από τον κανονικό κρύσταλλο, οδηγεί σε μεγάλο εύρος των κρυσταλλικών ανακλάσεων, έναντι αυτών του κανονικού ιδανικού κρυστάλλου (Klug, et al., 1974) (Σχήμα 4.4).



Σχήμα 4-4: Διαφορές στο εύρος των ανακλάσεων μεταξύ μονοκρυστάλλου και κρυσταλλίτη

Σε ένα διάγραμμα περιθλασιμετρίας ακτίνων-Χ, ένα πολυκρυσταλλικό υλικό με μεγέθη κρυσταλλιτών, μεγαλύτερα από 500 nm (5000Å) δίνει ανακλάσεις με πολύ μικρό εύρος. Το μέγεθος του κρυσταλλίτη (τ), μπορεί να μετρηθεί με την εξίσωση του Scherrer (P. Scherrer, 1918, P. Scherrer 1939):

$$\tau = \frac{K\lambda}{\beta \cos \theta}$$

όπου, K είναι ο συντελεστής μορφής της ανάκλασης,



λ είναι το μήκος κύματος των ακτίνων-Χ,

β είναι το εύρος της ανάκλασης στο μισό ύψος της έντασης και

θ είναι η γωνία Bragg.

Το εύρος των ανακλάσεων επηρεάζεται και από τη γεωμετρία του περιθλασιμέτρου, όπως την ακτίνα του γωνιομέτρου και τα διαφράγματα διαμόρφωσης της δέσμης των ακτίνων-Χ.

Προκειμένου να μετρήσουμε το εύρος που οφείλεται στη γεωμετρία του γωνιομέτρου, λαμβάνεται ένα διάγραμμα περιθλασιμετρίας ακτίνων-Χ, από ένα καλά κρυσταλλωμένο υλικό, θεωρώντας ότι το εύρος των ανακλάσεων οφείλεται αποκλειστικά στη γεωμετρία του γωνιομέτρου.

Μία άλλη μέθοδος είναι ο υπολογισμός της μορφής και του εύρους των ανακλάσεων για τη συγκεκριμένη γεωμετρία του γωνιομέτρου. Η μέθοδος αυτή εφαρμόζεται από το λογισμικό TOPAS της εταιρίας BRUKER. Το εύρος που οφείλεται στη γεωμετρία του γωνιομέτρου, αφαιρείται από το εύρος της ανάκλασης που χρησιμοποιείται για τον προσδιορισμό του μεγέθους του κρυσταλλίτη. Το μέγεθος του κρυσταλλίτη αναφέρεται συνήθως για συγκεκριμένη κρυσταλλογραφική διεύθυνση ($h\ k\ l$).

Θα πρέπει να διευκρινιστεί ότι η έννοια του κόκκου, δεν έχει καμία σχέση με την έννοια του κρυσταλλίτη. Ένας κόκκος μπορεί να αποτελείται από πολλές δεκάδες ή χιλιάδες κρυσταλλιτών.

4.5. Οπτική μικροσκοπία

4.5.1. Πολωτικό μικροσκόπιο

Χρησιμοποιήθηκε πολωτικό μικροσκόπιο ανακλώμενου φωτός τύπου ZEIS AXIOLAB. Η παρατήρηση έγινε με αντικειμενικό φακό 10x ή 20x και με προσοφθάλμιο 10x. Δηλαδή η συνολική μεγέθυνση ήταν 100x ή 200x. Έγινε περιγραφή του παρασκευάσματος και ψηφιακή φωτογράφιση. Η επεξεργασία εικόνας καθώς και η μέτρηση της κοκκομετρίας έγινε με τη βοήθεια του προγράμματος Image Pro Plus.

Ο προσδιορισμός των συστατικών της κονίας έγινε με τη μέθοδο περιθλασιμετρίας ακτίνων-Χ που παρουσιάστηκε παραπάνω σε συνδυασμό με μεθόδους όπως η θερμοβαρυμετρία, η υπέρυθη φασματομετρία και η ηλεκτρονική μικροσκοπία σάρωσης (SEM), σε συνδυασμό με φασματομέτρο διασκορπιζόμενης ενέργειας ακτίνων -Χ (EDS). Οι βασικές αρχές των τεχνικών αυτών περιγράφονται παρακάτω.



4.5.2. Ηλεκτρονικό μικροσκόπιο σάρωσης (SEM)

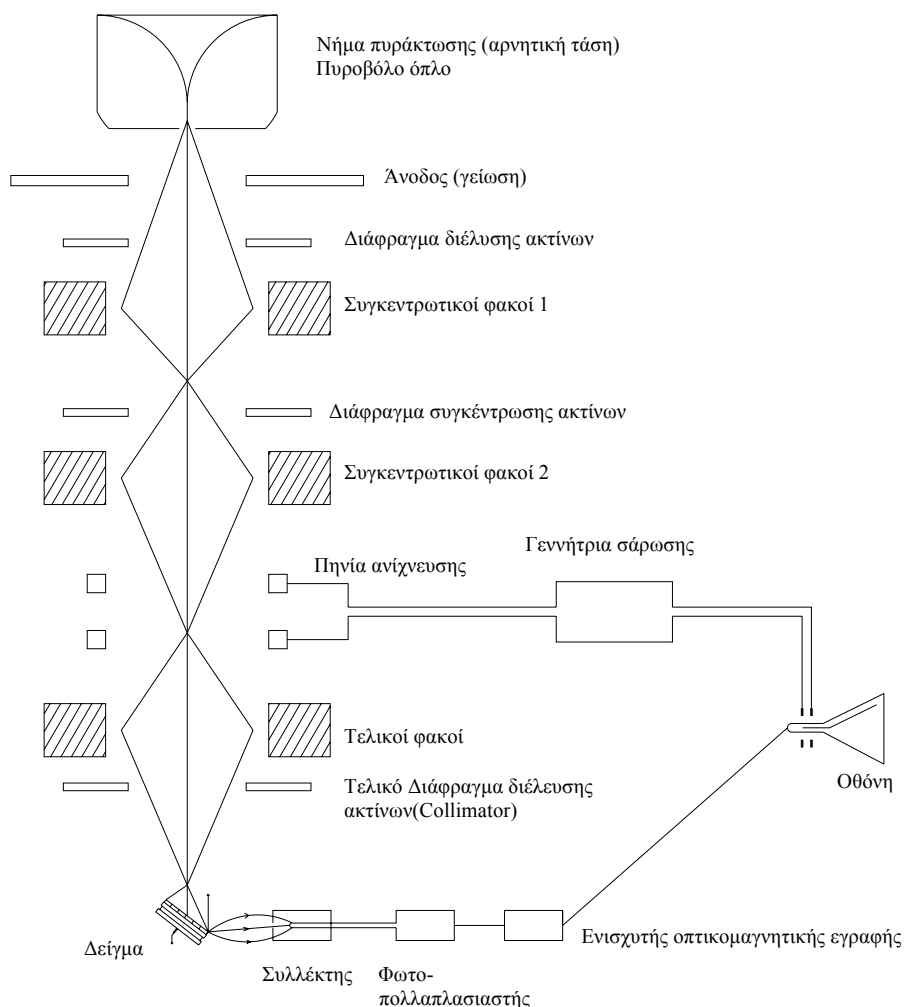
Χρησιμοποιήθηκε Ηλεκτρονικό Μικροσκόπιο Σάρωσης (SEM) τύπου JEOL JSM 5400. Η ηλεκτρονική μικροσκοπία σάρωσης είναι μια αρκετά διαδεδομένη τεχνική για τη μορφολογική μελέτη των υλικών με υψηλή διακριτική ανάλυση. Η αρχή λειτουργίας της τεχνικής στηρίζεται στην ανάλυση και μετατροπή σε εικόνα δευτερογενών ή οπισθοσκεδαζόμενων ηλεκτρονίων που εκπέμπονται από την επιφάνεια του δείγματος όταν αυτή σαρώνεται από μια καλά εστιασμένη προσπίπτουσα δέσμη ηλεκτρονίων υψηλής ενέργειας (10-40 KeV).

Με την ακινητοποίηση της δέσμης ηλεκτρονίων σε συγκεκριμένο σημείο του δείγματος παράγονται χαρακτηριστικές ακτίνες-X, επομένως η μέθοδος χρησιμοποιείται για χημική ανάλυση, μέσω ενός φασματομέτρου διασκορπιζόμενης ενέργειας ακτίνων-X (EDS).

Τα κύρια μέρη του ηλεκτρονικού μικροσκοπίου σάρωσης SEM (Σχήμα 4.5) είναι το νήμα εκπομπής ηλεκτρονίων, οι συγκεντρωτικοί φακοί, οι αντικειμενικοί φακοί, η τράπεζα που τοποθετείται το δείγμα και οι ανιχνευτές ηλεκτρονίων.

Ως πηγή εκπομπής ηλεκτρονίων για την παραγωγή της δέσμης ηλεκτρονίων χρησιμοποιείται ένα νήμα βολφραμίου το οποίο βρίσκεται σε υψηλό κενό της τάξης των 10^{-5} torr (Trewin, 1991). Για τη διέγερση του δείγματος και την παραγωγή ακτίνων-X, η κινητική ενέργεια των ηλεκτρονίων που βομβαρδίζουν το δείγμα πρέπει να είναι της τάξης των 15-30 kV και εξαρτάται από τον ατομικό αριθμό των στοιχείων που πρόκειται να διεγερθούν. Έτσι εφαρμόζεται θετική διαφορά δυναμικού γύρω στα 15 με 30 kV, μεταξύ του νήματος βολφραμίου και του δείγματος, χρησιμοποιώντας μια σταθερή γεννήτρια υψηλής τάσης. Για τη διαδικασία αυτή απαιτείται η επιφάνεια του δείγματος να είναι αγωγίμη. Μη μεταλλικά δείγματα όπως τα περισσότερα ορυκτά, καθίστανται αγωγιμα με εξάχνωση στρώματος γραφίτη ($\approx 200 \text{ \AA}$) ή χρυσού στην επιφάνειά τους.

Η δέσμη ηλεκτρονίων διέρχεται διαμέσου μιας σειράς δύο ή περισσότερων ηλεκτρομαγνητικών (συγκεντρωτικών) φακών. Οι ηλεκτρομαγνητικοί φακοί έχουν την ικανότητα να εστιάζουν την παρεκκλίνουσα δέσμη ηλεκτρονίων στην επιφάνεια του δείγματος με διάμετρο δέσμης $\leq 1 \text{ }\mu\text{m}$. Η σάρωση της επιφάνειας του δείγματος με τη δέσμη ηλεκτρονίων δημιουργεί ηλεκτρονική εικόνα υψηλής ανάλυσης με διακριτική ικανότητα $< 0.01 \text{ }\mu\text{m}$.



Σχήμα 4-5: Σχηματική λειτουργίας του Ηλεκτρονικού Μικροσκοπίου Σάρωσης

Κυκλικά διαφράγματα (collimators), συνήθως από μολυβδαίνιο (Mo), τοποθετούνται στα διάφορα σημεία κατά μήκος της πορείας των ακτίνων για να περιορίσουν την απόκλισή τους και να ελαχιστοποιήσουν μια μορφή οπτικής παραμόρφωσης αποκαλούμενη σφαιρική απόκλιση, στην οποία οι μαγνητικοί φακοί είναι ιδιαίτερα ευαίσθητοι.

Η δέσμη των ηλεκτρονίων που εστιάζεται στην επιφάνεια του δείγματος, με διάμετρο $< 1\mu$, σαρώνει την επιφάνεια του δείγματος απελευθερώνοντας οπισθοσκεδαζόμενα (BSE) και δευτερογεννή ηλεκτρόνια (SE).

Τα οπισθοσκεδαζόμενα (BSE) ηλεκτρόνια ανακλώνται από την επιφάνεια του δείγματος και είναι συνάρτηση του ατομικού αριθμού των στοιχείων που συμμετέχουν. Τα δευτερογεννή (SE) ηλεκτρόνια εκπέμπονται από την επιφάνεια του δείγματος, η οποία διεγείρεται από την δέσμη ηλεκτρονίων.

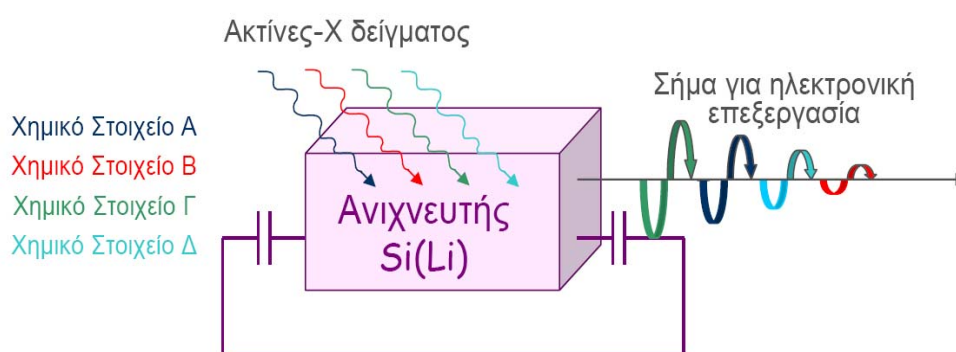


Τόσο τα οπισθοσκεδαζόμενα όσο και τα δευτερογενή ηλεκτρόνια συλλέγονται από ειδικούς μετρητές και ηλεκτρονικές διατάξεις και μετατρέπονται σε ηλεκτρονική εικόνα. Η εικόνα με τα οπισθοσκεδαζόμενα ηλεκτρόνια επιτρέπει την διάκριση περιοχών με διαφορετική χημική σύσταση, η οποία οφείλεται σε χημικά στοιχεία με σημαντική διαφορά στον ατομικό αριθμό τους.

4.6. Φασματόμετρο διασποράς ενέργειας ακτίνων-X (EDS)

Για τη χημική μικροανάλυση μπορούν να χρησιμοποιηθούν οι ακτίνες-X που εκπέμπονται όταν δέσμη ηλεκτρονίων προσκρούει στο δείγμα. Όταν ένα ηλεκτρόνιο προσκρούσει σε ηλεκτρόνιο ενός ατόμου του δείγματος, το τελευταίο εξωστρακίζεται έξω από το άτομο, με αποτέλεσμα τον ιονισμό του ατόμου. Η θέση του ηλεκτρονίου που εξωστρακίστηκε, καταλαμβάνεται αμέσως με την πτώση ενός ηλεκτρονίου υψηλότερης τροχιακής κατάστασης, η οποία συνοδεύεται με την εκπομπή ενός φωτονίου ακτίνων-X, ενέργειας ίση με τη διαφορά των ενεργειακών σταθμών των δύο τροχιών. Έτσι τα άτομα είναι δυνατό να εκπέμπουν με αυτό τον τρόπο ακτίνες-X μόνο συγκεκριμένων ενεργειών, δηλαδή συγκεκριμένων μηκών κύματος.

Η λεπτομερής χημική ανάλυση από την επιφάνεια του δείγματος γίνεται με τη βοήθεια ανιχνευτών, που ανιχνεύουν και αναλύουν της ακτίνες-X. Το φασματόμετρο διασποράς ενέργειας ακτίνων-X (EDS), αποτελεί συμπληρωματική χημική τεχνική μικροανάλυσης των ακτίνων-X. Το φασματόμετρο διασκορπιζόμενης ενέργειας (EDS) (Brouwer, 2006) χρησιμοποιείται ευρέως.



Σχήμα 4-6: Σχηματική παράσταση λειτουργίας ανιχνευτή ακτίνων-X

Ο ανιχνευτής του είναι ένας μονοκρυστάλλος πυριτίου (Si) που έχει εμβολιαστεί με λίθιο (Li), ο οποίος πρέπει να ψύχεται με τη βοήθεια υγρού αζώτου (θερμοκρασία -165 °C). Η δέσμη ακτίνων -X, που εκπέμπει το δείγμα, προσπίπτει στον ανιχνευτή, δημιουργώντας διαφορετικούς παλμούς για κάθε διαφορετική ενέργεια (μήκος



κύματος) ακτίνων- X και το τελικό σήμα διαχωρίζεται από έναν αναλυτή πολλαπλών καναλιών, όπου κάθε κανάλι αποθηκεύει συγκεκριμένη ενέργεια (Σχήμα 4.6).

Συλλέγονται λοιπόν ταυτόχρονα όλες οι ενέργειες και απεικονίζονται οι κρούσεις των εκπεμπόμενων ακτίνων $-X$ έναντι της ενέργειας των ακτίνων- X . Με ένα συμβατικό ανιχνευτή πυριτίου (Si) το ελαφρύτερο στοιχείο που μπορεί να ανιχνευτεί είναι το Na, με $Z=11$. Για την μικροανάλυση των παρασκευασμάτων της παρούσας εργασίας χρησιμοποιήθηκε φασματόμετρο EDS τύπου INCA Energy 300 της εταιρίας Oxford. Στη συνέχεια με τη βοήθεια του προγράμματος INCA έγινε επεξεργασία των αποτελεσμάτων.

Η ίδια αρχή λειτουργίας ισχύει και για το φασματόμετρο ακτίνων- X , S2 RANGER της εταιρίας BRUKER που περιγράφεται στη συνέχεια. Η διαφορά από το φασματόμετρο EDS του ηλεκτρονικού μικροσκοπίου είναι ότι εδώ η διέγερση του δείγματος γίνεται με ακτίνες- X , από ειδική λυχνία με άνοδο παλλαδίου, Pd. Το φασματόμετρο ακτίνων- X , S2 RANGER χρησιμοποιήθηκε για τη χημική ανάλυση κονιοποιημένων δειγμάτων σε μορφή ειδικών δισκίων (Peter Brouwer, 2006).

4.7. Φασματομετρία φθορισμού ακτίνων- X (XRF)

Η φασματοσκοπία XRF χρησιμοποιείται ευρέως για την ποιοτική και ποσοτική στοιχειακή ανάλυση γεωλογικών, βιολογικών, περιβαλλοντικών και άλλων δειγμάτων. Πλεονεκτεί έναντι άλλων τεχνικών όπως για παράδειγμα της φασματοσκοπίας ατομικής απορρόφησης διότι είναι πολύ-στοιχειακή, μη καταστροφική και εφαρμόσιμη σε ευρεία περιοχή συγκεντρώσεων. Αντίθετα, μειονέκτημά της αποτελεί η αδυναμία ανάλυσης στοιχείων ελαφρύτερων του φθορίου. Η αρχή της μεθόδου έχει περιγραφεί στην προηγούμενη παράγραφο (4.6). Η μετάβαση του ηλεκτρονίου εδώ συνοδεύεται από την εκπομπή φωτονίου ενέργειας στην περιοχή των ακτίνων X , και το φαινόμενο ονομάζεται φθορισμός. Το φάσμα ακτίνων- X που προκύπτει από την παραπάνω διαδικασία εμφανίζει χαρακτηριστικές ενεργειακές κορυφές, η θέση των οποίων οδηγεί στην ταυτοποίηση των στοιχείων στο δείγμα. Έτσι είναι δυνατή η ποιοτική ανάλυση των δειγμάτων ενώ από την έντασή τους προκύπτουν οι σχετικές ή οι απόλυτες συγκεντρώσεις των στοιχείων οπότε είναι δυνατή η ημι-ποσοτική ή ποσοτική ανάλυση αντίστοιχα.

Μια τυπική διάταξη XRF περιλαμβάνει μια πηγή πρωτογενούς ακτινοβολίας και ένα σύστημα ανίχνευσης των δευτερευουσών ακτινοβολιών του δείγματος.

Ως πηγή πρωτογενούς ακτινοβολίας χρησιμοποιούνται ραδιοϊσοτοπικές πηγές ή λυχνίες ακτίνων X . Στην περίπτωση του φασματοφωτομέτρου που χρησιμοποιείται στην παρούσα διδακτορική διατριβή η ειδική λυχνία έχει άνοδο παλλάδιο Pd που σημαίνει ότι τα διεγερόμενα στοιχεία είναι από K-Sn (ακτίνες σειράς K) και από Cd-U



(ακτίνες σειράς L). Οι ανιχνευτές της δευτερογενούς ακτινοβολίας X είναι τύπου Si(Li) και λειτουργούν σε θερμοκρασία υγρού αζώτου και έχουν υψηλή διακριτική ικανότητα.

Για τις αναλύσεις XRF τα δείγματα αφού λειοτριβήθηκαν και αναμίχθηκαν με ειδικό κεριό σε ποσότητες 5g και 0,5g αντίστοιχα, διαμορφώθηκαν σε λεπτά δισκία σε ειδική μήτρα με περαιτέρω προσθήκη βορικού άλατος, για την καλύτερη μορφοποίηση, και με τη βοήθεια υδραυλικού πιεστηρίου. Ιδιαίτερη προσοχή δόθηκε στη ομοιογένεια του δείγματος η οποία είναι σημαντικός παράγοντας για την ποιότητα της ανάλυσης. Η ξήρανση των δισκίων είναι απαραίτητη εφόσον το ποσοστό υγρασίας μπορεί να ανέρχεται έως και 20%, λόγω των αλλαγών που προκαλούνται στη μήτρα του δείγματος.

4.8. Φασματοσκοπία υπέρυθρου (IR)

Η φασματοσκοπία υπέρυθρου (Infrared Spectroscopy, IR), στηρίζεται στην αλληλεπίδραση της ύλης με την υπέρυθρη ακτινοβολία. Η υπέρυθρη περιοχή, διακρίνεται σε τρεις επιμέρους περιοχές, το εγγύς υπέρυθρο (12500 έως 4000 cm^{-1}), το μέσο υπέρυθρο (4000 έως 400 cm^{-1}) και το άπω υπέρυθρο (400 έως 20 cm^{-1}).

Τα φασματοφωτόμετρα καταγραφής φασμάτων απορρόφησης, στην περιοχή του υπέρυθρου, έως τη δεκαετία του 1960 ήταν φασματοφωτόμετρα διασποράς. Για το διαχωρισμό της ακτινοβολίας, χρησιμοποιούσαν ένα μονοχρωμάτορα. Στη συνέχεια ο μονοχρωμάτορας, αντικαταστάθηκε από το διαχωριστή φάσματος Michelson και τη χρήση του μαθηματικού μοντέλου των μετασχηματισμών Fourier (Smith, 1996; Stuart, 1996). Σήμερα η φασματοσκοπία υπέρυθρου, βασίζεται στο συμβολόμετρο Michelson και ονομάζεται FT-IR (Fourier Transform InfraRed).

Τα φάσματα της FT-IR για καθαρές ενώσεις είναι μοναδικά και αποτελούν «μοριακά αποτυπώματα» των ενώσεων. Η αλληλεπίδραση της ύλης, με την υπέρυθρη ακτινοβολία, προκαλεί δονήσεις ή κάμψεις στους δεσμούς των μορίων και επομένως μεταβολές στη διπολική ροπή του μορίου, με αποτέλεσμα την ισχυρή απορρόφηση ακτινοβολίας στην περιοχή του υπέρυθρου (Βαλαβανίδης, 2006).

Η ένταση της απορρόφησης, είναι ανάλογη της συγκέντρωσης, γεγονός που καθιστά εφικτή την ποσοτική ανάλυση. Το ενεργειακό επίπεδο της ηλεκτρομαγνητικής ακτινοβολίας, καθορίζει την επίδραση στους ατομικούς και μοριακούς δεσμούς. Έτσι η υψηλή ενέργεια (υπεριώδους και ορατής ακτινοβολίας), προκαλεί μεταπτώσεις των ενεργειακών επιπέδων των ηλεκτρονίων στις εξωτερικές τροχιές των ατόμων, οι οποίες εμφανίζονται ως ζώνες απορρόφησης στο τελικό φάσμα. Αντίθετα, η ακτινοβολία χαμηλότερης ενέργειας, προκαλεί μόνο παλμικές και περιστροφικές κινήσεις στα μόρια ή στις ομάδες ατόμων. Σε μια ομάδα ατόμων, κάθε διατομικός



δεσμός μπορεί να θεωρηθεί ως ένα ελατήριο, το οποίο δονείται σε καθορισμένη συχνότητα. Οι συχνότητες των περιοδικών κινήσεων είναι συγκεκριμένες για κάθε ομάδα ατόμων.

Οι δονήσεις που εμφανίζονται σε ένα φάσμα υπερύθρου, μέσω της απορρόφησης της ακτινοβολίας, καθορίζουν την ταυτότητα των χημικών δομών των ενώσεων του δείγματος. Οι χαρακτηριστικές ζώνες απορρόφησης, προσδιορίζουν κυρίως τα βασικά χαρακτηριστικά του μορίου, τη φύση των ατόμων, τη διάταξή τους στο χώρο και τις χημικές δυνάμεις που τα συνδέουν.

Ένα φάσμα μπορεί να προσδιοριστεί, βάσει των συχνοτήτων γνωστών ζωνών οι οποίες εμφανίζονται σε στενά όρια. Εντούτοις χρειάζεται προσοχή, διότι είναι δυνατή η μετατόπισή τους, είτε λόγω της γεωμετρίας του μορίου, είτε λόγω ηλεκτρarνητικότητας των γειτονικών ζωνών ή ατόμων. Επίσης, είναι δυνατό οι χημικοί δεσμοί να σχετίζονται με περισσότερες από μια ζώνες απορρόφησης. Όσα πιο πολλά συστατικά έχει ένα δείγμα, τόσο πιο πολύπλοκο είναι το φάσμα και επομένως πιο δύσκολη η ανάλυσή του (Socrates, 2001).

Μια βασική διαφορά από την μέθοδο περιθλασιμετρίας ακτίνων-Χ, είναι ότι δεν απαιτείται η παρουσία κρυσταλλικού πλέγματος, ως εκ τούτου μπορούν να μελετηθούν και άμορφα υλικά.

Για την παρασκευή δισκίων για την ανάλυση με τη μέθοδο FT-IR τα δείγματα λειοτριβούνται, ώστε να αποφεύγεται η σκέδαση του προσπίπτοντος φωτός (Pecsok et al., 1980). Στη συνέχεια αναμιγνύονται πολύ καλά με βρωμιούχο κάλιο (KBr), ώστε να σχηματιστεί μια ομοιόμορφη λεπτομερής μάζα. Συνήθως αναμιγνύονται 10-20 mg δείγματος, με 200mg KBr. Η ανάμιξη γίνεται με τη βοήθεια μικρού ιγδίου και γουδοχέρι από αχάτη. Το μίγμα πιέζεται σε $(10-14) \cdot 10^3$ Kg, με ταυτόχρονη εφαρμογή κενού, για την παραλαβή ιχνών υγρασίας. Το δισκίο έχει διάμετρο περίπου 13mm και πάχος 0,3mm.

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 ZnSe παράθυρα (part No. 7096), στο εργαστήριο Χημείας και Τεχνολογίας Υδρογονανθράκων του τμήματος Μηχανικών Ορυκτών Πόρων.

4.9. Θερμοβαρυμετρία

Όταν ένα υλικό θερμαίνεται, υφίσταται μεταβολή της κατάστασής του (αλλαγή φάσης π.χ τήξη, απώλεια βάρους από πτητικά υλικά), ενώ παράλληλα διασπώνται οι δεσμοί μορίων πάνω στα υλικά. Τέτοιες μεταβολές συνοδεύονται από μεταβολές στη



θερμοκρασία ή στη μάζα του δείγματος και μελετώνται με τεχνικές της θερμικής ανάλυσης όπως είναι η διαφορική θερμική ανάλυση (DTA, Differential Thermal Analysis) και η θερμοβαρυτομετρική ανάλυση (Thermogravimetry Analysis, TGA) (Richardson et al, 1989). Στην θερμοβαρυτομετρική ανάλυση, καταγράφονται οι μεταβολές του βάρους του δείγματος συναρτήσει της θερμοκρασίας ή του χρόνου. (Chalmers and Meier, 2008). Η μεταβολή αυτή, οφείλεται στην απομάκρυνση υγρασίας ή πτητικών συστατικών, λόγω διάσπασης των δεσμών ή σχηματισμού νέων προϊόντων.

Στην διαφορική θερμική ανάλυση (DTA), μετράται η διαφορά θερμοκρασίας μεταξύ ενός υλικού αναφοράς και του δείγματος, κατά τη διάρκεια σταδιακής θέρμανσης ή ψύξης. Οι θερμοβαρυτομετρικές καμπύλες είναι χαρακτηριστικές για κάθε υλικό, εξαιτίας της μοριακής τους δομής, η οποία εξασφαλίζει καθορισμένη σειρά φυσικοχημικών αντιδράσεων, σε καθορισμένο θερμοκρασιακό εύρος και ρυθμό. Οι διαφορικές θερμοβαρυτομετρικές καμπύλες, χρησιμοποιούνται συμπληρωματικά προκειμένου να διαχωριστούν οι καμπύλες TG, που τυχόν αλληλοκαλύπτονται (Willard et al., 1981).

Οι αναλύσεις θερμοβαρυμετρίας πραγματοποιήθηκαν στο εργαστήριο Εξευγενισμού & Τεχνολογίας Στερεών Καυσίμων.

Ο μαργαϊκός ασβεστόλιθος λειοτριβήθηκε σε μέγεθος μερικών μm και στη συνέχεια χρησιμοποιήθηκε θερμοζυγός Perkin Elmer TGA 6 και το λογισμικό Pyris. Η μέγιστη θερμοκρασία θέρμανσης, φτάνει τους 950 °C με ρυθμό 10 °C/min. Η θερμοβαρυτομετρική ανάλυση, απαιτεί ποσότητα της τάξης των 10-25 mg δείγματος.

Προκειμένου να ελαχιστοποιηθεί ο κίνδυνος, δημιουργίας δευτερογενών αντιδράσεων μεταξύ πτητικών αέριων προϊόντων, που ενδεχομένως υπάρχουν στο χώρο της αντίδρασης και του θερμού στερεού, χρησιμοποιείται ως φέρον αέριο το άζωτο (22 mL/min).

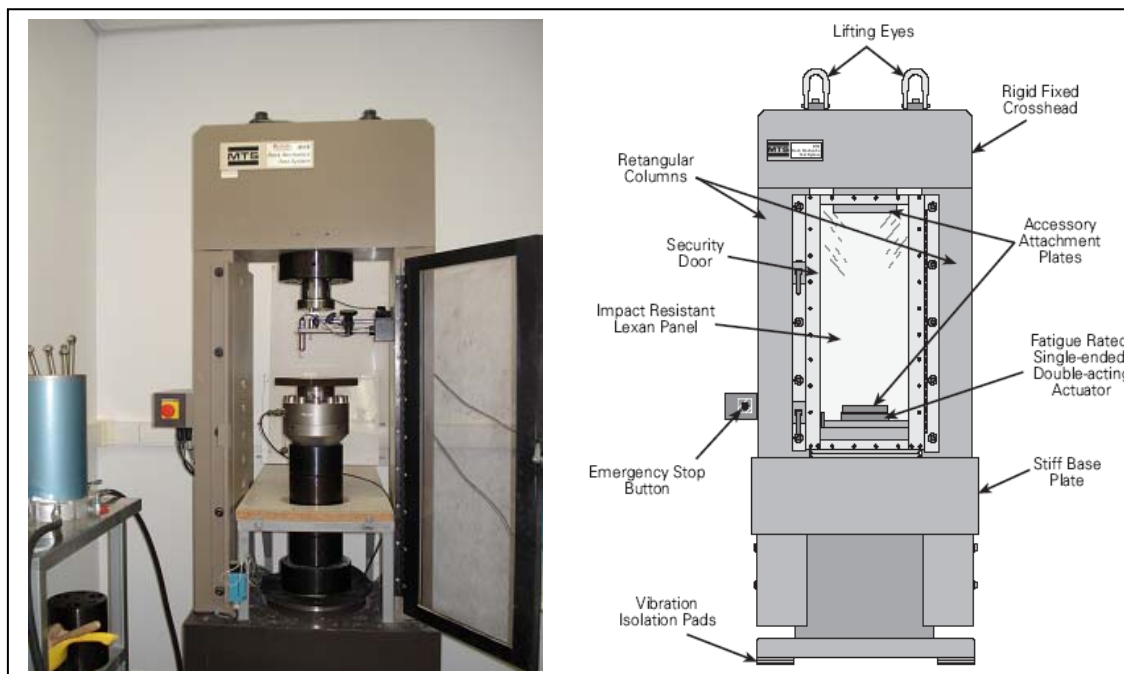
4.10. Προσδιορισμός μηχανικών αντοχών

4.10.1. Δοκιμές μονοαξονικής θλίψης

Η δοκιμές μονοαξονικής θλίψης, πραγματοποιήθηκαν μετά την πάροδο της επιθυμητής περιόδου ωρίμανσης, στο εργαστήριο Μηχανικής Πετρωμάτων του τμήματος Μηχανικών Ορυκτών Πόρων και συγκεκριμένα με τη μηχανή MTS Model 315.01 ένα σκαρίφημα της οποίας απεικονίζεται στο Σχήμα 4-7.



Το διάνυσμα της τάσης που ασκείται στο δοκίμιο, αναλύεται σε δυο συνιστώσες. Η κάθετη στην επιφάνεια της διατομής συνιστώσα, ονομάζεται ορθή τάση, ενώ η συνιστώσα που βρίσκεται πάνω στο επίπεδο της διατομής, ονομάζεται διατμητική τάση. Οι τάσεις έχουν διαστάσεις δύναμη / επιφάνεια και μετρώνται σε N/m^2 (Pa)–Τα δεδομένα φόρτισης, συλλέγονται σε υπολογιστή και μετρούνται σε kN.



Σχήμα 4-7: Άκαμπτη συσκευή φόρτισης MTS Model 315.01 (MTS, 2004)

Για τον προσδιορισμό του εμβαδού A της επιφανείας των δοκιμών σε m^2 , μετρούνται οι διαστάσεις της βάσης κάθε δοκιμίου με παχύμετρο. Επίσης μετράται το ύψος κάθε δοκιμίου, προκειμένου να προσδιοριστεί η μετατόπιση κατά τη μονοαξονική θλίψη.

Η αύξηση του φορτίου στο δοκίμιο είναι γραμμική. Έτσι, το αρχικό τμήμα του διαγράμματος είναι ευθεία γραμμή με μεγάλη κλίση. Μετά από κάποια τιμή της τάσης, το δοκίμιο παρουσιάζει μεγάλες παραμορφώσεις με μικρή αύξηση του φορτίου. Η παραμόρφωση συνοδεύεται με ολίσθηση του υλικού, κατά μήκος κεκλιμένων επιφανειών. Το γεγονός αυτό, οφείλεται κυρίως σε διατμητικές τάσεις. Μετά από μια καθορισμένη τιμή της επιβαλλόμενης τάσης, η διάμετρος του δοκιμίου αρχίζει να μειώνεται λόγω τοπικής αστάθειας. Η τελική τιμή της τάσης ονομάζεται όριο θραύσης, η μέγιστη τιμή όριο αντοχής και η τιμή της τάσης όπου η ευθεία αρχίζει να καμπυλώνει όριο διαρροής.

Μετά από κατάλληλη επεξεργασία των δεδομένων φόρτισης, μέσω Excel προκύπτει για κάθε δοκίμιο το αντίστοιχο διάγραμμα τάσης – ανηγμένης παραμόρφωσης (Stress - Strain). Σε κάθε ένα από τα διαγράμματα μπορεί να διακριθεί το σημείο αντοχής του δοκιμίου σε θλίψη καθώς και η ελαστική περιοχή, όπου ισχύει η σχέση:



$$\sigma = E \cdot \varepsilon$$

όπου: σ η καταπόνηση σε θλίψη (MPa),

E το μέτρο ελαστικότητας (coefficient of elasticity - MPa) και

ε η ανηγμένη παραμόρφωση του δοκιμίου (καθαρός αριθμός).

4.10.2. Δοκιμές εφελκυστικής αντοχής – μέθοδος Brazil

Για τον προσδιορισμό της εφελκυστικής αντοχής των κονιαμάτων πραγματοποιήθηκε η δοκιμή αντιδιαμετρικής θλίψης (γνωστή και ως "Brazilian test") που είναι ένας έμμεσος προσδιορισμός της εφελκυστικής αντοχής. Η δοκιμή αυτή βασίζεται στην παρατήρηση σύμφωνα με την οποία δοκίμια υπό δισδιάστατα εντατικά πεδία αστοχούν σε εφελκυσμό, όταν η μια κύρια τάση είναι εφελκυστική, η άλλη θλιπτική και η τιμή της εφελκυστικής τάσης είναι μεγαλύτερη του 1/3 της θλιπτικής τάσης. (Αγιουτάντης, 2002)

Στη δοκιμή Brazil κυλινδρικά δοκίμια διαμέτρου 46,7 mm και μήκους 26,7 mm υποβλήθηκαν σε προοδευτικά αυξανόμενο θλιπτικό φορτίο P , ομοιόμορφα κατανεμημένο κατά μήκος δυο αντιδιαμετρικών γενετειρών της παράπλευρης επιφάνειας (Σχήμα 4-8). Τα αντιδιαμετρικά φορτία προκαλούν οριζόντιες εφελκυστικές τάσεις ομοιόμορφα κατανεμημένες στο μεγαλύτερο τμήμα του κατακόρυφου επιπέδου του οριζόμενου από τις γενέτειρες. Με την αύξηση του θλιπτικού φορτίου οι εφελκυστικές τάσεις φθάνουν τη μέγιστη τιμή τους και το δοκίμιο διαρρηγνύεται κατά μήκος του επιπέδου αυτού.

Η μέγιστη τιμή της εφελκυστικής τάσης T_o ορίζεται ως εφελκυστική αντοχή σε διάρρηξη και δίνεται συναρτήσεως του μέγιστου θλιπτικού φορτίου P_{max} από τη σχέση:

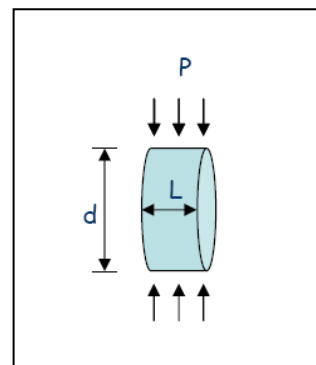
$$T_o = 2P_{max} / \pi d L, \text{ όπου}$$

P_{max} το μέγιστο θλιπτικό φορτίο

d είναι η διάμετρος και

L το μήκος του δοκιμίου

(Αγιουτάντης, 2002;)



Σχήμα 4-8: Σχηματική παράσταση δοκιμής Brazilian



4.10.3. Δοκιμές διατμητικής αντοχής δι-επιφανειών

Όπως προαναφέρθηκε στο προηγούμενο κεφάλαιο πρότυπη δοκιμή για τη διάτμηση δεν υπάρχει. Έχει χρησιμοποιηθεί από διάφορους ερευνητές (Gabor et al., 2006; Lourenco et al., 2004; Sarangapani et al., 2005; Prakash et al., 2008) μια τυπική διάταξη με χρήση τριών δομικών μονάδων (τούβλα) και ως εκ τούτου δυο διεπιφανειών (Σχ.2.2).

Ενώ κάποιοι ερευνητές (Gabor et al., 2006) έχουν εφαρμόσει σε κομμάτι τοιχοποιίας τη δοκιμή διάτμησης στην οποία η φόρτιση δίνεται διαγώνια (Σχήμα 2-3).

Στην παρούσα διδακτορική διατριβή σχεδιάστηκαν δυο διατάξεις οι οποίες παρουσιάζονται αναλυτικά στο Κεφάλαιο 6.



ΚΕΦΑΛΑΙΟ 5: Σύνθεση κονιών και κονιαμάτων

Οι υδραυλικές κονίες, είναι πολύ σημαντικές στην αποκατάσταση μνημείων, τόσο στη χώρα μας, όσο και στην ευρύτερη περιοχή της Μεσογείου. Η Κρήτη είναι πλούσια σε μαργαϊκούς ασβεστόλιθους, υλικά κατάλληλα για την παραγωγή υδραυλικής ασβέστου. Η παρούσα διατριβή εξετάζει τόσο τη «*σύνθεση*», όσο και τον «*έλεγχο συμβατότητας*» των φυσικών υδραυλικών κονιαμάτων, με δομικά υλικά κατασκευής ιστορικών κτιρίων και μνημείων. Ο όρος «*σύνθεση*», εμπεριέχει τόσο τη σύνθεση της κονίας (παραγωγή), όσο και του κονιάματος δόμησης, διαδικασίες που περιλαμβάνουν πολλές παραμέτρους. Επιπλέον, όπως αναφέρθηκε στο κεφάλαιο 2, η τοιχοποιία είναι ένα ανομοιογενές και ανισότροπο "υλικό", που αποτελείται από δομικές μονάδες και κονίαμα. Το κονίαμα επίσης είναι ένα ανομοιογενές "υλικό" το οποίο είναι μίγμα κονίας, αδρανών υλικών και νερού, στην απλούστερή εκδοχή του. Είναι προφανές ότι το πρόβλημα είναι πολυσύνθετο με πολλές παραμέτρους που μεταβάλλονται.

Για την παραγωγή της κονίας, έγινε δειγματοληψία από τέσσερις διαφορετικές περιοχές της Κρήτης. Χρησιμοποιήθηκαν αδρανή υλικά δύο ειδών, καθώς και δυο διαφορετικές αναλογίες κονίας/ αδρανών. Η ποσότητα του νερού έμεινε σταθερή, ενώ ελέγχθηκαν διάφορες κοκκομετρικές διαβαθμίσεις για τα αδρανή. Οι παράμετροι που μεταβάλλονται είναι πολλές. Έτσι, για να γίνει εφικτή η μελέτη των μηχανισμών ενυδάτωσης και ανθρακικοποίησης, πραγματοποιήθηκε μια σειρά πειραμάτων και δοκιμών, με στόχο τη μείωση των παραμέτρων όπως παρουσιάζεται αναλυτικά σε αυτό το κεφάλαιο.

Η διάρθρωση της πειραματικής διαδικασίας αυτού του κεφαλαίου είναι η εξής: Αρχικά παρουσιάζεται η δειγματοληψία από τέσσερις διαφορετικές περιοχές της Κρήτης. Μετά την ομογενοποίηση του υλικού, γίνονται αναλύσεις στην πρώτη ύλη και στη συνέχεια παραγωγή κονιών με σταθερές συνθήκες θερμοκρασίας και χρόνου. Συγκεκριμένα, γίνεται όπτηση του υλικού στους 900°C για 12 ώρες (Σχ.5-1) και απότομη ψύξη μετά το τέλος, πριν το υλικό φτάσει στους 550°C προκειμένου να αποφευχθεί ο σχηματισμός της φάσης γ -C₂S. Έπειτα, παρουσιάζονται τα αποτελέσματα όλων αυτών των αναλύσεων.



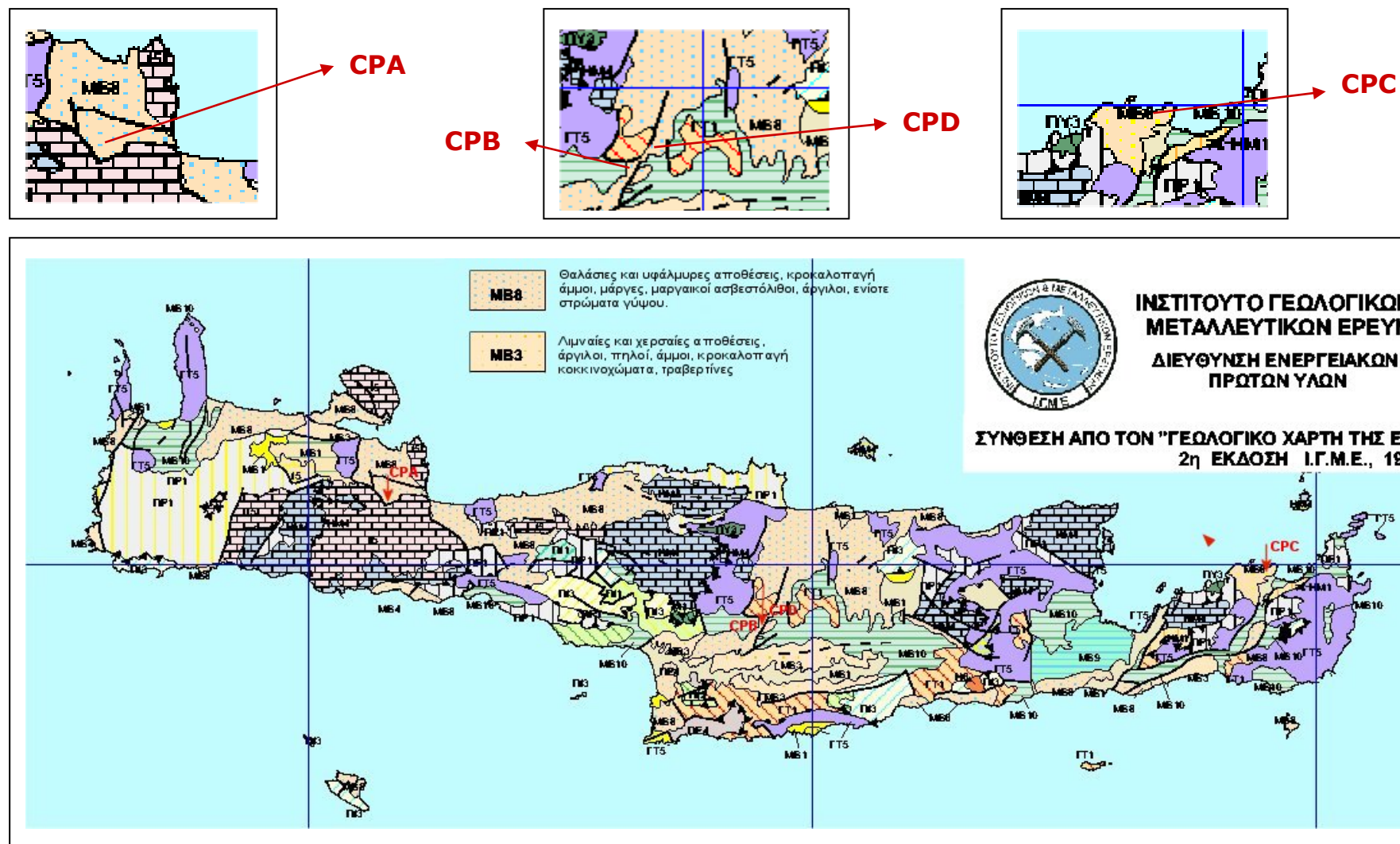
5.1. Πρώτες ύλες

5.1.1. Δειγματοληψία

Οι πρώτες ύλες, για τις κονίες ήταν ασβεστολιθικές μάργες και συλλέχθηκαν από τέσσερις διαφορετικές περιοχές της Κρήτης, όπου υπάρχουν νεογενείς σχηματισμοί ιζημάτων ηλικίας του Νεότερου Μειόκαινου. Συγκεκριμένα, στο Σχήμα 5-1 φαίνονται οι περιοχές πάνω στον χάρτη της Κρήτης, ενώ στον πίνακα 5-1 δίνονται οι συντεταγμένες των περιοχών αυτών. Από το νομό Χανίων, η δειγματοληψία έγινε στην περιοχή της επαρχίας Αποκόρωνα, πλησίον της εθνικής οδού Χανίων – Ρεθύμνης, κοντά στο χωριό Φρέ (Δείγμα CPA). Στην περιοχή αυτή, υπάρχουν μαργαϊκοί ασβεστόλιθοι συμπαγείς, λευκοκίτρινοι έως λευκότεφροι, που περιέχουν θαλάσσια απολιθώματα.

Στο νομό Ηρακλείου και συγκεκριμένα στην περιοχή της Αγίας Βαρβάρας ο νεογενής σχηματισμός χαρακτηρίζεται από λαμινοειδείς μάργες που αναπτύχθηκαν σε μια βαθιά θαλάσσια λεκάνη. Η περιοχή αποτελείται από βιοκλαστικούς, κατά θέσεις κροκαλοπαγείς ή λατυποπαγείς ασβεστόλιθους, υφαλώδεις ασβεστόλιθους και ολισθημένους μαργαϊκούς ασβεστόλιθους, εναλλαγές φυλλωδών και ομοιογενών συχνά ασβεστιτικών μαργών και γύψων που παρεμβάλλονται στη σειρά των φυλλωδών-ομοιογενών μαργών. Στο ανώτερο τμήμα του σχηματισμού απαντούν, ασβεστιτικοί ψαμμίτες και κροκαλοπαγή. Από αυτήν την περιοχή συλλέχθηκαν τα δείγματα CPB και CPD.

Τέλος το δείγμα CPC συλλέχθηκε από την περιοχή της Φανερωμένης στη Σητεία της Ανατολικής Κρήτης. Στην περιοχή υπάρχουν μαργαϊκοί και κοραλλιογενείς ασβεστόλιθοι.



Σχήμα 5-1: Θέσεις δειγματοληψίας νεογενών σχηματισμών ενδιαφέροντος στους νομούς Χανίων, Ηρακλείου και Λασιθίου Κρήτης. (Γεωλογικός Χάρτης Ι.Γ.Μ.Ε. 1983, 2η έκδοση)

**Πίνακας 5-1** Συντεταγμένες θέσεων δειγματοληψίας στους νομούς Χανίων, Ηρακλείου και Λασιθίου Κρήτης.

Κωδ	Κωδ δειγμ	Περιοχή	Ημ/νία	Συντεταγμένες		
CPA	ΠΦΡ1	Άγιος Φανούριος Περιοχή Αποκόρωνα νομού Χανίων35	29/9/07 27/1/09	35°23' 39N 039-16-481	024°10' 23E 005-15-566	111μ
CPB	ΠΕΝAGV	Νεογενής λεκάνη Αγίας Βαρβάρας Ηρακλείου Κρήτης	30/9/07	35°10' 11B 038-92-062	024°59' 51A 005-90-713	628μ
CPC	ΠΦΜ ² ₁	Σητεία Αγία Φανερωμένη	1/10/07	35°13' 09B 038-99-013B	026°04' 12A 006-88-240A	9μ 11μ
CPD	ΠΕΝ ΠΡΙΝ3	Προς Πριλιά Νεογενής λεκάνη Αγίας Βαρβάρας Ηρακλείου Κρήτης	30/9/07	35°10' 12B 038-92-079	024°59' 52A 005-90-727	629μ

Στη συνέχεια παρουσιάζονται αναλυτικά όλες οι αναλύσεις, που αφορούν τις πρώτες ύλες πριν την όπτηση και συγκεκριμένα αναλύσεις ορυκτολογικές, χημικές και πετρογραφικές.

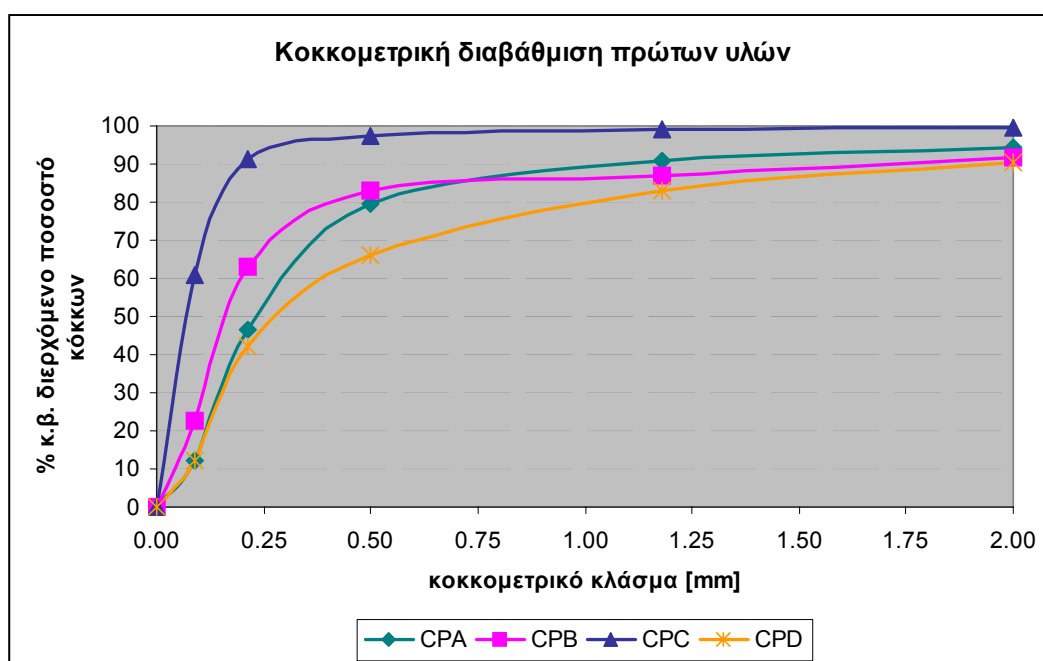
5.1.2. Κοκκομετρική διαβάθμιση πρώτων υλών

Μετά τη δειγματοληψία, το υλικό θραύστηκε σε σπαστήρα και ομογενοποιήθηκε. Στη συνέχεια έγινε κοσκίνιση και λήφθηκε ποσότητα 150 g από κάθε περιοχή δειγματοληψίας, προκειμένου να γίνει κοκκομετρική διαβάθμιση σε κλάσματα θραυσμάτων σύμφωνα με τα κόσκινα που χρησιμοποιήθηκαν. Οι ποσότητες αυτές, εισήχθησαν σε ξηραντήρα στους 55°C για 4 ώρες, για να απομακρυνθεί η υγρασία. Έπειτα, χωρίστηκαν σε 3 μέρη των 50g η κάθε μία και έγινε κοσκίνιση με κόσκινα ASTM των οποίων η διαβάθμιση των θραυσμάτων φαίνεται στον πίνακα 5-2. Το Σχήμα 5-2 δείχνει τη διαβάθμιση των πρώτων υλών, η οποία παρουσιάζεται ως προς το κατά βάρος ποσοστό των θραυσμάτων. Σημειώνεται ότι η διαβάθμιση αυτή σχετίζεται με το άνοιγμα των σιαγόνων του σπαστήρα, μπορεί όμως να χρησιμοποιηθεί για τη συσχέτιση των πρώτων υλών.



Πίνακας 5-2: Κοκκομετρική διαβάθμιση

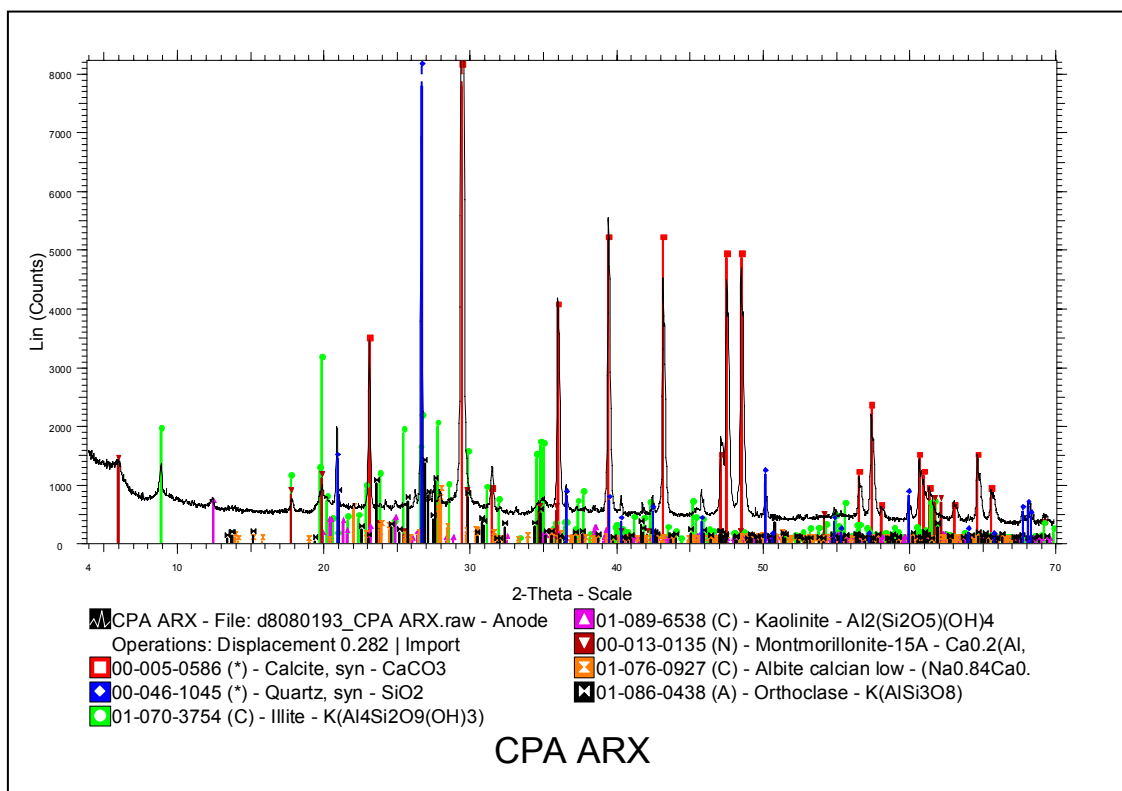
Κοκ. κλάσμα (mm)	CPA		CPB		CPC		CPD	
	%κ.β. παραμένον ποσοστό κόκκων	%κ.β. διερχόμενο ποσοστό κόκκων	%κ.β. παραμένον ποσοστό κόκκων	%κ.β. διερχόμενο ποσοστό κόκκων	%κ.β. παραμένον ποσοστό κόκκων	%κ.β. διερχόμενο ποσοστό κόκκων	%κ.β. παραμένον ποσοστό κόκκων	%κ.β. διερχόμενο ποσοστό κόκκων
+2,00	5.74	94.26	8.13	91.87	0.40	99.60	9.40	90.60
-2,00 +1,18	3.56	90.69	4.96	86.90	0.59	99.01	7.40	83.20
-1,18 +0,50	11.09	79.60	3.77	83.13	1.78	97.23	17.20	66.00
-0,50 +0,212	33.27	46.34	20.04	63.10	6.13	91.11	23.80	42.20
-0,212 +0,09	34.06	12.28	40.48	22.62	30.24	60.87	30.00	12.20
-0,09 + Βάση	12.28	0.00	22.62	0.00	60.87	0.00	12.20	0.00
	100.00		100		100		100	



Σχήμα 5-3: Γραφική παράσταση των κοκκομετρικών διαβαθμίσεων των πρώτων υλών

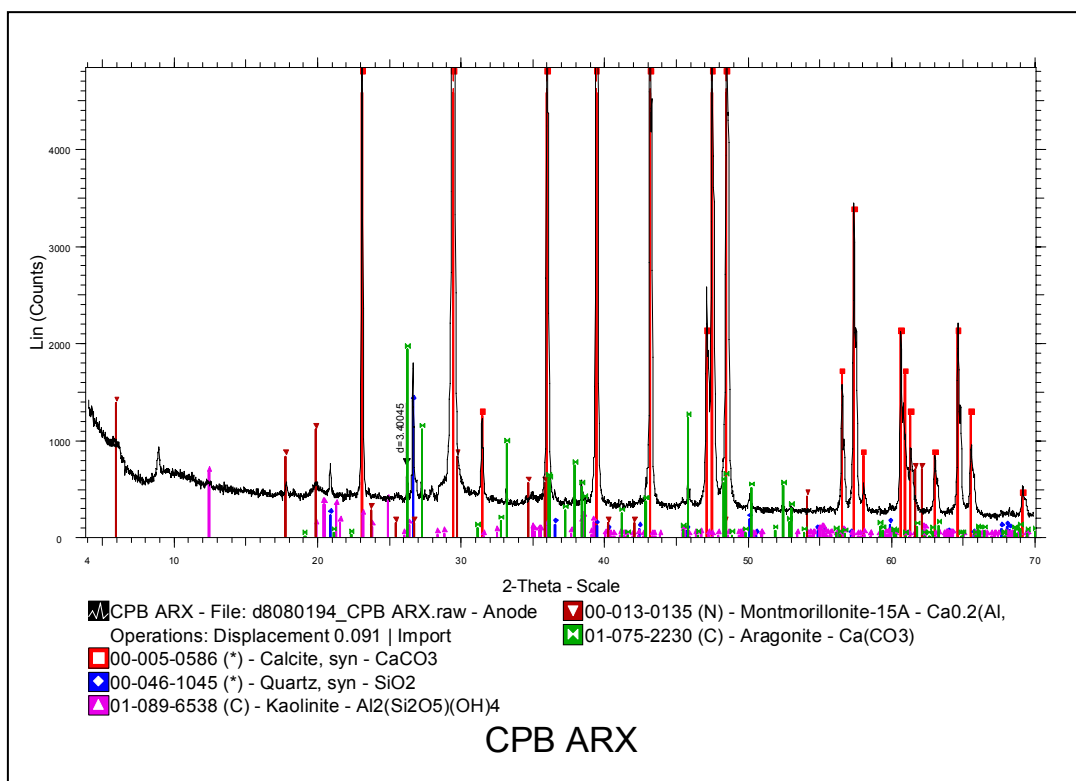


5.1.3. Ορυκτολογικές αναλύσεις πρώτων υλών

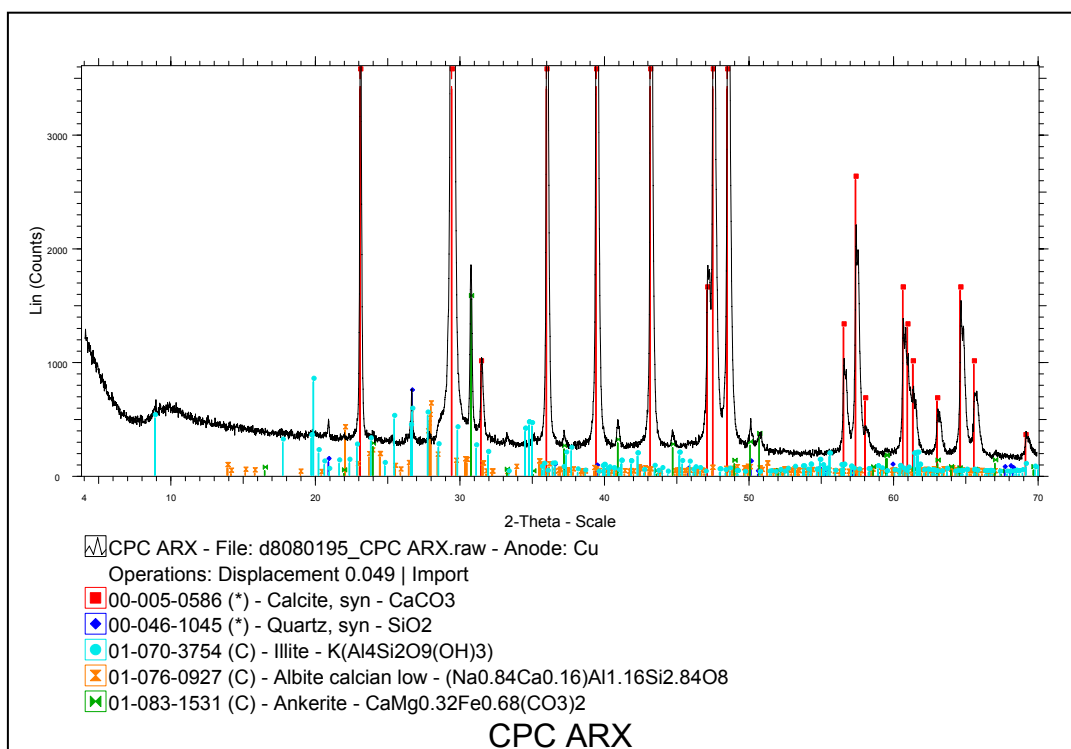


Σχήμα 5-4: Ακτινοδιάγραμμα XRD της ομογενοποιημένης κονιάς της περιοχής Αγ. Φανούριος του Αποκόρωνα στο νομό Χανίων (CPA)

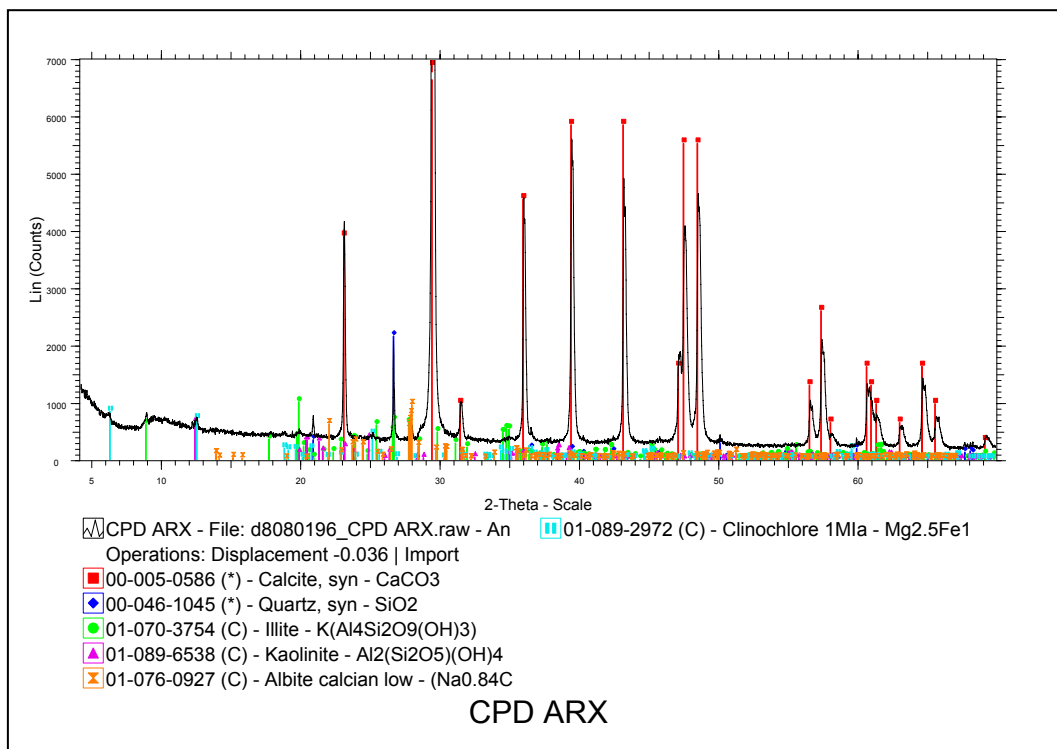
Στο ακτινοδιάγραμμα του Σχήματος 5-4, παρουσιάζεται η ορυκτολογική ανάλυση της πρώτης ύλης από την περιοχή Αγ. Φανούριος. Τα ορυκτά από τα οποία αποτελείται, είναι ο ασβεστίτης, χαλαζίας, ιλλίτης, καολινίτης, μοντμοριλονίτης, αλβίτης και Κ-άστριος. Ποιοτικά αντίστοιχα είναι και τα ορυκτά των μαργαϊκών ασβεστόλιθων των υπόλοιπων περιοχών όπως φαίνονται στα Σχήματα 5-5, 5-6 και 5-7. Δεδομένου ότι ο ασβεστίτης, έχει υψηλά ποσοστά συμμετοχής, όπως φαίνεται από την ποιοτική και ποσοτική ανάλυση του αρχικού δείγματος, προκειμένου να γίνει πιο ακριβής ποσοτική ανάλυση των αργιλικών και λοιπών ορυκτών, έγινε ορυκτολογική ανάλυση και στο αδιάλυτο υπόλειμμα δηλαδή μετά από επεξεργασία με διάλυμα 5% υδροχλωρικού οξέος. (Σχήματα 5-8, 5-9, 5-10 και 5-11).



Σχήμα 5-5: Ακτινοδιάγραμμα XRD της ομογενοποιημένης κονιάς της περιοχής Αγίας Βαρβάρας νομού Ηρακλείου (CPB)

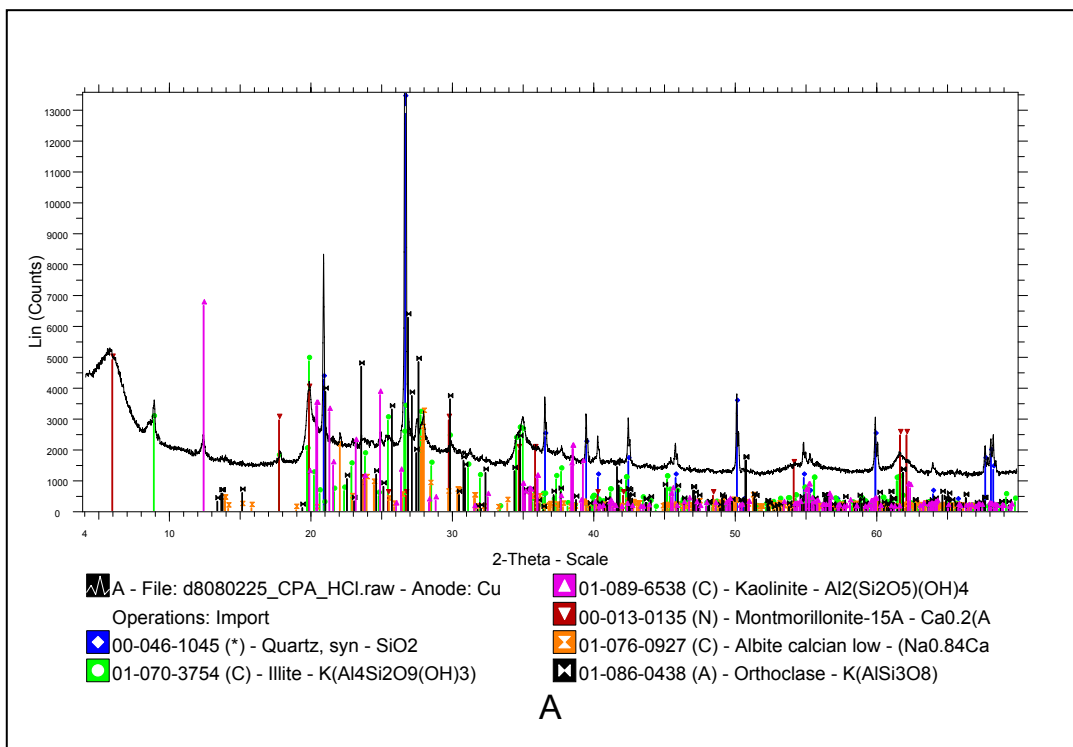


Σχήμα 5-6: Ακτινοδιάγραμμα XRD της ομογενοποιημένης κονιάς της περιοχής Φανερωμένης στη Σητεία της Ανατολικής Κρήτης (CPC)

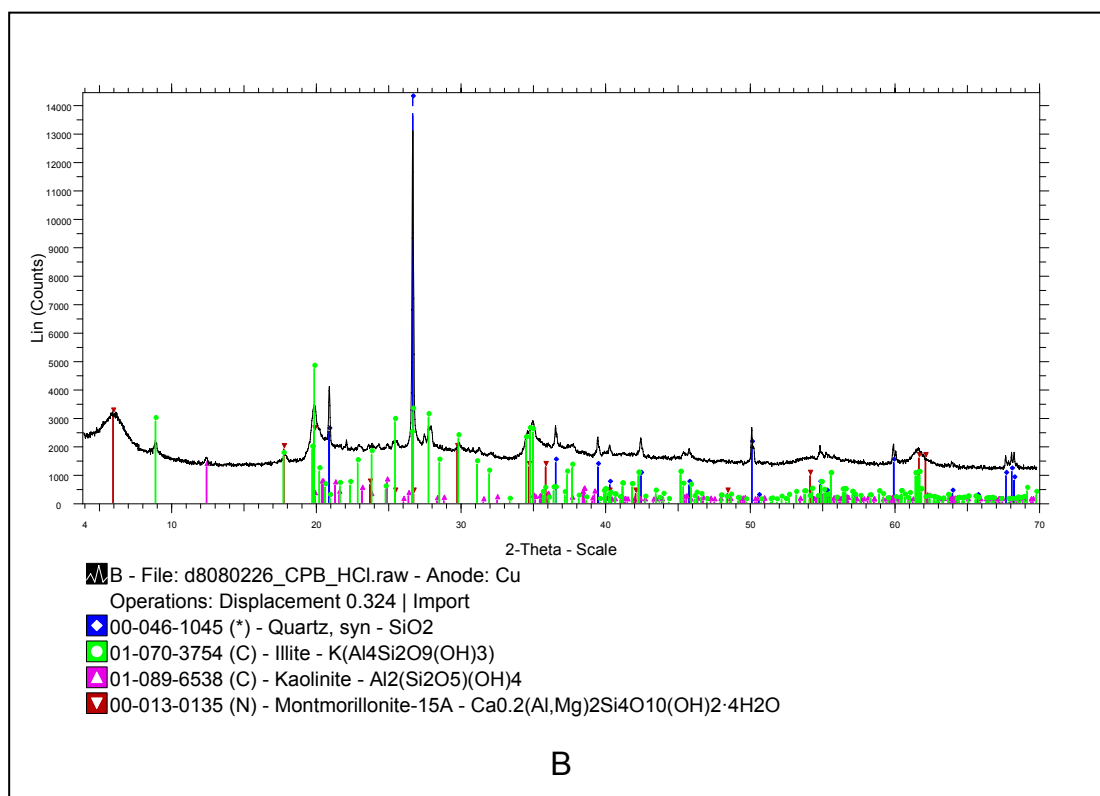


Σχήμα 5-7: Ακτινοδιάγραμμα XRD της ομογενοποιημένης κονιάς της περιοχής της Αγίας Βαρβάρας νομού Ηρακλείου προς το χωριό Πρινιάς (CPD)

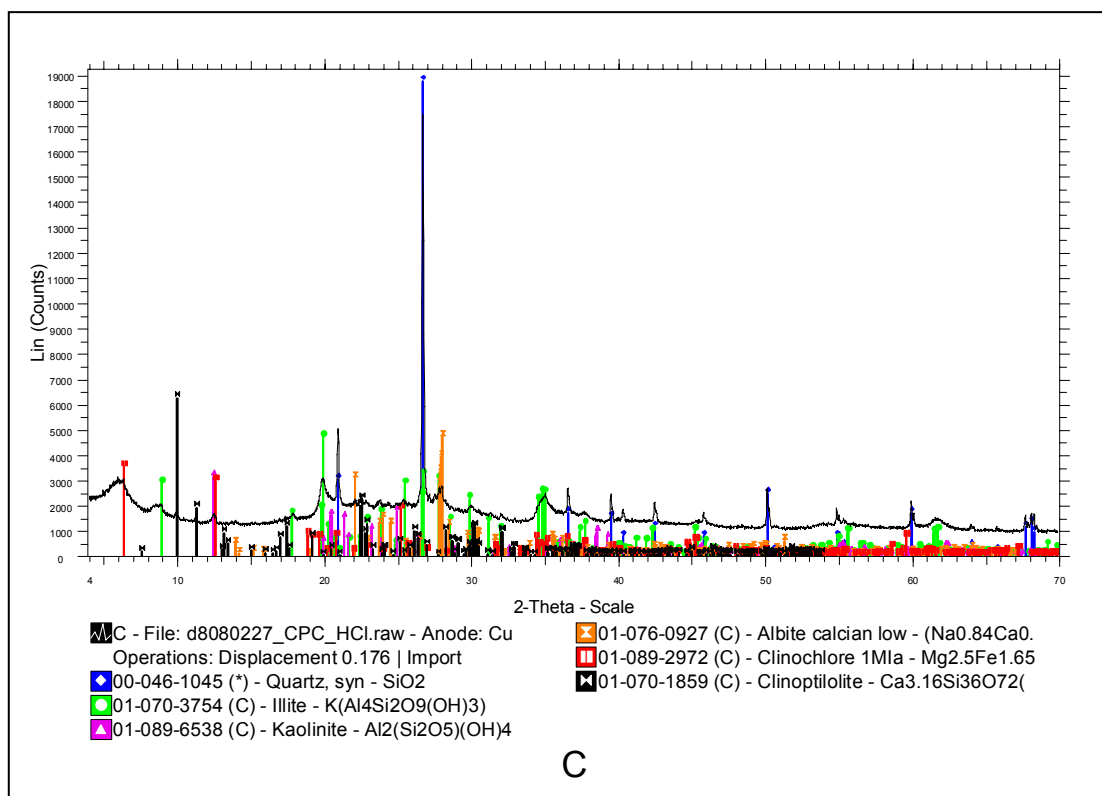
Το αδιάλυτο υπόλειμμα για τα δείγματα CPA, CPB, CPC και CPD είναι 27,43%, 8,46%, 2,57% και 5,12% αντίστοιχα. Στη συνέχεια ακολουθούν τα διαγράμματα από την ορυκτολογική ανάλυση του αδιάλυτου υπολείμματος σύμφωνα με την οποία η ποιοτική σύσταση του CPA (Σχ. 5-8) συνίσταται από τα ορυκτά ιλίτης, καολινίτης, ορθόκλαστο, αλβίτης, χλωρίτης με εντονότερη την παρουσία του χαλαζία. Αντίστοιχα αποτελέσματα δίνει και η ορυκτολογική ανάλυση του αδιάλυτου υπολείμματος των δειγμάτων CPB, CPC και CPD.



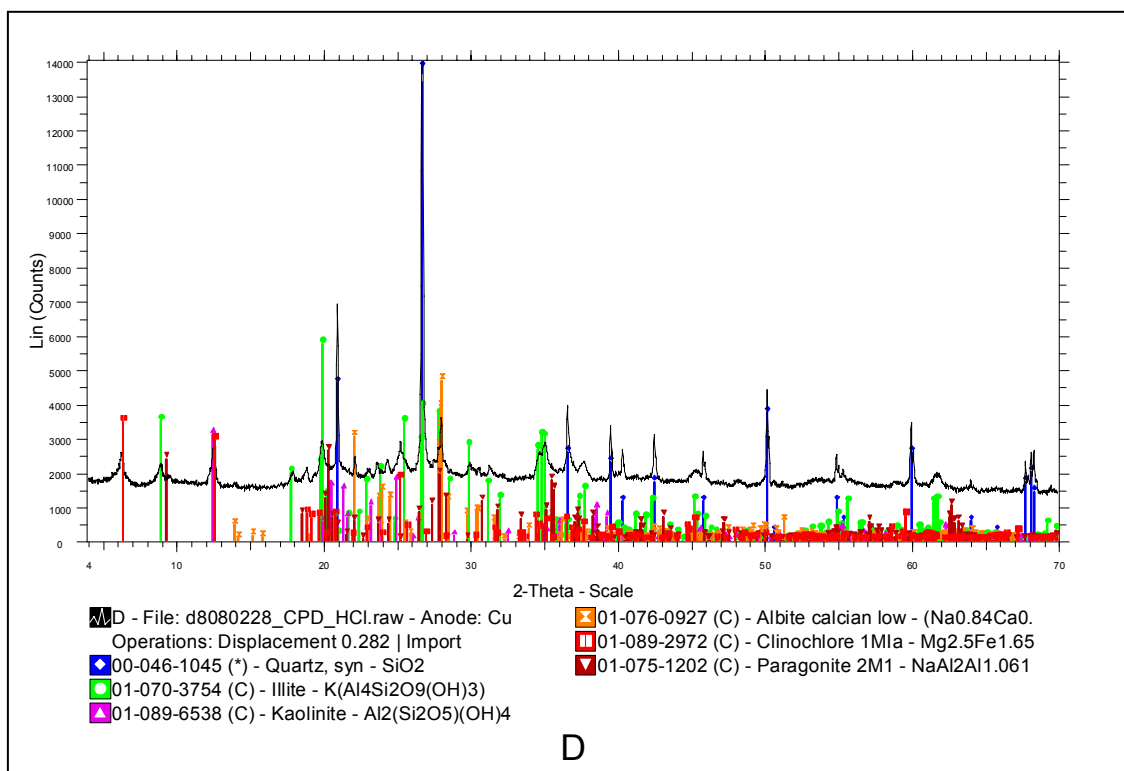
Σχήμα 5-8: Ακτινοδιάγραμμα XRD του αδιάλυτου υπολείμματος του δείγματος CPA (Αγ. Φανούριος)



Σχήμα 5-9: Ακτινοδιάγραμμα XRD του αδιάλυτου υπολείμματος του δείγματος CPB (Αγία Βαρβάρα)



Σχήμα 5-10: Ακτινοδιάγραμμα XRD του αδιάλυτου υπολείμματος του δείγματος CPC (Φανερωμένη)



Σχήμα 5-11: Ακτινοδιάγραμμα XRD του αδιάλυτου υπολείμματος του δείγματος CPD (Αγία Βαρβάρα)



5.1.4. Ποσοτικές αναλύσεις πρώτης ύλης

Οι ποσοτικές αναλύσεις έγιναν με περιθλασιμετρία ακτίνων-Χ και με τη μέθοδο Rietveld. Για τις αναλύσεις αρχικά χρησιμοποιήθηκαν τα ακόλουθα τρία λογισμικά προγράμματα Autoqau, Topas και Siroquant. Μετά από σύγκριση και αξιολόγηση αποτελεσμάτων θεωρήθηκε σκόπιμο στην παρούσα διατριβή να παρουσιαστούν μόνο τα αποτελέσματα με τη χρήση του λογισμικού TOPAS, δεδομένου ότι αυτό έδωσε τα πλέον αξιόπιστα αποτελέσματα, μετά από συγκριτική μελέτη συγκεκριμένου δείγματος όπως αναφέρθηκε στην ενότητα 4.3.

Πίνακας 5-3: Ποσοτικές Αναλύσεις Πρώτης Ύλης από ορυκτολογικές αναλύσεις μέσω TOPAS

	Άμορφο	Χαλαζίας (Quartz)	Χλωρίτης (Chlorite)	Αλβίτης (Albite)	Ιλλίτης (Illite)	Καολινίτης (Kaolinite)	Δολομίτης (Dolomite)	Ορθόκλαστο (Orthoclase)	Ασβεσίτης (Calcite)	Άθροισμα
CPA	0.00	8.36	3.17	1.92	9.17	3.37		2.24	71.76	100
CPA_cor	21.44	5.65	3.65	1.42	9.29	3.31		2.14	53.10	100
CPA_HCl	0.00	24.27	7.40	8.41	41.39	11.01		7.53		100
αναγωγή CPA	0.00	6.85	2.09	2.37	11.69	3.11		2.13	71.76	71.76
										28.24
										100
CPB	0.00	1.93	1.32	0.28	3.01	1.05		0.03	92.37	100
CPB_cor	37.37	1.03	1.29	0.05	2.40	0.27		0.16	57.41	100
CPB_HCl	0.00	16.37	6.27	8.44	54.29	8.15		6.49		100
αναγωγή CPB	0.00	1.25	0.48	0.64	4.14	0.62		0.49	92.37	92.37
										7.63
										100
CPC	0.00	0.61	0.79	0.00	0.01	0.04		0.06	98.49	100
CPC	0.00	0.59	0.54	0.00	0.14	0.15	4.66	0.00	93.92	100
CPC_cor	39.94	0.35	0.82	0.06	0.09	0.12		0.19	58.44	100
CPC_HCl	0.00	21.09	6.93	11.32	43.93	8.05		8.68		100
αναγωγή CPC	0.00	0.32	0.10	0.17	0.66	0.12		0.13	98.49	98.49
										1.51
										100
CPD	0.00	1.99	1.71	0.40	0.44	0.45		0.00	95.01	100
CPD_cor	34.38	1.48	1.57	0.06	0.69	0.26		0.11	61.47	100
CPD_HCl	0.00	31.67	17.61	8.40	31.80	7.24		3.29	0.00	100
αναγωγή CPD	0.00	1.58	0.88	0.42	1.59	0.36		0.16	95.01	95.01
										4.99
										100

Στον Πίνακα 5-3 φαίνονται συνοπτικά τα ποσοτικά αποτελέσματα όλων των παραπάνω ορυκτολογικών αναλύσεων μέσω του λογισμικού TOPAS. Υπάρχει μια γραμμή για κάθε δείγμα, με το όνομα αναγωγή. Σε δείγματα πλούσια σε ασβεσίτη, στην ποσοτική ανάλυση ενδέχεται να διαφύγουν κάποιες φάσεις λόγω μικρού ποσοστού. Απαλλάσσοντας το δείγμα από τον $CaCO_3$ με 5% HCl στο αποκαλούμενο αδιάλυτο υπόλειμμα εμπλουτίζονται όλες οι υπόλοιπες φάσεις με



αποτέλεσμα τον καλύτερο ποιοτικό και ποσοτικό προσδιορισμό τους. Θεωρώντας σωστό το ποσοστό του CaCO_3 από την ανάλυση του αρχικού δείγματος, ανάγονται τα ποσοστά του αδιάλυτου υπολείμματος στα αναμενόμενα ποσοστά του αρχικού. Υπολογίστηκε η διαφορά από το 100 και σε αυτό το ποσοστό ανάχθηκαν τα ποσοτικά αποτελέσματα της ορυκτολογικής ανάλυσης του δείγματος με επίδραση 5% HCl .

5.1.5. Χημικές αναλύσεις πρώτης ύλης

Πίνακας 5-4: Χημικές αναλύσεις

Χημική Ανάλυση	CPA	CPB	CPC	CPD
SiO_2	13.30	4.15	1.95	2.90
Al_2O_3	2.02	0.77	0.43	0.63
Fe_2O_3	2.43	1.17	0.19	0.85
CaO	40.98	51.51	54.18	55.46
MgO	1.28	ND	1.71	1.20
K_2O	0.85	ND	0.10	0.16
LOI	39,15	42,4	41,51	38,79
ΣΥΝΟΛΟ	100	100	100.07	100
Ασβεστιμετρία				
CaCO_3	65,33	85,10	89,74	91,68
CO_2	28,74	37,44	39,48	40,33
Αδιάλυτο υπόλειμμα				
Υπόλειμμα	27,43	8,46	2,57	5,12
Δείκτης Υδραυλικότητας				
CI	0,96	0,26	0,11	0,16

ND: κάτω του ορίου ανίχνευσης

Na_2O : Δεν μετρήθηκε δεδομένου ότι η XRF δεν το ανιχνεύει

Ο δείκτης CI δίνεται από την παρακάτω σχέση:

$$C.I. = \frac{2,8\%\text{SiO}_2 + 1,1\%\text{Al}_2\text{O}_3 + 0,7\%\text{Fe}_2\text{O}_3}{\% \text{CaO} + 1,4\%\text{MgO}}$$



Έτσι σύμφωνα με αυτό τον δείκτη CI οι υδραυλικές κονίες κατατάσσονται στις ακόλουθες τρεις κατηγορίες:

- ➡ Ασθενώς Υδραυλικές NHL 2
- ➡ Μέτρια Υδραυλικές NHL 3.5
- ➡ Εξαιρετικά Υδραυλικές NHL 5

Ο Πίνακας 5-5 παρουσιάζει την κατηγοριοποίηση που έχουν κάνει διαφορετικές ερευνητικές ομάδες στις άσβεστους σύμφωνα με τον δείκτη υδραυλικότητας C.I.

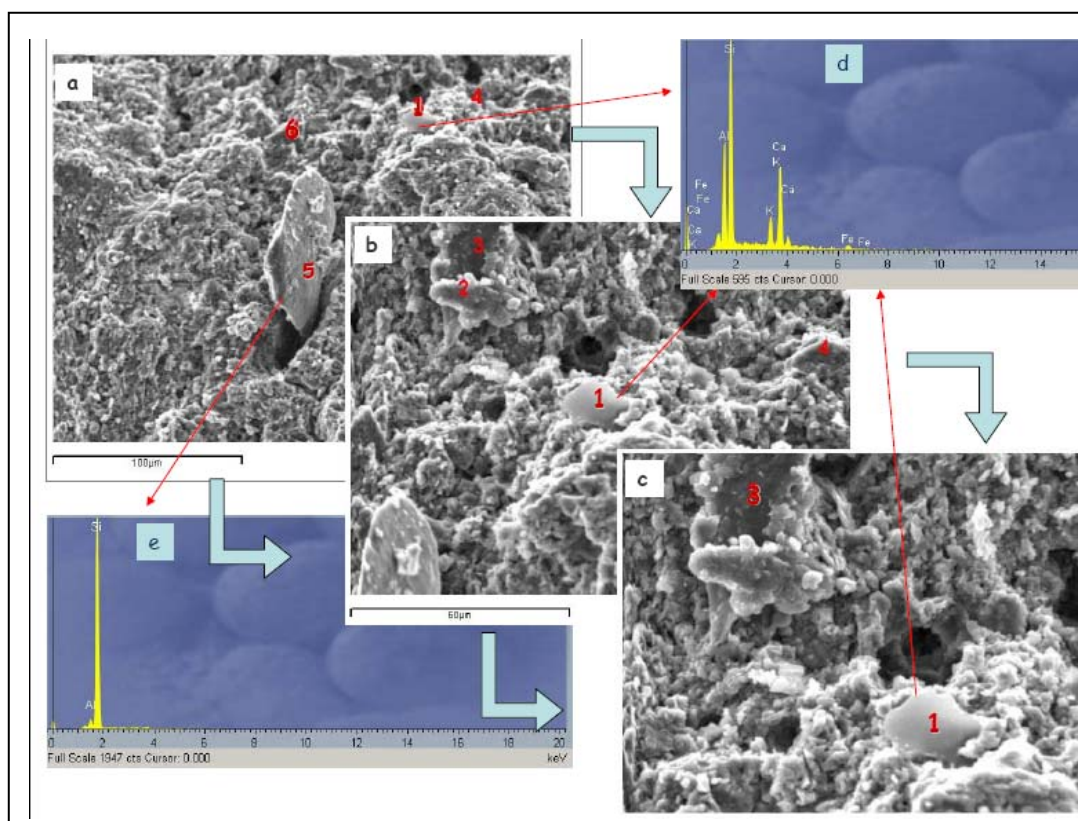
Πίνακας 5-5: Κατηγοριοποίηση υδραυλικής ασβέστου βάσει του δείκτη υδραυλικότητας (Banfill et al.2000)

Ερευνητική Ομάδα	Κατηγορία ασβέστου	Δείκτης Υδραυλικότητας C.I.
Vicat; 1837	Ασθενώς Υδραυλικές	0.10 – 0.16
	Υδραυλικές	0.16 – 0.31
	Εξαιρετικά Υδραυλικές	0.32-0.42
Eckel;1928	Ασθενώς Υδραυλικές	0.3-0.7
	Εξαιρετικά Υδραυλικές	0.7-1.1
Bounton; 1980	Ασθενώς Υδραυλικές	0.3-0.5
	Υδραυλικές	0.5-0.7
	Εξαιρετικά Υδραυλικές	0.7-1.1

Η ομάδα του Callebaut (2000) χρησιμοποίησε την κατηγοριοποίηση του Bounton (1980). Η ίδια κατηγοριοποίηση χρησιμοποιείται και εδώ σύμφωνα με την οποία η κονία CPA είναι εξαιρετικά υδραυλική ενώ οι κονίες CPB, CPC και CPD δεν θεωρούνται υδραυλικές αφού ο δείκτης υδραυλικότητας και στις τρεις είναι μικρότερος του 0,3.



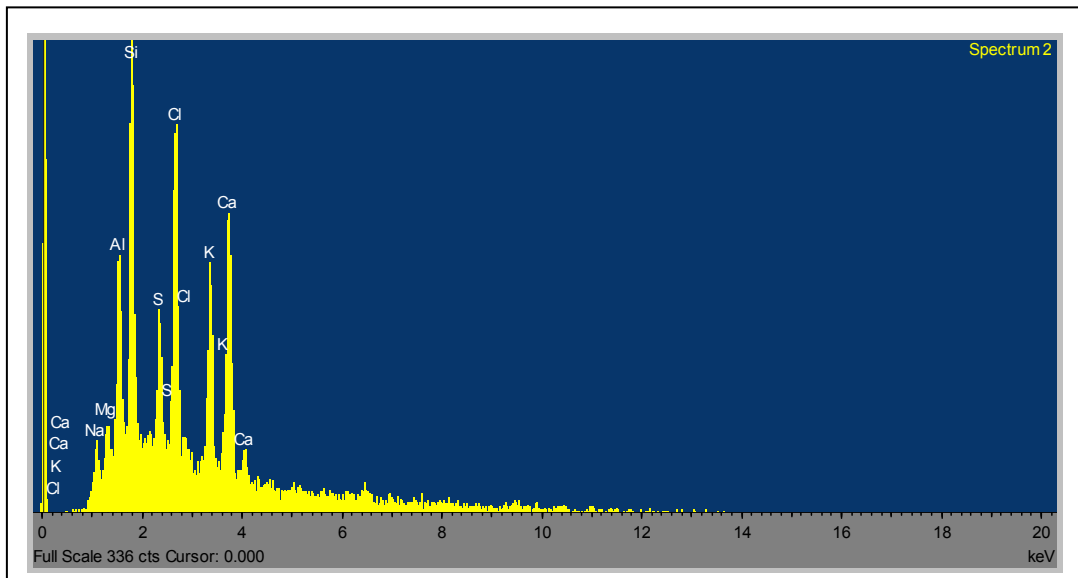
5.1.6. Ηλεκτρονική μικροσκοπία πρώτων υλών



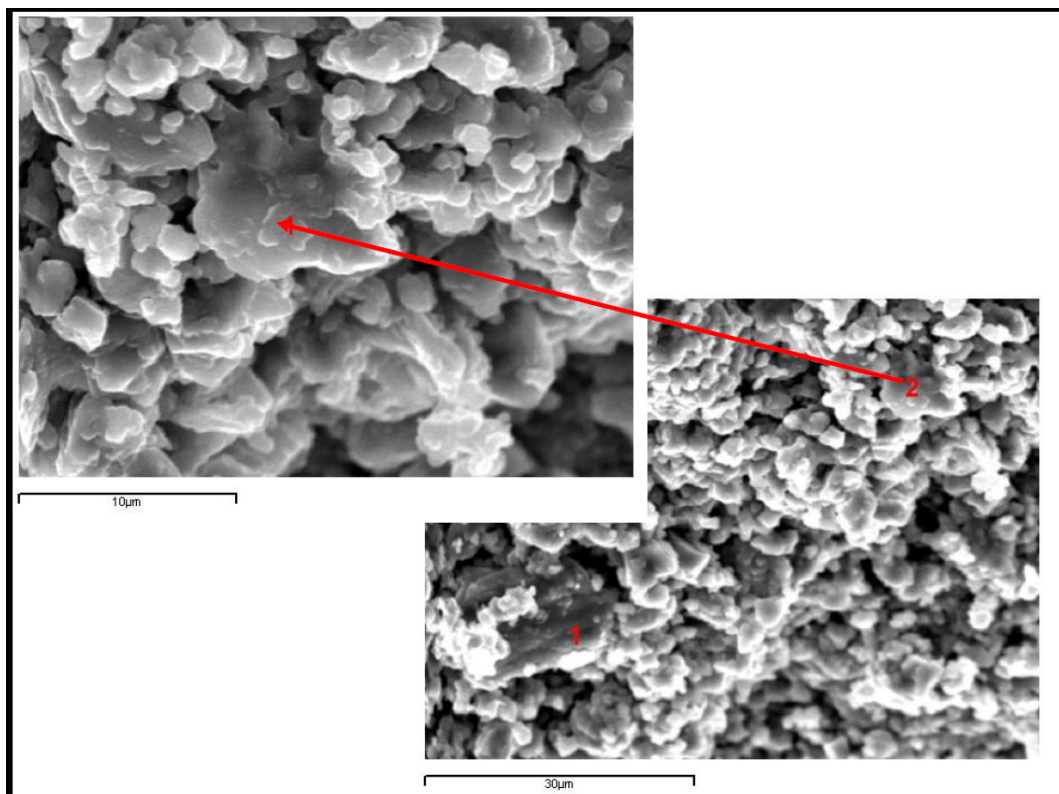
Σχήμα 5-12: CPA πρώτη ύλη

Στο Σχήμα 5-12 παρουσιάζονται επιλεκτικά αναλύσεις ηλεκτρονικής μικροσκοπίας από την πρώτη ύλη CPA της περιοχής του Αγίου Φανουρίου Αποκόρωνα. Οι φωτογραφίες Σχ.5-12 a,b,c αφορούν την ίδια περιοχή του δείγματος με αυξανόμενη μεγέθυνση όπως παρουσιάζονται από πάνω αριστερά προς κάτω δεξιά. Στις φωτογραφίες φαίνεται το ανάγλυφο της επιφάνειας του δείγματος που αναλύεται. Το ακτινοδιάγραμμα Σχ.5-12d αποτελεί τη χημική στοιχειακή ανάλυση του κόκκου που έχει αριθμηθεί με τον αριθμό 1 σε όλες τις φωτογραφίες (a,b,c) και αποτελεί ένα κόκκο ιλλίτη. Το ασβέστιο (Ca) που παρουσιάζεται στο ακτινοδιάγραμμα προέρχεται από την ασβεσπιτική μάζα (matrix) του δείγματος.

Το ακτινοδιάγραμμα στο Σχ. 5-12e, παρουσιάζει τη χημική στοιχειακή ανάλυση του κόκκου 5 (Σχ.5.12a), που είναι ένας κόκκος χαλαζία. Τέλος η χημική στοιχειακή ανάλυση του σημείου 2 παρουσιάζεται στο Σχήμα 5-13. Όπως φαίνεται στη μάζα του δείγματος κυριαρχεί ο ασβεστίτης με παρουσία αργιλικών και μη ορυκτών. Το K, Si, Al, Mg του Σχ.5-13 οφείλεται στην παρουσία ιλλίτη. Το Na δικαιολογείται από την παρουσία αλβίτη σε συνδυασμό με το Si, Al.

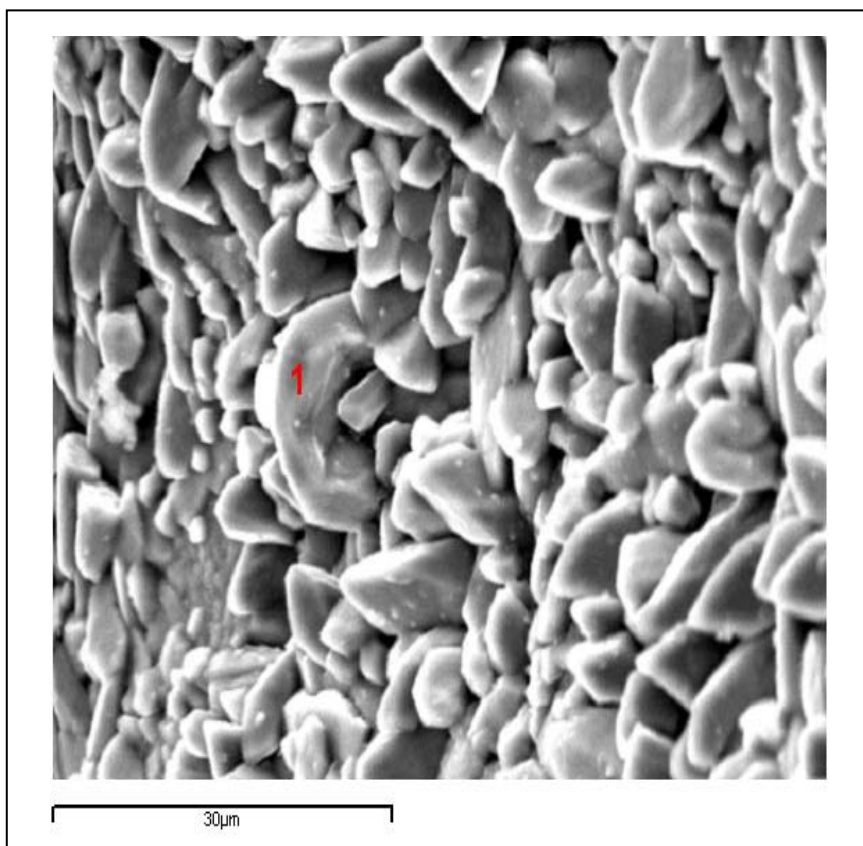


Σχήμα 5-13: Χημική στοιχειακή ανάλυση πρώτης ύλης CPA (κόκκου 2 Σχ.5-12)

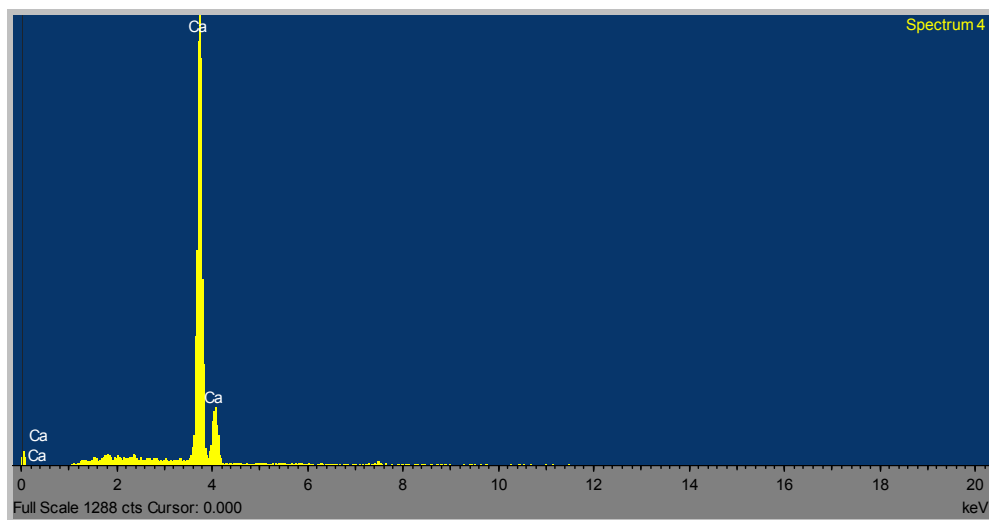


Σχήμα 5-14: Πρώτη ύλη CPB

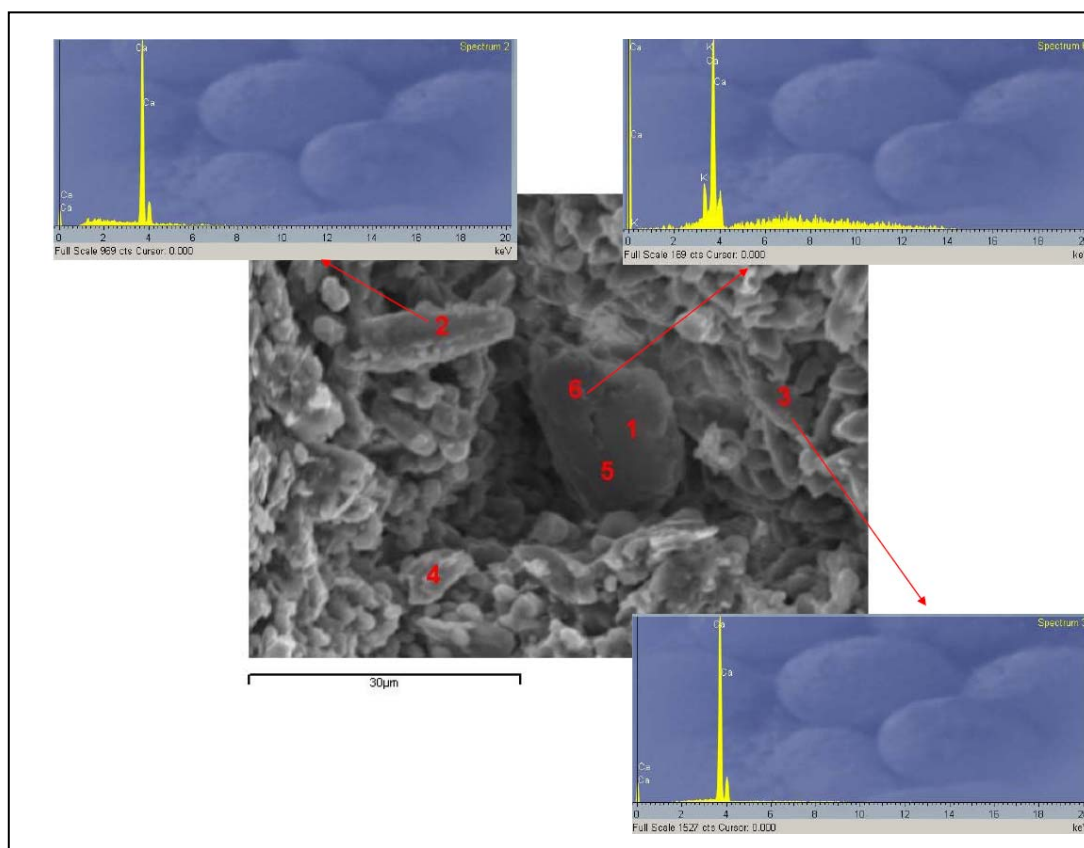
Στο Σχήμα 5-14 παρουσιάζεται η ανάλυση του πρώτης ύλης CPB. Η χημική στοιχειακή ανάλυση του κόκκου 2 σε αυτή την εικόνα έδειξε Ca και αφορά κόκκους ασβεστίτη.



Σχήμα 5-15: Πρώτη ύλη CPC (στην εικόνα φαίνονται οι κόκκοι ασβεστίτη)



Σχήμα 5-16: Σημειακή στοιχειακή ανάλυση



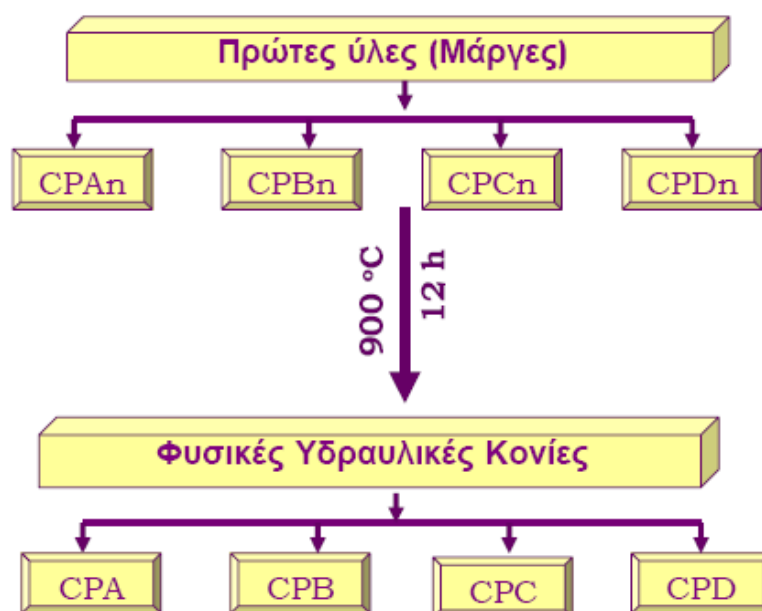
Σχήμα 5-17: Πρώτη ύλη CPD

Στο Σχήμα 5-17 παρουσιάζεται επιλεκτικά η μορφολογία και η χημική στοιχειακή ανάλυση μέρους της πρώτης ύλης του δείγματος CPD. Τα σημεία 2 και 3 αποτελούν κόκκους ασβεστίτη, ενώ στο σημείο 6 στο φάσμα εκτός από το ασβέστιο συνυπάρχει και το K.



5.2. Παραγωγή υδραυλικών κονιών

Για την παραγωγή της υδραυλικής ασβέστου ο μαργαϊκός ασβεστόλιθος πυρώθηκε στους 900 °C για 12 ώρες. Στη συνέχεια το προϊόν όπτησης εκτέθηκε σε θερμοκρασία περιβάλλοντος αφού ακολουθήθηκε μια διαδικασία ταχείας ψύξης (απομάκρυνση του υλικού από το φούρνο σε θερμοκρασία φούρνου > 550 °C). Μια ποσότητα υλικού φυλάχθηκε σε ειδικά μπουκάλια (αφυγραντήρες), έτσι ώστε να μπορούν να εξασφαλιστούν οι ορυκτολογικές αναλύσεις με τη μέθοδο περιθλασιμετρίας ακτίνων-X στον χρόνο $t=0$, δηλαδή σε συνθήκες αμέσως μετά την έψηση. Η υπόλοιπη ποσότητα αφέθηκε σε συνθήκες περιβάλλοντος προκειμένου να γίνει αέρια σβέση. Ακολούθησε έλεγχος σε προκαθορισμένους χρόνους για τις ορυκτολογικές αλλαγές με τη μέθοδο περιθλασιμετρίας ακτίνων-X.



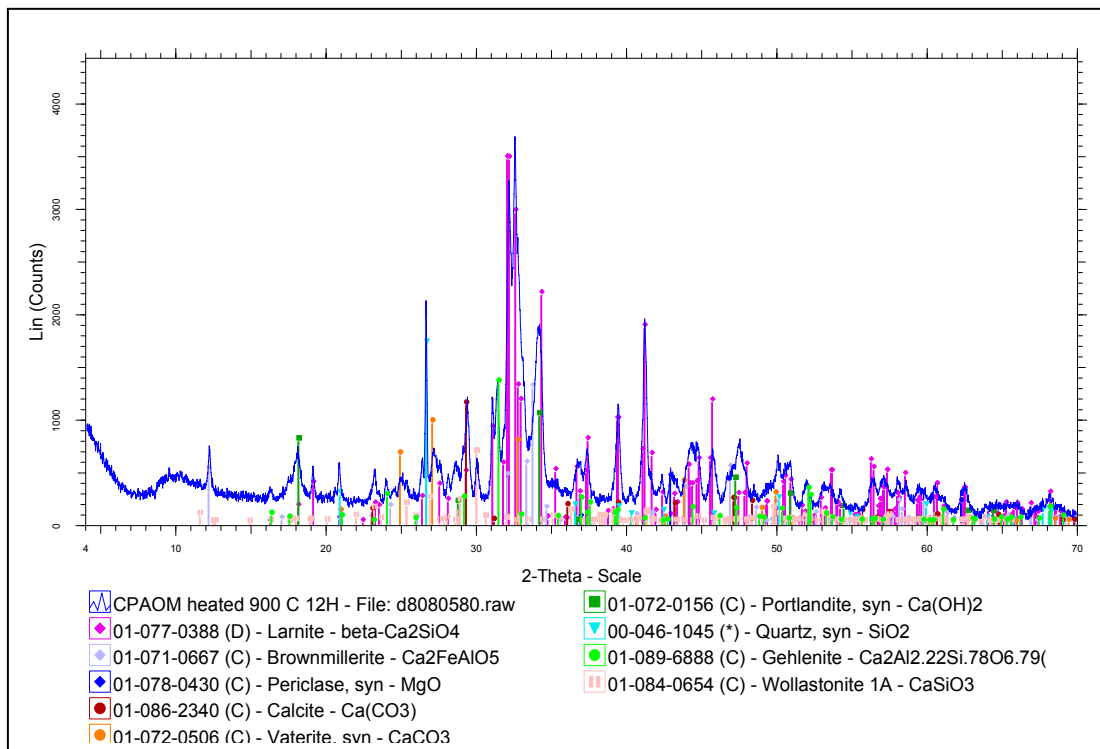
Σχήμα 5-18: Πρώτες ύλες για την παραγωγή φυσικών υδραυλικών κονιών

5.2.1. Ορυκτολογικές αναλύσεις παραγόμενων φυσικών υδραυλικών κονιών

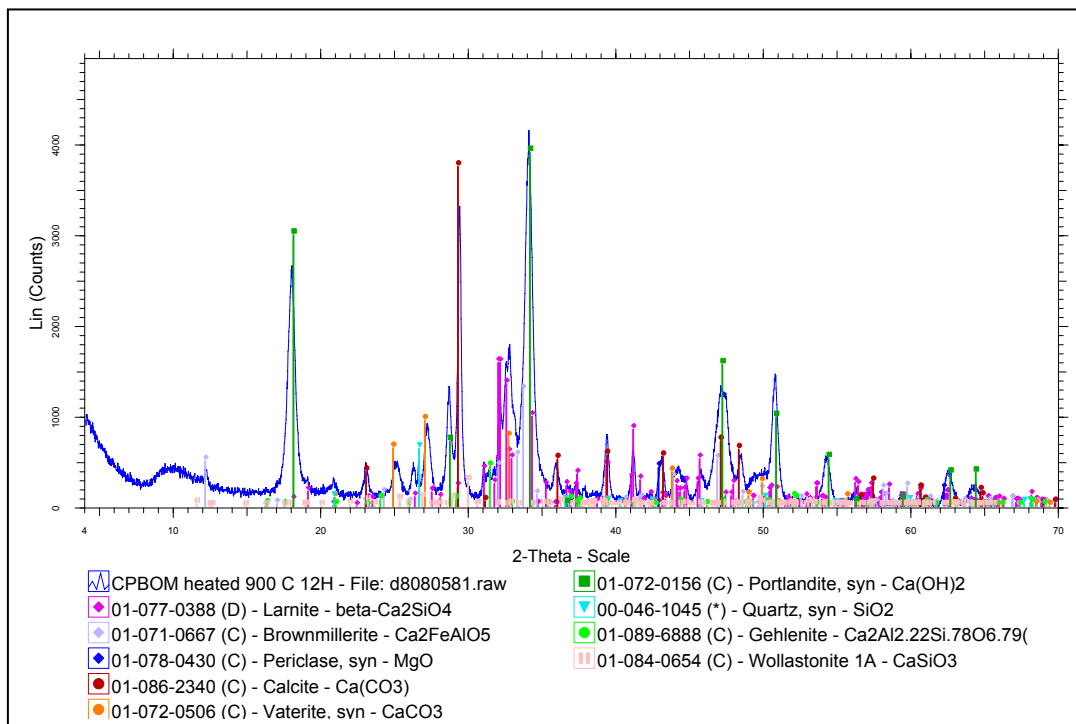
Τα κύρια συστατικά των φυσικών υδραυλικών κονιών είναι το υδροξείδιο του ασβεστίου (πορτλανδίτης), σύνθετα οξείδια αργιλίου-σιδήρου- ασβεστίου, και πυριτικά άλατα, συγκεκριμένα λαρνίτης (β - C_2S), τα οποία όταν έρθουν σε επαφή με το νερό, σύμφωνα με την βιβλιογραφία, ενυδατώνονται. Συγκεκριμένα όπως φαίνεται στα παρακάτω τέσσερα ακτινοδιαγράμματα οι παραχθείσες κονίες αποτελούνται από λαρνίτη, πορτλανδίτη, brownmillerite, ενώ ταυτόχρονα υπάρχει ασβεστίτης και βατερίτης που είναι προϊόντα ανθρακικοποίησης του πορτλανδίτη.



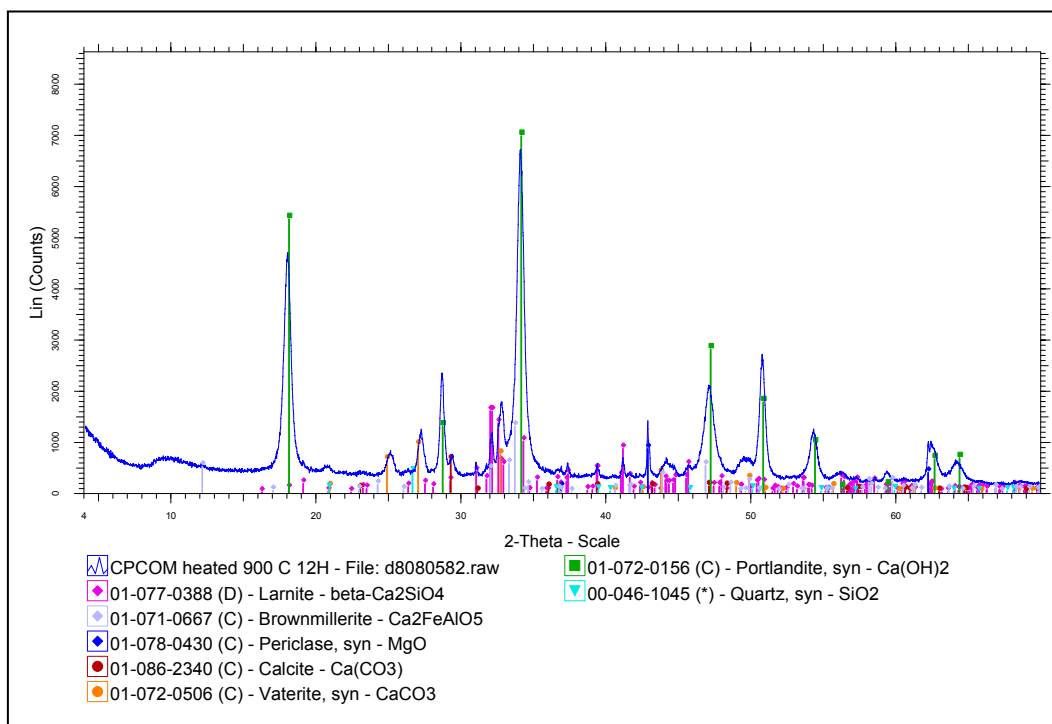
Αυτό συμβαίνει διότι οι κονίες αφέθηκαν σε φυσικό περιβάλλον για αέρια σβέση. (Οι κονίες ελέγχονταν σε επιλεγμένα χρονικά διαστήματα. Οι αναλύσεις που παρατίθενται στα Σχ.5-19, 5-20, 5-21, 5-22 καθώς και στον πίνακα 5-6 αφορούν στις κονίες μετά από χρονικό διάστημα δυο μηνών αέριας σβέσης).



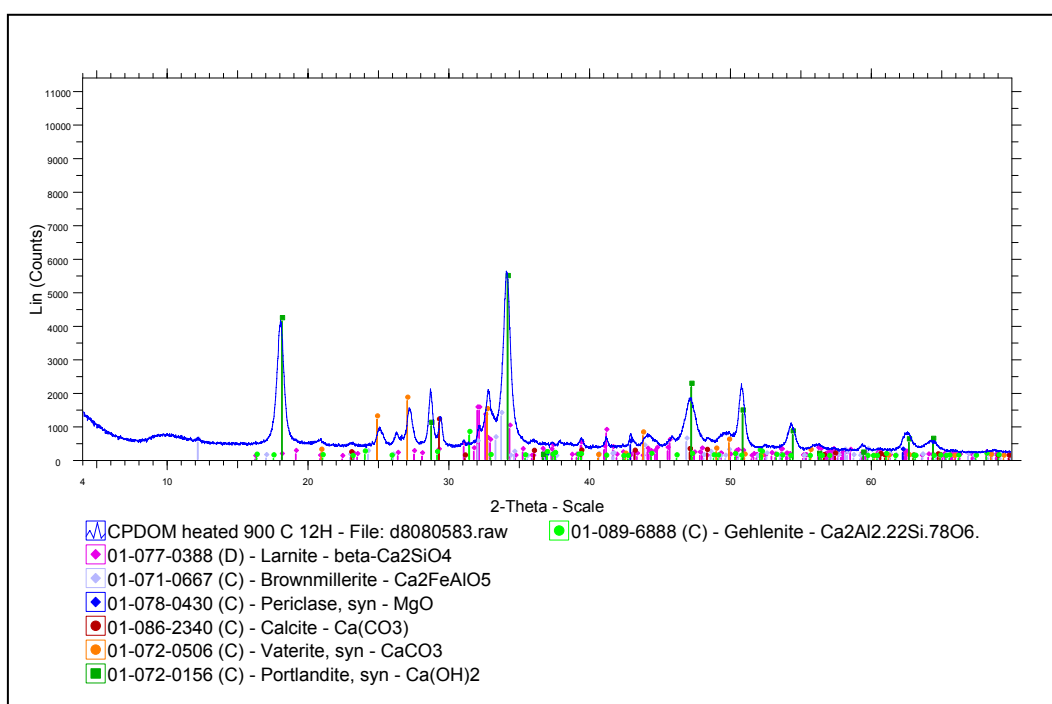
Σχήμα 5-19: CPA μετά από έψηση στους 900°C για 12 h



Σχήμα 5-20: CPB μετά από έψηση στους 900°C για 12 h



Σχήμα 5-21: CPC μετά από έψηση στους 900°C για 12 h



Σχήμα 5-22: CPD μετά από έψηση στους 900°C για 12 h

Η ποσοτική ανάλυση των κονιών έγινε με τη βοήθεια του προγράμματος TOPAS τα αποτελέσματα της οποίας παρουσιάζονται στον Πίνακα 5-6. Η κονία CPA έχει το μεγαλύτερο ποσοστό σε λαρνίτη 37,5 % έναντι των υπολοίπων κονιών που το ποσοστό τους είναι 23,3; 18,2 και 25% για τις κονίες CPB, CPC και CPD αντίστοιχα. Επίσης το μεγαλύτερο ποσοστό σε αργιλικά ορυκτά της CPA έχει οδηγήσει στον



σχηματισμό μεγαλύτερου ποσοστού brownmillerite. Σημαντική διαφορά αποτελεί και η περιεκτικότητα της κονίας CPA σε άμορφη μάζα (28,4%).

Πίνακας 5-6: Ποσοτική ανάλυση παραγόμενων κονιών

		CPA	CPB	CPC	CPD
Άμορφο		28.4	0	0	0
Larnite C_2S	Ca_2SiO_4	37.5	23.3	18.2	25.0
Brownmillerite / C_4AF		4.4	2.7	0.9	1.0
Periclase	MgO	0.7	3.6	4.5	4.0
Calcite	$CaCO_3$	4.7	16.3	1.9	4.5
Vaterite	$CaCO_3$	11.0	18.8	19.5	24.4
Portlandite	$Ca(OH)_2$	5.1	33.0	54.4	39.5
Quartz	SiO_2	2.1	0.5	0.0	0.2
Gehlenite C_2AS / $Ca_2Al_2SiO_7$		4.3	1.4	0.4	1.3
Wollastonite	$CaSiO_3$	1.7	0.3	0.2	0.2
Σύνολο		100	100	100	100



5.3. Πρώτο στάδιο αξιολόγησης και επιλογής βάση κριτηρίων

Τα κριτήρια για την επιλογή δύο εκ των τεσσάρων πρώτων υλών είναι η ορυκτολογική ανάλυση της πρώτης ύλης και συγκεκριμένα εφόσον ο στόχος είναι η παραγωγή φυσικής υδραυλικής κονίας, το περιεχόμενο σε αργιλικά ορυκτά και χαλαζία και ο δείκτης CI που δείχνει την δυνατότητα παραγωγής δραστικής υδραυλικής κονίας. Επιπλέον εξετάζεται μετά την παραγωγή των κονιών η ορυκτολογική ανάλυση της κονίας και συγκεκριμένα η περιεκτικότητα σε λαρνίτη και σε άμορφη φάση, αφού είναι οι παράγοντες που προσδίδουν τα υδραυλικά χαρακτηριστικά στην κονία. Έχει πραγματοποιηθεί ένα μεγάλο πλήθος ορυκτολογικών αναλύσεων αφού όπως προαναφέρθηκε οι κονίες μετά την παραγωγή τους ελεγχόταν και φωτογραφιζόταν σε τακτά χρονικά διαστήματα. Επιλέχθηκε να παρουσιαστεί μόνο η χρονική περίοδος ωρίμανσης των δυο μηνών, ενώ αντίστοιχα αποτελέσματα υπάρχουν για όλους τους χρόνους ωρίμανσης.

5.3.1. Επιλογή βάσει ορυκτολογικής ανάλυσης

Από τις αναλύσεις της πρώτης ύλης όσο και των παραγόμενων κονιών είναι ξεκάθαρο ότι η καλύτερη πρώτη ύλη είναι η CPA της περιοχής του Αποκόρωνα. Στον Πίνακα 5-3 φαίνεται ότι η πρώτη ύλη υπερέχει των άλλων αφού έχει σημαντικό ποσοστό αργιλικών ορυκτών και χαλαζία της τάξης του 29% με 71% ασβεστίτη, ενώ οι υπόλοιπες τρεις πρώτες ύλες αποτελούνται από ασβεστίτη σε ποσοστό 92-98%. Επίσης ο συντελεστής CI της κονίας CPA είναι 0.96 ενώ των υπολοίπων είναι από 0,11 έως πολύ κάτω από 0,26.

Στις παραγόμενες κονίες όπως παρουσιάζεται στον Πίνακα 5-6 το μεγαλύτερο ποσοστό σε λαρνίτη, έχει η κονία CPA και ισούται με 37,5%, ενώ η κονία CPD παρουσιάζει ποσοστό 25% και υπερέχει σε αυτό το κριτήριο ελαφρώς της κονίας CPB. Αυτό οφείλεται στο γεγονός ότι η CPD είχε μεγαλύτερο ποσοστό χαλαζία (1,58%) στην πρώτη ύλη (Πίνακας 5-3) και παρόλο που είχε μικρότερο ποσοστό λοιπών ορυκτών πλην του ασβεστίτη (4,99%) σε σχέση με την CPB (7,63%), σχημάτισε μεγαλύτερη ποσότητα λαρνίτη. Μια άλλη σημαντική διαφορά της κονίας CPA έναντι των υπολοίπων είναι και το σημαντικό ποσοστό σε άμορφη μάζα που παρουσιάζεται σε ποσοστό 28,4%.

Από το σύνολο των παραπάνω παρατηρήσεων σε αυτό το στάδιο πρέπει να επιλεγούν οι δυο καλύτερες κονίες βάσει των κριτηρίων που τέθηκαν προκειμένου να παρασκευαστούν κονιάματα και να ελεγχθούν οι μηχανικές τους ιδιότητες. Ως εκ

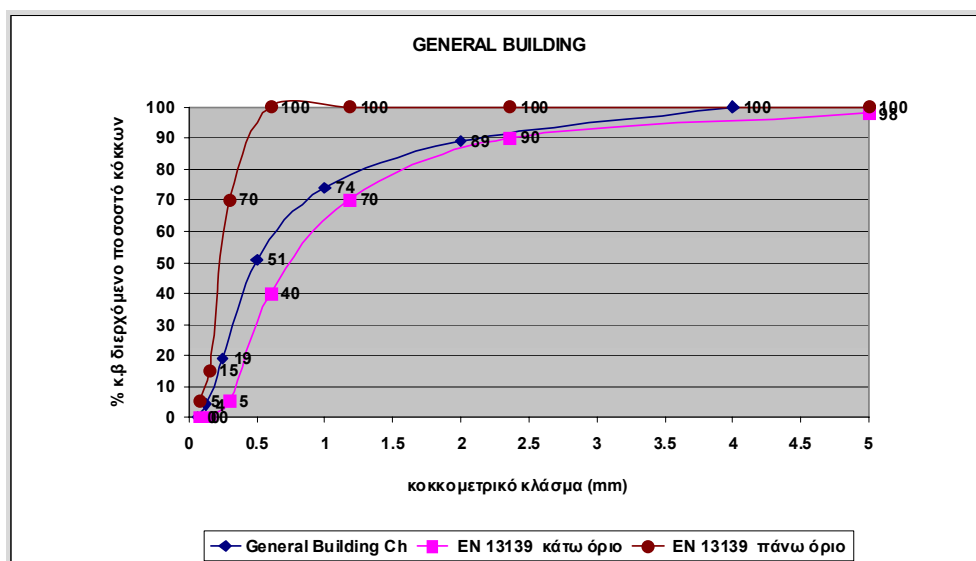


τούτου επιλέγονται οι κονίες CPA ως καλύτερη και η CPD ως ελάχιστα καλύτερη των υπολοίπων λόγω του μεγαλύτερου ποσοστού σε λαρνίτη.

5.3.2. Επιλογή βάσει μηχανικών ιδιοτήτων κονιαμάτων

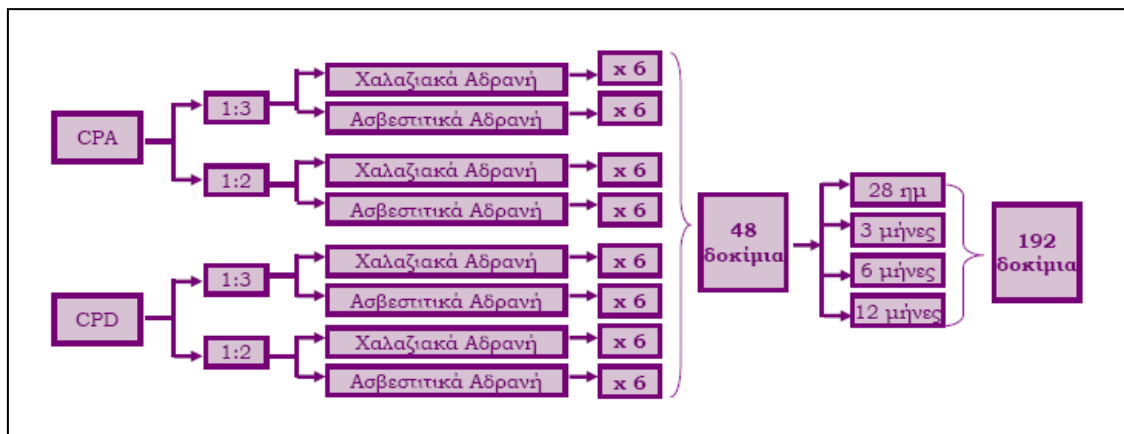
Με τις επιλεγείσες δυο κονίες δημιουργήθηκαν μίγματα κονιαμάτων. Μορφοποιήθηκαν κυβικά δοκίμια 5x5x5cm και μετά από ωρίμανση σε προκαθορισμένους χρόνους, μετρήθηκαν οι αντοχές τους. Στη συνέχεια παρουσιάζονται τα αποτελέσματα αντοχών των κονιαμάτων από τις παραπάνω δυο επιλεγμένες κονίες.

Στην παρούσα διατριβή ενδιαφέρουν τα κονιάματα δόμησης για τοιχοποιία. Ως εκ τούτου η κοκκομετρική διαβάθμιση των αδρανών, πρέπει να βρίσκεται εντός καθορισμένων ορίων. Η βέλτιστη κοκκομετρική διαβάθμιση που χρησιμοποιείται στην παρούσα διατριβή επιλέχθηκε μετά από μια σειρά δοκιμών διαφορετικών διαβαθμίσεων. Στο Σχήμα 5-23 παρουσιάζεται η καμπύλη που χρησιμοποιείται. Για την παρασκευή όλων των κονιαμάτων οι αναλογίες αυτές τηρήθηκαν αυστηρά αφού γινόταν κοσκίνιση και ζύγιση των επιμέρους κλασμάτων προκειμένου η διαβάθμιση και ο παράγοντας «αναλογίες αδρανών» να είναι σταθερός.



Σχήμα 5-23: Κοκκομετρική διαβάθμιση αδρανών για κονιάματα δόμησης.

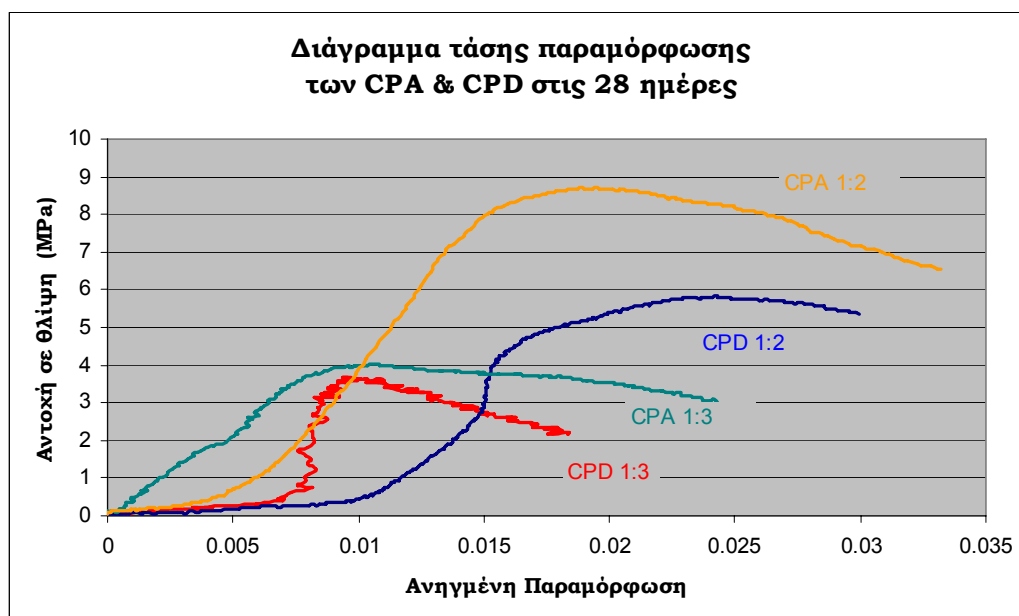
Χρησιμοποιήθηκαν δυο αναλογίες κονίας προς αδρανές. Συγκεκριμένα οι αναλογίες 1:3 και 1:2. Επίσης χρησιμοποιήθηκαν δυο ειδών αδρανή υλικά, χαλαζιακά και ασβεστιτικά. Στο Σχήμα 5-24 φαίνεται ο σχεδιασμός των 192 δοκιμών που παρασκευάστηκαν κρατώντας σταθερή την παραπάνω κοκκομετρική διαβάθμιση και την ποσότητα του νερού.



Σχήμα 5-24: Σκαρίφημα σχεδιασμού δοκιμίων που παρασκευάστηκαν για τον προσδιορισμό αντοχής σε θλίψη κονιαμάτων.

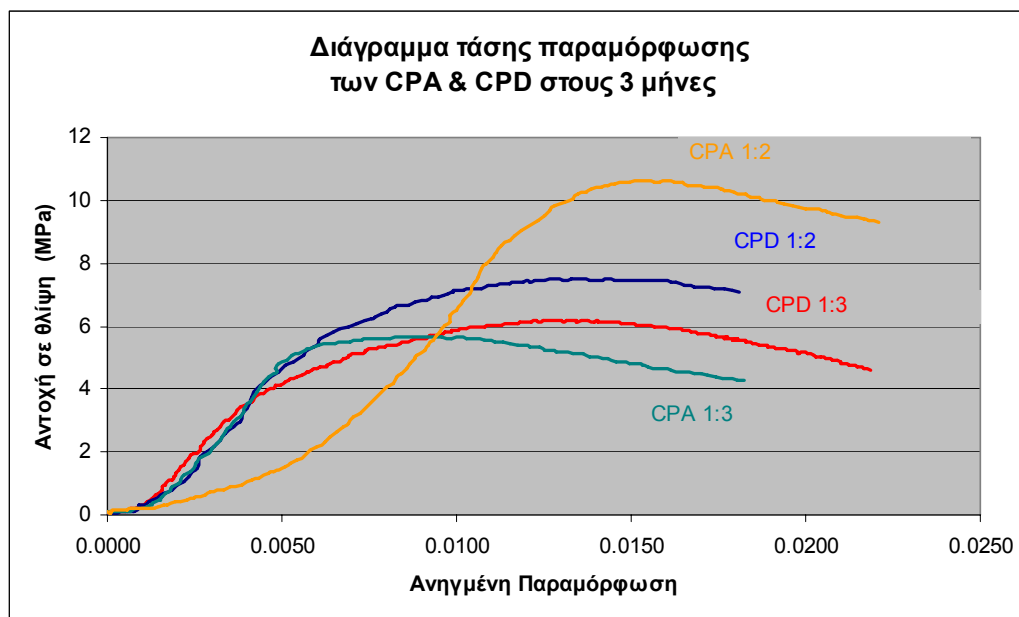
Στη συνέχεια παρουσιάζονται συνοπτικά τα κυριότερα αποτελέσματα των παραπάνω μηχανικών αντοχών.

Ακολουθώς παρουσιάζονται ενδεικτικά τα διαγράμματα των δοκιμίων που παρουσιάζουν μέγιστη αντοχή σε μονοαξονική θλίψη σε χρόνους ωρίμανσης 28 ημερών, 3 μηνών και 6 μηνών αντίστοιχα, ανά περιοχή και ανά αναλογία κονίας-αδρανούς.

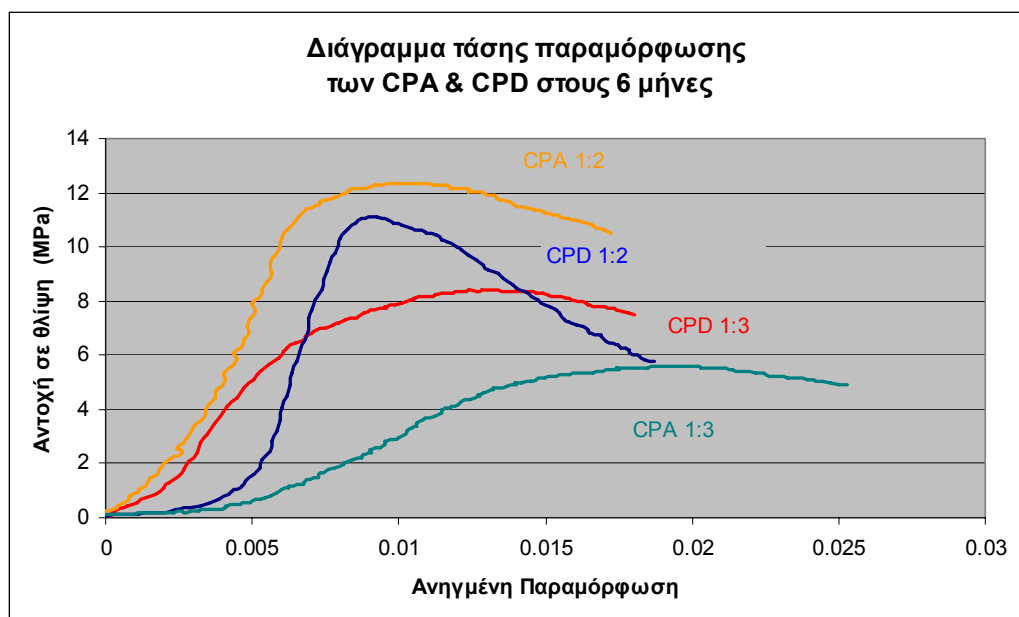


Σχήμα 5-25: Διάγραμμα τάσης / παραμόρφωσης των κονιαμάτων με χρήση των κονιών CPA και CPD με χαλαζιακών αδρανών μετά από ωρίμανση 28 ημερών.

Στο Σχήμα 5-25 παρουσιάζεται το διάγραμμα τάσης παραμόρφωσης των δυο κονιών CPA και CPD με χαλαζιακά αδρανή στις 28 ημέρες.



Σχήμα 5-26: Διάγραμμα τάσης / παραμόρφωσης των κονιαμάτων με χρήση των κονιών CPA και CPD με χαλαζιακών αδρανών σε χρόνους ωρίμανσης 3 μηνών.



Σχήμα 5-27: Διάγραμμα τάσης / παραμόρφωσης των κονιαμάτων με χρήση των κονιών CPA και CPD με χαλαζιακών αδρανών μετά από 6 μήνες ωρίμανσης.

Αντίστοιχα αποτελέσματα παρουσιάζονται στα διαγράμματα τάσης παραμόρφωσης των Σχημάτων 5-26 και 5-27 για χρόνους ωρίμανσης 3 και 6 μηνών αντίστοιχα.



Η αντοχή των δοκιμών σε θλίψη κυμαίνεται μεταξύ των τιμών 2,85 και 10,78 MPa για την ηλικία ωρίμανσης 28 ημερών [δοκίμιο CH6-4 (CPA 1:3) και δοκίμιο CH7-3 (CPA 1:2)], 4,45 και 10,62 MPa για την ηλικία ωρίμανσης 3 μηνών [δοκίμιο CH4-3 (CPD 1:3) και δοκίμιο CH7-6 (CPA 1:2)] και μεταξύ 5,38 και 12,35 MPa για την ηλικία ωρίμανσης 6 μηνών [δοκίμιο CH6-10(CPA 1:3) και δοκίμιο CH7-8 (CPA 1:2)].

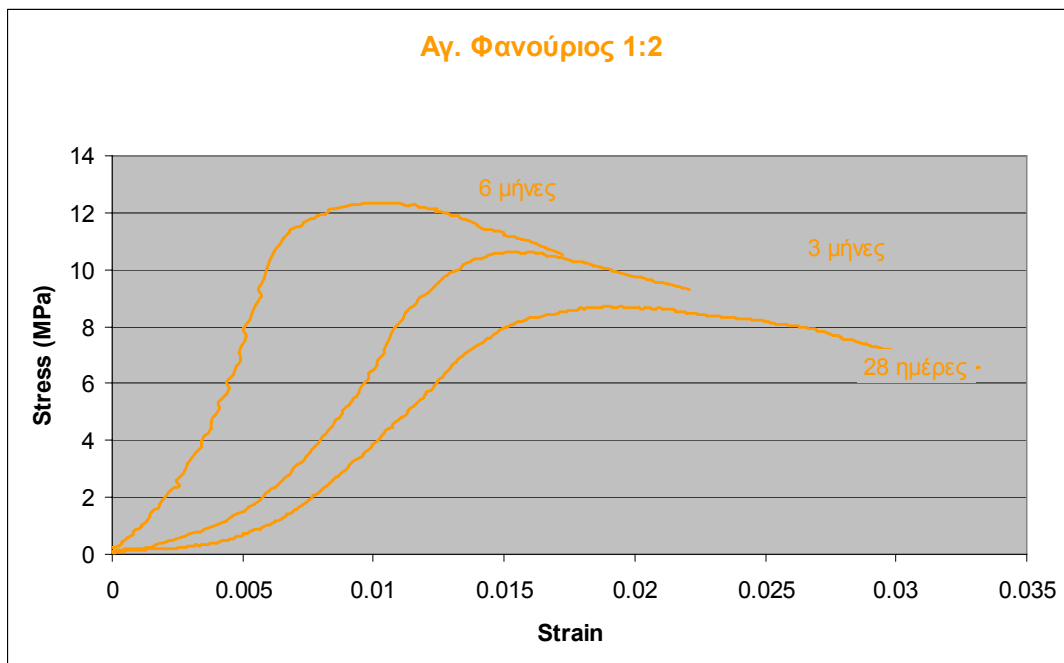
Το μέτρο ελαστικότητας κυμαίνεται μεταξύ των τιμών 139,25 και 3.529,31 MPa για την ηλικία ωρίμανσης 28 ημερών (δοκίμιο CH6-4 και δοκίμιο CH5-4), 485,74 και 2.373,05 MPa για την ηλικία ωρίμανσης 3 μηνών (δοκίμιο CH6-8 και δοκίμιο CH7-7) και μεταξύ 591,02 και 3.239,97 MPa για την ηλικία ωρίμανσης 6 μηνών (δοκίμιο CH6-11 και δοκίμιο CH5-9).

Στον Πίνακα 5-7 δίνεται η μέση τιμή της θλιπτικής αντοχής καθώς και του μέτρου ελαστικότητας για τα κονιάματα με χαλαζιακό αδρανές.

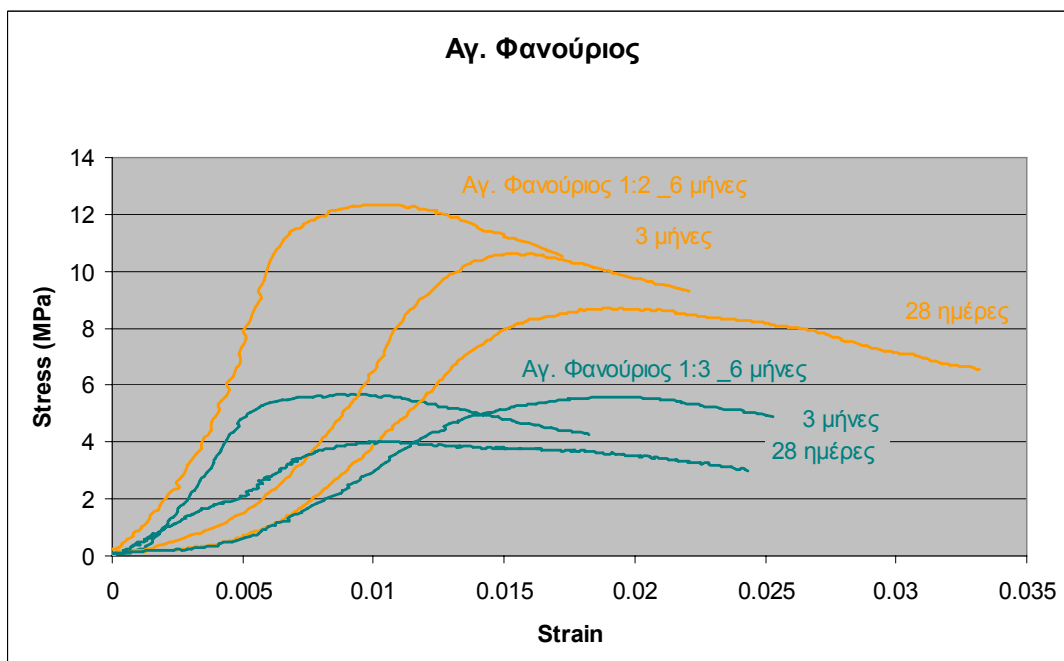
Πίνακας 5-7: Μέση τιμή θλιπτικής αντοχής και μέτρου ελαστικότητας για τα κονιάματα με χαλαζιακό αδρανές, για χρόνους ωρίμανσης 28 ημερών, 3 και 6 μηνών.

Δείγμα και αναλογία	Χρόνος Ωρίμανσης	Αντοχή σε θλίψη (MPa)	Μέση τιμή Ε (Mpa)
CPD 1:3	28 ημέρες	3.41	831.49
	3 μήνες	5.30	851.46
	6 μήνες	7.53	910.76
CPD 1:2	28 ημέρες	5.03	1950.61
	3 μήνες	6.84	874.76
	6 μήνες	9.04	1759.93
CPA 1:3	28 ημέρες	3.29	293.88
	3 μήνες	5.17	1063.81
	6 μήνες	5.48	698.28
CPA 1:2	28 ημέρες	9.49	1138.69
	3 μήνες	9.97	1706.64
	6 μήνες	11.16	1635.90

Στο διάγραμμα του Σχήματος 5-28 εμφανίζονται οι μέγιστες αντοχές της περιοχής Αγίος Φανούριος (CPA) για την αναλογία 1:2, ενώ στο διάγραμμα του Σχήματος 5-29 παρουσιάζονται συγκριτικά οι μέγιστες αντοχές για τις αναλογίες κονίας / αδρανούς υλικού 1:2 και 1:3. Όπως προαναφέρθηκε η περιοχή Αγίος Φανούριος (CPA), δίνει καλύτερες τιμές αντοχών σε μονοαξονική θλίψη σε σχέση με την περιοχή Πρινιάς (CPD).



Σχήμα 5-28: Διάγραμμα τάσης / παραμόρφωσης των κονιαμάτων με χρήση κονιάς CPA (Αγ. Φανούριος) αναλογίας 1:2 κονία/ αδρανές χαλαζιακό υλικό.



Σχήμα 5-29: Διάγραμμα τάσης / παραμόρφωσης των κονιαμάτων με χρήση κονιάς CPA (Αγ. Φανούριος) με χαλαζιακό αδρανές υλικό.

Από το διάγραμμα του σχήματος 5-29 είναι εμφανές, ότι η αναλογία κονιάς προς αδρανές 1:2 δίνει σχεδόν διπλάσιες τιμές αντοχών σε σχέση με την αναλογία κονιάς προς αδρανές 1:3 κάτι που παρατηρείται επίσης και στην περιοχή Πρινιάς σε μικρότερη κλίμακα.



Σύμφωνα με τα ανωτέρω αποτελέσματα προκύπτει ότι :

- ✓ Οι μεγαλύτερες αντοχές πιστοποιήθηκαν σε κονιάματα αναλογίας κονίας προς αδρανές 1:2 και κυμαίνονται από 8,07 (CH5-12) έως 12,35 (CH7-8) MPa για την ηλικία ωρίμανσης των 6 μηνών.
- ✓ Στα κονιάματα με αναλογία κονίας προς αδρανές 1:3 οι αντοχές ήταν μικρότερες και κυμαίνονται από 5,38 (CH6-10) έως 8,41 MPa (CH4-8) για την ηλικία ωρίμανσης των 6 μηνών.

Παρατηρήθηκε επίσης ότι οι αντοχές αυξάνουν γενικά με την πάροδο του χρόνου σε όλα τα δοκίμια. Οι μέγιστες τιμές αντοχών παρουσιάζονται στα δοκίμια εκείνα που η αναλογία κονίας – αδρανούς είναι 1:2, με μεγαλύτερες εκείνες που η κονία προήλθε μετά από έψηση ασβεστόλιθων της περιοχής Αγ. Φανούριος του νομού Χανίων.

Επίσης για την περιοχή Αγ. Φανούριος (CPA) του νομού Χανίων παρατηρήθηκε ότι η αναλογία κονίας προς αδρανές 1:2 δίνει σχεδόν διπλάσιες τιμές αντοχών σε σχέση με την αναλογία κονίας προς αδρανές 1:3 κάτι που παρατηρείται επίσης και στην περιοχή Πρινιάς σε μικρότερη κλίμακα (Σχ. 5-28).

Αντίστοιχα αποτελέσματα παρουσιάστηκαν και για τα δοκίμια όπου το αδρανές ήταν ασβεστιτικό αλλά με σημαντικά μικρότερες τιμές αντοχών σε σχέση με αυτές που παρουσιάστηκαν παραπάνω όπου το αδρανές ήταν χαλαζιακό.

Ως εκ τούτου από τα παραπάνω σύμφωνα και με τα αποτελέσματα των μηχανικών αντοχών επιλέγεται ως καλύτερη κονία η CPA δηλαδή της περιοχής Αγ. Φανούριου, ενώ ως αναλογία κονίας προς αδρανές επιλέγεται η 1:2 δεδομένου ότι δίνει σχεδόν διπλάσιες αντοχές. Τέλος το είδος του αδρανούς υλικού που επιλέγεται για τη σειρά κονιαμάτων στο δεύτερο στάδιο είναι χαλαζιακή διαβαθμισμένη άμμος σύμφωνα πάντα με την καμπύλη που παρουσιάστηκε στο Σχήμα 5-23.



ΚΕΦΑΛΑΙΟ 6: Έλεγχος συμβατότητας – Μηχανισμοί ενυδάτωσης και ανθρακικοποίησης – Φυσικοχημικές παράμετροι

Στόχοι της διατριβής, είναι ο έλεγχος συμβατότητας της υδραυλικής κονίας με δομικά υλικά κατασκευής ιστορικών κτιρίων και μνημείων, ο προσδιορισμός των μηχανισμών ενυδάτωσης και ανθρακικοποίησης των επιμέρους φάσεων της κονίας, και οι μηχανικές και φυσικοχημικές παράμετροι τόσο του κονιάματος, όσο και της δι-επιφάνειας κονιάματος/ δομικής μονάδας.

Προκειμένου να μελετηθούν οι μηχανισμοί ενυδάτωσης και ανθρακικοποίησης, κρίθηκε απαραίτητη η εκ νέου δειγματοληψία της καλύτερης πρώτης ύλης, για την παραγωγή υδραυλικής κονίας, όπως προέκυψε από το προηγούμενο κεφάλαιο με βάση τα κριτήρια που είχαν τεθεί. Ο λόγος είναι ότι στα ακτινοδιαγράμματα περιθλασιμετρίας ακτίνων-Χ, που παρουσιάστηκαν στο προηγούμενο κεφάλαιο και αφορούσαν στις κονίες μετά από πάροδο δυο μηνών ωρίμανσης από την έψησή τους, η διαδικασία ανθρακικοποίησης ήταν σε προχωρημένο στάδιο. Απόδειξη αποτελούν τα υψηλά ποσοστά του ανθρακικού ασβεστίου. Επιπλέον παρατηρήθηκε, ότι τα ποσοστά του ανθρακικού ασβεστίου ήταν υψηλότερα από τα αντίστοιχα θεωρητικά, που θα λαμβάνονταν από τη μετατροπή του πορτλανδίτη του δείγματος. Το γεγονός αυτό άφηνε υπόνοιες ότι εκτός του πορτλανδίτη, πιθανόν και ο λαρνίτης κατά τη διαδικασία διάσπασης ή ενυδάτωσής του, να σχηματίζει ανθρακικό ασβέστιο. Ως εκ τούτου, η αρχική ποσότητα της κονίας CPA δεν χρησιμοποιήθηκε και πραγματοποιήθηκε νέα δειγματοληψία μεγάλης ποσότητας πρώτης ύλης από το ίδιο σημείο δειγματοληψίας.

Η νέα κονία ελεγχόταν συνεχώς ορυκτολογικά, από τη στιγμή της απομάκρυνσης της από το καμίνι έψησης, με σκοπό να καθοριστεί ο αρχικός χρόνος (αρχική ποιότητα), για τη μελέτη των παραπάνω μηχανισμών. Η αρχική χρονική στιγμή, είναι εκείνη κατά την οποία το σύνολο της ποσότητας του οξειδίου του ασβεστίου, εκτός αυτού που είχε δεσμευτεί στον σχηματισμό του λαρνίτη, έχει μετατραπεί σε πορτλανδίτη χωρίς να έχει ξεκινήσει η διαδικασία ανθρακικοποίησης.

Το παρόν κεφάλαιο διαρθρώνεται στις παρακάτω κύριες τέσσερις υπό-ενότητες:

- ➡ Μελέτη μηχανισμών ενυδάτωσης και ανθρακικοποίησης
- ➡ Έλεγχος μηχανικών ιδιοτήτων κονιάματος (θλίψη και εφελκυσμό)
- ➡ Μηχανικές ιδιότητες της δι-επιφάνειας (αντοχή σε διάτμηση)
- ➡ Μελέτη δι-επιφάνειας με τη βοήθεια αναλυτικών τεχνικών (SEM-EDX)



6.1. Μελέτη μηχανισμών ενυδάτωσης και ανθρακικοποίησης

Στην παρούσα υποενότητα, παρουσιάζονται πειραματικά αποτελέσματα σχετικά με τους μηχανισμούς ενυδάτωσης και ανθρακικοποίησης, των φυσικών υδραυλικών κονιών. Οι φυσικές υδραυλικές κονίες NHL (Natural Hydraulic Lime), όπως έχει αναφερθεί και στα προηγούμενα κεφάλαια, παράγονται με όπτηση φυσικών πρώτων υλών, όπως είναι οι μαργαϊκοί ασβεστόλιθοι, σε θερμοκρασίες χαμηλότερες του ορίου πυροσυσσωμάτωσης. Οι υδραυλικές κονίες, αποτελούνται κυρίως από λαρνίτη και πορτλανδίτη, που σχηματίζεται μετά τη σβέση της ασβέστου.



Σχήμα 6-1: Μέτωπο θέσης δειγματοληψίας της περιοχής Αγ. Φανούριος (CPA)

Η φυσική υδραυλική κονία που χρησιμοποιήθηκε για τη μελέτη των παραπάνω μηχανισμών, παρήχθη από όπτηση μαργαϊκού ασβεστόλιθου της περιοχής Αποκόρωνα νομού Χανίων Κρήτης (CPA). Η νέα δειγματοληψία για το δείγμα CPA



έγινε ακριβώς από την ίδια θέση (Σχ. 5-1) με την πρώτη φορά. Το μέτωπο της δειγματοληψίας (στρώσεις) φαίνεται στο Σχ.6-1.

Η έψηση της νέας κονίας, έγινε σε φούρνο της βιοτεχνίας Κεραμικών «Κρητοκεραμική- Υιοί Εμμ Μπολονάκη Ο.Ε.» σε θερμοκρασία 900°C για 12 ώρες και σε ποσότητα δείγματος περίπου 50 κιλών. Το καμίνι έψησης φαίνεται στο Σχ. 6-2.



Σχήμα 6-2: Καμίνι έψησης μαργαϊκού ασβεστόλιθου

Προκειμένου να ελεγχθούν οι μηχανισμοί τόσο της ενυδάτωσης του λαρνίτη, όσο και της ανθρακικοποίησης του πορτλανδίτη, της φυσικής υδραυλικής κονίας, χρησιμοποιήθηκαν δυο υλικά ως εσωτερικά πρότυπα (μάρτυρες). Ένα μίγμα CaO και SiO_2 σε αναλογία 2:1 *mol* για την παραγωγή συνθετικού λαρνίτη και ένα καθαρό κρυσταλλικό ασβεστιτικό μάρμαρο, τα οποία τοποθετήθηκαν στο ίδιο καμίνι ταυτόχρονα με την πρώτη ύλη CPA, προκειμένου στις ίδιες συνθήκες παραγωγής, να είναι εφικτές οι συγκρίσεις των αποτελεσμάτων των υλικών. Η θερμική διάσπαση των ασβεστόλιθων ή των μαρμάρων παράγει άσβεστο, η οποία στη συνέχεια μετατρέπεται με αέρια ή υγρή σβέση, σε πορτλανδίτη και θα μπορούσε να χαρακτηριστεί σαν φυσική κονία (NL-Natural Lime).

Στη συνέχεια παρουσιάζονται αναλυτικά οι ορυκτολογικές και φυσικοχημικές αναλύσεις της πρώτης ύλης CPA, από τη νέα δειγματοληψία και η αντίστοιχη παραγόμενη φυσική υδραυλική κονία αμέσως μετά την έψηση, καθώς και οι



ορυκτολογικές αναλύσεις των υλικών που χρησιμοποιούνται ως μάρτυρες πριν και μετά την έψηση.

6.1.1. Πρώτες ύλες

Πετρογραφική ανάλυση πρώτης ύλης CPA

Για την πετρογραφική μελέτη της πρώτης ύλης CPA, παρασκευάστηκαν λεπτές τομές από αντιπροσωπευτικά κομμάτια του υλικού. Με τη βοήθεια πολωτικού μικροσκοπίου, έγινε παρατήρηση και περιγραφή των λεπτών τομών. Στη συνέχεια παρατίθενται επιλεκτικά φωτογραφίες από πολωτικό μικροσκόπιο, στις λεπτές τομές της πρώτης ύλης CPA, σε παράλληλα και διασταυρωμένα Nicolls.

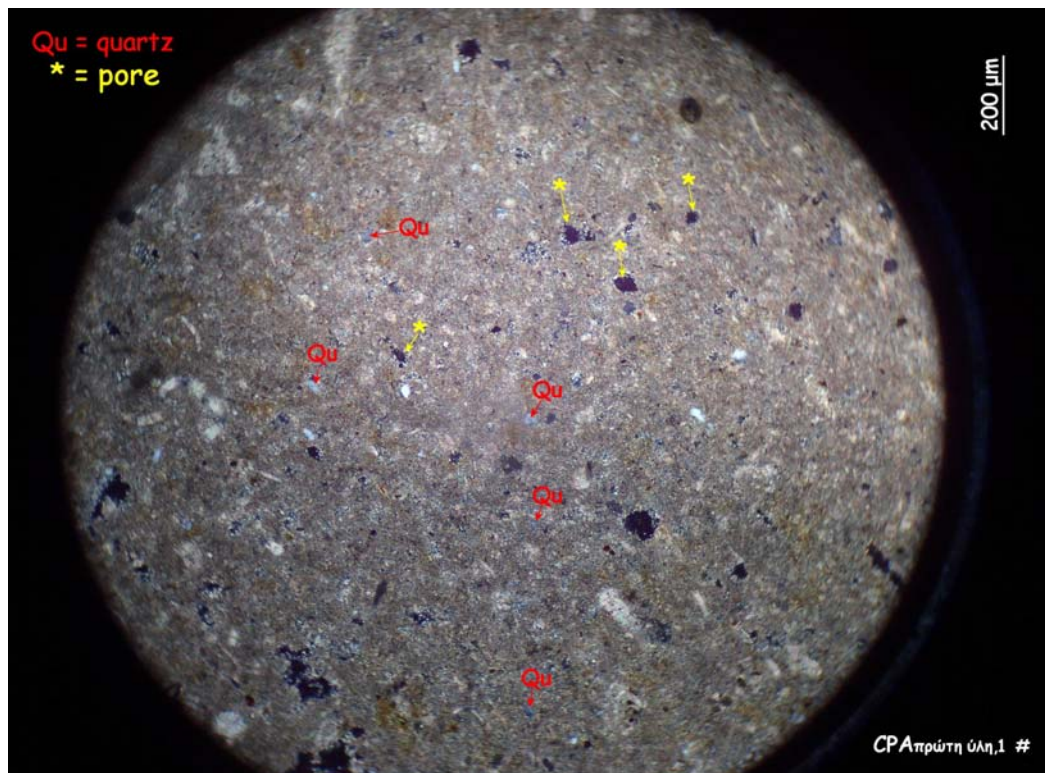


Σχήμα 6-3: Φωτογραφία από πολωτικό μικροσκόπιο πρώτης ύλης CPA στα παράλληλα Nicolls

Στο Σχήμα 6-3 παρουσιάζεται μια αντιπροσωπευτική εικόνα της πρώτης ύλης, από τη λεπτή τομή σε παράλληλα Nicolls. Το αντίστοιχο τμήμα της λεπτής τομής σε διασταυρωμένα Nicolls παρουσιάζεται στο Σχήμα 6-4, όπου διακρίνονται κόκκοι ασβεστίτη μεγέθους 5 έως 100 μικρών (μ), με ομοιόμορφη κατανομή στη κύρια μάζα (matrix), από πολύ λεπτό ασβεστίτη και αργιλικό υλικό. Επίσης διακρίνονται κόκκοι χαλαζία (Q) με κοκκομετρία 10-30 μ. Οι πόροι συμβολίζονται με αστερίσκο (*), είναι μεγέθους 50-100μ και πληρούνται από λεπτόκοκκο ασβεστίτη μεγέθους μικρότερου



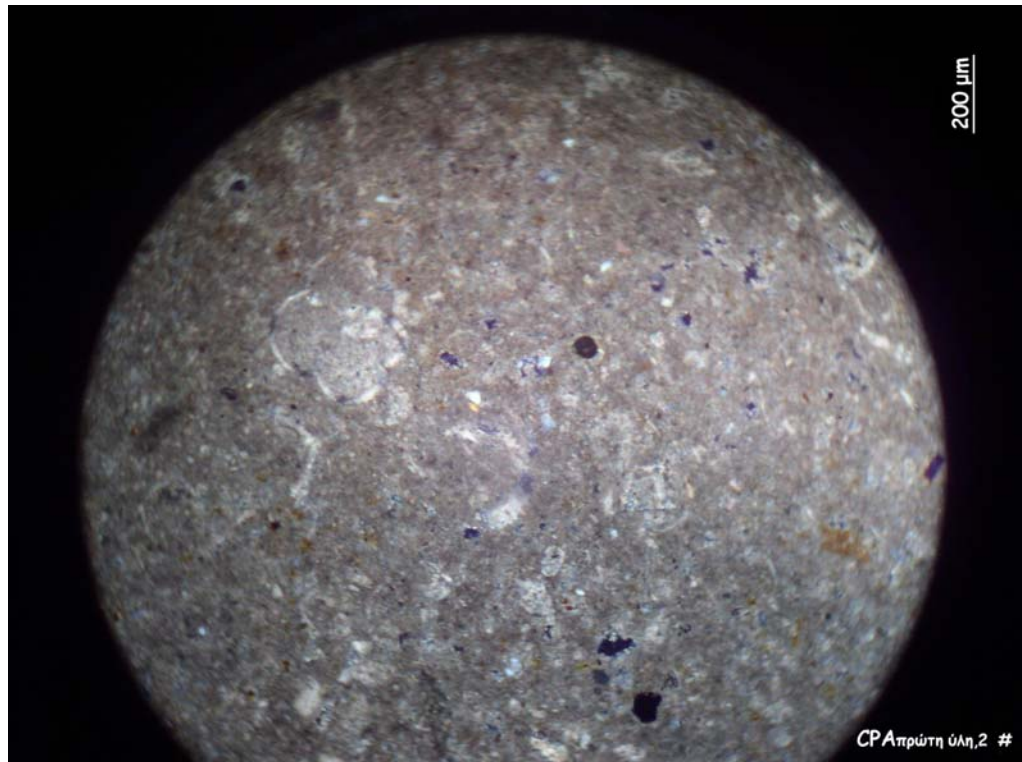
των πέντε μικρών. Τέλος, στις περιοχές με καφέ χρώμα, διακρίνονται οξειδία-υδροξείδια του σιδήρου με αργιλικό υλικό.



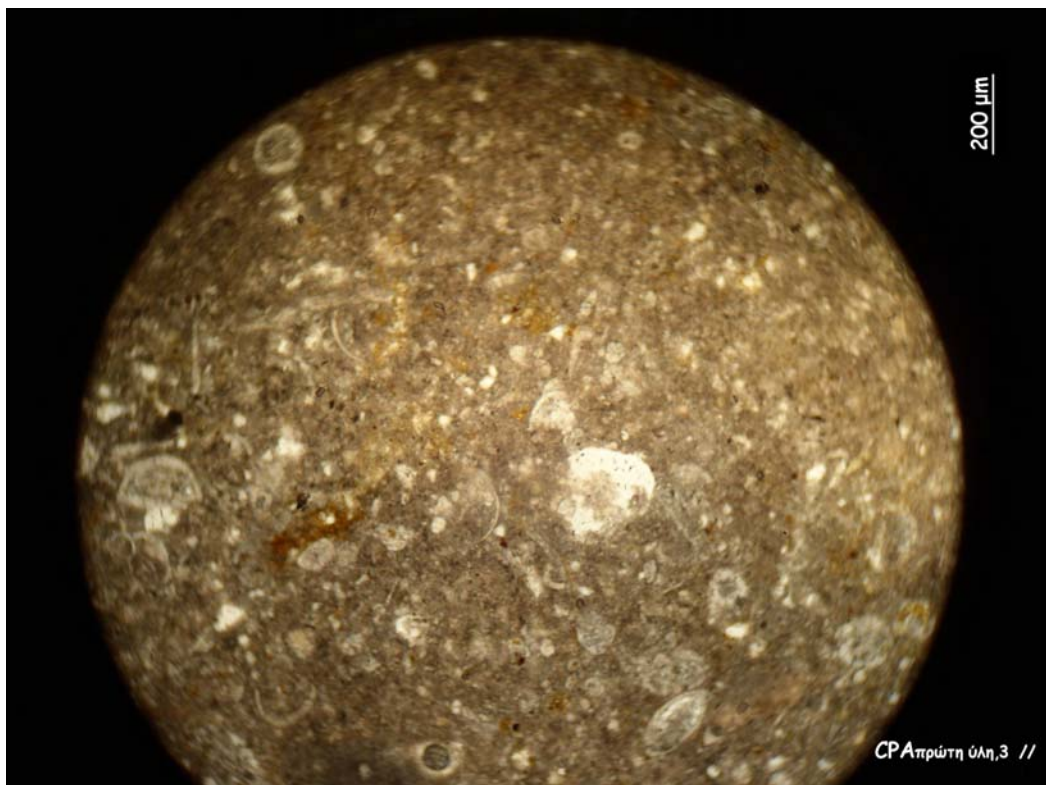
Σχήμα 6-4: Φωτογραφία από πολωτικό μικροσκόπιο πρώτης ύλης CPA στα διασταυρωμένα Nicolls



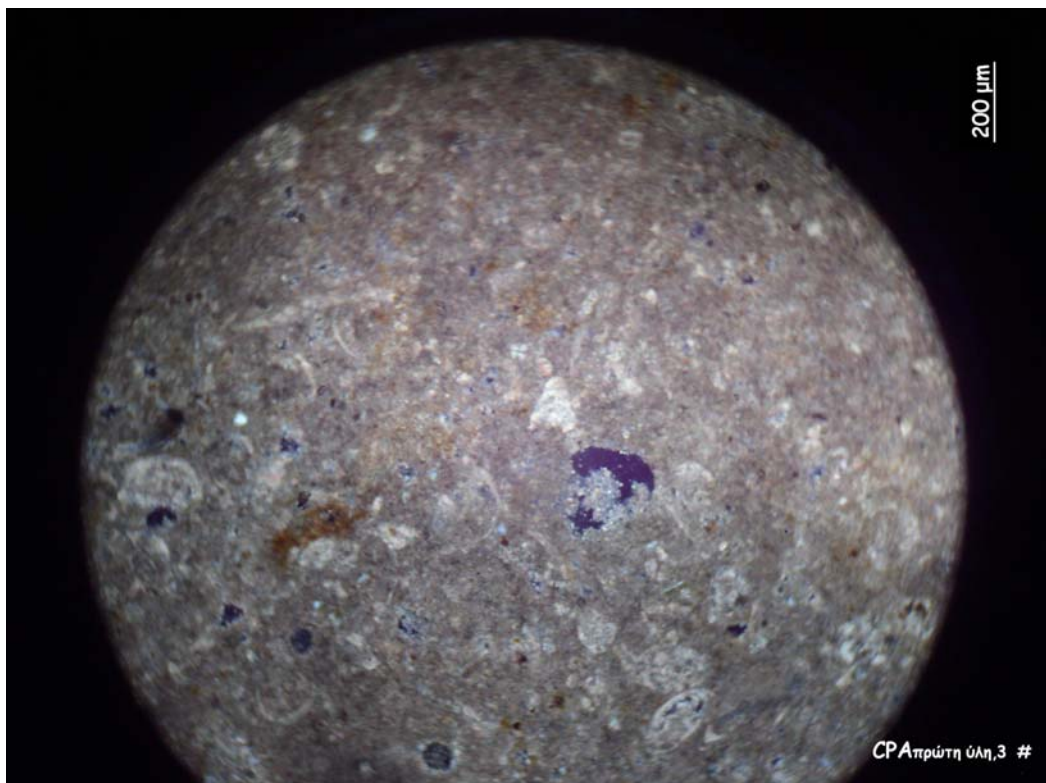
Σχήμα 6-5: Φωτογραφία από πολωτικό μικροσκόπιο πρώτης ύλης CPA στα παράλληλα Nicolls



Σχήμα 6-6: Φωτογραφία από πολωτικό μικροσκόπιο πρώτης ύλης CPA στα διασταυρωμένα Nicolls



Σχήμα 6-7: Φωτογραφία από πολωτικό μικροσκόπιο πρώτης ύλης CPA στα παράλληλα Nicolls



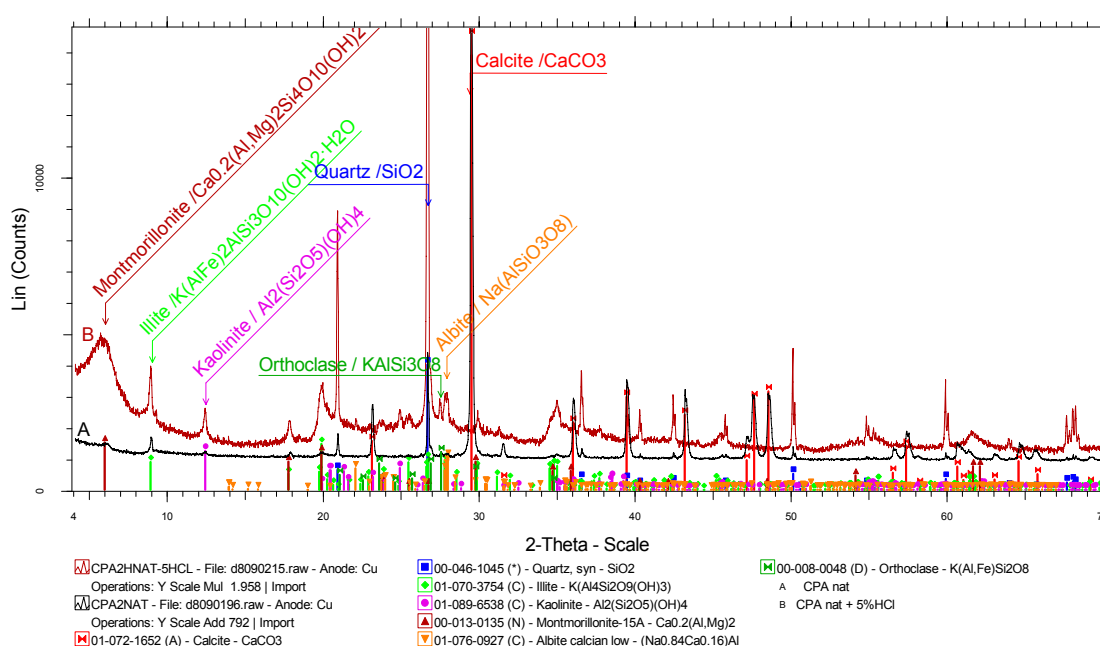
Σχήμα 6-8: Φωτογραφία από πολωτικό μικροσκόπιο πρώτης ύλης CPA στα διασταυρωμένα Nicolls



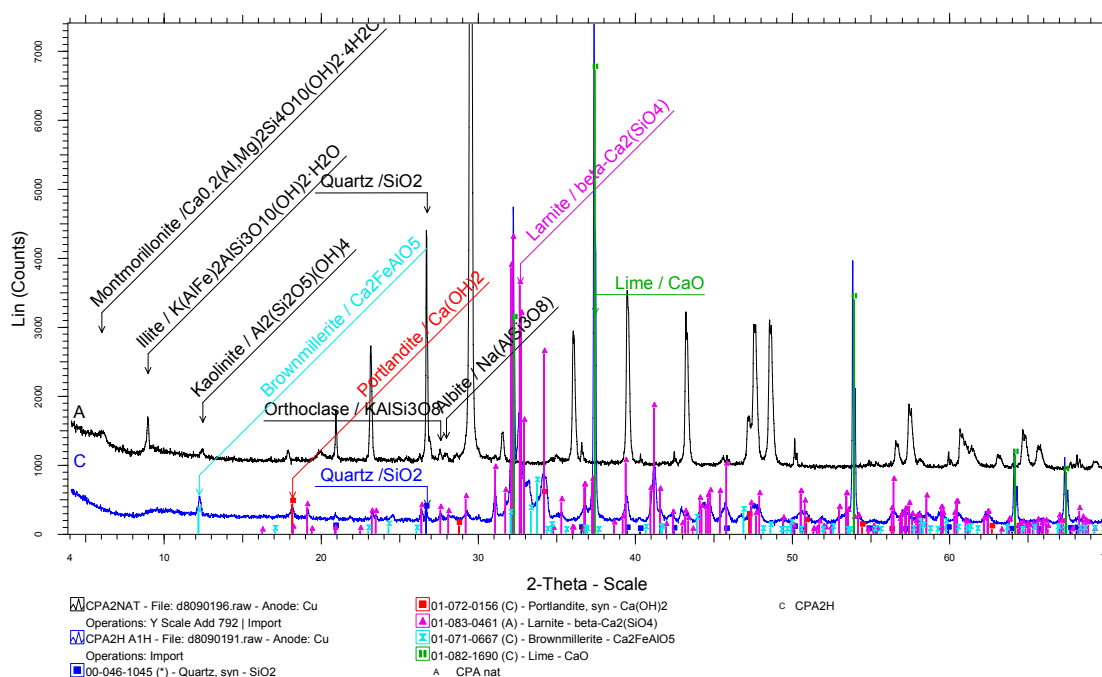
Στα Σχήματα 6-5, 6-6, 6-7, 6-8, διακρίνονται τομές απολιθωμάτων. Η σύσταση και η κοκκομετρία, είναι παρόμοια με αυτή των Σχημάτων 6-3 και 6-4, που περιγράφηκαν παραπάνω.

Ορυκτολογική ανάλυση πρώτων υλών

Στο Σχήμα 6-9, δίνεται το ακτινοδιάγραμμα ακτίνων-Χ, από την ορυκτολογική ανάλυση της πρώτης ύλης CPA (μαύρη γραμμή A) και του αντίστοιχου αδιάλυτου υπολείμματος (κόκκινη γραμμή B). Το παρασκεύασμα του δείγματος με το αδιάλυτο υπόλειμμα, έγινε για να υπάρξει σαφής εικόνα των μη ανθρακικών ορυκτών και ακριβέστερη ποσοτική ανάλυση. Έτσι στο Σχ.6-9 στη γραμμή B, μετά τη διάλυση του ασβεστίτη με επίδραση υδροχλωρικού οξέως (5%), οι αιχμές των αργιλικών ορυκτών είναι πλέον διακριτές, κάτι που δεν συνέβαινε με την παρουσία του ασβεστίτη, που αποτελούσε το ~80 % της πρώτης ύλης. Τα ορυκτά από τα οποία αποτελείται η πρώτη ύλη εκτός του ασβεστίτη και του χαλαζία, είναι ιλλίτης, καολινίτης, μοντμοριλονίτης, αλβίτης και ορθόκλαστο.



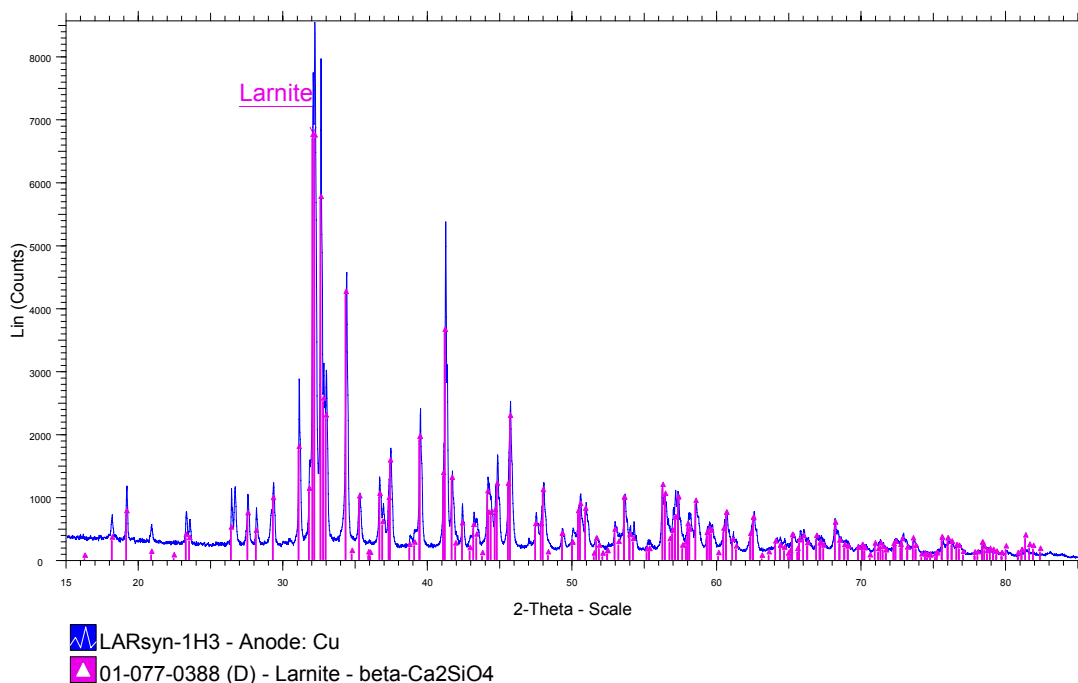
Σχήμα 6-9: Ακτινοδιάγραμμα XRD ακτίνων-Χ της πρώτης ύλης CPA και του αντίστοιχου αδιάλυτου υπολείμματος



Σχήμα 6-10: Ακτινοδιάγραμμα XRD ακτίνων-X της πρώτης ύλης CPA και του αντίστοιχου προϊόντος έννησης στους 900 °C για 12 ώρες

Το ακτινοδιάγραμμα ακτίνων-Χ του Σχήματος 6-10, παρουσιάζει την ορυκτολογική ανάλυση της πρώτης ύλης CPA (μαύρη γραμμή Α) και του αντίστοιχου προϊόντος έψησης, δυο ώρες μετά την απομάκρυνσή του από το καμίνι (μπλε γραμμή C), όπου είχε πραγματοποιηθεί η έψησή του, στους 900 °C για 12 ώρες.

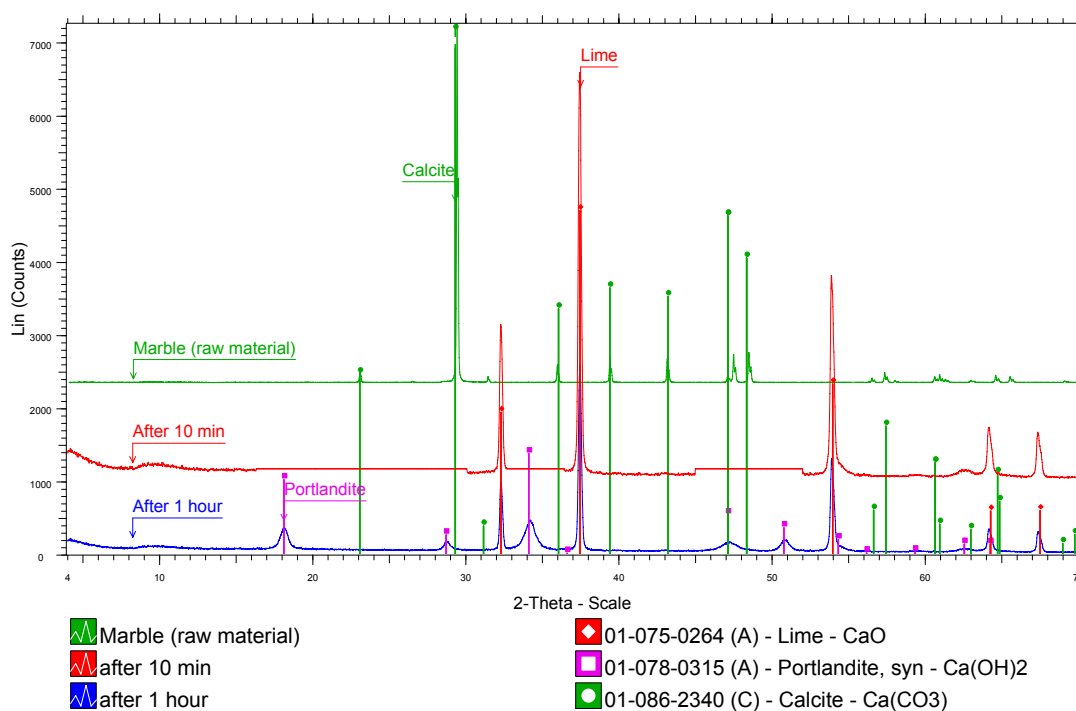
Κατά την έψηση της πρώτης ύλης στις παραπάνω συνθήκες, υπήρξε διάσπαση του ασβεστίτη και δημιουργία ασβέστου, η οποία αντέδρασε με τον χαλαζία που προϋπήρχε στην πρώτη ύλη και δημιουργήθηκε η αργιλοπυριτική φάση C_2S , δηλαδή λαρνίτης (μπλε γραμμή, Σχ. 6-10). Επειδή η ποσότητα του λαρνίτη είναι μεγαλύτερη από αυτή που αντιστοιχεί στο χαλαζία του δείγματος, συμπεραίνουμε ότι ένα μέρος του SiO_2 που ελευθερώνεται από την θερμική διάσπαση των αργιλικών ορυκτών, αντιδρά με το οξείδιο του ασβεστίου και σχηματίζει λαρνίτη. Το συμπέρασμα αυτό, ενισχύεται από το γεγονός ότι στο τελικό προϊόν σχηματίζονται φάσεις οξειδίων $Ca-Al-Fe$, όπως ο βραουμιλερίτης (Ca_2FeAlO_5) και το αργιλικό τριασβέστιο (C_3A), το οποίο μπορεί να ερμηνευτεί μόνο από τη θερμική διάσπαση αργιλοπυριτικών ορυκτών από το αρχικό δείγμα, με απελευθέρωση Al_2O_3 και SiO_2 . Προκειμένου να μελετηθεί η συμπεριφορά του Al_2O_3 και του SiO_2 έγιναν πρόσθετα πειράματα τα οποία παρουσιάζονται στην ενότητα 6.1.7.



Σχήμα 6-11: Ακτινοδιάγραμμα περιθλασιμετρίας ακτίνων-Χ του συνθετικού λαρνίτη αμέσως μετά την έψηση στους 900 °C για 12 ώρες.

Στο Σχήμα 6-11, παρουσιάζεται το ακτινοδιάγραμμα ακτίνων-Χ του συνθετικού λαρνίτη αμέσως μετά την έψηση. Όπως φαίνεται, δεν υπάρχει περίσσεια ούτε χαλαζία, ούτε οξειδίου του ασβεστίου.

Στο Σχήμα 6-12 παρουσιάζονται τα ακτινοδιαγράμματα ακτίνων-Χ, τόσο της πρώτης ύλης του καθαρού κρυσταλλικού μαρμάρου, όσο και του προϊόντος έψησης, μετά από χρόνο δέκα λεπτών και μιας ώρας από την απομάκρυνσή του από το καμίνι έψησης. Όπως ήταν αναμενόμενο, το αποτέλεσμα της παραμονής του υλικού στους 900 °C, είναι η διάσπαση του ασβεστίτη και ο σχηματισμός καθαρού οξειδίου του ασβεστίου. Το οξείδιο του ασβεστίου, με την πάροδο του χρόνου και την υγρασία της ατμόσφαιρας, μετατρέπεται σε πορτλανδίτη. Η διαδικασία αυτή έχει ήδη ξεκινήσει, όπως φαίνεται στο διάγραμμα του Σχήματος 6-12 (μπλε γραμμή), μετά από την πάροδο μιας ώρας.



Σχήμα 6-12: Ακτινοδιάγραμμα περιθλασιμετρίας ακτίνων-X, του προϊόντος έψησης του μαρμάρου, πριν και μετά από έψηση στους 900 °C για 12 ώρες, μετά από πάροδο δέκα λεπτών και μίας ώρας σε κανονικές συνθήκες.

Ποσοτική ορυκτολογική ανάλυση

Στον πίνακα 6-1, παρουσιάζονται τα αποτελέσματα της ποσοτικής χημικής ανάλυσης, και της ποσοτικής ορυκτολογικής ανάλυσης, του μαργαϊκού ασβεστόλιθου και του αντίστοιχου αδιάλυτου υπολείμματος. Οι ποσοτικές αναλύσεις έγιναν με τη βοήθεια του προγράμματος TOPAS. Το άμορφο στον Πίνακα 6-1 μπορεί να είναι άμορφο SiO_2 ή άμορφο αργιλικό υλικό.

**Πίνακας 6-1:** Χημική και ορυκτολογική ανάλυση του μαργαϊκού ασβεστόλιθου

Μαργαϊκός ασβεστόλιθος				Αδιάλυτο Υπόλειμμα	
Οξειδία		Ορυκτά		Ορυκτά	
SiO ₂	9.87				
Al ₂ O ₃	1.68	Άμορφο	4.90	Άμορφο	4.90
Fe ₂ O ₃	1.53	Ασβεστίτης	80.22	Ασβεστίτης	-----
CaO	49.05	Χαλαζίας	4.65	Χαλαζίας	4.65
MgO	1.34	Χλωρίτης	0.85	Χλωρίτης	0.85
K ₂ O	0.52	Ιλλίτης	7.64	Ιλλίτης	7.64
L.O.I.	36.00	Καολινίτης	1.73	Καολινίτης	1.73
Συνολικό ποσοστό	99.99	Συνολικό ποσοστό	99.99	Συνολικό ποσοστό	19.77

Τα πειράματα που ακολουθούν, αναφέρονται στον καθορισμό των ορυκτολογικών φάσεων των φυσικών υδραυλικών κονιών, κατά τη διάρκεια της ενυδάτωσης και ανθρακικοποίησης, καθώς επίσης και στην επίδραση του μεγέθους των κρυσταλλιτών του πορτλανδίτη (Ca(OH)₂), που προέρχεται από διαφορετικούς ρυθμούς ενυδάτωσης της ασβέστου (CaO). Ως εκ τούτου, προκειμένου να δημιουργηθεί πορτλανδίτης διαφορετικών ρυθμών ενυδάτωσης, το προϊόν έψησης τόσο του μαργαϊκού ασβεστόλιθου όσο και του ασβεστοπυλίου μαρμάρου, που συμβολίζεται ως NHL και NL αντίστοιχα, αμέσως μετά την έψηση χωρίστηκε σε δυο μέρη. Τα πρώτα μέρη υποβλήθηκαν σε αέρια σβέση με συνθήκες σχετικής υγρασίας 55-60% και εφεξής η διαδικασία αυτή θα ονομάζεται αργή ενυδάτωση ενώ τα δεύτερα μέρη των δυο προαναφερθέντων δειγμάτων υποβλήθηκαν σε διαδικασία γρήγορης ενυδάτωσης, αφού αμέσως μετά την έψηση τα υλικά βυθίστηκαν σε απιονισμένο νερό.

Στον πίνακα 6-2, παρουσιάζονται η ποσοτική χημική ανάλυση και η ποσοτική ορυκτολογική ανάλυση της φυσικής υδραυλικής κονίας NHL, στη φάση έναρξης (t=0) μελέτης των μηχανισμών ενυδάτωσης και ανθρακικοποίησης (προϊόν αργής ενυδάτωσης). Παράλληλα στον ίδιο πίνακα (δεξιά), παρουσιάζεται η ποσοτική ανάλυση του προϊόντος έψησης του μαργαϊκού ασβεστόλιθου, αμέσως μετά την απομάκρυνσή του από το καμίνι. Όπως φαίνεται, η άσβεστος είναι σε ποσοστό της τάξης των 30%, ενώ μόλις έχει ξεκινήσει η μετατροπή της σε πορτλανδίτη.

**Πίνακας 6-2:** Χημική και ορυκτολογική ανάλυση της φυσικής υδραυλικής κονίας NHL

NHL αργής ενυδάτωσης t=0				NHL αμέσως μετά την έψηση	
Οξειδία		Ορυκτά		Ορυκτά	
SiO ₂	19.70	C ₂ S	55.10	C2S	55.33
Al ₂ O ₃	10.10	C ₃ A	7.43	C3A	5.24
Fe ₂ O ₃	2.68	Περίκλαστο	1.27	Περίκλαστο	1.72
CaO	61.30	Άσβεστος	1.89	Άσβεστος	29.85
MgO	1.21	Πορτλανδίτης	20.79	Πορτλανδίτης	0.47
H ₂ O	4.97	Χαλαζίας	0.26	Χαλαζίας	0.00
		C ₄ AF	7.83	C4AF	7.41
		C ₂ SH	2.85	C2SH	0.00
		CA	0.52	CA	0.00
		Γροσίτης	2.04	Γροσίτης	0.00
Συνολικό ποσοστό	99.96	Συνολικό ποσοστό	99.98	Συνολικό ποσοστό	100.02

Ο προσδιορισμός της ορυκτολογικής σύστασης για τη μελέτη των διαδικασιών ανθρακικοποίησης και ενυδάτωσης είναι σημαντικός. Ως εκ τούτου συνεχείς ορυκτολογικές αναλύσεις πραγματοποιήθηκαν, προκειμένου να προσδιοριστεί η χρονική στιγμή κατά την οποία όλη η άσβεστος είχε μετατραπεί σε πορτλανδίτη, προτού αρχίσει η διαδικασία της ανθρακικοποίησης (Πίνακας 6-2, NHL αργής ενυδάτωσης, t=0). Η παραπάνω διαδικασία ήταν κρίσιμη, αφού η ποσότητα του ασβεστίτη θα έπρεπε να είναι όσο το δυνατόν μικρότερη, και την ίδια στιγμή οι αντιδράσεις του νερού με τις πυριτικές και αργλικές φάσεις, καθώς επίσης και του πορτλανδίτη με το διοξείδιο του άνθρακα της ατμόσφαιρας έπρεπε να αποφευχθούν, προκειμένου να διασωθούν οι υδραυλικές και οι συνδετικές ιδιότητες της κονίας (Mertns et al., 2007).

Τέλος, τόσο το προϊόν έψησης του μίγματος του CaO και SiO₂ (συνθετικός λαρνίτης), όσο και τα προϊόντα της γρήγορης ενυδάτωσης του NHL και NL, φυλάχθηκαν σε ξηραντήρα, προκειμένου τα πειράματα ενυδάτωσης και ανθρακικοποίησης να διεξαχθούν ταυτόχρονα σε όλα τα υλικά κάτω από τις ίδιες συνθήκες.



6.1.2. Σύγκριση μεταξύ συνθετικού και φυσικού λαρνίτη

Ο συνθετικός λαρνίτης συντέθηκε με μοριακό λόγο $\text{CaO}:\text{SiO}_2$ 2:1, ενώ ο φυσικός λαρνίτης από μαργαϊκό ασβεστόλιθο. Η σύνθεση και των δύο λαρνιτών έγινε ταυτόχρονα σε θερμοκρασία έψησης (900°C) και χρόνο 12 ωρών.

Στον συνθετικό λαρνίτη υπάρχει μικρή ποσότητα χαλαζία (1.5%), ενώ στον φυσικό λαρνίτη σημαντική ποσότητα πορτλανδίτη καθώς και μικρή ποσότητα οξειδίων Ca-Fe-Al και ασβεσίτη.

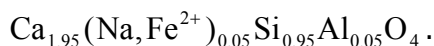
Η σύγκριση των δύο δειγμάτων λαρνίτη, έγινε με την εκλέπτυνση της κρυσταλλικής δομής του $\beta\text{-C}_2\text{S}$ με την μέθοδο Rietveld και το λογισμικό TOPAS.

Το δείγμα του φυσικού λαρνίτη επεξεργάστηκε με διάλυμα ζάχαρης 20%, προκειμένου να απομακρυνθεί ο πορτλανδίτης. Μετά την επεξεργασία αυτή, το δείγμα μετρήθηκε με περιθλασίμετρο ακτίνων-Χ. Αποτελείται από 96.5% λαρνίτη και 3.5% ασβεσίτη με ελάχιστη ποσότητα οξειδίων Ca-Fe-Al .

Η διαφορά στη χημική σύσταση των δύο δειγμάτων είναι ότι στο συνθετικό λαρνίτη έχουμε στοιχειομετρικά μόνο CaO και SiO_2 , ενώ στο φυσικό λαρνίτη εκτός της περίσσειας του CaO , έχουμε και οξείδια των στοιχείων Na , Mg , K , Al , Fe .

Μέσω της εκλέπτυνσης με τη μέθοδο Rietveld εξετάζεται στην παρούσα διατριβή αν η σύσταση του λαρνίτη επηρεάζεται από την παρουσία των παραπάνω στοιχείων. Έχει αναφερθεί στο κεφάλαιο 3, ότι στην κρυσταλλική δομή του $\beta\text{-C}_2\text{S}$ υπάρχουν δύο διαφορετικές θέσεις ασβεστίου οι Ca_1 και η Ca_2 . Με βάση την ιοντική ακτίνα των στοιχείων Na , Mg , K , Al , Fe^{2+} τη μεγαλύτερη πιθανότητα αντικατάστασης του Ca την έχει το στοιχείο Na . Η ιοντική ακτίνα των παραπάνω ατόμων συνδέεται με τον αριθμό των οξυγόνων που περιβάλουν ένα άτομο. Ο αριθμός αυτός όπως ήδη αναφέρθηκε είναι 6 για το Ca_1 και 8 για το Ca_2 .

Κατά την έψηση των πρώτων υλών, φαίνεται να έγιναν διαφορετικές αντικαταστάσεις των θέσεων του Ca για τα παραπάνω στοιχεία, τόσο στον συνθετικό όσο και στον φυσικό λαρνίτη. Όπως είναι φυσικό και αναμενόμενο στο συνθετικό λαρνίτη οι θέσεις του Ca καλύπτονται μόνο από ασβέστιο. Στο φυσικό λαρνίτη έχουμε μερική αντικατάσταση του ασβεστίου Ca_1 από Na και Fe^{2+} κατά 10%, ενώ η θέση Ca_2 καλύπτεται μόνο από Ca . Το Ca_1 περιβάλλεται από 6 οξυγόνα ενώ το Ca_2 από 8 οξυγόνα. Η τελική σύσταση του λαρνίτη που προκύπτει με την εκλέπτυνση της δομής με την μέθοδο Rietveld είναι:

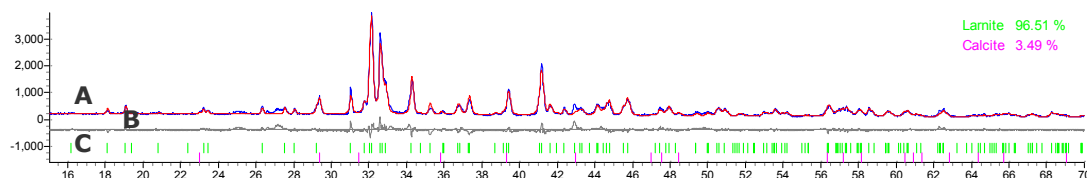




Οι Midgley και Bennett (1971) αναφέρουν επίσης την αντικατάσταση του Ca από Na σε φυσικό λαρνίτη, αλλά με χημική σύσταση $(\text{Ca}_{2.01}\text{Na}_{0.01})(\text{Si}_{0.97}\text{S}_{0.03}\text{P}_{0.01})\text{O}_4$. Οι αναλύσεις τους έγιναν με μικροαναλυτή.

Το συνθετικό C_2S έχει κρυσταλλογραφικές σταθερές ίδιες με αυτές της βιβλιογραφίας. Στο φυσικό C_2S παρατηρείται μείωση της τιμής a_0 και αύξηση των τιμών b_0 και c_0 .

Επίσης παρατηρείται διπλάσιο περίπου μέγεθος κρυσταλλιτών στο συνθετικό λαρνίτη ($\sim 2500\text{\AA}$), έναντι αυτού του τελικού δείγματος από το μαργαϊκό ασβεστόλιθο ($\sim 1300\text{\AA}$). Η διαφορά αυτή, πιθανόν να οφείλεται στην παρουσία και άλλων στοιχείων εκτός του ασβεστίου, καθώς και στην μερική του αντικατάσταση από νάτριο και δισθενή σίδηρο.

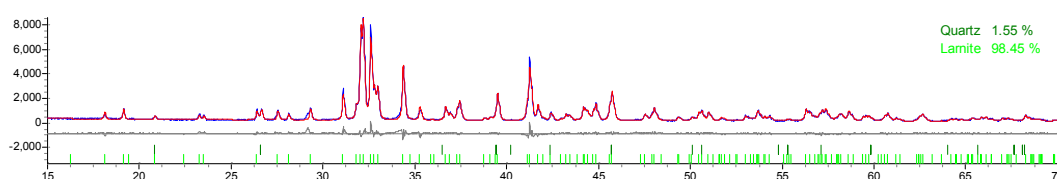


Σχήμα 6-13: Διάγραμμα εκλέπτυνσης της κρυσταλλικής δομής του φυσικού λαρνίτη δηλαδή εκείνου που προέκυψε από την ένωση του μαργαϊκού ασβεστόλιθου

A: Μπλε καμπύλη: πειραματικό διάγραμμα-Κόκκινη καμπύλη: θεωρητικό διάγραμμα.

B: Καμπύλη διαφοράς μεταξύ πειραματικού και θεωρητικού διαγράμματος.

C: Θέσεις ανακλάσεων των κρυσταλλικών φάσεων.

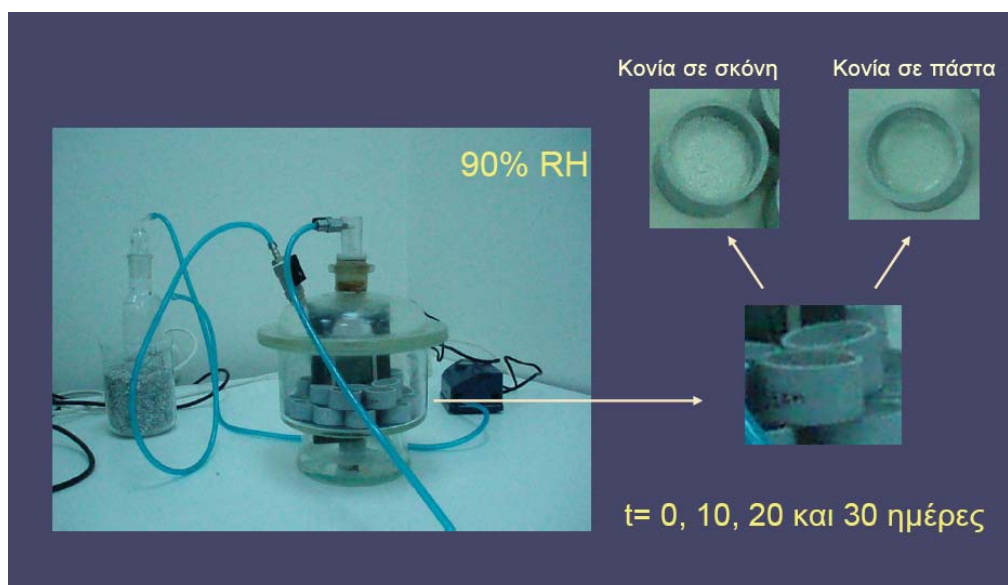


Σχήμα 6-14: Διάγραμμα εκλέπτυνσης της κρυσταλλικής δομής του συνθετικού λαρνίτη.



6.1.3. Πειραματική διαδικασία μελέτης ενυδάτωσης και ανθρακικοποίησης

Ποσότητα 3g από κάθε κονία και συγκεκριμένα από τη φυσική κονία τόσο της αργής όσο και της γρήγορης ενυδάτωσης, και των αντίστοιχων της φυσικής υδραυλικής κονίας, εκτέθηκαν σε συνθήκες συνεχούς ροής αέρα με σχετική υγρασία 90%. Κάτω από τις ίδιες συνθήκες, υποβλήθηκαν υπό μορφή πάστας, ποσότητες 3g τόσο της φυσικής υδραυλικής κονίας από την αργή και γρήγορη ενυδάτωση, καθώς και του καθαρού λαρνίτη αφού προστέθηκαν 6, 4 και 4 ml απιονισμένου νερού αντίστοιχα.



Σχήμα 6-15: Πειραματική διάταξη ελέγχου ενυδάτωσης.

Τα δείγματα είχαν τοποθετηθεί σε κυλινδρικούς δειγματοφορείς από PVC 2 cm σε διάμετρο και 2 cm σε ύψος (βλ. Σχήμα 6-15), προκειμένου να διασφαλιστεί σταθερή γεωμετρία και η διαδικασία ανθρακικοποίησης να είναι ομοιόμορφη σε όλο τον όγκο κάθε δείγματος και να προσβάλει όμοια επιφάνεια σε όλα τα δείγματα. Για κάθε ένα από τα προαναφερθέντα δείγματα, στην παραπάνω πειραματική διαδικασία εκτέθηκαν 4 όμοια δείγματα, προκειμένου οι αναλύσεις να γίνουν μετά από 0 (δείγμα αναφοράς), 10, 20 και 30 ημέρες.

**Πίνακας 6-3:** Ποσοτική ορυκτολογική ανάλυση των κονιών στο χρόνο $t=0$ ημέρες

Ορυκτά	NHL		NL		Larnite C ₂ S
	ενυδάτωση		ενυδάτωση		
	γρήγορη	αργή	γρήγορη	αργή	
	A t ₀	B t ₀	F t ₀	G t ₀	E t ₀
Larnite C ₂ S Ca ₂ SiO ₄	36.77	55.1	--	--	100
Alluminate C ₃ A	1.61	7.43	--	--	--
Periclase MgO	--	1.27	--	--	--
Lime CaO	--	1.89	--	--	--
Portlandite Ca(OH) ₂	25.67	20.79	100	100	--
Quartz SiO ₂	0.26	0.26	--	--	--
Brownmillerite C ₄ AF	2.04	7.83	--	--	--
C ₂ SH	2.61	2.85	--	--	--
CA	--	0.52	--	--	--
Grossite	3.96	2.04	--	--	--
Calcite CaCO ₃	8.56	--	--	--	--
Aragonite CaCO ₃	1.74	--	--	--	--
Katoite (CaO) ₃ Al ₂ O ₃ (H ₂ O) ₆	16.7	--	--	--	--
Total	99.92	99.98	100	100	100

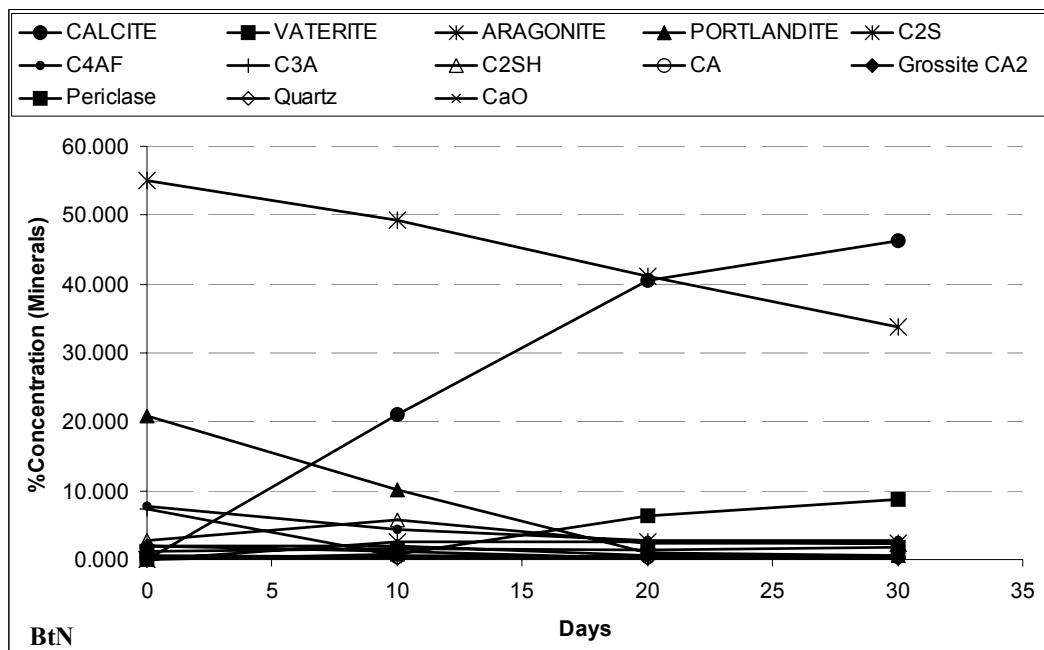
Οι μετρήσεις περιθλασιμετρίας κόνεως ακτίνων-Χ έγιναν στην περιοχή από τις 4° μέχρι τις 70° 2 θ με βήμα 0.019° και χρόνο 31.8 s ανά βήμα. Οι κρυσταλλικές φάσεις προσδιορίστηκαν χρησιμοποιώντας το λογισμικό Diffrac plus της εταιρίας Bruker και τη βάση δεδομένων PDF (Powder Diffraction File). Η παρουσία άμορφων φάσεων στις υδραυλικές κονίες δεν μπορεί να αποκλειστεί εξ ορισμού (Gualtieri et.al., 2006), για το λόγο αυτό ο προσδιορισμός τους έγινε με προσθήκη κορουνδίου ως εσωτερικού υλικού αναφοράς. Η διαδικασία αυτή, επιτρέπει την ποσοτικοποίηση της περιεχόμενης ποσότητας άμορφου υλικού. Οι ποσοτικές αναλύσεις, έγιναν με τη βοήθεια της μεθόδου Rietveld, χρησιμοποιώντας το λογισμικό πρόγραμμα TOPAS. Αυτή η προσέγγιση οδηγεί στην εκλέπτυνση κρυσταλλογραφικών παραμέτρων καθώς και τον προσδιορισμό του μεγέθους των κρυσταλλιτών (Fullman et al., 2001). Επιπρόσθετα έχουν πραγματοποιηθεί αναλύσεις υπέρυθρης φασματομετρίας (I.R) και θερμοβαρυμετρίας. Οι χημικές αναλύσεις έγιναν με φασματόμετρο φθορισμού ακτίνων-Χ διασκορπιζόμενης ενέργειας (EDS-XRF) Spectrometer S2 Ranger της εταιρίας Bruker.



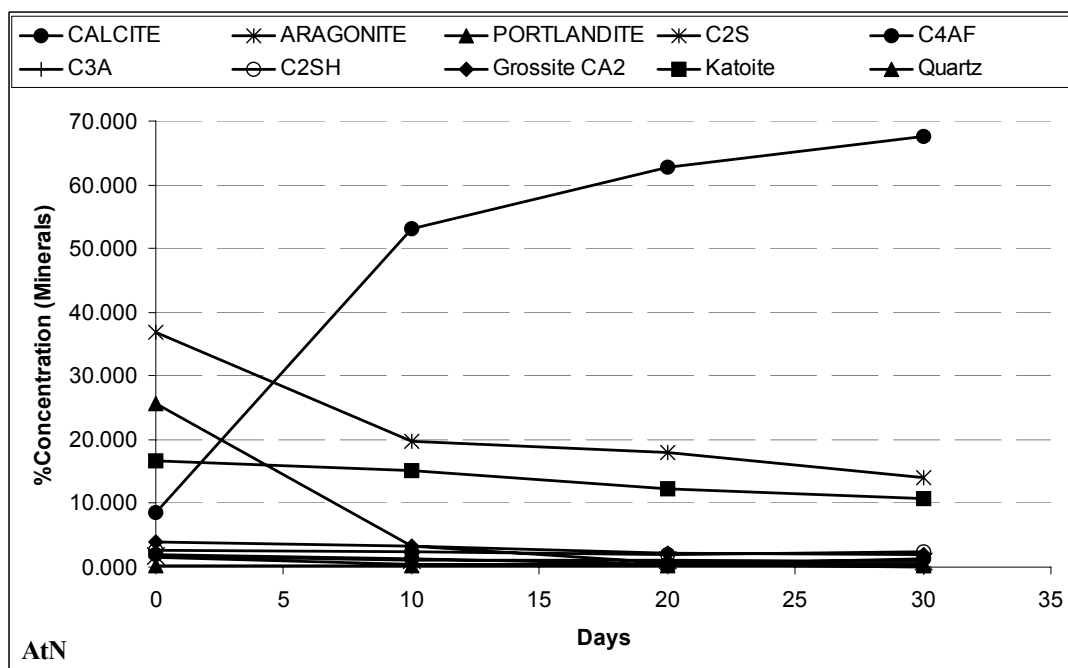
6.1.4. Αποτελέσματα μελέτης μηχανισμών ενυδάτωσης και ανθρακικοποίησης

Οι ορυκτολογικές φάσεις, καθώς επίσης και οι χημικές αναλύσεις των μαργαϊκών ασβεστόλιθων και των τελικών προϊόντων των NHL της αργής ενυδάτωσης του πρώτου μέρους παρουσιάστηκαν στον Πίνακα 6-1 και 6-2 αντίστοιχα. Η ορυκτολογική ανάλυση, της φυσικής υδραυλικής κονίας NHL της αργής ενυδάτωσης, που δόθηκε στον Πίνακα 6-2, χρησιμοποιείται ως αρχικό υλικό στην πειραματική διαδικασία ως δείγμα αναφοράς. Οι ποσοτικές αναλύσεις των πέντε διαφορετικών κονιών που λαμβάνουν μέρος στο δεύτερο στάδιο για το χρόνο $t=0$ ημέρες, δίνονται στον Πίνακα 6-3. Όπως είναι εμφανές από τον Πίνακα 6-3, η κυρίαρχη πυριτική φάση στο NHL αργής ενυδάτωσης, είναι ο λαρνίτης (C_2S). Η φάση $Ca-Al$ είναι το αργιλικό τριασβέστιο (C_3A) και η φάση $Ca-Al-Fe$ ο μπρασουνμιλερίτης (C_4AF). Ο πορτλανδίτης είναι επίσης παρόν σε αξιοσημείωτη ποσότητα μετά από την σχεδόν ολική μετατροπή του ασβέστη σε πορτλανδίτη. Και οι δύο κονίες NL, αυτή που προέρχεται από αργή ενυδάτωση και αυτή της γρήγορης ενυδάτωσης, αποτελούνται στις 0 ημέρες μόνο από πορτλανδίτη. Ο συνθετικός λαρνίτης αποτελείται μόνο από καθαρό λαρνίτη, χωρίς κανένα υπόλειμμα μετά την όπτηση των αρχικά αναμιγμένων χημικών πρώτων υλών.

Τα διαγράμματα των Σχημάτων 6-16 έως 6-20, παρουσιάζουν τις ορυκτολογικές αλλαγές των κονιών κατά τη διάρκεια της πειραματικής διαδικασίας, κάτω από συνθήκες συνεχούς ροής αέρα με σχετική υγρασία 90%, μετά από 0, 10, 20 και 30 ημέρες. Όπως είναι γνωστό, η μερική πίεση του CO_2 είναι 0,03% ($P_{CO_2}=0,03$). Συγκεκριμένα τα διαγράμματα των Σχ.6-16 και Σχ. 6-17, παρουσιάζουν τις ορυκτολογικές αλλαγές για το NHL που προέρχεται από αργή και γρήγορη ενυδάτωση αντίστοιχα.



Σχήμα 6-16: Εξέλιξη της ορυκτολογικής σύστασης της φυσικής υδραυλικής κονιάς NHL της αργής ενυδάτωσης μετά από χρόνους ωρίμανσης 0, 10, 20 και 30 ημέρες.

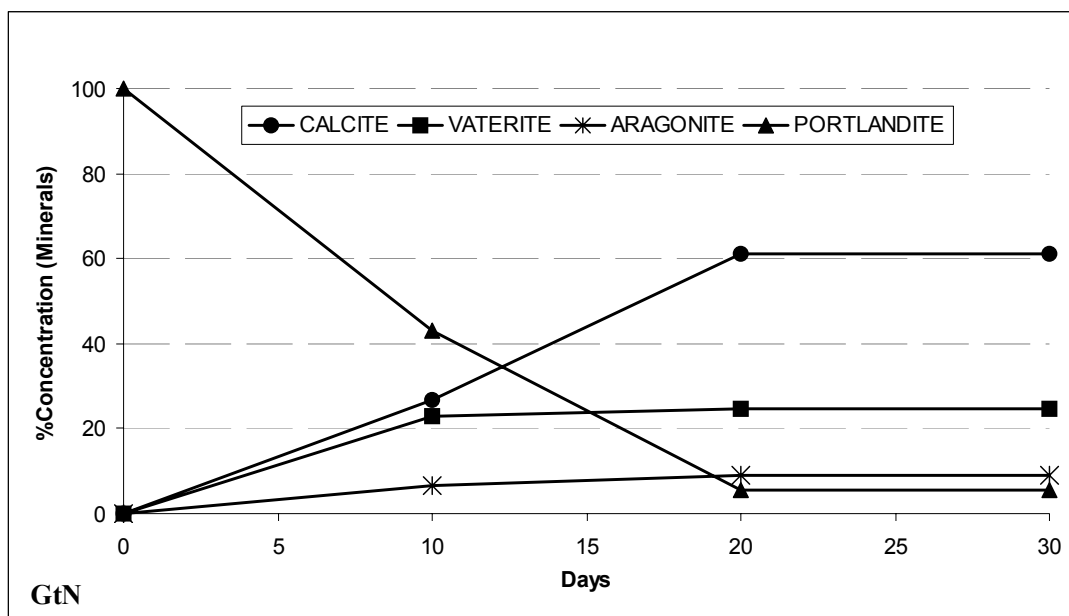


Σχήμα 6-17: Εξέλιξη της ορυκτολογικής σύστασης της φυσικής υδραυλικής κονιάς NHL της γρήγορης ενυδάτωσης μετά από χρόνους ωρίμανσης 0, 10, 20 και 30 ημέρες.

Η ανθρακικοποίηση του πορτλανδίτη και η ταυτόχρονη αύξηση των ανθρακικών παρουσιάζονται ξεκάθαρα και στις δύο περιπτώσεις. Αυτή η συμπεριφορά ήταν αναμενόμενη, αλλά το μη αναμενόμενο και ταυτόχρονα αξιοσημείωτο αποτέλεσμα είναι η μείωση του λαρνίτη σε συνάρτηση με το χρόνο, γεγονός που οδηγεί σε

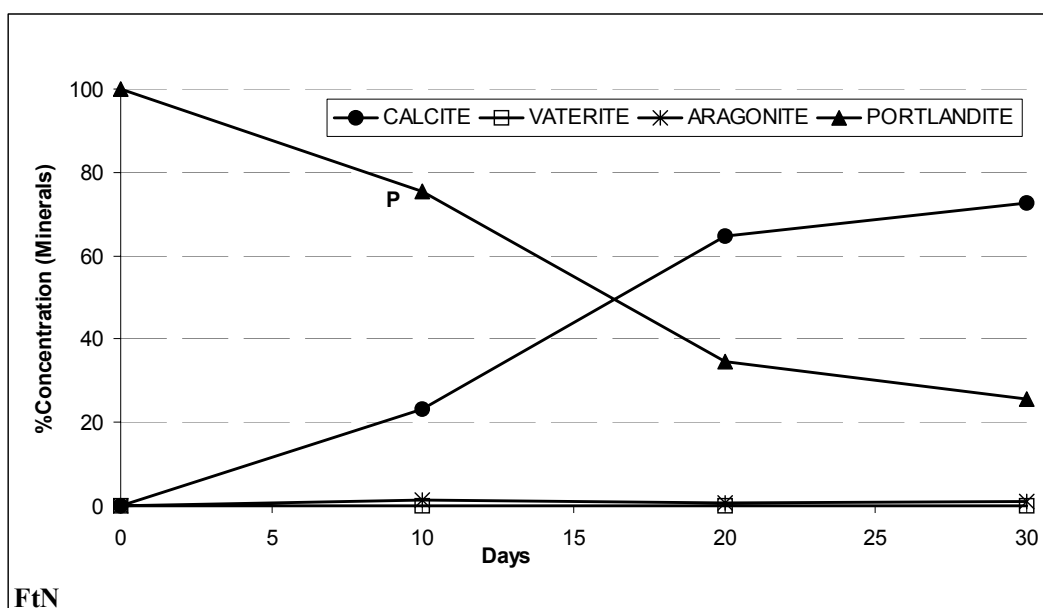


περαιτέρω αύξηση των ανθρακικών ορυκτών. Η υπόνοια διάσπασης του λαρνίτη, δημιουργήθηκε όπως προαναφέρθηκε, από την ανάλυση των αποτελεσμάτων των προκαταρκτικών πειραμάτων που πραγματοποιήθηκαν στην παρούσα διατριβή. Αυτός ήταν ο κύριος λόγος για τον οποίο εντάχθηκε ο συνθετικός λαρνίτης καθώς και οι κονίες που προέρχονται από καθαρό μάρμαρο, ως δείγματα αναφοράς στην πειραματική διαδικασία. Ο στόχος ήταν να καθοριστούν οι μηχανισμοί ενυδάτωσης και ανθρακικοποίησης στις φυσικές υδραυλικές κονίες. Για το σκοπό αυτό η ένταξη δειγμάτων αναφοράς ήταν καθοριστικής σημασίας, προκειμένου να υπάρξει ξεκάθαρη εικόνα των μηχανισμών σε καθαρές φάσεις.



Σχήμα 6-18: Εξέλιξη της ορυκτολογικής σύστασης της φυσικής κονίας NL της αργής ενυδάτωσης μετά από χρόνους ωρίμανσης 0, 10, 20 και 30 ημέρες.

Συνεπώς, στα διαγράμματα των Σχημάτων 6-18 και 6-19, παρουσιάζεται ο μηχανισμός ανθρακικοποίησης των κονιών NL που προέρχονται από το καθαρό μάρμαρο. Το προϊόν ανθρακικοποίησης του πορτλανδίτη στην κονία γρήγορης ενυδάτωσης (Σχήμα 6-19) είναι ασβεσίτης, ενώ στη φυσική κονία αργής ενυδάτωσης σχηματίζεται βατερίτης, αραγωνίτης και ασβεσίτης (Σχήμα 6-18). Ο σχηματισμός βατερίτη και αραγωνίτη, εμφανίζεται στον πορτλανδίτη με μικρό μέγεθος κρυσταλλιτών.



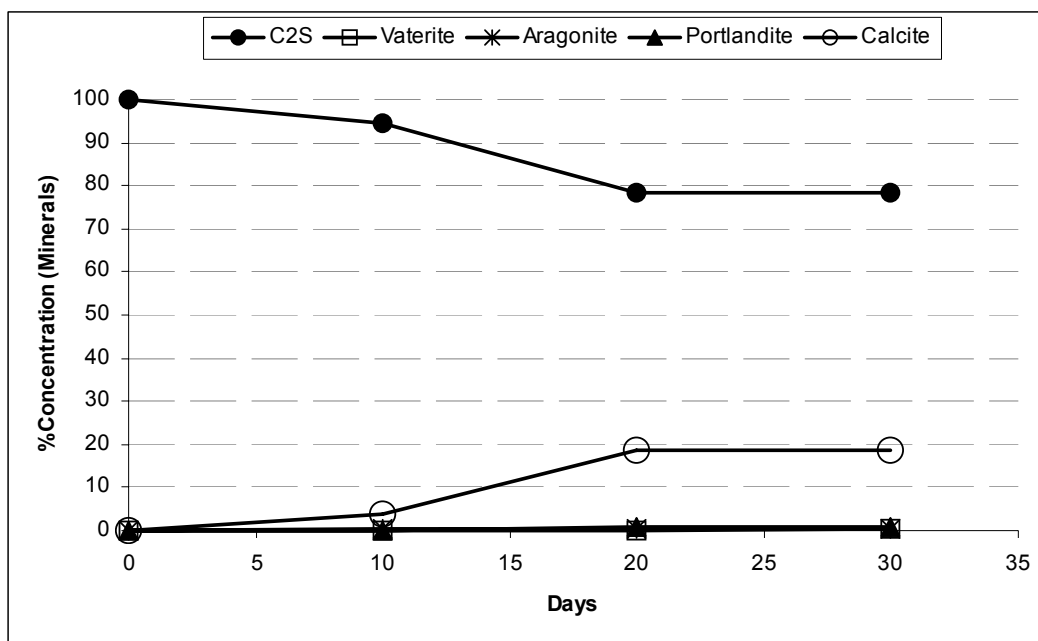
Σχήμα 6-19: Εξέλιξη της ορυκτολογικής σύστασης της φυσικής κονιάς NL της γρήγορης ενυδάτωσης μετά από χρόνους ωρίμανσης 0, 10, 20 και 30 ημέρες.

Επιπλέον, η συνολική ποσότητα των ανθρακικών φάσεων, είναι υψηλότερη σε σχέση με αυτή του πορτλανδίτη που προέρχεται από την κονία NL της γρήγορης ενυδάτωσης. Η ίδια συμπεριφορά και τάση παρουσιάστηκε αντίστοιχα και με τη φυσική υδραυλική κονία NHL που προέρχεται τόσο από την αργή όσο και από τη γρήγορη ενυδάτωση.

Είναι προφανές, ότι ο σχηματισμός βατερίτη και αραγωνίτη παρατηρείται μόνο στην γρήγορη ενυδάτωση/ ανθρακικοποίηση του πορτλανδίτη με μικρό μέγεθος κρυσταλλιτών.

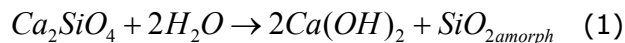
Η σπουδαιότερη παρατήρηση από το συγκεκριμένο πείραμα είναι η διάσπαση του λαρνίτη και ο σχηματισμός ανθρακικών φάσεων, όπως παρουσιάζεται στο διάγραμμα του Σχήματος 6-20.

Το γεγονός ότι η αύξηση των ανθρακικών φάσεων, επιβραδύνεται σημαντικά μετά την πάροδο των 30 ημερών, οφείλεται στην γεωμετρία των δοκιμίων. Ο σχηματισμός των ανθρακικών ορυκτών, τόσο από τον πορτλανδίτη όσο και από τον λαρνίτη, αρχίζει από την επιφάνεια του δείγματος δυσκολεύοντας ή και εμποδίζοντας την διείσδυση του CO_2 για τον περαιτέρω σχηματισμό ανθρακικών ορυκτών.



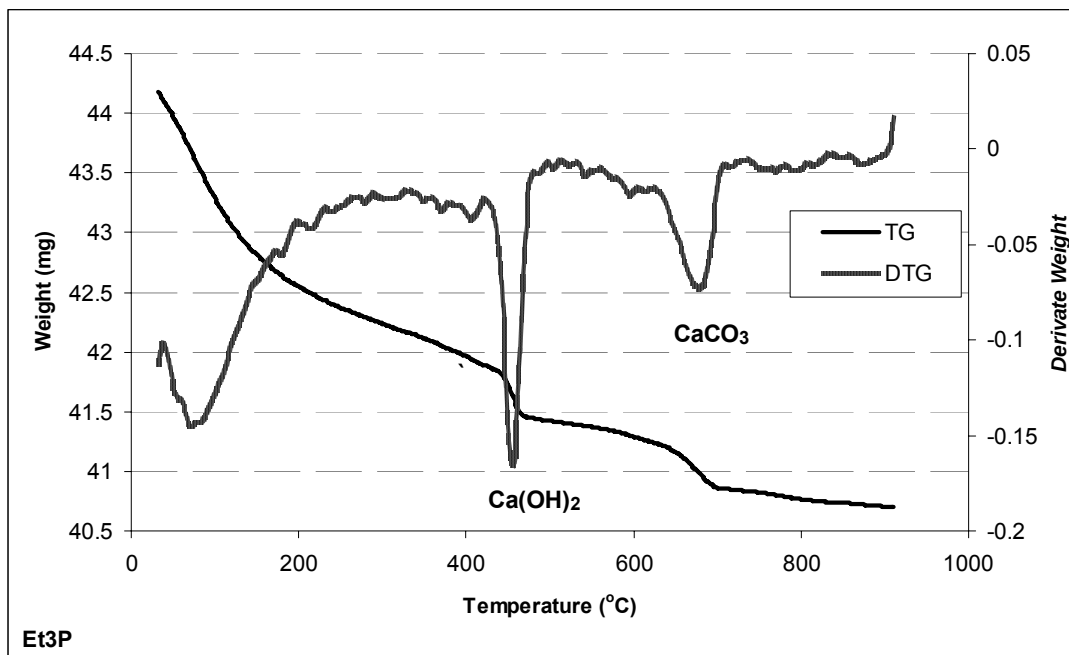
Σχήμα 6-20: Διάσπαση του συνθετικού λαρνίτη σε ανθρακικό ασβέστιο συναρτήσει του χρόνου

Στο δείγμα του καθαρού φυσικού λαρνίτη, η απουσία πορτλανδίτη στο δείγμα αναφοράς ($t=0$ ημέρες), υποδεικνύει ότι η διάσπαση του λαρνίτη λαμβάνει χώρα σύμφωνα με τις παρακάτω αντιδράσεις:



Αυτό επαληθεύει την υπόθεση ότι η μείωση του λαρνίτη συνδέεται με την αύξηση του πορτλανδίτη, ο οποίος κατά τη διάρκεια της ανθρακικοποίησης οδηγεί στην αύξηση ανθρακικών ορυκτών φάσεων στις κονίες NHL. Η διάσπαση του λαρνίτη προσφέρει υψηλές ποσότητες άμορφου SiO_2 στις κονίες. Η αύξηση του άμορφου SiO_2 , βελτιώνει τις ποζολανικές ιδιότητες των κονιών, κατά την αντίδραση του με τον πορτλανδίτη όπως θα αναφερθεί στην ενότητα 6.1.7.

Επιπλέον, το διάγραμμα του Σχήματος 6-21, δείχνει τις καμπύλες TG/DTG του συνθετικού λαρνίτη μετά από 30 ημέρες, κάτω από συνθήκες συνεχούς ροής αέρα, με σχετική υγρασία 90%. Η παρουσία του πορτλανδίτη και του ασβεστίτη ξανά αποδεικνύει και επιβεβαιώνει τη διάσπαση του λαρνίτη, σύμφωνα με τις προαναφερόμενες αντιδράσεις.

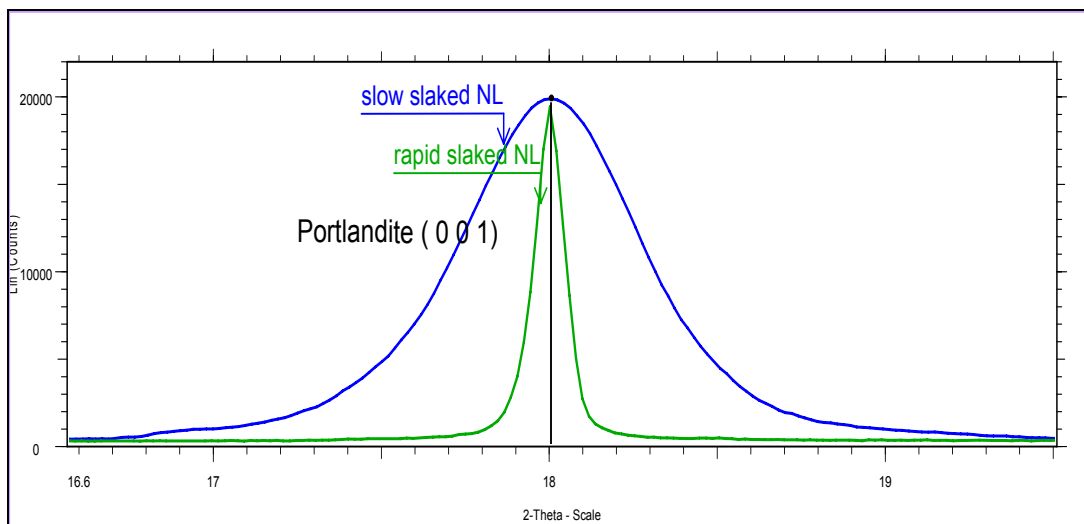


Σχήμα 6-21: TG/DTG καμπύλες του συνθετικού λαρνίτη μετά από 30 ημέρες σε συνθήκες συνεχούς ροής αέρα με σχετική υγρασία 90%

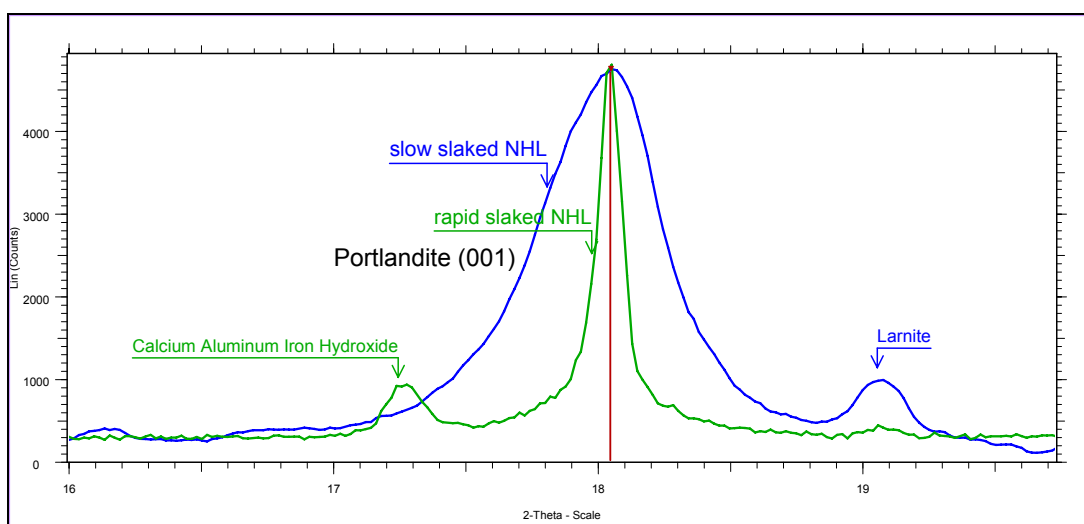
Το μέγεθος των κρυσταλλιτών του πορτλανδίτη, επηρεάζει σημαντικά την ταχύτητα μετατροπής του σε ανθρακικό ασβέστιο, καθώς επίσης και την ταχύτητα διάσπασης του λαρνίτη.

Η βίαιη ενυδάτωση του CaO του μαρμάρου όσο και αυτού του τελικού δείγματος από τον μαργαϊκό ασβεστόλιθο, δημιουργεί στενές ανακλάσεις του πορτλανδίτη στο διάγραμμα ακτίνων-X, έναντι φαρυδιών με την αργή ενυδάτωση του CaO σε υγρασία ατμόσφαιρας. Με βάση όσα αναφέρθηκαν στο κεφάλαιο 3 για το μέγεθος των κρυσταλλιτών, η γρήγορη ή αργή ενυδάτωση του CaO, θα πρέπει να επηρεάζει το μέγεθος των κρυσταλλιτών του πορτλανδίτη.

Στην παρούσα διατριβή αποδείχτηκε ότι ο ρυθμός σβέσης (αργή ή γρήγορη), στην ενυδάτωση του οξειδίου του ασβεστίου, τόσο στις NL όσο και στις NHL κονίες, επηρεάζει σημαντικά το μέγεθος των κρυσταλλιτών του πορτλανδίτη (Σχήματα 6-22 και 6-23). Η γρήγορη ενυδάτωση, παράγει καλά κρυσταλλωμένο πορτλανδίτη με μέγεθος κρυσταλλιτών $>1800 \text{ \AA}$ για τις NL κονίες και $>700 \text{ \AA}$ για τις NHL κονίες, ενώ η αργή ενυδάτωση, παράγει πορτλανδίτη χαμηλής κρυσταλλικότητας $<250 \text{ \AA}$ για τις NL κονίες και $<160 \text{ \AA}$ για τις NHL κονίες. Σύμφωνα με τα ανωτέρω ο πορτλανδίτης με τα μικρά μεγέθη κρυσταλλιτών ($<250 \text{ \AA}$, $160 \text{ \AA}$) χαρακτηρίζεται ως νανοϋλικό. Οι χαμηλότερες τιμές των κρυσταλλιτών για το NHL, οφείλονται στην παρουσία του λαρνίτη, ο οποίος απουσιάζει από το NL. Όπως είναι φυσικό και από την εξίσωση του Scherrer το μέγιστο εύρος (πλάτος) των ανακλάσεων στο μισό ύψος, είναι αντιστρόφως ανάλογο του κρυσταλλικού μεγέθους.



Σχήμα 6-22: Περιοχή του φάσματος περιθλασιμετρίας ακτίνων-X από 2θ 16,6 μέχρι 20 που δείχνει τη διαφοροποίηση της αιχμής του πορτλανδίτη της φυσικής κόνιας NL σε αργή και γρήγορη ενυδάτωση.



Σχήμα 6-23: Περιοχή του φάσματος περιθλασιμετρίας ακτίνων-X από 2θ 16 μέχρι 20 που δείχνει τη διαφοροποίηση της αιχμής του πορτλανδίτη της φυσικής υδραυλικής κόνιας NHL σε αργή και γρήγορη ενυδάτωση.

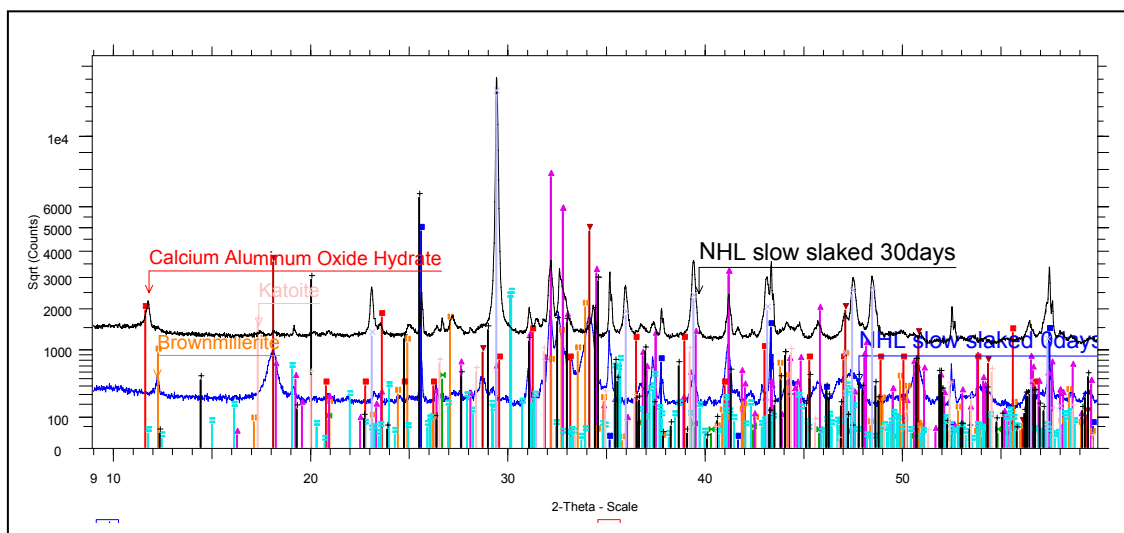
Από την πειραματική διαδικασία προέκυψε το σημαντικό συμπέρασμα, ότι η ταχύτητα της διαδικασίας ανθρακικοποίησης του πορτλανδίτη, είναι συνάρτηση του μεγέθους των κρυσταλλιτών. Συγκεκριμένα η κόνια NL με το μικρότερο μέγεθος κρυσταλλιτών του πορτλανδίτη (Σχ. 6-18), δείχνει μια ποσότητα ανθρακικοποίησης, μετατροπή του πορτλανδίτη σε ανθρακικά κατά 60%. Σε αντίθεση στην κόνια NL με το μεγαλύτερο μέγεθος κρυσταλλιτών του πορτλανδίτη, (Σχ. 6-19) μόνο το 25% του πορτλανδίτη μετατρέπεται σε ανθρακικό ασβέστιο, στην ίδια χρονική περίοδο. Η ανθρακικοποίηση του πορτλανδίτη χαμηλής κρυσταλλικότητας (μικρές τιμές μεγέθους κρυσταλλιτών)



είναι 2.4 φορές γρηγορότερη από αυτή του υψηλής κρυσταλλικότητας (μεγάλες τιμές κρυσταλλιτών). Η συμπεριφορά του αυτή δικαιολογεί πλήρως τον χαρακτηρισμό του πορτλανδίτη (με μικρό μέγεθος κρυσταλλιτών) ως νανοϋλικό .

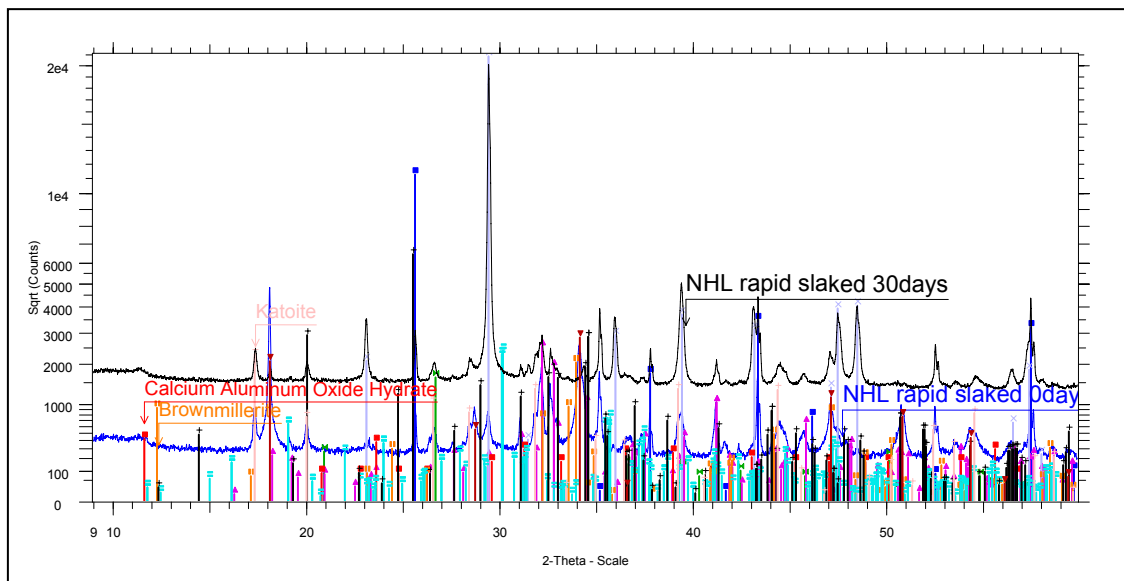
Το πολύ σημαντικό συμπέρασμα από τα παραπάνω είναι ότι η ταχύτητα ανθρακικοποίησης είναι αντιστρόφως ανάλογη του μέγεθος κρυσταλλιτών.

Η σύγκριση του συνθετικού λαρνίτη, με αυτόν του τελικού δείγματος, έδειξε ότι το μέγεθος των κρυσταλλιτών στο συνθετικό λαρνίτη είναι διπλάσιο του αντίστοιχου του φυσικού δείγματος. Επίσης στον φυσικό λαρνίτη, διαπιστώθηκε μικρή αντικατάσταση του Ca από τα στοιχεία Na και Fe^{2+} . Τόσο η παρουσία περίσσειας Ca, όσο και η αντικατάσταση που αναφέρθηκε, πιθανόν να επηρεάζουν την κρυσταλλικότητα του λαρνίτη στο τελικό δείγμα. Ο Fe^{2+} έναντι του Fe^{3+} εξηγείται από την αναγωγική ατμόσφαιρα που δημιουργείται από την παρουσία CO_2 , λόγω της θερμικής διάσπασης του ασβεστίτη.



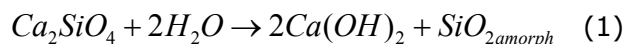
Σχήμα 6-24: Ακτινοδιάγραμμα ακτίνων-X φυσικής υδραυλικής κονίας αργής ενυδάτωσης

Στα ακτινοδιαγράμματα περιθλασιμετρίας ακτίνων-X των Σχημάτων 6-24 και 6-25, παρουσιάζονται οι ένυδρες φάσεις των ασβεστοαργιλικών ενώσεων (calcium aluminates), σε συνάρτηση με το χρόνο. Συγκεκριμένα το Σχ 6-24, παρουσιάζεται το ακτινοδιάγραμμα περιθλασιμετρίας ακτίνων-X, για τις κονίες NHL στις 0 και 30 ημέρες. Το Σχ 6-25, παρουσιάζει το ακτινοδιάγραμμα περιθλασιμετρίας ακτίνων-X, της κονίας NHL γρήγορης σβέσης. Και στις δυο διαδικασίες σβέσης (αργή και γρήγορη), σχηματίζονται ένυδρες ασβεστο-αργιλικές φάσεις (calcium aluminate hydrate) και κατοϊτης. Η διαφορά μεταξύ τους είναι ότι στην διαδικασία αργής σβέσης, το calcium aluminate hydrate σχηματίζεται σε μεγαλύτερη ποσότητα από ότι ο κατοϊτης. Το αντίθετο αληθεύει στην περίπτωση της διαδικασίας γρήγορης σβέσης, όπου υπάρχουν μεγαλύτερες ποσότητες κατοϊτη και σημαντικά μικρότερες ποσότητες calcium aluminate hydrate .



Σχήμα 6-25: Ακτινοδιάγραμμα ακτίνων-X φυσικής υδραυλικής κονίας γρήγορης ενυδάτωσης

Ο μηχανισμός διάσπασης του λαρνίτη, όπως ήδη αναφέρθηκε δίδεται από τις αντιδράσεις :



Από τις παραπάνω αντιδράσεις οφείλει να διευκρινιστεί, αν το άμορφο υλικό είναι SiO_2 , άμορφες φάσεις C-S-H ή και κρυσταλλικές που δεν προσδιορίστηκαν.

Όπως ήδη αναφέρθηκε, ο πορτλανδίτης από την διάσπαση του λαρνίτη μετατρέπεται σε ασβεσίτη λόγω της παρουσίας του CO_2 , στην πειραματική διαδικασία που ακολουθήθηκε και περιγράφηκε προηγουμένως. Το γεγονός αυτό καθιστά δύσκολο το προσδιορισμό πιθανών ένυδρων φάσεων Ca-Si-H, λόγω των πολλών ανακλάσεων από τις ανθρακικές φάσεις που σχηματίστηκαν στο δείγμα αλλά και αυτών του υπολειμματικού λαρνίτη. Η παρουσία άμορφου υλικού στο δείγμα δηλώνει την πιθανή παρουσία άμορφων φάσεων Ca-Si-H ή και κρυσταλλικών που αλληλεπικαλύπτονται από τις ανακλάσεις των ανθρακικών ορυκτών και του λαρνίτη. Η απομάκρυνση των ανθρακικών με HCl, έστω και αραιό δεν ενδείκνυται διότι διαλυτοποιεί το άμορφο υλικό και πιθανόν και τις ένυδρες φάσεις Ca-Si-H.

Για τους παραπάνω λόγους πραγματοποιήθηκε μια πρόσθετη σειρά πειραμάτων, με τον καθαρό συνθετικό λαρνίτη σε ατμόσφαιρα ελεύθερη από CO_2 , ώστε να αποφευχθεί ο σχηματισμός των ανθρακικών ορυκτών.

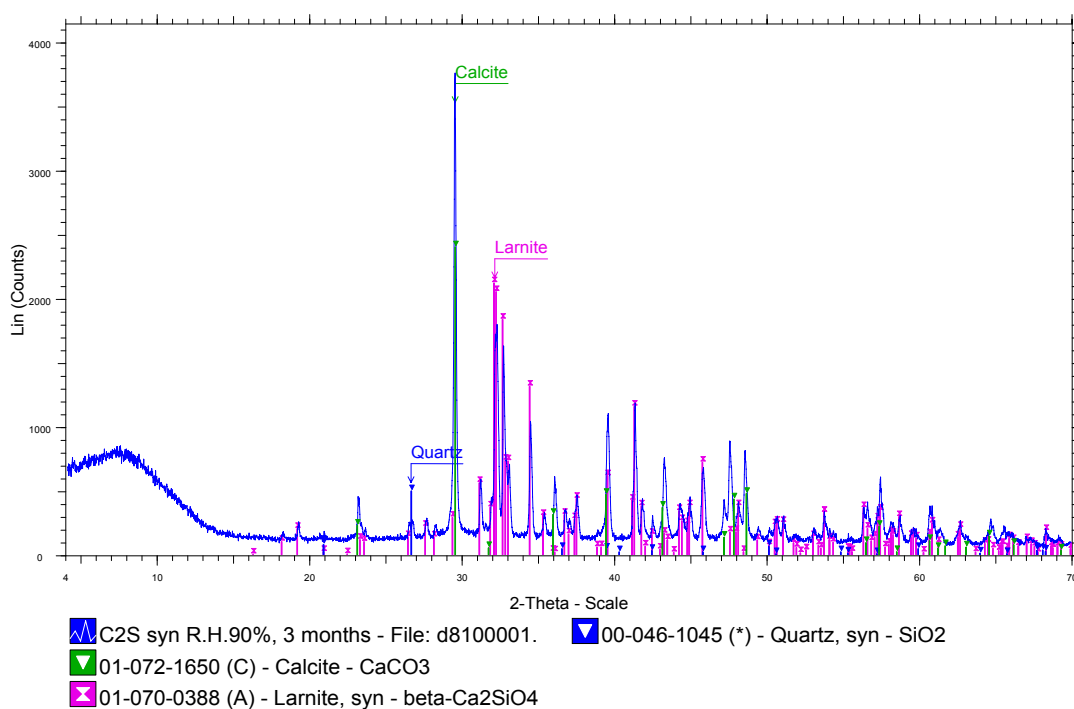


6.1.5. Πρόσθετη πειραματική διαδικασία

Η πρόσθετη πειραματική διαδικασία αφορούσε στον καθαρό συνθετικό λαρνίτη, ο οποίος εκτέθηκε με δύο διαφορετικές διατάξεις σε ατμόσφαιρα ελεύθερη από CO_2 , ενώ παράλληλα εκτέθηκε και σε σχετική υγρασία 90% παρουσία CO_2 για σύγκριση. Στην πρώτη διαδικασία, δημιουργήθηκε μια διάταξη, από την οποία περνούσε αέρας δια μέσου μιας στήλης κορεσμένης σε διάλυμα KOH , με σκοπό να δεσμεύεται το CO_2 με τον σχηματισμό K_2CO_3 . Η πειραματική διάταξη ήταν παρόμοια με αυτή που περιγράφηκε στην βασική πειραματική διάταξη (Σχ. 6-15), με τη διαφορά ότι υπήρξε προσθήκη από δύο στήλες με κορεσμένο υδατικό διάλυμα KOH . Στη δεύτερη διαδικασία ο καθαρός συνθετικός λαρνίτης, τοποθετήθηκε μέσα σε στήλη από βρασμένο απιονισμένο νερό, ελεύθερο από CO_2 .

Στα δείγματα της πρώτης σειράς, μετά από έκθεση δύο μηνών διαπιστώθηκε μικρή παρουσία ασβεσίτη, πιθανόν λόγω της μεγαλύτερης ποσότητας αέρα, επομένως μεγαλύτερης ποσότητας CO_2 , από αυτή που μπορούσε να δεσμεύσει το διάλυμα του KOH . Για το λόγο αυτό δεν συνεχίστηκε το συγκεκριμένο πείραμα.

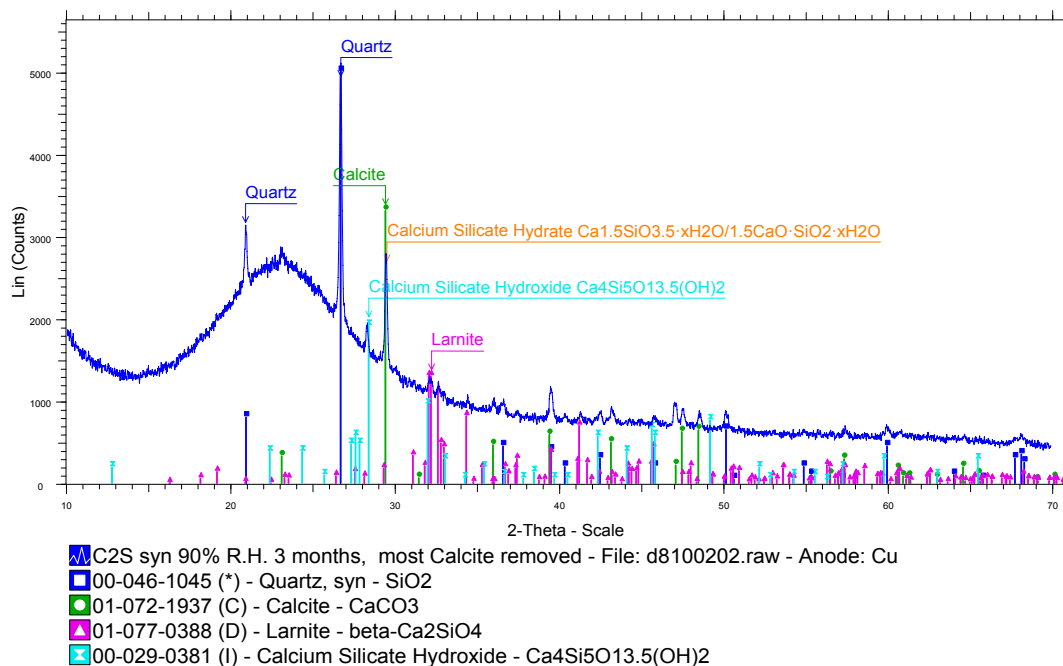
Το δείγμα από τη δεύτερη διάταξη καθώς και αυτό που εκτέθηκε σε σχετική υγρασία 90%, μετά από πάροδο τριών μηνών, πλύθηκε με ακετόνη, προκειμένου να σταματήσει η διαδικασία σχηματισμού ένυδρων φάσεων CSH . Στο δείγμα με τη σχετική υγρασία 90%, παρατηρήθηκε όπως αναμενόταν έντονη παρουσία ασβεσίτη, χωρίς την παρουσία πορτλανδίτη, καθώς και υπολειμματικού λαρνίτη (Σχ. 6-26).



Σχήμα 6-26: Συνθετικός λαρνίτης σε σχετική υγρασία 90% μετά από 3 μήνες



Το δείγμα μετρήθηκε εκ νέου μετά την αφαίρεση του ασβεστίτη με 2% HCl (Σχ. 6-27).

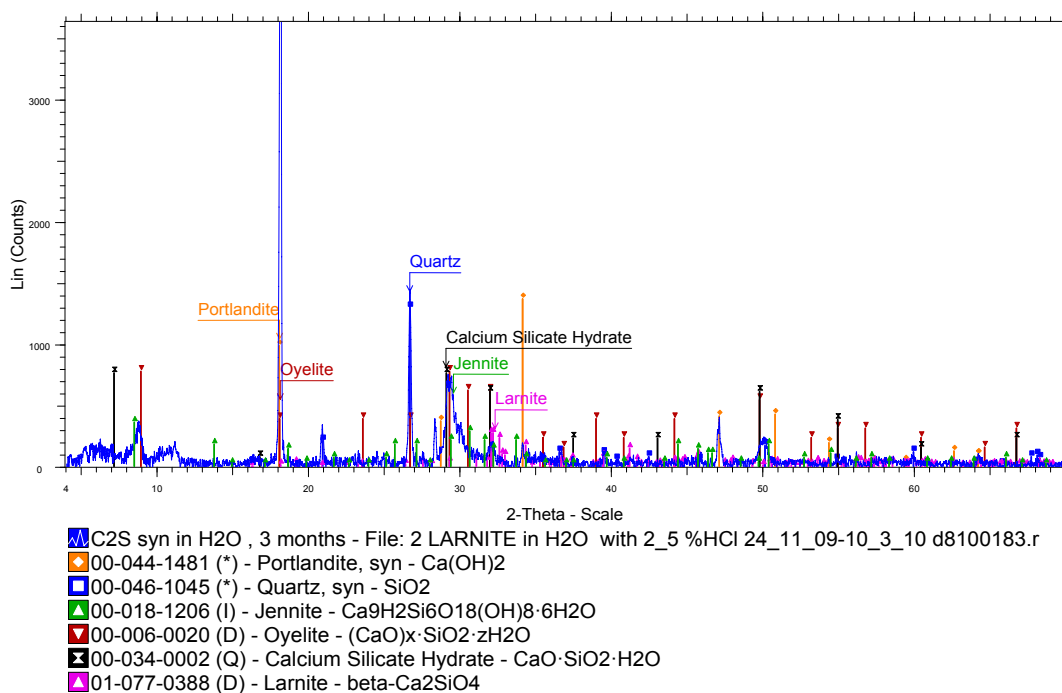


Σχήμα 6-27: Συνθετικός λαρνίτης σε σχετική υγρασία 90% για 3 μήνες, μετά από προσθήκη 2% HCl

Στο Σχήμα 6-27 παρατηρείται ελάχιστος υπολειμματικός ασβεστίτης και λαρνίτης, με έντονη την παρουσία άμορφου υλικού (υψηλή καμπύλη υποβάθρου, με ανάκλαση μεγάλου εύρους), καθώς και φάσεων *CSH* :

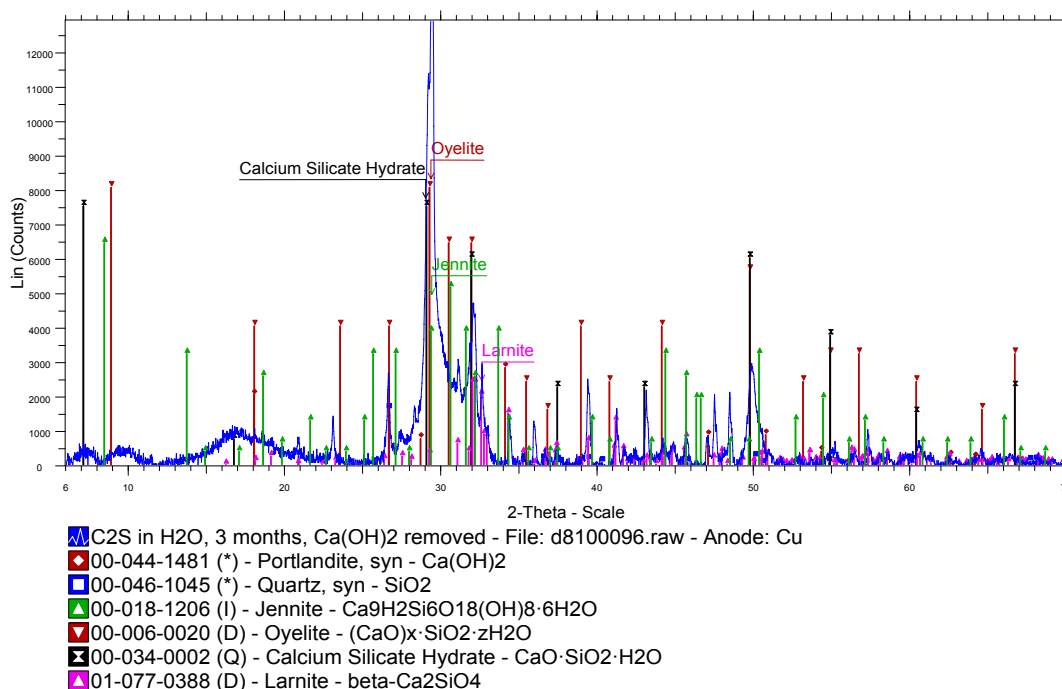
Calcium Silicate Hydrate $Ca_{1.5}SiO_{3.5} \cdot xH_2O / 1.5CaO \cdot SiO_2 \cdot xH_2O$ και

Calcium Silicate Hydroxide $Ca_4Si_5O_{13.5}(OH)_2$.



Σχήμα 6-28: Συνθετικός λαρνίτης σε νερό απουσία CO₂ μετά από 3 μήνες

Στο δείγμα που ήταν σε νερό (απουσία CO₂) μετά από προσθήκη 5% HCl είναι έντονη η παρουσία του πορτλανδίτη καθώς και υδραυλικών φάσεων *CSH* (Σχ.6-28).



Σχήμα 6-29: Συνθετικός λαρνίτης σε νερό απουσία CO₂ μετά από 3 μήνες, με προσθήκη διαλύματος ζάχαρης και πλύση με 2% HCl



Έτσι κρίθηκε απαραίτητη η εκ νέου μέτρησή του μετά την απομάκρυνση του πορτλανδίτη σε 20% διαλύματος ζάχαρης. Επειδή η ισχυρότερη ανάκλαση είναι πολύ κοντά σε αυτή του ασβεστίτη, έγινε και πρόσθετη πλύση αυτή τη φορά με διάλυμα 2% υδροχλωρικού οξέος. Όπως φαίνεται στο Σχήμα 6-29, δεν παρατηρήθηκε αλλοίωση του δείγματος, ενώ παράλληλα οι υδραυλικές φάσεις διακρίνονται με μεγάλη ευκρίνεια.

Από τα παραπάνω πειράματα προκύπτουν τα εξής:

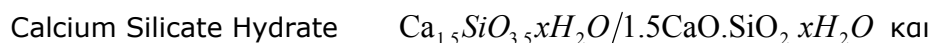
Σε περιβάλλον ελεύθερο από CO₂, όπως ήταν το δείγμα στο νερό, έχουμε διάσπαση του λαρνίτη και σχηματισμό πορτλανδίτη και φάσεων *CSH* :



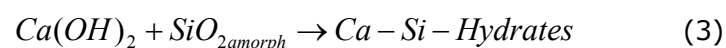
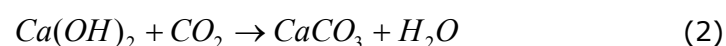
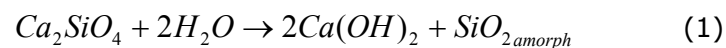
Οι πιθανότερες φάσεις είναι οι Jennite και Oyelite.

Σε ανοιχτή ατμόσφαιρα (CO₂ 0,03%) και σχετική υγρασία 90% έχουμε σχηματισμό ασβεστίτη, χωρίς την παρουσία πορτλανδίτη. Η διάσπαση του λαρνίτη σε πορτλανδίτη και άμορφο, οδηγεί στην άμεση ανθρακικοποίησή του, σε ασβεστίτη.

Η παρουσία του άμορφου υλικού, προφανώς άμορφο SiO₂ είναι εμφανής, μετά την απομάκρυνση του ασβεστίτη, με την καμπύλη υψηλού θορύβου που δημιουργείται στο σχετικό διάγραμμα περιθλασιμετρίας ακτίνων-Χ (Σχ.6-27). Ένα μικρό μέρος του λαρνίτη ενυδατώνεται σχηματίζοντας τις φάσεις:



Η διάσπαση του λαρνίτη γίνεται βάσει των παρακάτω αντιδράσεων:





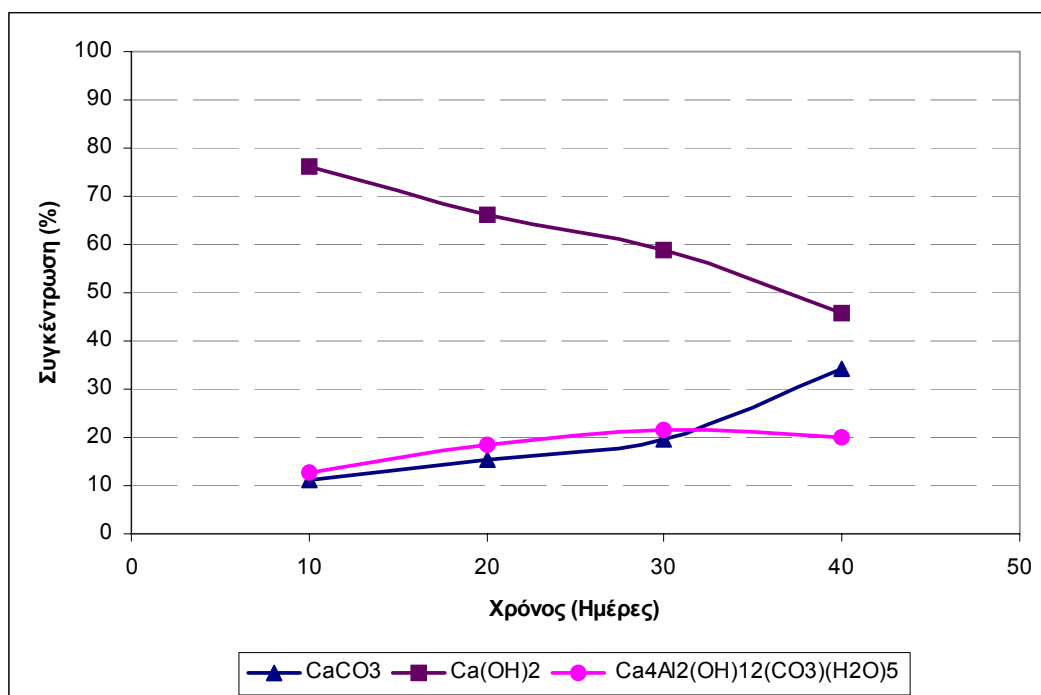
6.1.6. Αντιδράσεις μεταξύ Al_2O_3 και SiO_2 με πορτλανδίτη

6.1.6.α Αντιδράσεις Al_2O_3 με πορτλανδίτη

Στις μεταβολές που γίνονται στον φυσικό λαρνίτη (ενυδάτωση, ανθρακικοποίηση), παρατηρήθηκε και ο σχηματισμός της φάσης Calcium Aluminum Hydroxide Carbonate Hydrate $\text{Ca}_4\text{Al}_2(\text{OH})_{12}(\text{CO}_3)(\text{H}_2\text{O})_5$, με χαρακτηριστική ανάκλαση στα 7,554 Å. Η παρουσία της φάσης αυτής, οφείλεται προφανώς στην αντίδραση ελεύθερου Al_2O_3 του τελικού ψημένου προϊόντος, με τον πορτλανδίτη παρουσία CO_2 της ατμόσφαιρας. Το Al_2O_3 προέρχεται από την θερμική διάσπαση αργιλικών ορυκτών της αρχικής μαργαϊκής πρώτης ύλης, όπως είναι τα ορυκτά του ιλλίτη και μοντμοριλονίτη.

Προκειμένου να μελετηθεί ο μηχανισμός σχηματισμού της παραπάνω φάσης, έγινε ανάμιξη καθαρού α- Al_2O_3 (κορούνδιο) κοκκομετρίας 0,3 μικρών και πορτλανδίτη με την προσθήκη νερού. Το pH του μείγματος ήταν 12,3. Είναι γνωστό ότι η διαλυτότητα του α- Al_2O_3 , αυξάνεται με την αύξηση του pH.

Τα μίγματα πλύθηκαν και παρέμειναν με ακετόνη, μετά την έκθεσή τους σε συνθήκες περιβάλλοντος για 10, 20, 30 και 40 ημέρες, προκειμένου να διακοπεί κάθε πιθανή αντίδραση.



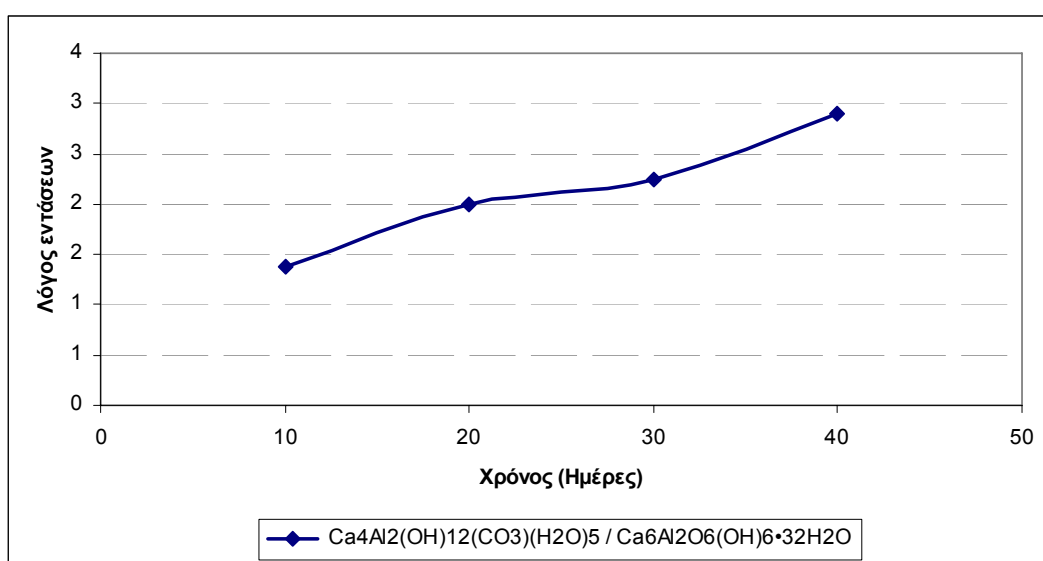
Σχήμα 6-30: Ορυκτολογικές μετατροπές με τη πάροδο χρόνου 10, 20, 30, 40 ημερών του μείγματος Al_2O_3 – Ca(OH)_2 – H_2O .



Παρατηρήθηκε σχηματισμός Calcium Aluminum Hydroxide Carbonate Hydrate $\text{Ca}_4\text{Al}_2(\text{OH})_{12}(\text{CO}_3)(\text{H}_2\text{O})_5$ και ασβεστίτη, με παράλληλη μείωση πορτλανδίτη.

Σε περιοχές του δείγματος που δεν εισχωρεί CO_2 , σχηματίζεται Calcium Aluminum Oxide Hydroxide Hydrate $\text{Ca}_6\text{Al}_2(\text{OH})_6 \cdot 32\text{H}_2\text{O}$. Επειδή δεν υπάρχει μοντέλο κρυσταλλικής δομής της παραπάνω φάσης, υπολογίζεται ποσοτικά, από τον λόγο των εντάσεων των δύο παραπάνω φάσεων, της ένυδρης ανθρακικής και της ένυδρης χωρίς ανθρακική ρίζα.

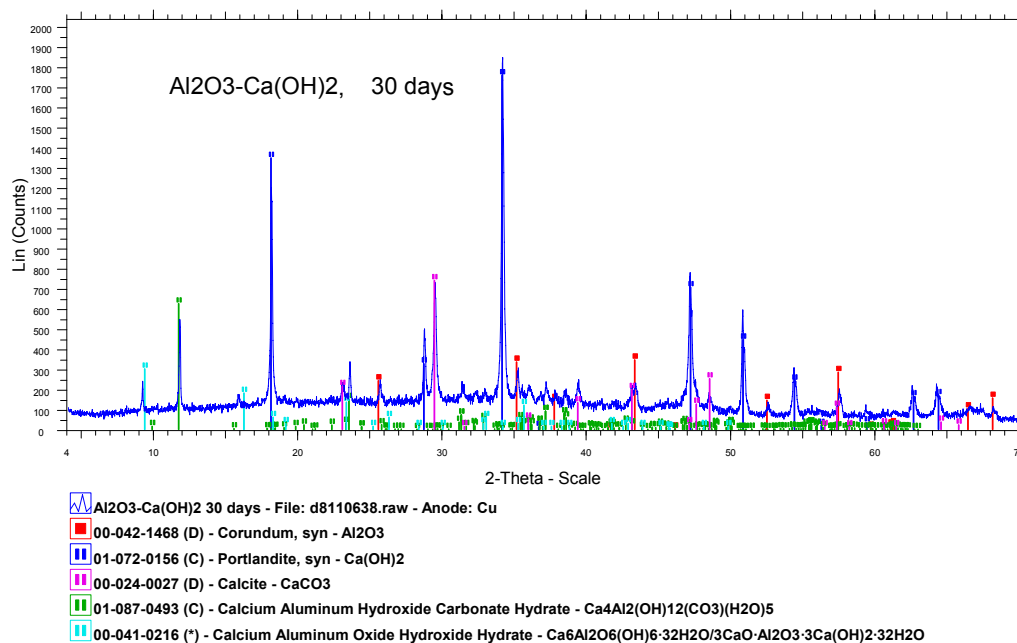
Από τις καμπύλες του Σχήματος 6-30, είναι εμφανής η αύξηση του ένυδρου ανθρακικού ασβεστίου αλουμινίου συναρτήσει του χρόνου, καθώς επίσης και η αύξηση του ασβεστίτη, με παράλληλη μείωση του πορτλανδίτη.



Σχήμα 6-31: Λόγος εντάσεων ένυδρης ανθρακικής φάσης Ca-Al προς ένυδρης φάσης Ca-Al χωρίς ανθρακική ρίζα.

Όπως είναι γνωστό (Περδικάτσης, 2003), ο λόγος των εντάσεων δυο ορυκτών σε ένα διάγραμμα περιθλασιμετρίας κόνεως ακτίνων $-X$, αποδίδει και το λόγο των περιεκτικότητων τους. Από το Σχήμα 6-31, είναι εμφανές ότι συναρτήσει του χρόνου αυξάνεται η ανθρακική ένυδρη φάση Ca-Al, με αντίστοιχη μείωση της ένυδρης μη ανθρακικής φάσης Ca-Al. Προφανώς αυτή η αύξηση της ένυδρης ανθρακικής φάσης Ca-Al δικαιολογείται και από το γεγονός ότι με την πάροδο του χρόνου εισχωρεί το CO_2 μέσα στο δείγμα οπότε ευνοείται ο σχηματισμός της.

Σε αντίστοιχο μείγμα απουσία CO_2 , δεν παρατηρήθηκε ο σχηματισμός της ένυδρης ανθρακικής φάσης Ca-Al, όπως ήταν αναμενόμενο.



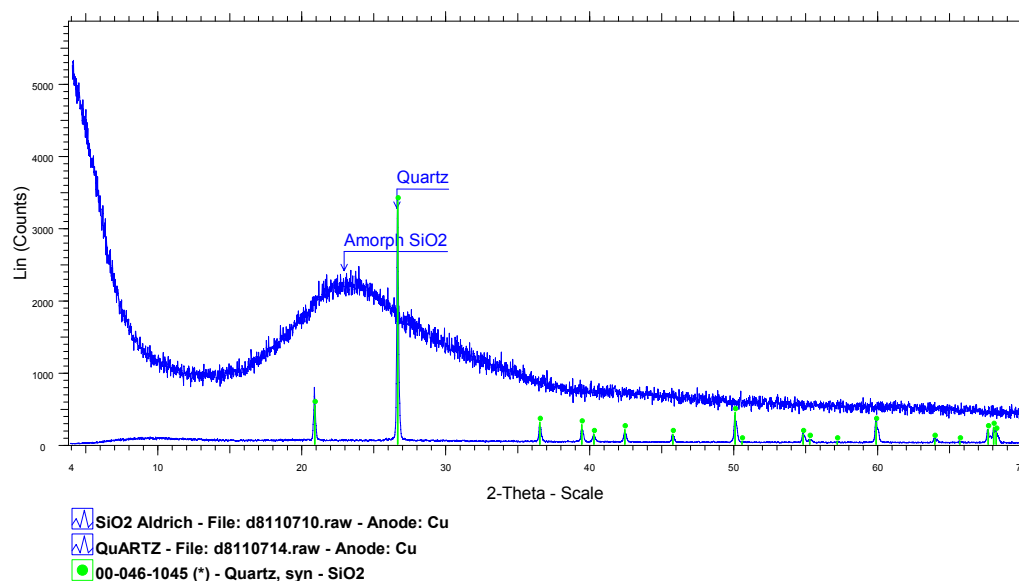
Σχήμα 6-32: Διάγραμμα περιθλασιμετρίας κόνεως ακτίνων- X μείγματος Al_2O_3 – πορτλανδίτη μετά από ωρίμανση 30 ημερών σε συνθήκες περιβάλλοντος.

Εκτός του κορουνδίου και του πορτλανδίτη του αρχικού μείγματος, είναι εμφανής ο σχηματισμός των ένυδρων φάσεων Ca- Al της ανθρακικής και της μη ανθρακικής φάσης, καθώς και ο σχηματισμός ασβεσίτη. Οι ανακλάσεις που χρησιμοποιήθηκαν στο Σχ. 6-31 για τον προσδιορισμό του λόγου των εντάσεων των ένυδρων φάσεων Ca-Al, είναι ο λόγος της δεύτερης προς την πρώτη ανάκλαση από το ακτινοδιάγραμμα του Σχήματος 6-32 (30 ημερών) και των αντίστοιχων από τα ακτινοδιαγράμματα των 10, 20 και 40 ημερών ωρίμανσης.

Στο φυσικό δείγμα λαρνίτη προσδιορίστηκε μόνο η ένυδρη ανθρακική φάση. Αυτό οφείλεται ενδεχομένως στην μικρή περιεκτικότητα ελεύθερου Al_2O_3 , το οποίο συναρτήσει του χρόνου μετατράπηκε εξολοκλήρου στην ένυδρη ανθρακική φάση.

6.1.6.β Αντιδράσεις SiO_2 με πορτλανδίτη

Προκειμένου να μελετηθεί η συμπεριφορά του άμορφου και κρυσταλλικού (χαλαζία) SiO_2 , παρασκευάστηκαν αντίστοιχα μείγματα με πορτλανδίτη και μελετήθηκαν με τον ίδιο τρόπο όπως τα μείγματα Al_2O_3 με πορτλανδίτη για 10, 20 και 30 ημέρες.

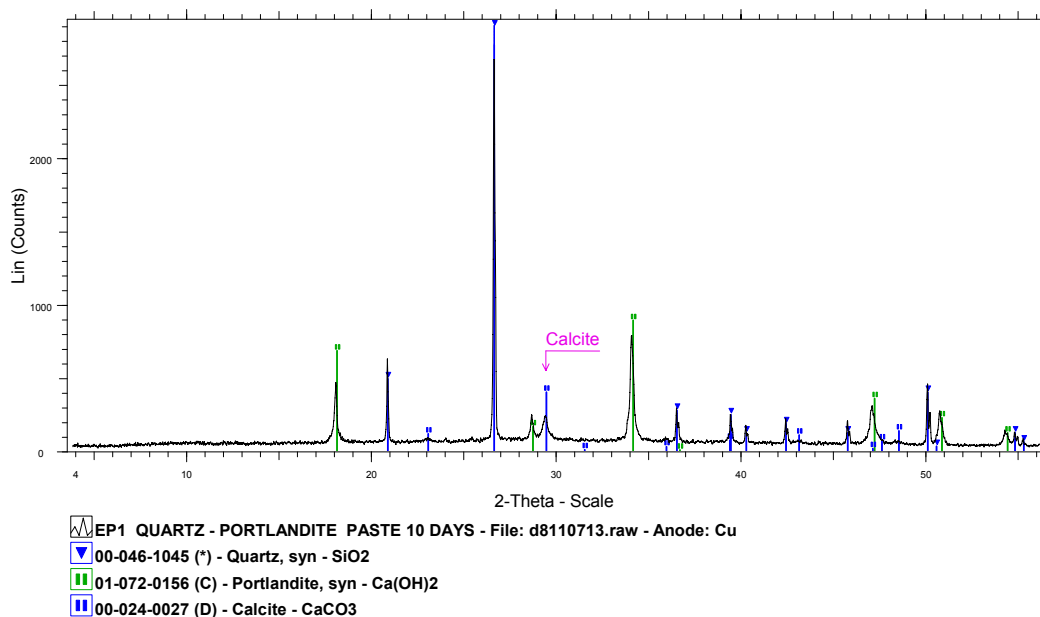


Σχήμα 6-33: Διάγραμμα περιθλασιμετρίας κόνεως ακτίνων-Χ μείγματος άμορφου SiO₂ – πορτλανδίτη μετά από ωρίμανση 10 ημερών σε συνθήκες περιβάλλοντος.

Στο Σχ. 6-33 παρουσιάζονται, ταυτόχρονα το άμορφο SiO₂ και το κρυσταλλικό στη μορφή του χαλαζία. Στο άμορφο υλικό δεν παρατηρούνται ανακλάσεις, αντίθετα καμπούρα υψηλού θορύβου, με μέγιστο περίπου στη γωνία 23° 2θ.

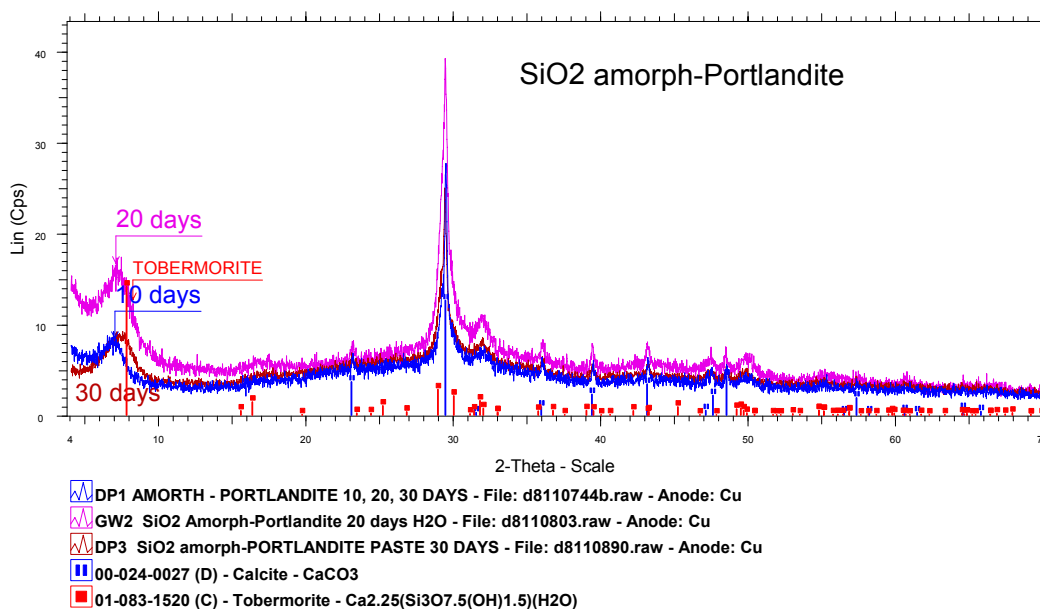
Από τη μελέτη και αξιολόγηση των διαγραμμάτων περιθλασιμετρίας κόνεως ακτίνων-Χ διαπιστώθηκε, ότι με πορτλανδίτη αντιδρά μόνο το άμορφο SiO₂ και όχι το κρυσταλλικό. Αυτό οφείλεται προφανώς στο μικρό μέγεθος κρυσταλλιτών του άμορφου SiO₂. Συγκεκριμένα, στο άμορφο SiO₂ μετρήθηκε μέγεθος κρυσταλλιτών 10-20 nm (100-200 Å).

Στα μείγματα χαλαζία και πορτλανδίτη, δεν παρατηρείται ο σχηματισμός νέων φάσεων (Σχ.6-34), παρά μόνο ασβεσίτη, που οφείλεται όπως ήδη αναφέρθηκε στην ανθρακικοποίηση του πορτλανδίτη.



Σχήμα 6-34: Διάγραμμα περιθλασιμετρίας κόνεως ακτίνων-Χ μείγματος κρυσταλλικού SiO_2 (χαλαζία) με πορτλανδίτη μετά από ωρίμανση 10 ημερών σε συνθήκες περιβάλλοντος.

Αντίθετα, στα μείγματα άμορφου SiO_2 με πορτλανδίτη παρατηρείται, ο σχηματισμός νέας φάσης tobermorite, όπως φαίνεται στο διάγραμμα περιθλασιμετρίας κόνεως ακτίνων-Χ του Σχ.6-35.



Σχήμα 6-35: Διάγραμμα περιθλασιμετρίας κόνεως ακτίνων-Χ μείγματος άμορφου SiO_2 με πορτλανδίτη μετά από ωρίμανση 10, 20 και 30 ημερών σε συνθήκες περιβάλλοντος.

Στο φυσικό λαρνίτη, ο οποίος μελετήθηκε σε διαφορετικούς χρόνους ωρίμανσης, δεν παρατηρήθηκε σχηματισμός tobermorite.



6.2. Έλεγχος μηχανικών ιδιοτήτων κονιαμάτων

Όπως έχει αναφερθεί οι τοιχοποιίες είναι σύνθετα υλικά που αποτελούνται από δομικές μονάδες (λιθοσώματα) όπως πλίνθοι, λίθοι κλπ. και ενώσεις (αρθρώσεις) που μπορεί να είναι κονιάματα με βάση την υδραυλική άσβεστο, ασβεστοκονιάματα κα. Επιπλέον οι τοιχοποιίες που συνθέτουν μνημειακά και ιστορικά κτίρια συχνά χαρακτηρίζονται από μικρή αντοχή σε εφελκυσμό.

Σε αυτήν την υπο- ενότητα παρουσιάζονται τα πειραματικά αποτελέσματα που σχετίζονται με τις μηχανικές ιδιότητες των φυσικών υδραυλικών κονιαμάτων, καθώς και οι συνδυαστικές ιδιότητες της δι-επιφάνειας μεταξύ των φυσικών υδραυλικών κονιαμάτων και του συμπαγούς οπτόπλινθου (αργιλικό λιθόσωμα, τούβλο) μέσω της αντοχής σε διάτμηση. Για το σκοπό αυτό έχουν σχεδιαστεί δύο πειραματικές διατάξεις.

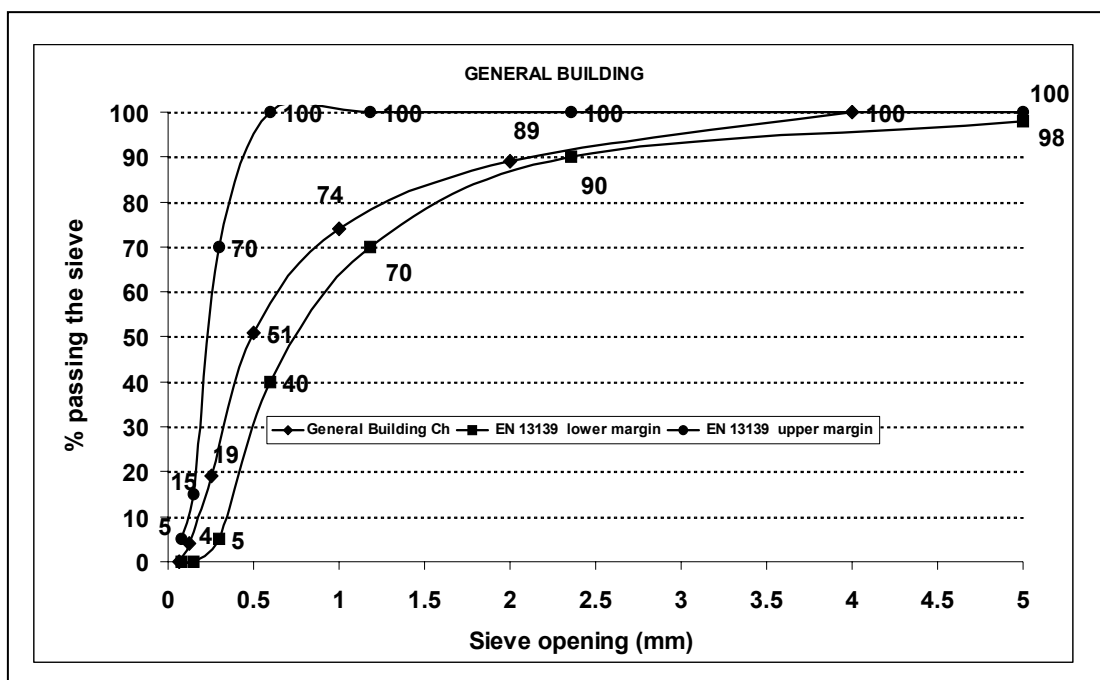
Τα αποτελέσματα μπορούν να χρησιμοποιηθούν για τον καθορισμό των χαρακτηριστικών και την ενδεχόμενη συμβατότητα με υπάρχουσες κατασκευές τοιχοδομών.

6.2.1. Προετοιμασία δοκιμών για δοκιμή θλιπτικής και εφελκυστικής αντοχής

Η κονία που χρησιμοποιήθηκε για την προετοιμασία των εξεταζόμενων κονιαμάτων ήταν το NHL αργής ενυδάτωσης. Η χημική και η ορυκτολογική ανάλυση της κονίας έχει δοθεί στον Πίνακα 6-3.

Για την δοκιμή θλιπτικής αντοχής παρασκευάστηκαν, κυλινδρικά δοκίμια με ύψος 95mm και διάμετρο 47 mm, ενώ για τη δοκιμή της εφελκυστικής αντοχής κυλινδρικά δοκίμια 28mm σε ύψος και διάμετρο 47 mm. Η αναλογία κονίας/ αδρανών / νερού ήταν 1:2:0,7.

Το αδρανές υλικό που χρησιμοποιήθηκε, ήταν χαλαζιακή άμμος. Για τον καθορισμό της κοκκομετρικής καμπύλης των αδρανών, πρέπει να είναι καθορισμένη η χρήση του κονιάματος. Τα κονιάματα που παρασκευάζονται σε αυτή τη διατρίβη αφορούν σε κονιάματα για τοιχοποιίες γενικής χρήσης, δηλαδή για συγκόλληση δομικών μονάδων. Στο Σχήμα 6-36 δίνεται η κοκκομετρική καμπύλη που επιλέχτηκε για τα αδρανή, καθώς και τα άνω και κάτω όρια του κανονισμού, σύμφωνα με το πρότυπο EN 13139. Η κοκκομετρική καμπύλη επιλέχθηκε δια δοκιμής και όπως φαίνεται και στο Σχήμα 6-36, είναι εντός των ορίων που επιβάλλει ο κανονισμός.



Σχήμα 6-36: Κοκκομετρική διαβάθμιση αδρανούς υλικού

Μετά τη μίξη το κονίαμα χυτεύθηκε προσεκτικά σε κυλινδρικά καλούπια από PVC, σε τρεις στρώσεις αφού για κάθε μία στρώση έγιναν 25 χτυπήματα με μία ράβδο, προκειμένου να γίνει καλή πάκτωση του υλικού. Μετά από 24 ώρες τα δοκίμια ξεκαλουπώθηκαν και μεταφέρθηκαν για ωρίμανση σε συνθήκες με 90% υγρασία.

6.2.2. Αποτελέσματα αντοχής σε θλίψη και εφελκυσμό

Τα δοκίμια είχαν υποβληθεί σε μονότονη αυξανόμενη φόρτιση μέχρι την αστοχία. Οι συνθήκες φόρτισης καταγράφονταν κατά τη διάρκεια της δοκιμής. Η μέση τιμή από σύνολο έξι δοκιμών, παρουσιάζονται στον Πίνακα 6-4, τόσο για την αντοχή σε θλίψη όσο και σε εφελκυσμό, για χρόνο ωρίμανσης 28 ημερών.

Πίνακας 6-4: Αντοχή σε θλίψη και εφελκυσμό του κονιάματος με βάση την κονία NHL αργής ενυδάτωσης

Αντοχή σε θλίψη στις 28 ημέρες		Αντοχή σε εφελκυσμό στις 28 ημέρες	
Μέση τιμή από 6 δοκίμια	2,53 MPa	Μέση τιμή από 6 δοκίμια	0,76 Mpa



6.2.3. Πρόσθετη διαδικασία μηχανικών αντοχών με χρήση συνθετικού λαρνίτη

Αν και είναι γνωστή η συμπεριφορά του λαρνίτη στις ιδιότητες αντοχής των κονιαμάτων που συμμετέχει, έγιναν πρόσθετες δοκιμές κονιαμάτων με παραγόμενες συνθετικές κονίες διαφορετικού ποσοστού σε λαρνίτη.

Σαν αδρανές χρησιμοποιήθηκε για τα κονιάματα διαβαθμισμένη χαλαζιακή άμμος. Δεν χρησιμοποιήθηκε ασβεστολιθική άμμος, δεδομένου ότι σχηματίζεται ασβεστίτης στο τελικό κονίαμα, ο οποίος δεν θα μπορούσε να αξιολογηθεί και διαφοροποιηθεί από τον πρωτογενή ασβεστίτη, από το ασβεστολιθικό αδρανές.

Παράχθηκαν τρεις κονίες Α, Β, C με την παρακάτω σύσταση:

Α : Πορτλανδίτη 40.4%, χαλαζία 16.62%, C₂S 43%.

Β: Πορτλανδίτη 70.4%, χαλαζία 8.3%, C₂S 21.5%.

C: Πορτλανδίτη 100%.

Στη συνέχεια έγιναν δοκίμια με αναλογία κονία προς αδρανές 1:2. Οι αντοχές σε θλίψη και εφελκυσμό των κυλινδρικών δοκιμίων που κατασκευάστηκαν, παρουσιάζονται στον Πίνακα 6-5.

Πίνακας 6-5: Αντοχή σε θλίψη και εφελκυσμό κονιαμάτων με βάση τις παραγόμενες κονίες Α, Β, C με συνθετικό λαρνίτη, σε αναλογία κονία προς χαλαζιακό αδρανές υλικό 1:2.

Χρόνος ωρίμανσης	Αντοχή σε θλίψη			Αντοχή σε εφελκυσμό		
	A	B	C	A	B	C
7 ημέρες	1,7	1,285	0,295	0,309	0,128	0,114
28 ημέρες	3,772	1,538	0,559	0,493	0,36	0,180
2 μήνες	3,472	1,866	0,648	0,577	0,357	0,193
3 μήνες	4,713	2,264	0,567	0,607	0,344	0,251

Συγκρίνοντας τις αντοχές των κονιαμάτων με βάση τις κονίες Α, Β, C και λαμβάνοντας υπόψη την αρχική ορυκτολογική σύσταση των κονιών, προκύπτει ότι η αύξηση της αντοχής τους, είναι ανάλογη της περιεκτικότητάς τους, σε λαρνίτη. Επομένως, δεν οφείλεται στα ποσοστά του πορτλανδίτη. Απόδειξη των παραπάνω είναι ότι τα δοκίμια με βάση την κονία C, δηλαδή αρχικής περιεκτικότητας 100% σε πορτλανδίτη, παρουσιάζουν τις μικρότερες αντοχές.



Οι δευτερογενείς φάσεις που σχηματίζονται από την διάσπαση του λαρνίτη, άμορφες και κρυσταλλικές, συμβάλουν στην διαμόρφωση της τελικής αντοχής συναρτήσει του χρόνου, όπως αποδεικνύεται στην παρούσα διατριβή.

Η έρευνα συνεχίζεται προκειμένου να μελετηθεί η ορυκτολογία των δοκιμίων των κονιαμάτων, μετά τις δοκιμές αντοχών και να συσχετιστεί με αυτές. Ιδιαίτερα θα μελετηθούν, οι αλλαγές στην ορυκτολογία του δοκιμίου σε συνάρτηση με το βάθος από την επιφάνεια του.



6.3. Μηχανικές ιδιότητες της δι-επιφάνειας (Αντοχή σε διάτμηση)

Ο σκοπός αυτής της υπο-ενότητας ήταν η προσέγγιση και ο καθορισμός της μηχανικής συμπεριφοράς των δι-επιφανειών σε τοιχοποιίες ιστορικών κτιρίων. Ως αποτέλεσμα χρησιμοποιήθηκαν πανομοιότυπα υλικά με αυτά των ιστορικών κτιρίων, όπως είναι η υδραυλική άσβεστος και οι πλίνθοι από άργιλο. Η υδραυλική άσβεστος όπως έχει ήδη εκτενώς αναλυθεί στα προηγούμενα κεφάλαια, παρασκευάστηκε, με όπτηση μαργαϊκών ασβεστόλιθων που είναι διαθέσιμες στο νησί της Κρήτης. Μετά από την αέρια σβέση, στο τελικό προϊόν η άσβεστος (CaO) έχει μετατραπεί σε πορτλανδίτη (Ca(OH)_2).

6.3.1. Υλικά και προετοιμασία δοκιμών δυο και τριών στρωμάτων.

Τα τούβλα που χρησιμοποιήθηκαν για την κατασκευή των δοκιμών ήταν συμπαγείς οπτόπλινθοι. Οι διαστάσεις τους ήταν 100mm μήκος x 50mm πλάτος x 50mm ύψος. Πριν την κατασκευή των δοκιμών, τα τούβλα εμποτίστηκαν σε νερό για 10 λεπτά. Το πάχος του κονιάματος ήταν 10 mm σε όλα τα δοκίμια. Οι διπλέτες και οι τριπλέτες που παρουσιάζονται παρακάτω ωρίμασαν για 7 μέρες σε συνθήκες εργαστηρίου. Με σκοπό την τυποποίηση των δοκιμών και την επίτευξη της καθετότητας, κατασκευάστηκαν διαφορετικά είδη μεταλλικών καλουπιών (Σχήμα 6-37).



Σχήμα 6-37: Διαφορετικοί τύποι μεταλλικών καλουπιών

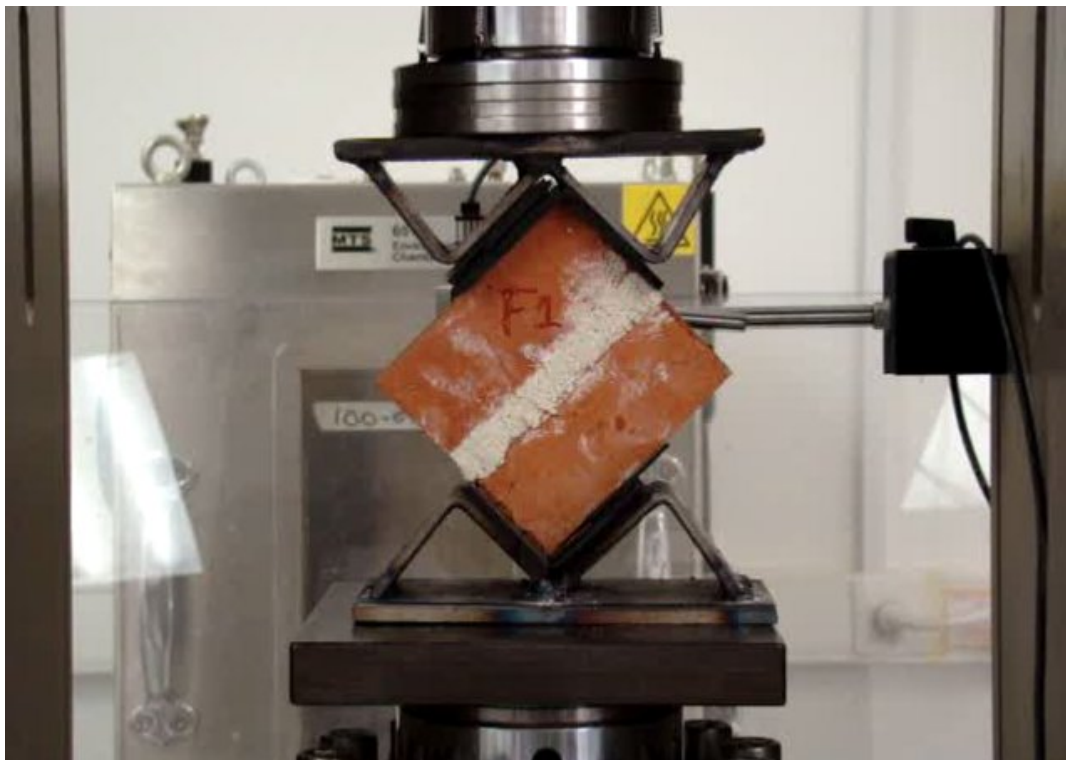
Δυο είναι οι διατάξεις που σχεδιάστηκαν και ως αποτέλεσμα δύο ειδών και τα αντίστοιχα αποτελέσματα. Το Σχήμα 6-38 παρουσιάζει την πρώτη διάταξη που σχεδιάστηκε και την τριπλέτα, η οποία αποτελείται από τρία τούβλα και δυο στρώσεις (ενώσεις από κονίαμα) κονιάματος. Το Σχήμα 6-39 παρουσιάζει την δεύτερη διάταξη που σχεδιάστηκε για τη δοκιμή σε διάτμηση με διπλέτες. Και οι δυο διατάξεις δοκιμάστηκαν προκειμένου να καθορίσουν την διατμητική αντοχή, της δι-επιφάνειας μεταξύ κονιάματος και τούβλου. Από το Σχήμα 6-38 φαίνεται ξεκάθαρα ότι οι



οριζόντιες κινήσεις είχαν εμποδιστεί και το μεσαίο τούβλο ήταν ελεύθερο να κινηθεί κάθετα. Κατακόρυφη ομοιόμορφη φόρτιση εφαρμόστηκε με σταθερό ρυθμό αναγκάζοντας το δεσμό του κονιάματος με το τούβλο να αστοχήσει. Ως επακόλουθο καθορίστηκε η μέγιστη τάση διάτμησης.



Σχήμα 6-38: Διάταξη δοκιμής σε διάτμηση τριπλέτας



Σχήμα 6-39: Διάταξη δοκιμής σε διάτμηση διπλέτας με διαγώνια φόρτιση



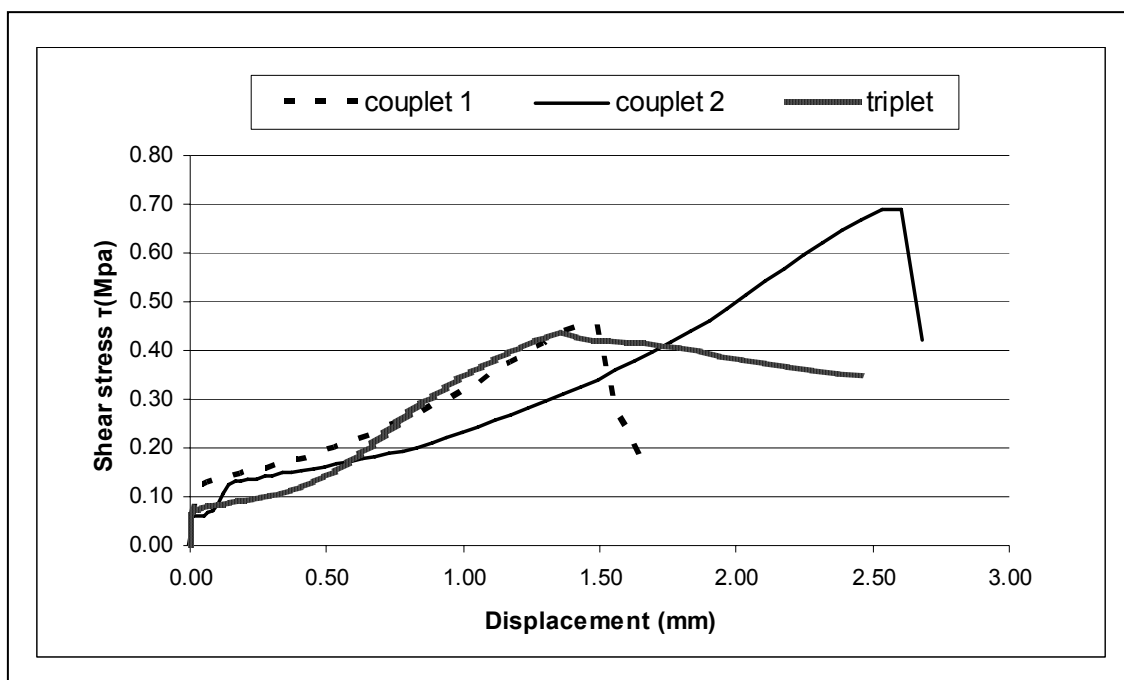
Στα Σχήματα 6-38 και 6-39 φαίνονται, ξεκάθαρα οι δυνάμεις που ασκήθηκαν σε κάθε διάταξη. Στην πρώτη περίπτωση η διατμητική τάση ισούται, με το λόγο της δύναμης F προς την επιφάνεια $A1$ διαιρουμένης δια 2 εξαιτίας της ύπαρξης δυο δι-επιφανειών. Υιοθετείται η παραδοχή ότι οι πλευρικές δυνάμεις είναι μηδενικές. Οι οριζόντιες στηρίξεις είναι σε θέση να εμποδίσουν την αστοχία εκτός επιπέδου. Στην διάταξη που απεικονίζεται στο Σχήμα 6-39, η διατμητική τάση ισούται με τη συνισταμένη δύναμη, η οποία είναι παράλληλη στην δι-επιφάνεια προς την επιφάνεια $A2$. Η συνιστώσα δύναμη ισούται με $F \sin(45^\circ)$. Έως σήμερα οι δύο διατάξεις έχουν δοκιμαστεί μόνο με δοκίμια από τούβλο και κονίαμα από υδραυλική άσβεστο αργής ενυδάτωσης, σε χρόνο ωρίμανσης ίσο με 7 ημέρες. Προκειμένου να καθοριστεί η διατμητική αντοχή και σε άλλους χρόνους ωρίμανσης τα πειράματα συνεχίζονται.

6.3.2. Αποτελέσματα μελέτης μηχανικών ιδιοτήτων δι-επιφάνειας

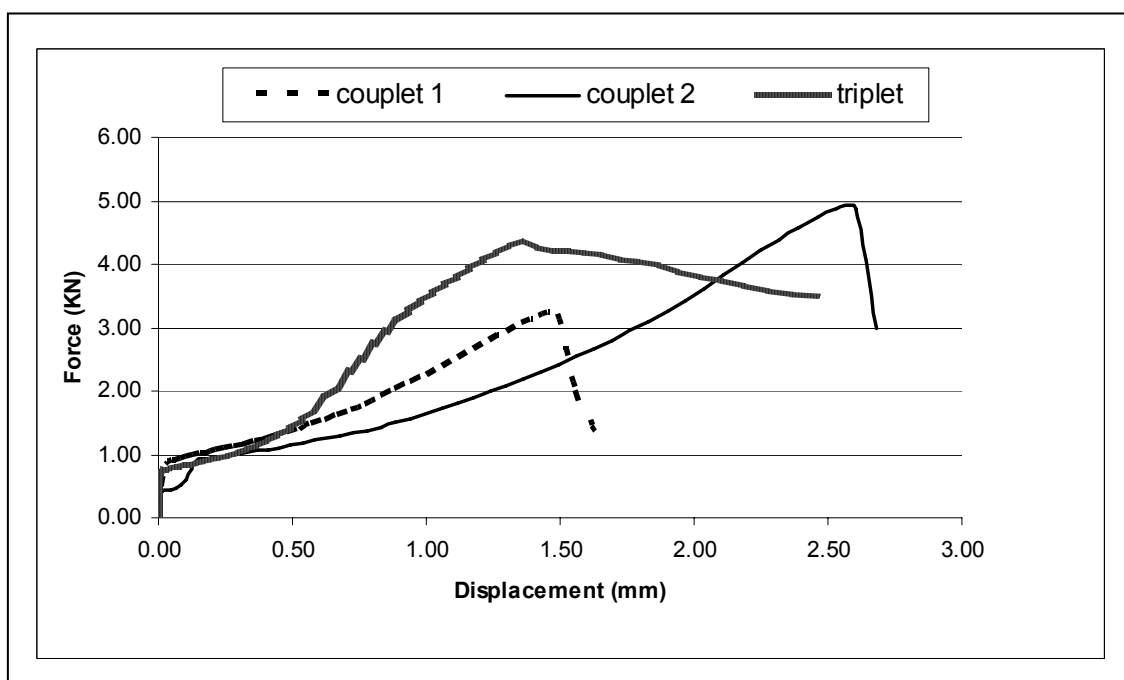
Σε όλες τις περιπτώσεις τα αποτελέσματα μπορούν να ληφθούν με δυο τρόπους: α) ως μια γραφική παράσταση δύναμης/ μετατόπισης, β) ως μια γραφική παράσταση shear stress/ shear normal stress για διαφορετικές καθορισμένες τιμές τάσης. Τα αποτελέσματα από την πρώτη σειρά (σετ) γραφικών παραστάσεων θα βοηθήσουν στον καθορισμό της μέγιστης δύναμης (τάσης) που η δι-επιφάνεια μπορεί να δεχτεί πριν τη δημιουργία διαρροής. Αυτή η τιμή μπορεί μετά να χρησιμοποιηθεί στη λύση της normal shear stresses κατά μήκος της δι-επιφάνειας.

Προκειμένου να καθορίσουμε τη διατμητική αντοχή σχεδιάστηκαν καμπύλες της τάσης διάτμησης σε συνάρτηση με τη μετατόπιση. Τα αποτελέσματα αυτού του σταδίου θεωρούνται περισσότερο ποιοτικά. Τα αποτελέσματα περιγράφονται και συζητούνται παρακάτω. Τα Σχήματα 6-40 και 6-41 παρουσιάζουν την γραφική παράσταση τάσης διάτμησης – μετατόπισης και δύναμης – μετατόπισης αντίστοιχα σε δύο διπλέτες και μια τριπλέτα μετά από ωρίμανση 7 ημερών.

Η τάση διάτμησης κυμαίνεται από 0,4 σε 0,7 MPa, ενώ η εφαρμοζόμενη δύναμη τη στιγμή της αστοχίας κυμαίνεται μεταξύ 3000 και 5000N. Από τα παραπάνω δοκίμια είναι προφανές ότι δεν υπάρχει πλαστική ζώνη πριν την αστοχία. Απεναντίας, τα προκαταρκτικά αποτελέσματα της τριπλέτας υποδηλώνουν ότι η τριπλέτα παρουσιάζει διαφορετική συμπεριφορά. Εντούτοις αυτό μπορεί να οφείλεται στην γεωμετρία και τους περιορισμούς της διάταξης. Προκειμένου να υπάρξουν ασφαλή συμπεράσματα, χρειάζονται περισσότερα πειράματα.



Σχήμα 6-40: Σύγκριση αποτελεσμάτων τάσης διάτμησης-μετατόπισης μεταξύ των δυο διατάξεων (δοκίμια διπλέτας και τριπλέτας)



Σχήμα 6-41: Σύγκριση αποτελεσμάτων δύναμης-μετατόπισης μεταξύ των δυο διατάξεων (δοκίμια διπλέτας και τριπλέτας)

6.3.3. Τρόποι αστοχίας

Τα αποτελέσματα δείχνουν ότι όλα τα είδη αστοχίας τα οποία έχουν περιγραφεί στο κεφάλαιο 2 έχουν παρουσιαστεί. Επιπρόσθετα, όπως φαίνεται στο Σχήμα 6-42, όλα τα είδη σπασίματος μπορούν να εμφανιστούν ακόμη και σε ένα δοκίμιο τριπλέτας



ταυτοχρόνως. Η έρευνα συνεχίζεται προκειμένου να καθοριστεί αν ο τρόπος αστοχίας επηρεάζει την διατμητική αντοχή της δι-επιφάνειας κονιάματος – τούβλου.



Σχήμα 6-42: Τρόπος αστοχίας



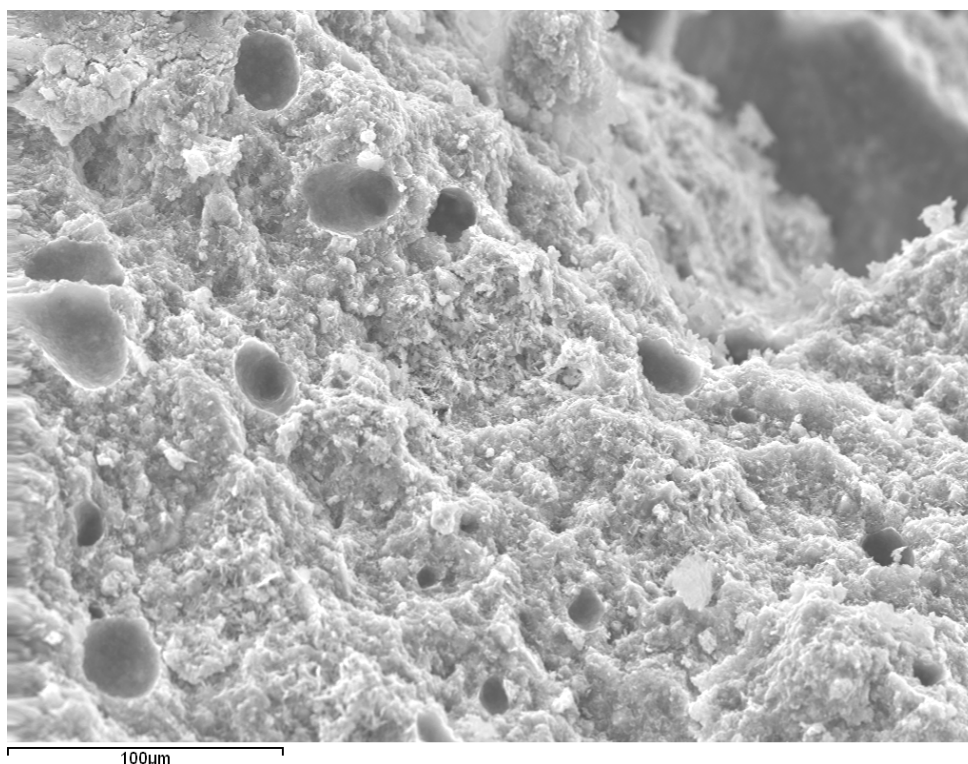
6.4. Μελέτη δι-επιφάνειας με τη βοήθεια αναλυτικών τεχνικών (SEM- EDS)

Όπως ήδη αναφέρθηκε στο κεφάλαιο 4.5.2 η Ηλεκτρονική Μικροσκοπία Σάρωσης (Electron Scanning Microscopy, SEM) προσφέρει υψηλή διακριτική ικανότητα για απεικόνιση επιφανειών.

Εφόσον υπάρχουν διακριτές ορυκτές φάσεις με μέγεθος μεγαλύτερο της εκάστοτε διακριτικής ικανότητας του μικροσκοπίου, με τη βοήθεια φασματομέτρου διασκορπιζόμενης ενέργειας ακτίνων-Χ (EDS) μπορεί να γίνει ποιοτική χημική ανάλυση των επιμέρους φάσεων ή και ποσοτική με τη βοήθεια κατάλληλων δειγμάτων αναφοράς.

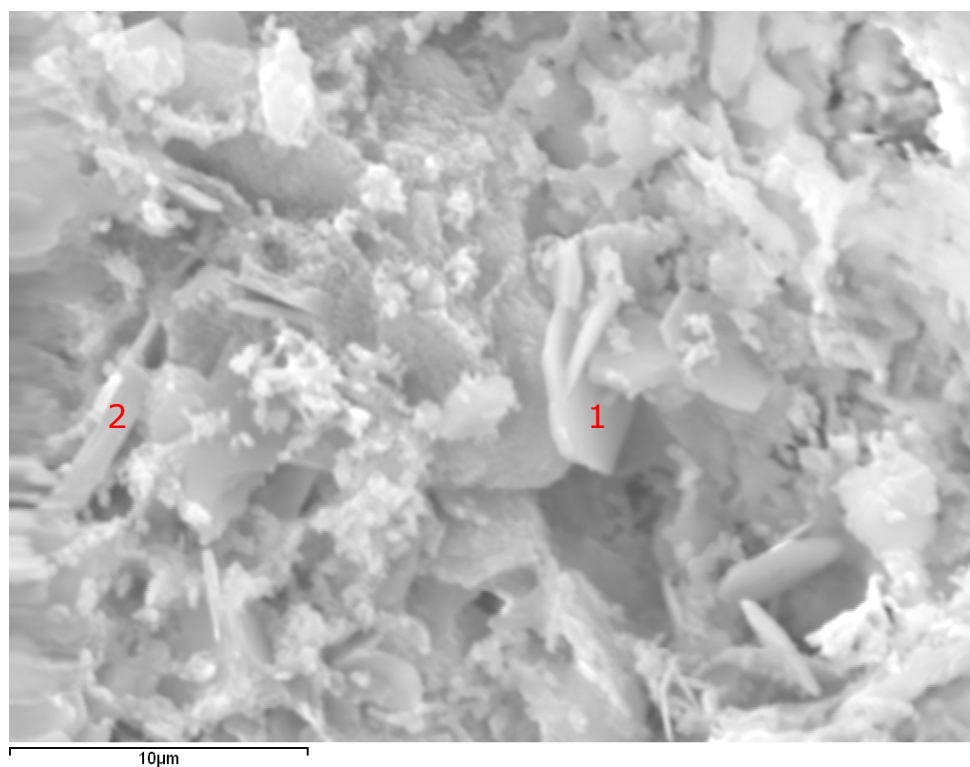
Το μικρό μέγεθος των επί μέρους φάσεων του υλικού που μελετήθηκε, δεν επιτρέπει τον σαφή διαχωρισμό τους με την Ηλεκτρονική Μικροσκοπία Σάρωσης και φυσικά και την ποιοτική και ποσοτική ανάλυσή τους.

Στις εικόνες που ακολουθούν γίνεται μία περιγραφή με βάση τα μορφολογικά χαρακτηριστικά των δειγμάτων που μελετήθηκαν.

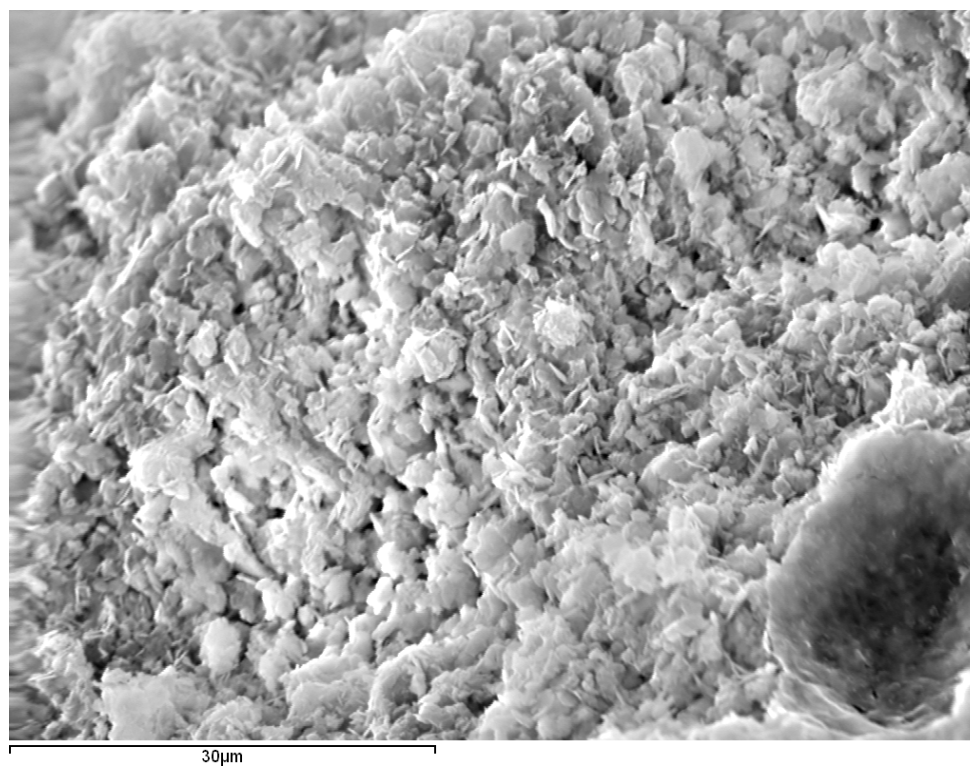


Σχήμα 6-43: Φωτογραφία από ηλεκτρονικό μικροσκόπιο της κονίας CPA στο χρόνο $t=0$.

Στο Σχήμα 6-43 δεν διακρίνονται συγκεκριμένες φάσεις, όμως φαίνονται διάσπαρτοι πόροι, στην επιφάνεια των οποίων αναπτύσσεται πορτλανδίτης λόγω της ενυδάτωσης του CaO .



Σχήμα 6-44: Φωτογραφία από ηλεκτρονικό μικροσκόπιο της κονίας CPA στο χρόνο $t=0$, σε μεγαλύτερη μεγέθυνση.

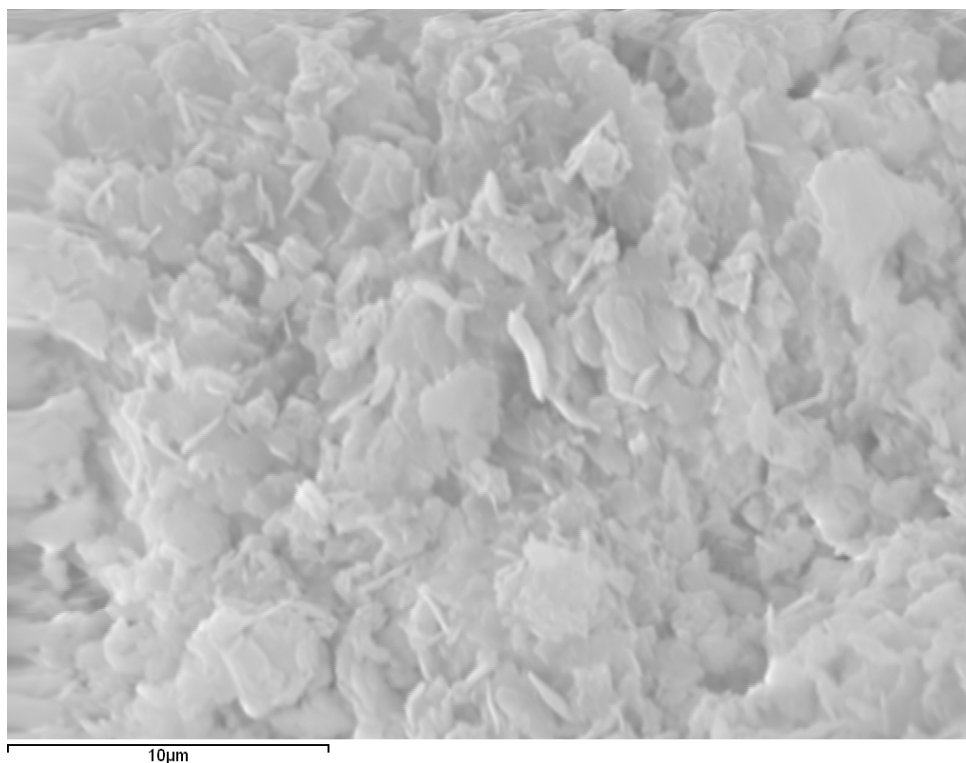


Σχήμα 6-45: Φωτογραφία από ηλεκτρονικό μικροσκόπιο της κονίας CPA στο χρόνο $t=30$.



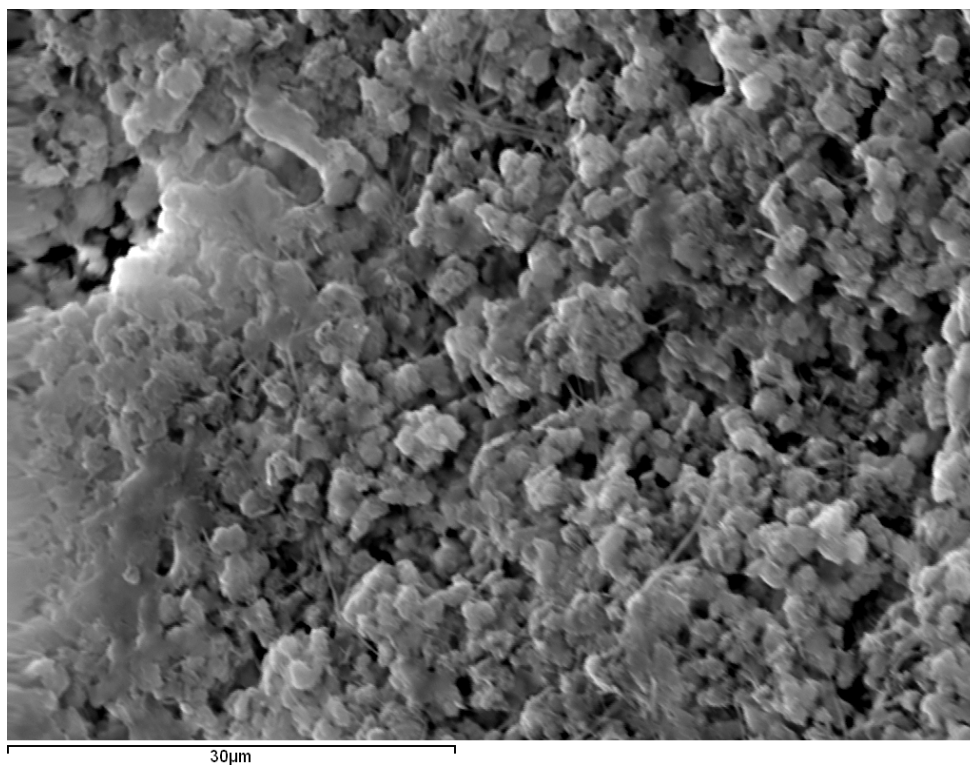
Στο Σχήμα 6-44 διακρίνονται ιδιόμορφα εξαγωνικά φυλλάρια κρυστάλλων πορτλανδίτη (Σημείο 1), που αναπτύσσονται στο δείγμα μετά την γρήγορη ενυδάτωσή του. Ο πορτλανδίτης κρυσταλλώνεται στο τριγωνικό σύστημα. Ο σχηματισμός των εξαγωνικών φυλλαρίων οφείλεται στη βίαιη ενυδάτωση του CaO με έντονη εξώθερμη αντίδραση, με αποτέλεσμα τον σχηματισμό καλά κρυσταλλωμένου πορτλανδίτη, όπως έχει ήδη αναφερθεί στην ενότητα 6.1.4. Ο λαρνίτης (Σημείο 2) αναπτύσσεται σε επιμήκεις πρισματικούς κρυστάλλους.

Στο Σχήμα 6-45 δε διακρίνονται συγκεκριμένες φάσεις. Οι βελόνες, με μήκος 1.5 -2 μ , είναι πιθανόν δευτερογενείς φάσεις που σχηματίστηκαν από τη διάσπαση και μετασχηματισμό του λαρνίτη. Ο αριθμός των πόρων είναι μικρότερος έναντι αυτών με $t=0$, προφανώς λόγω της πλήρωσής τους με ανθρακικά και δευτερογενή ορυκτά από την διάσπαση του λαρνίτη.

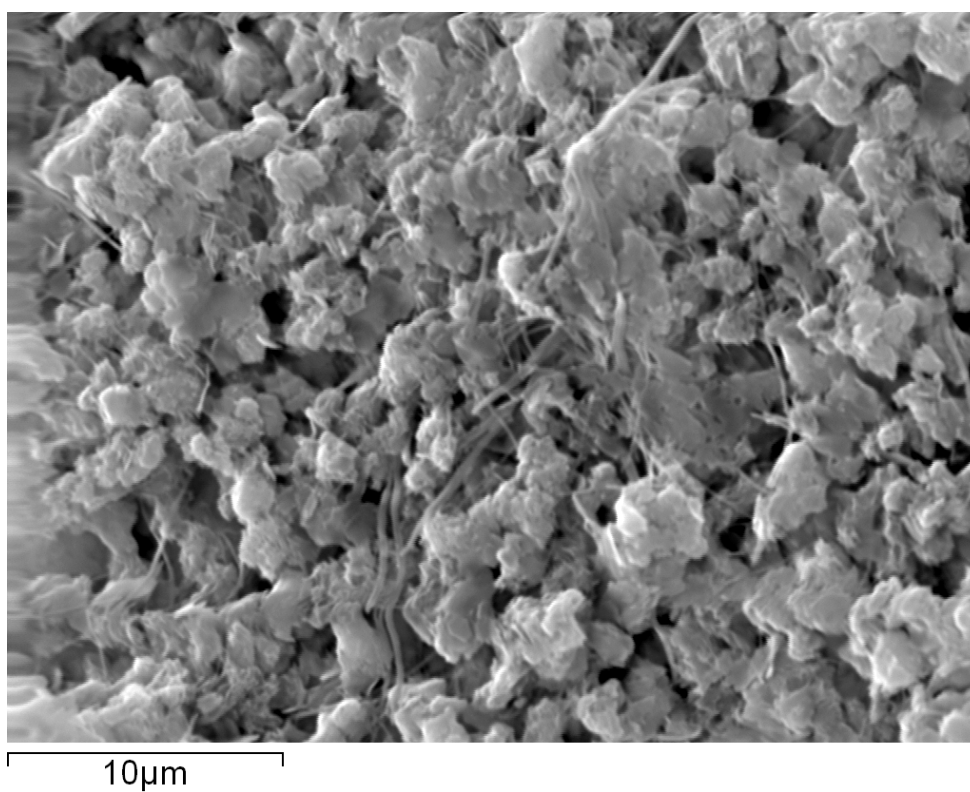


Σχήμα 6-46: Φωτογραφία από ηλεκτρονικό μικροσκόπιο της κονίας CPA στο χρόνο $t=30$, σε μεγαλύτερη μεγέθυνση.

Στο Σχήμα 6-46 δε διακρίνονται φυλλάρια πορτλανδίτη, προφανώς λόγω της μετατροπής τους, σε CaCO_3 . Επιπλέον όπως και προηγουμένως διακρίνονται βελόνες, με μήκος 1.5 - 2 μ , οι οποίες είναι πιθανόν δευτερογενείς φάσεις που σχηματίστηκαν από τη διάσπαση και μετασχηματισμό του λαρνίτη.



Σχήμα 6-47: Φωτογραφία από ηλεκτρονικό μικροσκόπιο της κονίας CPB στο χρόνο $t=0$.

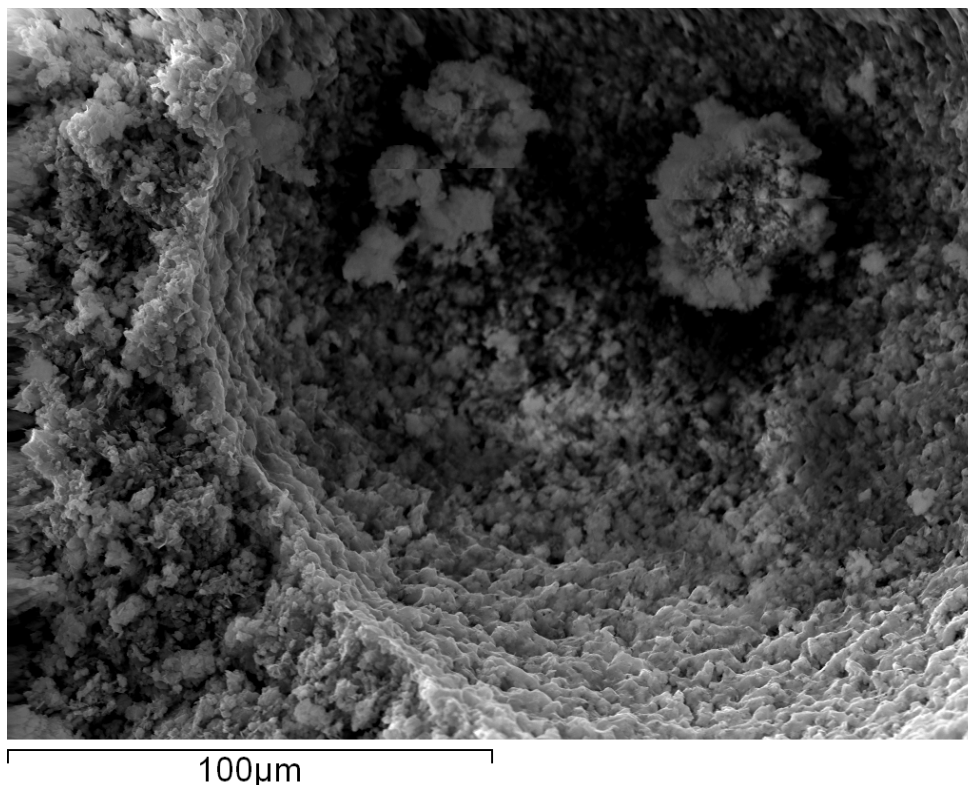


Σχήμα 6-48: Φωτογραφία από ηλεκτρονικό μικροσκόπιο της κονίας CPB στο χρόνο $t=0$.



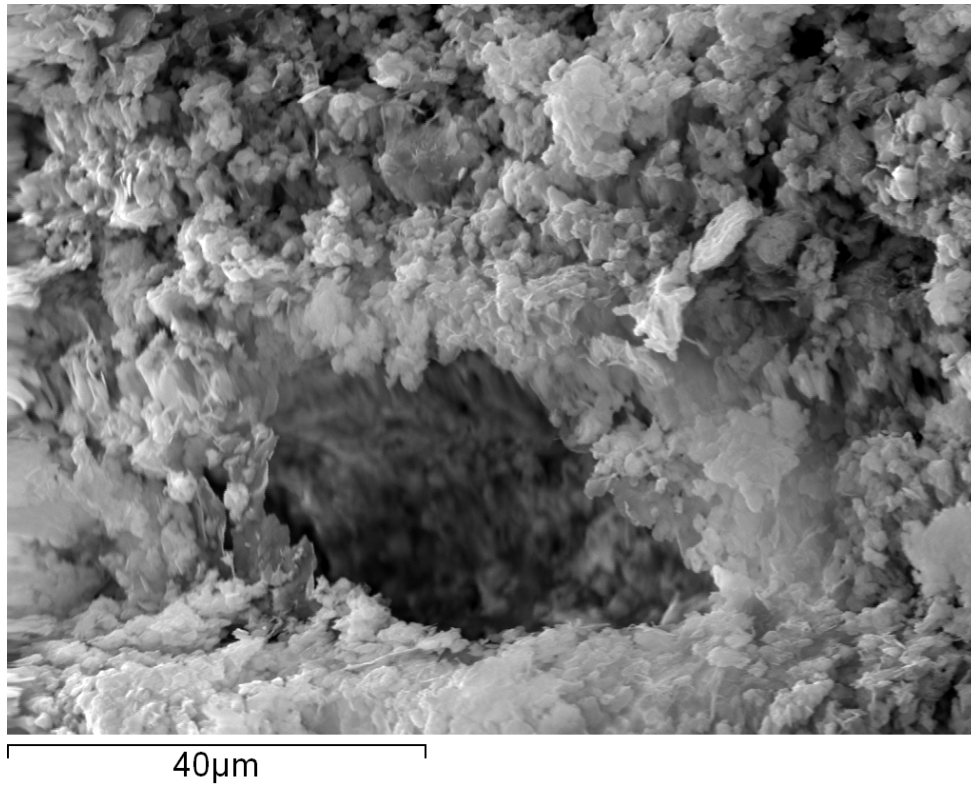
Στο Σχήμα 6-47 παρουσιάζεται το δείγμα CPB $t=0$, το οποίο είναι φτωχότερο σε λαρνίτη και πλουσιότερο σε πορτλαντίτη. Με τη γρήγορη ενυδάτωση του έχουν σχηματιστεί ιδιόμορφα εξαγωνικά φυλλάδια, παρόμοια του δείγματος CPA, $t=0$. Επίσης διακρίνονται βελόνες διατομιτών (άμορφο SiO_2), που προφανώς δεν έχουν αντιδράσει για τον σχηματισμό λαρνίτη.

Στο Σχήμα 6-48 διακρίνονται καλύτερα οι βελόνες διατομιτών (άμορφο SiO_2), που όπως προαναφέρθηκε δεν έχουν αντιδράσει με το CaO για τον σχηματισμό λαρνίτη.



Σχήμα 6-49: Φωτογραφία από ηλεκτρονικό μικροσκόπιο της κονίας CPB στο χρόνο $t=30$.

Στο Σχήμα 6-49 παρουσιάζεται το δείγμα CPB σε χρόνο ωρίμανσης 30 ημερών. Δεν διακρίνονται φυλλάδια πορτλανδίτη ούτε βελόνες διατομιτών. Είναι πιθανό οι βελόνες διατομιτών να αντιδρούν με τον πορτλανδίτη, ποζολανική συμπεριφορά του αμόρφου SiO_2 και να σχηματίζουν δευτερογενείς πυριτικές ένυδρες φάσεις Ca-Si .



Σχήμα 6-50: Φωτογραφία από ηλεκτρονικό μικροσκόπιο της κονίας CPB στο χρόνο $t=30$.

Στο Σχήμα 6-50 διακρίνεται η ανάπτυξη πόρου, πιθανόν λόγω της ανθρακικοποίησης του πορτλανδίτη είτε της δημιουργίας ένυδρων πυριτικών φάσεων (Pierre-Claude Aïtcin, 2008)



6.5. Μελέτη δι-επιφάνειας με τη βοήθεια της Μικροφασματομετρίας ακτίνων-Χ (μ-XRF)

Χρησιμοποιήθηκε η τεχνική μ-XRF για να μελετηθεί η δι-επιφάνεια μεταξύ κονιάματος και δομικής μονάδας. Οι αναλύσεις πραγματοποιήθηκαν στο Institute CITIUS της Ισπανίας. Στον Πίνακα 6-5 παρουσιάζονται τα δοκίμια που αναλύθηκαν.

Πίνακας 6-6: Περιγραφή δοκιμίων που αναλύθηκαν με την τεχνική μ-XRF

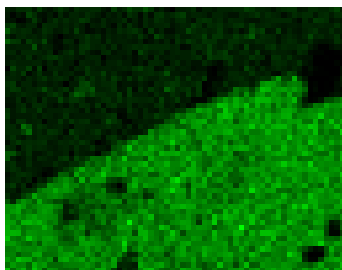
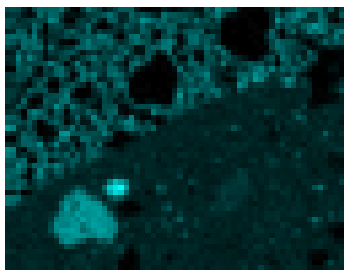
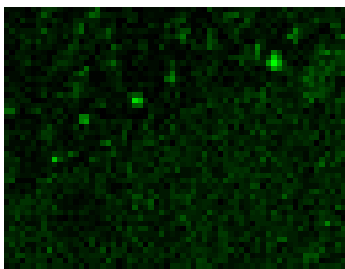
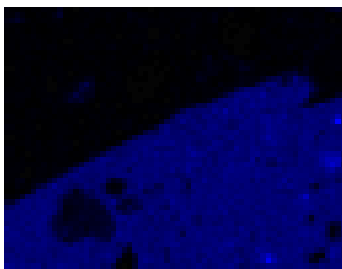
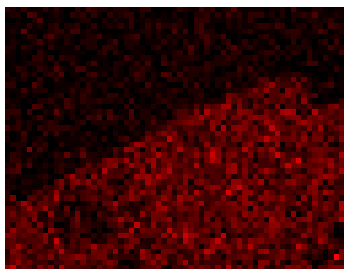
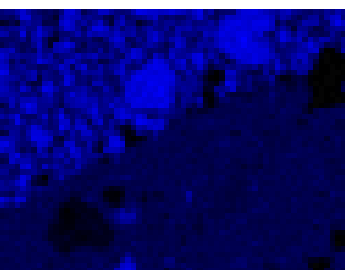
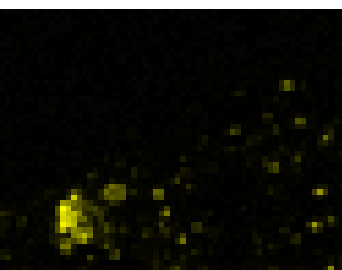
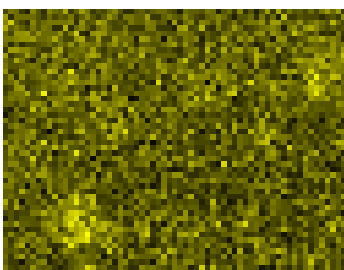
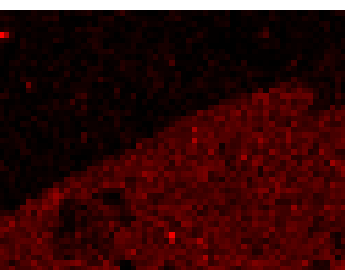
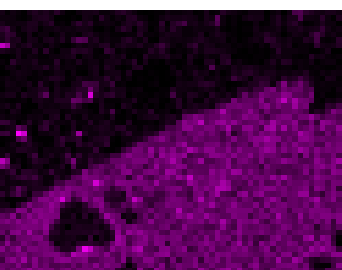
No	Δοκίμιο	Περιγραφή δοκιμίου
1	CP6 kivaki	μεικτό δοκίμιο κονίαμα CPA 1:3 με κυβάκι πορώδη μικριτικό ασβεστόλιθο (Σταυρού)
2	CP6 tounlo	μεικτό δοκίμιο κονίαμα CPA 1:3 με τούβλο
3	CP7 kivaki	μεικτό δοκίμιο κονίαμα CPA 1:2 με κυβάκι πορώδη μικριτικό ασβεστόλιθο (Σταυρού)
4	CP7 tounlo	μεικτό δοκίμιο κονίαμα CPA 1:2 με τούβλο
5	CH 1:2	κονίαμα CPA 1:2
6	CH 1:3	κονίαμα CPA 1:3



Microanalysis Report 05/12/2008		
D:\CHRYSA\CH6T_TIK.BMP DWELLTIME : 200 MSEC MATRIX : 64 X 50 CH6T		
CP6 τούβλο	Al (Αργίλιο)	Ca (Ασβέστιο)
Cr (Χρώμιο)	Fe (Σίδηρος)	Mg (Μαγνήσιο)
Si (Πυρίτιο)	S (Θείο)	Sr (Στρόντιο)
Ti (Τιτάνιο)		

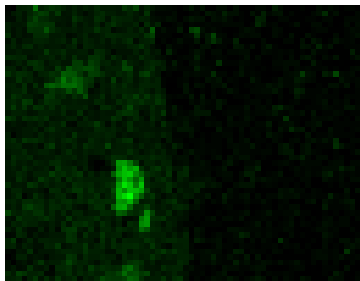
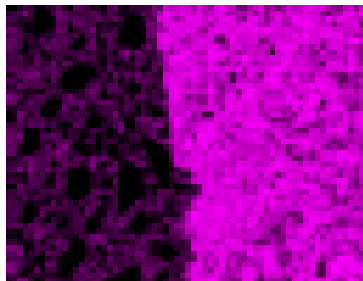
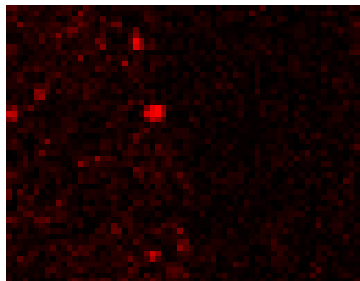
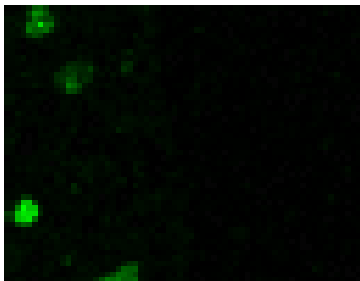
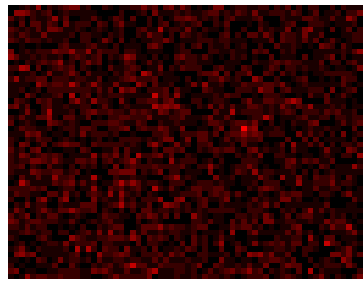
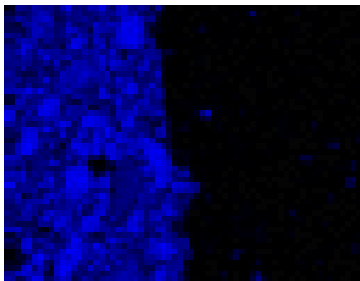
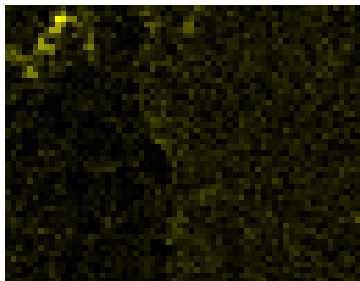
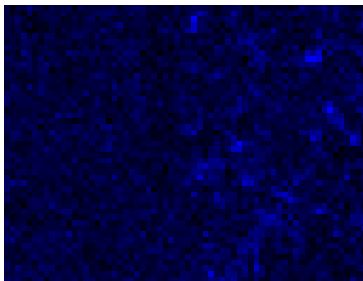
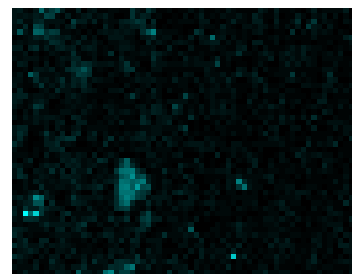
Σχήμα 6-51: Χαρτογράφηση Ακτίνων-X (X-ray mapping) μεικτού δοκιμίου κονιάματος αναλογίας 1:2 με τούβλο.



Microanalysis Report		EDAX[®]	
05/12/2008			
D:\CHRYSA\CH7T_TIK.BMP DWELLTIME : 200 MSEC MATRIX : 64 X 50 CH7T			
			
CP7 τούβλο	Al (Αργίλιο)	Ca (Ασβέστιο)	
			
Cr (Χρώμιο)	Fe (Σίδηρος)	Mg (Μαγνήσιο)	
			
Si (Πυρίτιο)	S (Θείο)	Sr (Στρόντιο)	
			
Ti (Τιτάνιο)	K (Κάλιο)		

Σχήμα 6-52: Χαρτογράφηση μεικτού δοκιμίου κονιάματος αναλογίας 1:3 με τούβλο.



Microanalysis Report			
10/12/2008			
D:\CHRYSA\CH7K_TIK.BMP DWELLTIME : 200 MSEC MATRIX : 64 X 50 CH7K MAPPING			
			
CP7 πορώδης ασβεστόλιθος	Al (Αργίλιο)	Ca (Ασβέστιο)	
			
Cr (Χρώμιο)	Fe (Σίδηρος)	Mg (Μαγνήσιο)	
			
Si (Πυρίτιο)	S (Θείο)	Sr (Στρόντιο)	
			
Ti (Τιτάνιο)			

Σχήμα 6-53: Χαρτογράφηση μεικτού δοκιμίου κονιάματος αναλογίας 1:3 πορώδη ασβεστόλιθο



Από το Σχήμα 6-51 φαίνονται όπως ήταν αναμενόμενο, όλα τα στοιχεία εκτός του Ca είναι συγκεντρωμένα στο τούβλο. Τα Ca είναι συγκεντρωμένο στο κονίαμα που εναλλάσσεται με Si, δεδομένο ότι το αδρανές στο κονίαμα είναι ο χαλαζίας.

Η ερμηνεία του Σχήματος 6-52 είναι παρόμοια του σχήματος 6-51.

Στο Σχήμα 6-53 απεικονίζονται οι διαφορές μεταξύ κονιάματος και του ασβεστολίθου από την κατανομή του Ca και Si .



ΚΕΦΑΛΑΙΟ 7: Συμπεράσματα – Προτάσεις

7.1. Συμπεράσματα

Ο μηχανισμός της διάσπασης του λαρνίτη καθώς και ο μηχανισμός της συμπεριφοράς του, όπως επιβεβαιώθηκε στην παρούσα διατριβή, αποτελεί ένα από τα σημαντικά συμπεράσματά της. Ιδιαίτερα για το λαρνίτη όλες οι προγενέστερες μελέτες συστηματικά αναφέρουν την ενυδάτωσή του. Τα αποτελέσματα που βασίζονται στο δείγμα του καθαρού συνθετικού λαρνίτη αποδεικνύουν ότι λαμβάνουν χώρα τόσο η διάσπαση του λαρνίτη όσο και η ανθρακικοποίηση του πορτλανδίτη που προέρχεται από τη διάσπασή του, καθώς επίσης και η διαδικασία της ενυδάτωσης, δηλαδή ο σχηματισμός φάσεων C-S-H, σε μεταγενέστερο στάδιο.

Η παρουσία του Al_2O_3 στο φυσικό λαρνίτη καθώς και του άμορφου SiO_2 , συμβάλλουν στο σχηματισμό ένυδρων φάσεων C-A-H με ανθρακική ή μη ρίζα και C-S-H, όπως αποδείχτηκε τόσο στο φυσικό δείγμα λαρνίτη, αλλά και επιβεβαιώθηκε από την πρόσθετη πειραματική διαδικασία (ενότητα 6.1.7).

Η συσχέτιση μεταξύ του μεγέθους κρυσταλλιτών του πορτλανδίτη και της διαδικασίας σβέσης (γρήγορης και αργής) στην ενυδάτωση του οξειδίου του ασβεστίου, καθώς επίσης και η συσχέτιση του με το ρυθμό ανθρακικοποίησης του πορτλανδίτη είναι ιδιαίτερα σημαντική. Συγκεκριμένα συμπεραίνεται ότι με τη γρήγορη ενυδάτωση σχηματίζεται πορτλανδίτης καλά κρυσταλλωμένος, με μεγάλο μέγεθος κρυσταλλιτών, ενώ με την αργή ενυδάτωση σχηματίζεται φτωχά κρυσταλλωμένος πορτλανδίτης με μικρό μέγεθος κρυσταλλιτών. Επιπλέον η ταχύτητα ανθρακικοποίησης του φτωχά κρυσταλλωμένου πορτλανδίτη είναι 2,4 φορές γρηγορότερη από αυτή του καλά κρυσταλλωμένου πορτλανδίτη, που σημαίνει ότι ο ρυθμός ανθρακικοποίησης είναι αντιστρόφως ανάλογος του μεγέθους κρυσταλλιτών.

Το γεγονός ότι στις υδραυλικές κονίες η ενυδάτωση του οξειδίου του ασβεστίου γίνεται σε ανοικτή ατμόσφαιρα, έχει ως αποτέλεσμα να σχηματίζεται πορτλανδίτης μικρού μεγέθους κρυσταλλιτών με γρήγορη ανθρακικοποίηση μετά τη χρήση του υλικού.

Τα αποτελέσματα από τα πειράματα με συνθετικό λαρνίτη σε σχετική υγρασία 90% σε ελεύθερη ατμόσφαιρα και συνθετικού λαρνίτη σε νερό απουσία CO_2 οδήγησαν στα εξής συμπεράσματα:

Σε δοκίμια που παρασκευάστηκαν από λαρνίτη και χαλαζιακό αδρανές υλικό, στην εξωτερική ζώνη, η οποία εκτίθεται σε υγρασία και CO_2 σχηματίζεται ασβεστίτης. Στο



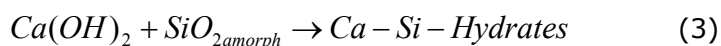
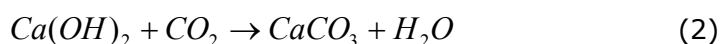
εσωτερικό του δοκιμίου, λόγω απουσίας CO_2 , σχηματίζεται πορτλανδίτης και φάσεως CSH. Η αργή διάσπαση του λαρνίτη, ο σχηματισμός του ασβεστίτη στην εξωτερική ζώνη, αποτρέπει τον σχηματισμό ρωγμών στο δοκίμιο. Παράλληλα ο σχηματισμός των φάσεων CSH συμβάλλει σε αύξηση αντοχής του δοκιμίου.

Η παρουσία του άμορφου υλικού, προφανώς άμορφο SiO_2 είναι εμφανής, μετά την απομάκρυνση του ασβεστίτη, με την καμπύλη υψηλού θορύβου και μεγάλου εύρους ανάκλαση που δημιουργείται στο σχετικό διάγραμμα περιθλασιμετρίας ακτίνων-Χ. Ένα μικρό μέρος του λαρνίτη ενυδατώνεται σχηματίζοντας τις φάσεις:

Calcium Silicate Hydrate $Ca_{1.5}SiO_{3.5} \cdot xH_2O / 1.5CaO \cdot SiO_2 \cdot xH_2O$ και

Calcium Silicate Hydroxide $Ca_4Si_5O_{13.5}(OH)_2$

Η διάσπαση του λαρνίτη γίνεται βάσει των παρακάτω αντιδράσεων:



Τέλος παρατηρήθηκε ενυδάτωση των αργιλοπυριτικών φάσεων. Calcium aluminate oxide καθώς επίσης και κατοίτης ήταν οι ένυδρες φάσεις που παρήχθησαν. Οι υδραυλικές φάσεις που δημιουργήθηκαν από την ενυδάτωση του λαρνίτη, καθώς επίσης και η ανθρακικοποίηση του πρόσθετου πορτλανδίτη που δημιουργείται από την διαδικασία διάσπασης του λαρνίτη, συμβάλλουν στις τελικές αντοχές της υδραυλικής κονίας.

Η έρευνα συνεχίζεται προκειμένου να συλλεχθούν στοιχεία σχετικά με τις μηχανικές ιδιότητες των παραπάνω κονιών με στόχο να συγκριθούν, με τους μηχανισμούς ενυδάτωσης και ανθρακικοποίησης που λαμβάνουν χώρα στις κονίες σε συνάρτηση με το χρόνο καθώς επίσης και με φυσικές παραμέτρους όπως είναι το μέγεθος κρυσταλλιτών.

Συγκρίσεις μεταξύ της συμπεριφοράς των δοκιμίων τόσο της διπλέτας όσο και της τριπλέτας στη δι-επιφάνεια κονιάματος- τούβλου δείχνουν ότι το μέγεθος της διατμητικής τάσης την στιγμή της αστοχίας και οι μετατοπίσεις ήταν όμοιες και στις δύο διατάξεις.

Τα αποτελέσματα έδειξαν ότι η διατμητική συμπεριφορά της τριπλέτας ήταν ελαστοπλαστική ενώ στις περιπτώσεις της διπλέτας (διαγώνια συμπίεση) παρατηρήθηκε απότομη συμπεριφορά (ξαφνικό σπάσιμο).



Η έρευνα συνεχίζεται προκειμένου να συλλεχθούν περισσότερα στοιχεία και να γίνει εφικτή η συσχέτιση των μηχανικών ιδιοτήτων των κονιαμάτων με τους μηχανισμούς ενυδάτωσης και ανθρακικοποίησης που δρουν παράλληλα καθώς και με φυσικά μεγέθη όπως το μέγεθος των κρυσταλλιτών όπως έχουν περιγραφεί στην προηγούμενη υπο-ενότητα (Αποστολάκη κα., 2009).

7.2. Προτάσεις

- Μελέτη κονιαμάτων με λαρνίτη και ασβεστιτικό αδρανές και σύγκρισή του με το αντίστοιχο με χαλαζιακό αδρανές.
- Μελέτη κονιαμάτων φυσικού λαρνίτη με προσθήκη γης διατόμων, δεδομένου ότι διαπιστώθηκε η ενεργή συμπεριφορά του άμορφου SiO_2 , με στόχο τη βελτίωση των ιδιοτήτων του.
- Προσθήκη βωξίτη, διασπορικού και βαιμιτικού $\text{AlO}(\text{OH})$, με στόχο το σχηματισμό φάσεων C-A-H. Στη συγκεκριμένη περίπτωση η περιεκτικότητα σε οξείδια/ υδροξείδια του σιδήρου του βωξίτη θα συμβάλουν στο σχηματισμό φάσεων C-F-H.
- Μελέτη κονιαμάτων φυσικού λαρνίτη με προσθήκη ιπτάμενης τέφρας, δεδομένου ότι η ιπτάμενη τέφρα περιέχει σημαντικές ποσότητες ελεύθερου CaO καθώς και άμορφου υλικού με ποζολανικές ιδιότητες.
- Περαιτέρω πειραματική διερεύνηση της αντοχής της διεπιφάνειας σε διάτμηση μέσω των υφισταμένων ή νέων διατάξεων δοκιμής σε διάτμηση.



`Α. ΔΙΕΘΝΗΣ ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

- Abdou L., Saada R.A., Meftah F., Mebarki A., (2006). Experimental investigations of the joint-mortar behaviour. *Mechanics research communications* 33. pp. 370-384.
- Apostolaki Ch., Markopoulos Th., Perdikatsis V., Agioutantis Z., (2009). An investigation of the hydration and carbonation mechanisms of natural hydraulic limes. 3rd AMIREG International Conference, Athens, pp. 11-17
- Apostolaki Ch., Agioutantis Z., Perdikatsis V. and Markopoulos Th., (2009). Preliminary investigation of the in-plane shear behavior of masonry structures, 3rd AMIREG International Conference, Athens, pp. 6-10
- Apostolaki Ch., Markopoulos Th. and Perdikatsis V., (2009) "The use of natural hydraulic lime mortars in restoration; transformation processes of binder hydraulic components during air slaking" IX ASMOSIA Conference, Tarragona, Spain.
- Banfill P.F.G. and Foster A.M. (2000). A relationship between hydraulicity and permeability of hydraulic lime. *Historic Mortars: Characteristics and Tests, Proceedings of the RILEM Workshop* pp. 170-193.
- Boynton R. (1980). *Chemistry & technology of lime & limestone* 2nd Edition. John Wiley & Sons, Inc. p.27.
- Callebaut K., Elsen J., Balen K.V., and Viaene W. (2000). Historical and scientific study of hydraulic mortars from 19th century. *Historic Mortars: Characteristics and Tests, Proceedings of the RILEM Workshop* pp. 125-132.
- Chaimoon K., Attard M.M. (2009). Experimental and numerical investigation of masonry under three-point bending (in-plane). *Engineering structures* 31. pp. 103-112.
- Ciliberto, E., Ioppolo, S., Manuella, F., (2008). Ettringite and thaumasite: A chemical route for their removal from cementitious artefacts. *Journal of Cultural Heritage*, Vol. 9, Issue 1, pp.30-37
- Collepari, M., (1999). Thaumasite formation and deterioration in historic buildings, *Cement and Concrete Composites*, Vol. 21, Issue 2. pp. 147-154
- Doval M., Palou M. and Mojumdar S. C., (2006), Hydration Behavior of C₂S and C₂AS Nanomaterials, Synthesized by Sol-Gel Method, *Journal of Thermal Analysis*.
- El-Turki A., Ball R.J., Allen G.C. (2007), The Influence of relative humidity on structural and chemical changes during carbonation of hydraulic lime, *Cement and Concrete Research* 37 pp.1233-1240.
- Enkels, E.C. (1928). *Cement, limes and plasters*. 3rd Edition. John Wiley & Sons, Inc. p.117.
- Fardis M.N., Bousias S.N., Panagiotakos T.N., Karantoni F.V., (1996). Contribution of the university of patras to the final report of the project "Seismic response of Masonry-Infilled frames" (European commission contractual research activities in the area of the response



- of civil engineering) structures to severe earthquake loading. Contact no 10196-94-05 F1ED ISP 1.
- Fisher K., (1971). The effect of wall ties on the compressive strength of cavity walls., Proc. Of the 2nd International Brick masonry conference (Stoke-on-Trent) eds west H.W.W. and K.H. Speed (British Ceramic Research Association, Stoke-on-Trent) pp.177-185.
- Fouchal F., Lebon F., Titeux I. (2009). Contribution to the modeling of interfaces in masonry construction. Construction and building materials 23. pp. 2428-2441.
- Gabor A., Ferrier e., Jacquelin E., Hamelin P. (2006). Analysis and modeling of the in-plane shear behaviour of hollow brick masonry panels. Construction and building materials 20. pp. 308-321.
- Haseltine B.A.,(1987). International rules for masonry and their effect on the U.K., Masonry International,1,pp. 42-43.
- Hendry A.W., Bradshaw R.E., Rutherford D.J., (1968). Tests on cavity walls and the effect of concentrated loads and joint thickness on the strength of brickwork, Res. Note Clay Prod. Tech. Bur., London.
- James J.A. (1972). Investigation on the behaviour of single leaf 9" walls and 11" cavity storey height walls under axial load, report W/3/A building development laboratories, Morley, W. Australia.
- Jarosch, D.;Heger, G. (1979), Neutron diffraction refinement of the crystal structure of Aragonite, TPM. Tschermaks Mineralogische und Petrographische Mitteilungen, 35, pp.127-131.
- Jenkins R. (1999). X-ray Fluorescence Spectrometry. Wiley-Interscience, New York.
- Jost K.H.,and Ziemer, (1984), Relations Between the crystal structures of calcium silicates and their reactivity against water. Cement and Concrete Research. Vol.14, pp.177-184.
- Ian Nettleship, Kurt G. Slavick, Youn Joong Kim, and Waltraud M. Kriven, (1992). Phase Transformations in Dicalcium Silicate: I, Fabrication and Phase Stability of Fine-Grained β Phase, ,J.Am. Ceram.Soc. 75 pp 2400-406
- Kirtching K.,(1985). On the failure mechanism of masonry subject of compression" Proc. Of the 7th Int. Brick Masonry Conf., Melbourne,pp.625-629.
- Lanas J. And Alvarez J.I., (2004). Dolomitic limes: evolution of the slaking process under different conditions, Thermochimica Acta 423. pp. 1-12.
- Lea, F.M. 4th ed. (2004). Lea's Chemistry of cement and Concrete: *Elsevier Science & Technology Books*
- Lourenco P.B., Barros J.O., Oliveira J.T. (2004). Shear testing of stack bonded masonry. Construction and building materials 18. pp. 125-132.
- Markgraf, S.A.;Reeder, R.J. (1985), High-temperature structure refinements of calcite and magnesite, American Mineralogist, pp.590-600



- Medeiros, S.K.; Albuquerque, E.L.; Maia, F.F.; Caetano, E.W.S.; Freire, V.N. (2007), First-principles calculations of structural, electronic and optical absorption properties of CaCO_3 vaterite. *Chemical Physics Letters*, 435, pp.59-64.
- Midgley H. G. and Bennett M., (1971), A microprobe analysis of Larnite and Bredigite from Scawt Hill, Larne, Northern Ireland, *Cement and Concrete*, Vol. I, Pergamon Press, Inc, pp. 413-418.
- Mong C.B., (1967). A historic survey analysis of the compressive strength of brick masonry, Research Report No12, structural Clay Products Research Foundation, Geneva.
- Morsy E.H., (1982). An investigation of mortar properties influencing brickwork strength, PhD thesis, University of Edinburgh.
- Muller I., (2006). Influence of Cellulose Ethers on the kinetics of Early Portland Cement Hydration. *Universitätsverlad Karlsruhe*, ISSN: 1618-2677
- Mumme W. G., Hill R.J., Bushnell-Wye G., and Segnit E. R., (1995), *N. Jb. Miner. Abh.* 169,1, p.35-68.
- Mumme, W.G.; Hill, R.J.; Bushnell, G.W.; Segnit, E.R., (2002), *Golden Book of Phase Transitions*, Wroclaw, 1, pp.1-123.
- O'Kecffe M. and Hyde B. G., (1981), *The Role of Nonbonded Forces in Crystals. Structure and Bunding in Crvsfn/.s.* Vol.1,;pp. 227-54, New York.
- Oliveira C. (2003). Experimental and numerical analysis of blocky masonry structures under cyclic loading. PhD thesis, University of Minho.
- Pierre-Claude Aïtcin (2008). *Binders for Durable and Sustainable Concrete. Modern Concrete Technology Series*, ISBN 0-203-94048-2.
- Prakash S.S., Alagusundaramoorthy P. (2008). Load resistance of masonry wallettes and shear triplets retrofitted with GFRP composites. *Cement & Concreate Composites* 30, pp.745-761.
- Puertas, F. Blanco-Varela, M.T. Palomo, A. Ortega-Calvo, J.J. Ariño, X. Saiz-Jimenez, C. (1994) Decay of Roman and repair mortars in mosaics from Italica, Spain. *Science of The Total Environment*, Vol. 153, Issues 1-2, pp. 123-131
- Sarangapani G., Venkatarama Reddy B.V., Jagadish K.S. (2005). Brick-mortar bond and masonry compressive strength. *Journal of materials in civil engineering*. March/April 2005, pp.229-237.
- Shebl F.A. and Helmy F.M. (1985), *Tobermorite as the final product of β -C2S hydration*, *Cement and Concrete Research*, Vol. 15, Pergamon Press, Ltd., pp. 573-580.
- Smith B., (1996). *Fundamentals of Fourier Transform Infrared Spectroscopy*. CRC Press, New York.
- Stuart B., (1996). *Modern Infrared Spectroscopy*. John Wiley & Sons, New York.
- Sutcliffe D.J., Yu H.S., Page A.W. (2001). Lower bound limit analysis of unreinforced



- masonry shear walls. Computer and structures 79, pp.1295-1312
- Shaw S., Henderson C.M.B., Komanschek B.U., (2000). Dehydration/recrystallization mechanisms, energetics, and kinetics of hydrated calcium silicate minerals: an in situ TGA/DSC and synchrotron radiation SAXS/WAXS study. Chemical Geology, 167 pp.141-159
- Taylor H.F.W., (1990). Cement Chemistry. Academic press limited. ISBN: 0-12-683900-X, Suffolk
- Tilley, C.E., (1951). A note on the progressive metamorphism of siliceous limestones and dolomites. Geol. Mag. 88, pp.175-178.
- Tsurumi T., Hirano Y., Kato H., Kamiya T., and Daimon M., (1994), Crystal Structure and Hydration of Belite., Ceramic Transactions, Vol 40, p.19-25.
- Venice Charter, (1964), International Charter for the conservation and restoration of monuments and sites, Venice, http://www.icomos.org/docs/venice_charter.html
- West H.W.H., Hodgkinson H.R., Beech D.G., Davenport S.T.E., (1970). The performance of walls built of wire cut bricks without perforations. Parts I and II, Proc. British Ceramic Society, 17 pp.1-39.
- Yamnova N. A., Zubkovaa N. V., Eremina N. N., Zadovb A. E., and Gazeevc V. M. (2011), Crystal Structure of Larnite β - Ca_2SiO_4 and Specific Features, of Polymorphic Transitions in Dicalcium Orthosilicate, Crystallography Reports, 2011, Vol. 56, No. 2, pp. 210-220.
- Yoschihiko Okada, Kaori Sasaki, Baiqian Zhong, Hideki Ishida and Takeski Mitsuda, (1994) Formation Processes of β -C2S by the decomposition of Hydrothermally Prepared C-S-H with $\text{Ca}(\text{OH})_2$, J. Am. Ceram. Soc., 77[5] 1319-23.
- Youn Joong Kim, Ian Nettleship, and Waltraud M. Kriven, (1992), Phase Transformations in Dicalcium Silicate: II, TEM Studies of Crystallography, Microstructure, and Mechanisms, J. Am. Ceram. Soc., 75 pp.2407-19.
- Young-Min Kim and Seong-Hyeon Hong, (2004), Influence of Minor Ions on the Stability and Hydration Rates of β -Dicalcium Silicate, J. Am. Ceram. Soc., 87 [5] 900-905.

B. ΕΛΛΗΝΙΚΗ ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

- Αγιουτάντης Γ.Ζ., (2002). Στοιχεία Γεωμηχανικής. Μηχανική Πετρωμάτων, Εκδόσεις ΙΩΝ, ISBN 960-411-213-9.
- Βαλαβανίδης Αθ.Π., (2006). Φασματοσκοπία Οργανικών Ενώσεων, Τμήμα Χημείας, Πανεπιστήμιο Αθηνών.
- Βαγενάς, Ν., (2009), Ανάπτυξη μεθοδολογίας βασισμένης σε τεχνικές Raman και IR για την ποσοτική ανάλυση των κρυσταλλικών φάσεων του άνυδρου ανθρακικού ασβεστίου, Μεταπτυχιακή Διατριβή, Τμήμα Φαρμακευτικής, Πάτρα.



- Καραντώνη Φ., (2004). Κατασκευές από τοιχοποιία. Σχεδιασμός και επισκευές. *Εκδόσεις Παπασωτηρίου*, Αθήνα.
- Κορωναίος Α.Γ. και Πουλάκος Γ.Ι., (2006). Τεχνικά Υλικά Τόμος 1, Εθνικό Μετσόβιο Πολυτεχνείο, Αθήνα (www.ntua.gr/vitruvius/edu.htm)
- Νταφαλιάς, Ε.(2009), Έλεγχος υδατοπερατότητας τσιμέντου, Διδακτορική Διατριβή, Τμήμα Χημικών μηχανικών, Πάτρα.
- Περδικάτης Β., (2003). Ποσοτική Ορυκτολογική Ανάλυση με Περιθλασιμετρία Ακτίνων-Χ (Κλασικές Μέθοδοι- Μέθοδος Rietveld), Σημειώσεις μεταπτυχιακού μαθήματος ΜΗΧΟΠ, Χανιά.
- Τσακαλάκης Κώστας, (2009). Σημειώσεις παραδόσεων Τεχνολογίας Παραγωγής Τσιμέντου και σκυροδέματος. ΕΜΠ, Σχολή Μηχανικών Μεταλλείων- Μεταλλουργών, Αθήνα.
- ΤΔ-Δ-1080, (2005). 1081.Κονιάματα. Πρότυπα τεύχη για περιφερειακά έργα (<http://www.nomotelia.gr/nservice15/showdoc.asp>)
- Wendehorst R.,(2003), Δομικά υλικά, 2^η Έκδοση, Μετάφραση της 21^{ης} αναθεωρημένης γερμανικής έκδοσης, Εκδότης Γκιούρδας, Αθήνα
- ΦΕΚ 32/ 10. 02. 1981, Τεύχος Α', (1981), Νόμος 1126 περί κυρώσεως της εις Παρισίους 23^{ης} Νοεμβρίου 1972 υπογραφείσης Διεθνούς Σύμβαςης δια την προστασίαν της Παγκοσμίου Πολιτιστικής και Φυσικής Κληρονομιάς, Αθήνα
- ΦΕΚ 61 / 13 – 04- 1992, Τεύχος Α', (1992). Νόμος 2039 περί Κυρώσεως της Σύμβασης για την προστασία της αρχιτεκτονικής κληρονομιάς της Ευρώπης (που έγινε στη Γρανάδα το 1985), Αθήνα.
- ΦΕΚ 153 / 28 – 06- 2002, Τεύχος Α, (2002). Νόμος 3028 περί προστασίας των Αρχαιοτήτων και εν γένει της Πολιτιστικής Κληρονομιάς , Αθήνα.