



ΕΛΛΗΝΙΚΗ ΔΗΜΟΚΡΑΤΙΑ  
Εθνικόν και Καποδιστριακόν  
Πανεπιστήμιον Αθηνών  
— ΙΔΡΥΘΕΝ ΤΟ 1837 —

**ΕΘΝΙΚΟ ΚΑΙ ΚΑΠΟΔΙΣΤΡΙΑΚΟ ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΟ ΑΘΗΝΩΝ  
ΤΜΗΜΑ ΓΕΩΛΟΓΙΑΣ ΚΑΙ ΓΕΩΠΕΡΙΒΑΛΛΟΝΤΟΣ  
ΤΟΜΕΑΣ ΟΙΚΟΝΟΜΙΚΗΣ ΓΕΩΛΟΓΙΑΣ & ΓΕΩΧΗΜΕΙΑΣ**

**ΟΡΥΚΤΟΛΟΓΙΚΗ ΑΞΙΟΛΟΓΗΣΗ ΟΡΥΚΤΩΝ ΠΡΩΤΩΝ  
ΥΛΩΝ ΠΟΥ ΧΡΗΣΙΜΟΠΟΙΟΥΝΤΑΙ ΣΤΗΝ ΠΑΡΑΓΩΓΗ  
CLINKER ΚΑΙ ΤΣΙΜΕΝΤΟΥ**

**Πτυχιακή Εργασία**  
Κοντομήτρου Ελένη – Μαρία  
Κυριαζή Μυρτώ

**Επιβλέποντες:**  
Βασιλάτος Χαράλαμπος (Αναπληρωτής καθηγητής)  
Μεγρέμη Ιφιγένεια (ΕΔΙΠ)

**ΑΘΗΝΑ, 2024**

## ΠΕΡΙΛΗΨΗ

Στην Ελλάδα η παραγωγή τσιμέντου αποτελεί μια από τις σημαντικότερες και μακροβιότερες βιομηχανικές δραστηριότητες. Η τσιμεντοβιομηχανία συμβάλλει σημαντικά στην εθνική οικονομία καθώς προσφέρει μεγάλες εξαγωγικές δυνατότητες. Η παρούσα πτυχιακή εργασία εξετάζει και αξιολογεί την ορυκτολογική σύσταση ορυκτών πρώτων υλών που χρησιμοποιούνται στην παραγωγή κλίνκερ και τσιμέντου. Οι πρώτες ύλες για την παρασκευή του τσιμέντου οφείλουν να εξασφαλίζουν την παρουσία των κύριων οξειδίων  $\text{CaO}$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{SiO}_2$  και  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  στις κατάλληλες μορφές και αναλογίες και την απουσία προσμίξεων όπως το  $\text{MgO}$ , δυνητικά τοξικών στοιχείων ή και επικινδύνων ορυκτολογικών φάσεων επιβλαβών για την ποιότητα του.

Στα πλαίσια των παραπάνω προδιαγραφών που απαιτούνται για την παρασκευή του τσιμέντου μελετήθηκαν ορυκτές πρώτες ύλες και διερευνήθηκε η καταλληλότητά τους. Η ορυκτολογική μελέτη έγινε με περιθλασιμετρία ακτίνων Χ (XRD) και ηλεκτρονική μικροσκοπία (SEM). Τα χαρακτηριστικά των δειγμάτων που μελετήθηκαν έδειξαν ότι πληρούν πλήρως τις προδιαγραφές για την παραγωγή τσιμέντου και σκυροδέματος.

**Λέξεις κλειδιά:** τσιμέντο, ορυκτές πρώτες ύλες, κλίνκερ

## **ABSTRACT**

In Greece, cement production is one of the most important and longest lasting industrial activities. The cement industry contributes significantly to the national economy as it offers great export potential.

This thesis examines and evaluates the mineral composition of mineral raw materials used in the production of clinker and cement. The raw materials for the manufacture of cement should ensure the presence of the main oxides  $\text{CaO}$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{SiO}_2$  and  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  in the appropriate forms and proportions and the absence of impurities such as  $\text{MgO}$ , potentially toxic elements or even hazardous mineral phases harmful to the quality of cement.

In the frame of the above specifications required for the manufacture of cement, mineral raw materials were studied and their suitability investigated. The mineralogical study was carried out by X-ray diffraction (XRD) and electron microscopy (SEM). The characteristics of the samples studied showed that they fully meet the specifications for cement and concrete production.

**Key words:** cement, mineral raw materials, clinker

## **ΕΥΧΑΡΙΣΤΙΕΣ**

Για την ολοκλήρωση της παρούσας πτυχιακής εργασίας, εκφράζονται ευχαριστίες στους επιβλέποντες Αναπληρωτή Καθηγητή Βασιλάτο Χ. και Δρ. Μεγρέμη Ι για την ανάθεση του θέματος, την καθοδήγηση και ουσιαστική συμβολή τους σε όλα τα στάδια εκπόνησης της μελέτης.

Ιδιαίτερες ευχαριστίες απευθύνονται επίσης στους υπεύθυνους της μονάδας παραγωγής τσιμέντου του ομίλου ΗΡΑΚΛΗΣ που δραστηριοποιείται στην περιοχή Μηλάκι, για την ευγενική παραχώρηση δειγμάτων πρώτων υλών που χρησιμοποιούνται στη διαδικασία παραγωγής τσιμέντου, τα οποία αποτέλεσαν τη βάση για τη μελέτη και την ανάλυση που παρουσιάζεται στο πλαίσιο της εργασίας.

## ΠΕΡΙΕΧΟΜΕΝΑ

|  |    |
|--|----|
| Περίληψη.....  | 2  |
| Abstract.....  | 3  |
| 1. Εισαγωγή.....   | 6  |
| 1.1 Τσιμέντο.....  | 7  |
| 1.2 Πρώτες Ύλες.....                                     | 8  |
| 1.3 Φυσικές ιδιότητες τσιμέντου.....                     | 11 |
| 1.4 Κατηγορίες τσιμέντου.....                            | 12 |
| 1.4.1 Τσιμέντα ειδικού τύπου.....                        | 16 |
| 1.5 Σκοπός.....  | 17 |
| 2. Μέθοδοι Ανάλυσης.....                                 | 18 |
| 2.1 Δειγματοληψία – Επεξεργασία εδαφικών δειγμάτων.....  | 18 |
| 2.2 Αναλυτικές Μέθοδοι Ανάλυσης.....                     | 23 |
| 2.2.1 Περιθλασιμετρία Ακτίνων Χ (XRD).....               | 23 |
| 2.2.2 Ηλεκτρονική Μικροσκοπία Σάρωσης (SEM).....         | 26 |
| 3. ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ – ΣΥΖΗΤΗΣΗ.....                          | 32 |
| 3.1 Αποτελέσματα Μεθόδων Ανάλυσης.....                   | 32 |
| 3.1.1 Αποτελέσματα περιθλασιμετρίας ακτίνων-Χ (XRD)..... | 32 |
| 3.1.2 Αποτελέσματα Ηλεκτρονικής Μικροσκοπίας (SEM).....  | 40 |
| 4. ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ.....                                     | 49 |
| 5. ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ.....                                     | 49 |

## 1. Εισαγωγή

Ο κλάδος της τσιμεντοβιομηχανίας αποτελεί έναν από τους ισχυρότερους και μακροβιότερους στο χώρο της ελληνικής βιομηχανίας, με σημαντική συμβολή τόσο στην εγχώρια οικονομία όσο και στην ανάπτυξη της τεχνικής υποδομής. Ιστορικά το τσιμέντο έχει διανύσει μια μακρά εξελικτική πορεία, από τα πρώτα υδραυλικά κονιάματα της αρχαιότητας έως τα σύγχρονα σύνθετα υλικά υψηλών προδιαγραφών. Σήμερα, θεωρείται πλέον ένα τεχνολογικά προηγμένο προϊόν και κυρίαρχο δομικό υλικό, με διαρκώς εξελισσόμενες συνθέσεις και ιδιότητες, οι οποίες ικανοποιούν ποικίλες τεχνικές και περιβαλλοντικές απαιτήσεις. Για το λόγο αυτό η μελέτη της καταλληλότητας των ορυκτών πρώτων υλών που χρησιμοποιούνται στην παραγωγή clinker και τσιμέντου αποτελεί ιδιαίτερα σημαντικό πεδίο έρευνας καθώς πρόκειται για αναπόσπαστο κομμάτι των διεργασιών.

Η ποιότητα των πρώτων υλών επηρεάζει καθοριστικά τη χημική σύνθεση, την ορυκτολογική δομή και, κατ' επέκταση, τις τελικές μηχανικές και φυσικοχημικές ιδιότητες του προϊόντος. Η επιτυχής επιλογή των κατάλληλων υλικών είναι απαραίτητη για τη διασφάλιση της ποιότητας, της αντοχής και της λειτουργικότητας του τελικού προϊόντος, ενώ παράλληλα συμβάλλει στην περιβαλλοντική βιωσιμότητα και το κόστος παραγωγής. Μέσω εξειδικευμένων αναλύσεων, οι οποίες επιτρέπουν την εις βάθος μελέτη της ορυκτολογικής και μικροδομικής σύστασης των υλικών, δύναται να επιτευχθεί η βέλτιστη επιλογή υλικών που πληρούν τις προϋποθέσεις. Ο στόχος αυτός επιτυγχάνεται, μεταξύ άλλων, συνδυάζοντας τις μεθόδους ανάλυσης της περιθλασιμετρίας ακτινών Χ (XRD) και της ηλεκτρονικής μικροσκοπίας σάρωσης (SEM). Ο συνδυασμός των δύο αυτών τεχνικών κρίνεται αναγκαίος καθώς οδηγεί σε μια ολοκληρωμένη αξιολόγηση της πρώτης ύλης, ενισχύοντας την επιστημονική προσέγγιση και τη βιομηχανική πρακτική.

## 1.1 Τσιμέντο

Το τσιμέντο είναι το συνδετικό υλικό και βασικό συστατικό των σκυροδεμάτων και των κονιαμάτων. Παράγεται με την έψηση σε θερμοκρασίες περίπου 1450°C, σε ειδικούς κλιβάνους μίγματος από αλεσμένο ασβεστόλιθο και άργιλο (Τσακαλάκης, 2024). Οι φυσικοχημικές ιδιότητες του τσιμέντου καθορίζονται σε μεγάλο βαθμό από το κύριο δραστικό συστατικό του, το clinker.

Το clinker είναι προϊόν που προκύπτει από την έψηση μίγματος που αποτελείται κατά προσέγγιση από 75% ασβεστολιθικά και 25% αργιλοπυριτικά υλικά (φαρίνα) σε θερμοκρασίες που κυμαίνονται από 1380 έως 1450°C (Τσακαλάκης, 2010). Όταν το clinker έρθει σε επαφή με νερό δημιουργούνται παράγωγα ελάχιστα διαλυτά στο νερό τα οποία με την πάροδο του χρόνου αποκτούν στερεή, σκληρή και δυνατή δομή. Στο clinker, οφείλεται επίσης η ιδιότητα του τσιμέντου, όταν αναμιγνύεται με νερό και αδρανή υλικά, να αποκτά συγκολλητικές ιδιότητες συγκρατώντας τα χονδρόκοκκα αδρανή (χαλίκι, γαρμπίλι) και σχηματίζοντας ένα ενιαίο στερεό σώμα κατάλληλο για κατασκευές. Το τελικό αυτό προϊόν ονομάζεται σκυρόδεμα (Τριανταφύλλου, 2005)

Πέραν του clinker, το τσιμέντο περιέχει και άλλα πρόσθετα συστατικά, τα οποία συμβάλλουν στη ρύθμιση των ιδιοτήτων του. Ένα από τα βασικά είναι ο γύψος ( $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ) ο οποίος προστίθεται για τον έλεγχο της πήξης και πρόσθετα όπως:

- Ιπτάμενη Τέφρα, παράγωγο της καύσης άνθρακα, που αποτελείται κυρίως από δραστικά  $\text{SiO}_2$  και  $\text{Al}_2\text{O}_3$  και σε μικρότερα ποσοστά από  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  και άλλα οξειδία (Μοροπούλου & Μπατής, 2014),
- Σκωρία Υψικαμίνου που είναι υλικό μη μεταλλικό, αποτελούμενο κυρίως από πυριτικά και αργυλοπυριτικά άλατα του ασβεστίου (Ρούτουλας, 1999),
- Πυριτική Παιπάλη, με εξαιρετικά υψηλή περιεκτικότητα σε  $\text{SiO}_2$ -Φυσικές Ποζολάνες, κ.α. (Μπαδογιάννης, 2017).

Σε ότι αφορά τις Φυσικές Ποζολάνες, είναι υλικά συνήθως ηφαιστειογενούς προέλευσης ή ιζηματογενή πετρώματα τα οποία περιέχουν δραστικά συστατικά όπως  $\text{SiO}_2$  και  $\text{Al}_2\text{O}_3$ . Μετά την άλεσή τους συμπεριφέρονται όπως οι ιπτάμενες τέφρες (Μοροπούλου & Μπατής, 2014). Οι φυσικές ψημένες ποζολάνες είναι υλικά ηφαιστειογενούς προέλευσης, άργιλοι, σχιστόλιθοι ή ιζηματογενή πετρώματα τα οποία έχουν ενεργοποιηθεί με θερμική κατεργασία (Μοροπούλου & Μπατής, 2014).

Η τελική χημική σύνθεση του τσιμέντου εξαρτάται αφενός από την ορυκτολογική και χημική σύσταση των πετρωμάτων που χρησιμοποιούνται ως πρώτες ύλες και

αφετέρου από τις συνθήκες της θερμικής επεξεργασίας, δηλαδή το χρόνο και τη θερμοκρασία του ψησίματος.

## 1.2 Πρώτες Ύλες

Οι πρώτες ύλες που χρησιμοποιούνται για την παρασκευή του τσιμέντου οφείλουν να εξασφαλίζουν τα κύρια οξειδία  $\text{CaO}$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{SiO}_2$  και  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  στις κατάλληλες μορφές και αναλογίες, ώστε να διασφαλίζεται η επιθυμητή χημική και ορυκτολογική σύσταση του παραγόμενου κλίνκερ. Το μίγμα των πρώτων υλών αποτελείται σε ποσοστό 90% από τα κύρια οξειδία, ενώ το υπόλοιπο 10% συνίστανται από δευτερεύοντα συστατικά (πηητικά και μη πηητικά συστατικά) τα οποία επηρεάζουν τις τελικές ιδιότητες του προϊόντος (Χ.-Τ. Γκαλμπένης και Σ. Τσίμας, 2009).

Ο ασβεστόλιθος, η κιμωλία και διάφοροι τύποι μαργών αποτελούν τους κυριότερους φορείς ασβεστίου στη βιομηχανία του τσιμέντου. Ως φορείς πυριτίου και δευτερευόντως ως φορείς αργιλίου και σιδήρου χρησιμοποιούνται άργιλοι, σχιστόλιθος, σχίστης και πηλίτης. Επιπλέον, προκειμένου να επιτευχθούν οι κατάλληλες αναλογίες μεταξύ των κύριων οξειδίων χρησιμοποιούνται τα διορθωτικά υλικά. Ως διορθωτικά υλικά μπορούν να χρησιμοποιηθούν η πυριτική χαλαζιακή άμμος, ο ψαμμίτης, ο διατομίτης, ο βωξίτης, το μηλόχωμα και αρκετές ακόμα επιλογές ανάλογα με τις ανάγκες του εκάστοτε μίγματος πρώτων υλών (Βασιλάκης Μ.Κ).

### Ο ασβεστόλιθος

Όπως αναφέρθηκε ήδη, κυριότερη πηγή ανθρακικού ασβεστίου για την παραγωγή τσιμέντου αποτελεί ο ασβεστόλιθος. Ωστόσο, η επιλογή της κατάλληλης ποιότητας ασβεστόλιθου είναι καθοριστικής σημασίας, καθώς ορισμένα χαρακτηριστικά του υλικού ενδέχεται να επηρεάσουν αρνητικά την παραγωγική διαδικασία και την ποιότητα του τελικού προϊόντος. Αναλυτικότερα,

- Αποφεύγονται ασβεστόλιθοι που περιέχουν μέτρια έως υψηλά ποσοστά μαγνησίου ( $\text{MgO}$ ), συνήθως λόγω παρουσίας δολομίτη ( $\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$ ) ή και μαγνησίτη ( $\text{MgCO}_3$ ). Κατά την φρύξη του δολομιτικού ασβεστόλιθου παράγεται περίκλαστο ( $\text{MgO}$ ) το οποίο έχει την τάση να διογκώνεται και να προκαλεί



εσωτερικές τάσεις στο σκυρόδεμα. Το MgO πρέπει γενικά να περιέχεται σε ποσοστό έως 2% στην ασβεστολιθική πρώτη ύλη, ενώ η περιεκτικότητα σε δολομίτη δεν θα πρέπει να υπερβαίνει το 7%.

- Αποφεύγονται ασβεστόλιθοι με πυριτικές ενστρώσεις και πυριτικούς κονδύλους καθώς δημιουργούν πρόβλημα στον μηχανολογικό εξοπλισμό, ιδιαίτερα στους σπαστήρες και στους μύλους άλεσης του ασβεστόλιθου, λόγω της αυξημένης τριβής και σκληρότητας.
- Αποφεύγονται βιτουμενιούχοι ορίζοντες διότι περιέχουν υδρόθειο, το οποίο κατά την έψηση του ασβεστόλιθου μετατρέπεται σε αέρια οξειδία του θείου (SO<sub>x</sub>) τα οποία είναι ιδιαίτερα επιβλαβή για το περιβάλλον και δημιουργούν επιπλέον επιβάρυνση στον εξοπλισμό φιλτραρίσματος καυσαερίων (Rodrigues, F.A., Joekes, I. 2011).
- Αποφεύγονται αγκεριτικές ενστρώσεις ή μικροφακοί σιδηροξειδίων επειδή η παρουσία τους δημιουργεί συχνά ανομοιογένεια στην περιεκτικότητα σε CaO και Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> της πρώτης ύλης, έχοντας ως αποτέλεσμα η τροφοδοσία του κλιβάνου παρασκευής του clinker να μην έχει σταθερή χημική σύσταση και επομένως να μην διασφαλίζεται σταθερή ποιότητα.
- Προτιμώνται ασβεστόλιθοι με μικριτικό ιστό καθώς η μικροκρυσταλλική δομή του υλικού θα του προσδώσει καλύτερη αλεσιμότητα και καλύτερη κοκκομετρική διαβάθμιση στα λεπτά κλάσματα, χαρακτηριστικά ιδιαίτερα επιθυμητά για την παραγωγή τσιμέντου υψηλής ποιότητας.

### **Αργιλικά υλικά**

Για την παροχή των βασικών οξειδίων SiO<sub>2</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> και Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> χρησιμοποιούνται οι άργιλοι και τα παράγωγα μεταμορφώσεως τους όπως οι σχιστόλιθοι και οι σχίστες. Οι καταλληλότεροι τύποι αργίλων για την παραγωγή τσιμέντου είναι εκείνοι που παρουσιάζουν χημική σύσταση 55-60% SiO<sub>2</sub>, 15-25% Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 5-10% Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> και χαμηλή περιεκτικότητα σε MgO, αλκάλια και άλλα δευτερεύοντα στοιχεία.

Ιδιαίτερη σημασία έχει η ορυκτολογική σύσταση των αργιλικών υλικών, καθώς τα διάφορα ορυκτά επιδεικνύουν διαφορετική δραστικότητα κατά την αντίδραση με το ανθρακικό ασβέστιο. Η σειρά αυτή δραστικότητας (από τη μικρότερη προς τη μεγαλύτερη) των ορυκτών της αργίλου και των μαρμαρυγιών με το ανθρακικό ασβέστιο είναι η εξής :

Μοσχοβίτης —→ Μοντμοριλονίτης —→ Χλωρίτης —→ Ιλλίτης  
—→ Καολινίτης

Κατά συνέπεια, γίνεται αντιληπτό ότι η ύπαρξη ορυκτών της ομάδας του καολινίτη είναι ιδιαίτερα επιθυμητή σε σύγκριση με τα άλλα ορυκτά που έχουν μικρότερη δραστικότητα με το  $\text{CaCO}_3$ .

Επίσης, ιδιαίτερη προσοχή πρέπει να δίνεται στην περιεκτικότητα των αργιλικών υλικών σε αλκάλια ( $\text{K}_2\text{O}$  και  $\text{Na}_2\text{O}$ ), τα οποία επηρεάζουν αρνητικά τη διαδικασία της έψησης.

### **Γύψος**

Ο γύψος ( $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ) προστίθεται στο τσιμέντο κυρίως για τη ρύθμιση (επιβράδυνση) του χρόνου πήξης του τσιμέντου (Κατερινόπουλος Α., Σταματάκης Μ., 2005).

### 1.3 Φυσικές ιδιότητες τσιμέντου

**Λεπτότητα:** Η λεπτότητα αναφέρεται στο μέγεθος και την κατανομή των κόκκων και εκφράζεται με την ειδική επιφάνεια των κόκκων σε  $\text{cm}^2/\text{g}$ . Μετράται με την βοήθεια της συσκευής Blaine και οι τυπικές τιμές είναι  $2600 \text{ cm}^2/\text{g}$  (που είναι και το ελάχιστο επιτρεπτό όριο) έως  $5000 \text{ cm}^2/\text{g}$ . Η λεπτότητα ρυθμίζεται κατά την παραγωγική διαδικασία (άλεση) του clinker (ή και της συνάλεσης με τα πρόσθετα). Έχει ιδιαίτερη σημασία καθώς:

- επιδρά στην ανάπτυξη υψηλών πρώιμων αντοχών,
- βελτιώνει την εργασιμότητα,
- αυξάνει τη θερμότητα ενυδάτωσης και μειώνει την απόμιξη.

**Πήξη:** Αυτή η ιδιότητα αναφέρεται στη διαδικασία στερεοποίησης του πλαστικού τσιμεντοπολτού, δηλαδή τη μετάβαση από την πλαστική στην στερεά κατάσταση. Η χρονική διάρκεια και η ταχύτητα πήξης επηρεάζονται από τη σύνθεση του τσιμέντου και την παρουσία προσθέτων όπως ο γύψος.

**Σταθερότητα όγκου:** Εκφράζει την ενδεχόμενη αύξηση του όγκου του τσιμέντου μετά την πήξη. Η πιθανή διόγκωση μπορεί να οφείλεται:

- στην καθυστερημένη ενυδάτωση του  $\text{MgO}$  και του ελεύθερου  $\text{CaO}$  ( $f\text{CaO}$ ) και
- στην αντίδραση της γύψου με το  $\text{C}_3\text{A}$  (αργιλικό τριασβέστιο) η οποία μπορεί να προκαλέσει υπερβολική δημιουργία επτριγγίτη, ενός ένυδρου θειϊκού αργιλικού τριασβεστίου.

**Μηχανικές ιδιότητες τσιμέντου (EN196-1):** Εκφράζουν την αντοχή του τσιμέντου σε θλίψη και κάμψη και επηρεάζονται από:

- την χημική και ορυκτολογική σύσταση και
- την λεπτότητα, η οποία επηρεάζει την ταχύτητα ενυδάτωσης και την ανάπτυξη των μηχανικών αντοχών.

## 1.4 Κατηγορίες τσιμέντου

Για την παραγωγή του τσιμέντου χρησιμοποιούνται πρώτες ύλες αλλά και υλικά υποκατάστασης, όπως ποζολάνη, ιπτάμενη τέφρα - πυριτική ή ασβεστολιθική, σκωρία υφικαμίνου κλπ. Με βάση τη διαθεσιμότητα των υλικών αλλά και τις απαιτήσεις των επιμέρους εφαρμογών, διαμορφώθηκαν παγκοσμίως διάφοροι τύποι τσιμέντων οι οποίοι περιλαμβάνονται στο αντίστοιχο πρότυπο. Σε αυτούς συγκαταλέγονται:

- το καθαρό ή αμιγές τσιμέντο,
- καθώς και σύνθετα τσιμέντα με ποζολάνη, ιπτάμενη τέφρα, σκωρία υφικαμίνου, ασβεστόλιθο, πυριτική παιπάλη κλπ

Προβλέπονται συνολικά 27 τύποι τσιμέντων οι οποίοι όμως δεν παράγονται ή δεν κυκλοφορούν κατ' ανάγκη σε κάθε χώρα μέλος, εξαιτίας διαφορών στη διαθεσιμότητα πρώτων υλών και τοπικών αναγκών.

Σημαντική προσθήκη στην τελευταία αναθεώρηση του Ευρωπαϊκού Προτύπου (2011) αποτελεί η ένταξη τσιμέντων ανθεκτικών στα θειικά, τα οποία έως τότε καλύπτονταν από το Π.Δ. 244/80. Πλέον προβλέπονται επτά αντίστοιχοι τύποι στο πρότυπο EN 197-1.

Σύμφωνα με απόφαση της Ευρωπαϊκής Ένωσης (ΕΕ), από την 1η Απριλίου 2001 τα τσιμέντα που θα κυκλοφορούν σε όλες τις χώρες κράτη μέλη πρέπει να είναι πιστοποιημένα, να φέρουν σήμανση CE και να είναι σύμφωνα με τα νέα Ευρωπαϊκά Πρότυπα, τα οποία είναι:

- **EN 197-1: Τσιμέντο Μέρος-1:** «Σύνθεση, προδιαγραφές και κριτήρια συμμόρφωσης για κοινά τσιμέντα» και
- **EN 197-2 : Τσιμέντο Μέρος-2:** «Αξιολόγηση συμμόρφωσης».

Τα παραπάνω ευρωπαϊκά πρότυπα έχουν υιοθετηθεί και εφαρμόζονται στην Ελλάδα ως Ελληνικά Πρότυπα από τον ΕΛΟΤ (Ελληνικό Οργανισμό Τυποποίησης). Είναι γνωστά ως ΕΛΟΤ EN 197-1 και ΕΛΟΤ EN 197-2 και τεθήκαν σε ισχύ με Υπουργική απόφαση (ΦΕΚ 917 Β / 17-07-01 προβλέποντας μεταβατική περίοδο έως 31/12/01 για την πλήρη προσαρμογή της αγοράς.

Προβλέπονται πέντε (5) βασικοί τύποι τσιμέντου κατά EN 197-1 με πολλές υποδιαίρεσεις, ανάλογα τη σύνθεση του τσιμέντου:

- **CEM I** Τσιμέντο Portland ( $k > 95\%$ ) (k: κλίνκερ)
- **CEM II** Σύνθετα τσιμέντα Portland (K, P, Q, V, W, T, L, S, D) A:  $80\% < K < 94\%$  B:  $65\% < K < 79\%$
- **CEM III** Σκωριοτσιμέντα (K,S) A:  $35\% < K < 65\%$  B:  $20\% < K < 34\%$  , C:  $5\% < K < 19\%$
- **CEM IV** Ποζολανικά τσιμέντα (K, P, Q, VW, D) A:  $65\% < K < 89\%$  B:  $45\% < K < 64\%$
- **CEM V** Σύνθετα τσιμέντα (K, S, P, Q, V) A:  $40\% < K < 64\%$  , B :  $20\% < K < 39\%$

όπου:

**S:** blastfurnace slag (σκωρία υψικαμίνων)

**D:** silica fume (πυριτική παιπάλη)

**P:** natural pozzolana (φυσική ποζολάνη)

**Q:** natural calcined pozzolana (φυσική ποζολάνη μετά από πύρωση)

**V:** siliceous fly ash (πυριτική ιπτάμενη τέφρα)

**W:** calcareous fly ash (ασβεστιτική ιπτάμενη τέφρα)

**L, LL:** limestone (ασβεστόλιθος)

**T:** burnt shale (τέφρα καύσης βιτουμενιούχων σχιστόλιθων)

**M:** two or more of the above (μείγμα δυο ή περισσότερων από τα παραπάνω)

Η σκωρία υψικαμίνων (**S**) είναι υλικό με λανθάνουσες υδραυλικές ιδιότητες και ποζολανικές ιδιότητες όταν ενεργοποιείται κατάλληλα. Η κοκκοποιημένη σκωρία υψικαμίνων παράγεται με ταχεία ψύξη τήγματος σκωρίας κατάλληλης σύστασης που προκύπτει κατά την παραγωγή σιδήρου στις υψικαμίνους.

Η πυριτική παιπάλη (**D**) είναι υποπροϊόν της αναγωγής υψηλής καθαρότητας χαλαζία με άνθρακα σε καμίνους ηλεκτρικού τόξου. Πρέπει να καλύπτει τις ακόλουθες απαιτήσεις για τη συμμετοχή του ως κύριο συστατικό:

- Το άμορφο διοξείδιο του πυριτίου πρέπει να είναι τουλάχιστον 85% κ.β.
- Η απώλεια πύρωσης πρέπει να είναι μικρότερη του 4% κ.β.
- Η ειδική του επιφάνεια πρέπει να είναι μεγαλύτερη του  $15\text{m}^2/\text{g}$ .

Οι φυσικές ποζολάνες (**P**) είναι υλικά συνήθως ηφαιστειογενούς προελεύσεως ή ιζηματογενή πετρώματα με κατάλληλη χημική και ορυκτολογική σύσταση. Μετά την άλεσή τους συμπεριφέρονται όπως οι ιπτάμενες τέφρες.

Οι φυσικές ψημένες ποζολάνες (**Q**) είναι υλικά ηφαιστειογενούς προελεύσεως, άργιλοι, σχιστόλιθοι ή ιζηματογενή πετρώματα τα οποία έχουν ενεργοποιηθεί με θερμική κατεργασία.

Η πυριτική ιπτάμενη τέφρα (**V**) αποτελείται κυρίως από δραστικά  $\text{SiO}_2$  και  $\text{Al}_2\text{O}_3$  και σε μικρότερα ποσοστά από  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  και άλλα οξειδία.

Η ασβεσπιτική ιπτάμενη τέφρα (**W**) είναι το λεπτόκοκκο υλικό που έχει υδραυλικές και ποζολανικές ιδιότητες. Συνίσταται από δραστικό  $\text{CaO}$ ,  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$  και σε μικρότερα ποσοστά από  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  και άλλα οξειδία.

Ο ασβεστόλιθος (**L**) πρέπει να καλύπτει τις ακόλουθες απαιτήσεις:

- Το περιεχόμενο  $\text{CaCO}_3$  να είναι τουλάχιστον 75% κ.β.
- Η περιεχόμενη άργιλος να είναι μικρότερη του 1.2g/100g.
- Ο περιεχόμενος ολικός οργανικός άνθρακας δεν πρέπει να ξεπερνά το 0.5% για τους ασβεστόλιθους με κωδικοποίηση L και το 0.2% για τους ασβεστόλιθους LL.

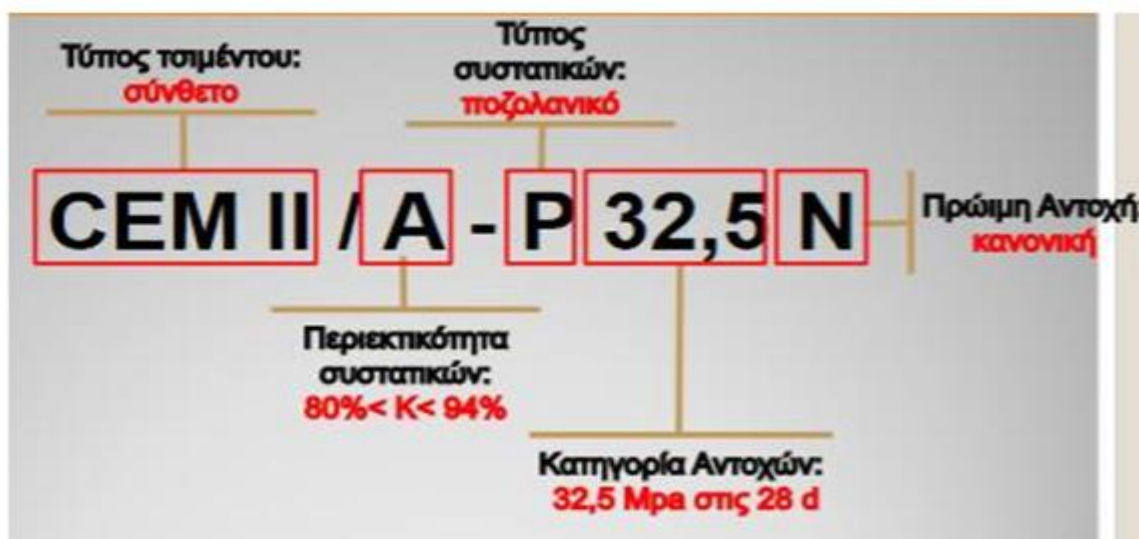
Ο ψημένος σχιστόλιθος (**T**) παράγεται με πύρωση στους 800°C. Εμφανίζει υδραυλικές ιδιότητες καθώς και ποζολανικές αφού περιέχει μικρά ποσοστά ελεύθερου  $\text{CaO}$  και  $\text{CaSO}_4$  καθώς και  $\text{SiO}_2$  σε μεγαλύτερες αναλογίες. Αλέθεται σε μεγάλη λεπτότητα και πρέπει να έχει αντοχή σε θλίψη τουλάχιστον 25,0 MPa σε ηλικία 28 ημερών όταν η δοκιμή διεξάγεται σύμφωνα με το ΕΛΟΤ EN 196-1 (Μοροπούλου & Μπατής, 2012; Τ.Ε.Ε. 2004b).

Επίσης, το νέο πρότυπο προδιαγράφει και 6 κατηγορίες αντοχής, στις οποίες τα τσιμέντα κατατάσσονται ανάλογα με την αντοχή σε θλίψη κονιάματος πρότυπης σύνθεσης και τρόπου παρασκευής, σύμφωνα με το πρότυπο ΕΛΟΤ EN 196-1.

Κάθε κατηγορία αντοχής ορίζεται από ένα κατώτερο και ένα ανώτερο όριο αντοχής. Το κατώτερο όριο αντοχής σε θλίψη (28 ημερών) χαρακτηρίζει τη συγκεκριμένη κατηγορία. Καθεμία από τις παραπάνω κατηγορίες περιλαμβάνει δύο υποκατηγορίες πρώιμης αντοχής N και R (Πίνακας 1).

**Πίνακας 1** Τυπικές μηχανικές και φυσικές απαιτήσεις τσιμεντών οριζόμενες ως χαρακτηριστικές τιμές

| Κατηγορία αντοχής | Αντοχή σε θλίψη, MPa (N/mm <sup>2</sup> ) |          |                      |        | Αρχικός χρόνος πήξης<br>min | Διόγκωση (Διαστολή)<br>mm |
|-------------------|---|----------|----------------------|--------|-----------------------------|---------------------------|
|                   | Αρχική αντοχή                             |          | Τυπική αντοχή (όρια) |        |                             |                           |
|                   | 2 ημέρες                                  | 7 ημέρες | 28 ημέρες            |        |                             |                           |
| 32,5 N            | -   | ≥ 16.0   | ≥ 32,5               | ≤ 52,5 | ≥ 75                        | ≤ 10                      |
| 32,5 R            | ≥ 10.0                                    | —        | ≥ 42,5               | ≤ 62,5 | ≥ 60                        |                           |
| 42,5 N            | ≥ 10.0                                    | —        | ≥ 52,5               | —      | ≥ 45                        |                           |
| 42,5 R            | ≥ 20.0                                    | —        |                      |        |                             |                           |
| 52,5 N            | ≥ 20.0                                    | —        |                      |        |                             |                           |
| 52,5 R            | ≥ 30.0                                    | —        |                      |        |                             |                           |



**Εικόνα 1.1** Ονοματολογία τσιμέντου (Μπαδογιάννης, 2017)

Η συμμόρφωση των τσιμεντών ως προς τα όρια αντοχής αξιολογείται με στατιστικό έλεγχο, όπως ορίζεται στο πρότυπο ΕΛΟΤ EN 196-1.

Ο συμβολισμός των διαφόρων τσιμεντών (Εικόνες 1.1 και 1.2), σύμφωνα με το πρότυπο EN 197-1, άρα και με το ΕΛΟΤ EN 197-1, καθορίζεται από:

- τον κύριο τύπο τσιμέντου (π.χ. CEM II),
- το ποσοστό clinker που περιέχεται στο τσιμέντο,
- τον τύπο του δεύτερου κύριου συστατικού (π.χ. S, P, L),
- την κατηγορία αντοχής (π.χ. 42.5),

- το επίπεδο της πρώιμης αντοχής (N ή R).



**Εικόνα 1.2** Συμβολισμός των διαφόρων τύπων τσιμέντου του ευρωπαϊκού προτύπου. (Τσακαλάκης, 2024)

#### 1.4.1 Τσιμέντα ειδικού τύπου

- Διογκούμενα Τσιμέντα: Παρασκευάζονται με κατάλληλη τροποποίηση της σύνθεσης του clinker (προσθέτοντας ενώσεις του αργιλίου και του θείου) ώστε η παραγωγή επιτριγίτη κατά την ενυδάτωση να είναι αυξημένη. Βασικά μειονεκτήματα τους είναι:

- η μικρή ανθεκτικότητα σε θειικά και
- η σχετικά γρήγορη πήξη τους ενώ μετά την τελευταία διογκώνονται.

- Τσιμέντα αντισταθμιστικά της συστολής ξήρανσης και τσιμέντα αυτό-φορτιζόμενα. Αυτοί οι τύποι τσιμέντου σχεδιάζονται για να αντισταθμίζουν τις εσωτερικές τάσεις που δημιουργούνται κατά την ξήρανση ή τη σκλήρυνση, προλαμβάνοντας ρηγματώσεις και παραμορφώσεις.

- Τσιμέντα ταχείας πήξης και σκλήρυνσης. Προορίζονται για εφαρμογές όπου απαιτείται άμεση ανάπτυξη αντοχής, όπως σε επισκευές, έργα ταχείας αποκατάστασης ή σε ψυχρές καιρικές συνθήκες. Χαρακτηρίζονται από υψηλή πρώιμη αντοχή και σύντομο χρόνο πήξης.



## 1.5 Σκοπός

Η παρούσα πτυχιακή εργασία έχει ως στόχο την ορυκτολογική μελέτη των φυσικών πρώτων υλών που χρησιμοποιούνται για την παραγωγή τσιμέντου στην ελληνική τσιμεντοβιομηχανία. Ειδικότερα, αποσκοπεί στην ταυτοποίηση και αξιολόγηση της ορυκτολογικής σύστασης των βασικών πρώτων υλών – όπως ο ασβεστόλιθος, οι άργιλοι και τα διορθωτικά υλικά – μέσω της χρήσης σύγχρονων αναλυτικών τεχνικών όπως η περίθλαση ακτίνων Χ (XRD) και η ηλεκτρονική μικροσκοπία σάρωσης (SEM).

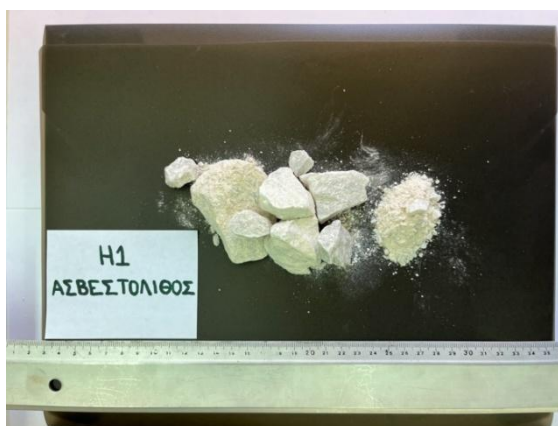
Η μελέτη αυτή αποσκοπεί στην κατανόηση των ιδιοτήτων και συμπεριφορών των ορυκτών φάσεων, με σκοπό τη βελτιστοποίηση της σύνθεσης των πρώτων υλών, τη διασφάλιση της ποιότητας του παραγόμενου clinker και κατ' επέκταση του τσιμέντου, καθώς και τη μείωση του ενεργειακού και περιβαλλοντικού αποτυπώματος της παραγωγικής διαδικασίας.

Μέσα από τη συσχέτιση των ορυκτολογικών χαρακτηριστικών με τις τεχνικές απαιτήσεις της βιομηχανικής παραγωγής, η εργασία φιλοδοξεί να συμβάλει στην ορθολογική διαχείριση των πρώτων υλών, στην πρόβλεψη πιθανών αστοχιών και στην υποστήριξη μιας βιώσιμης και αποδοτικής τσιμεντοπαραγωγής.

## 2. ΜΕΘΟΔΟΙ ΑΝΑΛΥΣΗΣ

### 2.1 Δειγματοληψία – Επεξεργασία εδαφικών δειγμάτων

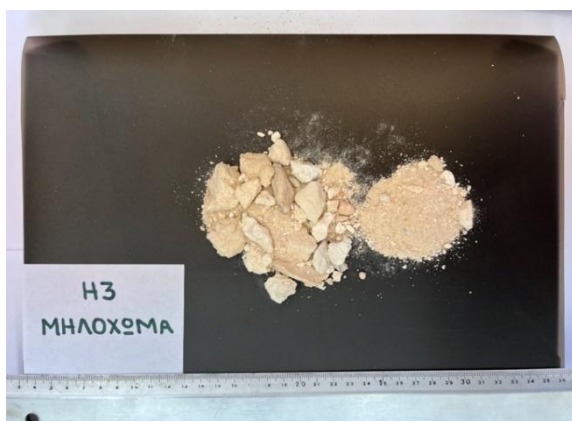
Για τη διεξαγωγή της έρευνας μελετήθηκαν έξι δείγματα πρώτων υλών (Εικόνες 2.1-2.6) προερχόμενα από τη μονάδα παραγωγής τσιμέντου του ομίλου ΗΡΑΚΛΗΣ που δραστηριοποιείται στην περιοχή Μηλάκι, στα όρια της κεντρικής με τη νότια Εύβοια και σε απόσταση 3 χιλιομέτρων ΝΝΑ της πόλης του Αλιβερίου.



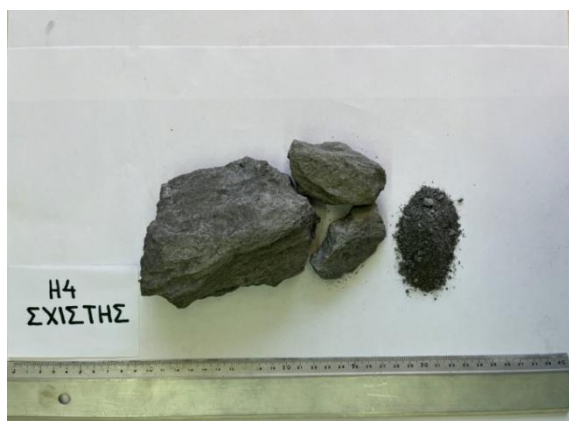
Εικόνα 2.1 Δείγμα Ασβεστολίθου (H1)



Εικόνα 2.2 Δείγμα Κερατόλιθου (H2)



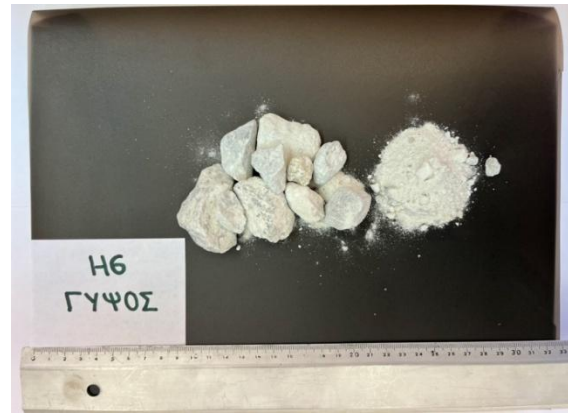
Εικόνα 2.3 Δείγμα Μηλόχωμα (H3)



Εικόνα 2.4 Δείγμα Σχίστης (H4)



**Εικόνα 2.5** Δείγμα Πυρτικό Ασβεστολίθου (H5)

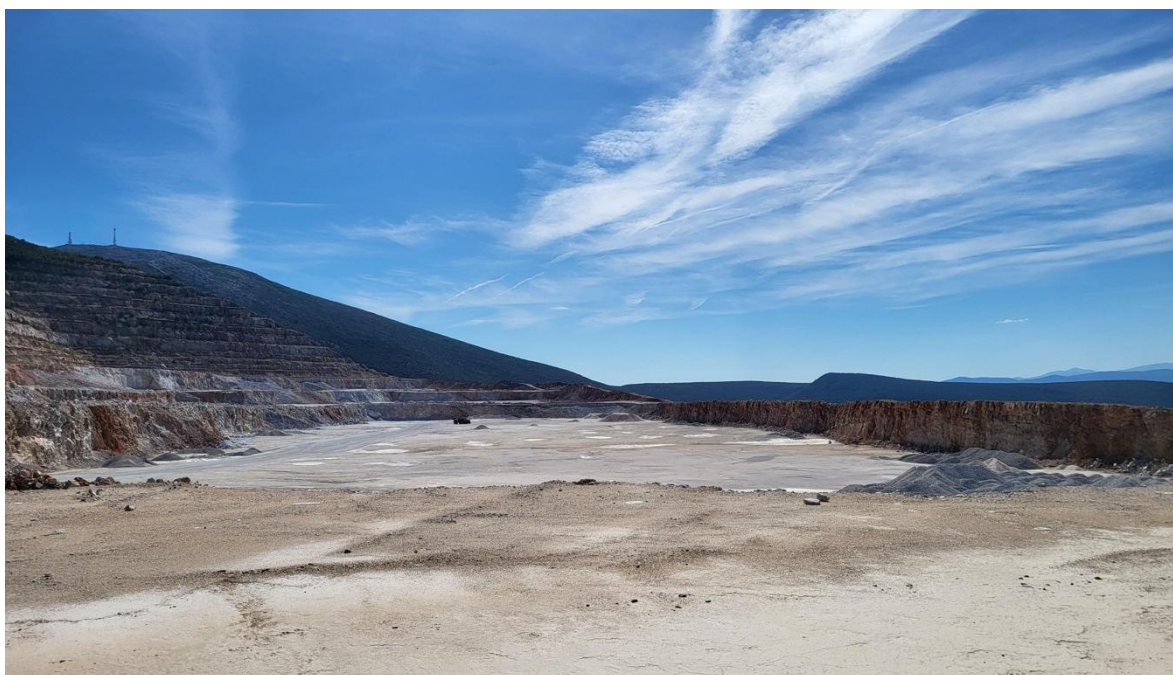


**Εικόνα 2.6** Δείγμα Γύψος (H6)

Τρία από τα δείγματα που εξετάστηκαν, συγκεκριμένα τα H1, H4 και H5 προέρχονται από ενεργά μέτωπα εξόρυξης εντός του λατομείου (Εικόνα 2.7).







**Εικόνα 2.7** Γενικότερη άποψη των ενεργών σημείων του λατομείου εξόρυξης ασβεστολίθου στην περιοχή Μηλάκι.

Τα δείγματα μελέτης υποβλήθηκαν σε διαδικασία προεργασίας και στη συνέχεια αξιολογήθηκαν ως προς την ορυκτολογική τους σύσταση με την εφαρμογή των εξής μεθόδων ανάλυσης:

- Περιθλασιμετρία ακτίνων- X, (XRD) με αξιοποίηση του λογισμικού προγράμματος EVA diffrac για την επεξεργασία και την ερμηνεία των ακτινοδιαγραμμάτων και την ταυτοποίηση των ορυκτών φάσεων.
- Ηλεκτρονικής μικροσκοπίας σάρωσης (SEM) για μικροδομική παρατήρηση των δειγμάτων, επιτρέποντας τη συμπληρωματική κατανόηση της μορφολογίας των κρυστάλλων και την επιβεβαίωση της παρουσίας συγκεκριμένων φάσεων που εντοπίστηκαν με τη μέθοδο XRD.

Η προετοιμασία των δειγμάτων έλαβε χώρα στα εργαστήρια του τομέα Ορυκτολογίας και Πετρολογίας. Αρχικά, τα δείγματα υποβλήθηκαν σε ξήρανση στους 45 °C για 24 ώρες, προκειμένου να απομακρυνθεί η υγρασία. Στη συνέχεια, υποβλήθηκαν σε θραύση και περαιτέρω κονιοποίηση με τη χρήση αχάτινου γουδιού (Εικόνα 2.8) προκειμένου να επιτευχθεί κοκκομετρία <40μm (Εικόνα 2.9) απαραίτητης για την εφαρμογή της μεθόδου περιθλασιμετρίας ακτίνων X (XRD). Τα αποτελέσματα της

μεθόδου επεξεργάστηκαν και αξιολογήθηκαν με το λογισμικό πρόγραμμα EVA, για την ταυτοποίηση και τον χαρακτηρισμό των ορυκτολογικών φάσεων.



**Εικόνα 2.8** Αχάτινο γουδί



**Εικόνα 2.9** Υποδοχέας δείγματος για XRD

Για την προετοιμασία των δειγμάτων που προορίζονταν για μελέτη με το ηλεκτρονικό μικροσκόπιο σάρωσης (SEM) επιλέχθηκαν και χρησιμοποιήθηκαν πολύ μικρά σε μέγεθος θραύσματα, τα οποία τοποθετήθηκαν σε ειδικές βάσεις με χρήση αγωγίμης πλαστελίνης, και στη συνέχεια επιχρυσώθηκαν ώστε να καταστούν αγωγίμα (Οικονόμου Μ., 2011). Για τη διεξαγωγή της μεθόδου ηλεκτρονικής μικροσκοπίας σάρωσης (SEM) χρησιμοποιήθηκε το σύστημα SEM-EDX του τμήματος Γεωλογίας και Γεωπεριβάλλοντος του Εθνικού και Καποδιστριακού Πανεπιστημίου Αθηνών.

## 2.2 Αναλυτικές Μέθοδοι Ανάλυσης

### 2.2.1 Περιθλασιμετρία Ακτίνων Χ (XRD)

Η μέθοδος της περιθλασιμετρίας ακτίνων Χ σε κρυσταλλική σκόνη είναι μια από τις πλέον χρήσιμες και συχνά χρησιμοποιούμενες τόσο για την ορυκτολογική ταυτοποίηση όσο και για τον προσδιορισμό της ορυκτολογικής σύστασης διαφόρων υλικών.

Μερικά από τα βασικά χαρακτηριστικά της μεθόδου αυτής είναι τα ακόλουθα:

- Καλύπτει όλο το φάσμα από ποιοτική έως ποσοτική (ορυκτολογική) ανάλυση.
- Το αρχικό δείγμα μπορεί να είναι πολύ λίγο (της τάξης των mg) έως πάρα πολύ (εκατοντάδες kg).
- Το αναλυόμενο δείγμα είναι πολύ λίγο (mg έως λίγα g), και μπορεί να είναι φυσικό είτε συνθετικό, στην πρωτογενή μορφή του είτε επεξεργασμένο (μηχανικά, θερμικά είτε χημικά).
- Για ορισμένες κατηγορίες υλικών (πχ άργιλοι) αποτελεί την κύρια και απαραίτητη μέθοδο.
- Η αναλυτική διαδικασία συνήθως είναι απλή, γρήγορη και παραγωγική.
- Η βασική και μοναδική απαραίτητη προεπεξεργασία του δείγματος είναι η καλή κονιοποίηση του (μέγεθος κόκκων συνήθως 1-10μ και πάντως μικρότερο από 40μm).
- Η τελική επεξεργασία των αναλυτικών δεδομένων και διαγραμμάτων με στόχο τους ορυκτολογικούς προσδιορισμούς, γίνεται με χρήση εύχρηστων λογισμικών πακέτων και με κριτήρια σε μεγάλο βαθμό αντικειμενικά.

Στη μέθοδο της περιθλασιμετρίας των ακτίνων Χ σε κρυσταλλική σκόνη (PXRD Powder X-Rays Diffraction), το κονιοποιημένο δείγμα ακτινοβολείται από δέσμη ακτίνων Χ συγκεκριμένου μήκους κύματος  $\lambda$ , υπό συνθήκες αυστηρά καθορισμένων γεωμετρικών χαρακτηριστικών και διατάξεων. Οι σχετικές αναλυτικές συσκευές είναι τα περιθλασίμετρα (Diffractometers).

Όσον αφορά στην ακτινοβολήση (σάρωση) του δείγματος κατά τη διάρκεια της ανάλυσης είναι συνεχής, ενώ ταυτόχρονα μετράται και καταγράφεται η ανακλώμενη

– περιθλώμενη ακτινοβολία (υπό γωνία  $2\theta$ ) καθώς μεταβάλλεται συνεχώς και με καθορισμένο και σταθερό ρυθμό η γωνία πρόσπτωσης  $\theta$  της δέσμης των ακτίνων X πάνω στο δείγμα. Στην ουσία, σε ένα συνεχές διάγραμμα καταγράφονται οι θέσεις στις οποίες οι ακτίνες X υφίστανται περίθλαση από το κρυσταλλικό πλέγμα των κόκκων του δείγματος. Η καταγραφή αυτή αποτελεί το λεγόμενο ακτινοδιάγραμμα. Δεδομένου ότι κάθε ορυκτό έχει το δικό του κρυσταλλικό πλέγμα και σε αυτό το κρυσταλλικό πλέγμα αντιστοιχεί αυτό και μόνον αυτό το ορυκτό, είναι προφανές ότι οι περιθλάσεις που καταγράφονται κατά τη σάρωση του ίδιου ορυκτού από δέσμη ακτίνων X συγκεκριμένου μήκους κύματος, θα βρίσκονται πάντα στις ίδιες θέσεις. Επομένως, το κάθε ορυκτό έχει το δικό του ακτινοδιάγραμμα – την ταυτότητα του. Με αυτό το τρόπο, ακτινοδιαγράμματα δειγμάτων άγνωστης ορυκτολογικής σύστασης θα μπορούσαν να συγκρίνονται με ακτινοδιαγράμματα γνωστής ορυκτολογικής σύστασης δειγμάτων (μιας βάσης δεδομένων) με αποτέλεσμα την ταυτοποίηση των ορυκτολογικών συστατικών των αγνώστων δειγμάτων.

### **Αποτίμηση ακτινοδιαγραμμάτων (XRD-patterns) με χρήση του προγράμματος EVA 10.0**

Η ακτινογραφική μελέτη κονιοτοποιημένων δειγμάτων, με σκοπό την ορυκτολογική ταυτοποίηση των συστατικών τους, έγινε με περιθλασίμετρο ακτίνων X (XR Diffractometer) Bruker (Siemens) D5005, (Εικόνες 2.10 και 2.11) με χρήση του προγράμματος *diffrac<sup>plus</sup>* της Bruker (Siemens), σε περιβάλλον Windows. Τα δείγματα υπέστησαν σάρωση από  $3^\circ$  έως και  $65^\circ$  γωνίας  $2\theta$  με ταχύτητα  $1^\circ/\text{min}$  και υπό συνθήκες ακτινοβολίας  $\text{CuK}\alpha$  (μήκος κύματος των ακτίνων-X,  $\lambda=1.54 \text{ \AA}$ ), τάσης 40kV και έντασης 40mA.

Η αποτίμηση (ορυκτολογική ταυτοποίηση) των ακτινοδιαγραμμάτων (scans) που προέκυψαν, έγινε με τη χρήση του προγράμματος EVA 10.0 που ανήκει στο πακέτο *diffrac<sup>plus</sup>*.

### **Λογισμικό Πρόγραμμα EVA 10.0**

Το λογισμικό EVA 10.0 είναι ένα ιδιαίτερα φιλικό ως προς τη χρήση του πρόγραμμα και η βασική περιγραφή του καθώς και οι στοιχειώδεις οδηγίες χρήσης του είναι



επιλεγμένες κυρίως από το manual του προγράμματος αυτού. Ακολουθεί μια σύντομη περιγραφή της χρήσης και των δυνατοτήτων του.

- Επιλογή του ακτινοδιαγράμματος προς αποτίμηση, το οποίο είναι αποθηκευμένο πάντα υπό μορφή .RAWfile.
- Αφαίρεση του υποστρώματος (background subtraction). Το πλήκτρο Backgnd στο Toolbox θα πρέπει να είναι ενεργό, η λειτουργία Subtract from Scan στο check box, ενώ η λειτουργία Enhanced μη επιλεγμένη. Στη συνέχεια πρέπει να πατηθεί το πλήκτρο Append και μετά να επιλεγεί το διορθωμένο πλέον ακτινοδιάγραμμα .
- Δυο κύρια πλήκτρα για χρήση είναι το Search / Match και το Search by Name or Number, μέσω των οποίων δίνεται η δυνατότητα ο χρήστης είτε να ταιριάζει τα προτεινόμενα από το EVA stick patterns με το υπό μελέτη διάγραμμα είτε να ψάξει ο ίδιος τα ορυκτά που τον επιθυμεί.
- Εντοπισμός όλων ή ορισμένων ανακλάσεων (peaks) του ακτινοδιαγράμματος, με επιπλέον δυνατότητα εμφάνισης χρήσιμων στοιχείων των ανακλάσεων αυτών όπως η γωνία  $2\theta$ , τιμή του  $d$  και η ένταση.

2.10



2.11



**Εικόνα 2.10 & 2.11** Περιθλασίμετρο ακτίνων X (XR Diffractometer) Bruker (Siemens) D5005

### 2.2.2 Ηλεκτρονική Μικροσκοπία Σάρωσης (SEM)

Εκτός από τη μέθοδο περιθλασιμετρίας ακτίνων-X (XRD) η οποία αξιοποιείται στην τσιμεντοβιομηχανία για τη «χονδρική» ανάλυση των φάσεων, το ηλεκτρονικό μικροσκόπιο σάρωσης (SEM) χρησιμοποιείται, συνήθως, για τη διερεύνηση της μικροδομής των τσιμεντοειδών υλικών. Μέσω της Ηλεκτρονικής μικροσκοπίας σάρωσης, συμπληρώνονται οι πληροφορίες που προκύπτουν από την εφαρμογή των μεθόδων περίθλασης ακτίνων X (XRD) και οπτικής μικροσκοπίας, παρέχοντας επιπλέον πληροφορίες για τη δομή και τη σύσταση του υλικού σε πολύ μικρή κλίμακα (λόγω της μεγάλης ικανότητας μεγέθυνσης που προσεγγίζει την τιμή  $\times 50000$ ). Καθεμία από τις δύο τεχνικές (SEM ή XRD) μπορεί να παράσχει ορισμένες πληροφορίες που δεν είναι εφικτές από την άλλη (Stutzman Paul E, 2001). Για παράδειγμα, η ηλεκτρονική μικροσκοπία, SEM μπορεί να προσδιορίσει τη θέση στη μικροδομή και τη μορφολογία των ορυκτών θειικού ασβεστίου, ενώ μόνο η μέθοδος περιθλασιμετρίας ακτίνων-X XRD μπορεί να προσδιορίσει τη σχετική ποσοτική παρουσία των διαφόρων μορφών του θειικού ασβεστίου, όπως είναι η γύψος ( $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ), ο ημιυδρίτης ή βασανίτης ( $\text{CaSO}_4 \cdot 0,5\text{H}_2\text{O}$ , bassanite) και ο ανυδρίτης ( $\text{CaSO}_4$ ). (Τσακαλάκης, 2024)

Η ηλεκτρονική μικροσκοπία σάρωσης (SEM) είναι μια πολύ χρήσιμη τεχνική για τη μελέτη επιφανειών υλικών σε μικροσκοπική κλίμακα. Χρησιμοποιείται μια δέσμη ηλεκτρονίων για τη "σάρωση" της επιφάνειας ενός δείγματος δίνοντας εικόνες με μεγάλη λεπτομέρεια. Συγκεκριμένα η δέσμη ηλεκτρονίων υψηλής ενέργειας ακτινοβολείται σε ένα δείγμα για να παρατηρηθεί η μορφολογία του. Όταν το δείγμα σαρώνεται με τη δέσμη, τα ηλεκτρόνια αλληλεπιδρούν με τα άτομα του δείγματος και ανιχνεύονται, παρέχοντας πληροφορίες σχετικά με την τοπογραφία και τη σύσταση του δείγματος. Αυτή η διαδικασία επιτρέπει όπως προαναφέρθηκε την παρατήρηση των δομών και τη σύσταση της επιφάνειας σε επίπεδο μικρού μεγέθους, ακόμα και σε νανομετρική κλίμακα που φτάνει περίπου τα 1-5 nm. Η SEM χρησιμοποιεί τις θεμελιώδεις ιδιότητες των ηλεκτρονίων, δηλαδή είτε να οπισθοσκεδάζονται από ένα σώμα, είτε να το διαπερνούν. Τα σήματα που χρησιμοποιούνται στην ανάλυση SEM περιλαμβάνουν την εφαρμογή δευτερογενών ηλεκτρονίων (SE) για την απεικόνιση

της τοπογραφίας, ενώ η εφαρμογή οπισθοσκεδαζόμενων ηλεκτρονίων (BE) χρησιμοποιείται για την ανάδειξη των διαφορών στη σύσταση στις διάφορες φάσεις. Η ανάλυση SEM έχει αρκετά πλεονεκτήματα όπως το γεγονός ότι είναι λιγότερο επιρρεπής (σε σχέση με άλλες μεθόδους) σε φαινόμενα διάθλασης τα οποία μας μειώνουν την ανάλυση, λόγω του ότι χρησιμοποιεί ακτίνες ηλεκτρονίων. Επίσης η S.E.M έχει ένα μεγάλο βάθος εστίασης. Αυτό επιτρέπει να δείχνει το βάθος και να αλλά και μια τρισδιάστατη εικόνα (Γλέζος Π., 2012).

### **Αλληλεπιδράσεις Δέσμης – Δείγματος**

Η βασική αρχή λειτουργίας περιλαμβάνει την ακτινοβολία του δείγματος με μια καλά εστιασμένη δέσμη ηλεκτρονίων. Η περιοχή όπου ενεργητικά ηλεκτρόνια αλληλεπιδρούν με το στερεό, εναποθέτοντας ενέργεια και παράγοντας εκείνες τις μορφές δευτερεύουσας ακτινοβολίας που μετράμε ονομάζεται όγκος αλληλεπίδρασης.

Η διεύθυνση της δέσμης στο δείγμα καθορίζεται από παραμέτρους όπως το πόσα ηλεκτρόνια έχουμε στην δέσμη (emission current), τη διάμετρο της δέσμης (spot size), την Ταχύτητα / Ενέργεια των ηλεκτρονίων (accelerating voltage) και το Είδος του δείγματος (Μέσος ατομικός αριθμός του δείγματος)

Οι αλληλεπιδράσεις που συμβαίνουν ανάμεσα στο δείγμα και τα ηλεκτρόνια της δέσμης περιλαμβάνουν:

- 1) *Φόρτιση (Charging)* Συσσώρευση φορτίου ηλεκτρονίων στο δείγμα (Για να μην συμβαίνει αυτό το δείγμα θα πρέπει να είναι αγώγιμο και συνδεδεμένο με γείωση ή να χρησιμοποιείται χαμηλό δυναμικό επιτάχυνσης)
- 2) *Ελαστική σκέδαση ηλεκτρονίων* (Μεγαλύτερη γωνία, μικρότερη απώλεια ενέργειας)
- 3) *Μη ελαστική σκέδαση ηλεκτρονίων* (Μικρότερη γωνία, μεγαλύτερη απώλεια ενέργειας)
- 4) *Θέρμανση του δείγματος*

## **Ελαστική σκέδαση**

- Ελαστικά σκεδαζόμενα ηλεκτρόνια δέσμης (Elastically scattered primary electrons) τα οποία δεν ανιχνεύονται από το σύστημα.
- Οπισθοσκεδαζόμενα ηλεκτρόνια (Backscattered Electrons)

Όταν τα ηλεκτρόνια της δέσμης με κάποια ενέργεια (πχ 30 KeV) φτάσουν στην επιφάνεια του δείγματος διεισδύουν σε βάθος που εξαρτάται από τον ατομικό αριθμό. Τα ηλεκτρόνια ταξιδεύουν προς τυχαίες κατευθύνσεις μέσα στο δείγμα και συγκρούονται με τα άτομα του δείγματος. Τα ηλεκτρόνια συγκρούονται ελαστικά με τον πυρήνα του ατόμου (ειδικά σε μεγάλα άτομα) και σκεδάζονται προς οποιαδήποτε κατεύθυνση χωρίς σημαντική απώλεια της ενέργειάς τους (κρατούν το 50 με 80% της αρχικής ενέργειας). Εκείνα τα ηλεκτρόνια που σκεδάζονται προς τα πίσω με γωνία  $180^\circ$  λέγονται οπισθοσκεδαζόμενα (Backscattered electrons, BSE). Έχουν μεγαλύτερη ενέργεια και εκπέμπονται από μεγαλύτερο βάθος από το δείγμα.

Το ποσοστό των ηλεκτρονίων που εκπέμπονται οπισθοσκεδαζόμενα, εξαρτάται από τον ατομικό αριθμό του ατόμου του δείγματος. Για τα ελαφρά στοιχεία είναι ~6% ενώ για τα βαρύτερα ~50%. Επομένως η αλλαγή του ποσοστού των BSE δίνει διαφοροποίηση στην εικόνα ανάλογα με τον ατομικό αριθμό. Οι βαρύτερες φάσεις φαίνονται λαμπρότερες από τις ελαφρύτερες. Έτσι έχουμε πληροφορίες για την σύσταση του δείγματος.

## **Μη ελαστική σκέδαση**

- Μη ελαστικά σκεδαζόμενα ηλεκτρόνια (Inelastically scattered electrons), τα οποία δεν ανιχνεύονται από το σύστημα
- Δευτερογενή ηλεκτρόνια (Secondary electrons, SE)

### Δευτερογενή ηλεκτρόνια

Όταν τα ηλεκτρόνια της δέσμης συγκρούονται με τα ηλεκτρόνια του ατόμου μερικά από τα χαλαρά συγκρατούμενα ηλεκτρόνια μπορεί να φύγουν από το άτομο και ονομάζονται δευτερογενή ηλεκτρόνια. (Κάθε προσπίπτον ηλεκτρόνιο μπορεί να παράγει αρκετά δευτερογενή).

Κάθε ηλεκτρόνιο που εγκαταλείπει το άτομο μετά από σύγκρουση με άλλο υψηλής ενέργειας είναι θεωρητικά ένα δευτερογενές ηλεκτρόνιο.

Τα δευτερογενή ηλεκτρόνια είναι χαμηλής ενέργειας (50eV) και εκπέμπονται κοντά στην επιφάνεια του δείγματος αφού αυτά που εκπέμπονται από μεγαλύτερο βάθος, απορροφούνται εύκολα από την μάζα του δείγματος. Για αυτό τα δευτερογενή ηλεκτρόνια είναι χρήσιμα για την απεικόνιση της επιφάνειας του δείγματος.

Τα δευτερογενή ηλεκτρόνια παράγονται με δύο κυρίως μηχανισμούς

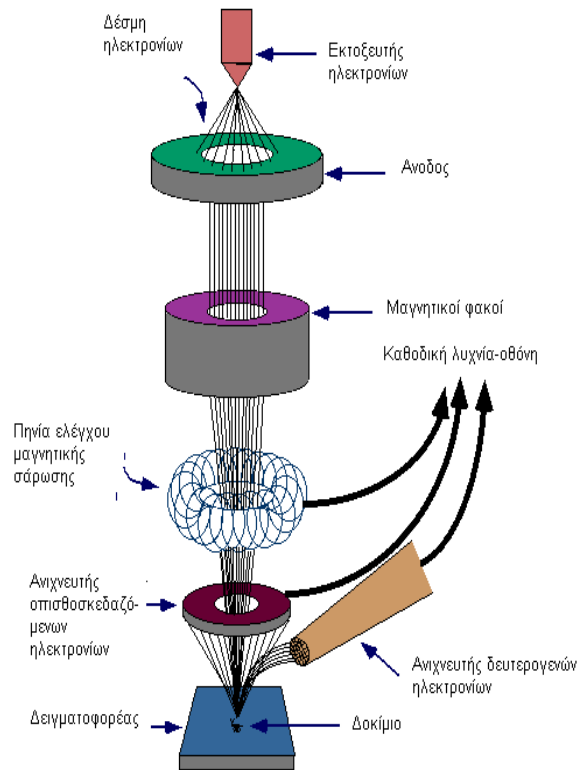
- Καθώς η δέσμη εισέρχεται στην επιφάνεια
- Καθώς η οπισθοσκεδαζόμενη δέσμη εξέρχεται από την επιφάνεια

Ο δεύτερος μηχανισμός είναι δέκα φορές πιο πιθανός από τον πρώτο. Επομένως είναι αναμενόμενο να υπάρχει μεγαλύτερη εκπομπή δευτερογενών ηλεκτρονίων εκεί που είναι μεγάλη και η εκπομπή οπισθοσκεδαζόμενων. Για αυτό οι εικόνες των δευτερογενών και των οπισθοσκεδαζόμενων δεν διαφέρουν πολύ.

### **Οργανολογία**

Η λειτουργία του SEM (Εικόνα 2.12) στηρίζεται στις αλληλεπιδράσεις του προς εξέταση δείγματος και τις προσπίπτουσας σε αυτό δέσμης ηλεκτρονίων. Οι βασικές διατάξεις που υπάρχουν στο μικροσκόπιο είναι το σύστημα παραγωγής δέσμης ηλεκτρονίων, το σύστημα κατεύθυνσης της δέσμης, το σύστημα πληροφοριών και τέλος το σύστημα κενού.

**Πηγή ηλεκτρονίων:** Τα ηλεκτρόνια παράγονται από ένα νήμα βολφραμίου, το οποίο λειτουργεί σαν κάθοδος και μέσα του περνάει ρεύμα (filament current). Με την αύξηση



**Εικόνα 2.12** Διάγραμμα λειτουργίας μικροσκοπίου

του ρεύματος, εκπέμπονται ηλεκτρόνια με κατεύθυνση προς την άνοδο στην οποία εφαρμόζεται ένα δυναμικό 1-30 KV (accelerating voltage). Η θετική άνοδος καθώς και το κύκλωμα δημιουργεί ισχυρές ελκτικές δυνάμεις στα ηλεκτρόνια με αποτέλεσμα η άνοδος να κατευθύνει και να επιταχύνει τα ηλεκτρόνια, δηλαδή να ελέγχει την ενέργεια τους. Με περαιτέρω αύξηση του ρεύματος, φθάνει σε σημείο κορεσμού του νήματος (filament saturation) όπου δεν εκπέμπονται άλλα ηλεκτρόνια. Σε περίπτωση επιπλέον αύξησης επικρατεί υπερθέρμανση και εξάχνωση του βολφραμίου. Ο αριθμός των ηλεκτρονίων στη δέσμη ορίζεται ως ρεύμα εκπομπής (emission current – 100  $\mu$ A) και καθορίζεται από την απόσταση ανάμεσα στην άκρη του νήματος και του ανοίγματος που υπάρχει στο καπάκι. Τα ηλεκτρόνια επιταχύνονται από την άνοδο και περνούν μέσα από ένα ηλεκτρομαγνητικό φακό συμπύκνωσης (condenser lens) που τα μετατρέπει σε δέσμη (στάδιο απομεγέθυνσης) και η ισχύς του καθορίζει την διάμετρο της δέσμης (spot size).

**Σύστημα κενού:** Κατά τη χρήση του SEM, η στήλη οφείλει να βρίσκεται υπό κενό ώστε να παραχθεί και διατηρηθεί σταθερή η ακτίνα των ηλεκτρονίων, διαφορετικά τα

ηλεκτρόνια συγκρούονται με τα μόρια του αέρα και απορροφώνται. Η επίτευξη του κενού γίνεται με χρήση δύο αντλιών και είναι της τάξης των  $2 \cdot 10^{-3}$  Pa.

**Σύστημα πληροφοριών:** Στο σύστημα αυτό περιλαμβάνονται οι διάφοροι ανιχνευτές που δέχονται τα σήματα που παράγονται από την αλληλεπίδραση της δέσμης ηλεκτρονίων με δείγμα και το σύστημα παρουσίασης. Οι πιο ευρέως χρησιμοποιούμενοι είναι οι ανιχνευτές δευτερογενών ηλεκτρονίων όπως ο ανιχνευτής Everhart – Thornley (ETD), ο ανιχνευτής ευρέως πεδίου (Large Field Detector, LFD), ο ανιχνευτής σε ατμοσφαιρική πίεση (Gaseous Electron Detector GED), ο ανιχνευτής διόδου στερεάς φάσης (Solid State Electron Detector, SSED) για τα οπισθοσκεδαζόμενα ηλεκτρόνια (BSE), καθώς και ο ανιχνευτής διόδου λιθίου – πυριτίου (SiLi), με τον οποίο ανιχνεύουμε ενεργειακή διασπορά ακτίνων - X (Energy Dispersive Spectrometer, EDS) (Κουή Μ. , Λυμπεροπούλου, Θ.).

### 3. ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ - ΣΥΖΗΤΗΣΗ

#### 3.1 Αποτελέσματα Μεθόδων Ανάλυσης

##### 3.1.1 Αποτελέσματα περιθλασιμετρίας ακτίνων-Χ( XRD)

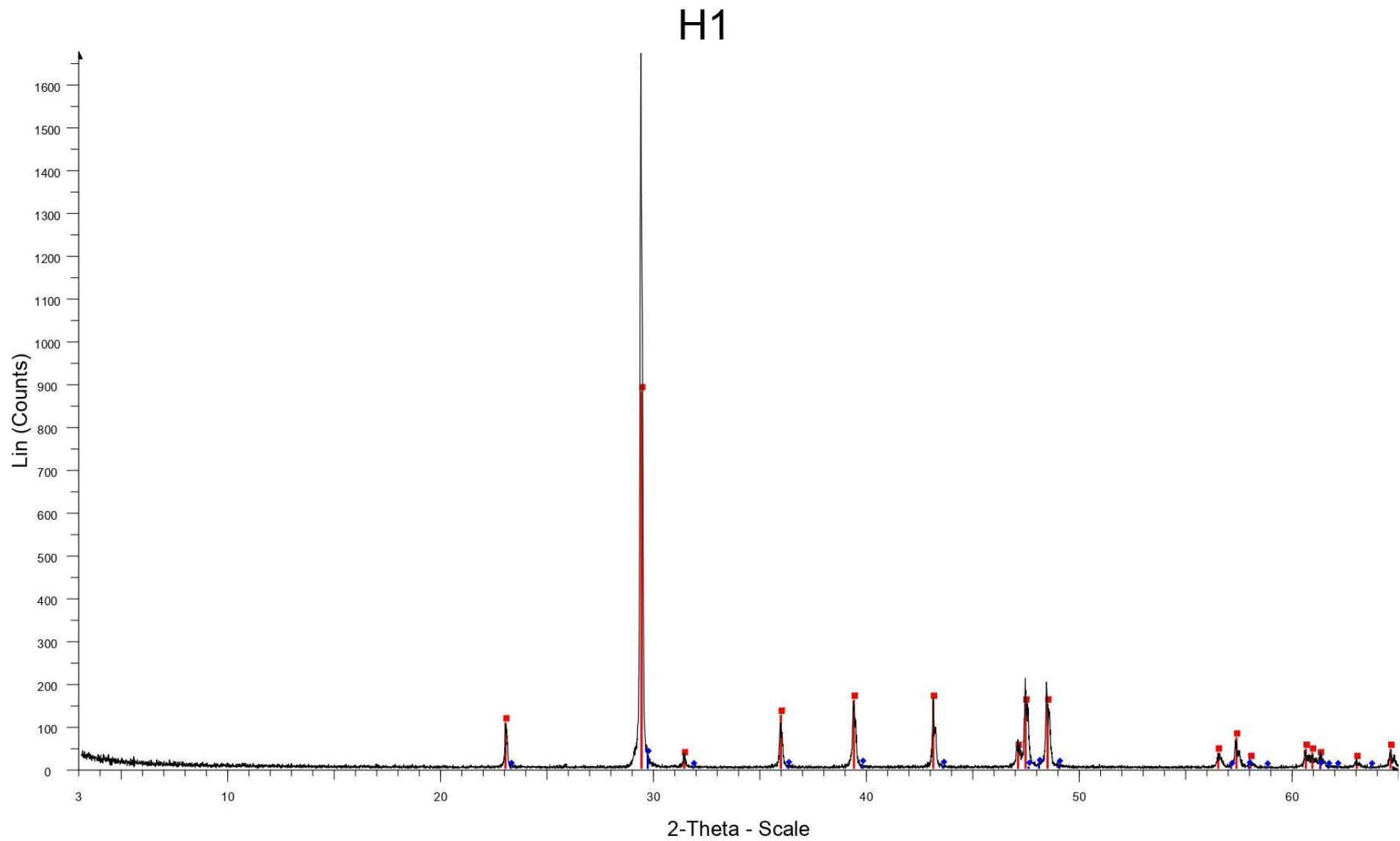
Παρακάτω παρατίθενται τα ακτινοδιαγράμματα (Εικόνα 3.1) που προέκυψαν μέσω της εφαρμογής της μεθόδου περιθλασιμετρίας ακτίνων Χ (XRD) και της επεξεργασίας τους με το λογισμικό πρόγραμμα EVA 10.0.

Στα ακτινοδιαγράμματα που μελετήθηκαν προσδιορίστηκαν τα ορυκτά που παρατίθενται στον παρακάτω Πίνακα 3.1.

**Πίνακας 3.1** Ορυκτολογικές φάσεις που προσδιορίστηκαν στα υπό μελέτη δείγματα.

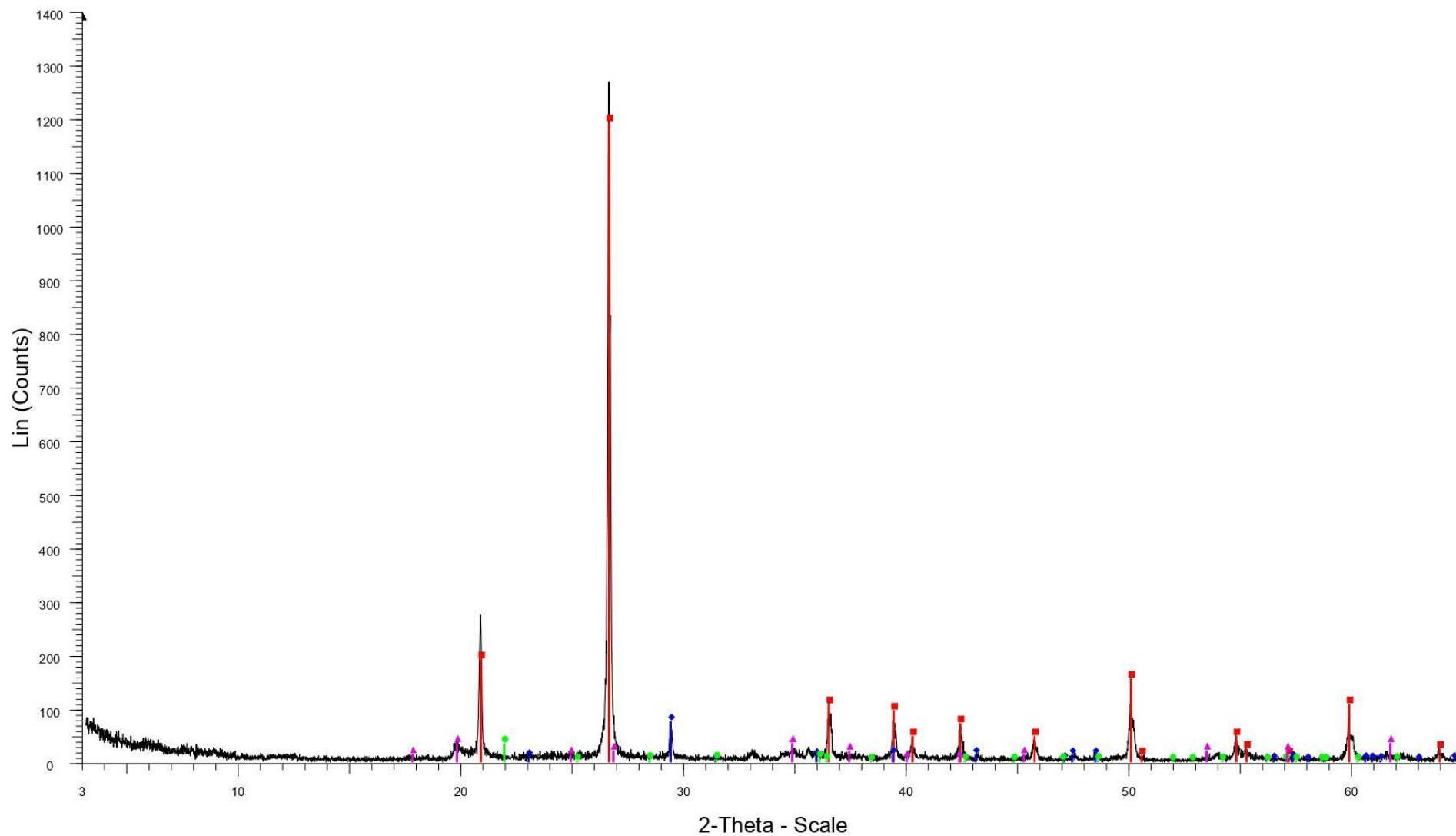
| ΟΡΥΚΤΑ              | H1                       | H2                       | H3                       | H4                       | H5                       | H6                       |
|---------------------|--------------------------|--------------------------|--------------------------|--------------------------|--------------------------|--------------------------|
| Ασβεστίτης          | <input type="checkbox"/> | <input type="checkbox"/> |                          | <input type="checkbox"/> |                          | <input type="checkbox"/> |
| Mg-ούχος ασβεστίτης | <input type="checkbox"/> |                          |                          |                          |                          |                          |
| Δολομίτης           |                          |                          |                          |                          |                          | <input type="checkbox"/> |
| Χαλαζίας            |                          | <input type="checkbox"/> | <input type="checkbox"/> | <input type="checkbox"/> | <input type="checkbox"/> |                          |
| Χριστοβαλίτης       |                          | <input type="checkbox"/> |                          |                          |                          |                          |
| Τριδυμίτης          |                          |                          | <input type="checkbox"/> |                          |                          |                          |
| Άλλοϋσίτης          |                          | <input type="checkbox"/> |                          |                          |                          |                          |
| Ανάλκιμο            |                          |                          | <input type="checkbox"/> |                          |                          |                          |
| Αλβίτης             |                          |                          |                          | <input type="checkbox"/> |                          |                          |
| Ανορθίτης           |                          |                          |                          | <input type="checkbox"/> |                          |                          |
| Κλινόχλωρο          |                          |                          |                          | <input type="checkbox"/> |                          |                          |
| Τάλκης              |                          |                          |                          | <input type="checkbox"/> |                          |                          |
| Βιοτίτης            |                          |                          |                          | <input type="checkbox"/> |                          |                          |
| Αντιγορίτης         |                          |                          |                          | <input type="checkbox"/> |                          |                          |
| Γύψος               |                          |                          |                          |                          |                          | <input type="checkbox"/> |
| Ανυδρίτης           |                          |                          |                          |                          |                          | <input type="checkbox"/> |





H1 - File: H1.raw - Type: 2Th/Th locked - Start: 3.000 ° - End: 65.000 ° - Step: 0.010 ° - Step time: 1. s - Temp.: 25 °C (Room) - Time Started: 15 s - 2-Theta: 3.000 ° - Theta: 1.500 ° - Chi: 0.00 ° - Phi: 0.00 ° - X: 0.0 mm - Y: 0.0 mm  
Operations: X Offset 0.058 | Import  
00-005-0586 (\*) - Calcite, syn - CaCO<sub>3</sub> - Y: 52.62 % - d x by: 1. - WL: 1.5406 - Rhombo.R.axes - I/lc PDF 2. -  
00-043-0697 (\*) - Calcite, magnesian - (Ca,Mg)CO<sub>3</sub> - Y: 1.77 % - d x by: 1. - WL: 1.5406 - Rhombo.R.axes -

# H2

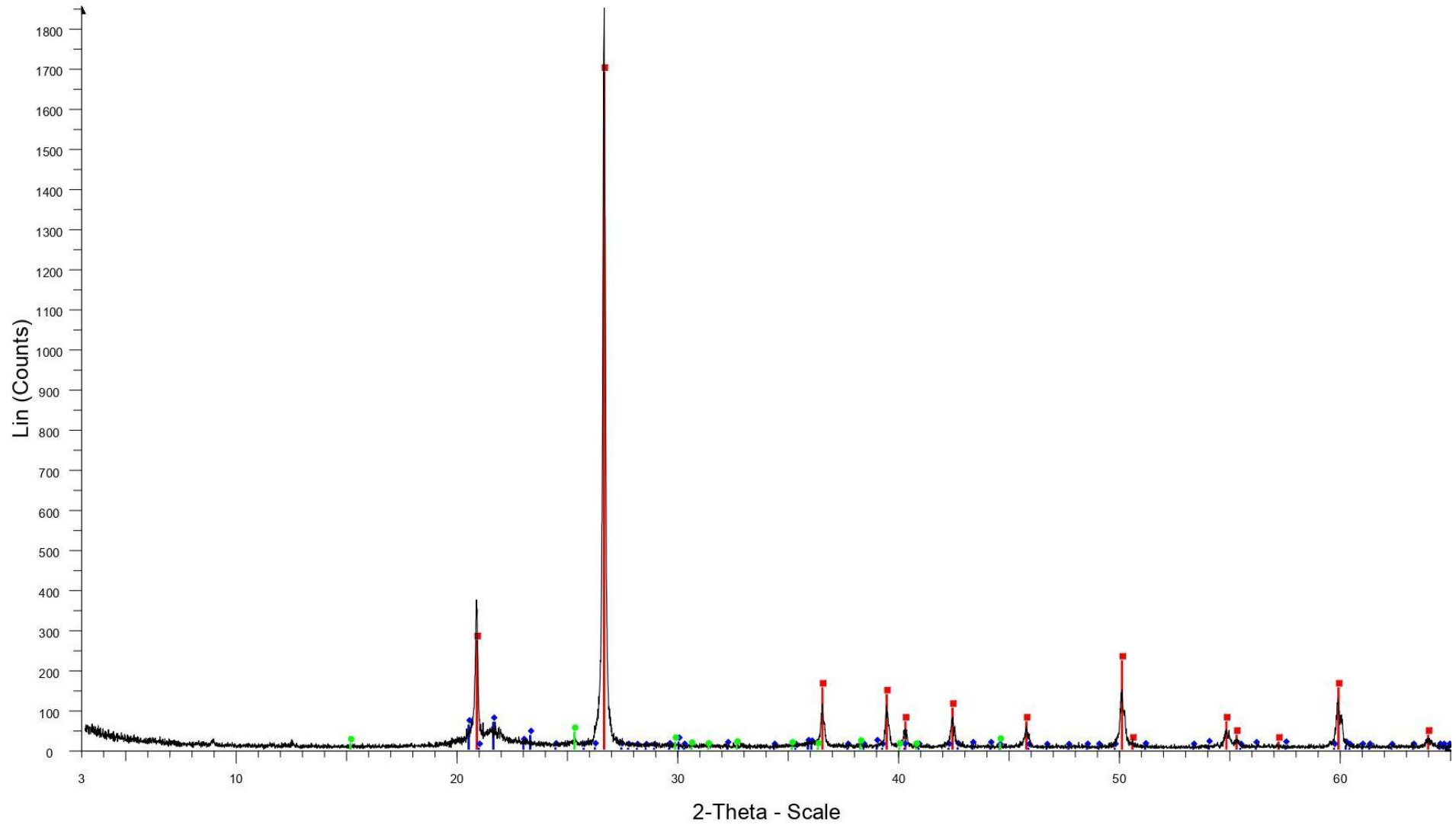


H2 - File: H2.raw - Type: 2Th/Th locked - Start: 3.000 ° - End: 65.000 ° - Step: 0.010 ° - Step time: 1. s - Temp.: 25 °C (Room) - Time Started: 15 s - 2-Theta: 3.000 ° - Theta: 1.500 ° - Chi: 0.00 ° - Phi: 0.00 ° - X: 0.0 mm - Y: 0.0 mm

Operations: X Offset 0.100 | X Offset 0.062 | Import

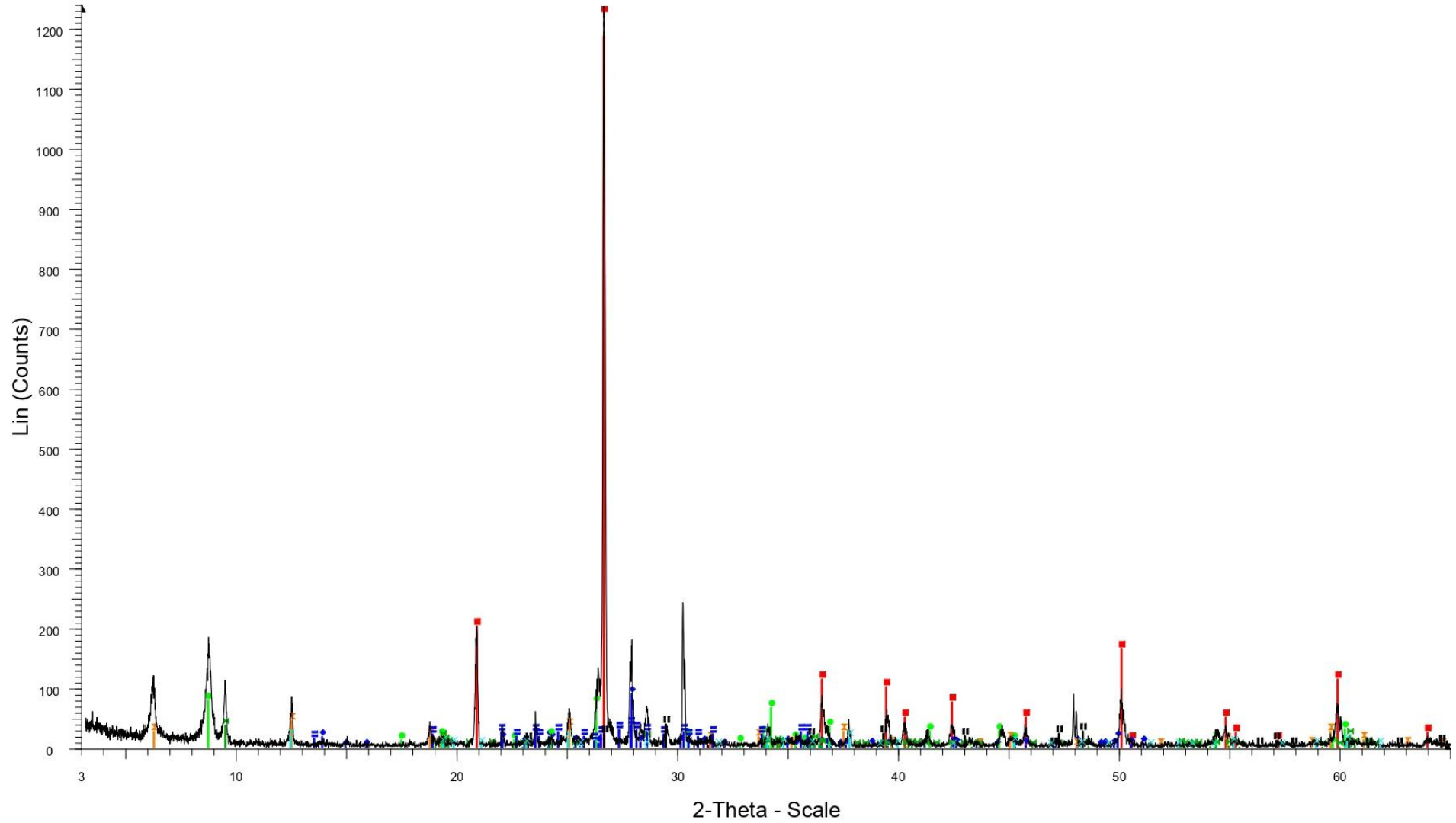
- 00-046-1045 (\*) - Quartz, syn - SiO<sub>2</sub> - Y: 93.95 % - d x by: 1. - WL: 1.5406 - Hexagonal - I/lc PDF 3.4 -
- 00-005-0586 (\*) - Calcite, syn - CaCO<sub>3</sub> - Y: 5.93 % - d x by: 1. - WL: 1.5406 - Rhombo.R axes - I/lc PDF 2. -
- 00-011-0695 (D) - Cristobalite, syn - SiO<sub>2</sub> - Y: 2.69 % - d x by: 1. - WL: 1.5406 - Tetragonal -
- 00-003-0187 (D) - Halloysite-7A - Al<sub>2</sub>Si<sub>2</sub>O<sub>5</sub>(OH)<sub>4</sub> - Y: 2.74 % - d x by: 1. - WL: 1.5406 -

# H3



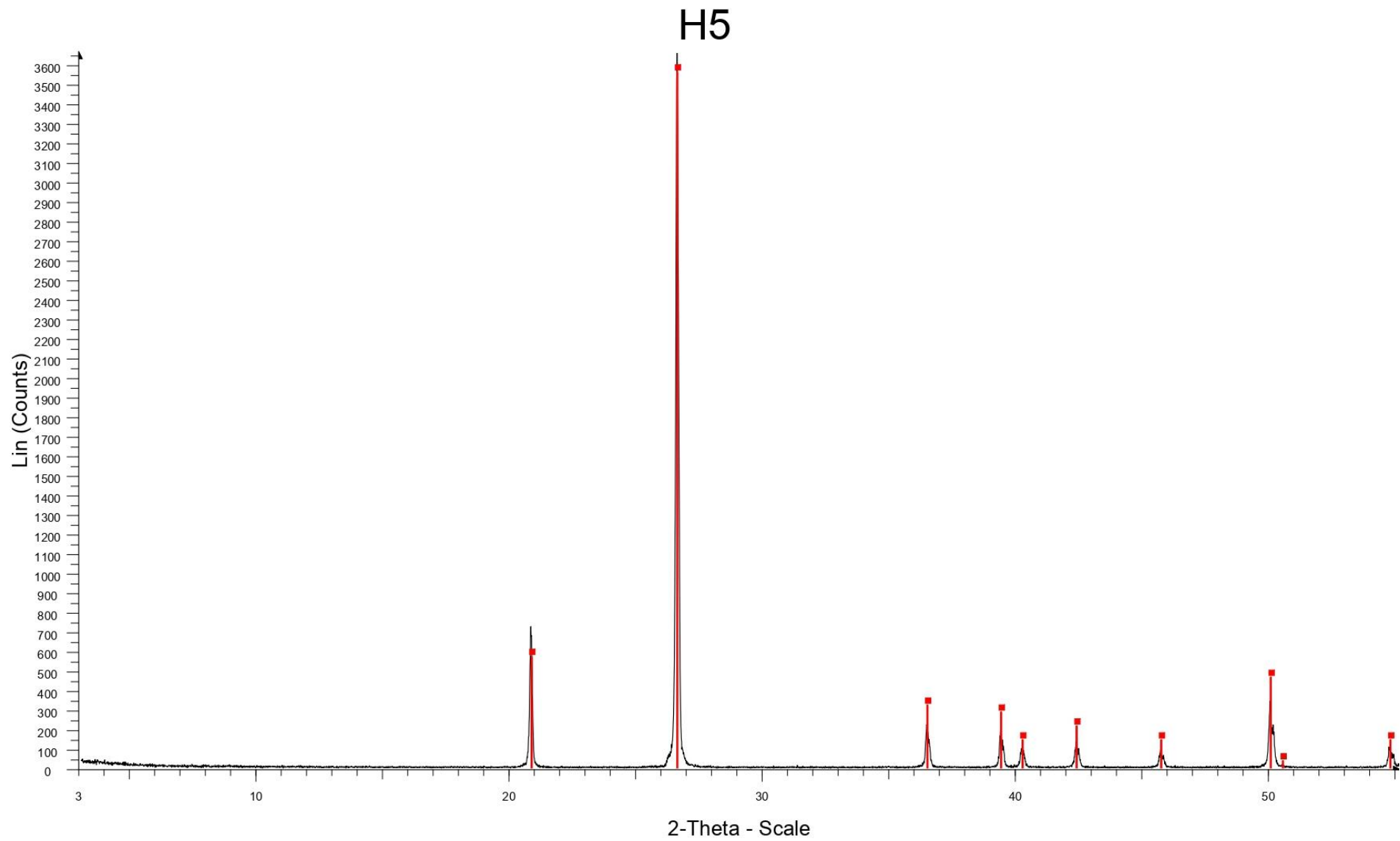
H3 - File: H3.raw - Type: 2Th/Th locked - Start: 3.000 ° - End: 65.000 ° - Step: 0.010 ° - Step time: 1. s - Temp.: 25 °C (Room) - Time Started: 15 s - 2-Theta: 3.000 ° - Theta: 1.500 ° - Chi: 0.00 ° - Phi: 0.00 ° - X: 0.0 mm - Y: 0.0 mm  
Operations: X Offset 0.096 | Import  
■ 00-046-1045 (\*) - Quartz, syn - SiO<sub>2</sub> - Y: 91.23 % - d x by: 1. - WL: 1.5406 - Hexagonal - I/c PDF 3.4 -  
◆ 00-018-1170 (I) - Tridymite-M, syn - SiO<sub>2</sub> - Y: 3.59 % - d x by: 1. - WL: 1.5406 - Monoclinic -  
● 00-042-1378 (I) - Analcime, magnesian - Na<sub>10</sub>Mg<sub>3</sub>Al<sub>16</sub>Si<sub>32</sub>O<sub>96</sub>·25H<sub>2</sub>O - Y: 2.24 % - d x by: 1. - WL: 1.5406 - 0 -

# H4



H4 - File: H4.raw - Type: 2Th/Th locked - Start: 3.000 ° - End: 65.000 ° - Step: 0.010 ° - Step time: 1. s - Temp.:  
Operations: X Offset 0.100 | Import

|  |   |
|--|---|
| 00-046-1045 (*) - Quartz, syn - SiO <sub>2</sub> - Y: 102.38 % - d x by: 1. - WL: 1.5406 - Hexagonal - I/lc PDF 3.4 -  | 00-012-0583 (D) - Antigorite, aluminian 6O - (Mg,Al) <sub>3</sub> (Si,Al) <sub>2</sub> O <sub>5</sub> (OH) <sub>4</sub> - Y: 1.54 % - d x by: 1. - WL: 1.5406 - Ort |
| 00-009-0466 (*) - Albite, ordered - NaAlSi <sub>3</sub> O <sub>8</sub> - Y: 7.26 % - d x by: 1. - WL: 1.5406 - Triclinic - I/lc PDF 2.1 -                            | 00-003-0596 (D) - Calcite - CaCO <sub>3</sub> - Y: 3.17 % - d x by: 1. - WL: 1.5406 - Rhombo.R.axes -   |
| 00-024-0867 (I) - Biotite-1M, syn - KMg <sub>3</sub> (Si <sub>3</sub> Al)O <sub>10</sub> (OH) <sub>2</sub> - Y: 6.34 % - d x by: 1. - WL: 1.5406 - Monoclinic -      |   |
| 00-016-0362 (N) - Clinochlore-1Mla, ferroan - (Mg,Fe,Al) <sub>6</sub> (Si,Al) <sub>4</sub> O <sub>10</sub> (OH) <sub>8</sub> - Y: 3.62 % - d x by: 1. - WL: 1.5406 - |   |
| 00-019-0770 (I) - Talc-2M - Mg <sub>3</sub> Si <sub>4</sub> O <sub>10</sub> (OH) <sub>2</sub> - Y: 2.98 % - d x by: 1. - WL: 1.5406 - Monoclinic -                   |   |
| 00-009-0464 (D) - Anorthite - CaAl <sub>2</sub> Si <sub>2</sub> O <sub>8</sub> - Y: 3.03 % - d x by: 1. - WL: 1.5406 - Triclinic -                                   |   |

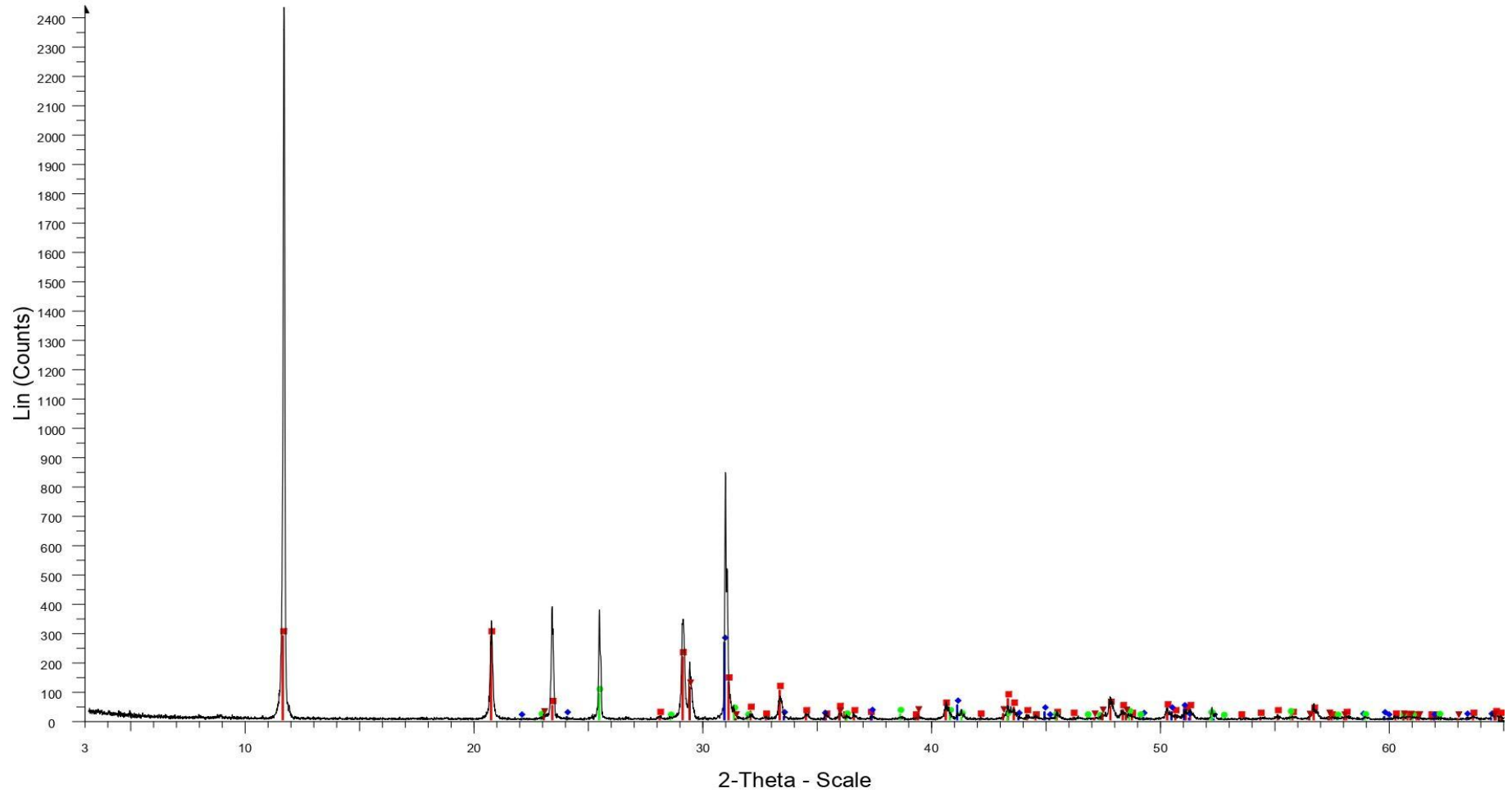


H5 - File: H5.raw - Type: 2Th/Th locked - Start: 3.000 ° - End: 55.180 ° - Step: 0.010 ° - Step time: 1. s - Temp.: 25 °C (Room) - Time Started: 14 s - 2-Theta: 3.000 ° - Theta: 1.500 ° - Chi: 0.00 ° - Phi: 0.00 ° - X: 0.0 mm - Y: 0.0 mm

Operations: X Offset 0.042 | Import

00-046-1045 (\*) - Quartz, syn - SiO2 - Y: 97.31 % - d x by: 1. - WL: 1.5406 - Hexagonal - I/c PDF 3.4 -

# H6



H6 - File: H6.raw - Type: 2Th/Th locked - Start: 3.000 ° - End: 65.000 ° - Step: 0.010 ° - Step time: 1. s - Temp.: 25 °C (Room) - Time Started: 15 s - 2-Theta: 3.000 ° - Theta: 1.500 ° - Chi: 0.00 ° - Phi: 0.00 ° - X: 0.0 mm - Y: 0.0 mm  
Operations: X Offset 0.100 | X Offset 0.054 | Import

**Εικόνα 3.1** Ακτινοδιαγράμματα των δειγμάτων H1-H6 που μελετήθηκαν

Αναλυτικότερα οι ορυκτές φάσεις που ανιχνεύθηκαν στα υπό μελέτη δείγματα, σύμφωνα με τον Πίνακα 3.1, είναι οι εξής:

- στο δείγμα του ασβεστολίθου (H1) εντοπίστηκαν ασβεστίτης ( $\text{CaCO}_3$ ) και μαγνησιούχος ασβεστίτης.
- Στο δείγμα του κερατόλιθου (H2) προσδιορίστηκαν ασβεστίτης ( $\text{CaCO}_3$ ), χαλαζίας ( $\text{SiO}_2$ ), χριστοβαλίτης ( $\text{SiO}_2$ ) και άλλουσίτης ( $\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$ ).
- Στο δείγμα μηλοχώματος (H3) ανιχνεύθηκαν χαλαζίας ( $\text{SiO}_2$ ), τριδυμίτης ( $\text{SiO}_2$ ) και ανάλκιμο ( $\text{NaAlSi}_2\text{O}_6 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ),
- Στο δείγμα του σχίστη (H4) ανιχνεύθηκαν ασβεστίτης ( $\text{CaCO}_3$ ), χαλαζίας ( $\text{SiO}_2$ ), αλβίτης ( $\text{NaAlSi}_3\text{O}_8$ ), ανορθίτης ( $\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$ ), κλινόχλωρο ( $(\text{Mg,Fe})_5\text{Al}(\text{AlSi}_3\text{O}_{10})(\text{OH})_8$ ), τάλκης ( $\text{Mg}_3\text{Si}_4\text{O}_{10}(\text{OH})_2$ ), βιοτίτης ( $\text{K}(\text{Mg,Fe})_3(\text{AlSi}_3)\text{O}_{10}(\text{OH})_2$ ) και αντιγορίτης ( $\text{Mg}_3(\text{Si}_2\text{O}_5)(\text{OH})_4$ ). Η ορυκτολογική αυτή σύσταση συμφωνεί με τα αποτελέσματα προηγούμενης μελέτης σε σχιστολίθους της ίδιας περιοχής, (Ζιαφέτης, 2009).
- Στο δείγμα πυριτικού ασβεστολίθου (H5) εντοπίστηκε μόνο χαλαζίας ( $\text{SiO}_2$ ).
- Τέλος, το δείγμα γύψου (H6) περιέχει ασβεστίτη ( $\text{CaCO}_3$ ), αντιγορίτη ( $\text{Mg}_3\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$ ), δολομίτη ( $\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$ ) και ανυδρίτη ( $\text{CaSO}_4$ ).

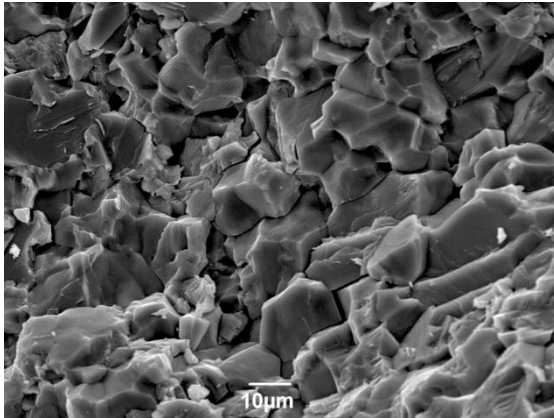
### 3.1.2 Αποτελέσματα Ηλεκτρονικής Μικροσκοπίας-SEM

Από τη μελέτη της μορφολογίας της επιφάνειας αντιπροσωπευτικών θραυσμάτων των δειγμάτων παρατηρήθηκαν τα εξής:

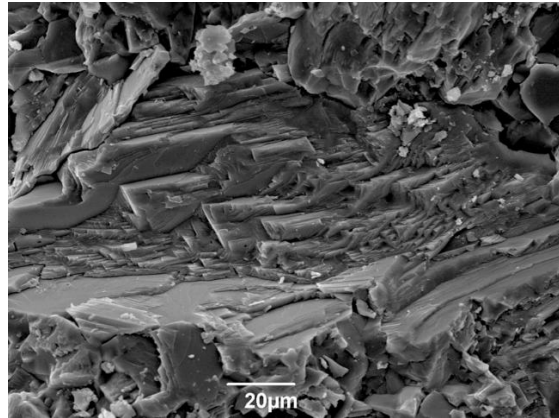
Στο δείγμα Η1 (Εικόνα 3.2) παρατηρούνται μεγάλοι καλά σχηματισμένοι ρομβοεδρικοί κρύσταλλοι (Εικόνα 3.2 β, γ, δ), με ευδιάκριτα επίπεδα σχιστότητας (ε) και λεία επιφάνεια, τυπικοί του ασβεστίτη. Παράλληλα, διακρίνονται και περιοχές με λεπτόκοκκο υλικό (ζ, η, θ) επάνω και γύρω από τους μεγαλύτερους κρυστάλλους, που πιθανόν υποδηλώνει την παρουσία δευτερογενούς ασβεστίτη.

#### ΑΣΒΕΣΤΟΛΙΘΟΣ – Η1

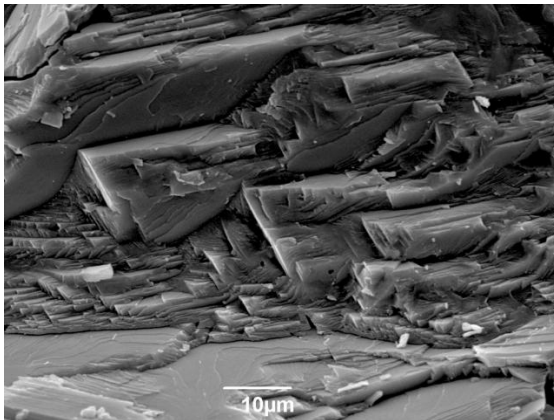
α)



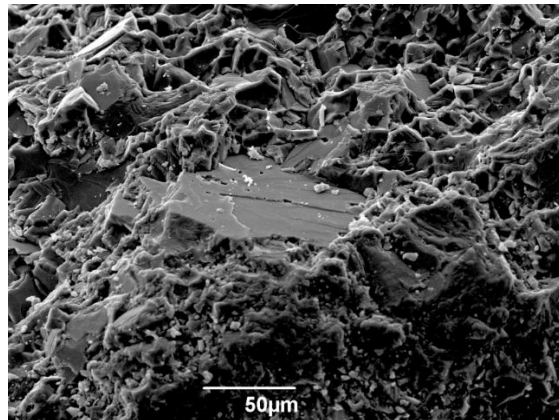
β)



γ)



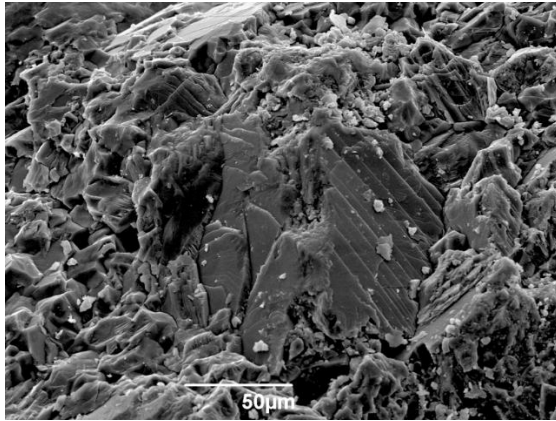
δ)



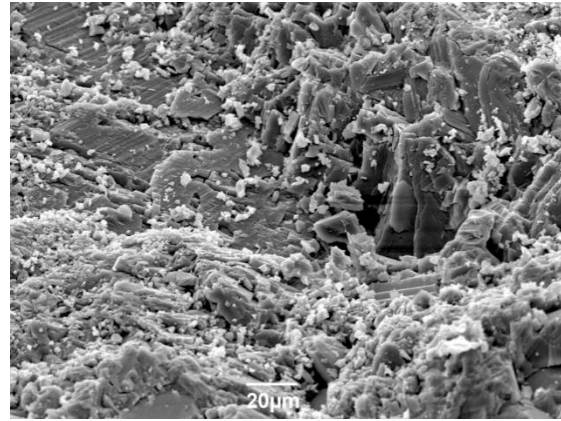
ε)

ζ)

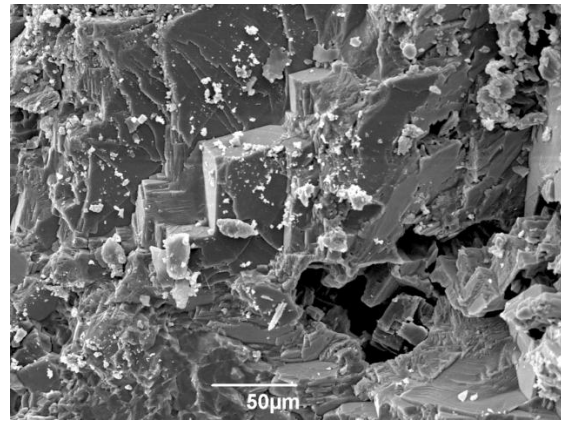
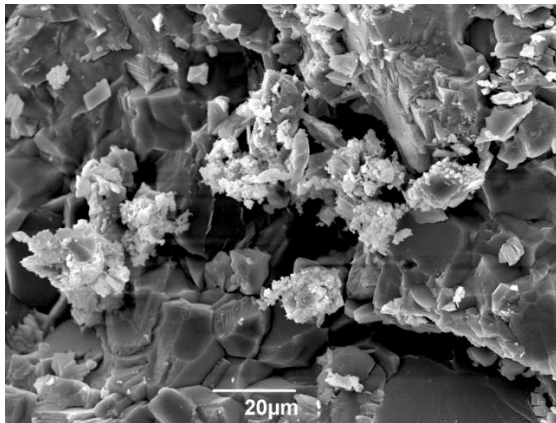




η)



θ)

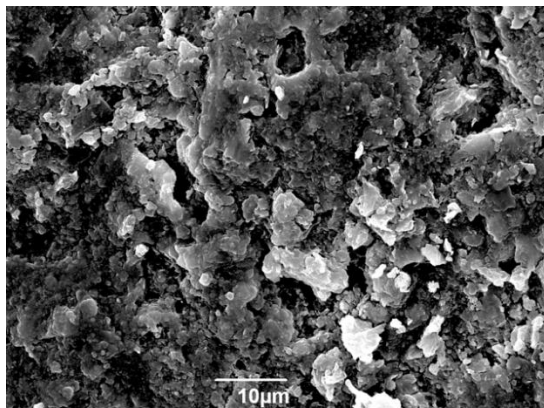


**Εικόνα 3.2** Εικόνες οπισθοσκέδασης ηλεκτρονικού μικροσκοπίου σε ελεύθερη επιφάνεια του δείγματος Η1 (Ασβεστόλιθος)

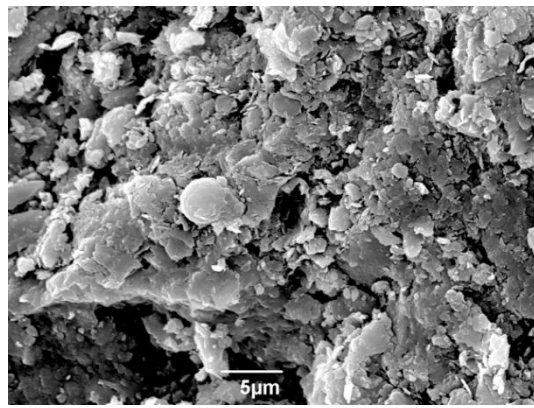
Στο δείγμα Η2 (Εικόνα 3.3) παρατηρούνται λεπτόκοκκα μικροκρυσταλλικά σωματίδια με ανομοιογενή επιφάνεια και χωρίς ξεκάθαρη κρυσταλλική μορφή. Ωστόσο οι σφαιρικές μορφές (Εικόνα 3.3 β, γ) μπορεί να παραπέμπουν σε δευτερογενή ασβεστίτη ή σε πυριτικές φάσεις, όπως ο χριστοβαλίτης.

### ΚΕΡΑΤΟΛΙΘΟΣ – Η2

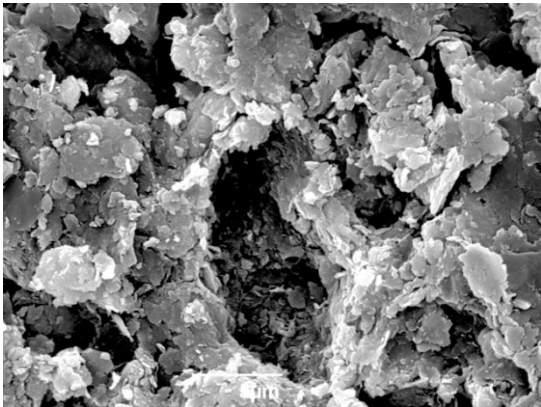
α)



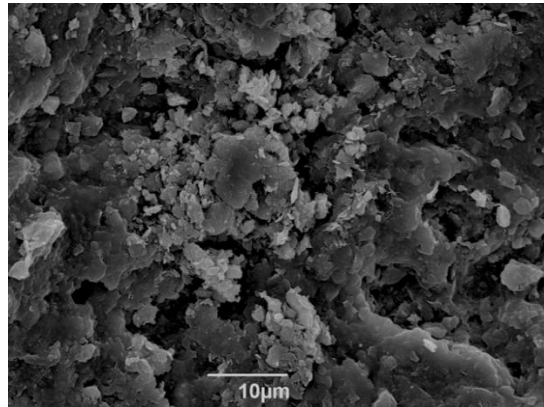
β)



γ)



δ)

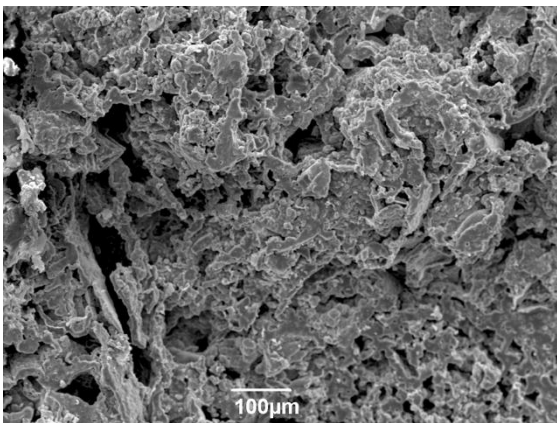


**Εικόνα 3.3** Εικόνες οπισθοσκέδασης ηλεκτρονικού μικροσκοπίου σε ελεύθερη επιφάνεια του δείγματος H2 (Κερατόλιθος)

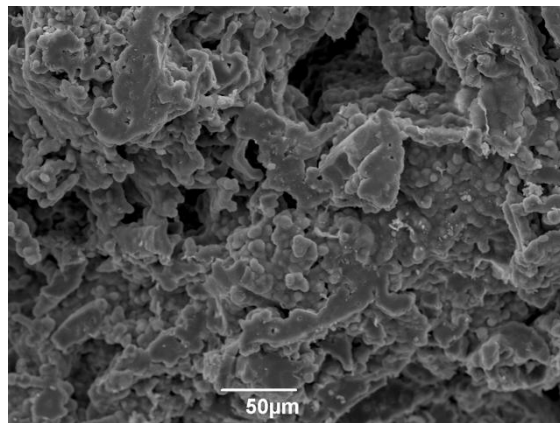
Στο δείγμα H3 (Εικόνα 3.4) παρατηρούνται σφαιροειδείς κόκκοι σε συστάδες, με ομαλή, υαλώδη μορφολογία, χαρακτηριστική των άμορφων πυριτικών φάσεων που συναντώνται σε προϊόντα ηφαιστειακής προέλευσης όπως είναι το μηλόχωμα.

### ΜΗΛΟΧΩΜΑ – H3

α)

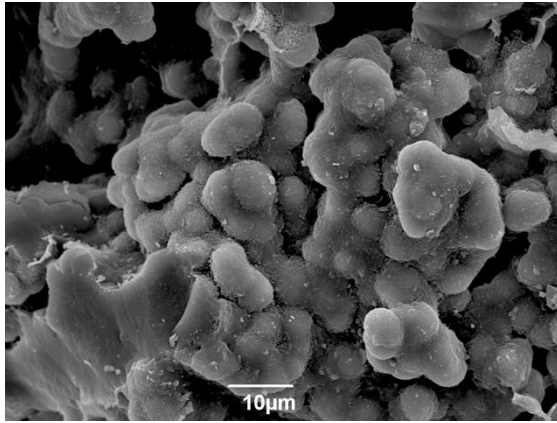


β)

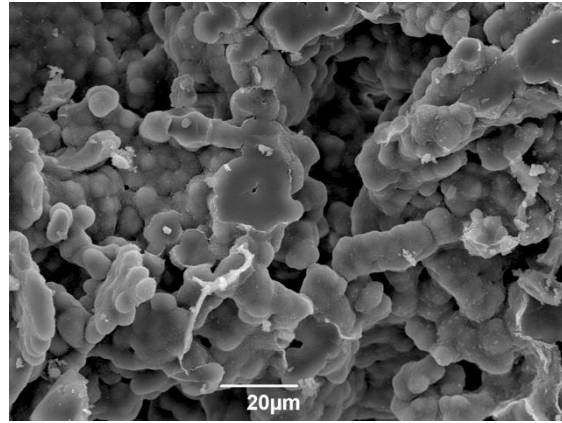


γ)

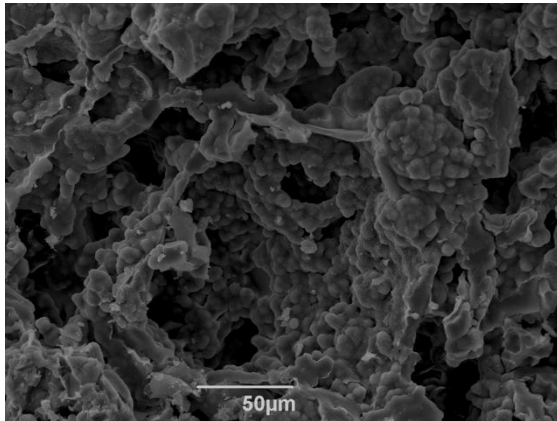
δ)



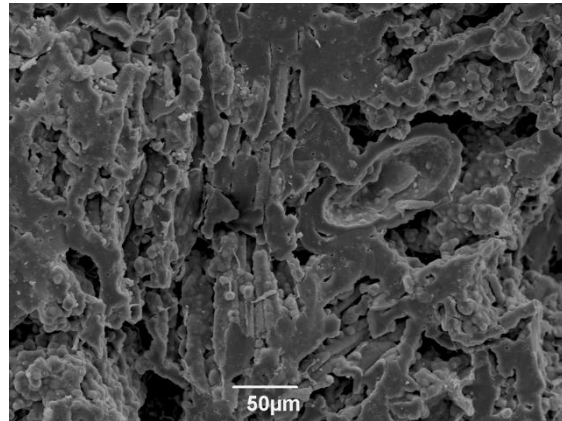
ε)



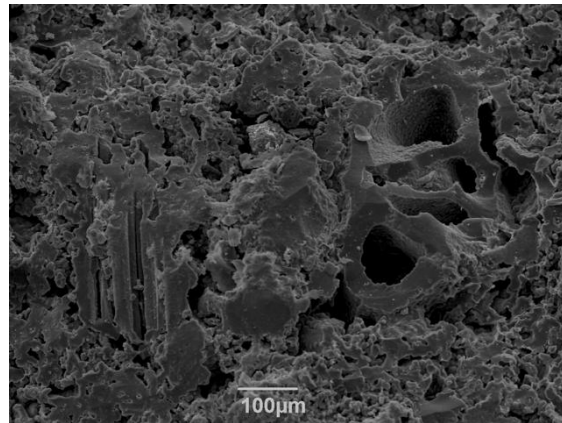
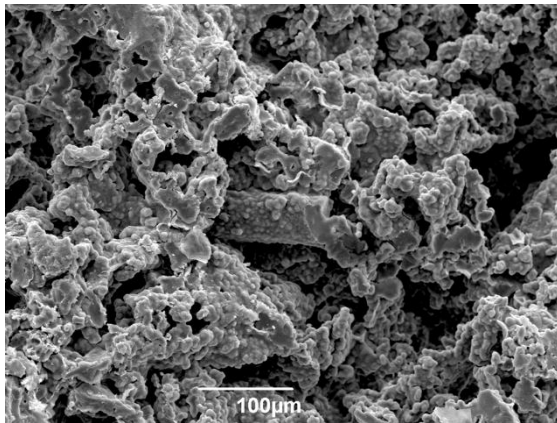
ζ)



η)



θ)



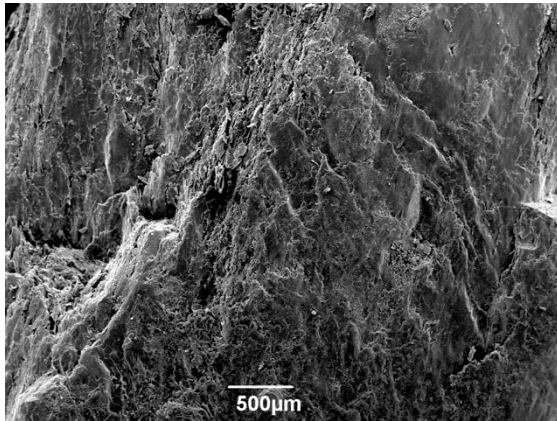
**Εικόνα 3.4** Εικόνες οπισθοσκέδασης ηλεκτρονικού μικροσκοπίου σε ελεύθερη επιφάνεια του δείγματος H3 (Μηλόχωμα)

Στο δείγμα H4 (Εικόνα 3.5) διακρίνονται πλακώδεις, φυλλώδεις κρύσταλλοι (Εικόνα 3.5 β, γ), χαρακτηριστικοί των φυλλοπυριτικών ορυκτών από τα οποία αποτελείται. Παράλληλα, οι μεγαλύτεροι κρύσταλλοι με επίπεδες, καθαρές έδρες και ρομβοεδρικό σχήμα (Εικόνα 3.5 δ, ε, ζ), πιθανότατα αντιστοιχούν σε ασβεσίτη. Γενικά, το δείγμα H4 (Εικόνα 3.5) εμφανίζει ισχυρή μικροδομική ανομοιογένεια,

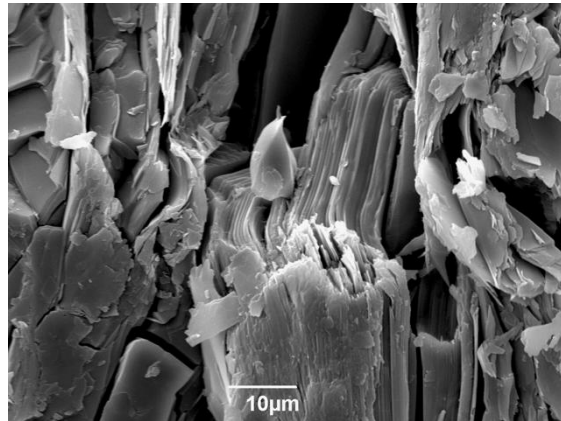
αναμενόμενο για πετρώματα με σύνθετο ορυκτολογικό περιεχόμενο, όπως ο σχιστής.

#### ΣΧΙΣΤΗΣ – Η4

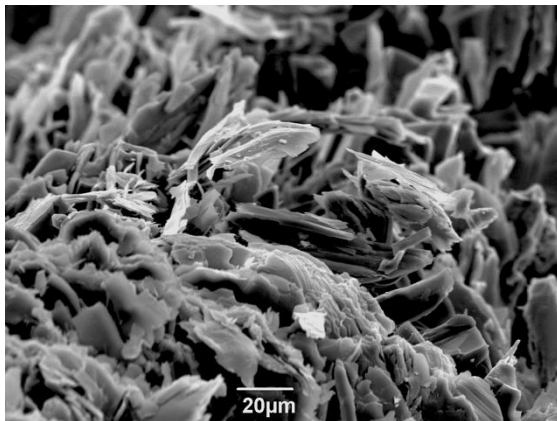
α)



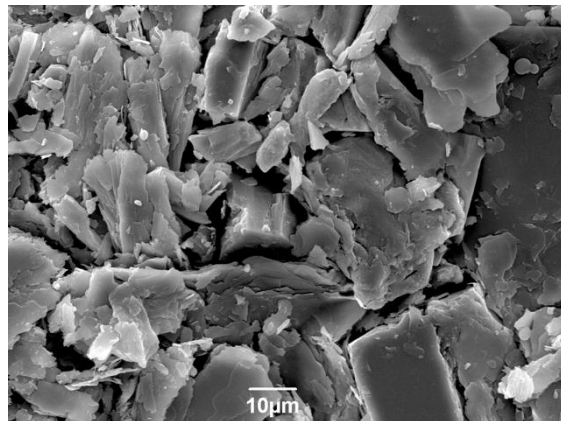
β)



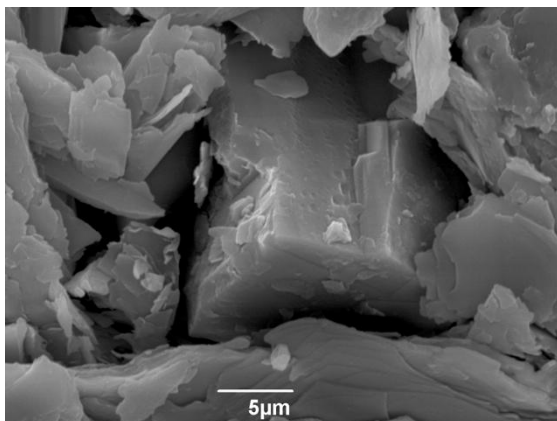
γ)



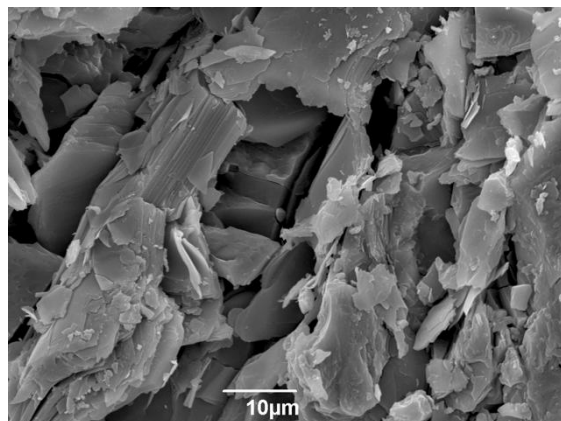
δ)



ε)



ζ)

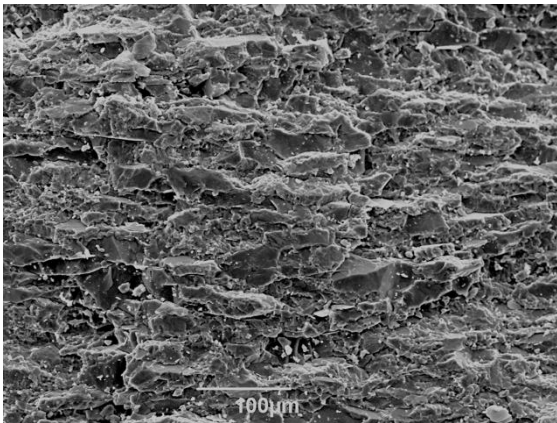


**Εικόνα 3.5** Εικόνες οπισθοσκέδασης ηλεκτρονικού μικροσκοπίου σε ελεύθερη επιφάνεια του δείγματος Η4 (Σχιστής)

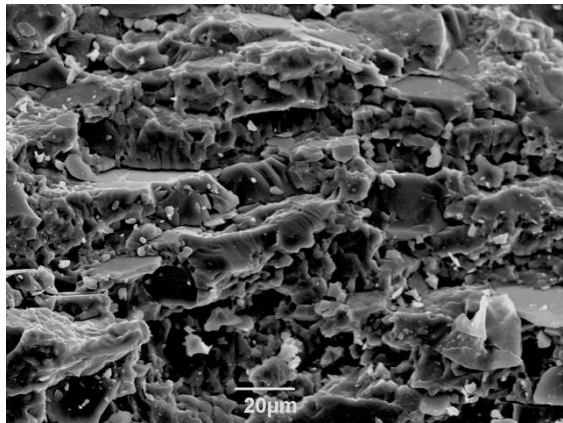
Το δείγμα Η5 (Εικόνα 3.6) που αντιστοιχεί στο πυριτικό του ασβεστολίθου εμφανίζει κρυστάλλους με ακανόνιστο, άμορφο σχήμα και κογχώδη θραυσμό (Εικόνα 3.6 ε), τυπικό του χαλαζία. Παράλληλα, παρατηρούνται και πρισματικές μικροκρυσταλλικές μορφές επάνω στις επιφάνειες των μεγαλύτερων κόκκων που μπορεί να προέρχονται από δευτερογενή χαλαζία (Εικόνα 3.6 δ, ζ).

### ΠΥΡΙΤΙΚΟ ΑΣΒΕΣΤΟΛΙΘΟΥ – Η5

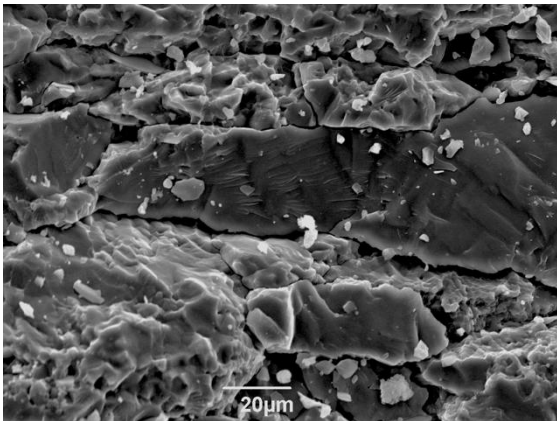
α)



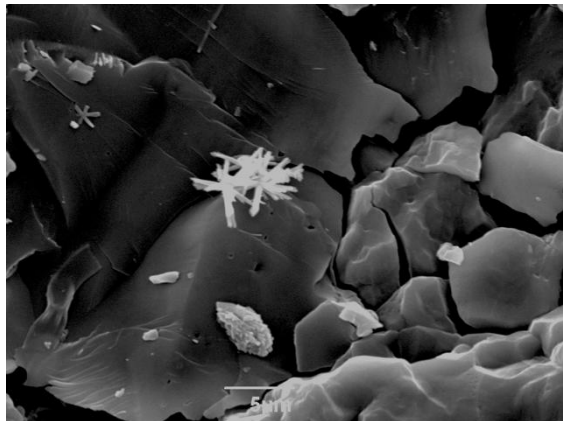
β)



γ)

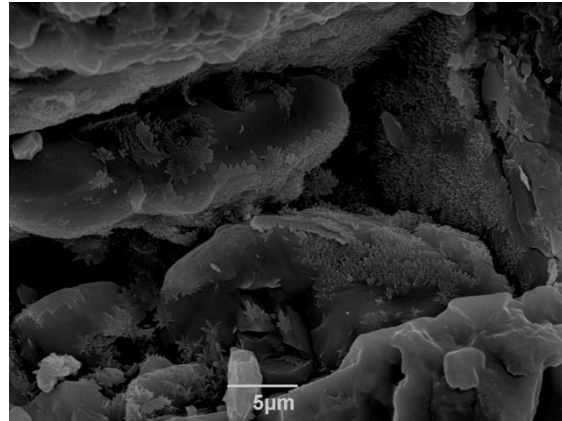
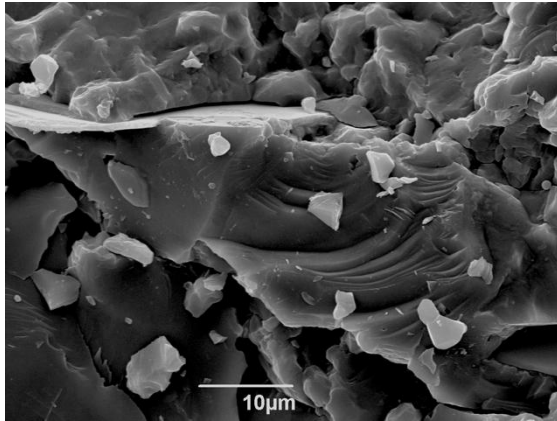


δ)



ε)

ζ)

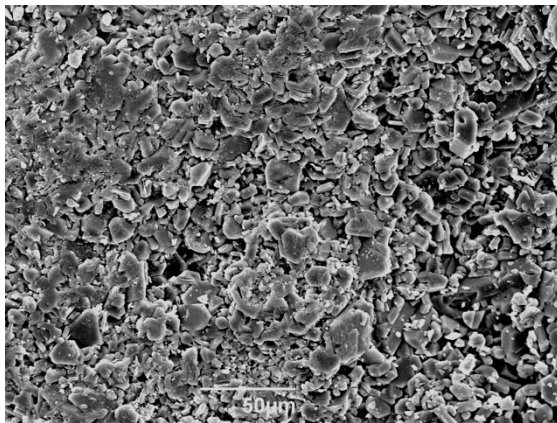


**Εικόνα 3.6** Εικόνες οπισθοσκέδασης ηλεκτρονικού μικροσκοπίου σε ελεύθερη επιφάνεια του δείγματος H5 (Πυριτικό Ασβεστολίθου)

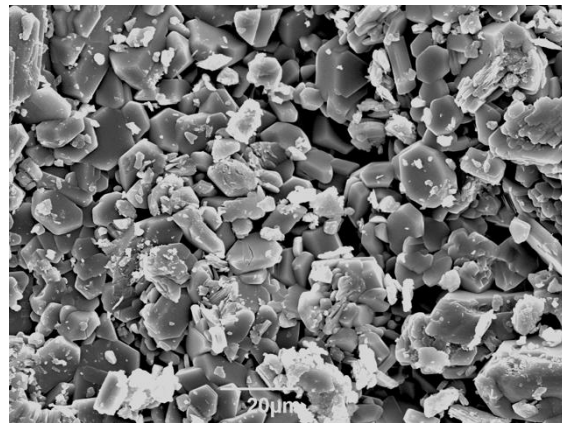
Τέλος, στο δείγμα H6 (Εικόνα 3.7) παρατηρούνται κρύσταλλοι πλακώδεις, πρισματικοί με ευδιάκριτα κρυσταλλικά σχήματα (Εικόνα 3.7 β, γ, δ, ε) που παραπέμπουν σε κρυστάλλους γύψου. Κάποια από τα σωματίδια με φυλλώδη μορφή (Εικόνα 3.7 ζ), πιθανόν να αντιστοιχούν στα φυλλοπυριτικά ορυκτά του δείγματος.

### ΓΥΨΟΣ – H6

α)

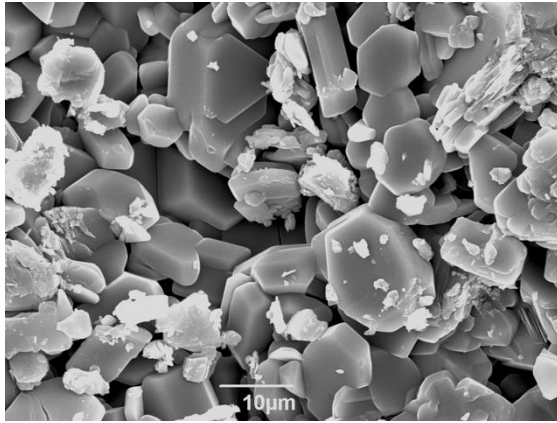


β)

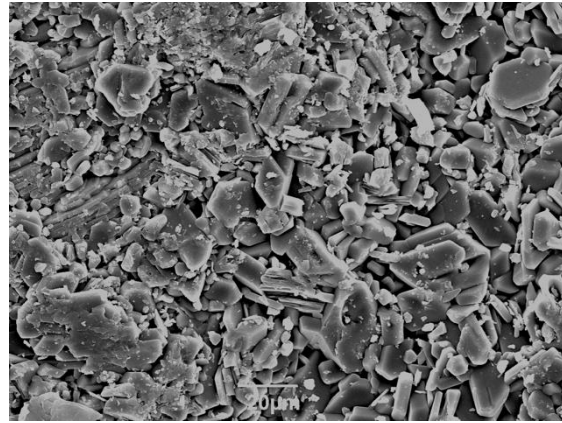


γ)

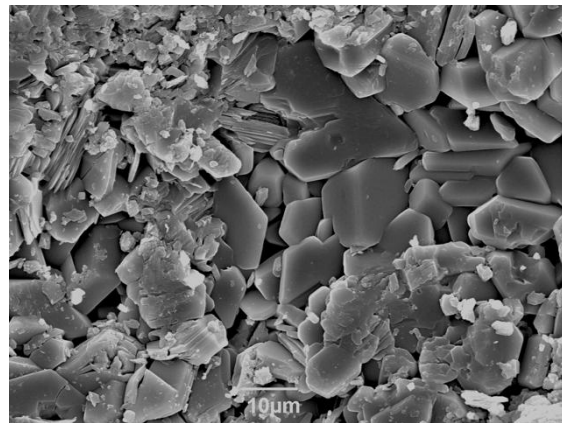
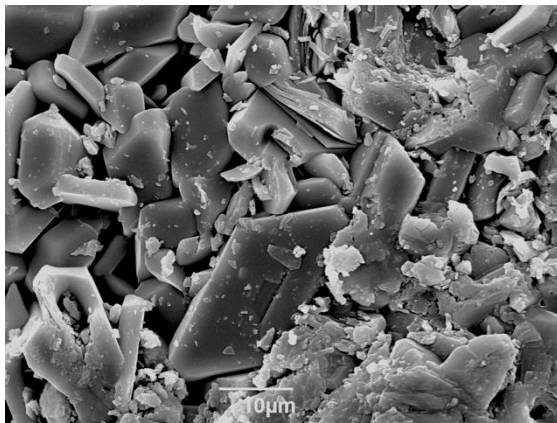
δ)



ε)



ζ)



**Εικόνα 3.7** Εικόνες οπισθοσκέδασης ηλεκτρονικού μικροσκοπίου σε ελεύθερη επιφάνεια του δείγματος Η6 (Γύψος)

Συμπερασματικά, η μορφολογία των κρυστάλλων στις εικόνες SEM συμφωνεί σε μεγάλο βαθμό με τις φάσεις που εντοπίστηκαν από την ορυκτολογική ανάλυση XRD. Σε ορισμένα δείγματα, όπως το Η2 και το Η4, η παρουσία φυλλοπυριτικών ορυκτών και αργιλικών φάσεων είναι εμφανής. Τα πυριτικά ορυκτά όπως ο χαλαζίας και τα πολύμορφα του (τριδυμίτης, χριστοβαλίτης) διακρίνονται εύκολα στις εικόνες με βάση την τραχιά υφή και τον χαρακτηριστικό κογχώδη θραυσμό..

## 4. ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ

Συμπεράσματα που προκύπτουν από τη συσχέτιση της καταλληλότητας των πρώτων υλών που μελετήθηκαν με τις παραμέτρους που πρέπει να λαμβάνονται υπόψη για την αποφυγή αστοχιών κατά την παρασκευή του τσιμέντου είναι τα εξής:

- Το δείγμα H1 (ασβεστόλιθος) περιέχει ασβεστίτη με καθαρή ρομβοεδρική κρυστάλλωση. Δεν διαπιστώνεται η παρουσία δολομίτη, μαγνησίτη, ή πυριτικών ενστρώσεων, οπότε μειώνεται μειώνεται ο κίνδυνος για διογκώσεις και φθορά των σπαστήρων και των μύλων άλεσης του ασβεστολίθου
- Το δείγμα H2 (κερατόλιθος) περιέχει πυριτικές φάσεις (χαλαζίας και χριστοβαλίτης) και αργιλικά ορυκτά (άλλοϋσίτης), συστατικά που τον καθιστούν χρήσιμο για  $\text{SiO}_2$  και  $\text{Al}_2\text{O}_3$ . Η παρουσία των άμορφων πυριτικών φάσεων πρέπει να είναι ελεγχόμενη καθώς επηρεάζει αρνητικά τη σταθερότητα στο φούρνο (π.χ. επικολλήσεις σε πυρότουβλα).
- Το δείγμα H3 (μηλόχωμα) περιέχει υαλώδεις σφαιροειδείς μορφές που παραπέμπουν σε άμορφο  $\text{SiO}_2$  – κατάλληλο για χρήση ως πυριτικό-ποζολανικό υλικό.
- Το δείγμα H4 (σχίστης), όπως διαπιστώνεται από τις ορυκτολογικές αναλύσεις και επιβεβαιώνεται από τις αναλύσεις ηλεκτρονικής μικροσκοπίας, είναι πλούσιο σε φυλλοπυριτικά ορυκτά, άρα και σε  $\text{Al}_2\text{O}_3$  και  $\text{SiO}_2$ , γεγονός που το καθιστά ιδανικό για διόρθωση σύστασης φαρίνας.
- Το δείγμα H5 (πυριτικό ασβεστολίθου) αποτελείται από καθαρό χαλαζία-ιδανικό φορέα  $\text{SiO}_2$  χωρίς προσμείξεις. Ενώ, η απουσία ανθρακικών ή αλκαλίων καθιστά το δείγμα εξαιρετικά σταθερό.
- Το δείγμα H6 (γύψος) περιέχει ανυδρίτη και γύψο, που συνιστούν σημαντικούς ρυθμιστές πήξης. Ωστόσο, η παρουσία δολομίτη απαιτεί έλεγχο ώστε το συνολικό  $\text{MgO}$  να μην ξεπερνά το 2% και να συνυπολογιστεί στην τελική σύνθεση.

Οι ορυκτολογικές αναλύσεις (XRD) σε συνδυασμό με τις μικροσκοπικές παρατηρήσεις (SEM) υποδεικνύουν ότι και τα έξι υπό μελέτη δείγματα εμφανίζουν κατάλληλη ορυκτολογική σύσταση που επιβεβαιώνεται από την κρυσταλλική τους



μορφολογία, ενώ η απουσία επικίνδυνων ή προβληματικών φάσεων, τα καθιστά γενικά κατάλληλα για τη χρήση τους στην παραγωγή τσιμέντου και κλίνκερ.

Επίσης, μπορούν να αξιοποιηθούν συνδυαστικά σε διάφορα στάδια παραγωγής τσιμέντου. Ειδικότερα :

- Τα H1, H2, H3, H4, H5 μπορούν να ενσωματωθούν στη φαρίνα για παραγωγή κλίνκερ, ενώ
- Το H6 μπορεί να χρησιμοποιηθεί στο τελικό στάδιο για έλεγχο πήξης.

Η καταλληλότητά τους κρίνεται πολύ υψηλή, υπό τον όρο ορθολογικής διαχείρισης ποσοστών προσθήκης, ειδικά για τα δείγματα με αλκάλια ή πυριτικές φάσεις.

## 5. ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

### ΕΛΛΗΝΙΚΗ ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

Βασιλάκης Μ.Κ., «Τεχνολογία Υλικών», Εκδοτική «ΑΛΦΑ», Αθήνα

Γκαλμπένης Χ.Τ., Τσίμας Σ., «Εναλλακτικές πρώτες ύλες στη βιομηχανία τσιμέντου για την παραγωγή κλίνκερ», Πρακτικά 2<sup>ου</sup> Πανελληνίου Συνεδρίου για την Αξιοποίηση των Βιομηχανικών Παραπροϊόντων στη Δόμηση, ΕΒΙΠΑΡ, Κοζάνη 1-3 Ιουνίου 2009.

Γλέζος Παντελής, 2012 «Ανάλυση μορφολογίας επιφάνειας με ηλεκτρονική μικροσκοπία σάρωσης». Πτυχιακή εργασία, Σχολή τεχνολογικών εφαρμογών, Τμήμα Ηλεκτρολογίας, ΤΕΙ Κρήτης

Ετμεκτζόγλου Ευαγγελία, 2024, «Η παραγωγή τσιμέντου και η αναγκαιότητα σχεδιασμού εφοδιαστικής αλυσίδας και εφαρμογής λογισμικού ERP στην τσιμεντοβιομηχανία», Πτυχιακή εργασία, Τμήμα Γεωλογίας και Γεωπεριβάλλοντος, ΕΚΠΑ

Ζιαφέτης Α., 2009. «Συσχέτιση της ορυκτολογικής και χημικής σύστασης των σχιστολίθων του Αλιβερίου Εύβοιας με το βαθμό όπτησης του μείγματος (φαρίνας) στη διαδικασία παραγωγής τσιμέντου», Μεταπτυχιακή εργασία, ΠΜΣ: Ορυκτοί Πόροι-Περιβάλλον, Τμήμα Γεωλογίας, ΑΠΘ.

Κατερινόπουλος Α., Σταματάκης Μ., 2005, «Εφαρμοσμένη Πετρολογία Βιομηχανικά Ορυκτά».

Κουή Μ. , Λυμπεροπούλου, Θ. SCANNING ELECTRON MICROSCOPE WITH ENERGY DISPERSIVE X-RAY SPECTROMETER (SEM-EDAX)

Μοροπούλου, Α., Μπατής, Γ., 2014, «Δομικά Υλικά», Διδακτικές σημειώσεις μαθήματος Δομικά Υλικά 9<sup>ου</sup> εξαμήνου Χημικών Μηχανικών, Ε.Μ.Π., Αθήνα

Οικονόμου Μ, Καθηγήτρια 2011. ΜΕΘΟΔΟΙ ΑΝΑΛΥΣΗΣ ΜΕΤΑΛΛΕΥΜΑΤΩΝ. Τμήμα Γεωλογίας & Γεωπεριβάλλοντος, Τομέας Οικονομικής Γεωλογίας & Γεωχημείας.

Ρούτουλας Τ.Α., 1999. Ανθεκτικότητα Σκυροδεμάτων με Σύνθετα Τσιμέντα. Διδακτορική Διατριβή, Τμήμα Χημικών Μηχανικών, ΕΜΠ.

Τριανταφύλλου Α. Χ., 2005, Καθηγητής Πανεπιστημίου Πατρών Τμήμα Πολιτικών Μηχανικών, Εργαστήριο Μηχανικής & Τεχνολογίας Υλικών, ΔΟΜΙΚΑ ΥΛΙΚΑ, ΠΑΤΡΑ, 7η Έκδοση, ISBN 960-92177-1-0.

Τσακαλάκης Κ. 2010, «Τεχνολογία παραγωγής τσιμέντου και σκυροδέματος», εκδ. Ε.Μ.Π., Αθήνα

Τσακαλάκης Κ. , 2024. Θεωρία και Τεχνολογία παραγωγής τσιμέντου και σκυροδέματος Διεργασίες – Παραγωγή. εκδ. ΚΑΛΛΙΠΟΣ - ΕΜΠ

### **ΔΙΕΘΝΗΣ ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ**

Kogure, T. 2016. Characterisation of Halloysite by Electron Microscopy. Nanosized Tubular Clay Minerals - Halloysite and Imogolite, 92–114. doi:10.1016/b978-0-08-100293-3.00005-4

Stutzman Paul E, Building and Fire Research Laboratory National Institute of Standards and Technology Gaithersburg, MD 20899 USA, 2001. “Materials Science of Concrete Special Volume”

Rodrigues, F.A., Joekes, I. 2011. Cement industry: sustainability, challenges and perspectives. *Environ Chem Lett* **9**, 151–166 . <https://doi.org/10.1007/s10311-010-0302-2>

### **ΗΛΕΚΤΡΟΝΙΚΕΣ ΔΙΕΥΘΥΝΣΕΙΣ**

ΤΕΕ “ΤΑ ΝΕΑ ΕΥΡΩΠΑΪΚΑ ΠΡΟΤΥΠΑ ΓΙΑ ΤΟ ΤΣΙΜΕΝΤΟ (EN 197-1)”  
[https://portal.tee.gr/portal/page/portal/MATERIAL\\_GUIDES/CEMENT/skPARARTI\\_MA\\_ST.htm](https://portal.tee.gr/portal/page/portal/MATERIAL_GUIDES/CEMENT/skPARARTI_MA_ST.htm) (τελευταία πρόσβαση στις 07/10/2024)

[https://www.lafarge.gr/tsimento?fbclid=IwY2xjawFrozFleHRuA2FibQIxMAABHUZImUoCy1EbcJOfofJ5AcQzD2SnflqCSuq3ns3PFG5qguLHHXVkaHKQww\\_aem\\_a3JOd-o9qw7x2FfCQQPyfw](https://www.lafarge.gr/tsimento?fbclid=IwY2xjawFrozFleHRuA2FibQIxMAABHUZImUoCy1EbcJOfofJ5AcQzD2SnflqCSuq3ns3PFG5qguLHHXVkaHKQww_aem_a3JOd-o9qw7x2FfCQQPyfw) (τελευταία πρόσβαση στις 30/09/2024)

<https://www.lafarge.gr/tsimento> (τελευταία πρόσβαση στις 30/09/2024)

<https://www.orykta.gr/oryktes-protos-yles-tis-ellados/latomika-orykta/biomihanika-orykta/62-rozolanes> (τελευταία πρόσβαση στις 16/09/2024)

Cement Industry-An overview. <https://www.sciencedirect.com/topics/earth-and-planetary-sciences/cement-industry> (τελευταία πρόσβαση 27/09/2024)