



ΕΘΝΙΚΟ ΜΕΤΣΟΒΙΟ ΠΟΛΥΤΕΧΝΕΙΟ  
ΣΧΟΛΗ ΜΗΧΑΝΙΚΩΝ ΜΕΤΑΛΛΕΙΩΝ - ΜΕΤΑΛΛΟΥΡΓΩΝ  
ΤΟΜΕΑΣ ΜΕΤΑΛΛΟΥΡΓΙΑΣ ΚΑΙ ΤΕΧΝΟΛΟΓΙΑΣ ΤΩΝ ΥΛΙΚΩΝ

**ΕΠΙΔΡΑΣΗ ΠΡΟΣΘΗΚΗΣ ΑΡΓΙΛΙΟΥ ΣΤΗ ΔΟΜΗ  
ΚΑΙ ΤΙΣ ΙΔΙΟΤΗΤΕΣ ΤΩΝ ΑΝΟΡΓΑΝΩΝ  
ΠΟΛΥΜΕΡΩΝ ΠΥΡΙΤΙΚΩΝ ΥΛΙΚΩΝ**

Διπλωματική Εργασία του ΑΘΑΝΑΣΙΟΥ ΖΑΦΕΙΡΟΠΟΥΛΟΥ

Επιβλέπων: Επικ. Καθηγητής ΔΗΜΗΤΡΙΟΣ ΠΑΝΙΑΣ

ΑΘΗΝΑ  
Φεβρουάριος 2010





ΕΘΝΙΚΟ ΜΕΤΣΟΒΙΟ ΠΟΛΥΤΕΧΝΕΙΟ  
ΣΧΟΛΗ ΜΗΧΑΝΙΚΩΝ ΜΕΤΑΛΛΕΙΩΝ - ΜΕΤΑΛΛΟΥΡΓΩΝ  
ΤΟΜΕΑΣ ΜΕΤΑΛΛΟΥΡΓΙΑΣ ΚΑΙ ΤΕΧΝΟΛΟΓΙΑΣ ΤΩΝ ΥΛΙΚΩΝ

# ΕΠΙΔΡΑΣΗ ΠΡΟΣΘΗΚΗΣ ΑΡΓΙΛΙΟΥ ΣΤΗ ΔΟΜΗ ΚΑΙ ΤΙΣ ΙΔΙΟΤΗΤΕΣ ΤΩΝ ΑΝΟΡΓΑΝΩΝ ΠΟΛΥΜΕΡΩΝ ΠΥΡΙΤΙΚΩΝ ΥΛΙΚΩΝ

Διπλωματική Εργασία του ΑΘΑΝΑΣΙΟΥ ΖΑΦΕΙΡΟΠΟΥΛΟΥ

Επιβλέπων: Επικ. Καθηγητής ΔΗΜΗΤΡΙΟΣ ΠΑΝΙΑΣ

Εγκρίθηκε από την τριμελή επιτροπή στις:

Δημήτριος Πάνιας, Επίκουρος Καθηγητής.....

Θεοδώρα Περράκη, Καθηγήτρια.....

Αθηνά Τσετσέκου, Επίκουρος Καθηγήτρια.....

ΑΘΗΝΑ  
Φεβρουάριος 2010

Copyright © Ζαφειρόπουλος Αθανάσιος, 2010  
Με επιφύλαξη κάθε δικαιώματος. All rights reserved.

## **ΕΥΧΑΡΙΣΤΙΕΣ**

Για την εκπόνηση της παρακάτω διπλωματικής εργασίας, απαιτήθηκε μια πληθώρα πληροφοριών από βιβλιογραφικές αναφορές καθώς και αρκετή μελέτη για την κατανόηση των αποτελεσμάτων που προέκυψαν. Στο σημείο αυτό θα ήθελα να ευχαριστήσω μια σειρά από φορείς και ανθρώπους, ξεκινώντας από τη σχολή Μηχανικών Μεταλλείων και Μεταλλουργών που δίνει τη δυνατότητα στους σπουδαστές να καταπιαστούν με μια επιστημονική ερευνητική εργασία και έτσι να κλείσουν τις σπουδές τους όσο πιο εποικοδομητικά γίνεται.

Θα ήθελα στη συνέχεια να εκφράσω τις ευχαριστίες μου προς τον επιβλέποντα καθηγητή μου κ. Δημήτρη Πάνια, επίκουρο καθηγητή της σχολής Μηχανικών Μεταλλείων και Μεταλλουργών, για την ανάθεση αυτού του τόσο ενδιαφέροντος επιστημονικού θέματος, την παροχή πληροφοριών και γνώσεων, καθώς και για την απόλυτη συνέπεια του στην οργάνωση των απαιτούμενων διαδικασιών και δοκιμών ώστε να πραγματοποιηθεί η εργασία εντός του καθορισμένου χρονοδιαγράμματος.

Για την καθοριστική συμβολή τους, θα ήθελα να ευχαριστήσω την καθηγήτρια κα Θεοδώρα Περράκη για την πραγματοποίηση της φασματοσκοπίας υπέρυθρης ακτινοβολίας (FTIR) που διενεργήθηκε στο πλαίσιο της ορυκτολογικής ανάλυσης των υλικών, τον Δρ. Αντώνη Πέππα για τη βοήθεια του στην εξέταση της δομής των υλικών στο Ηλεκτρονικό Μικροσκόπιο Σάρωσης (SEM) καθώς και τη Δρ. Μαρία Γρέγου για την πραγματοποίηση των χημικών αναλύσεων κατά τον έλεγχο διαλυτότητας των δειγμάτων.

Κλείνοντας, θα ήθελα να εκφράσω ιδιαίτερη ευγνωμοσύνη στην υποψήφια διδάκτορα κυρία Ιωάννα Γιαννοπούλου, για την αυθόρμητη και αδιάλειπτη προσφορά της στην εκπόνηση και καθοδήγηση της διπλωματικής εργασίας καθώς και για τις καίριες συμβουλές τις οι οποίες πάντα θα αποτελούν σημείο αναφοράς για τη μετέπειτα πορεία μου.

## ΠΕΡΙΕΧΟΜΕΝΑ

	<i>Σελίδα</i>
ΠΕΡΙΛΗΨΗ .....	4
ΕΙΣΑΓΩΓΗ .....	5
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 1: ΘΕΩΡΗΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ .....	8
1.1 Ανόργανα Πολυμερή Υλικά .....	9
1.1.1 Γενικά .....	9
1.1.2 Δομή, ιδιότητες και εφαρμογές των ανόργανων πολυμερών υλικών .....	9
1.1.3 Χημεία - Μηχανισμός σχηματισμού ανόργανων πολυμερών υλικών.....	12
1.1.3.1 Διάλυση στερεών αργιλοπυριτικών υλικών στο ισχυρά αλκαλικό διάλυμα.....	13
1.1.3.2 Σχηματισμός ολιγομερών χημικών ειδών στην υδατική φάση.....	13
1.1.3.3 Πολυσυμπύκνωση ολιγομερών - σχηματισμός πολυμερών αλυσίδων.....	15
1.1.3.4 Δέσμευση των αδιάλυτων στερεών κόκκων – σκλήρυνση του συστήματος.....	15
1.1.4 Παράγοντες επίδρασης στη δομή και τις ιδιότητες των ανόργανων πολυμερών υλικών.....	15
1.1.4.1 Γενικά.....	15
1.1.4.2 Παράγοντες σύνθεσης.....	16
1.1.4.2.1 Ο ρόλος των αλκαλίων.....	16
1.1.4.2.2 Ο ρόλος του διαλυτού πυριτίου.....	17
1.1.4.2.3 Ο ρόλος του διαλυτού αργιλίου.....	19
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 2: ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ.....	21
2.1 Πειραματική Μεθοδολογία.....	22
2.1.1 Πρώτες ύλες.....	22
2.1.2 Σύνθεση υλικών.....	23
2.1.3 Ωρίμανση υλικών.....	23
2.2 Πειραματικές μετρήσεις αναλύσεις.....	25
2.2.1 Έλεγχος διαλυτότητας.....	25
2.2.2 Ανάλυση περιθλασιμετρίας ακτινών X (XRD).....	25
2.2.3 Ανάλυση φασματοσκοπίας υπέρυθρης ακτινοβολίας (FTIR).....	25
2.2.4 Εξέταση δομής και μικροδομής με ηλεκτρονικό μικροσκόπιο σάρωσης (SEM)...	25
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 3: ΠΑΡΟΥΣΙΑΣΗ ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΩΝ ΣΥΖΗΤΗΣΗ.....	26
3.1 Επίδραση της προσθήκης αργιλίου στην υδρολυτική σταθερότητα των ανόργανων πυριτικών πολυμερών υλικών.....	27
3.2 Ορυκτολογική ανάλυση υλικών.....	28
3.2.1 Περιθλασιμετρία ακτινών X, (X Rays Diffraction, XRD).....	28
3.2.2 Φασματοσκοπία υπέρυθρης ακτινοβολίας, (FTIR).....	29
3.2.3 Δομή ανόργανων πολυμερών υλικών.....	34
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 4: ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ.....	41
ΑΝΑΦΟΡΕΣ.....	44

## ΠΕΡΙΛΗΨΗ

Η παρούσα Διπλωματική Εργασία αφορά στη διερεύνηση του σημαντικότερου σταδίου του μηχανισμού του γεωπολυμερισμού, αυτού της πολυσυμπύκνωσης των ολιγομερών πυριτικών και αργιλοπυριτικών χημικών ειδών προς την ανάπτυξη μιας πολυμερούς δομής που σχηματίζεται ως άμορφη, ζελατινώδης φάση και αποτελεί τη θεμελιώδη δομική μονάδα (back bone) των ανόργανων πολυμερών υλικών.

Πιο συγκεκριμένα, στην εργασία αυτή μελετάται ο ρόλος του αργιλίου στη δομή και την υδρολυτική σταθερότητα της άμορφης, ζελατινώδους φάσης των γεωπολυμερών συστημάτων. Προκειμένου να εξαχθούν γενικευμένα συμπεράσματα για την επίδραση του αργιλίου στη δομή και τις ιδιότητες των ανόργανων πολυμερών υλικών, η μελέτη αυτή έγινε σε καθαρά χημικά συστήματα, χωρίς την αλληλεπίδραση άλλων χημικών στοιχείων, όπως συμβαίνει συνήθως στα πραγματικά συστήματα (ιπτάμενη τέφρα, αργιλοπυριτικά ορυκτά, μεταλλουργικές σκωρίες, κλπ.). Σε αυτά τα συστήματα, το αργίλιο, όπως επίσης και άλλα χημικά στοιχεία που λαμβάνουν μέρος στην πολυμερή δομή, προκύπτουν κυρίως ή σε μεγάλο βαθμό από τη διάλυση σε αλκαλικές συνθήκες των διαφόρων αργιλοπυριτικών ορυκτών των πρώτων υλών του κάθε συστήματος. Αντίθετα, στην παρούσα εργασία, ο ρόλος του αργιλίου στα γεωπολυμερή συστήματα μελετάται με την προσθήκη αλκαλικών αργιλικών διαλυμάτων σε αλκαλικά πυριτικά διαλύματα. Με τον τρόπο αυτό, το αργίλιο που προστίθεται βρίσκεται σε πλήρη διάλυση, ενώ χρησιμοποιούνται καθαρά πυριτικά συστήματα, αποφεύγοντας την επίδραση άλλων μεταλλικών κατιόντων στην ανάπτυξη των πολυμερών δομών.

Η σημαντικότερη ιδιότητα των ανόργανων πολυμερών υλικών για τις περισσότερες εφαρμογές τους είναι η σταθερότητά τους σε υδατινό περιβάλλον. Η σταθερότητα των υλικών αυτών σε ένα τέτοιου είδους περιβάλλον εξαρτάται άμεσα από την υδρολυτική σταθερότητα της άμορφης, ζελατινώδους φάσης που σχηματίζεται κατά την ανάπτυξη των πολυμερών δομών στο στάδιο της πολυσυμπύκνωσης. Σε καθαρά συστήματα ανόργανων πολυμερών πυριτικών υλικών, η υδρολυτική σταθερότητα της φάσης αυτής ευνοείται με αύξηση του λόγου  $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}$ . Για τη μελέτη της επίδρασης του αργιλίου στην υδρολυτική σταθερότητα των ανόργανων πολυμερών υλικών επιλέγηκε να προστεθεί αργίλιο σε πυριτικά υλικά με μοριακό λόγο  $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}=3,48$ , τα οποία ήταν πλήρως υδατοδιαλυτά. Η προσθήκη του αργιλίου στα υλικά αυτά έγινε με συνεχώς αυξανόμενο μοριακό λόγο  $\text{Al}/\text{Si}$ , ο οποίος κυμαινόταν μεταξύ 0,02 έως 0,33. Στα παραγόμενα αργιλοπυριτικά υλικά έγινε έλεγχος υδρολυτικής σταθερότητας και μελετήθηκε η δομή τους.

Με βάση τα πειραματικά αποτελέσματα, η προσθήκη αργιλίου σε ανόργανα πολυμερή πυριτικά υλικά βελτιώνει την υδρολυτική τους σταθερότητα και μάλιστα, αυξημένη προσθήκη αργιλίου, συνεπάγεται πλήρως αδιάλυτα υλικά. Σύμφωνα με την ανάλυση της δομής των παραγομένων υλικών, το αργίλιο ενδομείται στην πολυμερή δομή που αναπτύσσεται κατά το στάδιο της πολυσυμπύκνωσης των γεωπολυμερών συστημάτων. Το ενδομημένο αργίλιο προκαλεί μεταβολές στις δομικές μονάδες που απαρτίζουν την πολυμερή δομή, οι οποίες φαίνεται να ευθύνονται για τη βελτίωση των ιδιοτήτων των παραγομένων υλικών. Γενικά, πλήρως υδατοδιαλυτά ανόργανα πολυμερή πυριτικά υλικά με μοριακό λόγο  $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}=3,48$  απέκτησαν απόλυτη υδρολυτική σταθερότητα με προσθήκη αργιλίου υπό μοριακό λόγο  $\text{Al}/\text{Si}\geq 0,08$ .

## ΕΙΣΑΓΩΓΗ

Τα ανόργανα πολυμερή αργιλοπυριτικά υλικά ή γεωπολυμερή, όπως είναι ευρύτερα γνωστά, βασίζονται στην τεχνολογία του γεωπολυμερισμού. Η τεχνολογία αυτή καταφέρνει να μετατρέψει ένα ευρύ φάσμα στερεών κοκκωδών υλικών αργιλοπυριτικής σύστασης (φυσικά ορυκτά και βιομηχανικά παραπροϊόντα) σε συμπαγή, συνεκτικά υλικά με εξαιρετικές φυσικοχημικές και μηχανικές ιδιότητες. Πρόκειται ουσιαστικά για μια οικογένεια καινοτόμων υλικών που αναπτύσσουν υψηλή μηχανική αντοχή (πρώιμη και τελική) σε θλίψη και κάμψη, χαρακτηρίζονται από μικρο- ή νανο-πορώδες και αμελητέα συρρίκνωση της μάζας τους, είναι ιδιαίτερα ανθεκτικά σε διαδοχικούς κύκλους ψύξης - θέρμανσης και παρουσιάζουν χαμηλή θερμική αγωγιμότητα, σταθερότητα σε υψηλές θερμοκρασίες (1200 - 1400 °C) και αντοχή σε διαβρωτικά περιβάλλοντα. Οι ιδιότητες αυτές είναι εφάμιλλες ή/και καλύτερες των αντίστοιχων ιδιοτήτων αρκετών υλικών που χρησιμοποιούνται σήμερα ευρύτατα στον κατασκευαστικό τομέα και στον τομέα των δομικών υλικών, καθιστώντας το ευρύτερο πεδίο των τομέων αυτών ως το πλέον ελκυστικό για τεχνολογική εφαρμογή των ανόργανων πολυμερών υλικών. Επιπλέον, τα ανόργανα πολυμερή υλικά παρουσιάζουν συγκριτικά πλεονεκτήματα έναντι αρκετών συμβατικών υλικών των τομέων αυτών, τα σημαντικότερα από τα οποία είναι η ευρύτητα και το χαμηλό κόστος των πρώτων υλών, οι ελάχιστες απαιτήσεις ενέργειας για την παραγωγή τους και ο φιλικός προς το περιβάλλον χαρακτήρας τους.

Παρ' όλον ότι η έρευνα προς την κατεύθυνση της τεχνολογικής ανάπτυξης στο ευρύτερο πεδίο των ανόργανων πολυμερών αργιλοπυριτικών υλικών είναι ιδιαίτερα εκτεταμένη κατά τη διάρκεια των τελευταίων δεκαετιών, η κατανόηση του μηχανισμού με το οποίον σχηματίζονται τα υλικά αυτά, καθώς επίσης και ο ρόλος των βασικών παραγόντων που επιδρούν στις ιδιότητές τους, παραμένουν υπό διερεύνηση. Γενικά, το γεγονός ότι η έρευνα και τεχνολογική ανάπτυξη των ανόργανων πολυμερών υλικών στηρίζεται σε μεγάλο βαθμό στην αξιοποίηση στερεών βιομηχανικών παραπροϊόντων, δηλαδή πρώτων υλών με πολύπλοκη χημική και ορυκτολογική σύνθεση που εξαρτάται από τις εκάστοτε συνθήκες παραγωγής από την οποία προέρχονται, καθιστά δύσκολη την σε βάθος μελέτη του μηχανισμού σχηματισμού των υλικών αυτών, καθώς επίσης και την εξαγωγή γενικών συμπερασμάτων για την επίδραση βασικών παραγόντων στη δομή και τις ιδιότητές τους.

Για να μελετηθεί θεμελιωδώς ο μηχανισμός της τεχνολογίας του γεωπολυμερισμού και η επίδραση βασικών παραγόντων στη δομή και τις ιδιότητες των ανόργανων πολυμερών υλικών απαιτείται να εστιαστεί η έρευνα σε απλά καθαρά χημικά συστήματα που θα επιλέγονται κατάλληλα, ανάλογα με το εκάστοτε αντικείμενο έρευνας. Προς την κατεύθυνση αυτή, σημειώνεται τα τελευταία χρόνια στο Εργαστήριο Μεταλλουργίας του Ε.Μ.Π. ουσιαστική ερευνητική δραστηριότητα, η οποία στοχεύει να διαφωτίσει την πλέον βασική διεργασία του μηχανισμού σχηματισμού των ανόργανων πολυμερών υλικών, την πολυσυμπύκνωση (polycondensation) και να διασαφηνίσει το ρόλο βασικών στοιχείων, κυρίως του πυριτίου, του αργιλίου και των αλκαλίων (Na), στη δομή και τις ιδιότητες των υλικών αυτών. Η παρούσα Διπλωματική Εργασία πραγματεύεται το ρόλο του αργιλίου στη διεργασία της πολυσυμπύκνωσης στα γεωπολυμερή συστήματα, αποτελώντας τμήμα αυτής της ερευνητικής δραστηριότητας.

**Στόχος** της Διπλωματικής Εργασίας είναι να αναδείξει το ρόλο του αργιλίου κατά τη διεργασία της πολυσυμπύκνωσης των γεωπολυμερών συστημάτων και τη σπουδαιότητα της προσθήκης του στη δομή και τις ιδιότητες των ανόργανων πολυμερών υλικών.



**Αντικείμενο** της Διπλωματικής Εργασίας αποτελεί η πειραματική μελέτη της επίδρασης της προσθήκης αργιλίου στην ανάπτυξη υδρολυτικής σταθερότητας (hydrolytic stability) των ευδιάλυτων ανόργανων πολυμερών πυριτικών υλικών με μοριακό λόγο  $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O} = 3,48$  και η ανάλυση της δομής των παραγομένων υλικών.

Η μελέτη αυτή βασίστηκε σε καθαρά χημικά συστήματα πυριτικού νατρίου και πυριτικής παιπάλης (silica fume), στα οποία έγινε ανάλογη προσθήκη διαλύματος αργιλικού νατρίου, έτσι ώστε να επιτευχθούν μοριακοί λόγοι  $\text{Al/Si} = 0,02, 0,04, 0,08, 0,17$  και  $0,33$  στη δομή των παραγομένων υλικών. Η μελέτη ολοκληρώθηκε σύμφωνα με τα παρακάτω στάδια:

- Στο **πρώτο στάδιο** εξετάστηκαν μακροσκοπικά τα παραγόμενα υλικά και έγιναν παρατηρήσεις σχετικά με τη μακροδομή τους. Επιπλέον, ελέγχθηκε η σταθερότητά τους σε υδάτινο περιβάλλον, με παραμονή σε απεσταγμένο νερό για 24 ώρες.
- Στο **δεύτερο στάδιο** μελετήθηκε η μικροδομή των παραγομένων υλικών, προκειμένου να διαπιστωθούν οι δομικές μεταβολές που προκάλεσε η προσθήκη του αργιλίου στα υλικά και να κατανοηθεί ο ρόλος του στην ανάπτυξη υδρολυτικής σταθερότητας. Για τη μελέτη της μικροδομής των υλικών χρησιμοποιήθηκαν οι τεχνικές XRD, FTIR, TG, DTA και SEM.

Με βάση τα **αποτελέσματα** που προέκυψαν από τη Διπλωματική Εργασία, καθίσταται φανερό ότι η προσθήκη αργιλίου επηρεάζει ουσιαστικά τη δομή των ανόργανων πολυμερών υλικών και βελτιώνει τις ιδιότητές τους. Όπως αποδείχτηκε από την ανάλυση της δομής των παραγομένων υλικών, τα αργιλικά χημικά είδη λαμβάνουν μέρος στις αντιδράσεις που συμβαίνουν κατά τη διεργασία της πολυσυμπύκνωσης, ενσωματώνοντας το αργίλιο στο γεωπολυμερές πλέγμα που αναπτύσσεται. Η δομή του πλέγματος αυτού, κατά συνέπεια και των παραγομένων υλικών, επηρεάζεται άμεσα από το λόγο  $\text{Al/Si}$  του γεωπολυμερούς συστήματος. Επιπλέον, όπως αποδείχτηκε πειραματικά, η προσθήκη αργιλίου βελτιώνει ουσιαστικά τις ιδιότητες των ανόργανων πολυμερών υλικών. Τα ευδιάλυτα σε νερό ανόργανα πολυμερή πυριτικά υλικά με μοριακό λόγο  $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O} = 3,48$  απέκτησαν απόλυτη υδρολυτική σταθερότητα, έπειτα από προσθήκη αργιλίου με μοριακό λόγο  $\text{Al/Si} > 0,08$ .

Η παρούσα Διπλωματική Εργασία έχει την ακόλουθη δομή:

## **ΚΕΦΑΛΑΙΟ 1: ΘΕΩΡΗΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ**

Στο Κεφάλαιο 1 της Διπλωματικής Εργασίας γίνεται μια σύντομη αναφορά στα ανόργανα πολυμερή υλικά, τις ιδιότητες και εφαρμογές τους. Επιπλέον, παρουσιάζεται η χημεία και ο μηχανισμός σχηματισμού των ανόργανων πολυμερών υλικών και αναλύονται οι βασικοί παράγοντες που επιδρούν στη δομή και τις ιδιότητές τους.

## **ΚΕΦΑΛΑΙΟ 2: ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ**

Το Κεφάλαιο 2 περιλαμβάνει: (α) την περιγραφή των χημικών αντιδραστηρίων που χρησιμοποιήθηκαν για την παραγωγή των ανόργανων πολυμερών υλικών, (β) τη μεθοδολογία που ακολουθήθηκε για την παραγωγή των υλικών και την περιγραφή των διατάξεων και εξοπλισμού που χρησιμοποιήθηκαν για τη διεξαγωγή των πειραμάτων και (γ) τη συνοπτική περιγραφή αναλύσεων και μετρήσεων που πραγματοποιήθηκαν στα παραγόμενα υλικά.

## **ΚΕΦΑΛΑΙΟ 3: ΠΑΡΟΥΣΙΑΣΗ ΚΑΙ ΣΥΖΗΤΗΣΗ ΤΩΝ ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΩΝ**

Στο Κεφάλαιο 3 παρουσιάζονται τα αποτελέσματα των πειραμάτων, των μετρήσεων και των αναλύσεων που διεξήχθησαν στα παραγόμενα ανόργανα πολυμερή υλικά. Γίνεται επίσης συζήτηση των αποτελεσμάτων αυτών, έτσι ώστε να κατανοηθεί σε βάθος ο ρόλος του αλουμινίου στη μακροδομή και μικροδομή της άμορφης ζελατινώδους φάσης των ανόργανων πολυμερών υλικών, καθώς επίσης και στην υδρολυτική της σταθερότητα.

#### **ΚΕΦΑΛΑΙΟ 4: ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ**

Στο *Κεφάλαιο 4* που αποτελεί ουσιαστικά το τελευταίο κεφάλαιο της Διπλωματικής Εργασίας, παρουσιάζονται τα συμπεράσματα που εξήχθησαν από τη μελέτη που πραγματοποιήθηκε.

#### **ΑΝΑΦΟΡΕΣ**

Στο κεφάλαιο αυτό δίνονται οι βιβλιογραφικές αναφορές που συμπεριλήφθησαν στη Διπλωματική Εργασία, σε πλήρη αντιστοιχία με το κείμενο.

#### **ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ**

Στο Παράρτημα, περιγράφονται οι βασικές αρχές λειτουργίας των τεχνικών και αναλύσεων που χρησιμοποιήθηκαν κατά τη διεξαγωγή της μελέτης των παραγομένων ανόργανων πολυμερών υλικών.

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 1  
ΘΕΩΡΗΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ

## 1.1 Ανόργανα Πολυμερή Υλικά

### 1.1.1. Γενικά

Τις τελευταίες δεκαετίες, σημειώνεται σημαντική τεχνολογική πρόοδος προς την κατεύθυνση της παραγωγής νέων υλικών, προκειμένου να καλυφθούν με όσο το δυνατόν βέλτιστο τρόπο, ανάγκες της βιομηχανίας, αλλά και της καθημερινότητας. Μεταξύ των υλικών αυτών συμπεριλαμβάνονται και τα *ανόργανα πολυμερή υλικά* ή *γεωπολυμερή*, όπως είναι ευρύτερα γνωστά [1-5]. Η πρώτη αναφορά σχετικά με τα υλικά αυτά γίνεται στη δεκαετία του 1950, όταν οι Ουκρανοί Victor Glukhovsky και Pavel Krivenko χρησιμοποίησαν για την κατασκευή ενός κτηρίου στην πρώην Σοβιετική Ένωση ένα είδος τσιμέντου, βασισμένου σε αλκαλική ενεργοποίηση αργιλοπυριτικών συστημάτων [4]. Ωστόσο, τον όρο «*γεωπολυμερές*» εισήγαγε για πρώτη φορά στη δεκαετία του 1970 ο Joseph Davidovits, προκειμένου να περιγράψει μία ομάδα αργιλοπυριτικών συνδετικών υλικών (binders) που προέκυψαν από την αλκαλική ενεργοποίηση φυσικών αργιλοπυριτικών ορυκτών και πιο συγκεκριμένα, του καολίνη. Αφορμή για τη μελέτη αυτών των υλικών αποτέλεσαν οι καταστροφικές πυρκαγιές που σημειώθηκαν σε σήραγγες αυτοκινητόδρομων της Γαλλίας στις αρχές της δεκαετίας του 1970, οπότε και δημιουργήθηκε η ανάγκη για την ανάπτυξη νέων πυριάντοχων μη αναφλέξιμων υλικών[6].

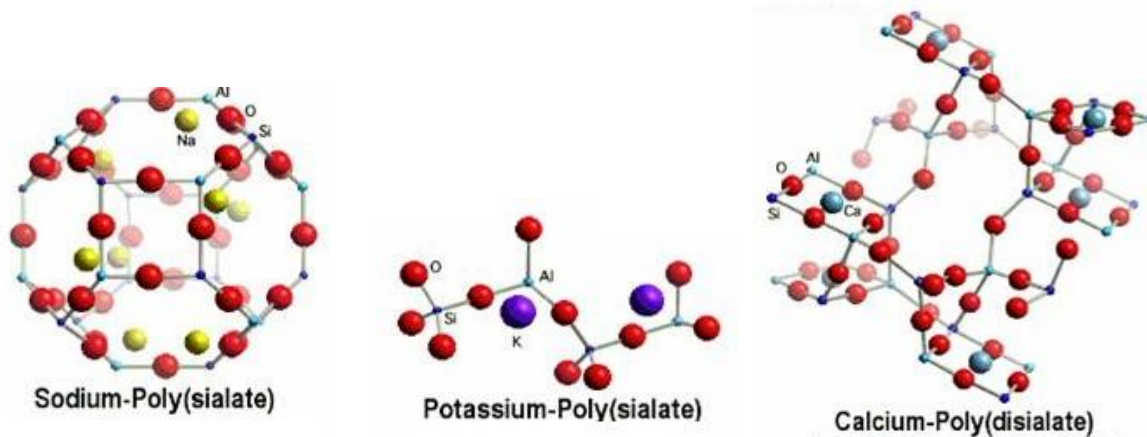
Τα ανόργανα πολυμερή υλικά αποτελούν μια οικογένεια καινοτόμων υλικών με σπουδαίες φυσικοχημικές, μηχανικές και θερμικές ιδιότητες [3-5] που είναι εφάμιλλες ή/και καλύτερες αντίστοιχων ιδιοτήτων των κλασικών κεραμικών υλικών, του τσιμέντου, και διαφόρων δομικών υλικών. Λόγω των ιδιοτήτων αυτών, τα ανόργανα πολυμερή υλικά μπορούν να βρουν εφαρμογές στο ευρύτερο πεδίο του κατασκευαστικού τομέα και του τομέα των δομικών υλικών. Εάν δε ληφθεί υπ' όψιν ότι, για την παραγωγή των υλικών αυτών είναι δυνατόν να αξιοποιηθεί ένα πλήθος βιομηχανικών στερεών παραπροϊόντων [3-5] και εφαρμόζονται ιδιαίτερα χαμηλές θερμοκρασίες (< 100° C), δίνοντας ουσιαστικά «πράσινο χαρακτήρα» στα παραγόμενα υλικά, γίνεται αντιληπτό το συγκριτικό πλεονέκτημα των υλικών αυτών σε σχέση με τα συμβατικά υλικά των προαναφερόμενων τομέων.

Η δομή και οι ιδιότητες των ανόργανων πολυμερών υλικών εξαρτώνται άμεσα από τη φύση των πρώτων υλών που χρησιμοποιούνται στην παραγωγή τους [4, 7-9]. Γενικά, οι μοριακοί λόγοι  $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}$  και  $\text{Si}/\text{Al}$  στο γεωπολυμερές σύστημα αποτελούν τους πλέον κρίσιμους παράγοντες επίδρασης στη δομή των υλικών αυτών, η οποία με τη σειρά της επηρεάζει στις φυσικές, μηχανικές και θερμικές ιδιότητές τους [4, 10-13]. Επιπλέον των συνθηκών σύνθεσης, οι συνθήκες ωρίμανσης επιδρούν άμεσα στις ιδιότητές των ανόργανων αργιλοπυριτικών πολυμερών υλικών [14-17].

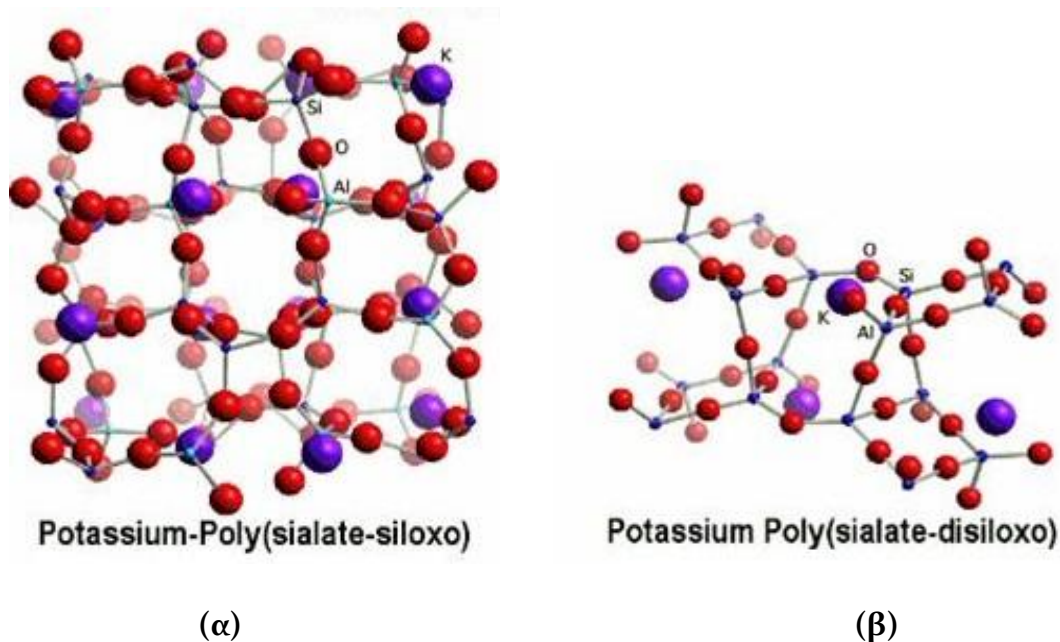
### 1.1.2. Δομή, ιδιότητες και εφαρμογές των ανόργανων πολυμερών υλικών

Για τη χημική ονομασία των ανόργανων αργιλοπυριτικών πολυμερών υλικών προτάθηκε ο όρος poly(sialate), ως σύντμηση του όρου silicon-oxo-aluminate [25]. Ο εμπειρικός τύπος των υλικών αυτών είναι  $[M_n\{-(\text{SiO}_2)_z - \text{AlO}_2\}_n, w\text{H}_2\text{O}]$ , όπου  $M$ : κατιόν (Na, K ή Ca), « $n$ »: βαθμός πολυμερισμού και « $z$ »: είναι ο αριθμός των ατόμων Si στη βασική δομική μονάδα ( $z = 1, 2, 3 \dots 32$ ). Τα ανόργανα πολυμερή υλικά που χαρακτηρίζονται από τρισδιάστατες πολυμερικές δομές διακρίνονται στις ακόλουθες τρεις βασικές κατηγορίες, ανάλογα με τη βασική δομική μονάδα και τη μοριακή αναλογία Si/Al στη δομή τους:

- 1) *Poly(sialate)*, (PS), με εμπειρικό τύπο  $M_n(-Si-O-Al-O-)_n$  και μοριακό λόγο  $Si/Al = 1:1$  (Σχήμα 1.1).
- 2) *Poly(sialate - siloxo)*, (PSS), με εμπειρικό τύπο  $M_n(-Si-O-Al-O-Si-O-)_n$  και μοριακό λόγο  $Si/Al = 2:1$  (Σχήμα 1.2α).
- 3) *Poly(sialate - disiloxo)*, (PSDS), με εμπειρικό τύπο  $M_n(-Si-O-Al-OSi-O-Si-O-)_n$  και μοριακή αναλογία  $Si/Al = 3:1$  (Σχήμα 1.2β).

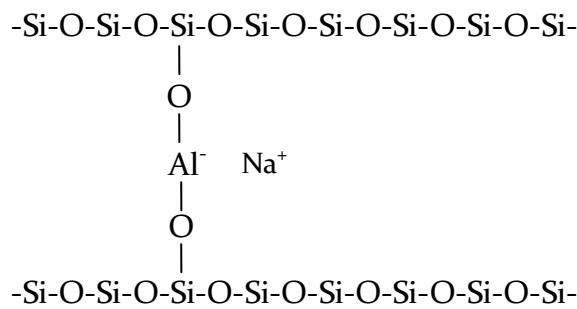


Σχήμα 1.1. Πολυμερική δομή των *Poly(sialate)* ανόργανων πολυμερών υλικών.



Σχήμα 1.2. Πολυμερική δομή ανόργανων πολυμερών υλικών (α) *Poly(sialate-siloxo)* και (β) *Poly(sialate-disiloxo)*.

Τα ανόργανα πολυμερή υλικά με μοριακή αναλογία  $Si/Al \gg 3:1$  παρουσιάζουν πολυμερική δομή που προκύπτει από τη γεφύρωση αλυσίδων ή φύλλων με *sialate* δεσμούς ( $Si-O-Al$ ), αναπτύσσοντας δισδιάστατες ή τρισδιάστατες δομές (2D ή 3D *cross-linking*), όπως αυτή που απεικονίζεται στο Σχήμα 1.3.



Σχήμα 1.3. Σύνδεση polysialate αλυσίδων με sialate δεσμούς (Si-O-Al)

Οι βασικές ιδιότητες των ανόργανων πολυμερών υλικών περιλαμβάνουν:

- Υψηλή μηχανική αντοχή σε θλίψη και κάμψη
- Χαμηλή θερμική διαστολή σε υψηλές θερμοκρασίες (μέχρι 800 °C)
- Χαμηλή θερμική αγωγιμότητα - σταθερότητα σε υψηλές θερμοκρασίες (1200 – 1400 °C)
- Χαμηλό φαινόμενο πορώδες ή νανο-πορώδες
- Υψηλή σκληρότητα κατά Mohs

Επιπλέον, τα υλικά αυτά είναι ενδοθερμικά, σταθερά και ανθεκτικά σε όξινα και αλκαλικά υδατικά περιβάλλοντα και παρουσιάζουν μικρή συρρίκνωση μάζας, καθώς επίσης και σταθερότητα σε διαδοχικούς κύκλους θέρμανσης – ψύξης.

Οι προαναφερόμενες ιδιότητες καθιστούν τα ανόργανα πολυμερή υλικά εφάμιλλα αρκετών συμβατικών υλικών και ανοίγουν το δρόμο για την εφαρμογή τους σε πολλούς τομείς της βιομηχανίας. Γενικά, τα ανόργανα πολυμερή υλικά μπορούν να χρησιμοποιηθούν είτε ως έχουν (καθαρά), είτε ενισχυμένα (ίνες, κλπ.) σε εφαρμογές διαφόρων βιομηχανικών τομέων, όπως αυτοί της κατασκευής κτιρίων, της παραγωγής δομικών και πυριμάχων υλικών, της μεταλλουργίας, της χύτευσης μετάλλων, της αεροναυπηγικής, κλπ. Επιπλέον, είναι δυνατόν να χρησιμοποιηθούν στην τεχνολογία προστασίας του περιβάλλοντος για τη διαχείριση επικίνδυνων, τοξικών και ραδιενεργών αποβλήτων, στις εγκαταστάσεις παραγωγής πυρηνικής ενέργειας, στη βιομηχανία παραγωγής αυτοκινήτων και αεροπλάνων, στην αρχαιομετρία αλλά και στην τέχνη [1,3].

Η ευρεία ποικιλία πιθανών εφαρμογών των υλικών αυτών περιλαμβάνει: ειδικούς τύπους γεωπολυμερούς τσιμέντου (geocements), θερμομονωτικά υλικά, δομικά υλικά και κυρίως τούβλα και πλακίδια με χαμηλό ενεργειακό κόστος παραγωγής, σύνθετα υλικά για την ενίσχυση ή την επισκευή κατασκευών, διακοσμητικά αντικείμενα, υλικά επένδυσης του εσωτερικού αεροσκαφών, κλπ. Ενδεικτικά, αναφέρονται οι ακόλουθες εφαρμογές των ανόργανων πολυμερών υλικών:

- ✓ **Καθαρό πολυμερές υλικό:** Αποθήκευση και εξουδετέρωση τοξικών χημικών ή ραδιενεργών απορριμμάτων.
- ✓ **Μαζί με πληρωτικό υλικό (filler):** Για την παραγωγή ειδικού τύπου τσιμέντου, καλουπιών για χύτευση θερμοπλαστικών
- ✓ **Ενισχυμένο:** Για την παραγωγή καλουπιών, πυριμάχων αντικειμένων με υψηλή αντοχή σε θερμικούς αιφνιδιασμούς, εργαλείων, στη βιομηχανία κραμάτων αλουμινίου, στη μεταλλουργία κ.α.

Τα γεωπολυμερή υλικά θεωρούνται κατάλληλα για χρήσεις που περιλαμβάνουν την μακροχρόνια έκθεσή τους σε ήπιες και αντίξοες καιρικές συνθήκες, λόγω χάρη ως δομικά υλικά. Οι εφαρμογές των γεωπολυμερών στη βιομηχανία αυτοκινήτων και αεροπλάνων, αλλά και στις εγκαταστάσεις εργοστασίων παραγωγής πυρηνικής ενέργειας, σχετίζονται με την ιδιότητά τους να μην αναφλέγονται που τα καθιστά υλικά υψηλής πυροπροστασίας. Σχετικά με τις περιβαλλοντικές εφαρμογές, τα γεωπολυμερή υλικά μπορούν να χρησιμοποιηθούν για τη σταθεροποίηση επικίνδυνων ρυπογόνων ουσιών μέσα στο πλέγμα τους, καθώς επίσης και για τη στερεοποίηση τοξικών αποβλήτων, μειώνοντας την εκχυλισιμότητα των επικίνδυνων ουσιών [21, 22]. Εκτεταμένες εργαστηριακές και πιλοτικές έρευνες που γίνονται προς την κατεύθυνση της χρήσης των γεωπολυμερών για τη διαχείριση τοξικών αποβλήτων, δείχνουν ότι τα γεωπολυμερή μπορούν να παρέχουν ασφαλή χημικό εγκιβωτισμό (encapsulation) επικίνδυνων αποβλήτων (εκμετάλλευσης μεταλλείων, μεταλλουργίας, χημικής βιομηχανίας, κ.ά.), παρουσιάζοντας μεγάλης διάρκειας σταθερότητα στη δομή τους ακόμα και σε αντίξοες καιρικές και περιβαλλοντικές συνθήκες [23]. Η χρήση των γεωπολυμερών υλικών ως συστήματα στερεοποίησης και σταθεροποίησης τοξικών και ραδιενεργών αποβλήτων ενισχύεται και από τις ιδιαίτερες ιδιότητες που παρουσιάζουν, όπως η χαμηλή υδροπερατότητά τους που κυμαίνεται μεταξύ  $10^{-12}$  έως  $10^{-9}$  cm/sec, η εξαιρετική αντοχή τους σε διαδοχικούς κύκλους θέρμανσης – ψύξης (μεταβολή μάζας χαμηλότερη από 0,5%) και η υψηλή τους αντίσταση σε όξινη προσβολή η οποία υπερβαίνει την αντίστοιχη του τσιμέντου Portland.

Οι εφαρμογές των γεωπολυμερών στην αρχαιομετρία [2] σχετίζονται με την εξερεύνηση μεθόδων παραγωγής δομικών υλικών αρχαίων πολιτισμών που χρησιμοποιούσαν ως πρώτη ύλη ηφαιστειακές τέφρες και φυσικές ποζολάνες σύμφωνα με τη διεργασία της γεωσύνθεσης. Τέλος, τα γεωπολυμερή έχουν χρησιμοποιηθεί και στη γλυπτική για την κατασκευή ελαφροβαρών διακοσμητικών γλυπτών που ενδείκνυνται για τη διακόσμηση εσωτερικού χώρου, σε οικίες ή σε θέατρα, καθώς λόγω του μικρού τους βάρους, αναρτώνται με ευκολία σε τοίχους όπως οι πίνακες τέχνης. Επίσης, δεδομένου ότι τα υλικά αυτά προκύπτουν από χύτευση σε ειδικούς τύπους, έχουν χαμηλό κόστος παραγωγής και βάσει της τεχνοτροπίας τους, είναι κατάλληλα για μαζική παραγωγή.

### 1.1.3. Χημεία - Μηχανισμός σχηματισμού ανόργανων πολυμερών υλικών

Η τεχνολογία του γεωπολυμερισμού στηρίζεται σε μία ετερογενή χημική αντίδραση που συμβαίνει υπό έντονα αλκαλικές συνθήκες ανάμεσα σε αργιλοπυριτικά οξειδία και διαλύματα πυριτικών αλκαλίων, οδηγώντας σε άμορφες έως ημικρυσταλλικές τρισδιάστατες πολυμερείς δομές που αποτελούνται από δεσμούς -Si-O-Al και -Si-O-Si-. Τα γεωπολυμερή είναι σύνθετα υλικά, τα οποία αποτελούνται συνήθως από δύο διακριτές φάσεις: (α) αδιάλυτους στερεούς κόκκους και (β) άμορφη ζελατινώδη φάση σε ρόλο συνδετικού υλικού. Οι αδιάλυτοι στερεοί κόκκοι προκύπτουν από την ατελή διάλυση των αργιλοπυριτικών στερεών πρώτων υλών, η οποία οφείλεται στη χαμηλή κινητική των χημικών αντιδράσεων. Η άμορφη ζελατινώδης φάση που συνδέει τους αδιάλυτους στερεούς κόκκους είναι αργιλοπυριτικής σύστασης, ωστόσο και άλλα μέταλλα μπορεί να απαντηθούν σε αυτήν, όπως Ca και Fe, σε μικρή περιεκτικότητα [12]. Η αντίδραση του γεωπολυμερισμού είναι εξώθερμη και λαμβάνει χώρα σε χαμηλές θερμοκρασίες, συνήθως χαμηλότερες των  $100^{\circ}$  C [3-5]. Οι στερεές πρώτες ύλες που χρησιμοποιούνται στην τεχνολογία του γεωπολυμερισμού είναι είτε φυσικά ορυκτά, όπως καολίνης και άστριοι [18], είτε βιομηχανικά στερεά απορρίμματα, όπως μεταλλουργικές σκωρίες, ιπτάμενη

τέφρα και απορρίμματα της μεταλλευτικής δραστηριότητας [4, 19-22]. Τα αλκαλικά πυριτικά υδατοδιαλυτά υλικά που χρησιμοποιούνται είναι πρωτίστως πυριτικό νάτριο και δευτερευόντως, πυριτικό κάλιο [4, 23].

Παρόλο που ο γεωπολυμερισμός διαφόρων αργιλοπυριτικών στερεών υλικών ερευνάται συστηματικά τα τελευταία χρόνια και έχουν παραχθεί γεωπολυμερή υλικά σε πιλοτική κλίμακα, ο μηχανισμός του γεωπολυμερισμού δεν έχει γίνει πλήρως κατανοητός. Ωστόσο, οι προτεινόμενοι μηχανισμοί περιλαμβάνουν τα ακόλουθα τέσσερα στάδια [3-5] που συμβαίνουν παράλληλα και για το λόγο αυτόν, είναι δύσκολο να διαχωριστούν:

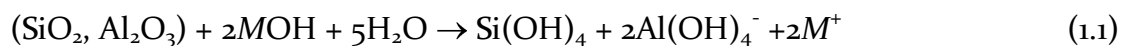
- (1) Διάλυση των στερεών αργιλοπυριτικών υλικών στο ισχυρά αλκαλικό υδατικό διάλυμα,
- (2) Σχηματισμός ολιγομερών πυριτικών και αργιλικών χημικών ειδών στην υδατική φάση,
- (3) Πολυσυμπύκνωση των ολιγομερών στην υδατική φάση προς το σχηματισμό μίας τρισδιάστατης αργιλοπυριτικής δομής και
- (4) Δέσμευση των αδιάλυτων στερεών κόκκων σε αυτή τη δομή και σκλήρυνση του συστήματος προς τη δημιουργία του τελικού ανόργανου πολυμερούς υλικού.

Τα στάδια αυτά περιγράφονται αναλυτικότερα στις ακόλουθες παραγράφους.

#### **1.1.3.1. Διάλυση στερεών αργιλοπυριτικών υλικών στο ισχυρά αλκαλικό διάλυμα**

Σε αυτό το στάδιο, πυρίτιο και αλουμίνιο μεταφέρονται από τη στερεά φάση στην υδατική. Όταν ένα αργιλοπυριτικό υλικό βρεθεί σε αλκαλικό υδατικό περιβάλλον, τότε τα άτομα πυριτίου και αλουμινίου που βρίσκονται στην επιφάνεια του στερεού αντιδρούν με μόρια νερού και δημιουργούν επιφανειακές υδροξυλιωμένες θέσεις, οι οποίες είναι γνωστές ως ομάδες silanol ( $>Si-OH$ ) ή aluminol ( $>Al-OH$ ) [24]. Αυτές οι ομάδες αποτελούν τις επιφανειακές ενεργές θέσεις, στις οποίες δρουν χημικά τα ιόντα υδροξυλίου του αλκαλικού διαλύματος και σχηματίζουν επιφανειακά χημικά είδη (species). Ακολουθως, μέσω ενός πολύπλοκου μηχανισμού, τα άτομα Si και Al μεταφέρονται από την επιφάνεια του στερεού στο υδατικό διάλυμα, όπου σχηματίζουν πυριτικά και αργιλικά μονοπυρηνικά υδροξυ-σύμπλοκα, ολοκληρώνοντας τη χημική διαδικασία της διάλυσης.

Η χημική αντίδραση της διάλυσης Si και Al από το στερεό αργιλοπυριτικό υλικό δίνεται από την Εξίσωση (1.1).



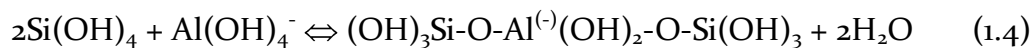
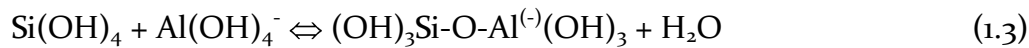
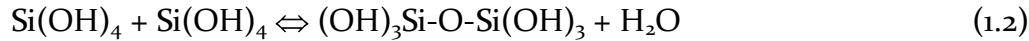
όπου  $M$  είναι Na ή K

Η διάλυση Si και Al των αργιλοπυριτικών ορυκτών και γενικά των αργιλοπυριτικών ορυκτών φάσεων στα υδατικά διαλύματα ευνοείται τόσο στην όξινη, όσο και στην αλκαλική περιοχή τιμών pH [20] με αποτέλεσμα η ταχύτητα διάλυσής τους σε αυτές τις περιοχές τιμών pH, ιδιαίτερα δε στην ισχυρά αλκαλική, να είναι εξαιρετικά υψηλές. Επιπλέον, η ταχύτητα διάλυσης Si και Al των αργιλοπυριτικών στερεών υλικών σε ισχυρά αλκαλικά υδατικά διαλύματα εξαρτάται σημαντικά από το μέγεθος των κόκκων του στερεού και την ειδική του επιφάνεια, εφόσον πρόκειται περί μιας τυπικής ετερογενούς χημικής αντίδρασης [18].



### 1.1.3.2. Σχηματισμός ολιγομερών χημικών ειδών στην υδατική φάση

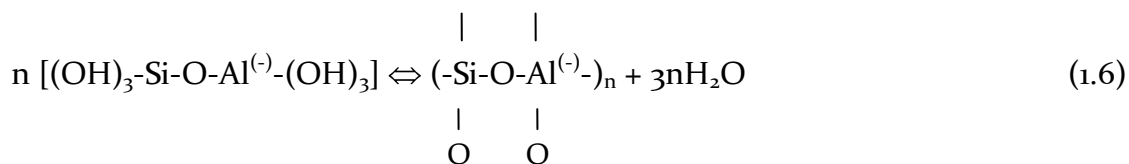
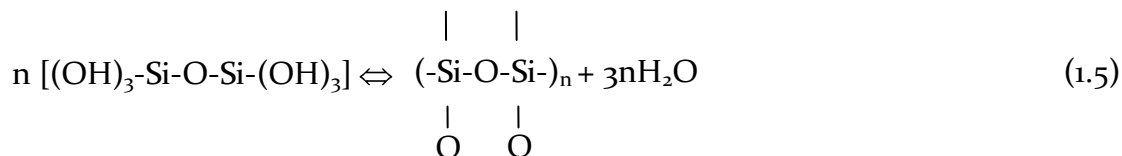
Η σταδιακή αύξηση των συγκεντρώσεων Si και Al στην υδατική φάση ευνοεί το σχηματισμό μονοπυρηνικών υδροξυ-σύμπλοκων πυριτίου και αργιλίου, τα οποία αντιδρούν μεταξύ τους, οδηγώντας στο σχηματισμό πρόδρομων χημικών ειδών (geopolymeric precursors). Πρόκειται για ολιγομερή χημικά είδη που αποτελούνται από δεσμούς Si-O-Si ή Si-O-Al και σχηματίζονται σύμφωνα με τις ακόλουθες χημικές αντιδράσεις.



Ο σχηματισμός πρόδρομων χημικών ειδών προάγεται με την προσθήκη εν διαλύσει πυριτίου στην αρχική ισχυρά αλκαλική υδατική φάση του γεωπολυμερούς συστήματος. Η προσθήκη αυτή γίνεται συνήθως μέσω διαλύματος πυριτικού νατρίου (υδρύαλος νατρίου) και συνεπάγεται την ουσιαστική αύξηση της αρχικής συγκέντρωσης Si στο σύστημα. Η αυξημένη συγκέντρωση Si, ωθεί κυρίως την αντίδραση (1.2) και δευτερευόντως τις αντιδράσεις (1.3) και (1.4) προς τα δεξιά ευνοώντας το σχηματισμό των ολιγομερών χημικών ειδών. Συνεπώς, η προσθήκη πυριτικού διαλύματος αρχικά στη σύνθεση των γεωπολυμερών, εξασφαλίζει στο γεωπολυμερές σύστημα τη δημιουργία των απαραίτητων βασικών δομικών μονάδων για την ανάπτυξη του γεωπολυμερούς πλέγματος [1].

### 1.1.3.3. Πολυσυμπύκνωση ολιγομερών - σχηματισμός πολυμερών αλυσίδων

Η αύξηση της συγκέντρωσης των ολιγομερών χημικών ειδών στο γεωπολυμερές σύστημα συνεπάγεται την πολυσυμπύκνωση τους προς το σχηματισμό πολυμερών αλυσίδων, οι οποίες δημιουργούν μια ζελατινώδη άμορφη φάση που αποτελεί το βασικό πυρήνα των πολυμερών υλικών. Βαθμιαία, οι αλυσίδες αυτές συνεπάγονται τη δημιουργία ενός τρισδιάστατου πυριτικού ή/και αργιλοπυριτικού πλέγματος, το οποίο αποτελείται από τετράεδρα SiO<sub>4</sub> και AlO<sub>4</sub> που μοιράζονται ιόντα οξυγόνου. Η πολυσυμπύκνωση των ολιγομερών περιγράφεται από τις Εξισώσεις (1.5) - (1.6) και συμβαίνει με ταυτόχρονη απομάκρυνση μορίων νερού, μια διεργασία που είναι ευρύτερα γνωστή με τον όρο «πολυμερισμός».

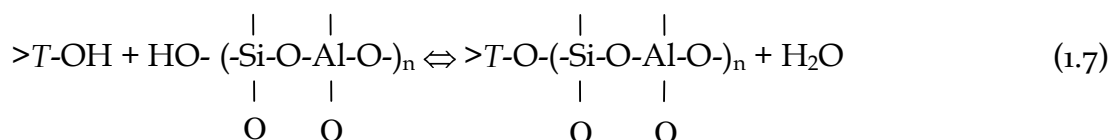


Τα ολιγομερή χημικά είδη είναι δυνατόν να αντιδράσουν σε κάθε υδροξυλιομένη θέση σχηματίζοντας αρχικά μακρομοριακές αλυσίδες ή δακτυλίους και εν συνεχεία,

τρισδιάστατα πλέγματα. Η υποκατάσταση ατόμων πυριτίου ( $\text{Si}^{4+}$ ) από άτομα αλουμινίου ( $\text{Al}^{3+}$ ) κατά τη διεργασία σχηματισμού του γεωπολυμερούς πλέγματος (Εξισώσεις 1.3, 1.4 και 1.6), δημιουργεί πλεόνασμα αρνητικού φορτίου στις θέσεις όπου απαντώνται τα ιόντα Al, διαταράσσοντας την ισορροπία ηλεκτρικού φορτίου. Για το λόγο αυτό, στις κοιλότητες του πολυμερικού πλέγματος κοντά στις θέσεις που βρίσκονται τα ιόντα αργιλίου, είναι απαραίτητο να ροφηθούν μεταλλικά κατιόντα προκειμένου να εξισορροπηθεί το πλεόνασμα του αρνητικού φορτίου στο πολυμερές πλέγμα και να επιτευχθεί η ηλεκτροουδετερότητα που απαντάται στα φυσικά αργιλοπυριτικά ορυκτά. Τα κατιόντα αυτά υπάρχουν διαλυμένα στην υδατική φάση και μπορεί να είναι  $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{Li}^+$ ,  $\text{Ca}^{++}$ ,  $\text{Ba}^{++}$ ,  $\text{NH}_4^+$ ,  $\text{H}_3\text{O}^+$  κ.α [25].

#### 1.1.3.4. Δέσμευση των αδιάλυτων στερεών κόκκων – σκλήρυνση του συστήματος

Καθώς αναπτύσσεται τρισδιάστατα το γεωπολυμερές πλέγμα, συναντά τις ενεργές επιφανειακές θέσεις των αδιάλυτων κόκκων του στερεού αργιλοπυριτικού υλικού. Στις θέσεις αυτές, είναι δυνατόν να συμβεί η χημική αντίδραση που περιγράφει η Εξίσωση (1.7) και να τερματιστεί τοπικά η ανάπτυξη του γεωπολυμερούς πλέγματος, δεσμεύοντας τους αδιάλυτους κόκκους του στερεού στην τελική γεωπολυμερή δομή που σχηματίζεται.



όπου  $T$  δηλώνει Si ή Al.

Οι ενεργές αυτές επιφανειακές θέσεις, οι οποίες παριστάνονται με  $>T-OH$  στην Εξίσωση (1.7), δεν είναι άλλες από τις ομάδες Silanol ( $>Si-OH$ ) και Aluminol ( $>Al-OH$ ). Στις θέσεις αυτές, είναι δυνατόν να αντιδράσουν χημικά οι αδιάλυτοι κόκκοι του στερεού με τις πολυμερείς αλυσίδες και δακτυλίους δημιουργώντας δεσμούς του τύπου  $>Si-O-Si$  και  $>Al-O-Si$ . Με τον τρόπο αυτό, οι αδιάλυτοι κόκκοι του στερεού δένονται ισχυρά με το πολυμερές πλέγμα, οδηγώντας στην τελική γεωπολυμερή δομή. Στη συνέχεια, η αύξηση του βαθμού πολυμερισμού με απομάκρυνση του ελεύθερου νερού που λαμβάνει χώρα κατά την ωρίμανση των γεωπολυμερών, οδηγεί στη σκλήρυνση όλου του γεωπολυμερούς συστήματος και στη δημιουργία συμπαγών και ανθεκτικών τελικών υλικών.

#### 1.1.4. Παράγοντες επίδρασης στη δομή και τις ιδιότητες των ανόργανων πολυμερών υλικών

##### 1.1.4.1. Γενικά

Σύμφωνα με όσα προαναφέρθηκαν για το μηχανισμό σχηματισμού των ανόργανων πολυμερών υλικών στην προηγούμενη παράγραφο 1.1.3, γίνεται αντιληπτό ότι η σύσταση των πρώτων υλών και η ταχύτητα με την οποία απομακρύνεται το νερό κατά τη μορφοποίηση των ανόργανων πολυμερών υλικών αποτελούν βασικούς παράγοντες για το σχηματισμό της πολυμερούς δομής τους και κατά συνέπεια, για την ανάπτυξη των ιδιοτήτων τους. Πιό συγκεκριμένα, η χημική σύνθεση της στερεής και της υγρής φάσης καθορίζει άμεσα τη σύσταση της πολυμερούς δομής που αναπτύσσεται, ενώ οι συνθήκες ωρίμανσης καθορίζουν το μέγεθος ανάπτυξής της [3-5].

Τα βασικά στοιχεία των πρώτων υλών που χρησιμοποιούνται για την παραγωγή των ανόργανων πολυμερών υλικών, τα οποία παίρνουν μέρος στο σχηματισμό της πολυμερούς δομής των υλικών αυτών περιλαμβάνουν πρωτίστως το πυρίτιο, το αργίλιο και τα αλκάλια ( $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$ ) και δευτερευόντως άλλα στοιχεία, όπως Fe, Mg, Ti, Ca. Μεταξύ των στοιχείων αυτών, τα πρωτεύοντα (κυρίως Si και αλκάλια) περιέχονται συνήθως εξ' αρχής στην υγρή φάση του πολυμερούς συστήματος, αλλά μεταφέρονται σε αυτήν και μέσω της αλκαλικής ενεργοποίησης των στερεών πρώτων υλών (κυρίως τα Si και Al) [2], όπως επίσης συμβαίνει και με τα δευτερεύοντα στοιχεία. Ωστόσο, οι σχέσεις αναλογίας στη δομή των υλικών μεταξύ των πρωτευόντων στοιχείων, η οποία εκφράζεται κυρίως με τους μοριακούς λόγους  $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}$  και Si/Al στην άμορφη ζελατινώδη φάση που σχηματίζεται κατά το στάδιο της πολυσυμπύκνωσης, αποτελούν τους πλέον καθοριστικούς παράγοντες για τη δομή και τις ιδιότητες των ανόργανων πολυμερών υλικών [5,11,12].

Αντίστοιχα, ο χρόνος και η θερμοκρασία αναφέρονται ως οι πλέον κρίσιμοι παράγοντες ωρίμανσης των ανόργανων πολυμερών υλικών. Οι παράγοντες αυτοί επιδρούν, όχι μόνο στη δομή και τις ιδιότητες των ανόργανων πολυμερών υλικών, αλλά και στη διατήρηση της εξωτερικής συνοχής τους. Δεδομένου ότι όλες οι χημικές αντιδράσεις που συμβαίνουν κατά το σχηματισμό των ανόργανων πολυμερών υλικών συνοδεύονται από απομάκρυνση μορίων νερού, η ταχύτητα με την οποία τα μόρια του νερού απομακρύνονται από τη μάζα των ανόργανων πολυμερών υλικών επηρεάζει άμεσα το βαθμό ανάπτυξης του γεωπολυμερούς πλέγματος και συνεπώς, την ποιότητα και πληρότητα της άμορφης αργιλοπυριτικής ζελατινώδους φάσης που σχηματίζεται και την σταθερότητα των δεσμευμένων αδιάλυτων στερεών κόκκων [7, 14-17].

Στις ακόλουθες παραγράφους περιγράφεται αναλυτικά ο ρόλος των βασικών παραγόντων σύνθεσης στη δομή των ανόργανων πολυμερών υλικών και η επίδρασή τους τις ιδιότητες των υλικών αυτών, δεδομένου ότι στην παρούσα Διπλωματική Εργασία ερευνάται ένας από αυτούς τους παράγοντες.

#### **1.1.4.2. Παράγοντες σύνθεσης**

##### **1.1.4.2.1 Ο ρόλος των αλκαλίων**

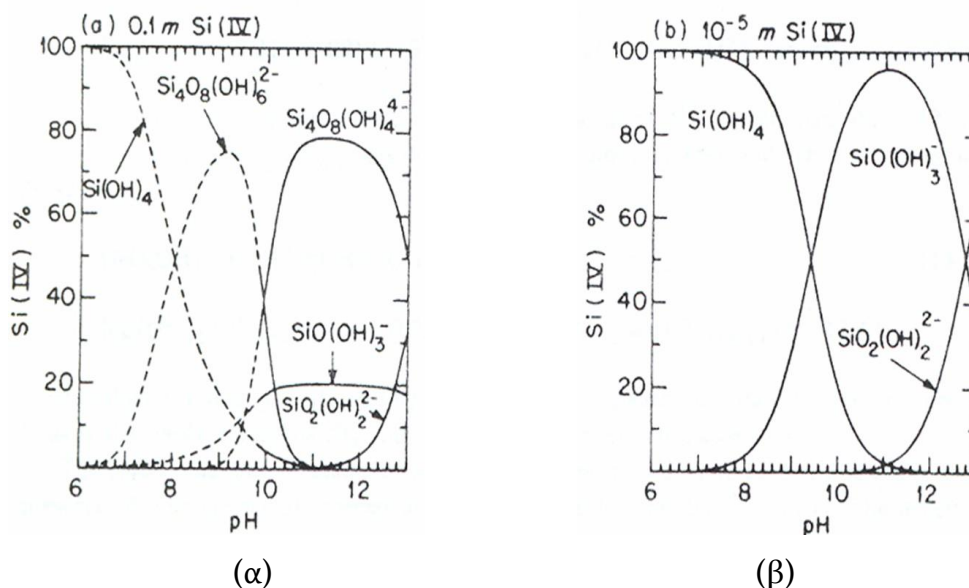
Θεωρητικά, στη σύνθεση των ανόργανων αργιλοπυριτικών πολυμερών υλικών μπορεί να χρησιμοποιηθεί οποιοδήποτε ιόν αλκαλίου, προκειμένου να σχηματιστεί το γεωπολυμερές πλέγμα [4, 18]. Ωστόσο, οι περισσότερες ερευνητικές εργασίες που έχουν πραγματοποιηθεί ως τώρα, επικεντρώνονται πρωτίστως στη μελέτη της επίδρασης των ιόντων του νατρίου ( $\text{Na}^+$ ) και δευτερευόντως του καλίου ( $\text{K}^+$ ). Η επιλογή του κατάλληλου αλκαλίου γίνεται με βάση ορισμένα κριτήρια. Το πιο σημαντικό από αυτά είναι η εφαρμογή για την οποία προορίζεται το τελικό ανόργανο πολυμερές που καθορίζει κατ' επέκταση, τις πρώτες ύλες που θα χρησιμοποιηθούν. Εξαιρετικές ιδιότητες στα παραγόμενα υλικά επιτυγχάνονται όταν η συγκέντρωση Na σε αυτά εξασφαλίζει ηλεκτρική ουδετερότητα στις περιοχές αντικατάστασης του Si από το Al, χωρίς ωστόσο να φτάνει σε τιμές που επιτρέπουν το σχηματισμό ανθρακικού νατρίου ( $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ) στην επιφάνειά τους, λόγω της επαφής της με την ατμόσφαιρα [4].

Η περιεκτικότητα των αντιδρώντων του γεωπολυμερούς συστήματος σε αλκάλια επιδρά άμεσα στην ανάπτυξη μηχανικής αντοχής [20-22], σε αντίθεση με το κοινό τσιμέντο, όπου η παρουσία ιόντων αλκαλίων είναι μη επιθυμητή, λόγω των τάσεων που αναπτύσσονται κατά την αλκαλική ενεργοποίηση [4]. Επίσης, το μέγεθος του ιόντος του αλκαλίου επιδρά

στη μορφολογία των κρυστάλλων που αναπτύσσονται κατά το γεωπολυμερισμό [4-5]. Στην περίπτωση του κατιόντος  $\text{Na}^+$  που είναι μικρότερο από το κατιόν του  $\text{K}^+$ , δημιουργείται ισχυρός δεσμός με μικρότερο μέγεθος ολιγομερών μορίων. Αντιθέτως, το μεγαλύτερο ιόν του  $\text{K}^+$  ευνοεί το σχηματισμό μεγαλύτερων ολιγομερών. Παρόλο που ο βαθμός διάλυσης της στερεής φάσης ενός γεωπολυμερούς συστήματος ευνοείται με την αύξηση της συγκέντρωσης του υδροξειδίου του αλκαλίου στην υγρή φάση, εν τούτοις αύξηση αυτής της συγκέντρωσης πέραν ενός ορίου προκαλεί την καταβύθιση Al-Si φάσεων κατά τα πρώτα στάδια του γεωπολυμερισμού, μειώνοντας τη μηχανική αντοχή των τελικών υλικών [4]. Παράλληλα, δημιουργεί πλεόνασμα αλκαλικών ιόντων, ευνοώντας το σχηματισμό ανθρακικού νατρίου στην επιφάνειά των παραγομένων υλικών, κατά την επαφή τους με την ατμόσφαιρα [4, 27]. Πρακτικά, αυτό σημαίνει πως υπάρχει μια βέλτιστη τιμή συγκέντρωσης υδροξειδίου του αλκαλίου στα γεωπολυμερή συστήματα που επιτυγχάνει βέλτιστες ιδιότητες για τα τελικά προϊόντα [4, 20-22].

#### 1.1.4.2.2 Ο ρόλος του διαλυτού πυριτίου

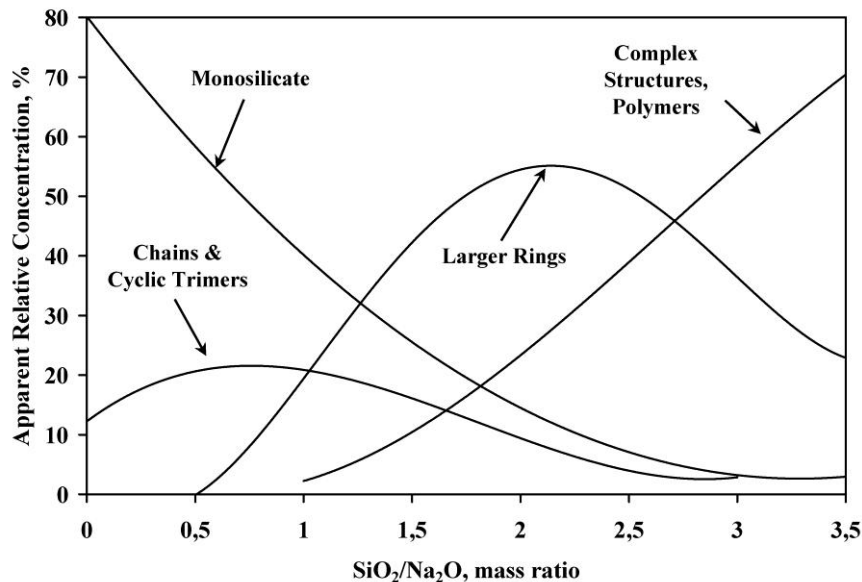
Όπως γίνεται αντιληπτό από το μηχανισμό σχηματισμού ανόργανων πολυμερών υλικών (παράγραφος 1.1.3), η ύπαρξη διαλυτού πυριτίου στα γεωπολυμερή συστήματα επιταχύνει τις αντιδράσεις όλων των σταδίων του μηχανισμού αυτού προς το σχηματισμό των τελικών υλικών. Στα υδατικά πυριτικά διαλύματα, αύξηση της συγκέντρωσης πυριτίου ευνοεί στις υψηλές τιμές pH το σχηματισμό πολυπυρηνικών πυριτικών συμπλόκων (ολιγομερών) χημικών ειδών (Σχήμα 1.3α), αντί των αντίστοιχων μονοπυρηνικών που σχηματίζονται σε χαμηλές συγκεντρώσεις πυριτίου, στις ίδιες τιμές pH (Σχήμα 1.3β).



Σχήμα 1.3. Κατανομή πυριτικών ιόντων συναρτήσει του pH σε υδατικά διαλύματα συγκέντρωσης (α) 0,1 m και (β)  $10^{-5}$  m.

Στα συστήματα των ανόργανων πυριτικών υλικών (γεωπολυμερή συστήματα), η αύξηση της συγκέντρωσης Si (ή  $\text{SiO}_2$ ) στην υγρή φάση του συστήματος συνεπάγεται, για σταθερή συγκέντρωση NaOH στην ίδια φάση, αύξηση της μηχανικής αντοχής και μείωση της υδραυλικής διαπερατότητας των παραγομένων προϊόντων [20-22]. Το γεγονός αυτό αποδίδεται σε πληρέστερη ανάπτυξη της πολυμερούς δομής στα συστήματα αυτά, η οποία σχετίζεται με την άμορφη ζελατινώδη φάση που σχηματίζεται κατά το στάδιο της πολυσυμπύκνωσης. Γενικά, η αύξηση του μοριακού λόγου  $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}$  στα γεωπολυμερή

συστήματα συνεπάγεται αύξηση του βαθμού πολυμερισμού των συστημάτων και συνεπώς, την ανάπτυξη πληρέστερων πολυμερικών δομών κατά το στάδιο της πολυσυμπύκνωσης. Όπως φαίνεται στο Σχήμα 1.4 [20], αύξηση του λόγου  $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}$  σε ένα γεωπολυμερές σύστημα συνεπάγεται τη μετάβαση του συστήματος από το σχηματισμό απλών πολυμερικών αλυσίδων και δακτυλίων προς σύνθετες πολυμερικές δομές. Με τον τρόπο αυτό, ευνοούνται οι βασικές αντιδράσεις πολυσυμπύκνωσης (Εξισώσεις 1.5 και 1.6) στα συστήματα των ανόργανων πολυμερών υλικών.



Σχήμα 1.4. Επίδραση του λόγου  $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}$  στη σχετική συγκέντρωση πολυμερικών χημικών ειδών πυριτίου σε υδατικό πυριτικό διάλυμα, 1m.

Γενικά, αύξηση του μοριακού λόγου  $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}$  στα συστήματα των ανόργανων πολυμερών υλικών συνεπάγεται βελτίωση των μηχανικών και θερμικών ιδιοτήτων τους [12-13, 20-22]. Ειδικότερα σε καθαρά συστήματα ανόργανων πολυμερών υλικών πυριτικού νατρίου [12], η αύξηση του μοριακού λόγου  $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}$  οδήγησε σε αύξηση της υδρολυτικής σταθερότητας των παραγομένων υλικών, ενώ τα υλικά που σχηματίστηκαν με μοριακό λόγο  $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O} > 4,4$  ήταν πρακτικά αδιάλυτα στο νερό. Στα ίδια συστήματα, αύξηση του μοριακού λόγου  $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}$  οδήγησε σε αύξηση της σκληρότητας κατά Vickers των παραγομένων υλικών, η οποία ενδεικτικά ήταν της τάξης των 200 HV<sub>10</sub> [12] για υλικά με μοριακό λόγο  $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O} = 5$ . Επιπλέον, η αντοχή σε μονοαξονική θλίψη ανόργανων πολυμερών υλικών από ιπτάμενη τέφρα αυξήθηκε από 20 MPa σε 80 MPa, καθώς ο λόγος  $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}$  αυξήθηκε από 0,19 σε 1,17 [13]. Το ποσοστό της άμορφης ζελατινώδους φάσης που σχηματίστηκε κατά το στάδιο της πολυσυμπύκνωσης στα ίδια υλικά [13], αυξήθηκε από ~ 25% σε ~ 55%, καθώς ο λόγος  $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}$  αυξήθηκε από 0,19 σε 1,17. Τέλος, μεγάλη αύξηση του λόγου  $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}$  οδήγησε σε πλαστικά ανόργανα πολυμερή υλικά, τα οποία παρουσίασαν αυξημένη ελαστικότητα, ευνοώντας περισσότερο την πλαστική παραμόρφωση παρά την ψαθυρή αστοχία τους [4, 10].

Όπως είναι αναμενόμενο, αύξηση του λόγου  $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}$  στα γεωπολυμερή συστήματα συνεπάγεται αύξηση του ιξώδους τους, επιδρώντας αρνητικά στο βαθμό πολυμερισμού τους [11]. Πρακτικά, η αύξηση του ιξώδους δυσχεραίνει τη μορφοποίηση των υλικών, με αποτέλεσμα αυτά να παρουσιάζουν μειωμένη μηχανική αντοχή [13, 20]. Γενικά, σε

υψηλούς μοριακούς λόγους  $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}$  η σύνθεση ανόργανων πολυμερών υλικών είναι αδύνατη.

#### 1.1.4.2.3 Ο ρόλος του διαλυτού αργιλίου

Σε συνδυασμό με το μοριακό λόγο  $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}$ , ο μοριακός λόγος  $\text{Si}/\text{Al}$  (ή  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ ) κατά τη σύνθεση των ανόργανων πολυμερών υλικών αποτελεί ουσιώδη παράγοντα για την ανάπτυξη της πολυμερούς δομής και των ιδιοτήτων των υλικών. Το αργίλιο συμμετέχει στα συστήματα των ανόργανων πολυμερών υλικών, κυρίως ως συστατικό της αλκαλικής ενεργοποίησης των διαφόρων αργιλοπυριτικών στερεών πρώτων υλών (φυσικά ορυκτά, μεταλλουργικές σκωρίες, ερυθρά ιλύς, μεταλλευτικά παραπροϊόντα, κλπ.). Η περιεκτικότητά του στα ανόργανα πολυμερή υλικά καθορίζει ουσιωδώς το χρόνο στερεοποίησής τους, ο οποίος αυξάνεται με την αύξηση του λόγου  $\text{Si}/\text{Al}$  [4]. Επιπλέον, επηρεάζει τη μηχανική αντοχή των παραγομένων υλικών, καθώς το αργίλιο ενεργοποιεί τη μη αναστρέψιμη σκλήρυνση του υλικού [5]. Ωστόσο, ανόργανα πολυμερή με αυξημένη προσθήκη αργιλίου αναπτύσσουν τελικά μειωμένη μηχανική αντοχή. Παράλληλα, η μοριακή αναλογία  $\text{Al}/\text{Si}$ , συνεπικουρικά με τη θερμοκρασία και το χρόνο ωρίμανσης, φέρεται ακόμα να αποτελεί έναν από τους βασικότερους παράγοντες που ευθύνονται για την δημιουργία άμορφων ή ναοκρυσταλλικών αργιλοπυριτικών καταβυθισμάτων εντός της μήτρας του σχηματιζόμενου ανόργανου πολυμερούς υλικού [5].

Όπως αναφέρθηκε στην παράγραφο 1.1.2, ο μοριακός λόγος  $\text{Si}/\text{Al}$  είναι καθοριστικός παράγοντας για την ανάπτυξη των βασικών δομικών μονάδων των ανόργανων πολυμερών υλικών, αλλά και για το σχηματισμό του πολυμερούς πλέγματος των υλικών αυτών, δηλαδή του τρόπου με τον οποίο διατάσσονται οι πολυμερικές αλυσίδες, οι δακτύλιοι και τα φύλλα στο χώρο, σχηματίζοντας δισδιάστατες ή τρισδιάστατες δομές. Η τιμή του μοριακού λόγου  $\text{Al}/\text{Si}$  στα ανόργανα πολυμερή υλικά επηρεάζει σε απόλυτο βαθμό τις ιδιότητές τους και συνεπώς, καθορίζει το πεδίο εφαρμογής τους (Πίνακας 1.1) [25]. Γενικά, μοριακός λόγος  $\text{Al}/\text{Si}=0,33-1$  συνεπάγεται την εκκίνηση σχηματισμού άκαμπτων τρισδιάστατων πλεγμάτων, ενώ μοριακός λόγος  $\text{Al}/\text{Si} < 0,04$  εξασφαλίζει πολυμερικό χαρακτήρα στα παραγόμενα υλικά [25].

Η παρουσία διαλυτού αργιλίου στα συστήματα των ανόργανων πολυμερών υλικών ελέγχει την ταχύτητα, τη στοιχειομετρία και την έκταση των αντιδράσεων που συμβαίνουν στην υγρή φάση των συστημάτων [5]. Ειδικότερα, η αύξηση της συγκέντρωσης διαλυτού αργιλίου στα συστήματα αυτά επιταχύνει τις αντιδράσεις πολυσυμπύκνωσης και σκλήρυνσης των υλικών. Ο λόγος διαλυτού αργιλίου προς διαλυτό πυρίτιο ( $\text{Al}/\text{Si}$ ) επηρεάζει την κινητική σχηματισμού των άμορφων αργιλοπυριτικών φάσεων των ανόργανων πολυμερών υλικών και επιδρά στην ανάπτυξη μηχανικής αντοχής [5]. Αύξηση του λόγου  $\text{Al}/\text{Si}$  οδηγεί στο σχηματισμό πλούσιων σε  $\text{Al}$  άμορφων φάσεων που αποτελούνται από μακρομοριακές αργιλοπυριτικές αλυσίδες [32] και μειώνει τη μηχανική αντοχή των υλικών [5].

Πίνακας 1.1. Επίδραση του λόγου Si/Al στις ιδιότητες και εφαρμογές των ανόργανων πολυμερών υλικών.

Μοριακός λόγος Si/Al	Είδος πολυμερούς δομής	Εφαρμογές	
		Χαμηλής τεχνολογίας	Υψηλής τεχνολογίας
<p>Si:Al = 1:1</p> <p>Si:Al = 2:1</p>	3D network	κεραμίδια, παραδοσιακά κεραμικά, τσιμέντα πυροπροστασίας, επιχρίσματα, διαχείριση ραδιενεργών / τοξικών αποβλήτων	
<p>Si:Al = 3:1</p> <p>Si:Al &gt; 3:1</p> <p>20:1 &lt; Si:Al &lt; 35:1</p>	2D cross-link	Εξοπλισμός χύτευσης, πυρίμαχες ίνες, σύνθετα γυαλιά, μονωτικά υλικά για τη βιομηχανία	Αεροναυπηγική, εξαρτήματα αεροναυπηγικής, θερμομονωτικά σύνθετα υλικά, πυρίμαχες και θερμομονωτικές ίνες

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 2  
ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ



## 2.1 Πειραματική Μεθοδολογία

Η μεθοδολογία που ακολουθήθηκε για τη μελέτη της επίδρασης της προσθήκης αργιλίου στην υδρολυτική σταθερότητα ανόργανων πολυμερών πυριτικών υλικών ήταν η εξής:

Σε υλικά με μοριακό λόγο  $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O} = 3,48$ , τα οποία απουσία αργιλίου ήταν υδατοδιαλυτά, προστέθηκαν διάφορες ποσότητες αργιλίου. Έτσι παρήχθησαν πέντε υλικά με σταθερό μοριακό λόγο  $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O} = 3,48$  και μοριακό λόγο  $\text{Al}/\text{Si} = 0,02, 0,04, 0,08, 0,17,$  και  $0,33$ . Μεταξύ αυτών, το υλικό με μοριακό λόγο  $\text{Al}/\text{Si} = 0,33$  είχε τη μεγαλύτερη περιεκτικότητα σε αργίλιο ενώ αυτό με λόγο  $\text{Al}/\text{Si} = 0,02$  είχε τη χαμηλότερη.

Στα παραγόμενα υλικά έγιναν δοκιμές διαλυτότητας σε απιονισμένο νερό και αναλύσεις περίθλασιμετρίας ακτινών X (XRD) και φασματοσκοπίας υπέρυθρης ακτινοβολίας (FTIR). Επιπλέον, εξετάστηκε η δομή και μικροδομή των παραγομένων υλικών με ηλεκτρονικό μικροσκόπιο σάρωσης (SEM).

### 2.1.1 Πρώτες ύλες

Για την σύνθεση των υλικών χρησιμοποιήθηκε αργιλικό διάλυμα νατρίου, πυριτικό διάλυμα νατρίου (υδρύαλος, water glass) και πυριτική παιπάλη (silica fume).

Το αργιλικό διάλυμα νατρίου παρασκευάστηκε στο εργαστήριο από χημικώς καθαρά αντιδραστήρια (MERCK)  $\text{NaOH}$  και  $\text{Al}(\text{OH})_3$  και απιονισμένο νερό. Πιο συγκεκριμένα, ζυγίστηκαν  $28,7331 \text{ g NaOH}$  και  $32,5007 \text{ g Al}(\text{OH})_3$  και προστέθηκαν σε αυτόκλειστο, στο οποίο προστέθηκαν επίσης περίπου  $300 \text{ ml}$  απιονισμένο νερό. Το αυτόκλειστο παρέμεινε σε θερμοκρασία  $160^\circ\text{C}$  για μία ώρα και στη συνέχεια το παραγόμενο διάλυμα τοποθετήθηκε σε ογκομετρική φιάλη των  $500 \text{ ml}$ , όπου προστέθηκε η απαιτούμενη ποσότητα απιονισμένου νερού, μέχρι όγκου  $500 \text{ ml}$ . Η πυκνότητα του διαλύματος, όπως μετρήθηκε με εργαστηριακό πυκνόμετρο, ήταν  $1,086 \text{ g/ml}$ . Στον ακόλουθο Πίνακα 2.1 δίνεται η χημική σύνθεση του αργιλικού διαλύματος.

**Πίνακας 2.1.** Χημική σύνθεση αργιλικού διαλύματος.

Οξείδια	mol/L	g/L
$\text{Na}_2\text{O}$	0,7183	44,54
$\text{Al}_2\text{O}_3$	0,4167	42,50

Το πυριτικό διάλυμα καυστικού νατρίου, γνωστό ως *υδρύαλος νατρίου*, που χρησιμοποιήθηκε για την παρασκευή των υλικών είναι χημικώς καθαρό αντιδραστήριο (MERCK). Η χημική σύσταση της υδρύαλου δίνεται στον Πίνακα 2.2.

**Πίνακας 2.2.** Χημική σύσταση υδρύαλου νατρίου (MERCK).

Οξείδια	%	mol/L
$\text{Na}_2\text{O}$	8	1,7368
$\text{SiO}_2$	27	6,0570
$\text{H}_2\text{O}$	65	

Η πυριτική παιπάλη που χρησιμοποιήθηκε για την παρασκευή των υλικών αποτελείται από άμορφο SiO<sub>2</sub> και είναι αντιδραστήριο χημικής καθαρότητας 99,8% με επιφάνεια 300-350 m<sup>2</sup>/g. (Alfa Aesar).

### 2.1.2 Σύνθεση υλικών

Οι ποσότητες των αντιδραστηρίων που χρησιμοποιήθηκαν για την παρασκευή των υλικών παρουσιάζονται στον Πίνακα 2.3. Τα υλικά έχουν σταθερό μοριακό λόγο SiO<sub>2</sub>/Na<sub>2</sub>O = 3,48 και μεταβλητό μοριακό λόγο Al/Si που κυμαίνεται μεταξύ 0,02 – 0,33.

Πίνακας 2.3. Σύνθεση υλικών με σταθερό μοριακό λόγο SiO<sub>2</sub>/Na<sub>2</sub>O = 3,48.

Αντιδραστήρια	Al/Si				
	0,02	0,04	0,08	0,17	0,33
Υδρύαλος (ml)	86,63	75,21	55,38	29,29	0
Αργιλικό διάλυμα(ml)	13,37	24,79	44,62	70,74	100
Πυριτική παιπάλη (g)	1,9374	3,6608	6,6504	10,5901	14,9994

Η σύνθεση των ανόργανων πολυμερών υλικών έγινε με τον ακόλουθο τρόπο: αρχικά ζυγίστηκαν οι απαιτούμενες ποσότητες πυριτικής παιπάλης και τοποθετήθηκαν σε αντίστοιχα πλαστικά ποτήρια των 500 ml. Στη συνέχεια προστέθηκε ο απαιτούμενος όγκος υδρύαλου και αργιλικού διαλύματος, υπό ανάδευση. Τα παραγόμενα υλικά τοποθετήθηκαν μαζί με τα πλαστικά ποτήρια σε φούρνο κενού για ωρίμανση.

### 2.1.3 Ωρίμανση υλικών

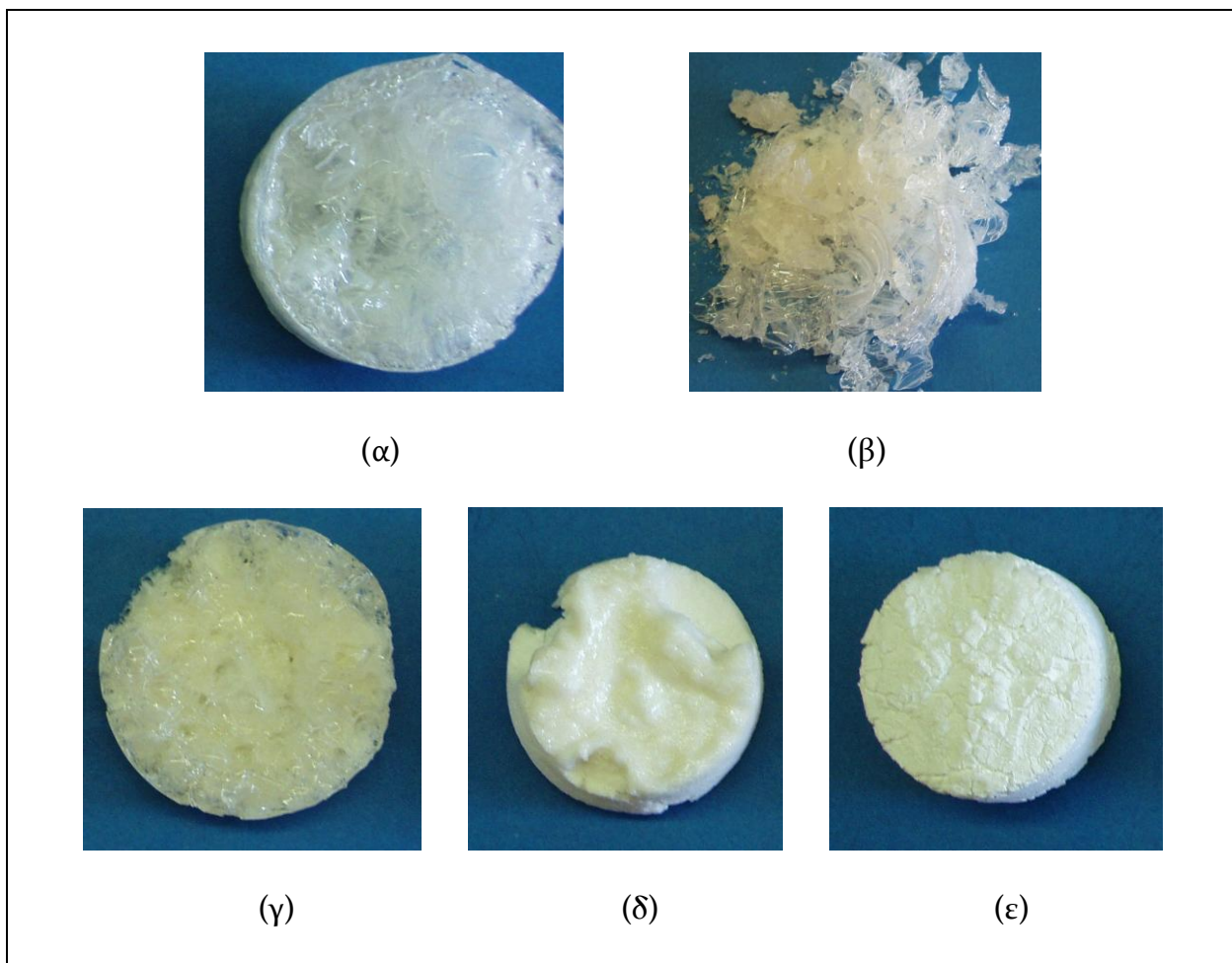
Η ωρίμανση των υλικών έγινε μέσα στα πλαστικά ποτήρια σε θερμοκρασία 60 °C υπό κενό. Τα υλικά αφαιρούνταν από το φούρνο και ζυγίζονταν κάθε 24 ώρες. Όταν τα βάρη τους μεταξύ δύο διαδοχικών ζυγίσεων δεν παρουσίαζαν μεταβολή, η ωρίμανση των υλικών θεωρήθηκε ότι ολοκληρώθηκε. Στη συνέχεια τα δοκίμια αφαιρέθηκαν από τα πλαστικά ποτήρια και ζυγίστηκαν. Στον Πίνακα 2.5 παρουσιάζονται τα βάρη των υλικών κατά τη διάρκεια της ωρίμανσης, καθώς επίσης και τα τελικά βάρη των παραγομένων δοκιμίων.

Πίνακας 2.4. Βάρη υλικών κατά την ωρίμανση και τελικά βάρη παραγομένων δοκιμίων

Χρόνος (h)	Al/Si				
	0,02	0,04	0,08	0,17	0,33
	<b>Βάρος (g) κατά την ωρίμανση</b>				
24	97,87	106,81	94,06	105,59	95,59
48	95,15	97,77	89,56	93,68	81,68
72	94,26	96,33	88,09	85,76	71,32
120	91,32	93,2	84,76	77	64,95
192	90,84	92,57	83,66	76,18	64,4
216	90,39	92,16	83,11	75,58	64,27
230	90,29	91,94	82,73	75,4	64,13
	<b>Τελικό βάρος υλικών</b>				

	50,040	51,188	42,552	34,764	25,043
--	--------	--------	--------	--------	--------

Μετά την ωρίμανση, τα παραγόμενα υλικά παρουσίαζαν την μορφή που φαίνεται στην ακόλουθη Εικόνα 2.1.



Εικόνα 2.1. Μορφή των παραγομένων υλικών μετά την ωρίμανση: (α)  $Al/Si=0,02$ , (β)  $Al/Si=0,04$ , (γ)  $Al/Si=0,08$ , (δ)  $Al/Si=0,17$ , (ε)  $Al/Si=0,33$ .

Βάση της εικόνας 2.1, μπορούμε να κάνουμε κάποιες μακροσκοπικές παρατηρήσεις για τα υλικά που παρήχθησαν. Από την εικόνα 2.1 (α) έως την 2.1 (ε) έχουμε αύξηση του λόγου  $Al/Si$ , ο οποίος φαίνεται πως προκαλεί ορισμένες μεταβολές. Αρχικά στην εικόνα 2.1 (α) όπου φαίνεται το υλικό με λόγο  $Al/Si = 0,02$  παρατηρούμε πως πρόκειται για ένα μονοφασικό υλικό, καθαρά υαλώδους μορφής και υψηλής σκληρότητας. Με την αύξηση του λόγου  $Al/Si$ , η υαλώδης μορφή δείχνει να υποχωρεί καθώς φαίνεται να καταβυθίζεται μια δευτερογενής φάση λεπτομερούς δομής και λευκού χρώματος η οποία με την αύξηση της προσθήκης αργιλίου κάνει εντονότερη την παρουσία της. Τελικά στο υλικό της εικόνας 2.1 (ε), με τη μεγαλύτερη προσθήκη αργιλίου και λόγο  $Al/Si = 0,33$  παρατηρούμε την πιο έντονη παρουσία της δευτερογενούς φάσης η οποία φαίνεται να οδηγεί σε υλικά αυξημένης ψαθυρότητας και μειωμένης αντοχής.

## 2.2 Πειραματικές Μετρήσεις - Αναλύσεις

### 2.2.1 Έλεγχος διαλυτότητας

Ο έλεγχος της διαλυτότητας των παραγομένων υλικών πραγματοποιήθηκε με τον εξής τρόπο:

Στερεό δείγμα βάρους περίπου 2g (ζυγίστηκε σε αναλυτικό ζυγό ακριβείας τετάρτου δεκαδικού ψηφίου) από το κάθε υλικό τοποθετήθηκε σε πλαστικό ποτήρι των 200 ml. Στο κάθε ποτήρι προστέθηκαν επίσης 100 ml απιονισμένου νερού. Τα πλαστικά ποτήρια σκεπάστηκαν με μεμβράνη, προς αποφυγή μόλυνσης του διαλύματος και τα δείγματα παρέμειναν εντός του απιονισμένου νερού για 24 ώρες χωρίς ανάδευση. Μετά το πέρασμα των 24 ωρών, διαχωρίστηκαν οι δύο φάσεις στερεή - υγρή με διήθηση υπό κενό.

Στα διαλύματα που προέκυψαν έγιναν επιπλέον αραιώσεις 1:10, 1:50 και 1:100, προκειμένου να πραγματοποιηθούν χημικές αναλύσεις για τον προσδιορισμό των συγκεντρώσεων Si και Al σε αυτά. Για τις αραιώσεις χρησιμοποιήθηκαν πιπέτες και ογκομετρικές φιάλες των 50 ml και αραιό νιτρικό οξύ ( $\text{HNO}_3$ ) 1:10.

Στα στερεά δείγματα που προέκυψαν μετά τον έλεγχο της διαλυτότητας, έγινε ξήρανση στους 60 °C για 2 ημέρες και στη συνέχεια, ζύγιση σε αναλυτικό ζυγό ακριβείας.

### 2.2.2 Ανάλυση περιθλασιμετρίας ακτινών X (XRD)

Για την ορυκτολογική ανάλυση των ανόργανων πολυμερών εφαρμόστηκε η μέθοδος περιθλασιμετρίας ακτίνων X (X-Ray Diffraction). Η ορυκτολογική ανάλυση έγινε σε περιθλασίμετρο SIEMENS D5000, το οποίο βρίσκεται εγκατεστημένο στη Σχολή Χημικών Μηχανικών Ε.Μ.Π. Για την ανάλυση αυτή, εφαρμόστηκαν συνθήκες λειτουργίας οργάνου 40 kV, 30 mA και χρησιμοποιήθηκε  $\text{CuK}\alpha$  ακτινοβολία ( $\lambda=1.5418 \text{ \AA}$ ), ενώ η σάρωση κατάλληλα προετοιμασμένου δείγματος γεωπολυμερούς έγινε με ταχύτητα  $2^\circ/\text{min}$  σε περιοχή  $2\theta$  από  $5^\circ$  ως  $50^\circ$ .

### 2.2.3 Ανάλυση φασματοσκοπίας υπέρυθρης ακτινοβολίας (FTIR)

Αναλύσεις φασματοσκοπίας υπέρυθρου ακτινοβολίας έγιναν στα δείγματα μας, χρησιμοποιώντας φασματοφωτόμετρο Perkin Elmer 880, το οποίο βρίσκεται εγκατεστημένο στη Σχολή Μηχανικών Μεταλλείων - Μεταλλουργών Ε.Μ.Π. Κατά την ανάλυση αυτή, ελήφθησαν φάσματα υπέρυθρου ακτινοβολίας σε κυματαριθμούς που κυμαίνονταν από  $300 \text{ cm}^{-1}$  ως  $4000 \text{ cm}^{-1}$  υπό συνθήκες ατμόσφαιρας.

Για την παρασκευή των απαιτούμενων δισκίων των προς ανάλυση δειγμάτων εφαρμόστηκε η ακόλουθη τεχνική: σε μίγμα του προς ανάλυση δείγματος με ξηρό KBr, σε αναλογία δείγμα : KBr περίπου 1 : 2000, εφαρμόστηκε πίεση  $8 \text{ tons/cm}^2$  σε ειδική πρέσα.

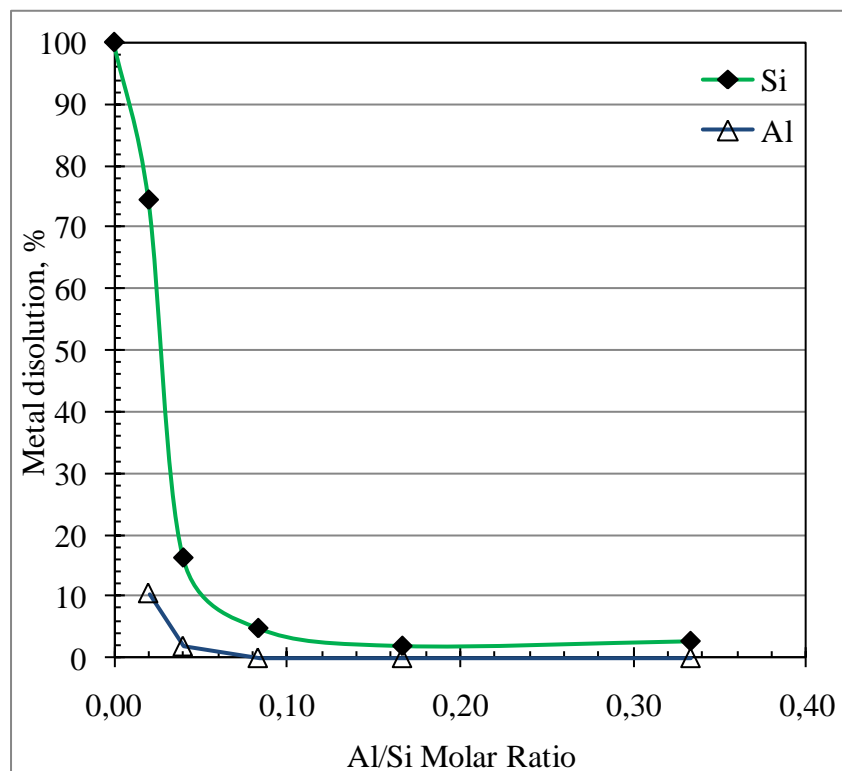
### 2.2.4 Εξέταση μικροδομής με ηλεκτρονικό μικροσκόπιο σάρωσης (SEM)

Η εξέταση της μορφολογίας της επιφάνειας και η μελέτη της μικροδομής επιλεγμένων τμημάτων των ανόργανων πολυμερών υλικών έγινε στο Ηλεκτρονικό Μικροσκόπιο Σάρωσης (SEM) JOEL JSM 6380-LV που βρίσκεται εγκατεστημένο στη Σχολή Μηχανικών Μεταλλείων - Μεταλλουργών του Ε.Μ.Π. Επιπλέον, το ίδιο όργανο χρησιμοποιήθηκε και για τη διεξαγωγή μικροανάλυσης σε επιλεγμένα σημεία των δειγμάτων, σύμφωνα με την τεχνική EDS.

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 3  
ΠΑΡΟΥΣΙΑΣΗ ΤΩΝ  
ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΩΝ - ΣΥΖΗΤΗΣΗ

### 3.1. Επίδραση της προσθήκης Al στην υδρολυτική σταθερότητα των ανόργανων πυριτικών πολυμερών υλικών

Στο Σχήμα 3.1 παρουσιάζεται το μέγεθος (ποσοστό %) της διάλυσης Al και Si από τα ανόργανα πολυμερή υλικά που παρήχθησαν συναρτήσει του μοριακού λόγου Al/Si που επιλέγηκε για τη σύνθεσή τους.



Σχήμα 3.1. Ποσοστό διαλυμένου Si και Al από τα υλικά συναρτήσει του μοριακού λόγου Al/Si στη μάζα τους.

Όπως φαίνεται στο Σχήμα 3.1, η προσθήκη αργιλίου στα ανόργανα πυριτικά πολυμερή υλικά (υλικά με λόγο Al/Si = 0) βελτιώνει την υδρολυτική τους σταθερότητα. Γενικά, η αύξηση του λόγου Al/Si προάγει την υδρολυτική σταθερότητα των ανόργανων πολυμερών υλικών. Συγκεκριμένα, η διάλυση αργιλίου είναι μηδενική σε υλικά με μοριακό λόγο Al/Si > 0,1 (Σχήμα 3.1), ενώ τα ίδια υλικά παρουσιάζουν πολύ χαμηλή διάλυση Si. Ωστόσο, σε όλα τα υλικά, ανεξάρτητα από το μοριακό λόγο Al/Si, το Si παρουσιάζει υψηλότερο ποσοστό διάλυσης από ότι το Al.

Παρατηρώντας το διάγραμμα του Σχήματος 3.1, είναι δυνατόν να διακρίνουμε τρεις διαφορετικές περιοχές λόγων Al/Si, οι οποίες αντιστοιχούν σε υλικά που παρουσιάζουν διαφορετική διαλυτότητα, τόσο Si, όσο και Al:

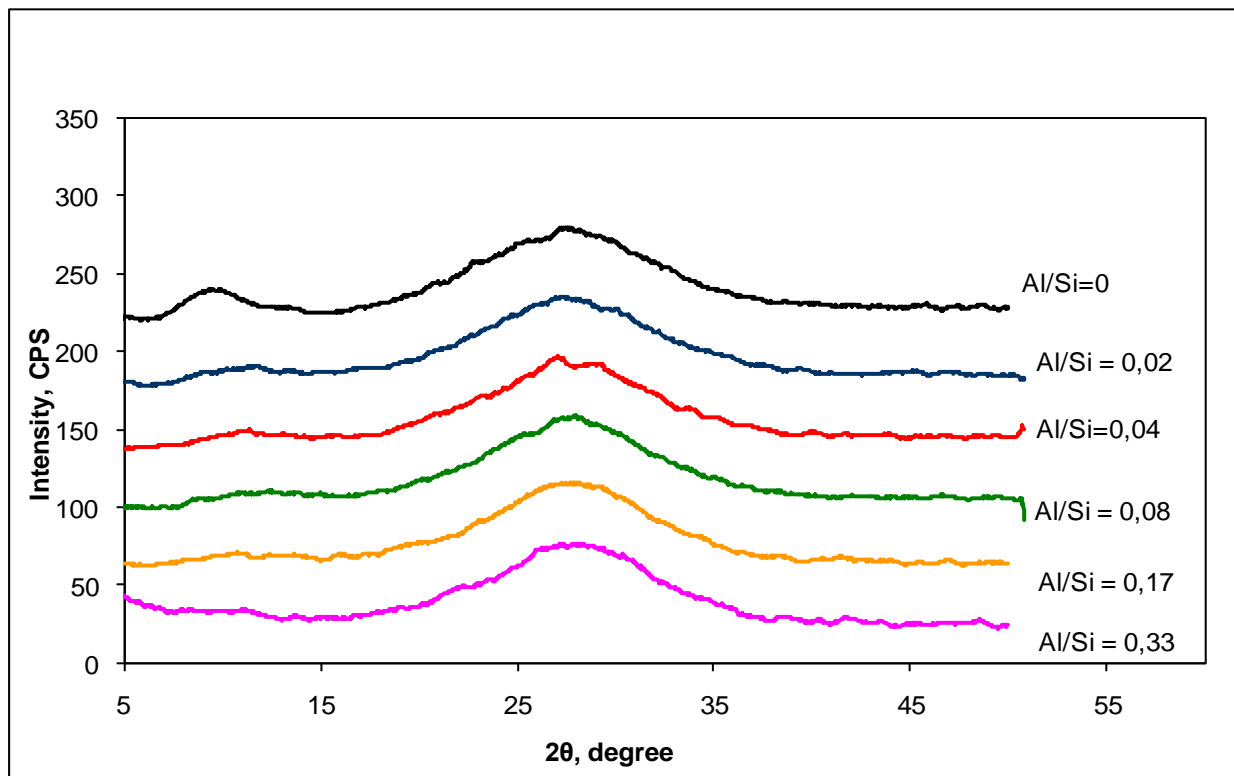
- Η πρώτη περιοχή εκτείνεται στο αριστερό τμήμα του διαγράμματος του Σχήματος 3.1 και αφορά σε υλικά με χαμηλή περιεκτικότητα σε Al, δηλαδή σε υλικά με μοριακό λόγο Al/Si < 0,04. Τα υλικά αυτά δεν παρουσιάζουν υδρολυτική σταθερότητα, αφού η διάλυση, τόσο του Si, όσο και του Al, από αυτά είναι υψηλή. Επιπλέον, η διάλυση του Si στα υλικά αυτά παρουσιάζεται με υψηλότερο ποσοστό από αυτή του Al. Για το υλικό με μοριακό λόγο Al/Si = 0,02, τα ποσοστά διαλυμένου πυριτίου και αργιλίου ήταν 74,41% και 10,38%, αντίστοιχα.

- Η δεύτερη περιοχή καλύπτει το μεσαίο τμήμα του διαγράμματος του Σχήματος 3.1 και αφορά σε υλικά με μοριακό λόγο  $0,04 \leq Al/Si < 0,17$ . Τα υλικά αυτά παρουσιάζουν καλύτερη υδρολυτική σταθερότητα από τα υλικά της πρώτης περιοχής, η οποία βελτιώνεται, καθώς αυξάνεται η περιεκτικότητα Al σε αυτά. Συγκεκριμένα, τα υλικά με μοριακό λόγο  $Al/Si \geq 0,08$  παρουσιάζουν μηδενικό ποσοστό διάλυσης Al και σταθερό, ιδιαίτερα χαμηλό ( $< 5\%$ ) ποσοστό διάλυσης Si. Στο υλικό με μοριακό λόγο  $Al/Si = 0,04$ , η διάλυση αργιλίου ήταν 1,86%, ενώ το πυρίτιο διαλύθηκε σε ποσοστό 16,31%. Όταν ο μοριακός λόγος αυξήθηκε σε  $Al/Si = 0,08$ , η διάλυση αργιλίου ήταν μηδενική, ενώ σημειώθηκε ελάχιστη διάλυση Si, ίση με 4,87%.
- Η τρίτη περιοχή εκτείνεται στο δεξιό τμήμα του διαγράμματος του Σχήματος 3.1 και αφορά σε υλικά με υψηλή περιεκτικότητα σε αργίλιο, δηλαδή σε υλικά με μοριακό λόγο  $Al/Si \geq 0,17$ . Για τα υλικά αυτά παρατηρήθηκε μηδενικό ποσοστό διαλυμένου αργιλίου και σχεδόν σταθερό, ιδιαίτερα χαμηλό, ποσοστό διαλυμένου πυριτίου. Πιο συγκεκριμένα, για το υλικό με μοριακό λόγο  $Al/Si = 0,17$  σημειώθηκε διάλυση Si ίση με 1,98%, ενώ για το υλικό με μοριακό λόγο  $Al/Si = 0,33$ , η διάλυση Si ήταν 2,76%.

## 3.2. Ορυκτολογική ανάλυση υλικών

### 3.2.1 Περιθλασιμετρία ακτινών X, (X Rays Diffraction, XRD)

Στα διαγράμματα περιθλάσεως ακτινών X των παραγομένων υλικών (Σχήμα 3.2) είναι εμφανής η έλλειψη οξέων κορυφών, ενώ αντίθετα, σε όλα τα διαγράμματα παρατηρούνται ευρείες, πεπλατυσμένες κορυφές (broad diffuse halo peaks). Η ύπαρξη τέτοιου είδους κορυφών, αποδεικνύει τον άμορφο χαρακτήρα των παραγομένων υλικών.



Σχήμα 3.2. Διαγράμματα περιθλασιμετρίας ακτινών X ανόργανων πολυμερών υλικών με σταθερό λόγο  $SiO_2/Na_2O = 3,48$  και διαφορετικό λόγο  $Al/Si$ .

Πιο συγκεκριμένα, σε όλα τα διαγράμματα περίθλασης ακτινών X (XRD) του Σχήματος 3.2 διακρίνονται δύο πεπλατυσμένες κορυφές. Η σημαντικότερη από αυτές εντοπίζεται στην περιοχή  $2\theta$  μεταξύ  $20^\circ$  και  $35^\circ$  και αποδίδεται σε μια άμορφη πυριτική / αργιλοπυριτική φάση, η οποία σχηματίζεται από τετράεδρα  $\text{SiO}_4$  και  $\text{AlO}_4$  που συνδέονται μεταξύ τους με κοινά άτομα οξυγόνου [1]. Ουσιαστικά, η φάση αυτή αποτελείται από πολλές, διαφορετικές δομικές μονάδες  $\text{SiQ}_n(\text{mAl})$ , όπου  $n = [0-4]$ , ο αριθμός των ατόμων οξυγόνου που μοιράζονται με γειτονικά τετράεδρα και  $m = [0-4]$ , ο αριθμός των ατόμων Al στην εσωτερική σφαίρα συναρμογής του Si.

Η δεύτερη πεπλατυσμένη κορυφή εντοπίζεται στην περιοχή  $2\theta = 7^\circ - 12^\circ$  και είναι απόλυτα εμφανής στην περίπτωση των υλικών με λόγο  $\text{Al/Si} = 0$ . Αποδίδεται σε μια άμορφη ή νανοκρυσταλλική φάση ένυδρου πυριτικού νατρίου (sodium silicate hydrate) που σχηματίζεται με καταβύθιση κατά την ταχύτερη πολυσυμπύκνωση πυριτικών ολιγομερών χημικών ειδών σε διαλύματα πυριτικού νατρίου [12]. Η κατά βάρος περιεκτικότητα της φάσης αυτής στο υλικό με λόγο  $\text{Al/Si} = 0$  δεν ξεπερνά το 4% [12]. Ωστόσο, η προσθήκη αργιλίου και η ενδόμησή του στα άμορφα υλικά που παράγονται, έχει σαν αποτέλεσμα τη μείωση του μεγέθους της φάσης αυτής και τελικά την εξαφάνισή της στα υλικά με λόγο  $\text{Al/Si} > 0,17$ .

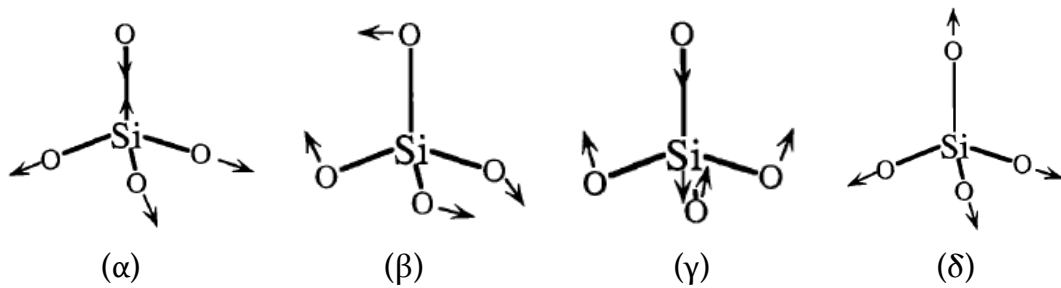
Επιπλέον, σε όλα τα διαγράμματα XRD των άμορφων πολυμερών υλικών δεν διακρίνονται κορυφές που να αποδίδονται σε κρυσταλλικές φάσεις υδροξειδίων ή οξυ-υδροξειδίων του αλουμινίου πράγμα που σημαίνει πως το αργίλιο στο σύνολό του βρίσκεται απόλυτα ενδομημένο στα παραγόμενα αργιλοπυριτικά υλικά. Τέλος, η απουσία κορυφών που θα μπορούσαν να αποδοθούν σε κρυσταλλικές φάσεις νατρίου (πιθανά υδροξείδιο του νατρίου) αποδεικνύει τη συμμετοχή των ιόντων  $\text{Na}^+$  στο σχηματισμό του γεωπολυμερούς πλέγματος, σε όλα τα παραγόμενα υλικά.

### 3.2.2 Φασματοσκοπία Υπέρυθρης ακτινοβολίας, (FTIR)

Γενικά, η ύπαρξη δεσμών του τύπου Si-O-Si στα πυριτικά υλικά αποτυπώνεται στα διαγράμματα φασματοσκοπίας υπέρυθρης ακτινοβολίας (IR) των υλικών αυτών με τρεις χαρακτηριστικές κορυφές. Πρόκειται για χαρακτηριστικές κορυφές απορρόφησης υπέρυθρης ακτινοβολίας, οι οποίες σχετίζονται με τον τρόπο δόνησης των δεσμών Si-O-Si και εντοπίζονται στην ευρύτερη περιοχή κυματαριθμών, μεταξύ  $300$  και  $1300 \text{ cm}^{-1}$  [28, 33]. Συγκεκριμένα, οι τρεις αυτές κορυφές εντοπίζονται στις περιοχές κυματαριθμών:

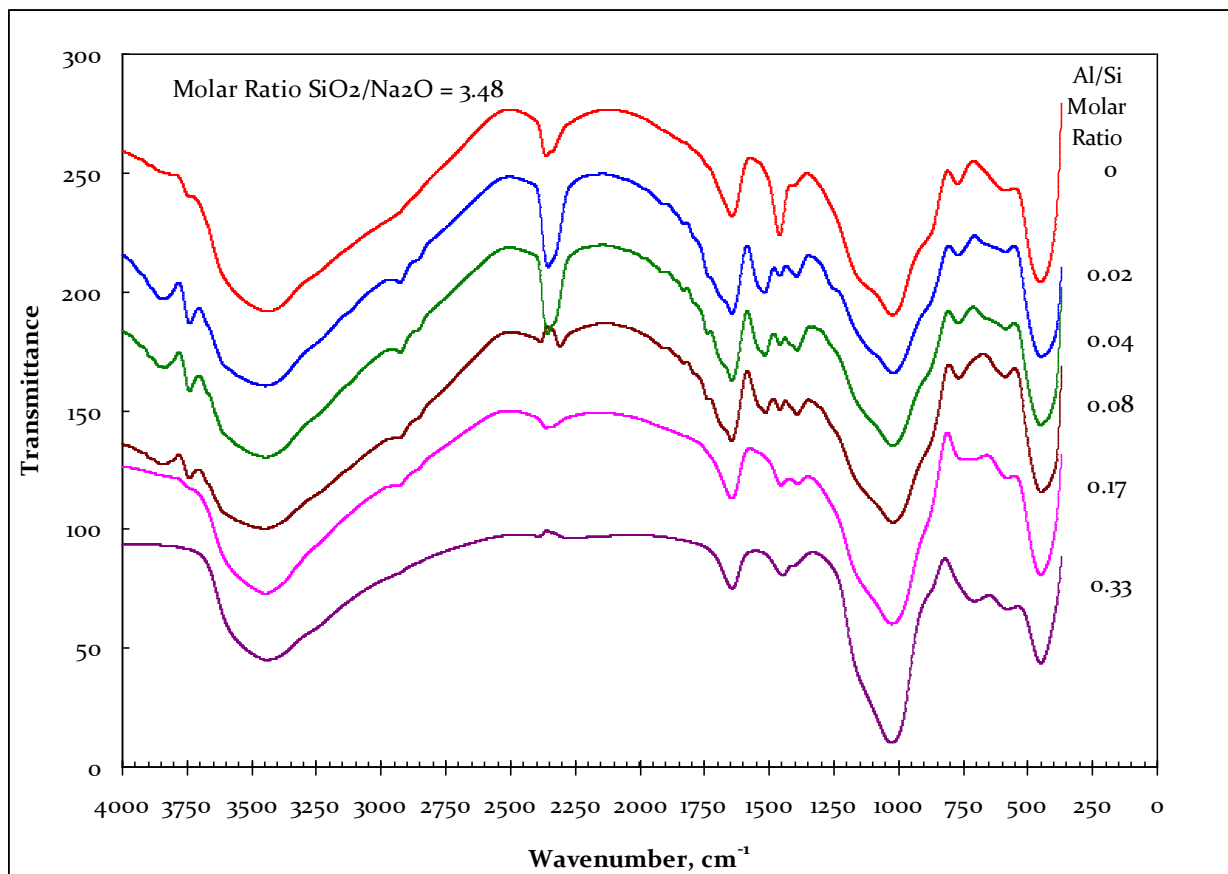
- $1000-1100 \text{ cm}^{-1}$ :** παρατηρείται η ισχυρότερη κορυφή απορρόφησης που αποδίδεται σε ασύμμετρη έκταση (asymmetric stretching) των δεσμών Si-O-Si, όπως απεικονίζεται στο Σχήμα 3.3(α).
- $460 \text{ cm}^{-1}$ :** παρατηρείται μικρότερης έντασης κορυφή, η οποία αποδίδεται σε συμμετρική και ασύμμετρη κάμψη (bending) των δεσμών Si-O-Si, όπως δίνονται παραστατικά στο Σχήμα 3.3 (β) και (γ).
- $750-800 \text{ cm}^{-1}$ :** παρατηρείται μικρής έντασης κορυφή απορρόφησης, η οποία αποδίδεται σε συμμετρική έκταση (symmetric stretching) των δεσμών Si-O-Si, όπως φαίνεται στο Σχήμα 3.3 (δ).





Σχήμα 3.3. Χαρακτηριστικές δονήσεις των δεσμών Si-O-Si: (α) ασύμμετρη έκταση, (β) συμμετρική κάμψη, (γ) ασύμμετρη κάμψη και (δ) συμμετρική έκταση.

Οι τρεις αυτές χαρακτηριστικές κορυφές απαντώνται σε όλα τα φάσματα απορρόφησης υπέρυθρης ακτινοβολίας (IR) των αργιλοπυριτικών υλικών που παρήχθησαν στην παρούσα Διπλωματική Εργασία, όπως φαίνεται στο ακόλουθο Σχήμα 3.4. Εντοπίζονται δε στην ευρύτερη περιοχή κυματαριθμών 370 - 1300  $\text{cm}^{-1}$ .



Σχήμα 3.4. Διαγράμματα απορρόφησης υπέρυθρης ακτινοβολίας (IR) των παραγομένων ανόργανων πολυμερών υλικών.

Γενικά, στα φάσματα IR των παραγομένων υλικών (Σχήμα 3.4) διακρίνονται τρεις χαρακτηριστικές περιοχές κυματαριθμών που παρουσιάζουν ιδιαίτερο ενδιαφέρον, όσον αφορά στις κορυφές απορρόφησης ακτινοβολίας:

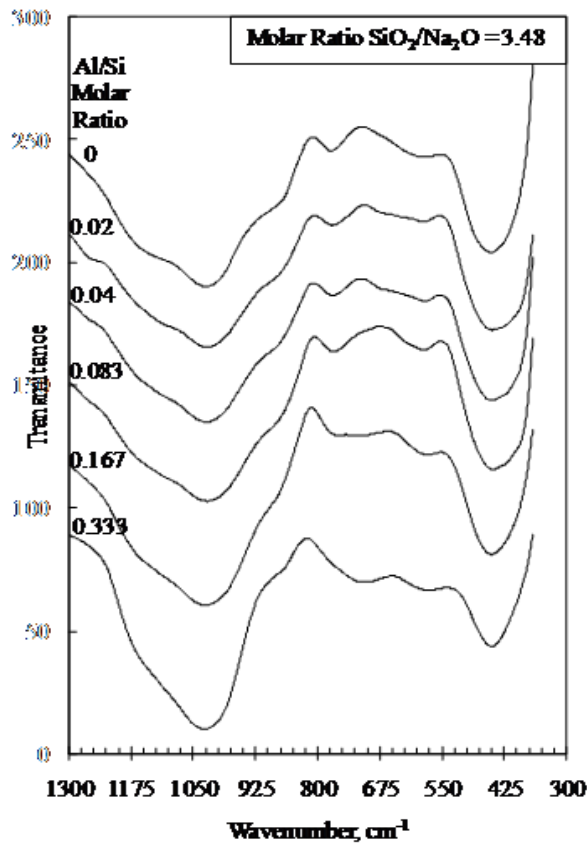
1. 370 - 1300  $\text{cm}^{-1}$ : οι κορυφές της περιοχής αυτής σχετίζεται με δονήσεις των δεσμών των ομάδων Si-O-Si και Si-O-Al της πολυμερούς δομής των υλικών.

2.  $1300 - 1550 \text{ cm}^{-1}$ : περιοχή, στην οποία παρουσιάζονται κορυφές που σχετίζονται με δονήσεις δεσμών O-C-O των ανθρακικών ενώσεων που σχηματίζονται επιφανειακά στα υλικά.
3.  $1550 - 4000 \text{ cm}^{-1}$ : περιλαμβάνει κορυφές που σχετίζονται με δονήσεις ροφημένου νερού.

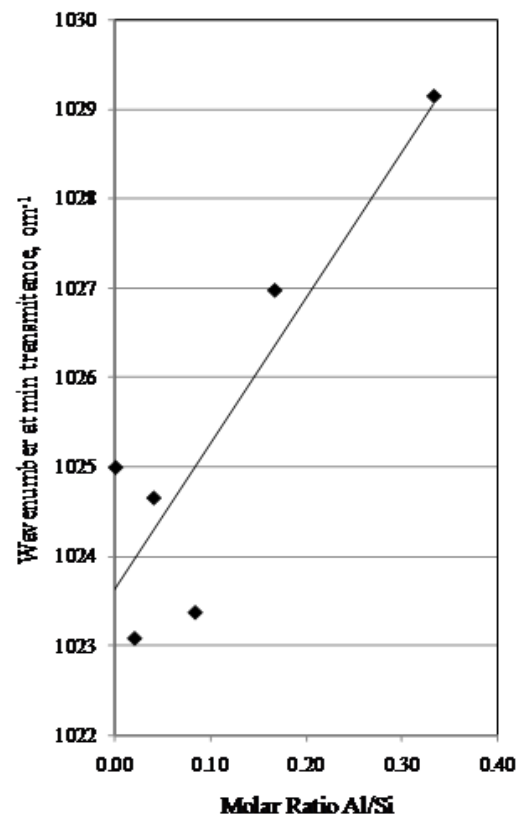
### 1. Περιοχή κυματαριθμών $370 - 1300 \text{ cm}^{-1}$

Σε αυτή την περιοχή κυματαριθμών (Σχήμα 3.5) παρατηρούνται τρεις χαρακτηριστικές υπο-περιοχές απορρόφησης ακτινοβολίας:

- I. Η πλέον σημαντική υπο-περιοχή εντοπίζεται μεταξύ των κυματαριθμών  $850-1200 \text{ cm}^{-1}$ , όπου εμφανίζεται μια ευρεία ζώνη κορυφών απορρόφησης που αποδίδονται σε ασύμμετρη έκταση των δεσμών των δομικών μονάδων Si-O-T (όπου T είναι Si ή Al). Η ευρύτητα της ζώνης απορρόφησης οφείλεται στην ύπαρξη διαφορετικών δομικών μονάδων ( $\text{SiQ}^n$ ), οι οποίες εκτείνονται ασύμμετρα σε διαφορετικές συχνότητες. Όσο μικραίνει ο αριθμός των ατόμων οξυγόνου που μοιράζονται μεταξύ γειτονικών τετραέδρων πυριτίου (bridging oxygen) στις δομικές μονάδες αυτές, μικραίνει και το εύρος συχνοτήτων που συμβαίνει η απορρόφηση ακτινοβολίας από αυτές [28]. Γενικά, οι δομικές μονάδες  $\text{SiQ}^4$  απορροφούν ενέργεια σε συχνότητα  $1200 \text{ cm}^{-1}$ , οι  $\text{SiQ}^3$  σε  $1100 \text{ cm}^{-1}$ , οι  $\text{SiQ}^2$  σε  $1050 \text{ cm}^{-1}$ , οι  $\text{SiQ}^1$  σε  $900 \text{ cm}^{-1}$  και οι  $\text{SiQ}^0$  σε  $850 \text{ cm}^{-1}$ .



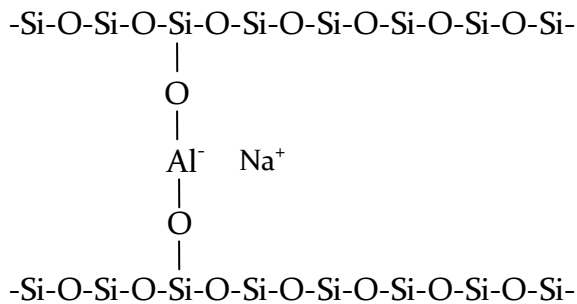
(α)



(β)

Σχήμα 3.5(α) Φάσματα IR των υλικών για διαφορετικούς λόγους Al/Si στην περιοχή κυματαριθμών  $360 - 1300 \text{ cm}^{-1}$  ( $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O} = 3,48$ ), (β) Μετατόπιση κορυφής μέγιστης απορρόφησης σε συνάρτηση με το μοριακό λόγο Al/Si

Η μέγιστη κορυφή απορρόφησης ακτινοβολίας τοποθετείται για όλα τα υλικά που παρήχθησαν στην περιοχή κυματαριθμών  $1020 - 1030 \text{ cm}^{-1}$ , γεγονός που δείχνει πως η δομή των υλικών αυτών αποτελείται κυρίως από δομικές μονάδες  $\text{SiQ}^3$  (sheets) και  $\text{SiQ}^2$  (chains). Σύμφωνα με το Σχήμα 3.5, η αύξηση του λόγου Al/Si στα πολυμερή υλικά οδηγεί στην μετατόπιση της κορυφής μέγιστης απορρόφησης από τη συχνότητα  $1026 \text{ cm}^{-1}$  στη συχνότητα  $1029 \text{ cm}^{-1}$ . Αυτό σημαίνει ότι, η αύξηση του ενδομημένου αργιλίου στα υλικά συνεπάγεται απορρόφηση ενέργειας από τις βασικές δομικές μονάδες σε μεγαλύτερους κυματαριθμούς. Επομένως, σύμφωνα με όσα προαναφέρθηκαν για τις δομικές μονάδες  $\text{SiQ}^n$ , καθώς αυξάνεται η προσθήκη αργιλίου στα υλικά, συμβαίνει στη δομή τους μια μετατόπιση της ισορροπίας από τις  $\text{SiQ}^2$  στις  $\text{SiQ}^3$  δομικές μονάδες με το ενδομημένο Al να λειτουργεί ως γέφυρα γειτονικών πυριτικών αλυσίδων (cross-linking). Σταδιακά, η αύξηση αργιλίου οδηγεί σε δομές περισσότερο πορώδεις και λιγότερο συμπαγείς (Εικόνα 2.1 – Κεφάλαιο 2). Μια τέτοιου είδους δομή μπορεί να αναπαρασταθεί όπως φαίνεται στο Σχήμα 3.6, με τα ιόντα νατρίου να παρουσιάζονται στις θέσεις πλεονάσματος αρνητικού φορτίου, προκειμένου να επιτευχθεί ηλεκτροουδετερότητα στην τελική δομή.



Σχήμα 3.6. Απεικόνιση της γεφύρωσης γειτονικών πολυμερικών αλυσίδων πυριτίου (-Si-O-Si) με μεσολάβηση του Al.

Επιπλέον, καθώς η περιεκτικότητα του αργιλίου αυξάνεται στα υλικά (μεγαλύτερος λόγος Al/Si) παρατηρείται και αύξηση της κορυφής αυτής, γεγονός που σημαίνει μεγαλύτερη απορρόφηση, άρα μεγαλύτερη ποσότητα δομικών μονάδων ανά μονάδα βάρους του υλικού (Η προσθήκη αργιλίου αυξάνει το λόγο  $\frac{\text{SiO}_2 + \text{Al}_2\text{O}_3}{\text{Na}_2\text{O}}$ ). Πρακτικά, πρόκειται για καλύτερα χημικά δομημένα υλικά, τα οποία κατά συνέπεια, παρουσιάζουν μεγαλύτερη σταθερότητα στο νερό.

- II. Η δεύτερη σημαντική υπο-περιοχή απορρόφησης ενέργειας εντοπίζεται στους κυματαριθμούς μεταξύ  $550$  και  $800 \text{ cm}^{-1}$ . Στην υπο-περιοχή αυτή εντοπίζεται μια πρώτη κορυφή με μικρή ένταση απορρόφησης σε κυματαριθμούς μεταξύ  $750$  και  $800 \text{ cm}^{-1}$ . Η ένταση της κορυφής αυτής μειώνεται καθώς αυξάνεται η περιεκτικότητα αργιλίου στα υλικά (Σχήμα 3.5) και εντέλει μετατρέπεται μάλλον σε μια ευρεία ζώνη απορρόφησης ενέργειας (πλατό) στα υλικά με λόγο  $\text{Al/Si} \geq 0,17$ . Η κορυφή αυτή αποδίδεται σε δονήσεις συμμετρικής έκτασης των δεσμών Si-O-Si. Ειδικότερα στο υλικό με μηδενική περιεκτικότητα Al ( $\text{Al/Si} = 0$ ), η κορυφή αυτή εντοπίζεται στη συχνότητα  $\sim 775 \text{ cm}^{-1}$ , ενώ καθώς αυξάνεται η προσθήκη Al στα υλικά, η κορυφή αυτή μετατρέπεται μάλλον σε ένα πλατό κορυφών απορρόφησης, χωρίς χαρακτηριστικές κορυφές, το οποίο εντοπίζεται στην περιοχή των  $700 - 775 \text{ cm}^{-1}$ . Το πλατό αυτό εξηγείται ως ύπαρξη διαδοχικών κορυφών περίπου ίδιας

έντασης. Γενικά, η απορρόφηση ενέργειας σε αυτή την περιοχή κυματαριθμών αποδίδεται στην ύπαρξη γεφυρών Si-O-Al που, ως αναμένεται, γίνονται πιο έντονες όταν ο λόγος Al/Si πάρει πολύ μεγάλη τιμή. Έτσι, στο υλικό με λόγο Al/Si = 0,33, η ευρεία ζώνη απορρόφησης παρουσιάζει φαινομενικά μια κορυφή στη συχνότητα **720 cm<sup>-1</sup>** που αποδίδεται στην ύπαρξη των γεφυρών Si-O-Al. Με τον τρόπο αυτό, αποδεικνύεται η ύπαρξη τέτοιου είδους γεφυρών στη δομή των υλικών που έχουν παραχθεί, ενισχύοντας την υπόθεση για το cross-linking [29].

Επιπλέον, σε αυτή την υπο-περιοχή κυματαριθμών και συγκεκριμένα, μεταξύ **600 και 750 cm<sup>-1</sup>** εμφανίζεται μια ζώνη απορρόφησης ενέργειας που οφείλεται σε δονήσεις των δεσμών των δομών Si-O-T, όπου T = Si ή Al. Οι απορροφήσεις είναι μικρές και αποδίδονται γενικά, σε δακτυλιοειδής δομές [30]. Σε όλα τα παραγόμενα υλικά εμφανίζεται μια μικρής έντασης κορυφή σε συχνότητα **~610 cm<sup>-1</sup>**, το μέγεθος της οποίας αυξάνεται ελαφρά καθώς αυξάνεται ο λόγος Al/Si. Η κορυφή αυτή μπορεί να αποδοθεί στην ύπαρξη μεμονωμένων ή διπλών εξαμελών δακτυλιοειδών δομών, (S6R) και (D6R), αντίστοιχα [29]. Η πολύ μικρή ένταση της κορυφής αυτής φανερώνει ότι ο αριθμός των δομών αυτών στα παραγόμενα υλικά είναι ιδιαίτερα μικρός και ο ρόλος τους στις ιδιότητές τους είναι μάλλον περιορισμένος ή δευτερεύων.

Η απουσία καθαρών αργιλικών φάσεων (όχι αργιλοπυριτικών), όπως συμπεράναμε και από τα διαγράμματα περίθλασης ακτινών X (παράγραφος 3.2.1), ενισχύεται από την παρατήρηση των φασμάτων IR στο Σχήμα 3.5, καθώς στην περιοχή **800 cm<sup>-1</sup>** δεν εμφανίζεται η κορυφή απορρόφησης ενέργειας που αποδίδεται σε δονήσεις των δεσμών Al-O των οξειδίων ή υδροξειδίων του Al [30,31].

- III. Τέλος, η τρίτη σημαντική υπο-περιοχή αντιστοιχεί στην κορυφή που εντοπίζεται στη συχνότητα **450 cm<sup>-1</sup>** και αποδίδεται σε δονήσεις κάμψης (bending), ασύμμετρης και συμμετρικής, των δεσμών Si-O-Si.

## 2. Περιοχή κυματαριθμών 1300 - 1550 cm<sup>-1</sup>

Στην περιοχή κυματαριθμών μεταξύ **1300 και 1550 cm<sup>-1</sup>** διακρίνονται κορυφές απορρόφησης των δεσμών των ανθρακικών ιόντων[28], τα οποία οφείλονται στο ανθρακικό νάτριο που σχηματίζεται στην επιφάνεια των δοκιμίων των υλικών, λόγω ατμοσφαιρικής ενανθράκωσης. Τα διαγράμματα IR δείχνουν δύο κορυφές απορρόφησης, στα **1462 και 1400 cm<sup>-1</sup>**. Όπως παρατηρείται στο Σχήμα 3.4, οι κορυφές αυτές είναι έντονες στο υλικό με λόγο Al/Si = 0 (χωρίς αργίλιο). Η προσθήκη αργιλίου στην πυριτική φάση οδήγησε σε ορισμένες περιπτώσεις (Al/Si = 0,02 - 0,083) στην εμφάνιση μιας καινούριας κορυφής απορρόφησης στα **1520 cm<sup>-1</sup>**, που αποδίδεται στη συναρμογή των ανθρακικών με το αργίλιο[34]. Η πιο εμφανής παρατήρηση ωστόσο, ήταν η σταδιακή εξαφάνιση της κορυφής των **1462 cm<sup>-1</sup>** καθώς αυξανόταν ο λόγος Al/Si. Πρακτικά αυτό υποδηλώνει πως η ενανθράκωση της αργιλοπυριτικής φάσης νατρίου πραγματοποιούνταν σε μικρότερη έκταση καθώς αυξανόταν η προσθήκη αργιλίου. Ως γνωστόν, τα ιόντα νατρίου διαμορφώνουν το πλέγμα της δομής του υλικού επηρεάζοντας τον αριθμό των ατόμων οξυγόνου (non - bridging oxygen) στην πρώτη σφαίρα συναρμογής του πυριτίου που δεν γεφυρώνουν γειτονικά άτομα Si ή Al. Η ενδόμηση του αργιλίου στη ζελατινώδη φάση του υλικού οδήγησε στην ισόμορφη αντικατάσταση του τετραέδρου του Si<sup>+4</sup> από τετράεδρα Al<sup>+3</sup> δημιουργώντας πλεόνασμα ηλεκτρικού φορτίου γύρω από τις θέσεις του αργιλίου. Το αρνητικό φορτίο προσέλκυσε τα ιόντα Na<sup>+</sup> τα οποία λειτούργησαν ως παράγοντες ισορρόπησης του φορτίου. Για το λόγο αυτό, η προσθήκη αργιλίου στα

πυριτικά υλικά υπό σταθερό λόγο  $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}$  μείωσε το πλεόνασμα ιόντων  $\text{Na}^+$  τα οποία εντέλει καταναλώθηκαν όχι μόνο στη διαμόρφωση του πλέγματος αλλά και στην εξισορρόπηση του πλεονάσματος αρνητικού φορτίου. Έτσι μειώθηκε και η δυνατότητα αντίδρασης τους με το  $\text{CO}_2$  της ατμόσφαιρας και ως εκ τούτου απετράπη ο περαιτέρω σχηματισμός ανθρακικού νατρίου.

### 3. Περιοχή κυματαριθμών 1550 – 4000 $\text{cm}^{-1}$

Κατά τη διάρκεια των πειραμάτων πολυσυμπύκνωσης, απομακρύνθηκε περίπου 80-85% του νερού που προστέθηκε στα υλικά αρχικά, κατά τη σύνθεσή τους. Το εναπομείναν νερό, καταναλώθηκε για το σχηματισμό επιφανειακών  $\text{SiOH}$  και  $\text{AlOH}$  ομάδων (silanol & aluminol groups), όπως επιβεβαιώνεται και από την ανάλυση των υλικών με φασματοσκοπία υπέρυθρης ακτινοβολίας. Στην περιοχή κυματαριθμών **1550 – 4000  $\text{cm}^{-1}$**  (Σχήμα 3.5) εντοπίζονται οι κυριότερες ζώνες απορρόφησης των μορίων νερού και των T-OH (όπου T=Si ή Al) ομάδων. Οι επιφανειακές ομάδες silanol και aluminol παρουσιάζουν χαρακτηριστικές δονήσεις του OH λόγω έκτασης οι οποίες παρατηρούνται στην περιοχή των **3100 – 3800  $\text{cm}^{-1}$** . Μια πολύ μικρή ζώνη απορρόφησης που εμφανίζεται στη συχνότητα **~3750  $\text{cm}^{-1}$**  (Σχήμα 3.4) αποδίδεται σε δονήσεις των δεσμών μεμονωμένων, επιφανειακών  $\text{SiOH}$  (silanol) ομάδων. Αυτή η μικρή ζώνη απορρόφησης έδειξε πως η ποσότητα των μεμονωμένων επιφανειακών ομάδων  $\text{SiOH}$  ήταν αμελητέα, σχεδόν σε όλα τα αργιλοπυριτικά υλικά. Μια δεύτερη ευρεία ζώνη απορρόφησης εντοπίζεται μεταξύ **3400 και 3700  $\text{cm}^{-1}$** , όπου ανιχνεύονται α) κορυφές απορρόφησης επιφανειακών γειτονικών Si-OH ή Al-OH ομάδων συνδεδεμένων με δεσμούς υδρογόνου (**3640 – 3660  $\text{cm}^{-1}$** ), β) κορυφές απορρόφησης γειτονικών Si-OH ομάδων συνδεδεμένων με δεσμούς υδρογόνου (**3530 – 3550  $\text{cm}^{-1}$** ) και γ) κορυφές απορρόφησης που αντιστοιχούν σε διάφορους τρόπους δόνησης επιφανειακών Al-OH ομάδων (**3475 – 3788  $\text{cm}^{-1}$** ). Η μέγιστη απορρόφηση παρατηρήθηκε στην περιοχή των **3400- 3460  $\text{cm}^{-1}$**  και τοποθετείται εκτός της περιοχής κυματαριθμών στην οποία παρουσιάζουν κορυφές απορρόφησης οι ομάδες Si-OH και Al-OH που προαναφέρθηκαν. Η παρατήρηση αυτή υποδηλώνει την παρουσία στην περιοχή μιας άλλης ομάδας ικανής να απορροφήσει υπέρυθρη ακτινοβολία η οποία υπερισχύει των ομάδων silanol και aluminol. Στην περιοχή των **3400-3460  $\text{cm}^{-1}$**  εμφανίζονται οι κορυφές απορρόφησης των επιφανειακών υδροξυλίων ενωμένων με δεσμούς υδρογόνου με το ροφημένο νερό ενώ σε κυματαριθμούς κάτω των **3300  $\text{cm}^{-1}$**  αλλά και στα **1630  $\text{cm}^{-1}$**  παρουσιάζονται κορυφές απορρόφησης υπέρυθρης ακτινοβολίας από το ροφημένο νερό.

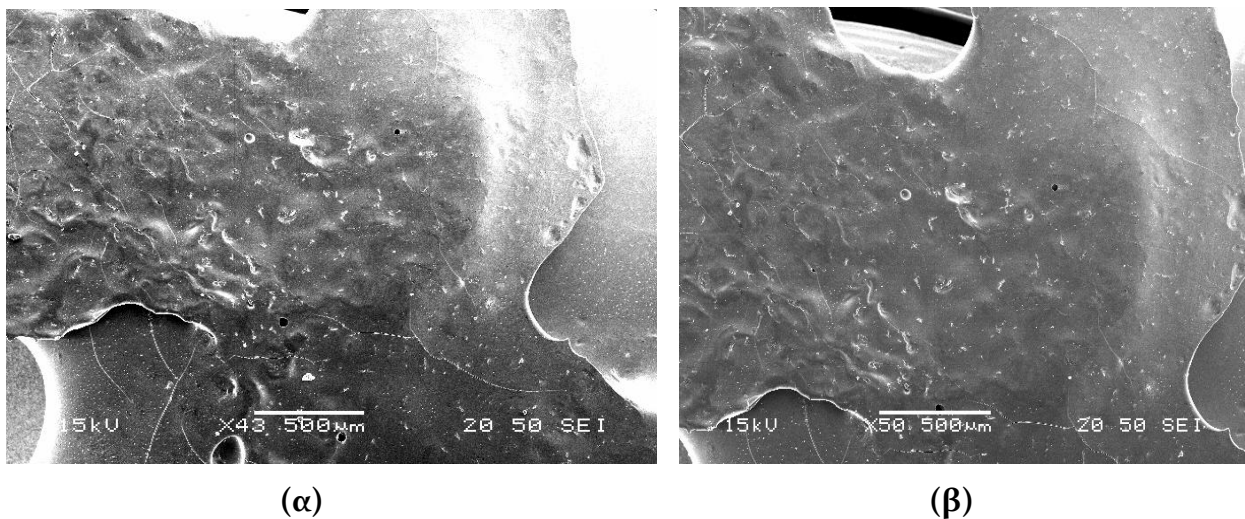
#### 3.2.3 Δομή ανόργανων πολυμερών υλικών

Στις επόμενες φωτογραφίες που ελήφθησαν από ηλεκτρονικό μικροσκόπιο σάρωσης αποκαλύπτεται λεπτομερώς τη δομή των ανόργανων πολυμερών υλικών, καθώς επίσης και οι μεταβολές που συνέβησαν στη δομή τους, καθώς αυξανόταν η προσθήκη αργιλίου. Η παρατήρηση των φωτογραφιών αυτών ενισχύει τα συμπεράσματα που εξήχθησαν για τα υλικά από την παρατήρηση των διαγραμμάτων περίθλασης ακτινών X (XRD) και υπέρυθρης ακτινοβολίας (FTIR). Επιπλέον, η μικροανάλυση με τη μέθοδο EDS σε επιλεγμένα σημεία των υλικών έδωσε λεπτομερή στοιχεία για τη χημική σύσταση των βασικών συστατικών (φάσεων) της δομής των υλικών αυτών.

Μια πολύ γενική, αλλά ιδιαίτερα σημαντική παρατήρηση που απορρέει από την εξέταση της μικροδομής όλων των παραγομένων υλικών είναι ότι πρόκειται για άμορφα υλικά, τα οποία φαίνεται να αποτελούνται ουσιαστικά από δύο φάσεις. Η πρώτη από αυτές είναι μια

άμορφη ζελατινώδης φάση που σχηματίζεται πρωτογενώς κατά το στάδιο της πολυσυμπύκνωσης, ενώ η δεύτερη είναι μια επίσης άμορφη φάση, η οποία σχηματίζεται ως δευτερογενές ίζημα κατά τη διεργασία της πολυσυμπύκνωσης [12] και παρουσιάζεται με τη μορφή σφαιρικών κυρίως σωματιδίων που έχουν παγιδευτεί ή εναποτεθεί στην πρώτη φάση. Ωστόσο, η άμορφη ζελατινώδης φάση απαντάται σε όλα τα παραγόμενα υλικά, αντίθετα με τα σφαιρικά σωματίδια που είναι απόλυτα διακριτά στα υλικά με μοριακό λόγο  $Al/Si > 0,02$ .

Πιο συγκεκριμένα, τα υλικά με μοριακό λόγο  $Al/Si = 0,02$  (Εικόνα 3.1) φαίνεται να αποτελούνται σχεδόν αποκλειστικά από μια άμορφη, ζελατινώδη φάση που περιέχει ελάχιστα και πολύ μικρά σωματίδια με διακριτά όρια, ως προς την περιβάλλουσα φάση. Η φύση των σωματιδίων αυτών (δευτερογενή ίζηματα) αποδίδεται σε μια άμορφη ή νανοδομημένη αργιλοπυριτική φάση.

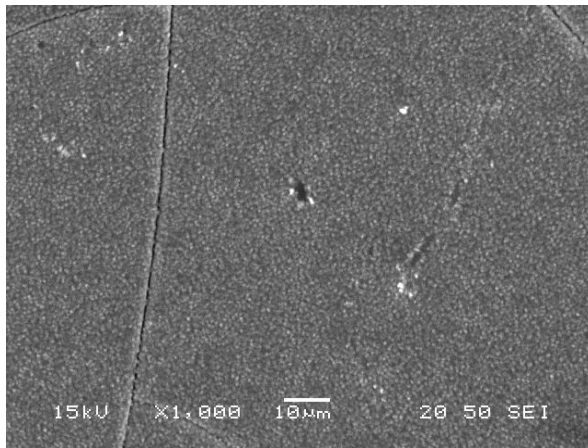


Εικόνα 3.1. Μικροδομή υλικού με λόγο  $Al/Si=0,02$ . Μέγεθος ανάλυσης (α)  $\times 43$  και (β)  $\times 50$ .

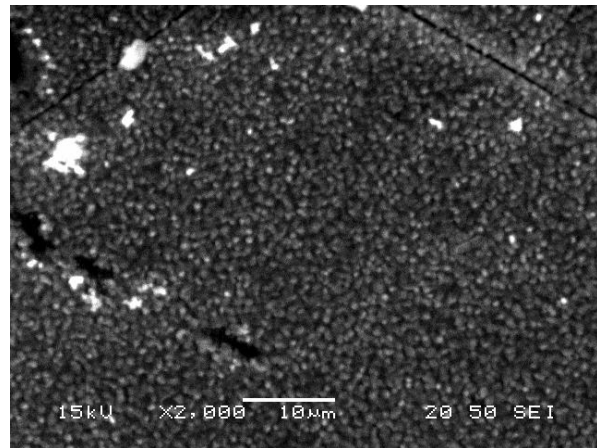
Αύξηση του μοριακού λόγου  $Al/Si$  στα υλικά συνεπάγεται αύξηση των σχηματιζόμενων σωματιδίων στην άμορφη ζελατινώδη φάση. Όπως φαίνεται στην Εικόνα 3.2, όπου παρουσιάζεται η μικροδομή του υλικού με μοριακό λόγο  $Al/Si = 0,04$ , η αύξηση της προσθήκης αργιλίου είχε σαν αποτέλεσμα την αύξηση του αριθμού των σωματιδίων από δευτερογενή καταβύθιση. Παράλληλα, τα σωματίδια αποκτούν σχεδόν σφαιρικό σχήμα, ενώ το μέσο μέγεθός τους κυμαίνεται γύρω στα 600 nm. Από το διάγραμμα XRD αυτού του υλικού (Σχήμα 3.2), δε γίνεται αντιληπτός ο διαχωρισμός των δύο φάσεων. Επιπλέον, δεδομένου ότι στο αντίστοιχο διάγραμμα FTIR (Σχήμα 3.3) δεν εμφανίζεται κορυφή που να αποδίδεται σε δονήσεις των δεσμών  $Al-O$ , συμπεραίνεται ότι τα σωματίδια αυτά δεν αποτελούνται από κάποια αργιλική φάση. Συνεπώς, τόσο η άμορφη ζελατινώδης φάση, όσο και τα σωματίδια της δευτερογενούς καταβύθισης στην φάση αυτή, είναι αργιλοπυριτικής σύστασης. Το γεγονός ότι τα σωματίδια έχουν κυρίως παγιδευτεί εντός της άμορφης ζελατινώδους φάσης, αποτελεί ένδειξη ότι ο σχηματισμός τους έλαβε χώρα σχεδόν παράλληλα με το σχηματισμό της ζελατινώδους φάσης.

Παρόμοιες παρατηρήσεις προκύπτουν και από την παρατήρηση των φωτογραφιών της Εικόνας 3.3 που αφορούν στο υλικό με μοριακό λόγο  $Al/Si = 0,08$ .



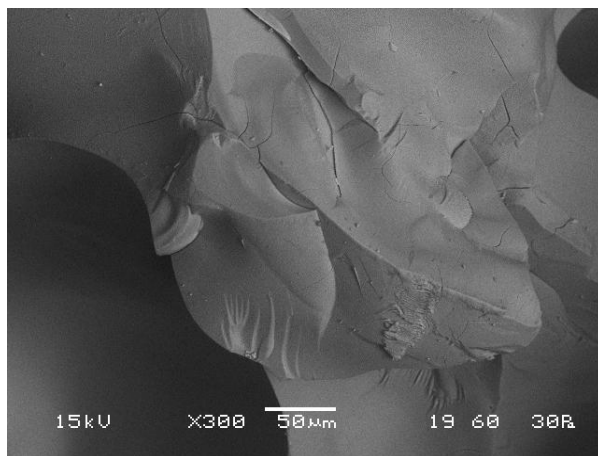


(α)

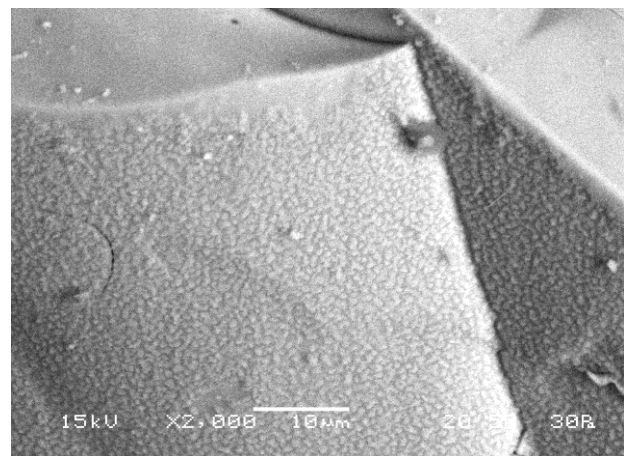


(β)

Εικόνα 3.2. Μικροδομή υλικού με λόγο Al/Si=0,04. Μέγεθος ανάλυσης (α) χ1000 και (β) χ2000.



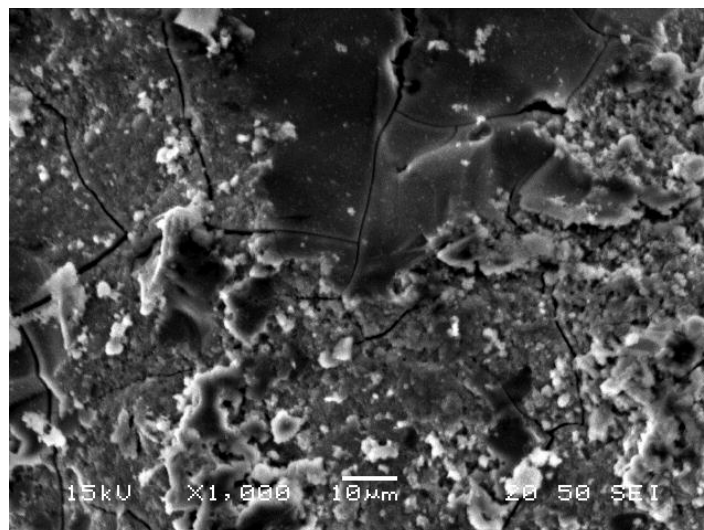
(α)



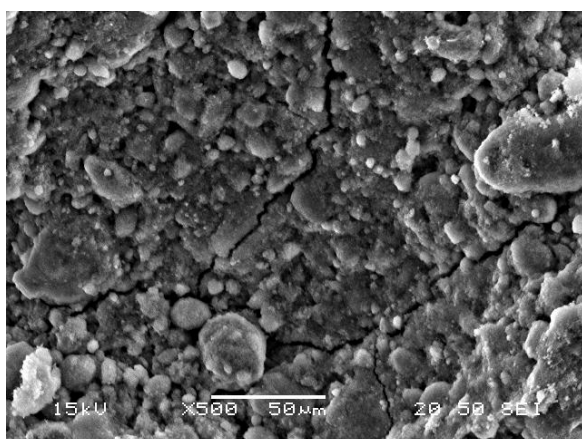
(β)

Εικόνα 3.3. Μικροδομή υλικού με λόγο Al/Si=0,08. Μέγεθος ανάλυσης (α) χ300 και (β) χ2000.

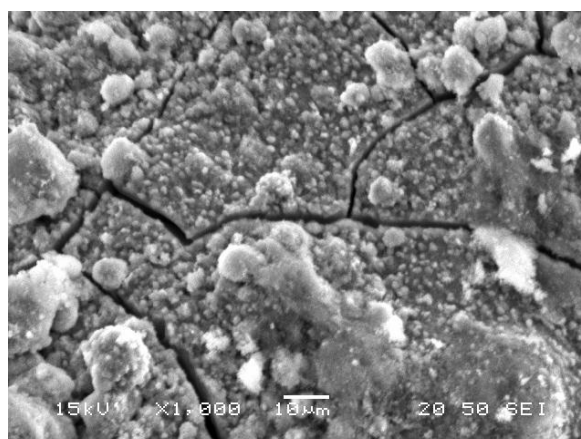
Καθώς ο μοριακός λόγος Al/Si των άμορφων αργιλοπυριτικών πολυμερών υλικών γίνεται μεγαλύτερος από 0,08 ( $Al/Si = 0,17 - 0,33$ ), διακρίνονται επιπλέον των σφαιρικών σωματιδίων που βρίσκονται παγιδευμένα εντός της ζελατινώδους φάσης και σωματίδια που έχουν αποτεθεί επί της φάσης αυτής. Όπως φαίνεται στην Εικόνα 3.4, όπου παρουσιάζεται η μικροδομή του υλικού με μοριακό λόγο  $Al/Si = 0,17$ , τα σωματίδια που έχουν αποτεθεί στη ζελατινώδη φάση αποτελούν ουσιαστικά άμορφα συσσωματώματα. Η ίδια μορφή συσσωματωμάτων σωματιδίων παρατηρείται επίσης και στην ανάλυση της μικροδομής του υλικού με μοριακό λόγο  $Al/Si = 0,33$  (Εικόνα 3.5). Η απόθεση των συσσωματωμάτων αυτών πάνω στη ζελατινώδη φάση δείχνει ότι ο σχηματισμός τους λαμβάνει χώρα μετά το πέρας του σχηματισμού της άμορφης φάσης. Επιπλέον, η αύξηση του λόγου Al/Si εντείνει το σχηματισμό τέτοιου είδους συσσωματωμάτων σωματιδίων, όπως διαπιστώνεται συγκρίνοντας τις Εικόνες 3.4 και 3.5(β) που αναφέρονται σε ίδιο μέγεθος ανάλυσης της δομής υλικών με διαφορετικό λόγο Al/Si, 0,17 και 0,33, αντίστοιχα. Το μέγεθος των παγιδευμένων σωματιδίων στα υλικά με  $Al/Si = 0,17 - 0,33$  κυμαίνεται μεταξύ 300 και 800 nm, ενώ το μέγεθος των συσσωματωμάτων είναι της τάξης των 20 µm.



Εικόνα 3.4. Μικροδομή υλικών με λόγο Al/Si=0,17. Μέγεθος ανάλυσης χ1000.



(α)

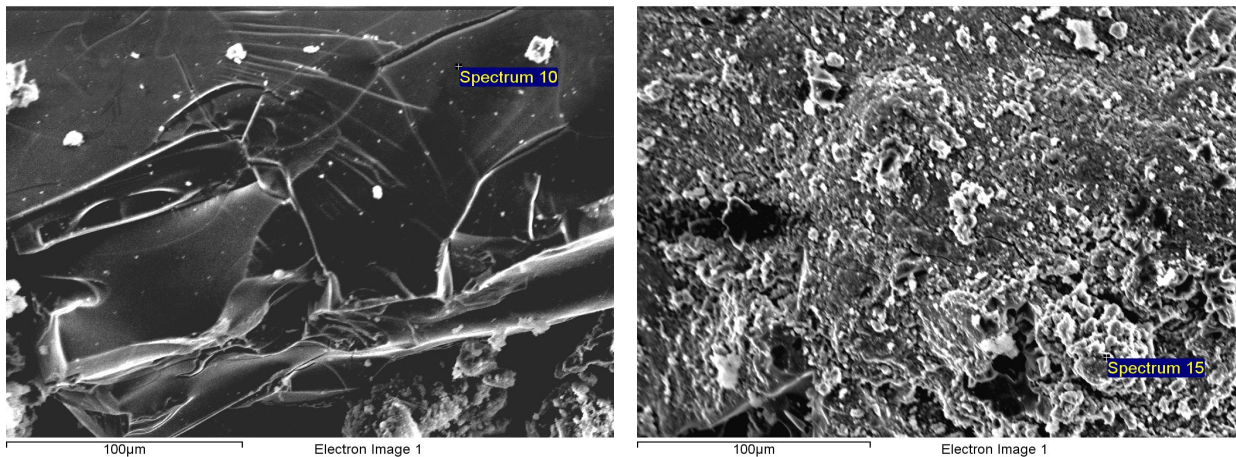


(β)

Εικόνα 3.5. Μικροδομή υλικού με λόγο Al/Si=0,33. Μέγεθος ανάλυσης (α) x500 και (β) χ1000.

Η μικροανάλυση με τη μέθοδο EDS σε επιλεγμένα σημεία όλων των άμορφων πολυμερών υλικών αποκάλυψε ότι η άμορφη ζελατινώδης φάση των υλικών αυτών είναι πλούσια σε Si, ενώ τα άμορφα σωματίδια που σχηματίστηκαν από δευτερογενή καταβύθιση (δευτερογενή ιζήματα) είναι πλούσια σε Al. Επιπλέον, ο λόγος Al/Si στη ζελατινώδη φάση όλων των υλικών ήταν μικρότερος από αυτόν που χρησιμοποιήθηκε αρχικά για τη σύνθεσή τους, ενώ ο ίδιος λόγος στα δευτερογενή ιζήματα ήταν μεγαλύτερος από τον αρχικό. Πιο συγκεκριμένα, σημειακή χημική ανάλυση της ζελατινώδους φάσης του υλικού με Al/Si = 0,17 (Εικόνα 3.6 (α)) έδειξε ότι η φάση αυτή χαρακτηρίζεται από λόγο Al/Si = 0,10 - 0,17, ενώ σημειακή ανάλυση σε σωματίδια δευτερογενούς καταβύθισης στο ίδιο υλικό (Εικόνα 3.6 (β)) έδειξε ότι πρόκειται για αργιλοπυριτική φάση με λόγο Al/Si = 0,17 - 0,25. Αναλυτικά, οι δύο σημειακές χημικές αναλύσεις δίνονται στον Πίνακα 3.1.



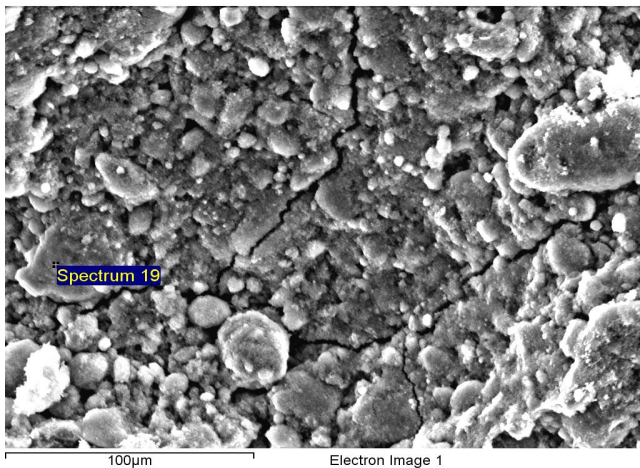


Εικόνα 3.6. Επιλογή σημείων στο υλικό με λόγο Al/Si = 0,17 (α) στην άμορφη ζελατινώδη φάση και (β) σε άμορφο σωματίδιο για μικροανάλυση με τη μέθοδο για EDS.

Πίνακας 3.1. Χημική ανάλυση EDS στο υλικό με λόγο Al/Si = 0,17 σε σημείο της ζελατινώδους φάσης και των σωματιδίων της δευτερογενούς καταβύθισης.

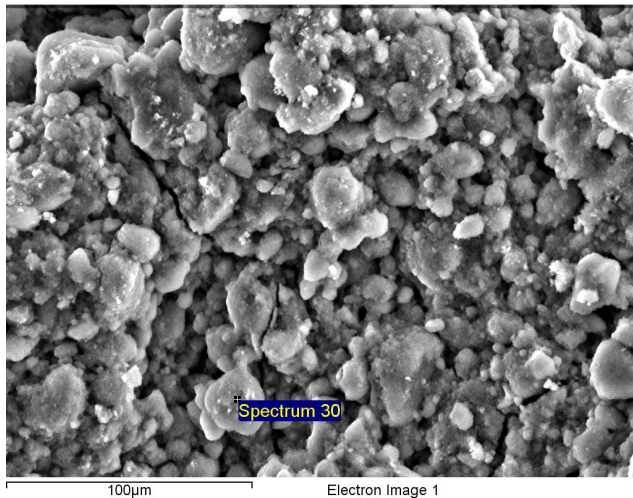
Στοιχείο	Άμορφη ζελατινώδης φάση	Άμορφη φάση δευτερογενούς καταβύθισης
	Βάρος (%)	
Na	13,01	14,97
Al	4,37	6,22
Si	34,68	31,82
O	47,93	46,99
Totals	100,00	100,00

Σε ανάλογα συμπεράσματα καταλήγουμε και από τη χημική ανάλυση του υλικού με μοριακό λόγο Al/Si = 0,33. Σύμφωνα με τη μικροανάλυση διαφόρων σημείων του υλικού αυτού, η ζελατινώδης φάση [Εικόνα 3.7(α)] είναι πλούσια σε πυρίτιο και παρουσιάζει μοριακή αναλογία Al/Si ~ 0,27, ενώ τα σωματίδια των δευτερογενών ιζημάτων είναι πλούσια σε αργίλιο με Al/Si ~ 0,37 [Εικόνα 3.7(β)].



Στοιχείο	Βάρος (%)	Atomic %
Na	12.79	11.23
Al	8.58	6.42
Si	31.11	22.36
O	47.52	59.98
Totals	100.00	

(α) (β)  
 Εικόνα 3.7. (α) Σημείο ανάλυσης EDS στη ζελατινώδη φάση του υλικού με λόγο Al/Si = 0.33 και (β) στοιχειακή ανάλυση στο επιλεγμένο σημείο του υλικού.



Στοιχείο	Βάρος%	Atomic%
Na	18.65	16.43
Al	9.77	7.33
Si	26.36	19.01
O	45.21	57.23
Totals	100.00	

(α) (β)  
 Εικόνα 3.8 (α) Σημείο ανάλυσης EDS σε δευτερογενές καταβύθισμα υλικού με λόγο Al/Si = 0,33 (β) Στοιχειακή ανάλυση στο επιλεγμένο σημείο

Συνοψίζοντας, σύμφωνα με τις παρατηρήσεις και τις διαπιστώσεις που έγιναν για τη δομή των ανόργανων πολυμερών υλικών συμπεραίνουμε ότι, πρόκειται κατ' αρχήν για απολύτως άμορφα υλικά. Η δομή τους συνίσταται από δύο φάσεις που σχηματίζονται παράλληλα ή σχεδόν παράλληλα κατά τη διεργασία της πολυσυμπύκνωσης. Η πρώτη φάση είναι άμορφη, ζελατινώδης και πλούσια σε πυρίτιο, ενώ η δεύτερη είναι επίσης άμορφη, πλούσια σε αργίλιο και συνίσταται από δευτερογενή ιζήματα που δημιουργούνται κατά τη διεργασία της πολυσυμπύκνωσης με τη μορφή διακριτών σωματιδίων. Στη δομή των υλικών με χαμηλό μοριακό λόγο Al/Si, επικρατεί η άμορφη ζελατινώδης φάση, ενώ και οι δύο φάσεις σχηματίζονται παράλληλα, δεδομένου ότι τα σωματίδια των δευτερογενών ιζημάτων απαντώνται παγιδευμένα εντός της άμορφης ζελατινώδους φάσης. Στα υλικά με υψηλό μοριακό λόγο Al/Si, φαίνονται σε σαφώς μεγαλύτερη ποσότητα τα δευτερογενή ιζήματα, τα οποία σχηματίζονται μετά το πέρας σχηματισμού της ζελατινώδους φάσης, δεδομένου ότι βρίσκονται να έχουν αποθεθεί επί της φάσης αυτής. Λαμβάνοντας υπ' όψιν το Σχήμα 3.1, γίνεται φανερό ότι η άμορφη φάση της δευτερογενούς καταβύθισης παρουσιάζει μεγαλύτερη υδρολυτική σταθερότητα από την άμορφη ζελατινώδη φάση. Για το λόγο αυτόν παρατηρήθηκε διαφορετικό ποσοστό διάλυσης πυριτίου και αργιλίου στα παραγόμενα υλικά (Σχήμα 3.1).

# ΚΕΦΑΛΑΙΟ 4

## ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ

Στην παρούσα Διπλωματική Εργασία διερευνήθηκε ο ρόλος του αργιλίου κατά το στάδιο της πολυσυμπύκνωσης των ανόργανων πολυμερών υλικών. Συγκεκριμένα μελετήθηκε η επίδραση της προσθήκης αργιλίου στη δομή και την υδρολυτική σταθερότητα των υλικών αυτών. Τα σημαντικότερα συμπεράσματα που εξάγονται από τη μελέτη αυτή είναι τα ακόλουθα:

1. Η προσθήκη αργιλίου στα ανόργανα πολυμερή πυριτικά υλικά βελτιώνει ουσιαστικά την υδρολυτική τους σταθερότητα. Πυριτικά υλικά με λόγο  $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O} = 3,48$  που ήταν απολύτως υδατοδιαλυτά, μετατράπηκαν πρακτικά σε αδιάλυτα αργιλοπυριτικά υλικά μετά την προσθήκη αργιλίου στη σύνθεσή τους με μοριακό λόγο  $\text{Al/Si} \geq 0,1$ .
2. Η παρουσία δύο φάσεων στη δομή των ανόργανων πολυμερών υλικών, η οποία επιβεβαιώθηκε από την εξέταση της μικροδομής των παραγόμενων υλικών με ηλεκτρονικό μικροσκόπιο σάρωσης (SEM), αποκαλύπτει ότι η πολυμερής δομή των υλικών αυτών που σχηματίζεται κατά το στάδιο της πολυσυμπύκνωσης συμβαίνει με δύο διαφορετικούς μηχανισμούς: ο πρώτος από αυτούς συνεπάγεται τη δημιουργία μιας άμορφης ζελατινώδους πυριτικής φάσης και ο δεύτερος, τη δημιουργία μιας άμορφης αργιλοπυριτικής φάσης.
3. Στα υλικά με πολύ χαμηλή περιεκτικότητα αργιλίου ( $\text{Al/Si} = 0,02$ ) κυριαρχεί σχεδόν απόλυτα η άμορφη ζελατινώδης φάση. Στα υλικά με ενδιάμεση περιεκτικότητα αργιλίου ( $\text{Al/Si} = 0,04 - 0,08$ ) επικρατεί η πρώτη φάση, με τη δεύτερη φάση να σχηματίζεται σε μικρό ποσοστό και παράλληλα με την πρώτη. Η εξέταση της μικροδομής (SEM) των υλικών με μοριακό λόγο  $\text{Al/Si} = 0,04 - 0,08$ , αποκάλυψε την ύπαρξη σφαιρικού σχήματος δευτερογενών αργιλοπυριτικών ιζημάτων, μεγέθους  $< 600 \text{ nm}$ , τα οποία ήταν εγκλωβισμένα στην άμορφη ζελατινώδη φάση.
4. Καθώς αυξάνεται η περιεκτικότητα αργιλίου στη σύνθεση των υλικών, ευνοείται η δημιουργία της δεύτερης φάσης, η οποία σχηματίζεται κατά το μεγαλύτερο μέρος της μετά το πέρας σχηματισμού της πρώτης φάσης. Στα υλικά με μεγάλο μοριακό λόγο  $\text{Al/Si}$ , ο σχηματισμός της δεύτερης φάσης ολοκληρώνεται μετά το πέρας σχηματισμού της πρώτης. Η αύξηση της περιεκτικότητας αργιλίου συνεπάγεται αύξηση της ταχύτητας σχηματισμού της δεύτερης φάσης, με αποτέλεσμα τα δευτερογενή ιζήματα που να δημιουργούνται να συσσωματώνονται (τυπική εικόνα για συστήματα καταβύθισης φάσεων με πολύ μεγάλη ταχύτητα). Η εξέταση της μικροδομής (SEM) των υλικών με μοριακό λόγο  $\text{Al/Si} = 0,17 - 0,33$  αποκάλυψε έντονο σχηματισμό δευτερογενών ιζημάτων με τη μορφή συσσωματωμάτων πάνω στην άμορφη ζελατινώδη φάση.
5. Ο άμορφος χαρακτήρας των δύο φάσεων επιβεβαιώθηκε από την ανάλυση των υλικών με περιθλασιμετρία ακτινών Χ. Επιπλέον, η ίδια ανάλυση αποκάλυψε την πλήρη ενδόμηση του αργιλίου στην πολυμερή δομή των υλικών, καθώς επίσης και πλήρη ενδόμηση του νατρίου στην ίδια δομή. Το  $\text{Na}^+$  συμμετέχει στην πολυμερή δομή στις θέσεις που δημιουργείται πλεόνασμα αρνητικού φορτίου, λόγω της συμμετοχής του  $\text{Al}^{3+}$  σε αυτή τη δομή με αριθμό συναρμογής 4, αλλά και ως ρυθμιστικός παράγοντας της δομής του πλέγματος καλύπτοντας θέσεις ατόμων οξυγόνου (non-bridging oxygen) στη σφαίρα συναρμογής του πυριτίου.
6. Η πυριτική και αργιλοπυριτική φύση των δύο φάσεων επιβεβαιώθηκε με την ανάλυση των υλικών με φασματοσκοπία υπέρυθρης ακτινοβολίας (FTIR). Σύμφωνα

με την ανάλυση αυτή, η αύξηση της προσθήκης αργιλίου στη σύνθεση των υλικών είχε σαν αποτέλεσμα τη γεφύρωση γειτονικών πολυμερών πυριτικών αλυσίδων με δεσμούς του τύπου Si-O-Al-O-Si και τη δημιουργία σταθερότερων τρισδιάστατων δομών.

## ΑΝΑΦΟΡΕΣ

- [1] Davidovits, J., 1988. Geopolymer Chemistry and Properties. In: Proceedings of the 1<sup>st</sup> International Conference on Geopolymer '88, vol. 1, Compiègne, France, 1-3 June, 25-48.
- [2] Pacheco-Torgal, F., Castro-Gomes, J. & Jalali, S., 2007. Alkali-activated binders: A review Part I. Historical background, terminology, reaction mechanisms and hydration products. *Construction and Building Materials*, vol. 22(7), 1305-1314.
- [3] Papias, D. & Giannopoulou, I., 2004. Geopolymers: a new generation of inorganic polymeric novel materials. In: Proceedings of the 1<sup>st</sup> International Conference on Advances in Mineral Resources Management and Environmental Geotechnology *AMIREG '04*, Editors: Z. Agioutantis and K. Komnitsas, 407-412.
- [4] Komnitsas, K. & Zaharaki, D., 2007. Geopolymerization: A review and prospects for the minerals industry. *Minerals Engineering* 20, 1261-1277.
- [5] Duxson, P., Fernandez-Jimenez, A., Provis, J.L., Lucey, G.C., Palomo, A. & Van Deventer, J.S.J., 2007. Geopolymer technology: the current state of the art. *Journal of Materials Science* 42, 2917-2933.
- [6] Davidovits, J., 1988. Geopolymers of the First Generation: SILIFACE-Process. In: Proceedings of the 1<sup>st</sup> International Conference on Geopolymer '88, vol. 1, Compiègne, France, 1-3 June, 49-68.
- [7] Pacheco-Torgal, F., Castro-Gomes, J. & Jalali, S., 2007. Alkali-activated binders: A review Part 2. About materials and binders manufacture. *Construction and Building Materials*, vol. 22(7), 1315-1322.
- [8] Van Jaarsveld, J.G.S., Van Deventer, J.S.J., Lucey, G.C., 2002. The effect of composition and temperature on the properties of the fly ash- and kaolinite-based geopolymers. *Chemical Engineering Journal* 89 (1-3), 63-73.
- [9] Georgescu M., Voinitchi D., Gheorghe M., Iovan A., 2002. Correlation between composition and properties for alkali activated blastfurnace slag binders. *Ovidius University Annals of Constructions*, vol. 1, No 3-4, 553-558, April 2002. ISSN-12223-7221.
- [10] Fletcher, R., A., MacKenzie, K. J. D., Nicholson, C. L. & Shimada, S. 2005. The composition range of aluminosilicate geopolymers. *Journal of the European Ceramic Society* 25, 1471-1477.
- [11] Phair, J.W., Smith, J.D. & Van Deventer, J.S.J., 2003. Characteristics of aluminosilicate hydrogels related to commercial "Geopolymers". *Materials Letters* 57, 4356-4367.
- [12] Dimas, D., Giannopoulou, I. & Papias, D., 2009. Polymerization in sodium silicate solutions: a fundamental process in geopolymerization technology. *Journal of Materials Science* 44, 3719-3730.
- [13] Criado, M., Fernández-Jiménez, A., De la Torre, A.G., Aranda, M.A.G. & Palomo, A., 2007. An XRD study of the effect of the SiO<sub>2</sub>/Na<sub>2</sub>O ratio on the alkali activation of fly ash. *Cement and Concrete Research* 37, 671-679.

- [14] Bakharev T., Sanjayan J.G., Cheng Y. B., 1999. Effect of elevated temperature curing on properties of alkali-activated slag concrete. *Cement and Concrete Concrete Research* 29, 1619-1625.
- [15] Kovalchuk, G., Fernandez-Jimenez, A. & Palomo, A., 2007. Alkali-activated fly ash: Effect of thermal curing conditions on mechanical and microstructural development – Part II. *Fuel* 86, 315-322.
- [16] Criado, M., Palomo, A., Fernandez-Jimenez, A., 2005. Alkali activation of fly ashes. Part 1: Effect of curing conditions on the carbonation of the reaction products. *FUEL* 84, 2048-54.
- [17] Perera, D. S., Uchida, O., Vance, E. R. & Finnie, K. S., 2007. Influence of curing schedule on the integrity of geopolymers. *Journal of Materials Science* 42, 3099-3106.
- [18] Xu, H. & Van Deventer, J.S.J., 2000. The geopolymerization of aluminosilicate minerals. *International Journal of Minerals Processing* 59, 247-266.
- [19] Swanepoel, J.C., Strydom, C.A., 2002. Utilization of fly ash in a geopolymeric material. *Applied Geochemistry* 17, 1143-1148.
- [20] Pnias, D., Giannopoulou, I. & Perraki, Th., 2007. Effect of synthesis parameters on the mechanical properties of fly ash-based geopolymers. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical Engineering Aspects* 301 (1-3), 246-254.
- [21] Giannopoulou I., Dimas D., Maragos I. & Pnias D., 2008. Utilization of metallurgical solid by-products for the development of inorganic polymeric construction materials. In: *Proceedings of the 2<sup>nd</sup> International Conference on Engineering for Waste Valorization WasteEng'08*, Patras, Greece, 3-5 June 2008, 77-84.
- [22] Komnitsas K., Zaharaki D. & Perdikatsis V., 2008. Effect of synthesis parameters on the compressive strength of low-calcium ferronickel slag inorganic polymers. *Journal of Hazardous Materials*, doi: 10.1016/j.jhazmat.2008.04.055.
- [23] Xu H. & Van Deventer J.S.J., 2003. The effect of alkali metals on the formation of geopolymeric gels from alkali-feldspars. *Colloids and Surfaces*, 1-28.
- [24] Stumm, W., 1987. *Aquatic Surface Chemistry – Chemical Processes at the Particle-Water Interface*. John Wiley & Sons (Eds.), New York.
- [25] Davidovits, J., 1999. Chemistry of geopolymeric systems, Terminology. In: *Proceedings of the 2<sup>nd</sup> International Conference on Geopolymer '99*, Saint Quentaine, France, 30 June – 1 July, 9-39.
- [26] Rahier H., Wastiels J., Biesemans M., Willem R., Van Assche G., Van Mele B., 2005-2006. Reaction mechanism, kinetics and high temperature transformations of Geopolymers.
- [27] Barbosa V., MacKenzie J., Thaumaturgo C., 2000. Synthesis and characterization of materials based on inorganic polymers of alumina and silica: sodium polysialate polymers. *International Journal of Inorganic Materials* 2 (2000), 309 – 317. Springer Science and Business Media, LLC 2006, *J Mater Sci* (2007) 42: 2982-2996.
- [28] Williams Q. 1995, *Infrared, Raman and Optical Spectroscopy of Earth Materials*.



Mineral Physics and Crystallography a Handbook of Physical constants, 291 – 302.

- [29] Mozgawa W., 2000-2001 The relation between structure and vibrational spectra of natural zeolites. *Journal of Molecular Structure* 596 (2001), 129-137.
- [30] Fernandez-Jimenez A. & Palomo A., (2005) Mid-Infrared spectroscopic studies of alkali-activated fly ash structure. *Microporous and Mesoporous Materials* 86(2005) 207-214.
- [31] Alkan M., Hopa C., Yilmaz Z. & Güler H., 2005. The effect of alkali concentration and solid/liquid ratio on the hydrothermal synthesis of zeolite NaA from natural kaolinite. *Microporous and Mesoporous Materials* 86(2005), 176-184.
- [32] Weng L. & Sagoe-Crentsil K., 2007. Dissolution process, hydrolysis and condensation reactions during geopolymers synthesis: Part I – Low Si/Al ratio systems. *Journal of Material Science*, 42, 2997-3006.
- [33] Lee W. K. W, Van Deventer J. S. J, 2003. Use of Infrared Spectroscopy to Study Geopolymerization of Heterogeneous Amorphous Aluminosilicate. *Langmuir* 2003, 19, 8726-8734
- [34] Kerkhof JN, White LJ, Hem LS, 1977. *J Pharm Sci* 66, 1533

# ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ

## ΚΕΦΑΛΑΙΟ 1: Ηλεκτρονικό μικροσκόπιο σάρωσης με μονάδα μικροανάλυσης (SEM-EDS)



### 1.1. Περιγραφή της Τεχνικής

Η ηλεκτρονική μικροσκοπία σάρωσης είναι μια αρκετά διαδεδομένη μέθοδος για τη μορφολογική μελέτη των υλικών με αρκετά υψηλή ανάλυση (~6nm). Η αρχή λειτουργίας της μεθόδου στηρίζεται στην εκπομπή δευτερογενών η οπισθοσκεδαζόμενων ηλεκτρονίων από μια επιφάνεια όταν αυτή σαρώνεται από μια καλά εστιασμένη προσπίπτουσα δέσμη ηλεκτρονίων αρκετά υψηλής ενέργειας. Η ένταση των εκπεμπόμενων ηλεκτρονίων επηρεάζεται από τα χαρακτηριστικά της μορφολογίας της επιφάνειας. Η διακύμανση στην ένταση των εκπεμπόμενων ηλεκτρονίων επηρεάζει τη φωτεινότητα ενός καθοδικού σωλήνα (CRT) ο οποίος σαρώνεται συγχρονισμένα με την προσπίπτουσα δέσμη ηλεκτρονίων. Με τον τρόπο αυτό αναπαράγεται η εικόνα της επιφάνειας στην οθόνη του καθοδικού σωλήνα.

Χημική μικρο-ανάλυση της επιφάνειας μπορεί να επιτευχθεί σε ένα μικροσκόπιο σάρωσης ηλεκτρονίων μετρώντας τη διασπορά των κυματαριθμών ή των ενεργειών των ακτίνων X που δημιουργούνται στην επιφάνεια από την προσπίπτουσα δέσμη. Εφαρμόζοντας ένα σύστημα ανίχνευσης της ενεργειακής διασποράς των ακτίνων X σε ένα τέτοιο μικροσκόπιο είναι δυνατόν να δώσει ημιποσοτική ή και ποσοτική στοιχειακή ανάλυση του υλικού.

Η υπεροχή ενός ηλεκτρονικού μικροσκοπίου εν συγκρίσει με ένα οπτικό στηρίζεται στα εξής. Ένα οπτικό μικροσκόπιο μας επιτρέπει μεγέθυνση εκατοντάδων φορές. Ωστόσο η ελάχιστη λεπτομέρεια που μπορεί να διακριθεί είναι περίπου 200 nm, όριο το οποίο το θέτει η κυματική φύση του ορατού φωτός και το ελάχιστο μήκος κύματος του. Αντιθέτως, ένα ηλεκτρονικό μικροσκόπιο εκμεταλλεύεται τη κυματική φύση των ηλεκτρονίων σε μήκη κύματος πολύ μικρότερα. Όπως γνωρίζουμε η σχέση μήκους κύματος και ορμής ή

ενέργειας δίνεται από τον τύπο όπου  $h$  η σταθερά του Planck ,  $p$  η ορμή και  $E$  η ενέργεια. Για ηλεκτρόνια ενέργειας 3600 eV και σύμφωνα με τον παραπάνω τύπο το μήκος κύματος ισούται με 0,02 nm . Βέβαια η τελική μέγιστη ανάλυση είναι μικρότερη, της τάξεως του 0,1 nm καθώς υπεισέρχονται περιορισμοί από τη κατασκευή του οργάνου. Στην Εικόνα 1.1 βλέπουμε τις διαφορές μεταξύ οπτικών μικροσκοπίων και ηλεκτρονικών όσων αφορά τη μέγιστη διακριτικότητα όπου μπορούν να επιτύχουν.



**Εικόνα 1.1.** Σύγκριση διακριτικής ικανότητας οπτικών και ηλεκτρονικών μικροσκοπίων

Μικροσκοπία αυτής της κατηγορίας είναι τα εξής:

- Ηλεκτρονικό μικροσκόπιο σάρωσης ( scanning electron microscope, SEM )
- Ηλεκτρονικό μικροσκόπιο διερχόμενης δέσμης ( transmission electron microscope, TEM )
- Ηλεκτρονικό μικροσκόπιο διερχόμενης δέσμης υψηλής ανάλυσης ( high resolution transmission electron microscope, HRTEM )
- Ηλεκτρονικό μικροσκόπιο σάρωσης διερχόμενης δέσμης ( scanning transmission electron microscope, STEM )

Σε ένα SEM μικροσκόπιο καθώς το δείγμα σαρώνεται το παραγόμενο σήμα μετατρέπεται σε εικόνα με τη βοήθεια μίας φθορίζουσας οθόνης καθοδικού σωλήνα (cathode ray tube, CRT ) καθώς αυτή σαρώνεται με τον ίδιο ρυθμό με το δείγμα. Η μεγέθυνση ορίζεται ως το εμβαδόν της οθόνης προς το εμβαδόν της περιοχής όπου σαρώνεται. Ένα τυπικό SEM μικροσκόπιο αποτελείται από τα εξής:

1. Ένα πολυβόλο ηλεκτρονίων
2. Ένα σύστημα ανίχνευσης ηλεκτρονίων καθώς και μια μονάδα απεικόνισης
3. Ένα σύστημα κενού

Η ποιότητα της εικόνας εξαρτάται κυρίως από:

- Το μέγεθος της διατομής της ακτίνας (όσο πιο μικρό τόσο το καλύτερο)
- Το σχήμα της διατομής της ακτίνας (υπό ιδανικές συνθήκες πρέπει να είναι κυκλικό)
- Η μέγιστη ένταση της δέσμης ηλεκτρονίων (όσο πιο έντονη τόσο το καλύτερο)

## 1.2 Εκτενής περιγραφή του οργάνου

Μια ηλεκτρονική δέσμη μικρής διαμέτρου σαρώνει μια ορθογώνια περιοχή της επιφάνειας του δοκιμίου. Συγχρόνως και σε απόλυτο συγχρονισμό σαρώνεται μία αντίστοιχη επιφάνεια φθορίζουσας οθόνης που βρίσκεται στο άκρο ενός καθοδικού σωλήνα (CRT), ακριβώς όπως συμβαίνει και στην οθόνη μιας συνηθισμένης τηλεόρασης.



**Εικόνα 1.2.** Ηλεκτρονικό Μικροσκόπιο Σάρωσης

Όταν τα ηλεκτρόνια της δέσμης προσπίπτουν στην επιφάνεια του δοκιμίου διεγείρουν μια μικρή μάζα γύρω από το σημείο της σύγκρουσης και προκαλούν τη δευτερογενή εκπομπή ηλεκτρονίων χαμηλής ενέργειας (δευτερογενή ηλεκτρόνια). Η ένταση των δευτερογενών ηλεκτρονίων που εκπέμπονται σχετίζεται κυρίως με την κλίση της επιφάνειας του δοκιμίου ως προς τον άξονα της προσπίπτουσας δέσμης. Τα ηλεκτρόνια αυτά συλλέγονται από ανιχνευτή και η παραγόμενη τάση ενισχύεται και διοχετεύεται στον καθοδικό σωλήνα. Η ένταση της δέσμης που προσπίπτει πάνω στην οθόνη του καθοδικού σωλήνα μεταβάλλεται ηλεκτρονικά ανάλογα με την ένταση της δέσμης των δευτερογενών ηλεκτρονίων. Έτσι επάνω στην φθορίζουσα οθόνη σχηματίζεται ανάγλυφη η εικόνα της επιφάνειας που σαρώνεται πάνω στο δοκίμιο. Η εικόνα αυτή μπορεί να παρατηρηθεί χάρη στο μεταίσθημα. Όταν η σάρωση είναι πολύ αργή παρατηρείται απλώς μια φωτεινή κηλίδα μεταβλητής έντασης να σαρώνει την οθόνη, όταν όμως η ταχύτητα της σάρωσης αυξηθεί πάνω από ένα όριο, τότε βλέπουμε την εικόνα. Η εικόνα μπορεί να φωτογραφηθεί, και για να γίνει αυτό πρέπει η σάρωση να είναι αρκετά αργή, ώστε η δέσμη να προσβάλει αρκετά το φιλμ, αυτό βέβαια σε συνάρτηση με την ευαισθησία του.

Τα κύρια μέρη του μικροσκοπίου είναι:

- Η στήλη του μικροσκοπίου
- Ο θάλαμος του δοκιμίου
- Το σύστημα δημιουργίας κενού
- Το ηλεκτρονικό σύστημα ελέγχου
- Το σύστημα εικόνας

### 1.3 Σύστημα Δημιουργίας Κενού

Για τη λειτουργία του μικροσκοπίου είναι απαραίτητο να υπάρχει υψηλό κενό μέσα στην κολόνα του μικροσκοπίου και μέσα στο θάλαμο δοκιμίων. Πολλοί λόγοι το επιβάλλουν. Κατ' αρχήν μια δέσμη ηλεκτρονίων δεν μπορεί να δημιουργηθεί και να κρατηθεί σταθερή μέσα σε αέριο περιβάλλον, διότι κατά τις συγκρούσεις των ηλεκτρονίων με τα άτομα του αερίου θα συνεβαίνανε ενεργειακές ανταλλαγές με αποτέλεσμα σπινθήρες, ιονισμό του αερίου και διάχυση των ηλεκτρονίων προς διάφορες κατευθύνσεις. Η κίνηση των ηλεκτρονίων θα εμποδιζόταν επίσης από μόρια που μπορούν να προέρχονται από την ίδια την κολόνα ή από τα δοκίμια. Τα ίδια τα μόρια θα μπορούσαν να αντιδράσουν σχηματίζοντας προϊόντα που θα συμπυκνώνονταν και απάνω στο δοκίμιο σκιάζοντας τις λεπτομέρειές του. Ακόμη το νήμα που παράγει τα ηλεκτρόνια θα καίγονταν αμέσως, όπως θα γινότανε και σε ένα συνηθισμένο λαμπτήρα πυρακτώσεως αν σπάσει.

### 1.4 Εκπομπή Ηλεκτρονίων

Το πολυβόλο ηλεκτρονίων (electron gun) παράγει μια έντονη δέσμη ηλεκτρονίων η οποία εστιάζεται πάνω σε ένα μικρό σημείο στο εξεταζόμενο δείγμα - στόχο (target). Η αρχή λειτουργίας του σύντομα έχει ως ακολούθως. Ένα νήμα βολφραμίου (tungsten filament) στο ρόλο της καθόδου θερμαίνεται σε υψηλές θερμοκρασίες μεταξύ 2500 και 2700 K με αποτέλεσμα να εκπέμπονται από αυτό ηλεκτρόνια καθώς τα ηλεκτρόνια των εξωτερικών στοιβάδων αποκτούν αρκετή ενέργεια ώστε να υπερνικήσουν το έργο εξόδου. Αυτό ο τύπος πολυβόλου ονομάζεται θερμιονικός πομπός (thermionic emitter). Τα ηλεκτρόνια αυτά επιταχύνονται προς ένα διάφραγμα το οποίο διατηρεί υψηλά θετικό δυναμικό. Σπανιότερα χρησιμοποιείται πομπός πεδίου (field emitter) όπου τα ηλεκτρόνια αναγκάζονται να διαφύγουν από πολύ λεπτή ακίδα καθώς αυτή βρίσκεται σε διαφορά δυναμικού αρκετά μεγάλη ώστε να ηλεκτρόνια να διαφύγουν του υλικού μέσω του φαινομένου σήραγγας. Επιστρέφοντας στον πρώτο τύπο, το νήμα βρίσκεται στο εσωτερικό ενός συγκλίνοντα ηλεκτροστατικού φακού όπου αναλαμβάνει να εστιάσει τα παραγόμενα ηλεκτρόνια και με τη βοήθεια του διαφράγματος παράγεται τελικά μία αποκλίνουσα δέσμη ηλεκτρονίων περιορισμένης διαμέτρου. Ο φακός αυτός ονομάζεται Wehnelt cap και διατηρεί αρνητικό δυναμικό. Το μήκος κύματος της δέσμης των ηλεκτρονίων καθορίζεται από τη διαφορά δυναμικού  $V$  μεταξύ καθόδου και ανόδου. Τα ηλεκτρόνια σε τέτοιο δυναμικό αποκτούν κινητική ενέργεια eV. Όμως, για την ορμή του ηλεκτρονίου ισχύει δεδομένη της προηγούμενης σχέσης

Τελικά, καθώς , έχουμε όπου η μάζα αδρανείας των ηλεκτρονίων. Η σχέση αυτή ισχύει για ενέργειες μέχρι περίπου 100 kV αλλιώς θα πρέπει να λάβουμε υπόψη μας σχετικιστικές διορθώσεις.

### 1.5. Μαγνητικοί φακοί και κίνηση των ηλεκτρονίων

Στο ηλεκτρικό μικροσκόπιο δεν μπορούν να χρησιμοποιηθούν φακοί από γυαλί για την εστίαση των ηλεκτρονίων, επειδή τα ηλεκτρόνια δεν διαθλώνται σε αυτό. Η διάθλαση των ηλεκτρονίων, η εστίαση κλπ που είναι απαραίτητα για να λειτουργήσει οποιοδήποτε μικροσκόπιο, προκαλείται από μαγνητικά πεδία που παράγονται από «κυλινδρικούς μαγνητικούς φακούς», δηλαδή σωληνοειδή πηνία.

Οι μαγνητικοί φακοί έχουν το πρόσθετο πλεονέκτημα έναντι των συνήθων οπτικών ότι έχουν ρυθμιζόμενη εστιακή απόσταση  $f$ , ανάλογα με το ρεύμα που διαρρέει το πηνίο και την τάση επιτάχυνσης των ηλεκτρονίων στη στήλη του μικροσκοπίου. Η τάση

επιτάχυνσης των ηλεκτρονίων καθορίζει την πυκνότητα της μαγνητικής ροής  $B$ . επομένως τα ηλεκτρόνια υπόκεινται σε μια ακτινική δύναμη Lorentz  $v \times B$  και από αυτήν εξαρτάται η εστιακή απόσταση  $f$ . Ο χειριστής από τον πίνακα ελέγχου μπορεί να ρυθμίζει με τα κουμπιά την εστιακή απόσταση.

Σε ένα ηλεκτρονικό μικροσκόπιο οι μαγνητικοί φακοί συγκεντρώνουν τη δέσμη των ηλεκτρονίων σε μια κηλίδα μικρής διαμέτρου, επομένως σμικρύνουν (δεν μεγεθύνουν). Από τα ηλεκτρόνια που παράγονται στο νήμα μόνον εκείνα που τυχαίνει να κατευθύνονται εξ αρχής προς την άνοδο κινούνται ευθύγραμμα προς αυτήν. Τα άλλα, μη αξονικά ηλεκτρόνια, υφίστανται εκτός από την αξονική δύναμη προς την άνοδο και μια άλλη ακτινική δύναμη από το πεδίο του φακού, με αποτέλεσμα να κινούνται σπειροειδώς προς τα κάτω.

Η διαμόρφωση και η διαδρομή της δέσμης μέσα στη στήλη μετά την έξοδό της από το ηλεκτρονιοβόλο προσδιορίζεται από δύο συστήματα ηλεκτρονικών φακών. Στο άνω μέρος της στήλης βρίσκονται δύο συγκεντρωτικοί φακοί, οι οποίοι παράγουν δύο διαδοχικές συγκλίσεις της δέσμης ηλεκτρονίων. Η δέσμη αυτή εστιάζεται σε ένα σημείο στην επιφάνεια του δοκιμίου από τον αντικειμενικό φακό που βρίσκεται στο κάτω μέρος της στήλης, ακριβώς πάνω από το δοκίμιο.

Στον πίνακα ελέγχου του μικροσκοπίου υπάρχουν συνήθως δύο κουμπιά, ένα για το σύστημα των δύο συγκεντρωτικών φακών μαζί και ένα για τον αντικειμενικό. Με το πρώτο ρυθμίζουμε το μέγεθος της κηλίδας, ενώ με το δεύτερο εστιάζουμε ώστε να πέσει η κηλίδα ακριβώς πάνω στην επιφάνεια του δοκιμίου.

Η σάρωση γίνεται με τη βοήθεια πηνίων σάρωσης, τα οποία ενεργοποιούνται από τη μεταβαλλόμενη τάση που παράγει η γεννήτρια σάρωσης. Το μεταβαλλόμενο μαγνητικό πεδίο μετακινεί τη δέσμη των ηλεκτρονίων, της οποίας το εστιασμένο σημείο σαρώνει σύμφωνα με ένα ορισμένο σχήμα την επιφάνεια που έχουμε επιλέξει. Η ίδια ακριβώς τάση εφαρμόζεται και στους ακροδέκτες του καθοδικού σωλήνα της οθόνης. Έτσι το σχήμα μετακίνησης της δέσμης ηλεκτρονίων αναπαράγεται ακριβώς από την απόκλιση του φωτεινού σημείου επί της οθόνης.

Η δέσμη ηλεκτρονίων χτυπάει το δοκίμιο και παράγει δευτερογενή ηλεκτρόνια (secondary electrons) και οπισθοδιαχεόμενα (ή οπισθοσκεδαζόμενα) ηλεκτρόνια (backscattered electrons).

Αυτά συλλέγονται από δύο αντίστοιχους ανιχνευτές ηλεκτρονίων και μετατρέπονται σε τάση η οποία ενισχύεται σε ενισχυτή. Η ενισχυμένη τάση εφαρμόζεται στο πλέγμα του καθοδικού σωλήνα, και κατά συνέπεια την ένταση της φωτεινής κηλίδας στην οθόνη. Η εικόνα που σχηματίζεται στην οθόνη αποτελείται από χιλιάδες κηλίδες διαφορετικής έντασης που διαδέχονται η μία την άλλη με πολύ ταχύ ρυθμό και αναπαράγουν την τοπογραφία του δοκιμίου.

## **1.6. Μεγέθυνση – Διακριτική ικανότητα – Βάθος Πεδίου**

Επιφάνειες που έχουν υποστεί προσεκτική λείανση μπορούν να παρατηρηθούν ικανοποιητικά με μεγεθύνσεις από 10 έως 40.000 φορές, για σύγκριση υπενθυμίζουμε ότι στο οπτικό μικροσκόπιο οι χρήσιμες μεγεθύνσεις είναι από 50-1200 φορές.

Η καλύτερη διακριτική ικανότητα του SEM είναι  $100\text{\AA}$  ( $10\text{nm}$ ) όταν το μικροσκόπιο είναι καλής ποιότητας και με άριστες συνθήκες λειτουργίας. Το κυριότερο, όμως πλεονέκτημα είναι το μεγάλο βάθος πεδίου. Αυτό δίνει τη δυνατότητα να εξετάζονται και επιφάνειες ανώμαλες, χωρίς λείανση, π.χ. θραυστιγενείς επιφάνειες.

Ο παρακάτω Πίνακας 1.1 συνοψίζει συγκριτικά τα τρία αυτά χαρακτηριστικά για τους τρεις πιο κοινούς τύπους μικροσκοπίων: το οπτικό μικροσκόπιο, το ηλεκτρονικό μικροσκόπιο σάρωσης SEM και το ηλεκτρονικό μικροσκόπιο διερχόμενης δέσμης TEM.

**Πίνακας 1.1:** Συγκριτικά στοιχεία βασικών τύπων μικροσκοπίου

Τύπος Μικροσκοπίου	Διακριτική Ικανότητα	Μέγιστη χρήσιμη Μεγέθυνση
Οπτικό	$0,2\mu\text{m}$ ( $200\text{nm}$ )	$1,000X$
SEM	$100\text{\AA}$ ( $10\text{nm}$ )	$20,000X$
TEM	$10\text{\AA}$ ( $1\text{nm}$ )	$200,000X$

Διάφορες ακτινοβολίες εκπέμπονται από το δοκίμιο, όταν προσπίπτουν στην επιφάνεια του τα ηλεκτρόνια της δέσμης: δευτερογενή ηλεκτρόνια, οπισθοσκεδαζόμενα ηλεκτρόνια, ηλεκτρόνια Auger και ακτίνες X. Τα δευτερογενή και τα οπισθοσκεδαζόμενα ηλεκτρόνια συλλαμβάνονται από ανιχνευτές και χρησιμοποιούνται για το σχηματισμό της εικόνας. Οι ακτίνες X χρησιμοποιούνται για σημειακή μικροανάλυση.

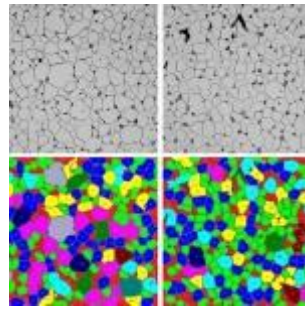
Τα δευτερογενή ηλεκτρόνια είναι ηλεκτρόνια που παράγονται από τις ανελαστικές συγκρούσεις των ηλεκτρονίων της δέσμης με το δοκίμιο και χαρακτηρίζονται από ενέργεια κάτω των  $50\text{eV}$ .

Τα δευτερογενή ηλεκτρόνια εκτινάσσονται από το δοκίμιο από την πρόσκρουση των ηλεκτρονίων της δέσμης και είναι ηλεκτρόνια της στοιβάδας αγωγιμότητας (προκειμένου για μέταλλο) ή της στοιβάδας σθένους (προκειμένου για ημιαγωγούς και μονωτές). Δηλαδή ηλεκτρόνια χαλαρά συνδεδεμένα με τα άτομα του δοκιμίου. Ο ανιχνευτής δευτερογενών ηλεκτρονίων τα συλλαμβάνει και τα μετατρέπει σε ηλεκτρικό σήμα για τη διαμόρφωση της εικόνας.

Τα δευτερογενή ηλεκτρόνια είναι χρήσιμα για να δώσουν την κύρια εικόνα του δοκιμίου. Τα οπισθοσκεδαζόμενα ηλεκτρόνια της δέσμης που διαχέονται τότε ελαστικά, είτε ανελαστικά κατά την πρόσκρουσή τους στην επιφάνεια του δοκιμίου. Διάφοροι συνδυασμοί ανιχνευτών οδηγούν σε σύνθετες εικόνες, όπου τονίζεται ιδιαίτερα ή το ανάγλυφο ή η διαφορά στη χημική σύνθεση διαφόρων συστατικών.



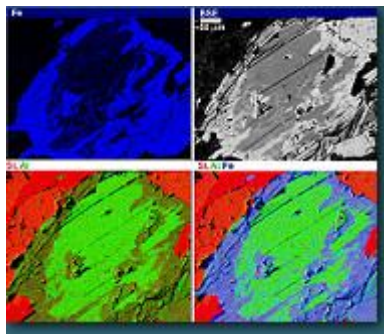
### 1.7. Λογισμικό Επεξεργασίας Εικόνων Μικροσκοπίας



Οι υπηρεσίες μικροσκοπίας συνοδεύονται και από λογισμικό ψηφιακής επεξεργασίας εικόνων με το οποίο μπορεί να γίνει εκτίμηση πορώδους, ποσοστού επιφανειακής κατανομής διαφόρων φάσεων, κατανομή μεγέθους κόκκων σε εικόνες πολυκρυσταλλικών υλικών ή και κατανομή μεγέθους σωματιδίων σε εικόνες κόνεων. Η διαφοροποίηση των περιοχών της εικόνας γίνεται με βάση το contrast της εικόνας και με έναν τρόπο που επιτρέπει πλήρη διορθωτική επέμβαση στον χρήστη του προγράμματος, ώστε η ψηφιοποιημένη μορφή να αναπαριστά όσο γίνεται πιο πιστά την πρωτογενή εικόνα.

Το λογισμικό που χρησιμοποιείται κυρίως είναι το "analySIS" του οίκου "Soft Imaging Systems"

### 1.8. Ηλεκτρονικό μικροσκόπιο Σάρωσης Jeol 6380LV της Σχολής Μηχανικών Μεταλλείων Μεταλλουργών



Το σύστημα αναλυτικού ηλεκτρονικού μικροσκοπίου τύπου JEOL 6380LV καλύπτει εκπαιδευτικές και ερευνητικές ανάγκες της Σχολής Μηχανικών Μεταλλείων Μεταλλουργών και περιλαμβάνει:

- Ηλεκτρονικό μικροσκόπιο σάρωσης (SEM, Scanning Electron Microscopy) με δυνατότητα ονομαστικής μεγέθυνσης από 10 μέχρι 300.000 φορές, για μορφολογική παρατήρηση γεωλογικών, μεταλλουργικών, πολυμερών κλπ δειγμάτων και λήψη εικόνων μεγάλης ευκρίνειας δευτερογενών (Secondary Electron Images) και οπισθοσκεδαζομένων (Backscattered Electron Images) ηλεκτρονίων
- Σύστημα για στοιχειακή μικροανάλυση με φασματομέτρο ακτίνων X διασπαρμένης ενέργειας (EDS, Energy Dispersive System), για ποιοτική και ποσοτική μικροανάλυση και χαρτογράφηση κατανομής στοιχείων (element mapping).

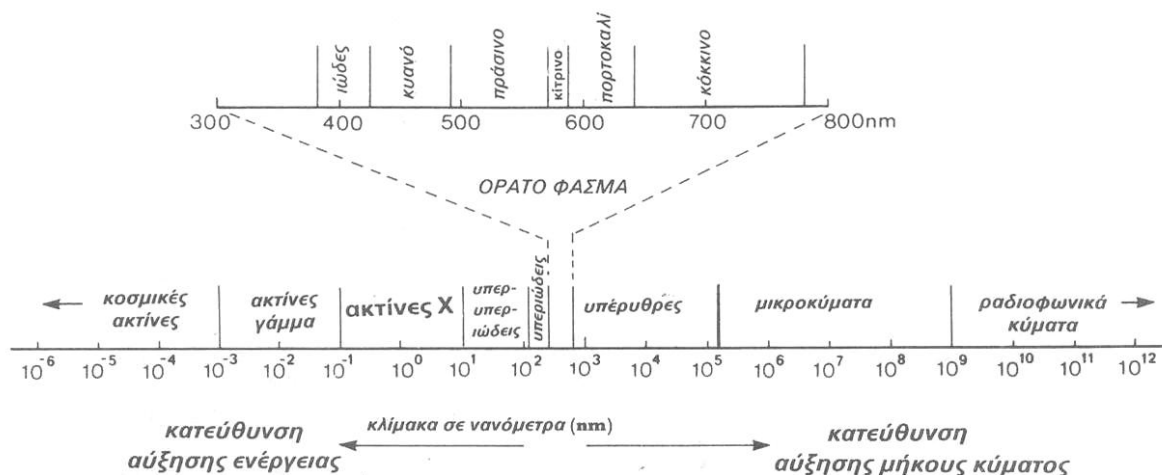


**Εικόνα 1.3.** Ηλεκτρονικό Μικροσκόπιο Σάρωσης Jeol 6380 LV και Περιθλασίμετρο Ακτίνων Χ Bruker D8 Focus της Σχολής Μηχανικών Μεταλλείων Μεταλλουργών.

## ΚΕΦΑΛΑΙΟ 2: Περίθλαση ακτίνων X

### 2.1. Ανακάλυψη και ιδιότητες των ακτίνων X

Οι ακτίνες X ανακαλύφθηκαν το 1895 από το Rontgen κατά τη διάρκεια πειραμάτων που διεξήγαγε με καθοδικές ακτίνες και είναι γνωστές και ως ακτίνες Rontgen. Οι ακτίνες X είναι ηλεκτρομαγνητικά κύματα όπως και η φωτεινή ακτινοβολία αλλά το μήκος κύματός τους είναι περίπου 10.000 φορές μικρότερο από το μήκος κύματος του φωτός και κυμαίνεται από  $0,1\text{\AA}$  μέχρι  $100\text{\AA}$ . Το φάσμα των ακτίνων X βρίσκεται μεταξύ των φασμάτων των ακτίνων  $\gamma$  και των υπεριωδών ακτίνων όπως φαίνεται στην εικόνα 38, αλλά τα όριά του με τις υπεριώδεις ακτίνες δεν είναι σαφή.



Εικόνα 2.1. Το ηλεκτρομαγνητικό φάσμα

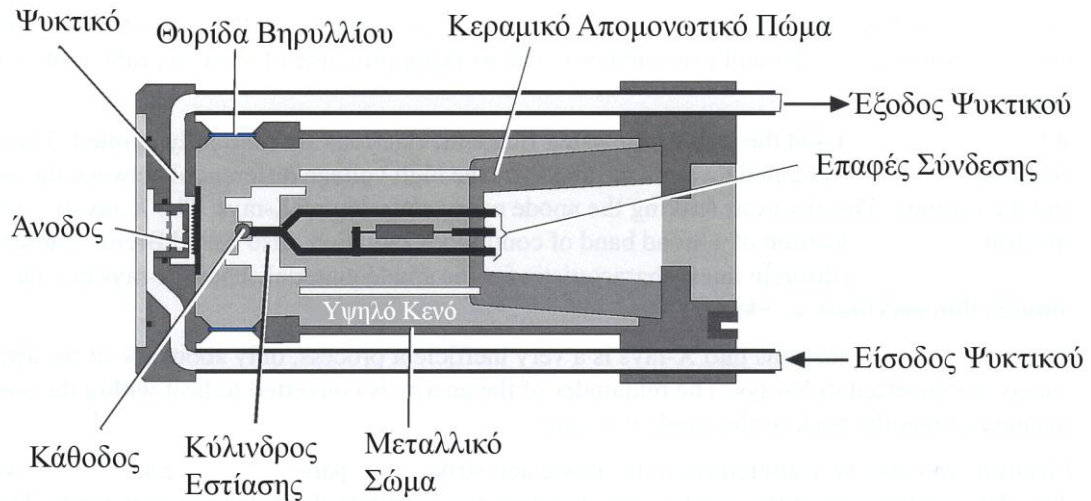
Λόγω του μικρού τους μήκους, οι ακτίνες X έχουν μεγάλη διεισδυτική ικανότητα και περνούν μέσα από τα συνηθισμένα κάτοπτρα του φωτός χωρίς να ανακλώνται. Επίσης περνούν μέσα από φακούς χωρίς ουσιαστική διάθλαση γιατί ο δείκτης διάθλασής τους είναι σχεδόν ίσος με τη μονάδα. Επιπρόσθετα δεν παρουσιάζουν φαινόμενα περίθλασης όταν χρησιμοποιούνται συνηθισμένα οπτικά φράγματα.

Μετά την ανακάλυψη των ακτίνων X, ο M. Von Laue διατύπωσε το 1910 την υπόθεση ότι «αν πράγματι οι ακτίνες X είναι ηλεκτρομαγνητικά κύματα και αν οι κρύσταλλοι αποτελούνται από μια κανονική διάταξη των ατόμων τους, τότε οι κρύσταλλοι θα πρέπει να συμπεριφέρονται σαν τρισδιάστατα περιθλαστικά φράγματα για τις ακτίνες X, γιατί η απόσταση των ατομικών επιπέδων των κρυστάλλων είναι περίπου ίση με το μήκος κύματος των ακτίνων X». Ο Laue κατόρθωσε το 1912 με τη βοήθεια των Friedrich και Knipping να αποδείξει πειραματικά την πιο πάνω υπόθεση του και έτσι πέτυχε για πρώτη φορά την περίθλαση των ακτίνων X μ' ένα κρύσταλλο σφαλερίτη, δηλαδή θείουχου ψευδαργύρου (ZnS).

Η πιο πάνω ανακάλυψη του Laue απόδειξε ότι οι ακτίνες X είναι ηλεκτρομαγνητικά κύματα όπως το φως και δημιούργησε τις προϋποθέσεις για τη διατύπωση από τον Άγγλο W.H. Bragg του γνωστού «νόμου του Bragg» που οδήγησε στη δημιουργία των κατάλληλων προϋποθέσεων για την ακριβή μέτρηση του μήκους κύματος των ακτίνων X και τη μελέτη της δομής των κρυστάλλων με ακτινολογικές μεθόδους.

## 2.2 Παραγωγή ακτίνων X

Οι ακτίνες X παράγονται μέσα σε ειδικούς κυλινδρικούς σωλήνες (Εικόνες 4.2 και 4.3) αφού αφαιρεθεί ο αέρας από το εσωτερικό τους και διοχετευτεί στα άκρα τους ηλεκτρικό ρεύμα υψηλής τάσης.



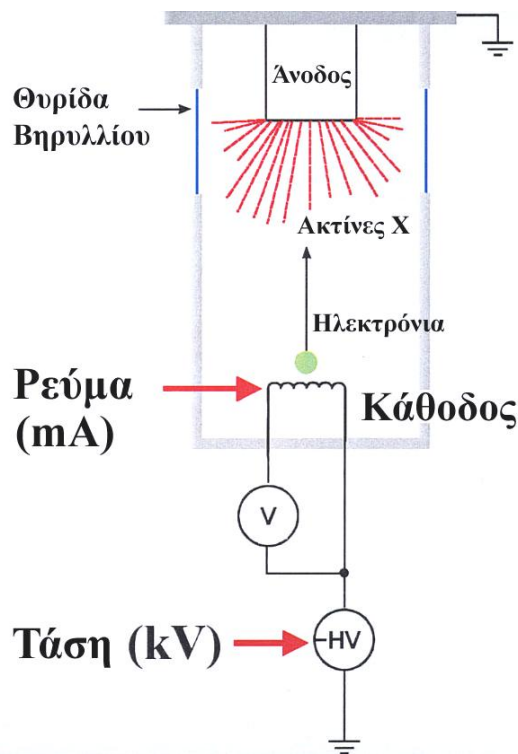
Εικόνα 2.2. Σχηματική τομή κυλινδρικού σωλήνα παραγωγής ακτίνων X



Εικόνα 2.3. Κυλινδρικός σωλήνας παραγωγής ακτίνων X

Σαν κάθοδος χρησιμοποιείται σπείρωμα μετάλλου με ψηλό σημείο τήξης, π.χ. βολφράμιο που μπορεί να πυρακτωθεί μέχρι τους  $2100^{\circ}\text{C}$  χωρίς να λιώσει. Η άνοδος αποτελείται από ένα μέταλλο, π.χ. χαλκό, που έχει στο κέντρο του ενσωματωμένο ένα δεύτερο μέταλλο, π.χ. χρώμιο, μολυβδαίνιο, ανάλογα με τον τύπο ακτινοβολίας X που θέλουμε να παράγουμε. Το δεύτερο αυτό μέταλλο της ανόδου είναι σε τέτοια θέση, ώστε να δέχεται το βομβαρδισμό όλων των ηλεκτρονίων που εκπέμπονται από την κάθοδο και γι αυτό λέγεται αντικάθοδος.

Με τη διοχέτευση ηλεκτρικής ενέργειας τάσης π.χ. 50 ή 100kW δημιουργείται μια ροή ηλεκτρονίων τεράστιας κινητικής ενέργειας από την πυρακτωμένη κάθοδο προς την αντικάθοδο. Το κενό αέρος που δημιουργείται μέσα στο σωλήνα παραγωγής ακτίνων X είναι της τάξης των  $10^{-5}$  mmHg και επιτρέπει την ευχερέστερη κίνηση των ηλεκτρονίων από την κάθοδο προς την αντικάθοδο, γιατί το κενό μειώνει στο ελάχιστο δυνατό την απώλεια ενέργειας των ηλεκτρονίων στον ιονισμό των ατόμων του αέρα.. Η πρόσκρουση της δέσμης αυτής των ηλεκτρονίων πάνω στην αντικάθοδο προκαλεί τη μετακίνηση ενός ηλεκτρονίου των ατόμων του μετάλλου της αντικαθόδου από τον εσωτερικό φλοιό ενέργειας του ατόμου, π.χ. το φλοιό K, σ' ένα εξωτερικό φλοιό ενέργειας του ατόμου που ως γνωστό έχει ανώτερη ενεργειακή κατάσταση, π.χ. στο φλοιό ή το επίπεδο ενεργείας M.



**Εικόνα 2.4.** Παραγωγή ακτίνων X

Στη νέα αυτή ενεργειακή κατάσταση το άτομο είναι ασταθές γιατί του λείπει από το φλοιό K ένα ηλεκτρόνιο και τη θέση του τείνει να την πάρει ένα ηλεκτρόνιο από μια ενδιάμεση ενεργειακή στάθμη, π.χ. το φλοιό L. Μόλις συμβεί αυτό, δηλαδή όταν ένα ηλεκτρόνιο μεταπέσει από ένα ενδιάμεσο ή εξωτερικό φλοιό ενέργειας σ' ένα εσωτερικό φλοιό ενέργειας, η ατομική ηλεκτρονική ενέργεια του ατόμου θα πέσει σε χαμηλότερη στάθμη ενέργειας εκπέμποντας τη διαφορά αυτή της ενέργειας σε μορφή φωτονίων, τα οποία αποτελούν τις ακτίνες X. Επειδή η εσωτερική ενέργεια των ατόμων και μορίων των διάφορων μετάλλων είναι διαφορετική, κάθε είδος μετάλλου που χρησιμοποιείται ως αντικάθοδος θα παράγει ιδιαίτερο τύπο ακτινοβολίας με συγκεκριμένα χαρακτηριστικά.

Το φάσμα των ακτίνων X που προκύπτει από τα διάφορα μέταλλα των αντικαθόδων είναι συνεχές (λευκό). Για να δώσουν οι σωλήνες παραγωγής ακτίνων X μονοχρωματική ακτινοβολία X οι ακτίνες X περνούν μέσα από φίλτρα που απορροφούν τις ακτίνες X, εκτός από το σημείο όπου οι ακτίνες X έχουν το μέγιστο της έντασης τους.

Οι κυλινδρικοί σωλήνες των ακτίνων X κατασκευάζονται ώστε να εκπέμπουν την

ακτινοβολία X είτε πλάγια μέσα από μια πλάγια θυρίδα είτε από το τελικό τους άκρο. Επίσης κατασκευάζονται κυλινδρικοί σωλήνες με τουλάχιστο επτά μέταλλα ανόδου (αντικαθόδου) με διαφορετικό ατομικό αριθμό. Τα μέταλλα αυτά είναι ο άνθρακας (6), το χρώμιο (24), το μολυβδαίνιο (42), το ρόδιο (45), ο άργυρος (47), το σκάνδιο (55), το βολφράμιο (74) και ο χρυσός (79). Έτσι είναι δυνατό να επιλεγεί η πιο κατάλληλη ακτινοβολία X για τις κρυσταλλογραφικές ή χημικές έρευνες.

Η αναγκαία ηλεκτρική ενέργεια για την παραγωγή των ακτίνων X δίδεται από ειδικά κατασκευασμένες γεννήτριες σταθερότατης παροχής τάσης μέχρι 100KV και έντασης μέχρι 75mA.

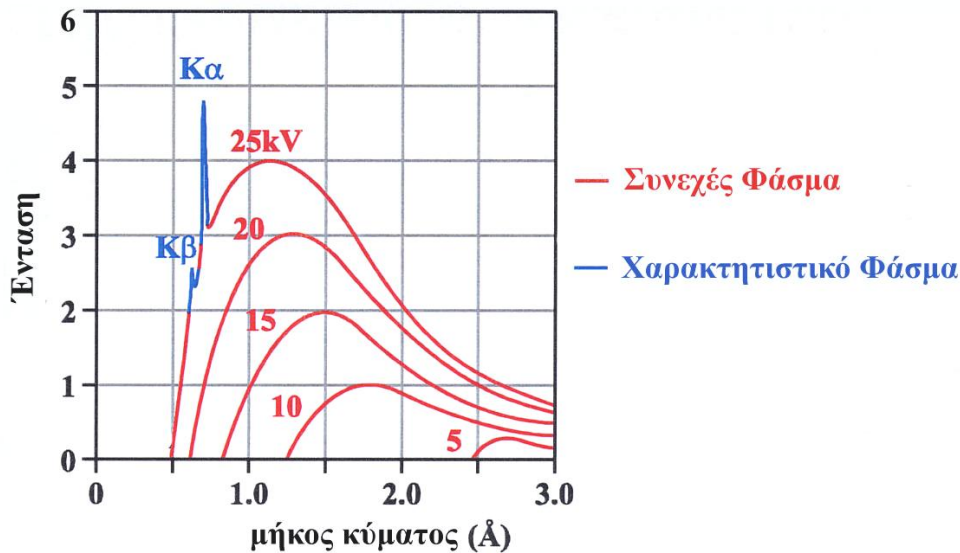
### 2.3 Φάσμα ακτίνων X

#### Συνεχές Φάσμα

Οι ακτίνες X θεωρούνται ηλεκτρομαγνητικά κύματα παρόμοια με το φως, αλλά πολύ μικρότερου μήκους κύματος, που κυμαίνεται από  $0,1\text{\AA}$  μέχρι  $100\text{\AA}$ . Όπως αναφέρθηκε ήδη κάθε διαφορετικό μέταλλο που θα χρησιμοποιηθεί σαν αντικάθοδος θα δώσει και διαφορετικό φάσμα που είναι χαρακτηριστικό για το κάθε μέταλλο. Αν πάρουμε ένα φάσμα ενός τέτοιου μετάλλου θα δούμε ότι αποτελείται από ένα φάσμα που κυμαίνεται μεταξύ ενός ελάχιστου και ενός μεγίστου μήκους κύματος. Επίσης θα δούμε ότι το συνεχές αυτό φάσμα παρουσιάζει σε ορισμένα σημεία μια ή δυο εξάρσεις με πολύ μεγάλη αύξηση στα σημεία αυτά της έντασης της ακτινοβολίας. Αν αυξήσουμε την τάση του ρεύματος τότε θα δούμε ότι αυξάνεται συνολικά η ένταση του φάσματος, αλλά οι εξάρσεις παραμένουν σταθερές και σχηματίζουν χαρακτηριστικές γραμμές συγκεκριμένου μήκους κύματος.

Γενικά, θα πρέπει να σημειωθεί ότι το συνεχές φάσμα (λευκό φάσμα) των ακτινών X αρχίζει απότομα στη μεριά που βρίσκεται η ακτινοβολία με το μικρότερο μήκος κύματος και στη συνέχεια παρουσιάζει αύξηση της έντασης της μέχρι ενός μεγίστου σημείου και μετά η ένταση της μειώνεται προοδευτικά προς την κατεύθυνση της αύξησης του μήκους κύματος της ακτινοβολίας χωρίς να μηδενίζεται απότομα. Το όριο του μικρότερου μήκους κύματος της ακτινοβολίας X αντιστοιχεί στη μέγιστη ταχύτητα που αποκτούν τα ηλεκτρόνια σε κάθε περίπτωση και η μέγιστη ένταση της εξαρτάται από τη διαφορά δυναμικού του σωλήνα παραγωγής των ακτινών X. Η Εικόνα 4.5 δείχνει ότι αύξηση της τάσης προκαλεί προοδευτική αύξηση της έντασης της ακτινοβολίας και ταυτόχρονα μετακίνηση των καμπυλών προς μικρότερα μήκη κύματος, αλλά σ' όλες τις τιμές της τάσης παραμένει η γενική εικόνα των καμπυλών που δίδουν τη σχέση της έντασης με το μήκος κύματος της ακτινοβολίας X.





**Εικόνα 2.5.** Μεταβολή του φάσματος των ακτίνων X ανάλογα με την αλλαγή της τάσης

Η μέγιστη ταχύτητα του ηλεκτρονίου που αντιπροσωπεύει τη μέγιστη ηλεκτρονική ενέργεια και η συχνότητα της αντίστοιχης ακτινοβολίας X, που όπως αναφέρθηκε πιο πάνω έχει στην περίπτωση αυτή το μικρότερο μήκος κύματος, συνδέονται μεταξύ τους με την εξής σχέση:

$$h\nu = eU \cdot 10^7$$

όπου  $h = 6,624 \cdot 10^{-27}$ , η σταθερά του Planck,

$\nu$  = συχνότητα των ακτίνων X ανά δευτερόλεπτο,

U = ταχύτητα του ηλεκτρονίου σε volts και

$e = 1,602 \cdot 10^{-20}$ , το ηλεκτρικό φορτίο του ηλεκτρονίου.

Επειδή  $\lambda = \frac{c}{\nu}$ , όπου  $c =$  ταχύτητα του φωτός  $= 2,998 \cdot 10^{10}$  cm/sec προκύπτει ότι:

$$\lambda = \frac{12.346 \cdot 10^{-8} \text{ cm}}{U} = \frac{12.346}{U} \text{ \AA} \cdot U \text{ όπου } 1 \text{ \AA} \cdot U = 10^{-8} \text{ cm}$$

Από την πιο πάνω σχέση είναι φανερό ότι το μικρότερο μήκος ενός φάσματος ακτίνων X που το ηλεκτρόνιο αποκτά μια μέγιστη ταχύτητα 12.346 volts είναι  $10^{-8}$  cm.

Στις ακτινολογικές έρευνες της δομής των κρυστάλλων χρήση των ακτίνων X με συνεχές (λευκό) φάσμα γίνεται μόνο στην περίπτωση της μεθόδου Laue.

### Μονοχρωματικές Ακτίνες Χ

Το φάσμα των μετάλλων της αντικαθόδου αποτελείται, όπως αναφέρθηκε, από ένα συνεχές φάσμα με ορισμένες χαρακτηριστικές εξάρσεις που αντιστοιχούν σε συγκεκριμένα μήκη κύματος. Οι εξάρσεις αυτές χαρακτηρίζουν το μέταλλο της αντικαθόδου γιατί κάθε μέταλλο δίδει εξάρσεις που αντιστοιχούν σε διαφορετικό μήκος κύματος.

Αν η ακτινοβολία Χ περάσει μέσα από ένα φίλτρο που είναι σε θέση να απορροφήσει ένα μέρος του συνεχούς φάσματος (της λευκής ακτινοβολίας) με τέτοιο τρόπο ώστε να παραμείνει μόνο η ακτινοβολία που σχηματίζει μια έξαρση στο φάσμα, τότε μετά την απορρόφηση θα σχηματιστεί μια ακτινοβολία πολύ περιορισμένου μήκους κύματος που χαρακτηρίζει το μέταλλο της αντικαθόδου και που ονομάζεται «μονοχρωματική» .

Οι μονοχρωματικές ακτίνες Χ που προέρχονται από το φλοιό Κ και L παίρνουν αντίστοιχα την ονομασία Κ και L. Έτσι, οι ακτίνες που προέρχονται, π.χ. από το φλοιό Κ παίρνουν όλες ονομασία που χαρακτηρίζεται πρώτα από το γράμμα Κ και μετά από τον ιδιαίτερο της χαρακτηριστικό ως εξής:

$\text{CuK}\alpha_1$  ( $\lambda=1,54050 \text{ \AA}$ ),  $\text{CuK}\alpha_2$  ( $\lambda=1,54434 \text{ \AA}$ ) ή με το γενικό τύπο  $\text{CuK}\alpha$ , οπότε το μήκος κύματος υπολογίζεται με τον εξής τύπο:

$$\lambda = \frac{2\alpha_1 + \alpha_2}{3} = 1,5418$$

Οι μονοχρωματικές ακτίνες Χ χρησιμοποιούνται σ' όλες τις μεθόδους των ακτινολογικών ερευνών των κρυστάλλων εκτός της μεθόδου Laue.

#### **2.4 Περίθλαση ακτίνων Χ με κρυστάλλους**

##### Συμπεριφορά των ατόμων των κρυστάλλων κατά την περίθλαση

Αν και οι κρύσταλλοι αποτελούνται από άτομα που είναι κανονικά και συμμετρικά διατεταγμένα στο χώρο, κάθε κρύσταλλος αποτελεί στην ουσία ένα αρκετά πολύπλοκο σύμπλεγμα ατόμων γιατί υπάρχει άπειρος συνδυασμός ατομικών επιπέδων που μπορεί να υπάρχουν μέσα σ' αυτό.

Όταν μια δέσμη μονοχρωματικής ακτινοβολίας Χ προσπέσει πάνω σ' ένα κρύσταλλο, τότε κάθε άτομο που βρίσκεται στη διαδρομή της δέσμης αυτής μπορεί να θεωρηθεί σαν κέντρο εκπομπής μιας δευτερογενούς σφαιρικής ακτινοβολίας που έχει ακριβώς την ίδια συχνότητα με την προσπίπτουσα ακτινοβολία Χ. Τούτο συμβαίνει γιατί κάθε ηλεκτρόνιο που δέχεται μια δέσμη ακτινοβολίας Χ ταλαντώνεται με την ίδια συχνότητα που έχουν οι προσπίπτουσες ακτίνες Χ και περιοδικά απορροφά ενέργεια την οποία εκπέμπει σε μορφή ακτινοβολίας Χ με πανομοιότυπη συχνότητα. Έτσι οι αρχικές ακτίνες Χ όταν προσπέσουν πάνω στα άτομα των κρυστάλλων ακτινοβολούνται από τα ηλεκτρόνια των ατόμων σ' όλες τις διευθύνσεις γιατί δρουν σαν μια πηγή δευτερογενούς ακτινοβολίας. Ο πυρήνας του ατόμου επειδή έχει μεγάλη μάζα δε συμβάλλει πολύ στο φαινόμενο αυτό.

Τα κύματα της ακτινοβολίας Χ που σκεδάζονται απ' όλα τα ηλεκτρόνια ενός ατόμου έχουν εύρος ανάλογο με τον αριθμό των ηλεκτρονίων; αλλά η ακτινοβολία που δίδει κάθε ηλεκτρόνιο σε μια συγκεκριμένη κατεύθυνση έχει το ίδιο μήκος κύματος με αποτέλεσμα η ακτινοβολία που εκπέμπεται από τα ηλεκτρόνια να συμβάλλει σε μια συγκεκριμένη κατεύθυνση.

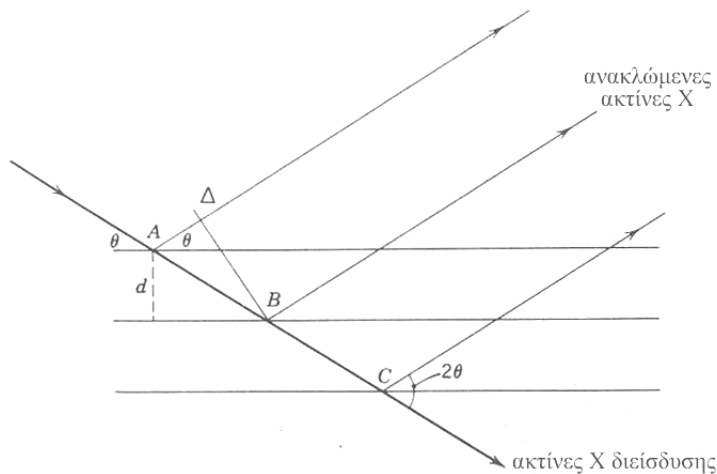


Τα κύματα της ακτινοβολίας που σκεδάζονται από τα ηλεκτρόνια σε άλλες κατευθύνσεις δεν είναι σε φάση και γι αυτό δε συμβάλλουν μεταξύ τους.

### Νόμος του Bragg

Τα ατομικά κρυσταλλικά πλέγματα όπως αναφέρθηκε παραπάνω αποτελούνται από άτομα που είναι διατεταγμένα σε μορφή πολλών διαδοχικών επιπέδων, που είναι παράλληλα μεταξύ τους. Αν επομένως πέσει μια παράλληλη δέσμη μονοχρωματικών ακτίνων X πάνω στα επίπεδα αυτά (δηλαδή στα ατομικά επίπεδα), τότε οι ακτίνες θα σκεδαστούν όταν προσκρούσουν πάνω στα άτομα και θα προκληθεί περίθλαση τους. Αν η μέγιστη συμβολή των ακτίνων που θα περιθλαστούν με αυτό τον τρόπο από κάθε ατομικό επίπεδο είναι στην κατεύθυνση που αντιστοιχεί στη συνηθισμένη κανονική ανάκλαση της δέσμης της ακτινοβολίας, όπως συμβαίνει ακριβώς και σ' ένα ανακλαστικό κάτοπτρο μονοχρωματικών ακτίνων X και είναι  $\theta^\circ$ , τότε και η γωνία των ανακλωμένων ακτίνων περίθλασης θα είναι και αυτή ίση με  $\theta^\circ$ . Η συνθήκη της ανάκλασης των ακτίνων X (νόμος του Bragg) μπορεί να υπολογιστεί ως εξής :

Μια παράλληλη δέσμη ακτίνων X διεισδύει μέσα στα ατομικά επίπεδα ενός κρυστάλλου με γωνία  $\theta$ . Η απόσταση μεταξύ των ατομικών επιπέδων είναι ίση με  $d$ .



**Εικόνα 2.6.** Ανάκλαση ακτίνων X από τα ατομικά επίπεδα ενός κρυστάλλου

Κάθε ατομικό επίπεδο ανακλά ένα μέρος της ακτινοβολίας που προσπίπτει πάνω του και για τις ανακλώμενες ακτίνες X αν θεωρηθεί ότι διαφέρουν κατά ένα ακέραιο αριθμό μήκους κύματος, τότε η διαφορά διαδρομής των είναι:

$$AB - AD = n\lambda, \text{ όπου } n=1, 2, 3, \dots$$

$$\text{Επειδή: } AB = \frac{d}{\sin \theta} \text{ και } AD = AB \cos 2\theta = \frac{d}{\sin \theta} \cos 2\theta, \text{ δηλαδή } 2d \sin \theta = n\lambda$$

$$\text{Προκύπτει ότι: } n\lambda = \frac{d}{\sin \theta} - \frac{d}{\sin \theta} \cos 2\theta = \frac{d}{\sin \theta} (1 - \cos 2\theta) = \frac{d}{\sin \theta} 2 \sin^2 \theta = 2d \sin \theta$$

Ο αριθμός των λύσεων της εξίσωσης του Bragg περιορίζεται από την παρακάτω προϋπόθεση:  $n\lambda \leq 2d$  Αυτή η προϋπόθεση περιορίζει την τιμή  $n\lambda$  της σχέσης του Bragg σ' ένα μέγιστο που είναι  $n\lambda = 2d$ , όταν το  $\sin \theta$  πάρει τη μέγιστη τιμή του. Έτσι, παρ' όλο που οι κρύσταλλοι μπορεί να έχουν μεγάλο αριθμό ατομικών επιπέδων με διαφορετική

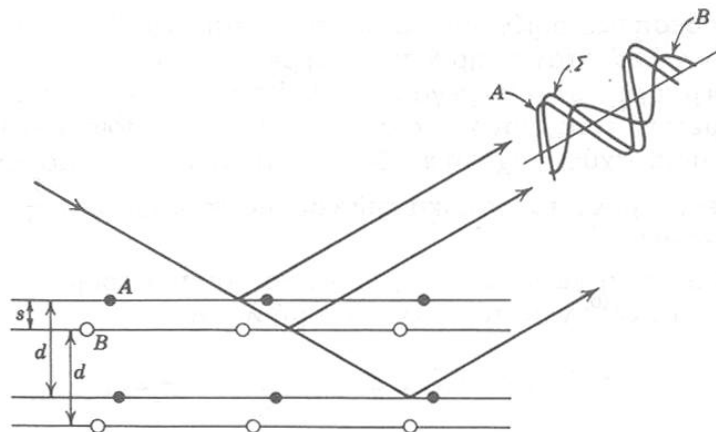
απόσταση  $d$  μεταξύ τους, μόνο λίγα ατομικά επίπεδα για τα οποία ισχύει η σχέση  $n\lambda \leq 2d$  μπορούν να ανακλάσουν τις ακτίνες X. Αυτό σημαίνει ότι μόνο τα ατομικά επίπεδα, για τα οποία ισχύει ότι  $d = \frac{\lambda}{2}$ , μπορούν να ανακλάσουν τις ακτίνες X.

Στην πράξη η μέγιστη γωνία  $\theta$  που μπορεί να χρησιμοποιηθεί για να δώσει περίθλαση είναι ίση με  $60^\circ$  γι αυτό η μέγιστη τιμή  $\lambda$  είναι:

$$\lambda = 0,886 \cdot 2d = 1,772d$$

Η παρακάτω εικόνα δείχνει μια υποθετική δομή ενός κρυστάλλου που αποτελείται από 2 είδη ατόμων A και B που βρίσκονται πάνω σε διαφορετικά ατομικά επίπεδα. Η απόσταση  $d$  μεταξύ των επιπέδων που περιέχουν τα άτομα A είναι ίση με την απόσταση  $d$  μεταξύ των επιπέδων που περιέχουν τα άτομα B, αλλά η τοποθέτηση των δυο αυτών ομάδων των επιπέδων στο πλέγμα του κρυστάλλου είναι τέτοια ώστε να απέχουν μεταξύ τους απόσταση ίση με  $s$ .

Όπως δείχνει και το διάγραμμα της παρακάτω Εικόνας 4.7, αν και τα δυο επίπεδα που βρίσκονται το ένα αμέσως μετά το άλλο ανακλούν τις ακτίνες X με την ίδια γωνία, εντούτοις δε θα προκληθεί συμβολή γιατί οι ακτίνες που ανακλάστηκαν διαφέρουν στη φύση τους. Επί πλέον, επειδή τα άτομα είναι διαφορετικά παρατηρείται και διαφορά στο πλάτος των δυο ανακλωμένων κυμάτων.



**Εικόνα 2.7.** Διαγραμματική εξήγηση της ανάκλασης ακτίνων X από τα ατομικά επίπεδα ενός κρυστάλλου που αποτελούνται από διαφορετικά άτομα

Έτσι, αν το μήκος κύματος  $\lambda$  της ακτινοβολίας X είναι μονοχρωματικό και σταθερό, τότε οι γωνίες ανάκλασης εξαρτώνται μόνο από την απόσταση  $d$  των επιπέδων που είναι παράλληλα προς τα επίπεδα ανάκλασης. Γι αυτό είναι πιο εύκολο και χρήσιμο να θεωρηθεί ότι οι ανακλάσεις προέρχονται από τα ατομικά επίπεδα (ενώ στην ουσία προέρχονται από τα ηλεκτρόνια των ατόμων) και έτσι επεκράτησε ο συμβολισμός της απόστασης  $d$  της σχέσης του Bragg ως  $d_{hkl}$ . Μια προσεκτική μελέτη των γωνιών ανάκλασης οδηγεί στον καθορισμό της γεωμετρικής μορφής και του μεγέθους της κρυσταλλογραφικής κυψελίδας.

### Κεφάλαιο 3: Φασματοσκοπία Υπέρυθρης Ακτινοβολίας (FT-IR)

Η φασματοσκοπία υπέρυθρης ακτινοβολίας (Infrared spectroscopy), βασίζεται στο γεγονός ότι, όταν οι δεσμοί μιας κρυσταλλικής φάσης εκτεθούν σε υπέρυθρη ακτινοβολία, θα απορροφήσουν από το φάσμα IR, εκείνες τις συχνότητες, τις οποίες εκπέμπουν και οι ίδιοι δονούμενοι και θα αφήσουν να περάσει η υπόλοιπη ακτινοβολία. Η απορροφούμενη (absorbed) ή η διερχόμενη (transmitted) ακτινοβολία είναι, επομένως, χαρακτηριστική των δεσμών που την προκαλούν. Έτσι, ένα διάγραμμα FT-IR είναι δυνατό να δώσει πληροφορίες αφ' ενός μεν για το είδος ενός ορυκτού και αφ' ετέρου για τους χαρακτηριστικούς δεσμούς στο κρυσταλλικό του πλέγμα.

Το δοκίμιο (παστίλια), το οποίο ακτινοβολούμε, έχει πάχος 1-15  $\mu\text{m}$  και παρασκευάζεται ως ακολούθως:

Κονιοποιούμε ένα ελάχιστο τμήμα του υλικού μας (<50 mg). Αναμιγνύουμε ένα μικρό τμήμα του κονιοποιημένου υλικού με KBr (αναλογία 1:200) και αφού το βάλουμε σε ειδική μήτρα του εξασκούμε πίεση (8  $\text{tn}/\text{cm}^2$ ) προκειμένου να μετατραπεί σε παστίλια.

Το όργανο που χρησιμοποιήθηκε ήταν της εταιρείας Perkin Elmer (GX-1). Ένα διάγραμμα IR, έχει ως τετμημένη, την σχετική ένταση της ακτινοβολίας που απορροφάται ή διέρχεται από το δοκίμιο και ως τεταγμένη το μήκος κύματος ή τη συχνότητα ( $\text{cm}^{-1}$ ) της υπέρυθρης ακτινοβολίας (σύνηθες φάσμα, από  $370 \text{ cm}^{-1}$  έως  $4.000 \text{ cm}^{-1}$ ).

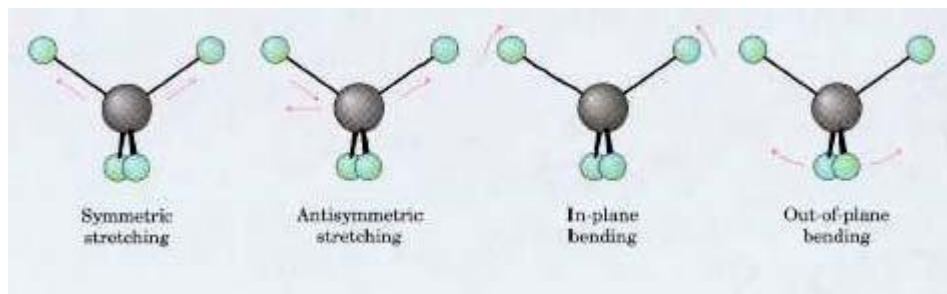
#### ΘΕΜΕΛΙΩΔΕΙΣ ΤΡΟΠΟΙ ΔΟΝΗΣΗΣ

Κάθε είδος χημικού δεσμού σε ένα μόριο, έχει διαφορετικές τιμές σταθερής δύναμης και ανηγμένης μάζας και επομένως, η απορρόφηση της ακτινοβολίας θα συμβεί σε ορισμένη περιοχή συχνοτήτων (δηλ. διαφορετικοί χημικοί δεσμοί απορροφούν ακτινοβολία σε διαφορετική περιοχή συχνοτήτων).

Αν λοιπόν, από ένα δείγμα περάσουν διαφορετικές συχνότητες υπέρυθρης ακτινοβολίας, θα εμφανιστούν μία σειρά από ζώνες δόνησης, οι οποίες αντιστοιχούν στους εξής θεμελιώδεις τρόπους δόνησης:

1. Δονήσεις έκτασης (stretching vibration)
2. Δονήσεις κάμψης (bending vibration)
3. Δονήσεις σείσης (wagging vibration)
4. Δονήσεις αιώρησης (rocking vibration)
5. Δονήσεις συστροφής (twisting vibration)
6. Δονήσεις ψαλιδιού (scissoring vibration)

Στην παρακάτω εικόνα (Σχ. 1) φαίνονται οι κύριοι τύποι δονήσεων.



Σχ. 1: Κύριοι τύποι δονήσεων