

ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΟ ΚΡΗΤΗΣ

ΤΜΗΜΑ ΧΗΜΕΙΑΣ

ΕΡΓΑΣΤΗΡΙΟ ΜΗΧΑΝΙΚΗΣ, ΑΝΑΠΤΥΞΗΣ ΚΑΙ ΣΧΕΔΙΑΣΜΟΥ ΚΡΥΣΤΑΛΛΩΝ



ΠΤΥΧΙΑΚΗ ΕΡΓΑΣΙΑ

**« ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΗ ΜΕΛΕΤΗ ΤΗΣ ΧΡΗΣΗΣ ΦΩΣΦΩΝΙΚΩΝ ΕΝΩΣΕΩΝ ΩΣ
ΠΡΟΣΘΕΤΑ ΣΕ ΤΣΙΜΕΝΤΟ ΠΟΡΤΛΑΝΤ »**

Μαρκουλάκης Νικήτας

Υπεύθυνοι Καθηγητές:

- Δημάδης Κωνσταντίνος
- Χρηστίδης Γεώργιος

ΗΡΑΚΛΕΙΟ - ΧΑΝΙΑ 2024

**UNIVERSITY OF CRETE
DEPARTMENT OF CHEMISTRY**

CRYSTAL ENGINEERING, GROWTH AND DESIGN LABORATORY



DIPLOMA THESIS

**«EXPERIMENTAL STUDY FOR THE USE OF PHOSPHONIC COMPOUNDS AS
ADDITIVES IN PORTLAND CEMENT»**

Markoulakis Nikitas

Supervisors :

- **Demadis Konstantinos**
- **Christidis George**

HERACLION – CHANIA 2024

Εξεταστική Επιτροπή

Δημάδης Κωνσταντίνος

Καθηγητής Τμήματος Χημείας

Χρηστίδης Γεώργιος

Καθηγητής Τμήματος Ορυκτών Πόρων (Επιβλέπων)

ΠΕΡΙΛΗΨΗ

Το τσιμέντο αποτελεί ένα από πιο κοινά υλικά που χρησιμοποιεί ο άνθρωπος σήμερα. Διάφορες μελέτες γίνονται πάνω σε αυτό ώστε να βρεθούν καλύτεροι τρόποι εκμετάλλευσής του. Στην συγκεκριμένη έρευνα έγινε η σύγκριση μεταξύ ενός τυπικού τσιμέντου Portland και η επιρροή που είχαν σε αυτό η προσθήκη τριών διαφορετικών φωσφονικών ενώσεων. Συγκεκριμένα έγινε η προσθήκη των HDTMP , EDTMP και HEDP. Έγινε η κατασκευή δοκιμίων από τα οποία λήφθηκαν δεδομένα θραύσης , SEM-EDS, XRD και IR σε διαστήματα 11,21,29 και 57 ημερών. Το αποτέλεσμα ήταν πως αυτές οι ενώσεις αναστέλλουν την ενυδάτωση του ασβεστίτη και τα δείγματα ήταν πολύ περισσότερο εύθραυστα.

ABSTRACT

Cement is one of the most commonly used materials these days. Various studies are being done on it to find better ways of exploiting it. In this particular research, a comparison was made between a standard Portland cement and the influence on it of the addition of three different phosphonic compounds. Specifically, HDTMP, EDTMP and HEDP were added. Specimens were fabricated and fragmented, where SEM-EDS, XRD and IR data were obtained at intervals of 11, 21, 29 and 57 days. The result was that these compounds inhibited the hydration of the calcite, and the samples were much more brittle.

ΠΕΡΙΕΧΟΜΕΝΑ

Κεφάλαιο 1^ο : Θεωρητικό Μέρος.

1.1 Θεωρία Τσιμέντου	9
1.2 Θεωρία Φωσφόρου.....	10
1.2.1 Φωσφορικές ενώσεις.....	10
1.2.1.1 Δομή	10
1.2.1.2 Χαρακτηριστικά	11
1.2.1.3 Χρήσεις.....	11
1.2.2 Φωσφονικές ενώσεις.....	11
1.2.2.1 Δομή.....	11
1.2.2.2 Χαρακτηριστικά	12
1.2.2.3 Χρήσεις.....	12
1.2.3 Αμμινοφωσφονικές ενώσεις.....	12
1.2.3.1 Δομή.....	12
1.2.3.2 Χαρακτηριστικά.....	13
1.2.3.3 Χρήσεις.....	13
Κεφάλαιο 2 ^ο : ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ.....	13
2.1 Προετοιμασία δειγμάτων.....	14
2.2 Θράυση Δοκιμίων.....	15
2.3 Scanning Electron Microscope (SEM) & Energy-Dispersive X-Ray Spectroscopy (EDS).....	23
2.4 Infrared spectra (IR) (Φάσμα υπερύθρων).....	32
2.5 X-Ray Diffraction.....	33
Κεφάλαιο 3 ^ο : Συζήτηση αποτελεσμάτων.....	38

ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ	39
ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ.....	40

Συντομογραφίες

HDTMP: hexamethylenediamine tetrakis (methyl phosphonic acid)

EDTMP: ethylenediamine tetrakis (methylene phosphonic acid)

HEDP : 1-hydroxyethylidenediphosphonate (etidrotic acid)

SEM: Scanning Electron Microscope

EDS: Energy Dispersive Spectroscopy

FT-IR: Fourier Transform – Infrared Spectroscopy

XRD: X-Ray Diffraction

Κεφάλαιο 1^ο : Θεωρητικό Μέρος.

1.1 Θεωρία Τσιμέντου^[1]

Το τσιμέντο είναι ένα από τα πιο σημαντικά υλικά στην κατασκευή, καθώς χρησιμεύει ως συνδετικό υλικό. Όταν αναμιγνύεται με νερό, άμμο και χαλίκια, δημιουργεί σκυρόδεμα. Η κύρια χημική ουσία στο τσιμέντο είναι το ασβέστιο, το οποίο συνήθως προέρχεται από ασβεστόλιθο. Το τσιμέντο κατασκευάζεται μέσω μιας σειράς χημικών αντιδράσεων που περιλαμβάνουν τη θέρμανση πρώτων υλών σε υψηλές θερμοκρασίες, γνωστές ως καύση, σε ειδικούς κλιβάνους.

Η κύρια μορφή του τσιμέντου είναι το τσιμέντο Portland το οποίο περιέχει τέσσερα κύρια συστατικά: το πυριτικό τριασβέστιο (C3S), το πυριτικό διασβέστιο (C2S), το αργλικό τριασβέστιο (C3A) και το αργλιούχος φερρίτης (C4AF). Καθένα από αυτά τα συστατικά παίζει έναν κρίσιμο ρόλο στην ανάπτυξη της αντοχής και στην ανθεκτικότητα του τελικού προϊόντος.

Κατά την ανάμιξη του τσιμέντου με νερό, ξεκινά η διαδικασία της ενυδάτωσης, όπου οι χημικές αντιδράσεις μεταξύ των συστατικών του τσιμέντου και του νερού παράγουν νέα προϊόντα που σκληραίνουν και αναπτύσσουν μηχανική αντοχή. Τα νέα προϊόντα είναι κρυσταλλικές φάσεις (πορτλανδίτης, τομπερμορίτης, ετρινγκίτης κλπ) και άμορφο υλικό, που με την πάροδο του χρόνου κρυσταλλώνεται. Η μικροδομή που δημιουργείται περιλαμβάνει κρυστάλλους από ασβεστίτη (που δημιουργείται από την ενανθράκωση του πορτλανδίτη) και μικροπορώδες υλικό, το οποίο προσδίδει στο σκυρόδεμα τις επιθυμητές ιδιότητες αντοχής και ανθεκτικότητας.

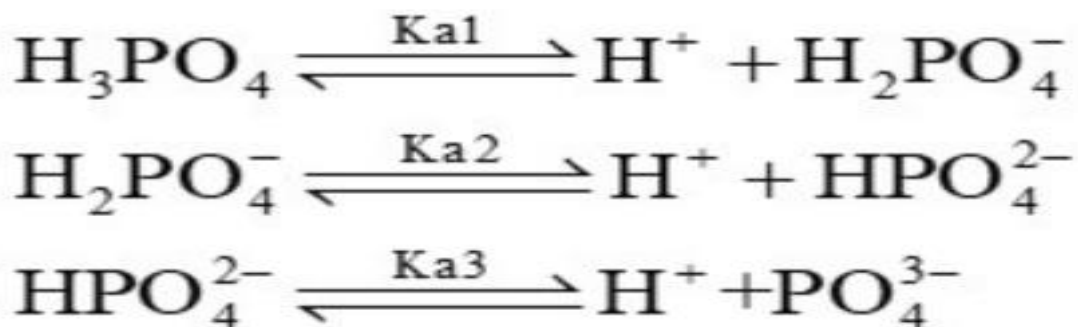
1.2 Θεωρία Φωσφόρου.

Ο φώσφορος P είναι το 15ο χημικό στοιχείο στον περιοδικό πίνακα με μοριακό βάρος περίπου 31 amu και ηλεκτρονιακή διαμόρφωση [Ne] 3s² 3p³ . Είναι πολύ δραστικό στοιχείο και δεν εμφανίζεται σε ελεύθερη μορφή στην φύση. Ανάλογα με τα στοιχεία που ενώνεται έχει διαφορετική ονομασία και ιδιότητες.

1.2.1 Φωσφορικές ενώσεις^[2]

1.2.1.1. Δομή

Οι φωσφορικές ενώσεις είναι άλατα ή εστέρες φωσφορικού οξέος και συμπεριλαμβάνουν το φωσφορικό ιόν PO₄³⁻ . Η μορφή μπορεί να είναι (RO)₃PO για οργανικές φωσφορικές ενώσεις ή M₃PO για ανόργανα άλατα (όπου M κάποιο μεταλλικό ιόν).



H₃PO₄
Φωσφορικό οξύ

H₂PO₄⁻
Δισόξινο
φωσφορικό

HPO₄²⁻
Όξινο φωσφορικό

PO₄³⁻
Φωσφορικό

Εικόνα 1.1: Το φωσφορικό οξύ σε διαφορετικές μορφές.

1.2.1.2 Χαρακτηριστικά.

Είναι εξαιρετικά δραστικές ενώσεις και μπορούν να σχηματίσουν διάφορα σύμπλοκα. Παράλληλα είναι βασικές ενώσεις για την ζωή, καθώς η ύπαρξή τους στο DNA και στο RNA είναι απαραίτητη για την παραγωγή της ενέργειας μέσω της τριφωσφορικής αδενίνης (ATP).

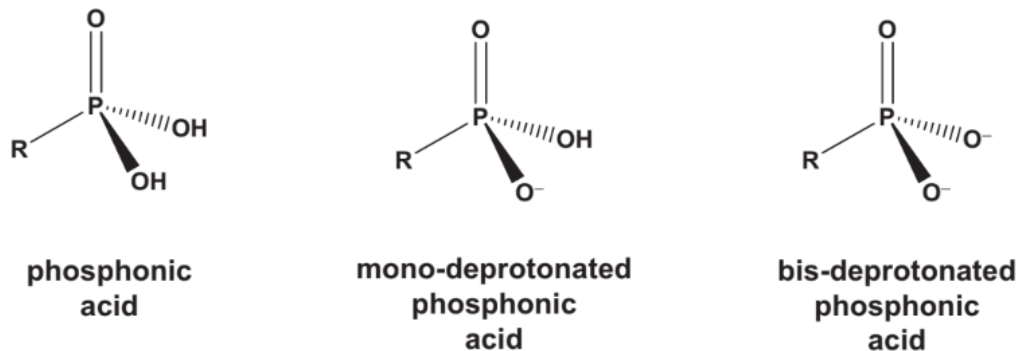
1.2.1.3 Χρήσεις.

Εκτός της ATP, τα φωσφορικά χρησιμοποιούνται και στα λιπάσματα, στα απορρυπαντικά, στα πρόσθετα τροφίμων και σε αποσκληρυντικά νερού.

1.2.2. Φωσφονικές ενώσεις^[3]

1.2.2.1 Δομή.

Οι φωσφονικές ενώσεις αποτελούνται από μια φωσφορική ομάδα η οποία είναι συνδεδεμένη με τρία άτομα οξυγόνου και ένα άτομο άνθρακα $RPO(OH)_2$.



Εικόνα 1.2 : Τρεις διαφορετικές μορφές που μπορεί να πάρει ένα φωσφονικό οξύ.

1.2.2.2 Χαρακτηριστικά.

Είναι σταθερές ενώσεις με μεγάλη αντίσταση στην υδρόλυση και την οξείδωση. Μπορούν να δημιουργήσουν χηλικές ενώσεις με μεταλλικά ιόντα, κάνοντάς τα περισσότερο χρήσιμα σε διάφορες εφαρμογές όπως στην επεξεργασία νερού και στα απορρυπαντικά.

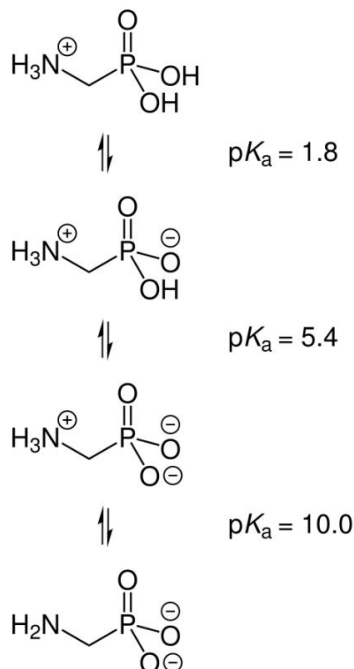
1.2.2.3 Χρήσεις.

Μερικές εφαρμογές τους είναι πως αποτελούν ως αναστολείς αλάτων στην επεξεργασία νερού, σε γεωργικές καλλιέργειες ως ζιζανιοκτόνα και στην ιατρική όπως τα διφωσφονικά για τη θεραπεία της οστεοπόρωσης.

1.2.3 Αμινοφωσφονικές ενώσεις^[4]

1.2.3.1 Δομή.

Τα αμινοφωσφονικά είναι παράγωγα φωσφονικών με μια αμινομάδα συνδεδεμένη με το άτομο άνθρακα που συνδέεται με το άτομο του φωσφόρου, η γενική τους μορφή είναι $(R_2N)PO(OH)_2$.



Εικόνα 1.3: Πρωτονιωμένες / Αποπρωτιωμένες μορφές της πιο απλής αμινο-φωσφονικής ένωσης.

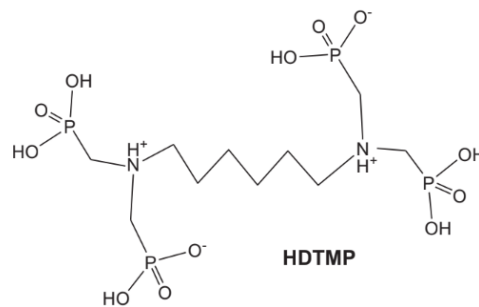
Συνδέονται με μεταλλικά ιόντα καθώς έχουν πολύ καλές χηλικές ιδιότητες. Είναι ευέλικτα και μπορούν να χρησιμοποιηθούν σε διάφορες χημικές αντιδράσεις λόγω της παρουσίας της φωσφονικής ομάδας αλλά και της αμινομάδας.

1.3.3 Χρήσεις.

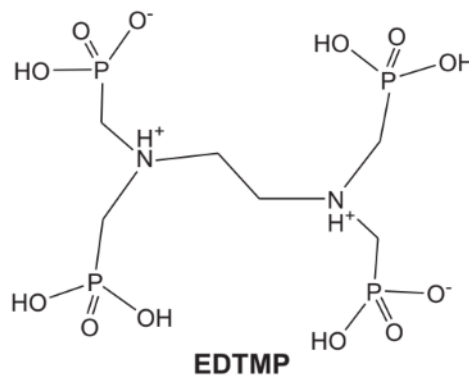
Οι πιο βασικές λειτουργίες των αμινοφωσφονικών είναι ως αναστολείς στην δημιουργία αλάτων και στην επεξεργασία συστημάτων νερού, ως ενδιάμεσα στην σύνθεση φαρμακευτικών και αγροχημικών και τέλος χρησιμοποιούνται στην ανάπτυξη νέων υλικών και καταλυτών.

Κεφάλαιο 2^ο : ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ

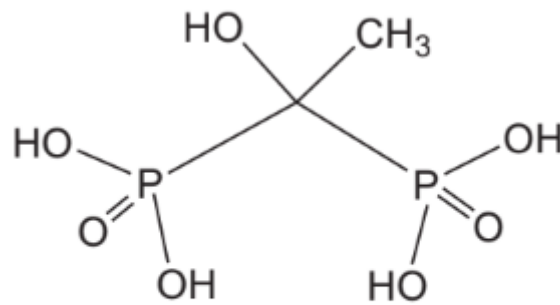
Στην παρούσα διπλωματική εργασία έχουν ληφθεί τρεις διαφορετικές ενώσεις^[5], από τις οποίες η μια είναι φωσφονική και οι άλλες δύο είναι αμινοφωσφονικές. Συγκεκριμένα οι ενώσεις που χρησιμοποιήθηκαν είναι :



Εικόνα 2.1 : hexamethylenediamine tetrakis (methyl phosphonic acid).



Εικόνα 2.2 : ethylenediamine tetrakis (methylene phosphonic acid).

**HEDP**

Εικόνα 2.3 : 1-hydroxyethylidenediphosphonate (etidrotic acid).

Οι παραπάνω ενώσεις λήφθηκαν σε υδατικά διαλύματα των 23% , 25.4% και 60% w/v αντίστοιχα ώστε να χρησιμοποιηθούν για την παρασκευή των δειγμάτων.

2.1 Προετοιμασία δειγμάτων.

Κατά την πειραματική διαδικασία ζυγίστηκαν 550g στερεού κλίνκερ τα οποία ενώ βρίσκονταν υπό ανάδευση σε συγκεκριμένο μηχάνημα προστίθενται σταδιακά 230-235 ml απιονισμένου νερού για την προετοιμασία του τυφλού δείγματος. Για τις ενώσεις HDTMP και EDTMP χρησιμοποιήθηκαν 60 ml από τα υδατικά διαλύματα και περίπου 170 ml νερού , αλλά από το HEDP λήφθηκαν 25 ml και 205 ml νερού. Με αυτόν τον τρόπο λήφθηκαν περίπου ίδιες ποσότητες φωσφονικών σε κάθε δείγμα. Αφού έχει γίνει ομοιόμορφο το υλικό που αναδεύεται, μεταφέρθηκε σε ειδικά διαμορφωμένα καλούπια ώστε να στεγνώσει και να πάρει το κατάλληλο σχήμα. Μεγάλη προσοχή πρέπει να υπάρχει κατά την τοποθέτηση του ρευστού στα καλούπια καθώς υπάρχει περίπτωση να εγκλωβιστεί αέρας ανάμεσα στις στρώσεις, το οποίο μπορεί να οδηγήσει σε πειραματικό σφάλμα. Έπειτα αφέθηκαν τα δοκίμια να ωριμάσουν σε έναν ειδικά διαμορφωμένο θάλαμο ο οποίος διατηρεί συνθήκες περιβάλλοντος και υψηλή υγρασία.

2.2 Θράυση Δοκιμίων.

Αφού ολοκληρωθεί η διαδικασία της ωρίμανσης ακολουθεί πρώτα η θράυση των δειγμάτων. Η διαδικασία της θράυσης έγινε με το μηχάνημα MTS 815 που ασκούσε την πίεση στα δοκίμια και μετρούσε την μετατόπισή τους, αποθηκεύοντας τα δεδομένα σε ένα αρχείο excel. Στην συνέχεια αφού δόθηκαν οι διαστάσεις των δοκιμίων και έγινε η επεξεργασία των δεδομένων^[6] υπολογίστηκε η τιμή της ορθής τάσης σ (stress) (άξονας x' x) που ορίζεται ως η δύναμη ανά μονάδα επιφάνειας που δρα σε ένα υλικό.

$$\sigma = F/A \text{ (Pa)}$$

F = η δύναμη που ασκείται από το μηχάνημα (N)

A = η επιφάνεια που ασκείται η δύναμη (cm^2)

Επίσης υπολογίστηκε η τάση ορθής παραμόρφωσης ϵ (strain) (άξονας y' y) που είναι η σχετική παραμόρφωση σε σχέση με την κατάσταση ισορροπίας.

$$\epsilon = \Delta l/h \text{ (καθαρός αριθμός)}$$

Δl = η παραμόρφωση (cm)

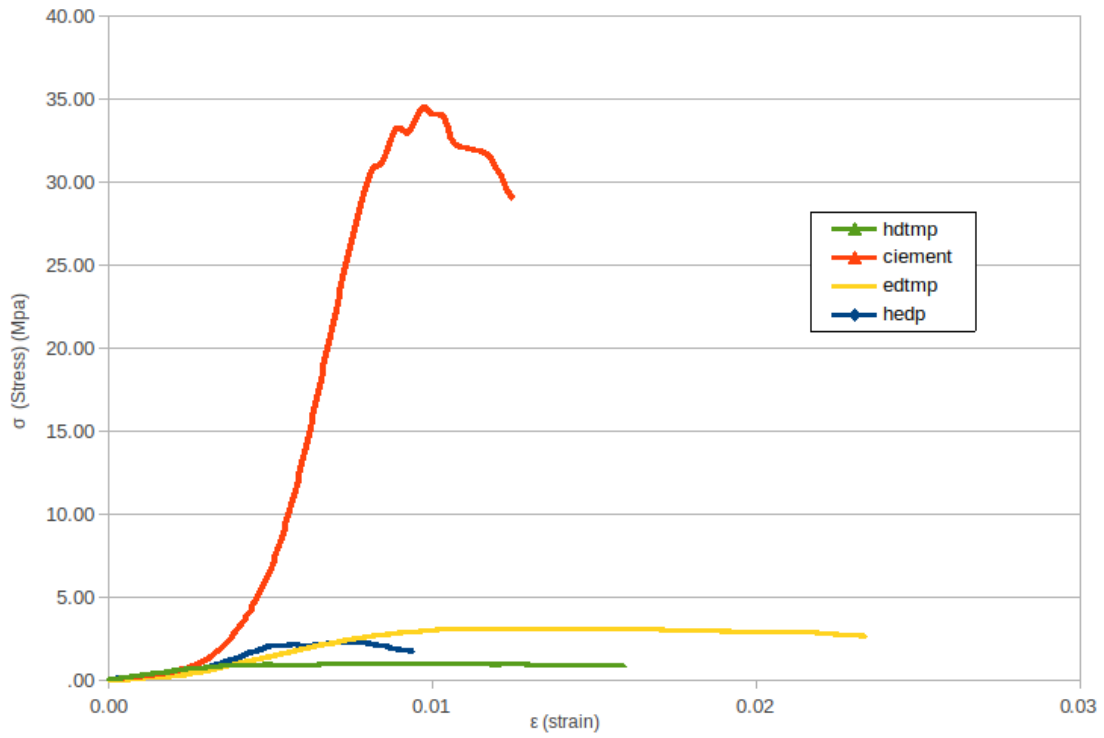
h = το συνολικό ύψος του δοκιμίου (cm)

Τέλος από κάθε καμπύλη τάσης/παραμόρφωσης υπολογίστηκε και το μέτρο ελαστικότητας Young^[7]:

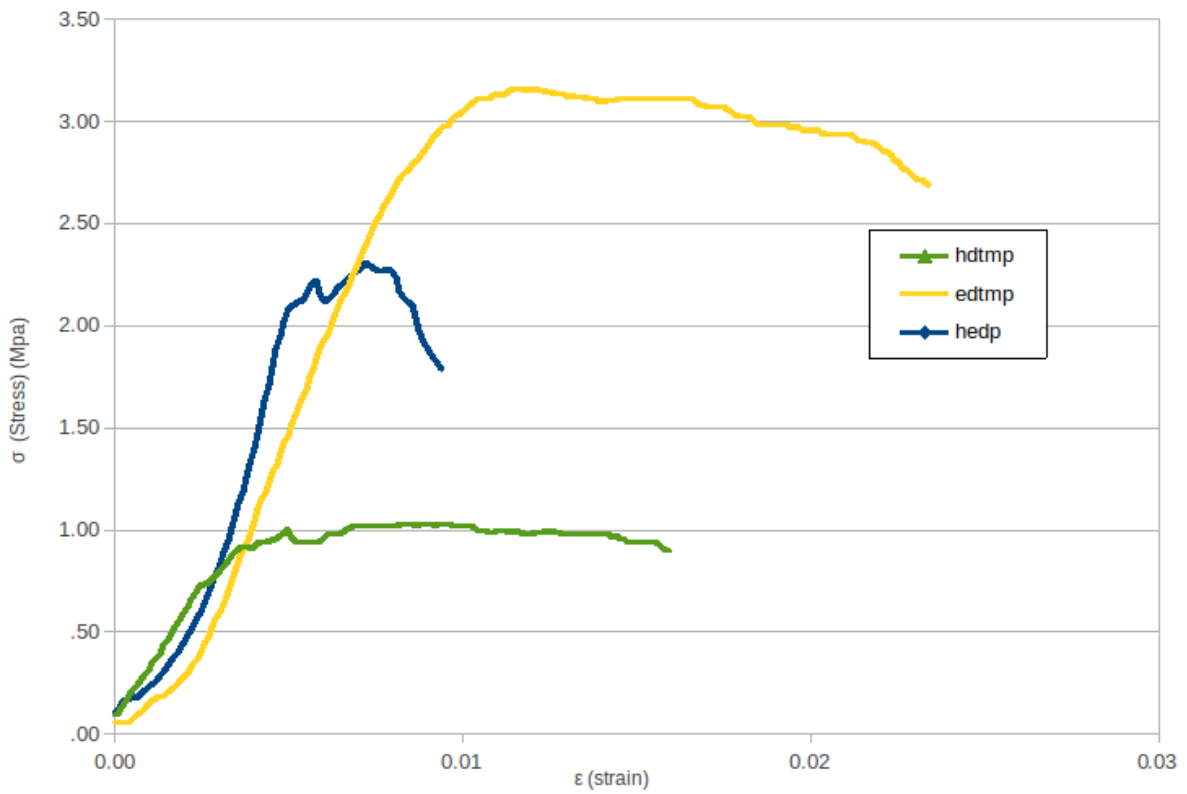
$$E = \Delta\sigma/\Delta\epsilon \text{ (Pa)}$$

δηλαδή την αντίσταση που παρουσιάζει το δείγμα στην παραμόρφωσή του. Σύμφωνα με τον Young , το μέτρο της ελαστικότητας λαμβάνεται από τις τιμές καμπύλης όπου υπάρχει γραμμική σχέση μεταξύ τάσης και παραμόρφωσης.

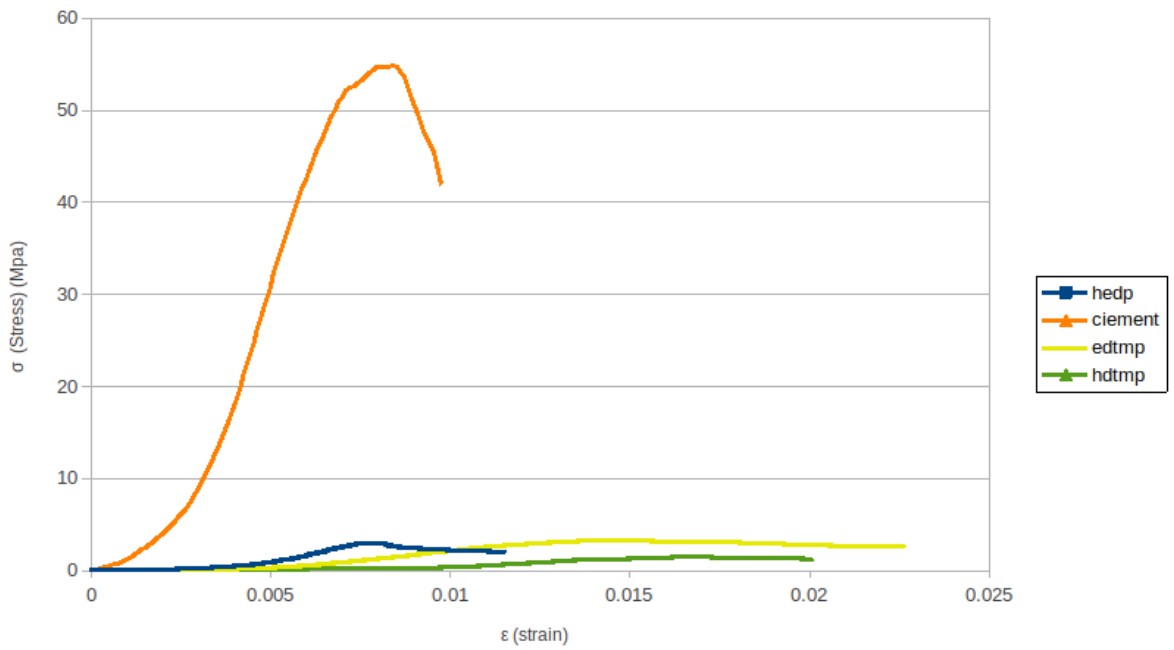
Ακολουθούν τα διαγράμματα τάσης/παραμόρφωσης:



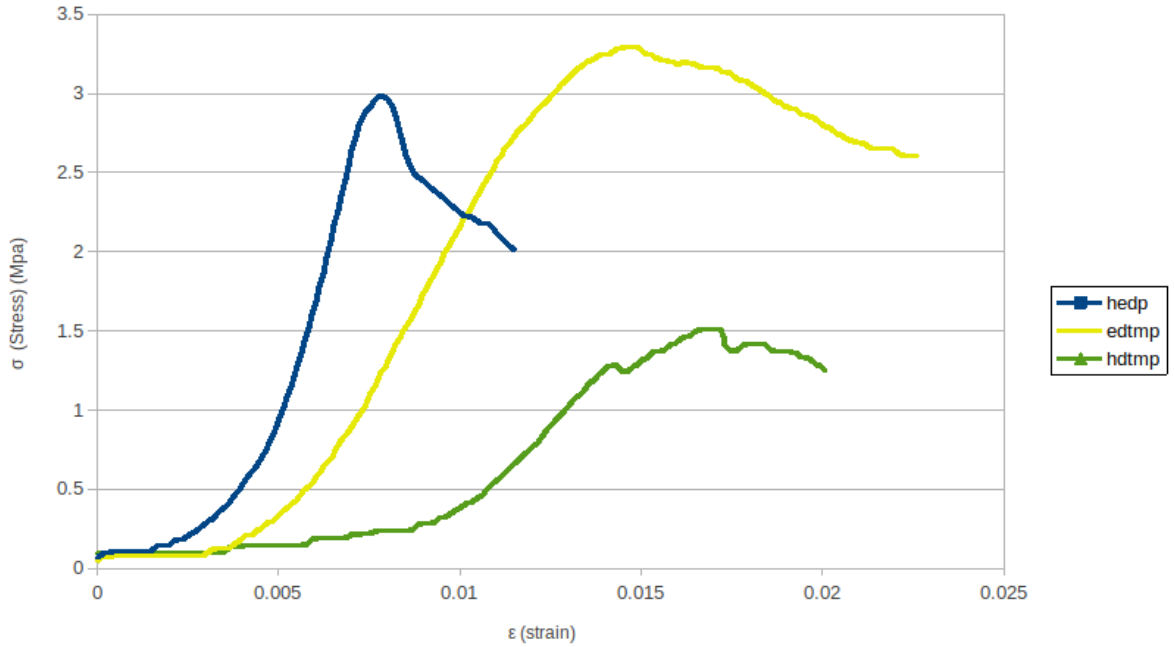
Διάγραμμα 2.2.1: τεστ θραύσης την 11η μέρα.



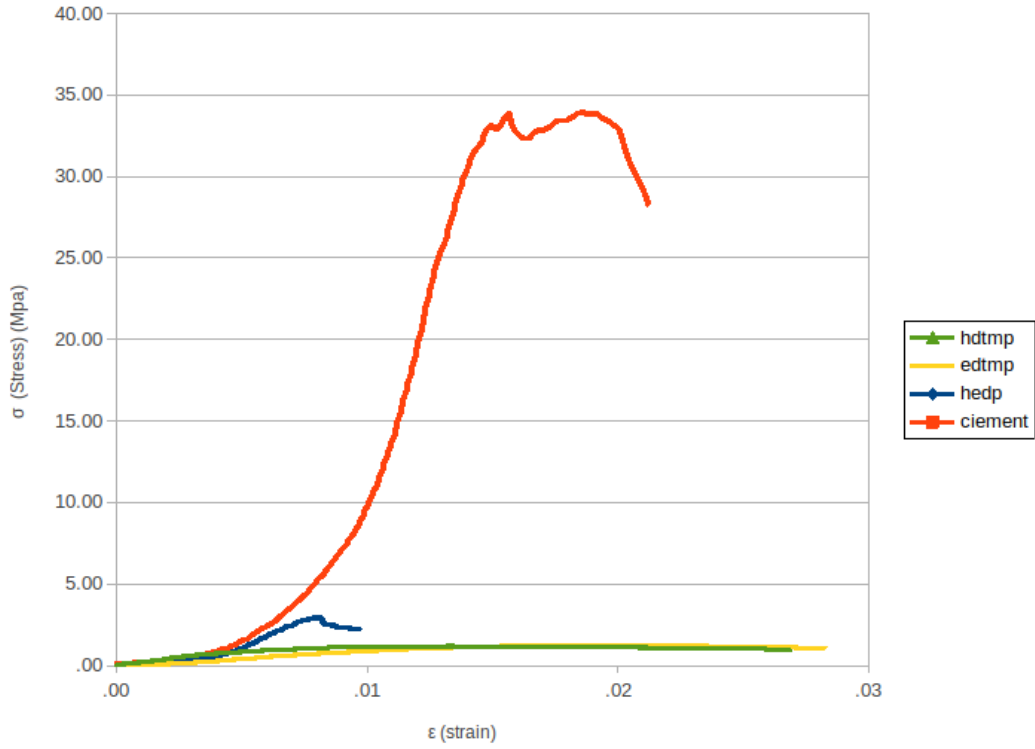
Διάγραμμα 2.2.2: τεστ θραύσης την 11η μέρα χωρίς το τυφλό δείγμα .



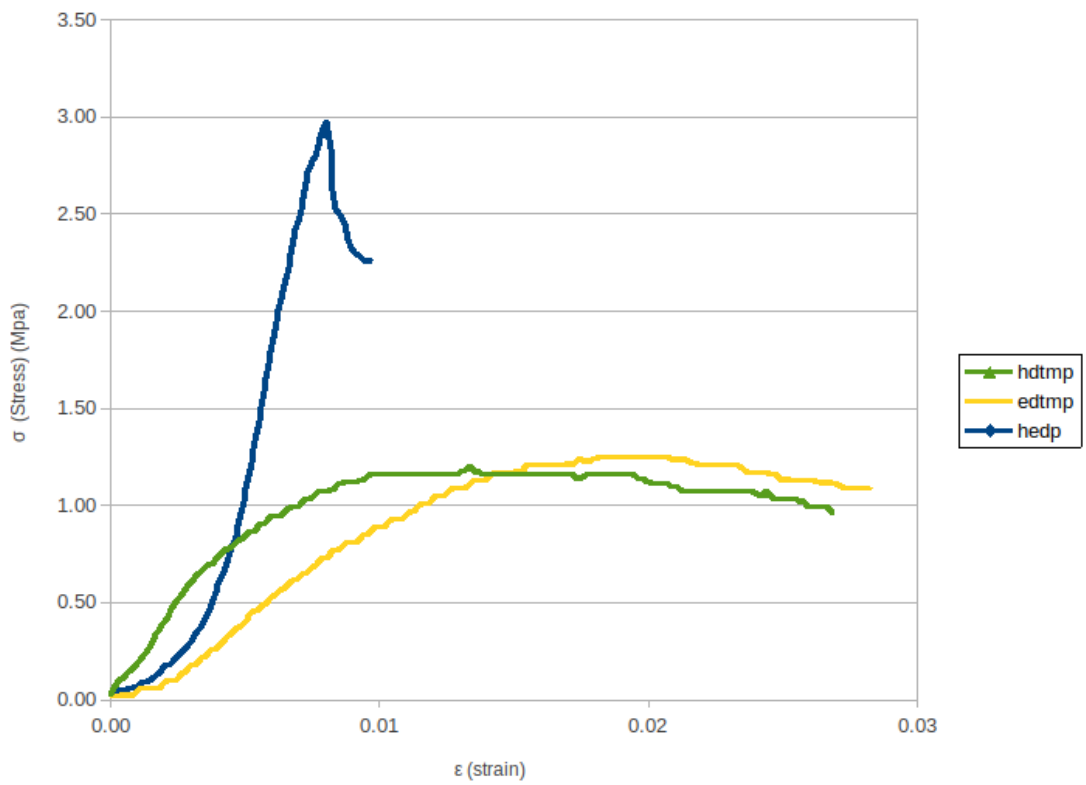
Διάγραμμα 2.2.3: τεστ θραύσης την 21η μέρα .



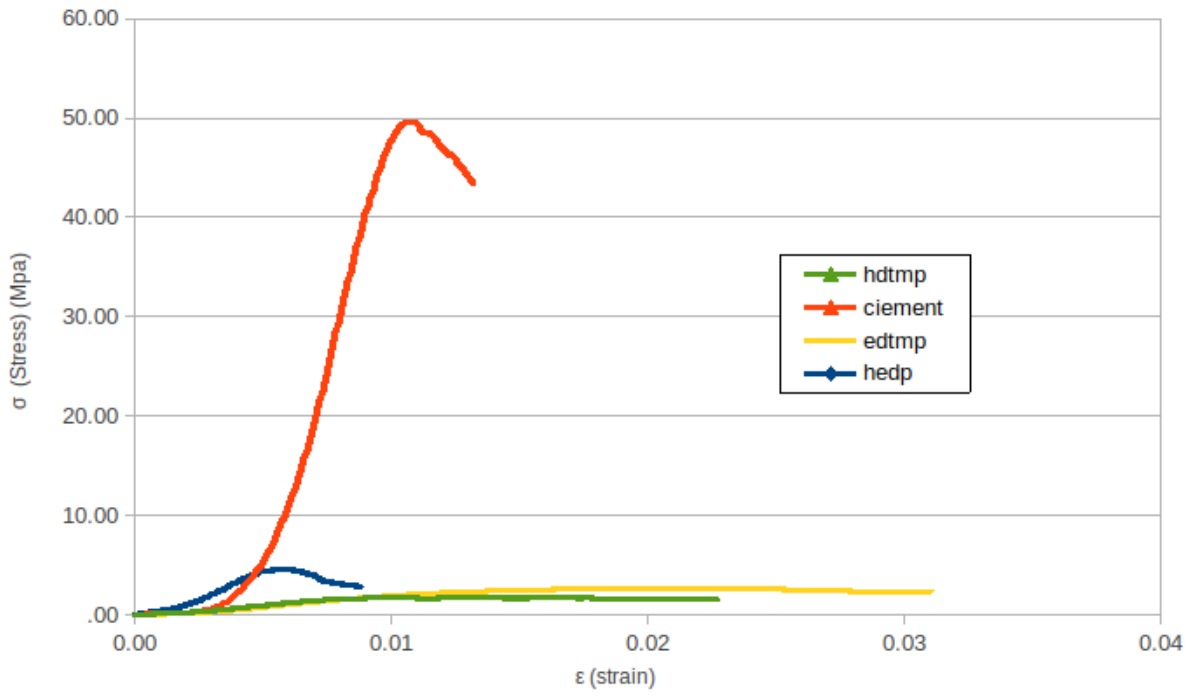
Διάγραμμα 2.2.4: τεστ θραύσης την 21η μέρα χωρίς το τυφλό δείγμα .



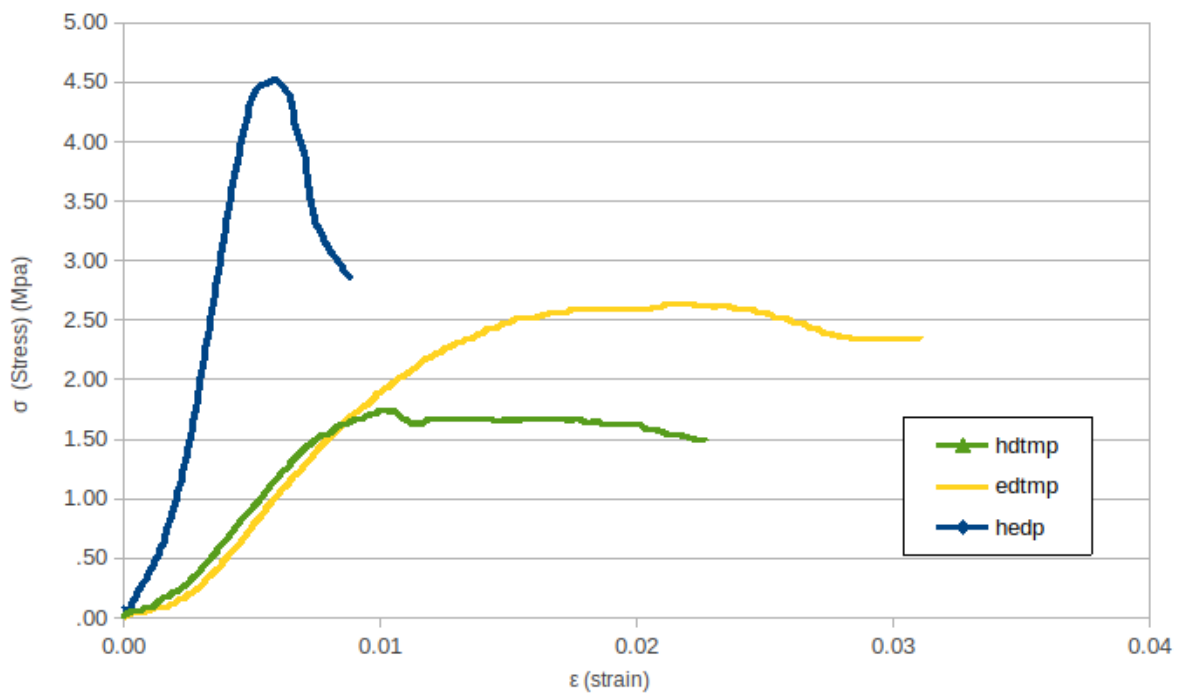
Διάγραμμα 2.2.5: τεστ θραύσης την 29η μέρα.



Διάγραμμα 2.2.6: τεστ θραύσης την 29η μέρα χωρίς το τυφλό δείγμα .

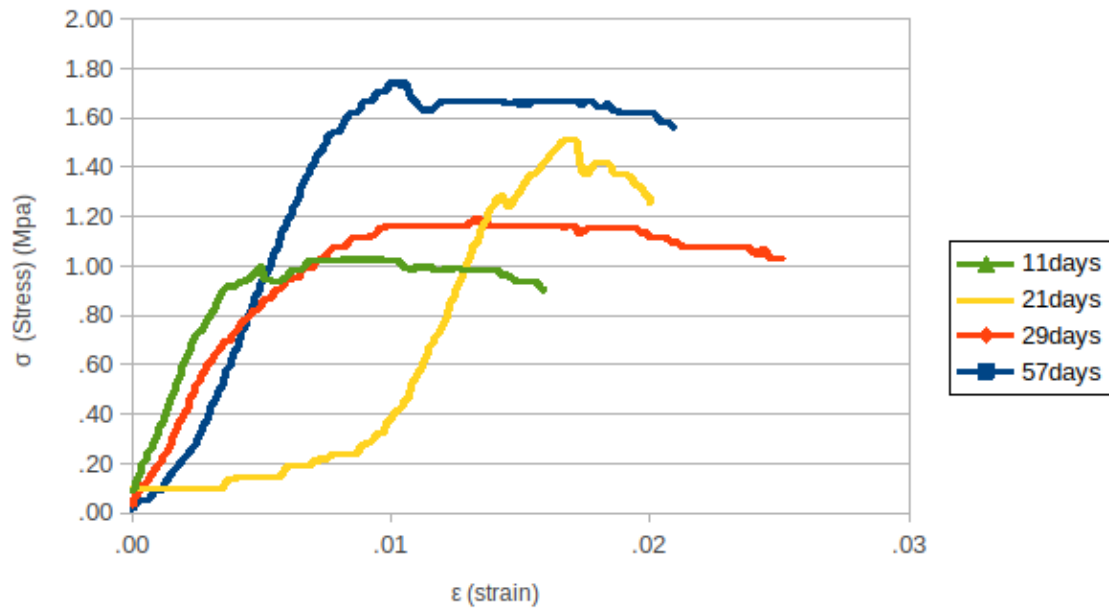


Διάγραμμα 2.2.7: τεστ θραύσης την 57η μέρα.

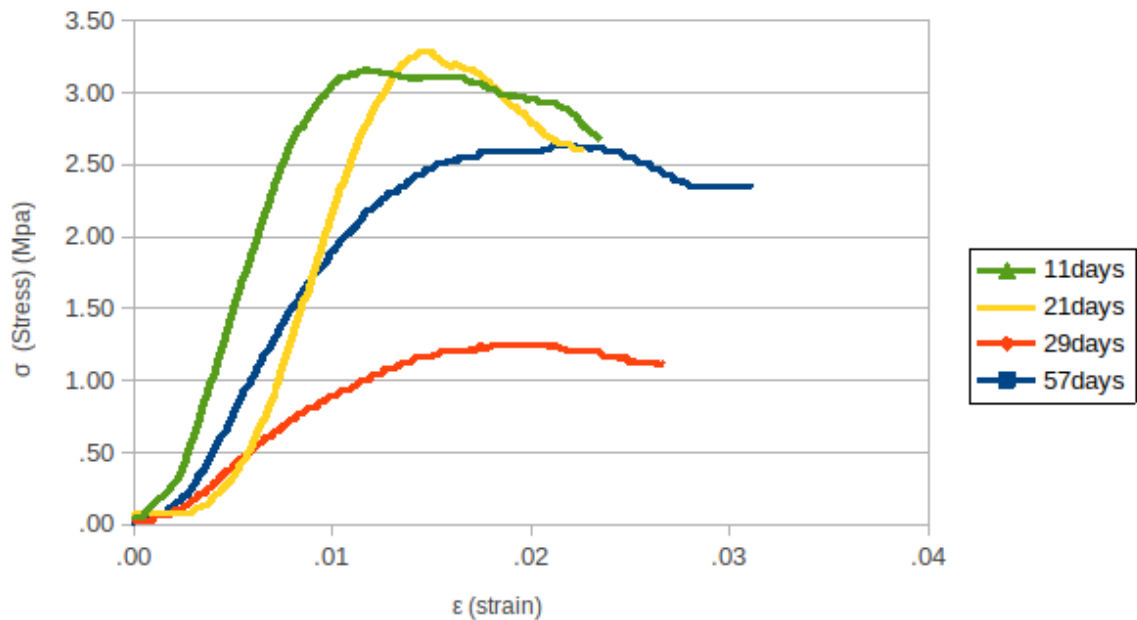


Διάγραμμα 2.2.8: τεστ θραύσης την 57η μέρα χωρίς το τυφλό δείγμα .

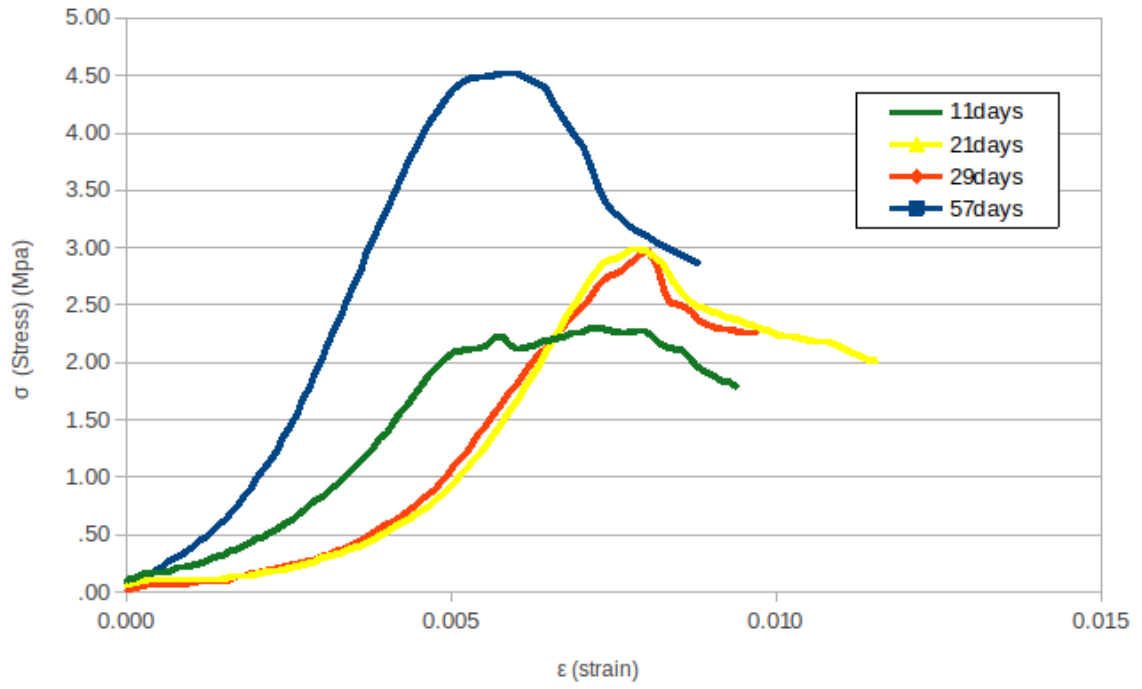
Συνεχίζουμε με την σύγκριση των δειγμάτων μεταξύ των ίδιων σε διαφορετικές μέρες :



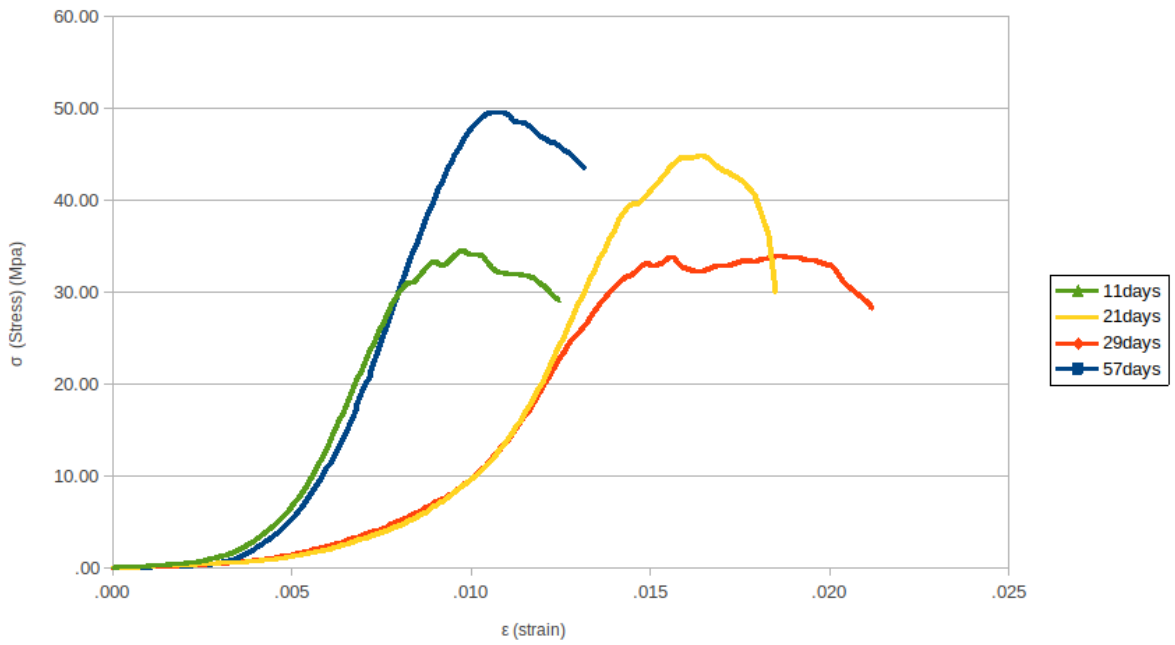
Διάγραμμα 2.2.9: Hexamethylenediamine tetra (methylene phosphonic acid) σε βάθος χρόνου.



Διάγραμμα 2.2.10 : Ethylenediamine Tetra(methylenephosphonic acid) σε βάθος χρόνου.



Διάγραμμα 2.2.11 : Etidronic Acid σε βάθος χρόνου.



Διάγραμμα 2.2.12: Tuφλό δείγμα σε βάθος χρόνου.

Μέσοι όροι (Μ.Ο.)	Τυφλό δείγμα τσιμέντου με νερό.	Hexamethylene diamine tetra (methylene phosphonic acid)	Ethylenediamin e Tetra(methylene phosphonic acid)	Etidronic Acid
Ε στην 11η μέρα θραύσης	6,249.53	255.08	349.36	614.51
Ε στην 21η μέρα θραύσης	8,595.82	197.53	342.06	1006.19
Ε στην 29η μέρα θραύσης	8,355.68	169.16	74.17	503.49
Ε στην 57η μέρα θραύσης	11,039.91	208.80	206.75	935.13
σ στην 11η μέρα θραύσης	33.79	1.04	3.01	2.45
σ στην 21η μέρα θραύσης	45.88	1.42	2.97	3.28
σ στην 29η μέρα θραύσης	37.71	1.13	1.12	2.37
σ στην 57η μέρα θραύσης	52.09	1.57	2.66	3.95

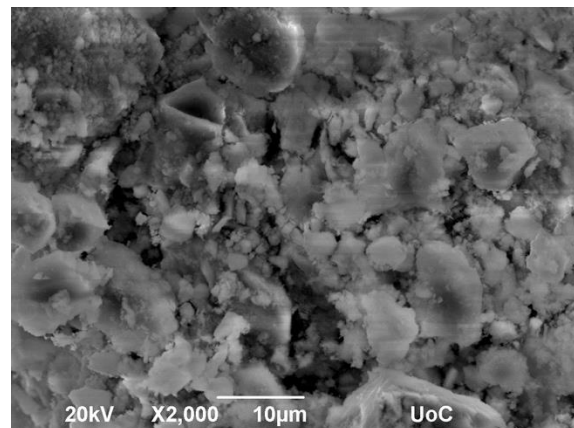
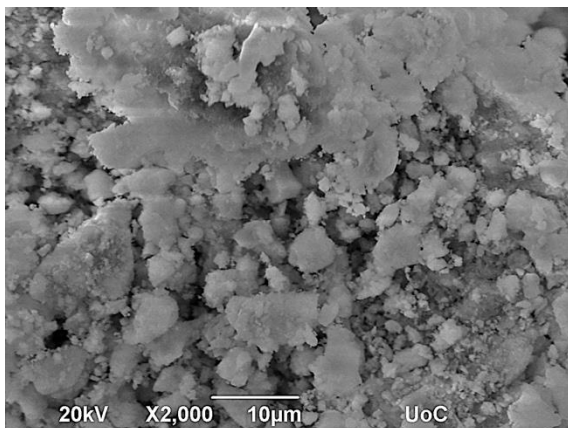
Πίνακας 2.2.1: τιμές μέσου όρου μέγιστης τιμής σ και E , ανάλογα με την ένωση/ημερομηνία.

Παρατηρείται πως για τον μέσο όρο των τιμών του μέτρου ελαστικότητας E της 29ης μέρας για τα δείγματα του Ethylenediamine Tetra(methylenephosphonic acid) δεν είναι η αναμενόμενη καθώς διαφέρει αρκετά από τις υπόλοιπες. Αυτό οφείλεται σε κάποιο πειραματικό σφάλμα όπου εξαιτίας αυτού λαμβάνεται και η αντίστοιχη τιμή.

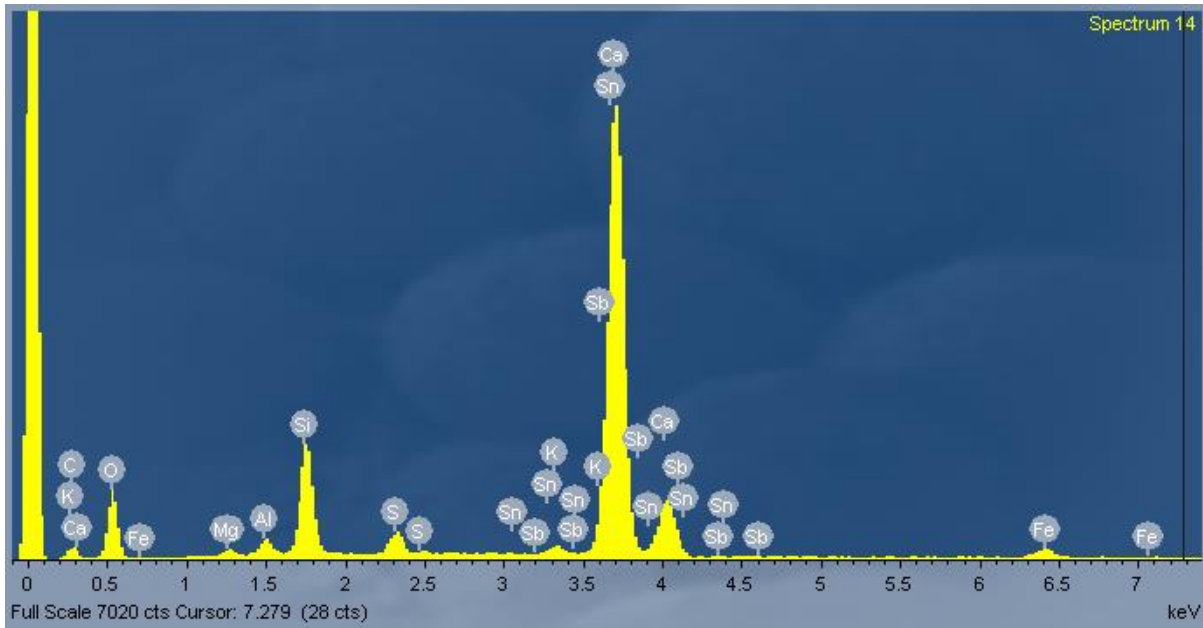
2.3. Ηλεκτρονική Μικροσκοπία Σάρωσης (SEM) & Φασματοσκοπία εκπομπής ακτίνων-X με διασπορά ενεργειών (EDS)

Με την χρήση του ηλεκτρονικού μικροσκοπίου λήφθηκαν φωτογραφίες σε υψηλές μεγεθύνσεις (x2000 και x4000) μόνο για τα δείγματα τα οποία είχαν ωριμάσει και θραύτηκαν την 29η και την 57η μέρα. Παράλληλα έγινε λήψη των αναλογιών των στοιχείων στις συγκεκριμένες περιοχές με την τεχνολογία του EDS.

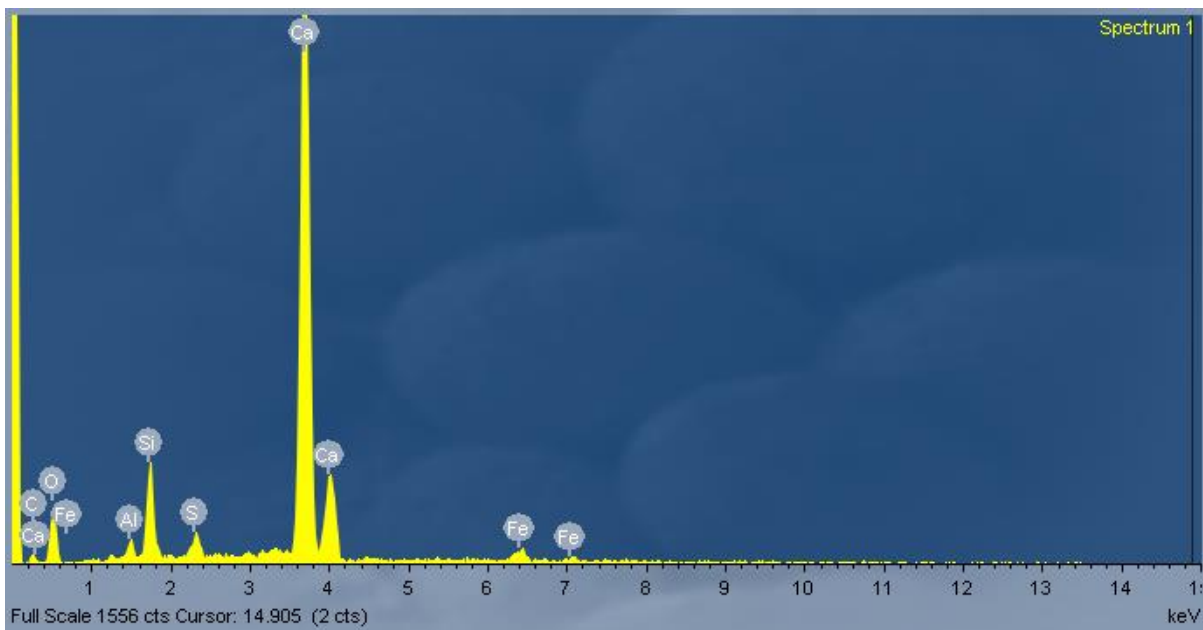
Ακολουθούν ενδεικτικές λήψεις που έγιναν την 31η και την 59η μέρα καθώς και οι αναλύσεις των στοιχείων τους :



Εικόνα 2.3.1: Τυφλό δείγμα τσιμέντου με νερό, 29 και 57 μέρες ωρίμανση.



Διάγραμμα 2.3.1 : Τυφλό δείγμα τσιμέντου με νερό, 29 μέρες ωρίμανση.



Διάγραμμα 2.3.2: Τυφλό δείγμα τσιμέντου με νερό, 57 μέρες ωρίμανση.

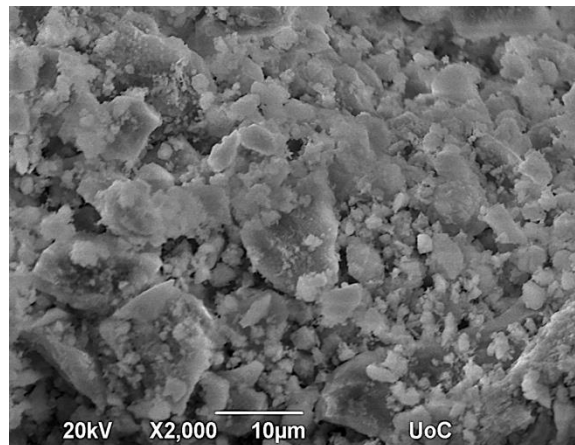
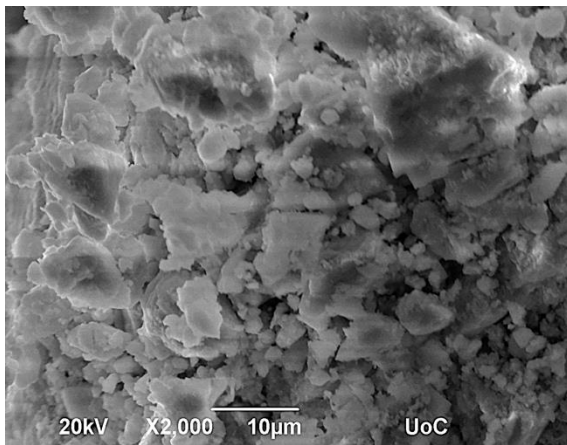
Με την ανάλυση των δεδομένων του EDS προκύπτουν οι εξής διαφορές :

Στοιχείο	Βάρος%	Βάρος%
C K	3.35	6.90
O K	59.30	50.45
Na K	-	-

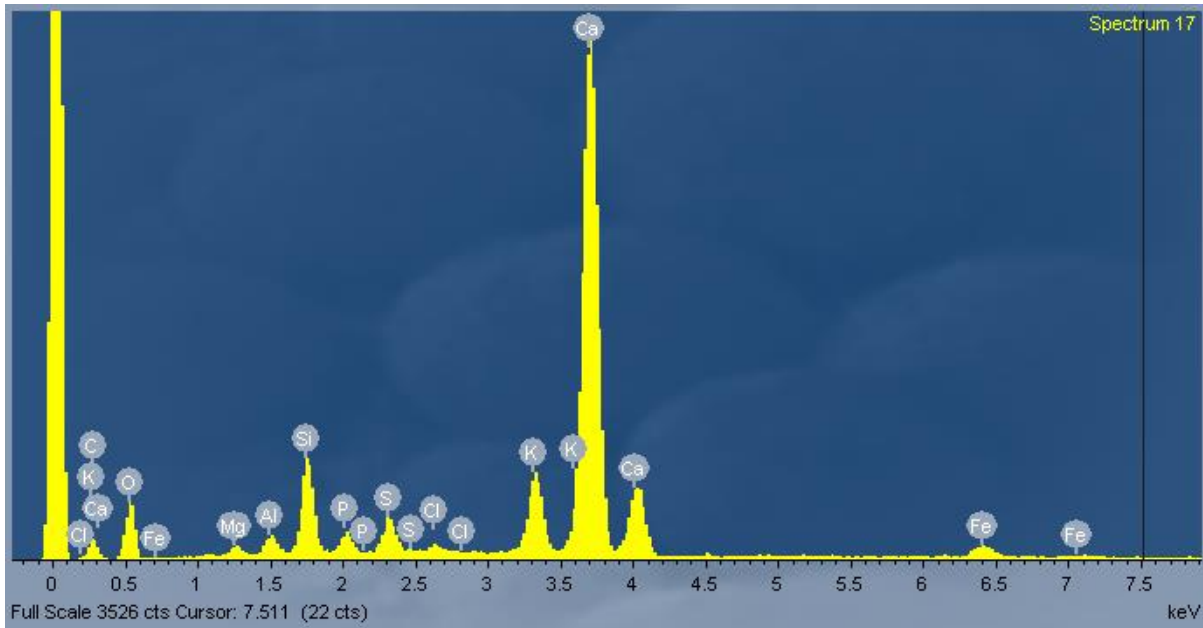
Mg K	0.49	-
Al K	0.85	0.89
Si K	5.87	4.84
P K	-	-
S K	1.17	1.01
Cl K	-	-
K K	0.54	-
Ca K	26.26	34.68
Fe K	1.01	1.23

Πίνακας 2.3.1: Διαφορά του ποσοστού βάρους μεταξύ των παραπάνω δειγμάτων.

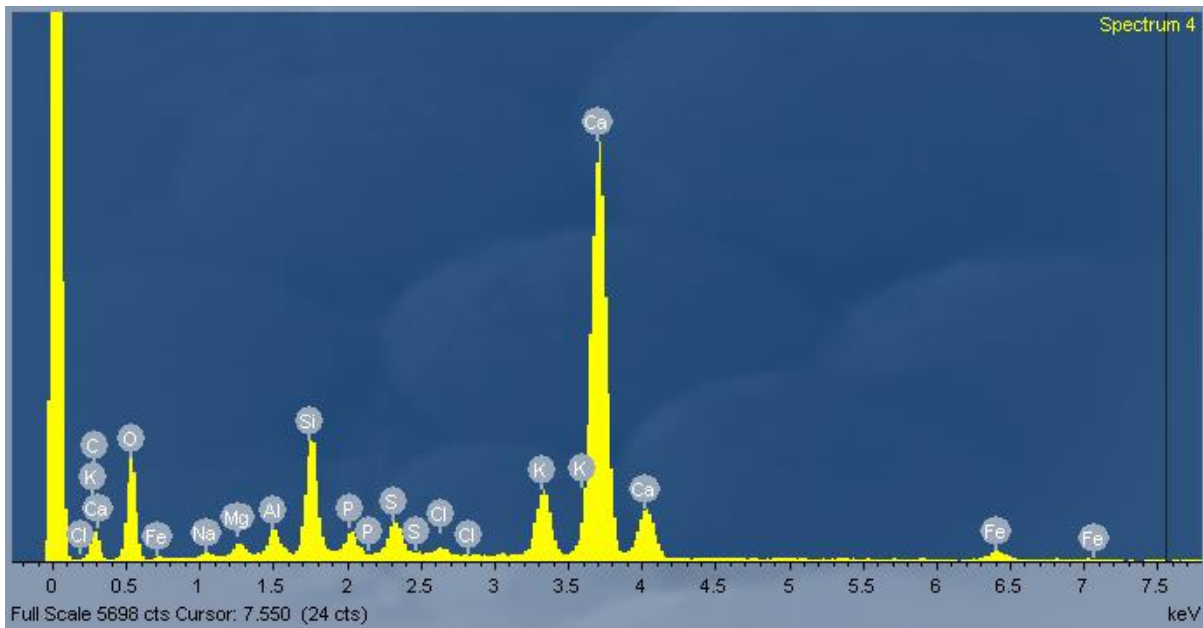
(Πράσινο 29 μέρες ωρίμανσης και κίτρινο 57 μέρες)



Εικόνα 2.3.2: Δείγμα με Hexamethylenediamine tetra(methylene phosphonic acid) με 29 μέρες και 57 μέρες ωρίμανσης αντίστοιχα.



Διάγραμμα 2.3.3: Δείγμα με Hexamethylenediamine tetra(methylene phosphonic acid) με 29 μέρες ωρίμανσης.



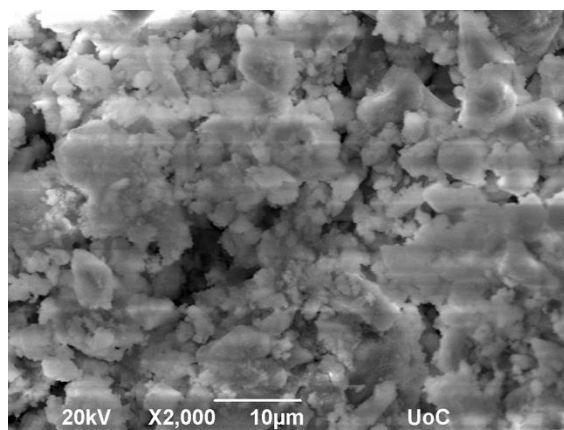
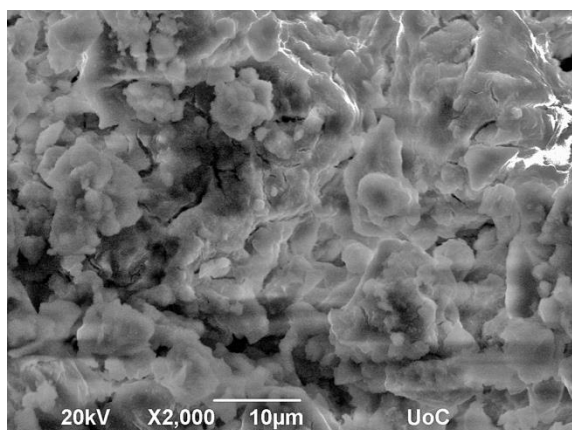
Διάγραμμα 2.3.4: Δείγμα με Hexamethylenediamine tetra(methylene phosphonic acid) με 57 μέρες ωρίμανσης.

Με την ανάλυση των δεδομένων του EDS προκύπτουν οι εξής διαφορές :

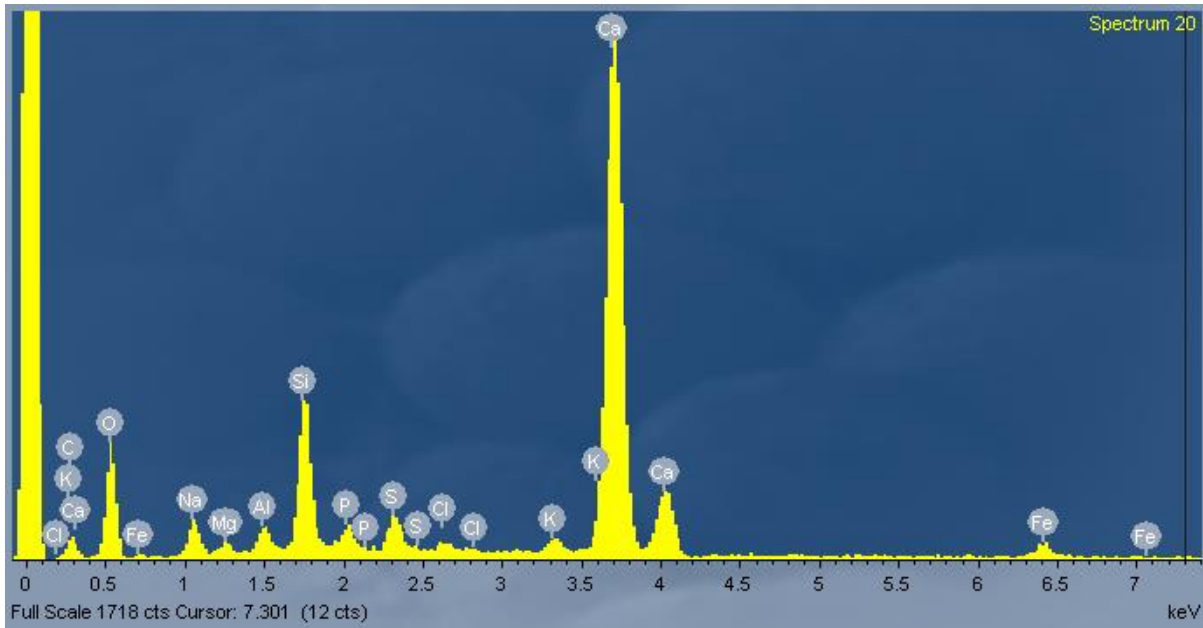
Στοιχείο	Βάρος%	Βάρος%
----------	--------	--------

C K	11.19	19.78
O K	49.03	53.24
Na K	-	0.36
Mg K	0.65	0.62
Al K	0.85	0.88
Si K	4.25	4.08
P K	1.02	0.78
S K	1.46	1.15
Cl K	0.27	0.26
K K	3.39	2.29
Ca K	26.74	15.92
Fe K	1.16	0.65

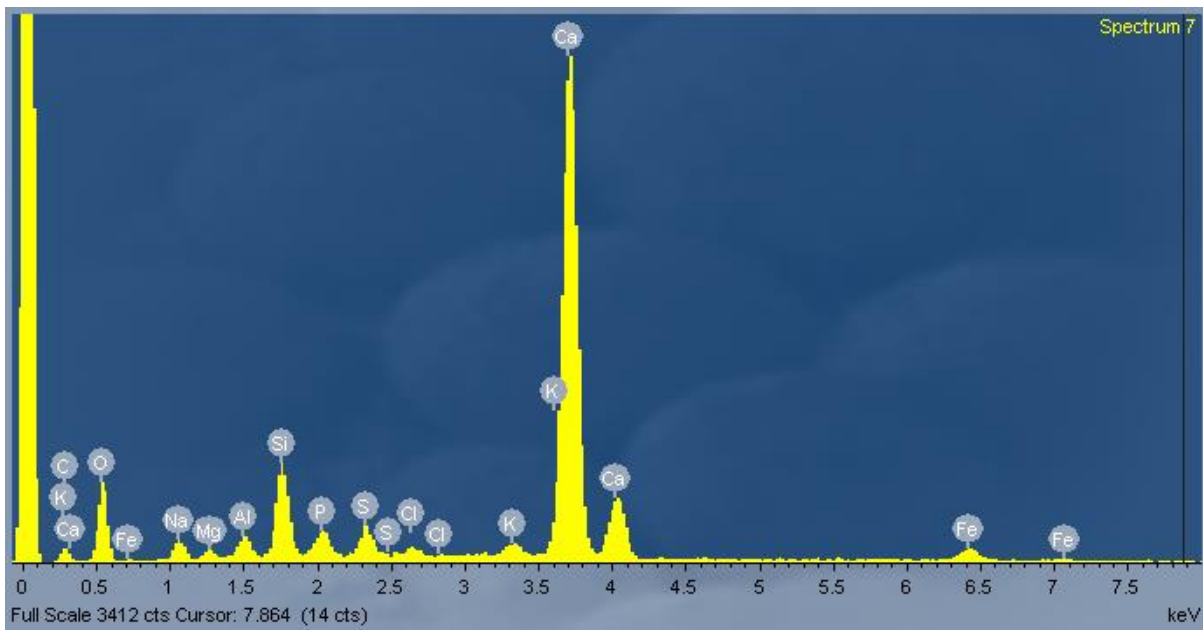
Πίνακας 2.3.2: Διαφορά του ποσοστού ατομικού βάρους μεταξύ των παραπάνω δειγμάτων. (Πράσινο 29 μέρες ωρίμανσης και κίτρινο 57 μέρες)



Εικόνα 2.3.3: Δείγμα με Ethylenediamine Tetra(methylenephosphonic acid) με 29 μέρες και 57 μέρες ωρίμανσης αντίστοιχα.



Διάγραμμα 2.3.5: Δείγμα με Ethylenediamine Tetra(methylene phosphonic acid) με 29 μέρες ωρίμανσης .



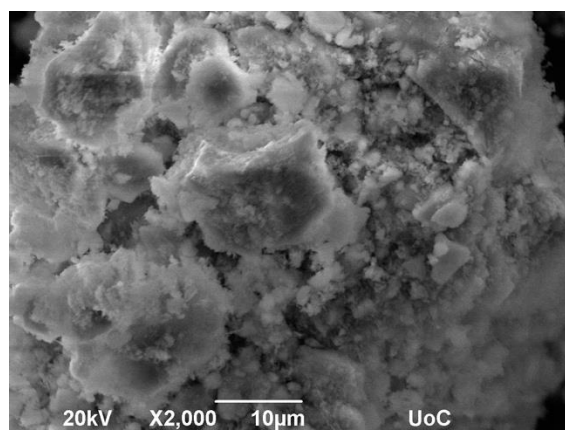
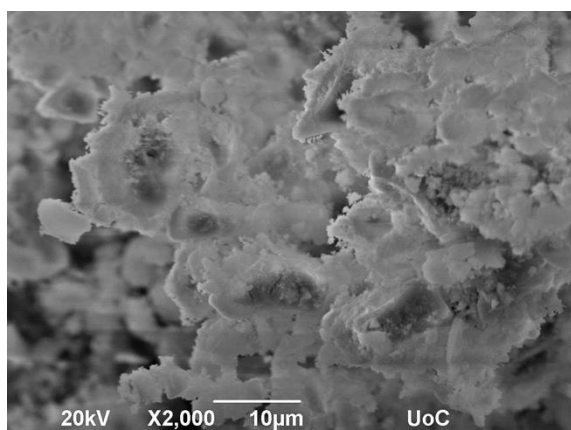
Διάγραμμα 2.3.6: Δείγμα με Ethylenediamine Tetra(methylene phosphonic acid) με 57 μέρες ωρίμανσης.

Με την ανάλυση των δεδομένων του EDS προκύπτουν οι εξής διαφορές :

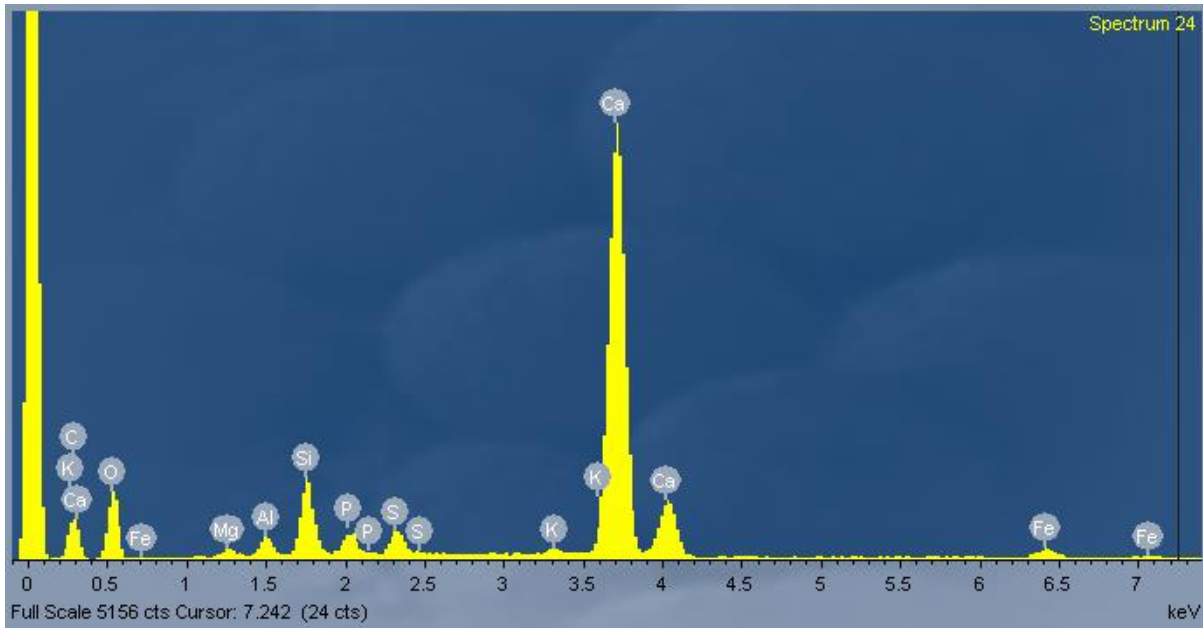
Στοιχείο	Βάρος%	Βάρος%
C K	12.11	11.25
O K	56.22	54.08
Na K	2.62	2.04

Mg K	0.51	0.51
Al K	0.86	0.92
Si K	4.99	4.01
P K	0.78	1.13
S K	1.13	1.19
Cl K	0.28	0.31
K K	0.49	0.49
Ca K	19.17	23.01
Fe K	0.84	1.04

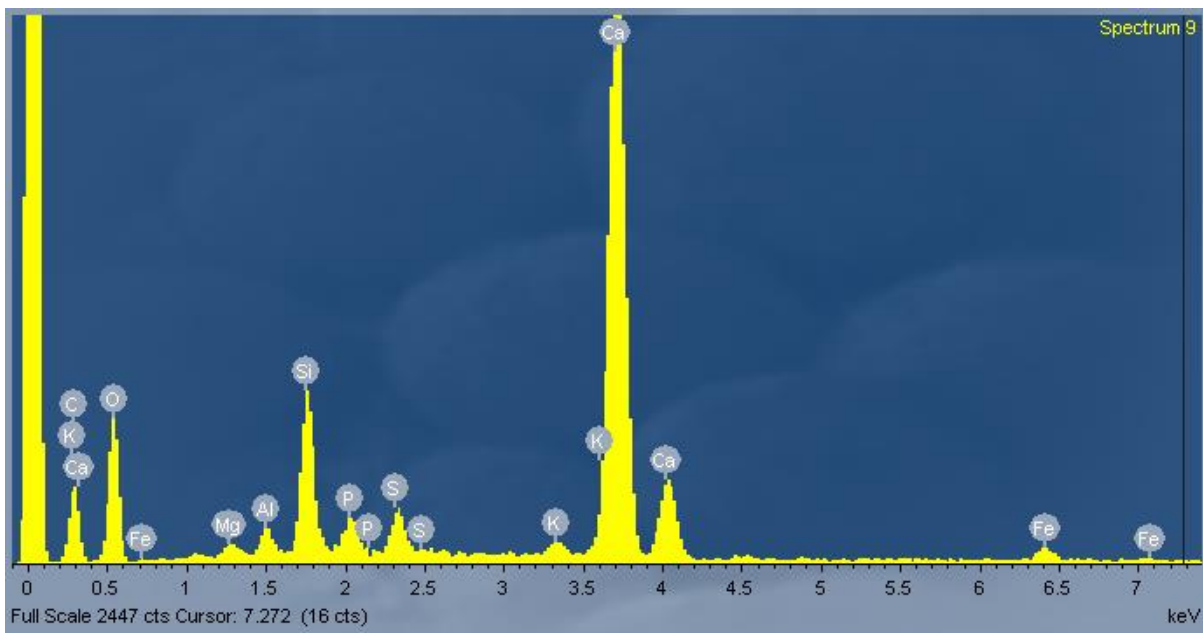
Πίνακας 2.3.3: Διαφορά του ποσοστού βάρους μεταξύ των παραπάνω δειγμάτων.
(Πράσινο 29 μέρες ωρίμανσης και κίτρινο 57 μέρες)



Εικόνα 2.3.4: Δείγμα με Etidronic Acid με 29 και 57 μέρες ωρίμανση αντίστοιχα.



Διάγραμμα 2.3.7: Δείγμα με Etidronic Acid με 29 μέρες ωρίμανση.



Διάγραμμα 2.3.8: Δείγμα με Etidronic Acid με 57 μέρες ωρίμανση.

Με την ανάλυση των δεδομένων του EDS προκύπτουν οι εξής διαφορές :

Στοιχείο	Βάρος%	Βάρος%
C K	26.20	27.91
O K	46.93	49.19
Na K	-	-

Mg K	0.37	0.39
Al K	0.80	0.63
Si K	3.14	3.55
P K	0.93	0.86
S K	0.95	1.00
Cl K	-	-
K K	0.17	0.32
Ca K	19.71	15.57
Fe K	0.82	0.6

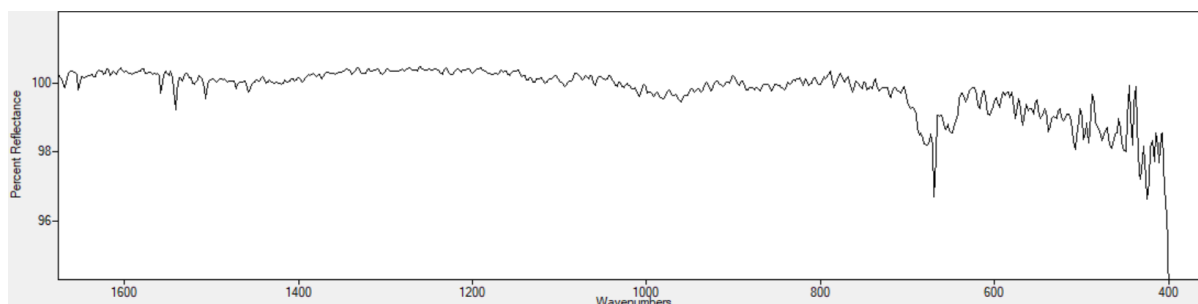
Πίνακας 2.3.4: Διαφορά του ποσοστού βάρους μεταξύ των παραπάνω δειγμάτων.
(Πράσινο 29 μέρες ωρίμανσης και κίτρινο 57 μέρες)

2.4 Φασματοσκοπία υπέρυθρου (IR)

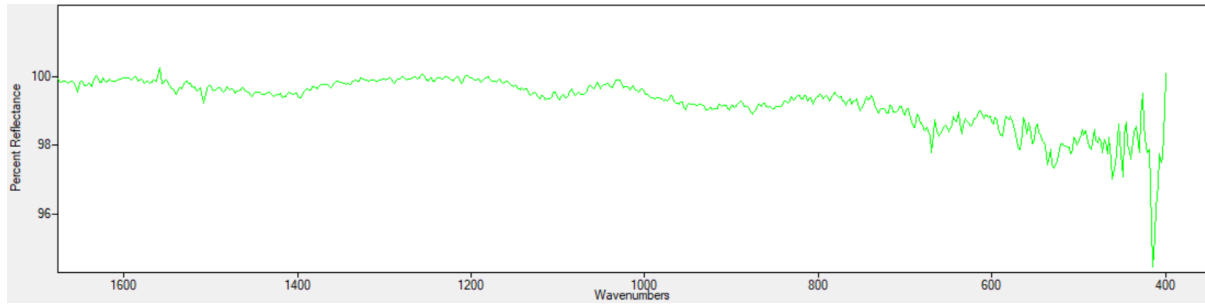
Με την λήψη φάσματος σε υπέρυθρη ακτινοβολία σκοπεύαμε να ελέξουμε την απορρόφηση που υπήρχε από τα δείγματά μας σε διαφορετικά μήκη κύματος. Με αυτόν τον τρόπο θα γινόταν ο προσδιορισμός συγκεκριμένων λειτουργικών ομάδων (functional groups) που είναι συνδεδεμένα στο δείγμα καθώς και είδη δεσμών που υπάρχουν μεταξύ των στοιχείων^[8].

Δυστυχώς δεν υπήρχαν ξεκάθαρες κορυφές ώστε να γίνει η καταχώρηση αυτών.

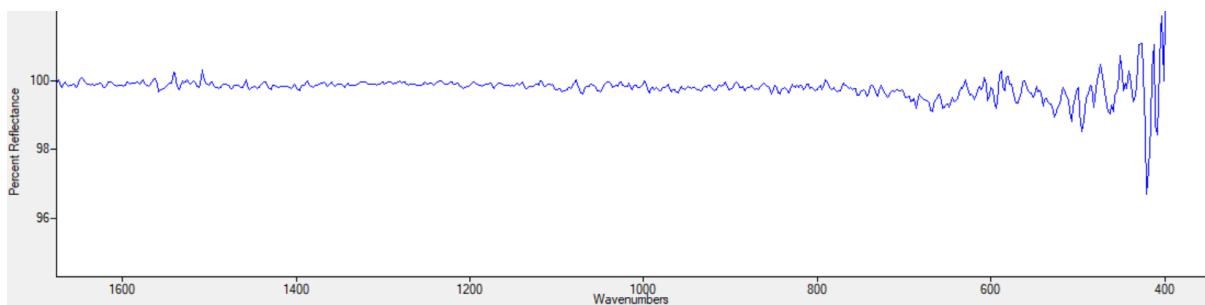
Ακολουθούν ενδεικτικά φάσματα υπέρυθρων, τα υπόλοιπα στο παράρτημα :



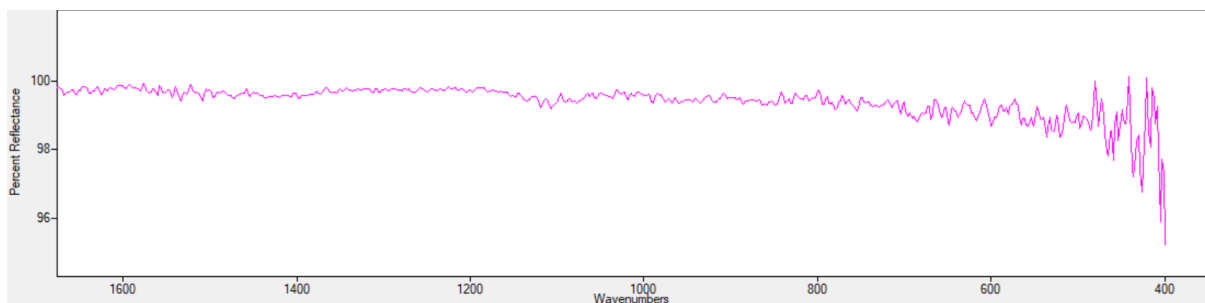
Διάγραμμα 2.4.1 : Φάσμα IR τυφλού δείγματος σε 57 μέρες.



Διάγραμμα 2.4.2 : Φάσμα IR δείγματος Hexamethylenediamine tetra (methylene phosphonic acid) σε 57 μέρες.



Διάγραμμα 2.4.3 : Φάσμα IR δείγματος Ethylenediamine Tetra(methylenephosphonic acid) σε 57 μέρες.

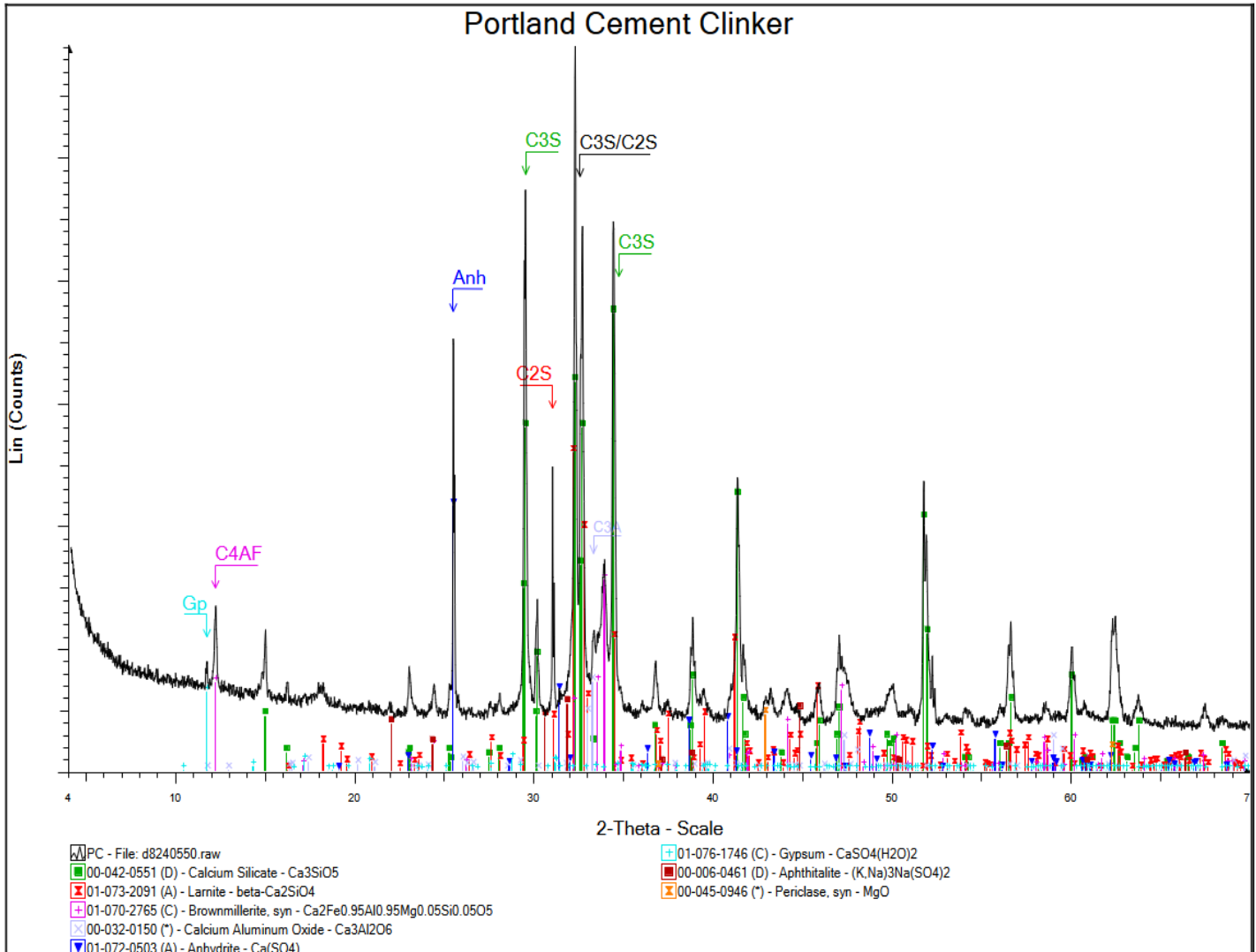


Διάγραμμα 2.4.4 : Φάσμα IR δείγματος Etidronic Acid σε 57 μέρες.

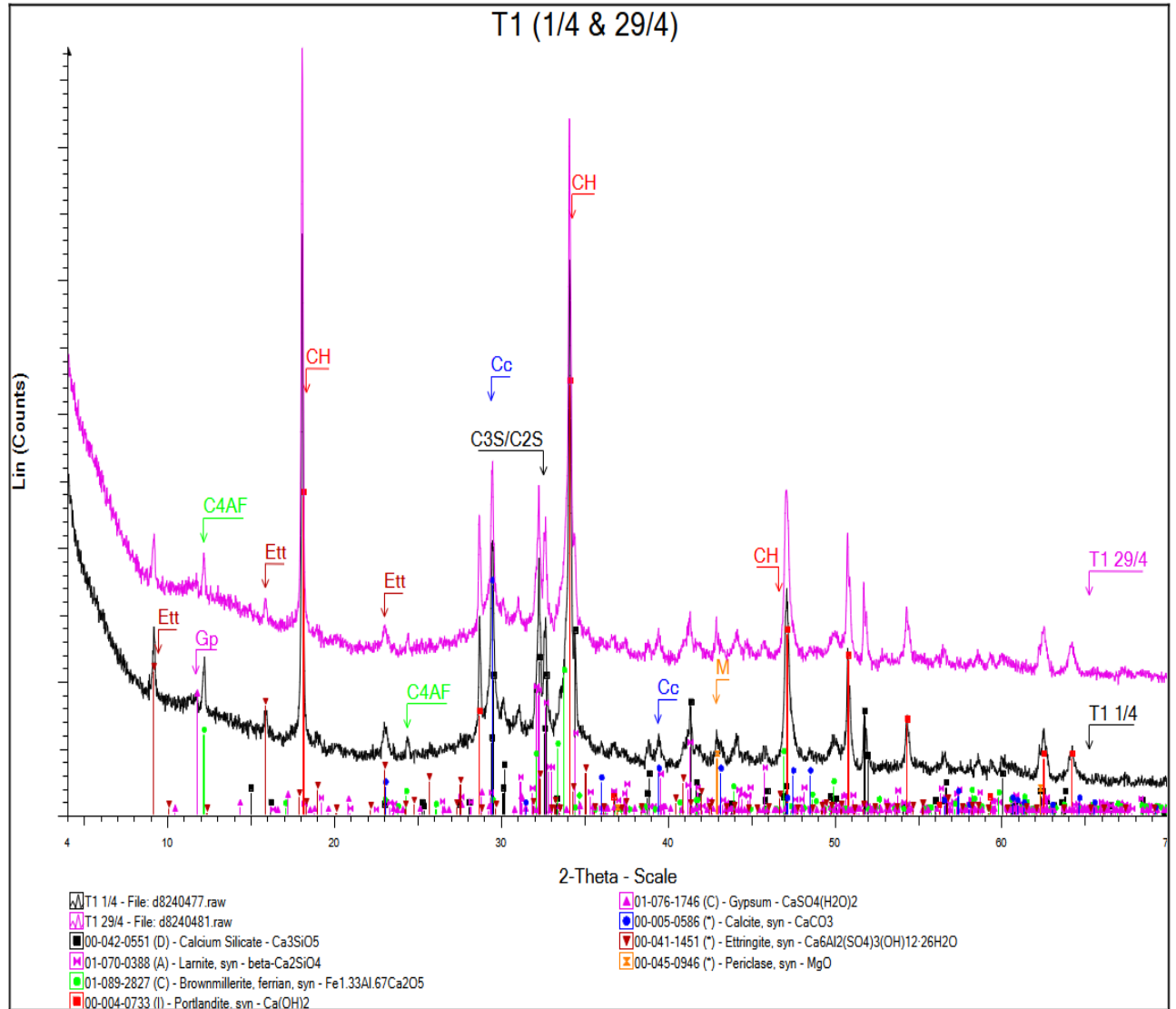
2.5 Περίθλαση ακτίνων-X (XRD).

Η περίθλαση ακτίνων X (XRD) είναι μια ισχυρή αναλυτική τεχνική που χρησιμοποιείται για τον προσδιορισμό της κρυσταλλικής δομής των ορυκτών. Κατευθύνοντας τις ακτίνες X σε ένα υλικό, οι ακτίνες περιθλώνται σε συγκεκριμένες γωνίες μοναδικές για την ατομική διάταξη στα ορεικτά του δείγματος. Αυτά τα μοτίβα περίθλασης στη συνέχεια αναλύονται για να προσδιοριστεί η κρυσταλλική δομή του υλικού. Το XRD χρησιμοποιείται ευρέως για

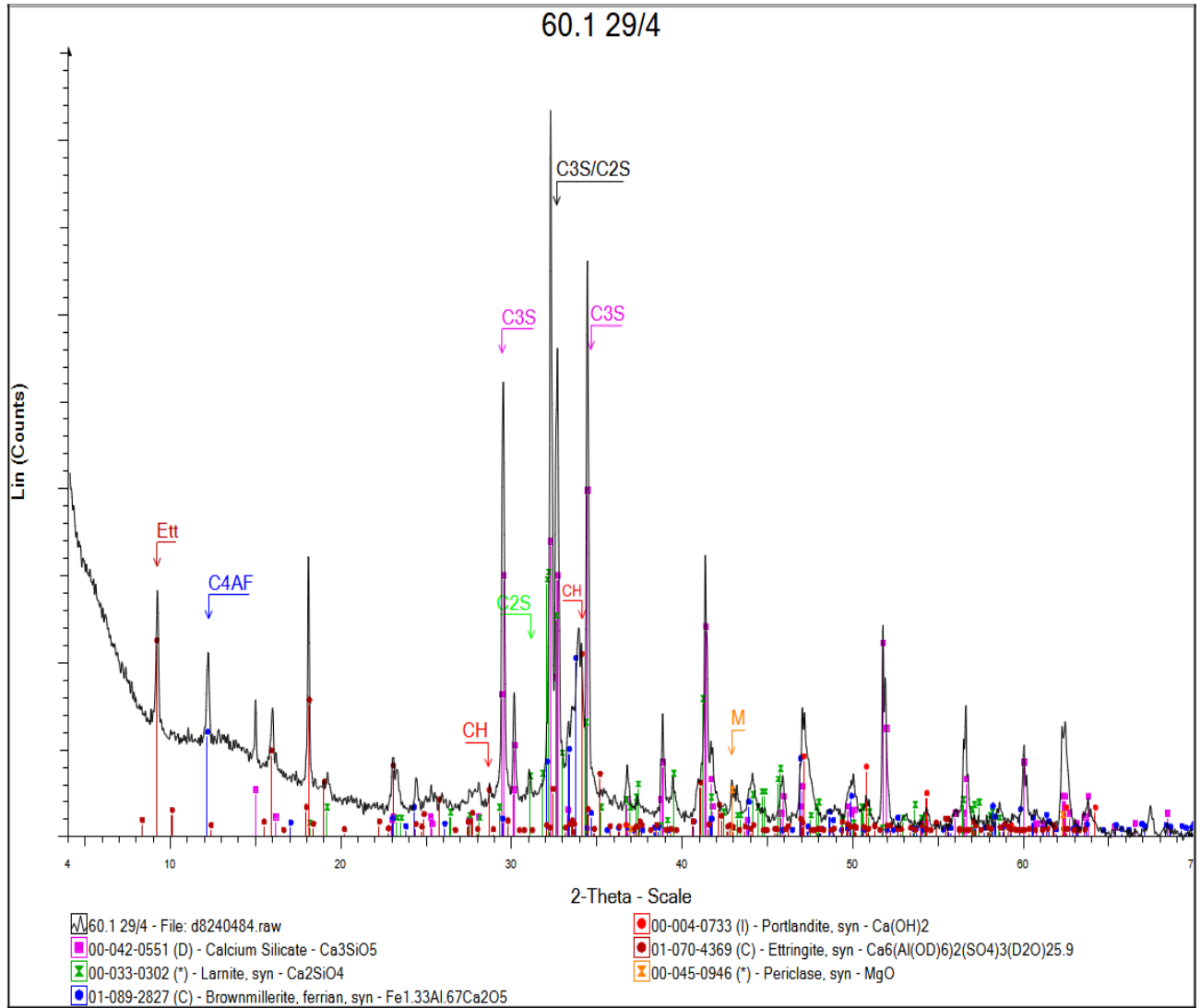
τον εντοπισμό άγνωστων ενώσεων, τον προσδιορισμό της καθαρότητας φάσης και τη μελέτη της κρυσταλλικής δομής πολύπλοκων υλικών^[9].



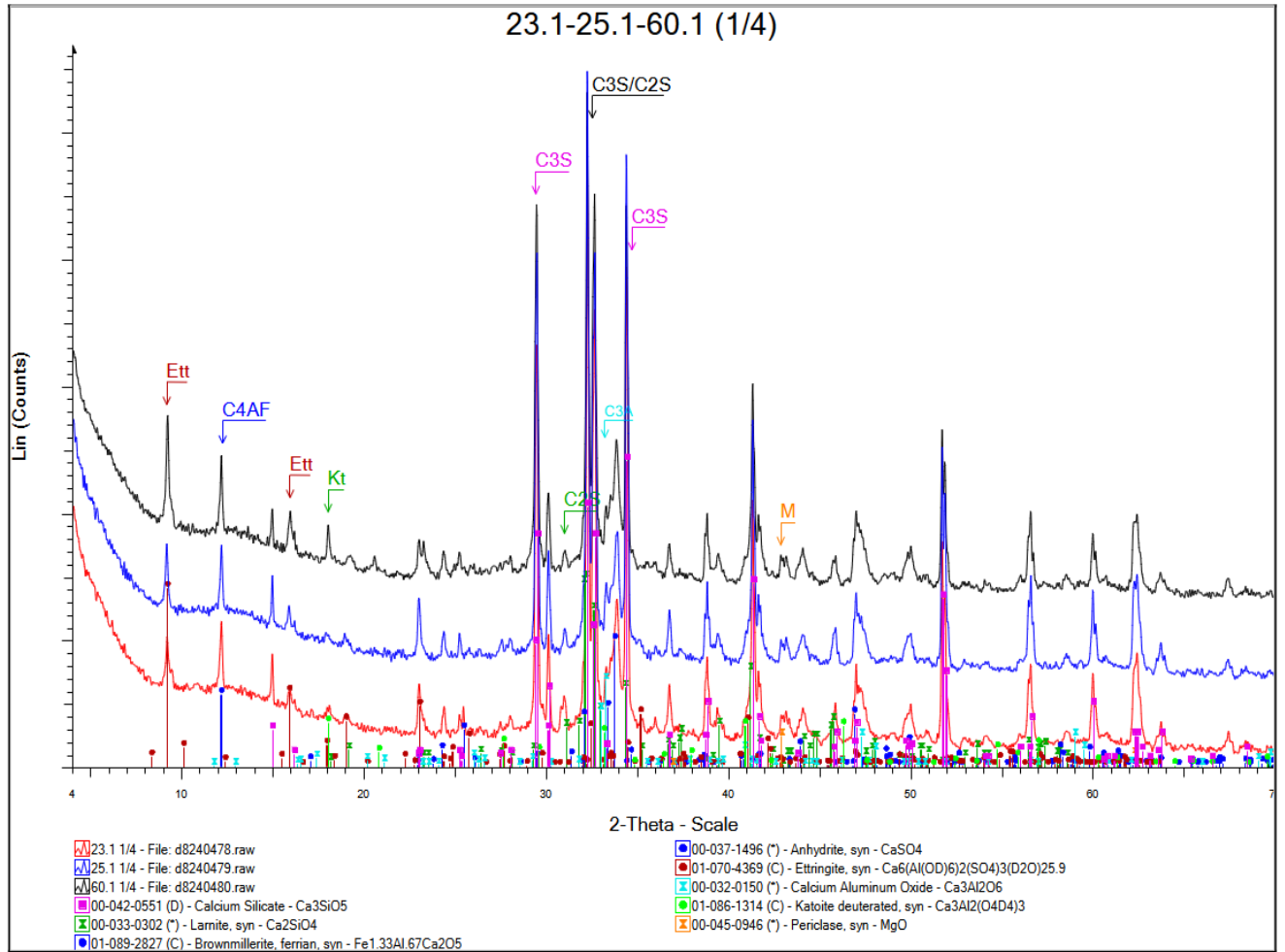
Διάγραμμα 2.5.1 : Δείγμα τσιμέντου Portland σε μορφή σκόνης από το εμπόριο.



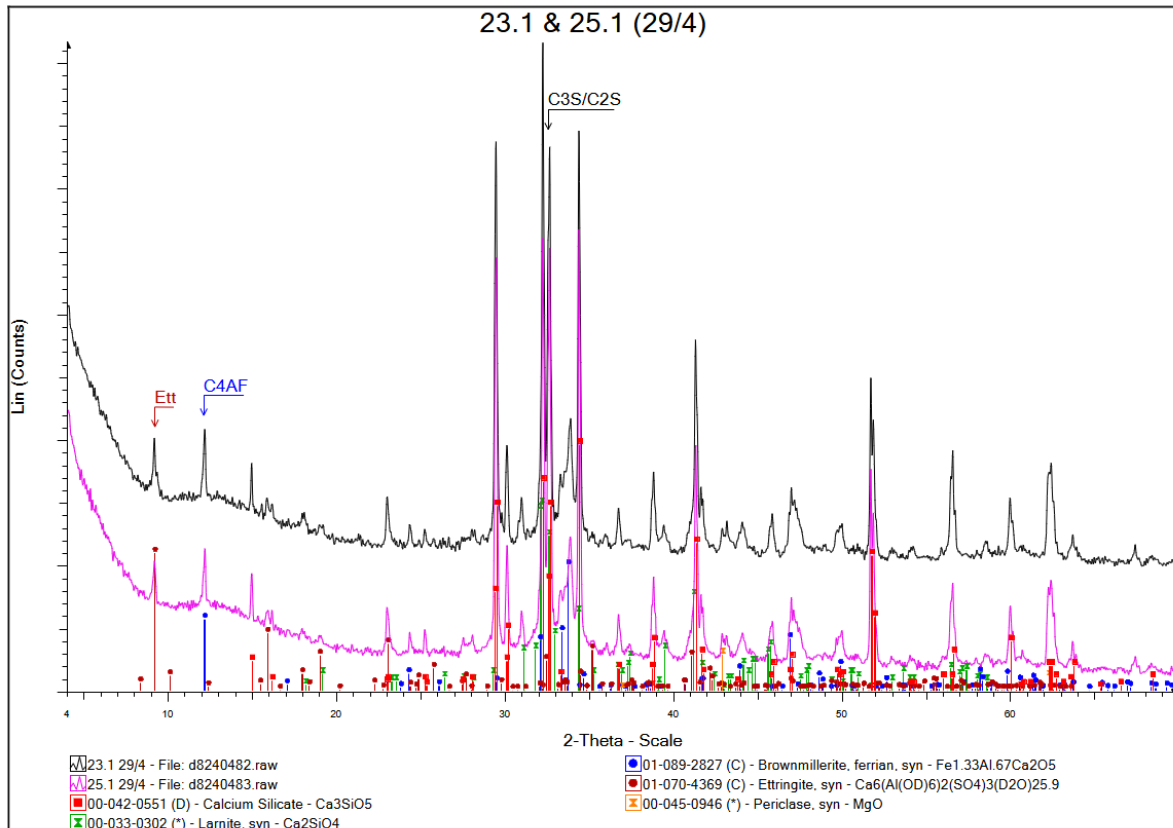
Διάγραμμα 2.5.2 : Τυφλό δείγμα 29 ημερών ωρίμανσης(ροζ) και 51 ημερών(μαύρο).



Διάγραμμα 2.5.3: Δείγμα HEDP σε 29 ημέρες ωρίμανση.



Διάγραμμα 2.5.3: Δείγματα HDTMP (κόκκινο), EDTMP (μπλε), HEDP (μαύρο) σε 51 ημέρες ωρίμανσης.



Διάγραμμα 2.5.3: Δείγματα HDTMP (μαύρο), EDTMP (ροζ) σε 29 ημέρες ωρίμανσης.

Κεφάλαιο 3^ο : Συζήτηση αποτελεσμάτων.

Για τα αποτελέσματα της θραύσης είναι φανερό πως τόσο το μέτρο ελαστικότητας όσο και η τιμή της τάσης σ είναι αρκετά μικρότερα από αυτά του τσιμέντου.

Στην συνέχεια όσον αφορά τις εικόνες από το SEM δεν παρατηρείται κάποια σπουδαία διαφορά μεταξύ των δειγμάτων.

Από τα αποτελέσματα πάλι του IR δεν μπόρεσε να ληφθεί κάποιο δεδομένο το οποίο μπορούμε να εκμεταλλευτούμε.

Τέλος από τα διαγράμματα XRD παρατηρούνται οι φάσεις του μελίτη, του brownmellerite και του αλίτη. Η παρουσία αυτών σημαίνει πως υπάρχει αναστολή της ενυδάτωσης του τσιμέντου για τον σχηματισμό του πορτλαντδίτη και τα ένυδρα πυριτικά όπως ο τομπερμορίτης .

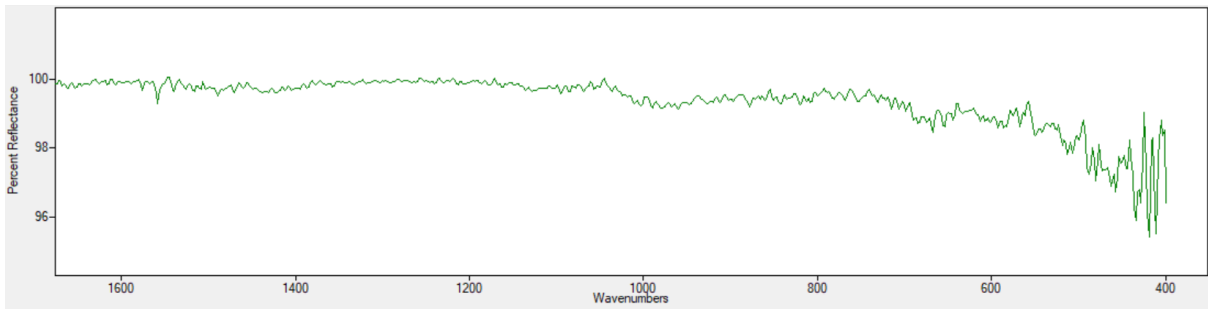
Οπότε καταλήγουμε πως τα φωσφορικά σίγουρα δεν είναι κατάλληλα για την προσθήκη τους στις κατασκευές κοινής χρήσης, όπως οι οικοδομές και οι δρόμοι. Ωστόσο, αυτά τα αποτελέσματα είναι σημαντικά, καθώς μας δίνουν πληροφορίες για την διαφορετική συμπεριφορά που αποκτά το τσιμέντο. Παράδειγμα αποτελεί η ίσως μακροχρόνια αποθήκευση συσκευασιών τσιμέντου με φωσφορικές ενώσεις (θα χρειαστούν μελλοντικά πειράματα σε μεγαλύτερα χρονικά διαστήματα), για την αποφυγή της ανεπιθύμητης ενυδάτωσης του εξαιτίας της κακής αποθήκευσής.

BIBΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

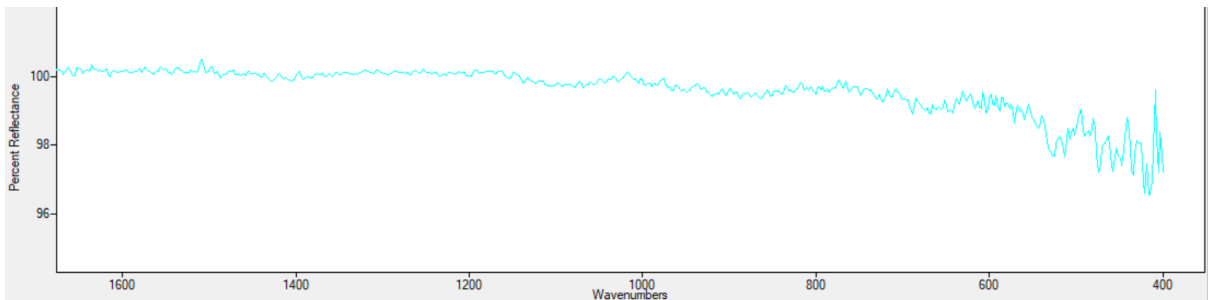
1. *"Concrete Technology"* by A.M. Neville and J.J. Brooks
2. Corbridge, D. E. C. (2013). *"Phosphorus: Chemistry, Biochemistry and Technology."*
3. Rosenberg, S. A. (2000). *"Phosphonates."* *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry*. Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA.
4. https://www.researchgate.net/publication/360941650_a-Aminophosphonates_Phosphinates_and_Phosphine_Oxides_as_Extraction_and_Precipitation_Agents_for_Rare_Earth_Metals_Thorium_and_Uranium_A_Review
5. *Structural Diversity in Metal Phosphonate Frameworks: Impact on Applications*. KONSTANTINOS D. DEMADIS AND NIKOLETA STAVGIANOUDAKI
6. *TRESS-STRAIN CURVES* David Roylance Department of Materials Science and Engineering Massachusetts Institute of Technology Cambridge, MA 02139 August 23, 2001
7. Young H., *"University Physics"*, Addison-Wesley
8. *Infrared and Raman Spectra of Inorganic and Coordination Compounds: Part A: Theory and Applications in Inorganic Chemistry*.
9. Pecharsky, V. K., & Zavalij, P. Y. (2009). *Fundamentals of Powder Diffraction and Structural Characterization of Materials*. Springer.

ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ

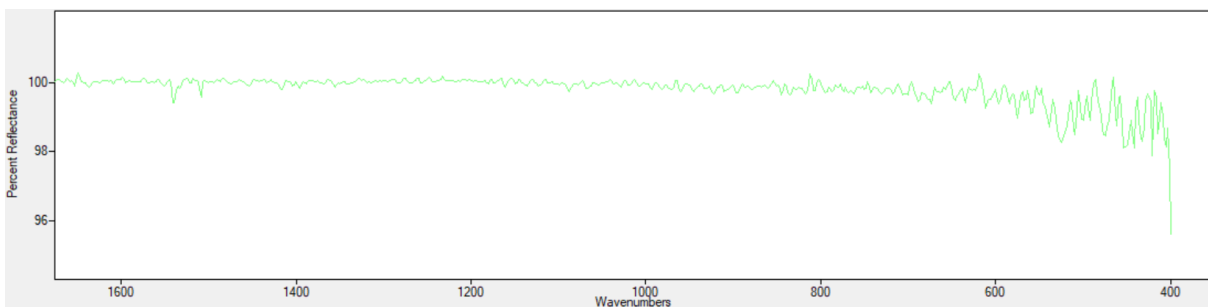
Φασματοσκοπία υπέρυθρου



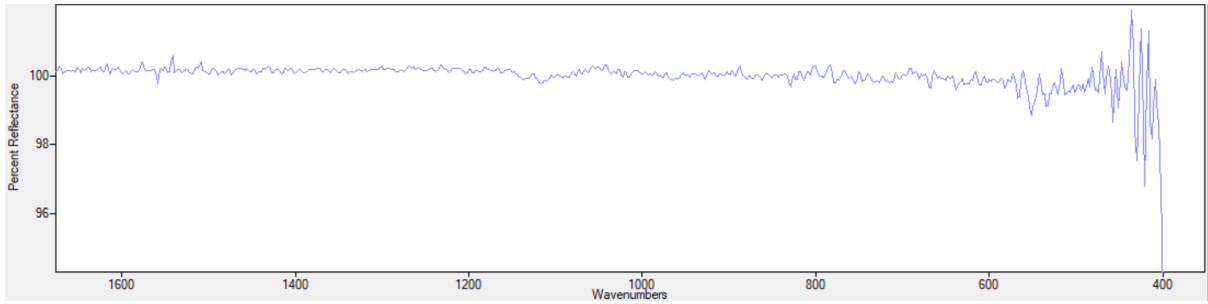
Διάγραμμα : Φάσμα IR τυφλού δείγματος σε 29 μέρες.



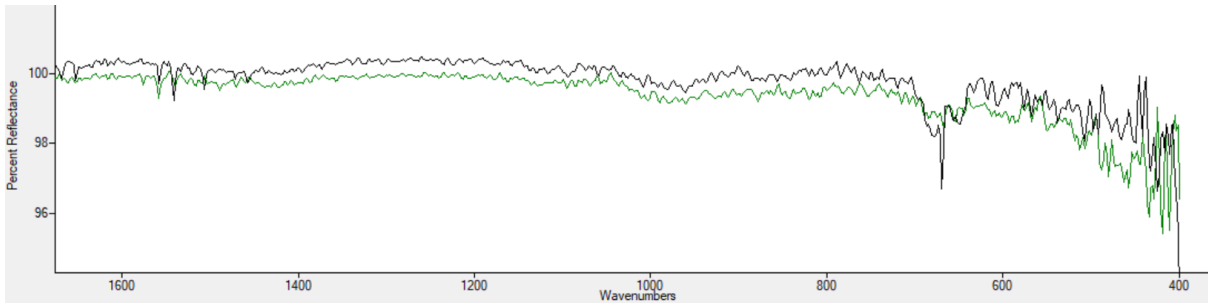
Διάγραμμα : Φάσμα IR τυφλού δείγματος σε 29 μέρες.



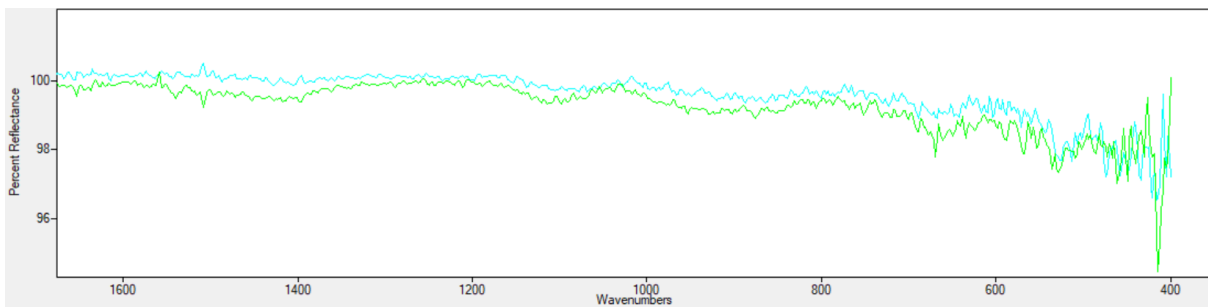
Διάγραμμα : Φάσμα IR τυφλού δείγματος σε 29 μέρες.



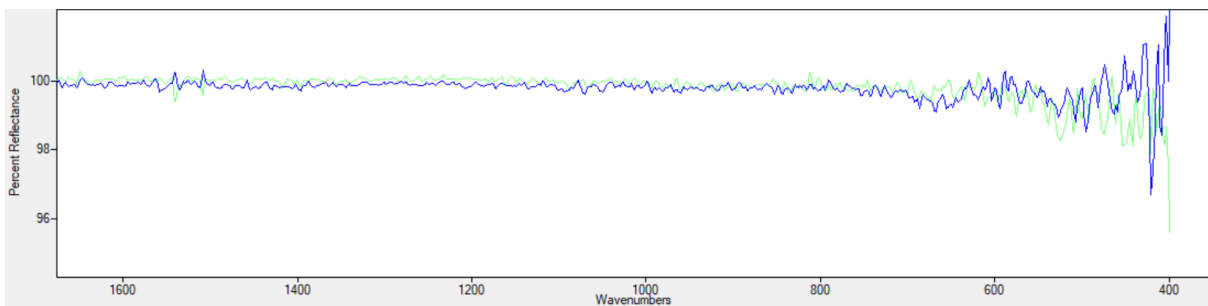
Διάγραμμα : Φάσμα IR τυφλού δείγματος σε 29 μέρες.



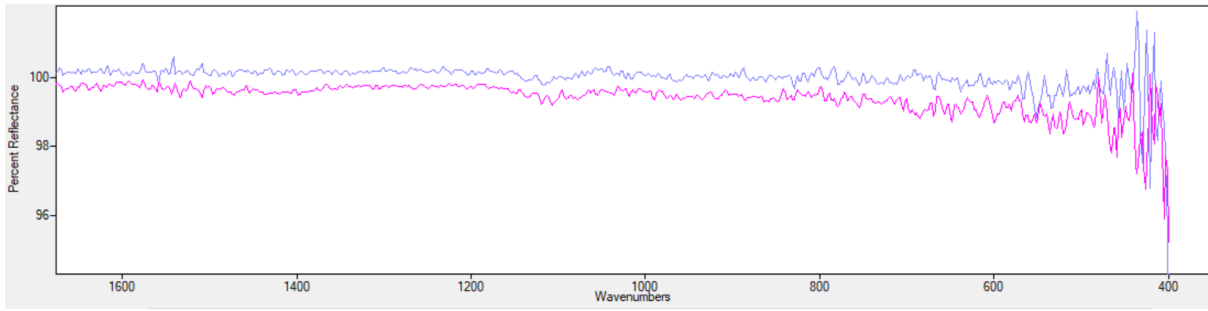
Διάγραμμα : Φάσμα IR δείγματος 23 σε 29(πράσινο) και 57(μαύρο) μέρες.



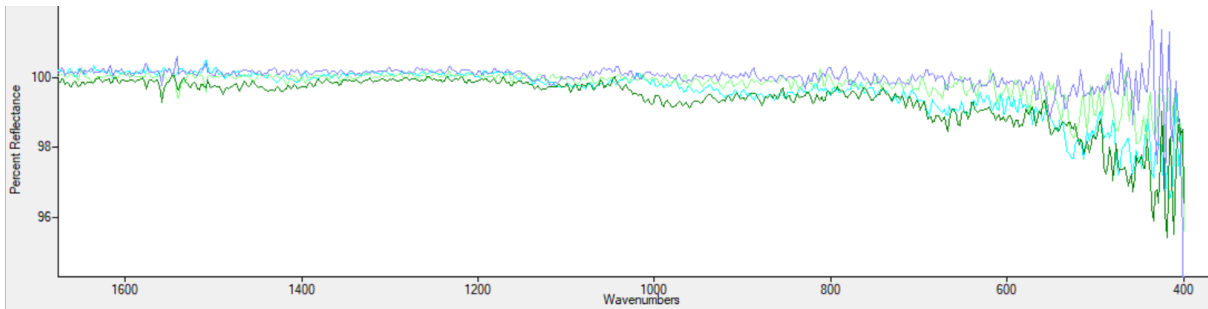
Διάγραμμα : Φάσμα IR δείγματος 23 σε 29(γαλάζιο) και 57(πράσινο) μέρες.



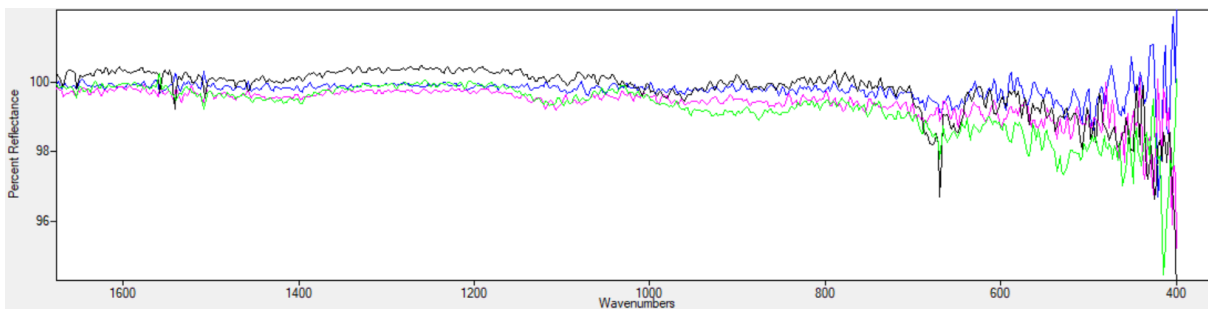
Διάγραμμα : Φάσμα IR δείγματος 25 σε 29(πράσινο) και 57(μπλε) μέρες.



Διάγραμμα : Φάσμα IR δείγματος 60 σε 29(μπλε) και 57(ροζ) μέρες.



Διάγραμμα : Φάσμα IR δειγμάτων στις 29 μέρες 23 (γαλάζιο), 25(λαχανί) ,60(μπλε) και τυφλό(πράσινο).



Διάγραμμα : Φάσμα IR δειγμάτων στις 57 μέρες 23 (πράσινο), 25(μπλε) ,60(ροζ) και τυφλό(μαύρο).