

# Παραγωγή κεραμικών από υπολείμματα εκχύλισης λατερίτη και φαϋαλιτικής σκωρίας

---

Διπλωματική εργασία

Τσιφτσής Βασίλειος  
Φεβρουάριος 2020

Εξεταστική επιτροπή:

Κομνίτσας Κωνσταντίνος, Επιβλέπων Καθηγητής

Γαλετάκης Μιχαήλ, Καθηγητής

Κρητικάκη Άννα, ΕΔΙΠ

## Πρόλογος

Η έρευνα και μελέτη γύρω από τα παραπροϊόντα εμπλουτισμού αποτελεί θέμα αυξανόμενης προσοχής και έρευνας τα τελευταία χρόνια λόγω του μεγάλου όγκου τους, τον περιβαλλοντικών επιδράσεων που προκύπτουν από την απόθεσή τους αλλά και το κόστος που απαιτείται για την διαχείρισή τους. Στην συγκεκριμένη διπλωματική εργασία, που πραγματοποιήθηκε στην Σχολή Μηχανικών Ορυκτών Πόρων του Πολυτεχνείου Κρήτης, χρησιμοποιήθηκε σκωρία, παραπροϊόν πυρομεταλλουργικής παραγωγής μετάλλων, και υπολείμματα υδρομεταλλουργικής επεξεργασίας (εκχύλισης) λατεριτών για την παραγωγή νικελίου. Τα υλικά αυτά χρησιμοποιήθηκαν για παραγωγή κεραμικών και υαλοκεραμικών στο Εργαστήριο Τεχνολογίας Κεραμικών και Υάλων και οι ιδιότητές τους μελετήθηκαν και παρουσιάζονται. Σκοπός ήταν ο η παραγωγή προϊόντων με σημαντική προστιθέμενη αξία και η πιθανή χρήση τους στην κατασκευαστική βιομηχανία.

## Περίληψη

Η διπλωματική εργασία παρουσιάζει την παραγωγή και μελέτη κεραμικών και υαλοκεραμικών υλικών από βιομηχανικά απόβλητα, συγκεκριμένα από φαυλιτική σκωρία από κάμινο πλάσματος και από υπολείμματα ατμοσφαιρικής εκχύλισης λατερίτη με χρήσηθειϊκού οξέος. Τα κεραμικά και υαλοκεραμικά παράχθηκαν με την μέθοδο της ξηρής συμπίεσης και πύρωσης σε τέσσερις θερμοκρασίες 900, 1000, 1100 και 1200 °C και 700, 800, 850 και 900 °C αντίστοιχα. Τα αρχικά υλικά και τα παραχθέντα προϊόντα αναλύθηκαν ως προς την χημική και ορυκτολογική τους σύσταση, με τεχνικές XRF, XRD, και FT-IR. Προσδιορίστηκαν επίσης ιδιότητες όπως το πορώδες, η πυκνότητα, η υδατοαπορροφητικότητα, η αντοχή σε μονοαξονική θλίψη και σε κάμψη, η μικροσκληρότητα και ο συντελεστής θερμικής διαστολής. Επίσης, πραγματοποιήθηκαν δοκιμές θερμικής καταπόνησης, ψύξης και απόψυξης, αντίστασης σε χημική διάβρωση (HCl, KOH) και τοξικότητας. Τα αποτελέσματα κρίνονται πολύ ικανοποιητικά και τα παραγόμενα υλικά μπορούν να χρησιμοποιηθούν σε πολλές εφαρμογές.

## Abstract

This diploma thesis investigates the production of ceramics and glass-ceramics from industrial wastes, namely from a fayalitic slag derived from a plasma furnace and laterite leaching residues; laterite leaching was carried out at atmospheric conditions with the use of sulphuric acid. Ceramics and glass-ceramics were produced after compaction of dry powder and roasting at temperatures 900, 1000, 1100, 1200 °C and 700, 800, 850, 900 °C respectively. The raw materials and all products were analyzed chemically and mineralogically using XRF, XRD and FT-IR techniques. Properties such as porosity, density, water adsorption, compressive and tensile strength, microhardness and coefficient of thermal expansion. Also, their toxicity and structural integrity were assessed through firing, freeze-thaw cycles and immersion in corrosive media. The results are promising and thus the produced products can be used in a number of applications.

## Ευχαριστίες

---

Με την περάτωση των σπουδών μου στο Πολυτεχνείο Κρήτης μου δίνεται η ευκαιρία να εκφράσω την εκτίμησή μου για τους ανθρώπους που στάθηκαν δίπλα μου.

Από καρδίας, θέλω να ευχαριστήσω τους γονείς μου, Δημήτρη και Λευκοθέα, για τα εφόδια που μου προσέφεραν, την αδερφή μου και την υπόλοιπη οικογένειά μου.

Θερμά ευχαριστώ στον Καθηγητή Κωνσταντίνο Κομνίτσα, για την ευκαιρία που μου προσέφερε στην μελέτη ενός ενδιαφέροντος αντικειμένου, για τον ενθουσιασμό, την μεταδοτικότητα του και τις συμβουλές του.

Ιδιαίτερο ευχαριστώ αξίζει στην Δρ. Άννα Κρητικάκη για τις πολύτιμες συμβουλές, την συνεχή καθοδήγηση και την βοήθειά της κατά την εκπόνηση της διπλωματικής εργασίας.

Επίσης, θα ήθελα να ευχαριστήσω τον Καθηγητή Μιχαήλ Γαλετάκη για τον χρόνο και την ενέργεια που διέθεσε στην διόρθωση της εργασίας.

Φυσικά δεν μπορώ να παραλείψω τους φίλους μου που μου στάθηκαν και βοήθησαν όλοι με τον τρόπο τους.

## Πίνακας Περιεχομένων

Πρόλογος.....	i
Περίληψη.....	i
Abstract .....	i
Ευχαριστίες.....	ii
Πίνακας Περιεχομένων .....	iii
Κατάλογος Σχημάτων.....	v
Κατάλογος Πινάκων.....	vi
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 1: Περιγραφή Υλικών.....	1
1.1.    Φαυλιτική σκωρία με επεξεργασία plasma .....	1
1.2.    Υαλοκεραμικά .....	3
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 2: Πειραματική Μεθοδολογία .....	5
2.1.    Χημικές Αναλύσεις .....	7
2.2.    Ορυκτολογικές Αναλύσεις .....	8
2.3.    Φασματοσκοπία Υπέρυθρου με Μετασχηματισμό Fourier (FT-IR) .....	10
2.4.    Κοκκομετρική Ανάλυση.....	12
2.5.    Ανάλυση ευτηκτότητας, πυροσυσσωμάτωσης.....	14
2.6.    Διαστολομετρία.....	19
2.7.    Μέτρηση υδατοαπορροφητικότητας, φαινόμενου πορώδους, φαινόμενης πυκνότητας κατά το πρότυπο ISO 10545-3:1995 .....	21
2.8.    Ποροσιμετρία Υδραργύρου.....	22
2.9.    Αντοχή σε κάμψη .....	23
2.10.   Αντοχή σε μονοαξονική θλίψη.....	24
2.10.1.  Μέτρο Ελαστικότητας.....	24
2.11.   Θερμική καταπόνηση [10545-9] .....	25
2.12.   Ψύξη Απόψυξη [10545-12] .....	25
2.13.   Χημική Διάβρωση [10545-13] .....	26
2.14.   Δοκιμή Τοξικότητας.....	27
2.15.   Μικροσκληρότητα διείδυσης .....	31
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 3: Συζήτηση αποτελεσμάτων .....	32
3.1.    Κεραμικά φαυλιτικής σκωρίας.....	32
3.1.1.   Χαρακτηρισμός .....	32
3.1.2.   Υπολογισμός υδατοαπορροφητικότητας, φαινόμενου πορώδους και φαινόμενης πυκνότητας.....	35
3.1.3.   Αντοχή σε κάμψη .....	36
3.1.4.   Αντοχή σε μονοαξονική θλίψη.....	37

3.1.5. Χημική Διάβρωση, Ψύξη – απόψυξη, Θερμική Καταπόνηση .....	38
3.1.6 Δοκιμή τοξικότητας.....	39
3.2. Κεραμικά υπολειμμάτων εκχύλισης λατερίτη.....	40
<b>4</b> .....	40
3.2.1. Χαρακτηρισμός υλικού .....	40
3.2.2. Υπολογισμός υδατοαπορροφητικότητας, φαινόμενου πορώδους και φαινόμενης πυκνότητας.....	43
3.2.3. Αντοχή σε κάμψη.....	44
3.2.4. Αντοχή σε μονοαξονική θλίψη.....	44
3.2.5. Χημική Διάβρωση, Ψύξη – Απόψυξη, Θερμική Καταπόνηση.....	45
3.2.6 Δοκιμή τοξικότητας.....	46
<b>ΥΑΛΟΚΕΡΑΜΙΚΑ</b> .....	47
3.3. Υαλοκεραμικά φαυλιτικής σκωρίας.....	47
3.3.1. Χαρακτηρισμός υλικού .....	47
3.3.2. Υπολογισμός υδατοαπορροφητικότητας, φαινόμενου πορώδους και φαινόμενης πυκνότητας.....	50
3.3.3. Αντοχή σε μονοαξονική θλίψη.....	51
3.3.4. Χημική διάβρωση, Ψύξη – Απόψυξη, Θερμική καταπόνηση .....	52
3.3.5 Δοκιμή τοξικότητας.....	53
3.3.5. Μικροσκληρότητα.....	53
3.3.6. Συντελεστής θερμικής διαστολής.....	53
3.4. Υαλοκεραμικά υπολειμμάτων εκχύλισης λατερίτη.....	54
3.4.1. Χαρακτηρισμός υλικού .....	54
3.4.2. Υπολογισμός υδατοαπορροφητικότητας, φαινόμενου πορώδους και φαινόμενης πυκνότητας.....	57
3.4.3. Αντοχή σε μονοαξονική θλίψη.....	58
3.4.4. Χημική διάβρωση, Ψύξη – Απόψυξη, Θερμική καταπόνηση .....	59
3.4.5. Δοκιμή Τοξικότητας.....	60
3.4.6. Μικροσκληρότητα.....	60
3.4.7. Συντελεστής θερμικής διαστολής.....	60
3.5. Συμπεράσματα.....	62
Προτάσεις για περαιτέρω έρευνα.....	63
Βιβλιογραφία.....	64
Παράρτημα Α: Αναλυτικοί πίνακες .....	66
Κοκκομετρική ανάλυση αρχικών υλικών – πριν την μορφοποίηση ξηρής συμπίεσης.....	66
Κεραμικά Φ.Σ.....	68

Κεραμικά Υ.Ε.Λ.....	69
Συγκριτικοί πίνακες.....	71
Υαλοκεραμικά Φ.Σ.....	71
Υαλοκεραμικά Υ.Ε.Λ.....	72
Συγκριτικοί.....	73
Παράρτημα Β: Μέθοδος επεξεργασίας δεδομένων.....	75
Υπολογισμός αντοχής σε μονοαξονική θλίψη και μέτρου ελαστικότητας $Y - Young$ Modulus.....	75
Παράρτημα Γ: Φωτογραφικό υλικό .....	76

## Κατάλογος Σχημάτων

Εικόνα 1: Πειραματική μονάδα πλάσματος. Tecnalia, Ισπανία.....	2
Εικόνα 2: Αρχική μορφή γυαλιού μετά από χύτευση και ψύξη του. ....	4
Εικόνα 3: Ανάκλαση ακτίνων $X$ στα άτομα που περιέχονται στα κρυσταλλικά πλέγματα μίας ορυκτολογικής φάσης (Guiner, 1952). ....	8
Εικόνα 4: Καμπύλη αθροιστικής κατανομής μεγέθους κόκκων σε δείγμα λειοτριβημένης Φ.Σ. .....	12
Εικόνα 5: Καμπύλη αθροιστικής κατανομής μεγέθους κόκκων σε λειοτριβημένο δείγμα υπολειμμάτων εκχύλισης λατερίτη.....	12
Εικόνα 6: Καμπύλη αθροιστικής κατανομής μεγέθους κόκκων σε δείγμα λειοτριβημένου γυαλιού από Φ.Σ.....	13
Εικόνα 7: Καμπύλη αθροιστικής κατανομής μεγέθους κόκκων σε δείγμα λειοτριβημένου γυαλιού από υπολείμματα εκχύλισης λατερίτη. ....	13
Εικόνα 8: Αρχική μορφή δείγματος Φ.Σ. ....	15
Εικόνα 9: Θερμοκρασία παραμόρφωσης Φ.Σ. $T_D=1273\text{ }^{\circ}\text{C}$ . ....	15
Εικόνα 10: Θερμοκρασία σφαιροποίησης Φ.Σ. $T_S=1359\text{ }^{\circ}\text{C}$ . ....	15
Εικόνα 11: Θερμοκρασία ροής Φ.Σ. $T_F=1457\text{ }^{\circ}\text{C}$ . ....	15
Εικόνα 12: Αρχική μορφή δείγματος υπολειμμάτων εκχύλισης λατερίτη. ....	16
Εικόνα 13: Θερμοκρασίας παραμόρφωσης $T_D=1289\text{ }^{\circ}\text{C}$ . ....	16
Εικόνα 14: Θερμοκρασία σφαιροποίησης $T_S=1293\text{ }^{\circ}\text{C}$ . ....	16
Εικόνα 15: Θερμοκρασία ροής $T_F=1402\text{ }^{\circ}\text{C}$ . ....	16
Εικόνα 16: Αρχική μορφή μείγματος γυαλιού Φ.Σ. ....	17
Εικόνα 17: Θερμοκρασίας παραμόρφωσης μείγματος γυαλιού Φ.Σ. $T_D=899\text{ }^{\circ}\text{C}$ . ....	17
Εικόνα 18: Θερμοκρασία σφαιροποίησης μείγματος γυαλιού Φ.Σ. $T_S=1054\text{ }^{\circ}\text{C}$ . ....	17
Εικόνα 19: Θερμοκρασία ροής μείγματος γυαλιού Φ.Σ. $T_F=1157\text{ }^{\circ}\text{C}$ . ....	17
Εικόνα 20: Καμπύλη διαστολής γυαλιού από Φ.Σ. κατά την θέρμανσή του. ....	19
Εικόνα 21: Καμπύλη διαστολής δείγματος γυαλιού από υπολείμματα εκχύλισης λατερίτη κατά την θέρμανσή του. ....	20
Εικόνα 22: Διαστολόμετρο DIL402C Dilatometer, Netzsch, Εργαστήριο Κεραμικών και Υαλού. ....	20
Εικόνα 23: Ποροσίμετρο υδραργύρου, Autopore IV 9510, Micromeritics, Εργαστήριο Τεχνολογίας Κεραμικών και Υαλού.....	22

Εικόνα 24: Διαλύματα μετά τη δοκιμή τοξικότητας, πριν την διήθηση.....	28
Εικόνα 25: Συσκευή ανάδευσης J. P. Selecta.....	28
Εικόνα 26: Διαστάσεις διαμαντιού διείσδυσης στην τεχνική μέτρησης μικροσκληρότητας Vickers (Broitman, 2016).....	31
Εικόνα 27: Ακτινοδιάγραμμα αρχικού δείγματος Φ.Σ.....	32
Εικόνα 28: Ακτινοδιάγραμμα κεραμικών από Φ.Σ. ....	33
Εικόνα 29: Απεικόνιση φάσματος FT-IR υπέρυθρων σε κεραμικά φαυλιτικής σκωρίας μετά από πύρωση στους 1050 °C (FSP C1050) και 1100 °C (FSP C1100).....	34
Εικόνα 30: Κατανομή μεγέθους πόρων σε κεραμικά δοκίμια σκωρίας με θερμοκρασίες έψησης 900 °C και 1100 °C. Αποτέλεσμα ποροσιμετρίας Hg.....	36
Εικόνα 31: Ακτινοδιάγραμμα αρχικό δείγματος Υ.Ε.Λ. ....	40
Εικόνα 32: Ακτινοδιάγραμμα των κεραμικών από Υ.Ε.Λ. ....	41
Εικόνα 33: Φάσμα FT-IR σε κεραμικά υπολειμμάτων εκχύλισης λατερίτη μετά από πύρωση στους 1100 °C (PL C 1200) και 1200 °C (PL C 1100).....	42
Εικόνα 35: Κατανομή μεγέθους πόρων σε κεραμικά υπολειμμάτων εκχύλισης λατερίτη με θερμοκρασίες έψησης 900 °C και 1100 °C. Αποτέλεσμα ποροσιμετρίας Hg.....	43
Εικόνα 35: Ακτινοδιάγραμμα υαλοκεραμικών Φ.Σ. ....	48
Εικόνα 36: FT-IR φάσματα σε υαλοκεραμικά και κεραμικά Φ.Σ.....	49
Εικόνα 38: Κατανομή μεγέθους πόρων σε υαλοκεραμικά Φ.Σ με θερμοκρασίες έψησης 700, 800, 850 και 900 °C. Αποτέλεσμα ποροσιμετρίας Hg .....	50
Εικόνα 38: Ακτινοδιάγραμμα υαλοκεραμικών Υ.Ε.Λ. ....	55
Εικόνα 39: Απεικόνιση φάσματος FT-IR στο αρχικό γυαλί Υ.Ε.Λ (PL GL) και σε υαλοκεραμικά Υ.Ε.Λ μετά από πύρωση στους 800°C (PL GC800) και στους 900°C (PL GC900). ....	56
Εικόνα 41: Κατανομή μεγέθους πόρων σε υαλοκεραμικά Υ.Ε.Λ με θερμοκρασίες έψησης 800 και 900 °C. Αποτέλεσμα ποροσιμετρίας Hg. ....	57
Εικόνα 42: Καμπύλη κατανομής μεγέθους κόκκων σε δείγμα λειοτριβημένης Φ.Σ. ....	66
Εικόνα 43: Καμπύλη κατανομής μεγέθους κόκκων σε δείγμα λειοτριβημένων υπολειμμάτων εκχύλισης λατερίτη.....	66
Εικόνα 44: Κατανομή μεγέθους κόκκων σε δείγμα λειοτριβημένου γυαλιού από Φ.Σ. ....	67
Εικόνα 45: Καμπύλη κατανομής μεγέθους κόκκων σε δείγμα λειοτριβημένου γυαλιού υπολειμμάτων εκχύλισης λατερίτη.....	67
Εικόνα 46: Καμπύλη μηχανικής συμπεριφοράς κεραμικού δοκιμίου σκωρίας κωδικού Φ.Σ.-4. Το σημείο με χρώμα πράσινο αντιστοιχεί στην μέγιστη μονοαξονική τάση και τα σημεία με χρώμα πορτοκαλί στα όρια της καμπύλης που υπολογίστηκε η κλίση. ....	75
Εικόνα 47: Αρχική μορφή δοκιμίων. Πάνω: Σκωρία. Κάτω: Λατερίτης. ....	76
Εικόνα 48: Κεραμικά δοκίμια υπολειμμάτων εκχύλισης λατερίτη μετά την έψηση στους 900°C.....	76
Εικόνα 49: Κεραμικά δοκίμια φαυλιτικής σκωρίας μετά την έψηση στους 900°C. ....	77
Εικόνα 50: Κεραμικά δοκίμια υπολειμμάτων εκχύλισης λατερίτη μετά την έψηση στους 1100°C.....	77
Εικόνα 51: Κεραμικά δοκίμια φαυλιτικής σκωρίας μετά την έψηση στους 1100°C. ....	77

## Κατάλογος Πινάκων

Πίνακας 1: Στάδια θέρμανσης κατά την έψηση υαλοκεραμικών δοκιμίων. ....	6
---	---

Πίνακας 2: Περιεχόμενα οξείδια στο δείγμα της Φ.Σ. Αποτελέσματα μεθόδου XRF. Ταξινόμηση φθίνουσα κατά wt %.....	7
Πίνακας 3: Περιεχόμενα οξείδια στο δείγμα των υπολειμμάτων εκχύλισης λατερίτη. Αποτελέσματα μεθόδου XRF. Ταξινόμηση φθίνουσα κατά wt. %.....	7
Πίνακας 4: Στοιχεία με διαλυτοποίηση άνω των ανιχνεύσιμων ορίων για την φαυλιτική σκωρία (Φ.Σ.), τα υπολείμματα εκχύλισης λατερίτη (Υ.Ε.Λ.) και τα αντίστοιχα γυαλιά, τα κεραμικά των 1050, 1100 °C και το υαλοποιημένο μείγμα Φ.Σ. ....	29
Πίνακας 5: Όρια συγκέντρωσης μετάλλων (mg/kg) για υγειονομική ταφή υλικών (Απόφασης 2003/33/EK). ....	30
Πίνακας 6: Ορυκτολογικές φάσεις που καταγράφονται στα υαλοκεραμικά Φ.Σ. ....	32
Πίνακας 7: Χημική σύσταση (XRF) κεραμικού Φ.Σ. με θερμοκρασία έψησης 1100°C και Φ.Σ.(wt %). ....	33
Πίνακας 8: Ορυκτολογικές φάσεις που καταγράφονται στα κεραμικά Φ.Σ. ....	34
Πίνακας 9: Συγκριτικές τιμές αντοχής σε κάμψη κεραμικών δοκιμίων. ....	36
Πίνακας 10: Μέσος όρος αντοχής σε μονοαξονική θλίψη κεραμικών δοκιμίων Φ.Σ. ....	37
Πίνακας 11: Μέτρο ελαστικότητας (Young's Modulus) και μέσος όρος μέτρου ελαστικότητας κεραμικών δοκιμίων Φ.Σ. ....	37
Πίνακας 12: Απώλεια μάζας κεραμικών δοκιμίων Φ.Σ. αφού υποβλήθηκαν σε δοκιμές χημικής διάβρωσης με εμβάπτιση σε KOH και HCl, ψύξης - απόψυξης και θερμικής καταπόνησης. ....	38
Πίνακας 13: Μέταλλα με διαλυτότητες άνω των ανιχνεύσιμων ορίων για τα κεραμικά φαυλιτικής σκωρία (Φ.Σ.). ....	39
Πίνακας 14: Ορυκτολογικές φάσεις που καταγράφονται στο αρχικό δείγμα Υ.Ε.Λ. ....	40
Πίνακας 16: Περιεχόμενα οξείδια στο κεραμικό που παράχθηκε από υπολείμματα εκχύλισης λατερίτη με θερμοκρασία έψησης 1100°C και στο αρχικό δείγμα. Αποτέλεσμα XRF (wt %). ....	41
Πίνακας 16: Ορυκτολογικές φάσεις παραγόμενων κεραμικών από Υ.Ε.Λ. ....	41
Πίνακας 17: Πίνακας πορώδους, υδατοαπορροφητικότητας και πυκνότητας κεραμικών δοκιμίων Υ.Ε.Λ.. Παρουσιάζονται αναλυτικά στο Παράρτημα Α. ....	43
Πίνακας 20: Αντοχή σε κάμψη κεραμικών δοκιμίων Υ.Ε.Λ.. ....	44
Πίνακας 19: Μέσος όρος αντοχής σε μονοαξονική θλίψη σε δοκίμια κεραμικών από Υ.Ε.Λ. ....	44
Πίνακας 20: Μέτρο ελαστικότητας (Young's Modulus) και μέσος όρος μέτρου ελαστικότητας για κεραμικά από Υ.Ε.Λ. ....	45
Πίνακας 21: Απώλεια μάζας κεραμικών Υ.Ε.Λ. αφού υποβλήθηκαν σε δοκιμές χημικής διάβρωσης με εμβάπτιση σε KOH και HCl, ψύξης - απόψυξης και θερμικής καταπόνησης. ....	45
Πίνακας 22: Στοιχεία με διαλυτότητες άνω των ανιχνεύσιμων ορίων για κεραμικά Υ.Ε.Λ. με θερμοκρασίες πύρωσης 1100, 1200 °C και το αρχικό υλικό των Υ.Ε.Λ. ....	46
Πίνακας 26: Χημική ανάλυση γυαλιού που δημιουργήθηκε από μείγμα Φ.Σ., γυαλιού, βόρακα, ανθρακικού νατρίου και υαλοκεραμικών Φ.Σ. με θερμοκρασίες πύρωσης 850 °C και 900 °C (wt %). ....	47
Πίνακας 24: Ορυκτολογικές φάσεις που δημιουργούνται/ περιέχονται στα υαλοκεραμικά Φ.Σ. ....	48
Πίνακας 25: Μέσοι όροι τιμών φαινομένου πορώδους, υδατοαπορροφητικότητας, φαινομένης πυκνότητας των υαλοκεραμικών από Φ.Σ. Αποτελέσματα μεθόδου Αρχιμήδη κατά το πρότυπο ISO 10545:1995. ....	50
Πίνακας 26: Μέσοι όροι αντοχών σε υαλοκεραμικά δοκίμια Φ.Σ. ....	51



Πίνακας 27: Μέτρο ελαστικότητας (Young's Modulus) και μέσος όρος μέτρου ελαστικότητας υαλοκεραμικών Φ.Σ..	51
Πίνακας 31: Ποσοστό απώλειας μάζας σε υαλοκεραμικά Φ.Σ μετά από υποβολή τους σε δοκιμές χημικής διάβρωσης, ψύξης απόψυξης και θερμικής καταπόνησης.	52
Πίνακας 29: Ανιχνεύσιμες διαλυτότητες στοιχείων τα οποία εκπλύθηκαν κατά την δοκιμή τοξικότητας υαλοκεραμικών Φ.Σ.	53
Πίνακας 30: Μικροσκληρότητα υαλοκεραμικών Υ.Ε.Λ. Κλίμακα Vickers (HV).	53
Πίνακας 35: Γραμμικός συντελεστής θερμικής διαστολής (Σ.Θ.Δ.), στο θερμοκρασιακό εύρος 40 – 600 °C, υαλοκεραμικών Φ.Σ.	53
Πίνακας 32: Χημική ανάλυση γυαλιού που δημιουργήθηκε από μείγμα υπολειμμάτων εκχύλισης λατερίτη, γυαλιού, βόρακα, ανθρακικού νατρίου (wt %).	54
Πίνακας 37: Ορυκτολογικές φάσεις που καταγράφονται στο ακτινοδιάγραμμα υαλοκεραμικών Υ.Ε.Λ.	55
Πίνακας 34: Μέσος όρος αντοχών μονοαξονικής θλίψης σε υαλοκεραμικά Υ.Ε.Λ.	57
Πίνακας 40: Μέσος όρος αντοχής σε μονοαξονική θλίψη υαλοκεραμικών Υ.Ε.Λ.	58
Πίνακας 41: Μέτρο ελαστικότητας (Young's Modulus) και μέσος όρος μέτρου ελαστικότητας υαλοκεραμικών Υ.Ε.Λ.	58
Πίνακας 42: Διαφορά μάζας σε υαλοκεραμικά Υ.Ε.Λ μετά από υποβολή τους σε δοκιμές χημικής διάβρωσης, ψύξης απόψυξης και θερμικής καταπόνησης.	59
Πίνακας 43: Ανιχνεύσιμες διαλυτότητες στοιχείων τα οποία εκπλύθηκαν κατά την δοκιμή τοξικότητας υαλοκεραμικών Υ.Ε.Λ.	60
Πίνακας 44: Μικροσκληρότητα υαλοκεραμικών Υ.Ε.Λ. σε κλίμακα Vickers	60
Πίνακας 45: Γραμμικός συντελεστής θερμικής διαστολής (Σ.Θ.Δ.), στο θερμοκρασιακό εύρος 40 έως 600 °C, υαλοκεραμικών Υ.Ε.Λ.	61
Πίνακας 41: Αναλυτικός πίνακας αποτελεσμάτων κατά πρότυπο ISO 10545-3:1995 για κεραμικά δοκίμια φαυλιτικής σκωρίας.	68
Πίνακας 42: Κωδικός δοκιμίου, διαστάσεις, αντοχή σε μονοαξονική θλίψη και μέσος όρος αυτής για κεραμικά δοκίμια φαυλιτικής σκωρίας.	68
Πίνακας 43: Αντοχή σε μονοαξονική θλίψη κεραμικών δοκιμίων φαυλιτικής σκωρίας, έπειτα από δοκιμή χημικής διάβρωσης.	69
Πίνακας 44: Αντοχή σε μονοαξονική θλίψη κεραμικών δοκιμίων φαυλιτικής σκωρίας, έπειτα από δοκιμή ψύξης – απόψυξης.	69
Πίνακας 45: Αντοχή σε μονοαξονική θλίψη κεραμικών δοκιμίων φαυλιτικής σκωρίας έπειτα από δοκιμή θερμικής καταπόνησης.	69
Πίνακας 46: Αναλυτικός πίνακας αποτελεσμάτων προσδιορισμού φαινομένου πορώδους, φαινόμενης πυκνότητας και υδατοαπορροφητικότητας κατά πρότυπο ISO 10545-3:1995 για κάθε κεραμικό δοκίμιο Υ.Ε.Λ.	69
Πίνακας 53: Αντοχή σε κάμψη κεραμικών δοκιμίων από υπολείμματα εκχύλισης λατερίτη.	70
Πίνακας 54: Αντοχή σε μονοαξονική θλίψη σε κεραμικά δοκίμια υπολειμμάτων εκχύλισης λατερίτη.	70
Πίνακας 52: Αντοχή σε μονοαξονική θλίψη κεραμικών δοκιμίων Υ.Ε.Λ. έπειτα από δοκιμή χημικής διάβρωσης.	70
Πίνακας 56: Αντοχή σε μονοαξονική θλίψη κεραμικών δοκιμίων Υ.Ε.Λ έπειτα από δοκιμή ψύξης απόψυξης.	70
Πίνακας 57: Αντοχή σε μονοαξονική θλίψη κεραμικών δοκιμίων Υ.Ε.Λ έπειτα από δοκιμή θερμικής καταπόνησης.	71

Πίνακας 58: Συγκριτικός πίνακας πορώδους και αντοχής σε μονοαξονική θλίψη κεραμικών δοκιμίων Φ.Σ. και Υ.Ε.Λ.. * Οι μέσοι όροι προέρχονται από πλήθος δειγμάτων (n) ίσο με 3 σε όλα τα υλικά και τις θερμοκρασίες εκτός των 1050°C της σκωρίας όπου n=2.....	71
Πίνακας 59: Αναλυτικός πίνακας αποτελεσμάτων υπολογισμού φαινόμενου πορώδους, πυκνότητας, υδατοαπορροφητικότητας κατά πρότυπο ISO 10545-3:199 υαλοκεραμικών φαυλιτικής σκωρίας.....	71
Πίνακας 61: Μέτρο ελαστικότητας κεραμικών δοκιμίων Φ.Σ. και Υ.Ε.Λ. που υποβλήθηκαν σε δοκιμές χημικής διάβρωσης, ψύξης - απόψυξης και θερμικής καταπόνησης. Οι παρακάτω τιμές δεν παρουσιάζονται σε GPa λόγω της τάξης μεγέθους τους.....	72
Πίνακας 62: Φαινόμενο πορώδες, φαινόμενη πυκνότητα και υδατοαπορροφητικότητα εκάστοτε δοκιμίου για υαλοκεραμικά Υ.Ε.Λ.....	72
Πίνακας 64: Αποτελέσματα πειράματος μονοαξονικής θλίψης σε δοκίμια υαλοκεραμικών Υ.Ε.Λ.....	72
Πίνακας 65: Συγκριτικός πίνακας πορώδους, υδατοαπορροφητικότητας και πυκνότητας κεραμικών δοκιμίων Φ.Σ. και Υ.Ε.Λ.. *Οι μέσοι όροι προέρχονται από πλήθος δειγμάτων ίσο με 3 σε όλα τα υλικά και τις θερμοκρασίες εκτός των 1050°C της σκωρίας. Παρουσιάζονται αναλυτικά στο Παράρτημα Α.....	73
Πίνακας 66: Μέτρο ελαστικότητας (Young Modulus) κεραμικών δοκιμίων Φ.Σ. και Υ.Ε.Λ.....	73
Πίνακας 67: Συγκριτικός Πίνακας υαλοκεραμικών δοκιμίων μέσω των όρων φαινόμενου πορώδους, υδατοαπορροφητικότητας, φαινόμενης πυκνότητας.....	73
Πίνακας 68: Συγκριτικός πίνακας αντοχών μονοαξονικής θλίψης κεραμικών δοκιμίων Φ.Σ. και Υ.Ε.Λ.....	74
Πίνακας 69: Συγκριτικός πίνακας αντοχών μονοαξονικής θλίψης σε υαλοκεραμικά δοκίμια Φ.Σ. και Υ.Ε.Λ.....	74

## ΚΕΦΑΛΑΙΟ 1: Περιγραφή Υλικών

---

### 1.1. Φαυλιτική σκωρία με επεξεργασία plasma

---

Σύμφωνα με την Παγκόσμια Ένωση Χάλυβα (World Steel Association) η παγκόσμια παραγωγή χάλυβα έφτασε, το 2018, περίπου στους 1800 εκατομμύρια τόνους. Με μέση παραγωγή σκωρίας 0.15 τόνους ανά τόνο χάλυβα παράγονται ετήσια 270 εκατομμύρια τόνοι σκωρίας. Την μεγαλύτερη παραγωγή χάλυβα έχει σήμερα η Κίνα με 51,3% της παγκόσμιας παραγωγής και ακολουθούν η Ινδία με 5,9%, η Ιαπωνία με 5,8%, Η.Π.Α. με 4,8% και Νότια Κορέα με 4%. Η συνολική παραγωγή στον χώρο της Ευρώπης αποτελεί το 11,5% της παγκόσμιας κλίμακας. Οι κύριες κάμινοι που χρησιμοποιούνται για την παραγωγή χάλυβα είναι η υψικάμινος με εμφύσηση οξυγόνου (Basic Oxygen Furnace - BOF) και η ηλεκτρική κάμινος τόξου (Electric Arc Furnace – EAF) (World Steel Association, 2019).

Η σκωρία είναι παραπροϊόν της πυρομεταλλουργίας και δημιουργείται στο άνω μέρος του τήγματος που παράγεται σε μία κάμινος. Είναι στρώμα υπερκείμενο του παραγόμενου μετάλλου, ή των άλλων δύο μη αναμιγνύμενων τηγμένων φάσεων matte και speiss που δύναται να υπάρχουν στο τήγμα. Αποτελείται από πυριτικές ενώσεις οι οποίες σχηματίζονται από αντιδράσεις του συλλιπάσματος, συνήθως διοξειδίου του πυριτίου ( $\text{SiO}_2$ ), με το στείρο του μεταλλεύματος. Το συλλίπασμα χρησιμοποιείται για την διευκόλυνση της τήξης μειώνοντας την θερμοκρασία τήξης και το ιξώδες της σκωρίας. Η σκωρία έχει συνήθως ειδική πυκνότητα  $3,6 \text{ gr/cm}^3$  (Κομνίτσας, 2010). Οι περισσότερες σκωρίες αποτελούνται κυρίως από  $\text{CaO}$ ,  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{FeO}$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{MgO}$  and  $\text{P}_2\text{O}_5$ . Η σκωρία αποτελεί μεγάλο κομμάτι της βιομηχανίας παραγωγής μετάλλων. Αποτελεί αντικείμενο έντονης έρευνας τα τελευταία χρόνια και διάφορες μέθοδοι έχουν ερευνηθεί με σκοπό την επεξεργασία της για την παραγωγή μετάλλων, κεραμικών και γεωπολυμερών.

Στις περισσότερες βιομηχανικές χώρες η σκωρία χρησιμοποιείται αντί των αδρανών στην παραγωγή σκυροδέματος, για παραγωγή αντισιδηρών ασφαλομιγμάτων και ως υπόβαση στην κατασκευή δρόμων. Η χρήση σκωρίας στην παραγωγή τσιμέντου και σκυροδέματος έχει παρατηρηθεί ότι βελτιώνει τις ιδιότητές τους μειώνοντας τη θερμοκρασία της αρχικής ενυδάτωσης. Ο χαμηλός ρυθμός ψύξης προκαλεί καλύτερη κρυστάλλωση συγκριτικά με το κλίνκερ του τσιμέντου Πόρτλαντ (Zhang et al, 2019). Οι Yang et al, 2013, επεξεργάστηκαν φαυλιτική σκωρία από την παραγωγή χαλκού για την παραγωγή σιδηρούχου προϊόντος, ενώ η νέα σκωρία που παράχθηκε χρησιμοποιήθηκε για παραγωγή υαλοκεραμικών. Επίσης, η υαλοποίηση (vitrification) ως μέθοδος διαχείρισης αστικών αποβλήτων συμβάλλει στη μείωση της συγκέντρωσης επικίνδυνων συστατικών που περιέχονται σε αυτά, όπως προκύπτει από τα αποτελέσματα πρότυπων δοκιμών τοξικότητας. Η τήξη σε κάμινος πλάσματος είναι η πιο διαδεδομένη τεχνική υαλοποίησης και μπορεί να μετατρέψει επικίνδυνα απόβλητα σε υαλώδη φάση με μειωμένη κινητικότητα βαρέων μετάλλων. Βέβαια, η χημική σταθερότητα των σκωριών πρέπει να ερευνηθεί περαιτέρω (Kuo et al, 2019).

Η φαυλιτική σκωρία που χρησιμοποιήθηκε στην παρούσα εργασία, που στο εξής θα ονομάζεται **Φ.Σ.**, παράχθηκε από επεξεργασία πρωτογενούς σκωρίας σε κάμινος πλάσματος στην Ισπανία (ερευνητικό κέντρο TecNALIA) για την παραγωγή προϊόντων πλούσιων σε Zn και

Fe. Η πρωτογενής σκωρία παράχθηκε από πυρομεταλλουργική επεξεργασία μεταλλευμάτων χαλκού και αποβλήτων ηλεκτρικού και ηλεκτρονικού εξοπλισμού στην Φινλανδία. Η επεξεργασία με χρήση πλάσματος έγινε στους 1650°C με χρήση κωκ ως αναγωγικού μέσου και υδροξειδίου του ασβεστίου  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  για τη μείωση της θερμοκρασίας τήξης (Κομνίτσας κ.α., 2019). Στην Εικόνα 1, παρουσιάζεται η μονάδα πλάσματος στην οποία πραγματοποιήθηκαν οι δοκιμές.



**Εικόνα 1:** Πειραματική μονάδα πλάσματος. Tecnalía, Ισπανία.

## 1.2. Υαλοκεραμικά

---

Χαρακτηριστικό των υαλοκεραμικών είναι η υαλώδης φάση που περιβάλλει τους κρυσταλλικούς κόκκους του υλικού. Είναι υλικά με εφαρμογές σε πολλούς τομείς λόγω των ιδιοτήτων τους, όπως ο χαμηλός συντελεστής θερμικής διαστολής, χαμηλό πορώδες, υψηλές μηχανικές αντοχές, χημική σταθερότητα ακόμα και βιοσυμβατότητα. Αναφέρονται επιλεγμένα υαλοκεραμικά όπως το Fotoceram της εταιρίας Corning που μπορεί να κατασκευαστεί με σπές σε πολύ μικρές διαστάσεις και τοποθετημένες με υψηλή ακρίβεια, ώστε να βρίσκει εφαρμογές σε οπτικές ίνες, ως υποστρώματα για πιεζοηλεκτρικούς αισθητήρες και ακουστικά συστήματα. Το Zerodur χρησιμοποιείται σε καθρέπτες δορυφόρων, τηλεσκόπια ακτίνων-X για παρατήρηση κομητών και γενικά σε όργανα ακρίβειας λόγω της εξαιρετικής ομοιογένειάς του και του πολύ χαμηλού συντελεστή θερμικής διαστολής ( $0.00 \pm 0.02 \times 10^{-6}/K$ ). Το IPS e.max της Ivoclar χρησιμοποιείται ως οδοντικό εμφύτευμα λόγω της υψηλής σκληρότητάς του αλλά όχι μεγαλύτερης του φυσικού δοντιού. Επίσης βιοενεργά κεραμικά όπως το Cerabone A-W και το Bioverit I χρησιμοποιούνται ως εμφυτεύματα αφού μπορούν να σχηματίσουν δεσμούς με τα οστά και με μαλακούς ιστούς αντίστοιχα. Άλλα πλεονεκτήματα των υαλοκεραμικών είναι η δυνατότητα μαζικής παραγωγής τους και η δυνατότητα σχεδίασης της μικροδομής τους πριν την παραγωγή τους με στόχο συγκεκριμένες ιδιότητες.

Επίσης, βρίσκουν ευρεία χρήση στην διαχείριση των τοξικών μετάλλων. Τα τοξικά μέταλλα που περιέχονται σε αυτά καθίστανται αδρανή μέσω της υαλοποίησης με αποτέλεσμα τα παραγόμενα υαλοκεραμικά να μπορούν να χρησιμοποιηθούν σε πολλές εφαρμογές. Επίσης, οι διάφορες συστάσεις των υαλοκεραμικών, που εξαρτώνται από το αρχικό υλικό αλλά και τις συνθήκες έψησης και μορφοποίησης παράγουν μεγάλο πλήθος διαφορετικών χαρακτηριστικών όπως χρώμα, λάμψη, αντοχή και πορώδες. Επιπλέον, η προσθήκη απόβλητου γυαλιού αποτελεί μια οικονομική μέθοδο παρασκευής υαλοκεραμικών καθώς μειώνει την θερμοκρασία τήξης των μειγμάτων και το ενεργειακό κόστος της έψησης.

Στην παρούσα διπλωματική εργασία παράχθηκαν υαλοκεραμικά που προήλθαν από πυροσυσσωμάτωση συμπίεσμνης λεπτόκοκκης σκόνης γυαλιού από υαλοποίηση μείγματος υαλοθραυσμάτων, βόρακα, ανθρακικού Νατρίου και φαυλιτικής σκωρίας ή υπολείμμάτων εκχύλισης λατερίτη. Με την μέθοδο αυτή η πυροσυσσωμάτωση λαμβάνει χώρα στις διεπιφάνειες μεταξύ των κόκκων δίνοντας το πλεονέκτημα ότι μπορεί να αποφευχθεί η χρήση αντιδραστηρίων πυρηνοποίησης αλλά έχει το μειονέκτημα της δημιουργίας πορώδους στο τελικό υλικό (Zanotto, 2010). Συμπιεσμένες σκόνες γυαλιών κρυσταλλώνονται πριν την πλήρη συμπίκνωσή τους ή πυροσυσσωματώνονται πριν ξεκινήσει η κρυσταλλοποίηση, ανάλογα με τις εγγενείς φυσικοχημικές τους ιδιότητες όπως ιξώδες, ρυθμός ανάπτυξης κρυστάλλων αλλά και πειραματικών συνθηκών όπως μέγεθος κόκκων, πυκνότητα εστιών πυρηνοποίησης, χρόνος και θερμοκρασία πύρωσης. Αναφορικά, υψηλές θερμοκρασίες και χαμηλά ιξώδη τείνουν να συμπυκνώνουν τους κόκκους παρά να δημιουργούν κρυσταλλικές φάσεις. Αυτές οι φυσικοχημικές ιδιότητες εξαρτώνται άμεσα από την σύσταση του αρχικού γυαλιού (Prado et.al, 2008).

Μια ανασκόπηση από το 1960 μέχρι σήμερα δείχνει ότι οι εταιρίες που έχουν την πιο έντονη δραστηριότητα στα υαλοκεραμικά είναι η Corning Inc. (με 114 δημοσιεύσεις ερευνητικών άρθρων), η Schott Glaswerke (69), η IBM (65) και η Nippon Electric Glass Co. (30).



Εικόνα 2: Αρχική μορφή γυαλιού μετά από χύτευση και ψύξη του.

## ΚΕΦΑΛΑΙΟ 2: Πειραματική Μεθοδολογία

Τα υπολείμματα εκχύλισης λατερίτη, που στο εξής θα ονομάζονται Υ.Ε.Λ., το δεύτερο υλικό που χρησιμοποιήθηκε για παραγωγή κεραμικών και υαλοκεραμικών, δεν έχουν ερευνηθεί σε βάθος για το σκοπό αυτό και η διεθνής βιβλιογραφία είναι περιορισμένη. Τα Υ.Ε.Λ. είναι υπολείμματα ατμοσφαιρικής όξινης εκχύλισης με χρήση θειικού οξέος ( $\text{H}_2\text{SO}_4$ ). Ο λατερίτης πριν την εκχύλιση περιείχε 17,63% Si, 10,64% Mg, 9,56% Fe, 1,34% Ni και μετά την εκχύλιση 12,8% Ca, 12,2% S, 10,9% Si, 6,27% Fe. Περισσότερα στοιχεία παρουσιάζεται στον Πίνακα 4 της Παραγράφου 2.1. Η ορυκτολογική του σύσταση είναι αποτέλεσμα χημικής και μηχανικής αποσάθρωσης σερπεντινίτη. Η εκχύλιση πραγματοποιήθηκε σε αναδεδυμένους αντιδραστήρες, ενός έως τριών λίτρων, pH 0 – 2,1 και θερμοκρασία 80 °C. Η κοκκομετρία του λατερίτη ήταν μικρότερη του ενός χιλιοστού και η μέθοδος διήρησε από 15 έως 240 λεπτά με λόγο υγρών προς στερεών 10 έως 40%.

Η αρχική Φ.Σ., τα υπολείμματα εκχύλισης λατερίτη και τα προϊόντα τους μελετήθηκαν με τεχνικές φασματοσκοπίας φθορισμού ακτίνων X (XRF) για την εύρεση των στοιχείων και των οξειδίων που περιέχονται σε αυτά, περιθλασιμετρίας ακτίνων X (XRD) για την εύρεση των ορυκτολογικών φάσεων που υπήρχαν ή δημιουργήθηκαν και επίσης με φασματοσκοπία υπέρυθρου μετασχηματισμού Fourier (FT-IR) για την εύρεση των χημικών δεσμών των ορυκτολογικών φάσεων. Για την παρατήρηση της συμπεριφοράς των υλικών κατά την θέρμανση η φαυλιτική σκωρία, τα υπολείμματα εκχύλισης λατερίτη και το μείγμα σκωρίας Φ.Σ. – γυαλί – βόρακας – ανθρακικό νάτριο που υαλοποιήθηκε για κατασκευή υαλοκεραμικών μελετήθηκαν σε θερμαινόμενο μικροσκόπιο για αναγνώριση των θερμοκρασιών παραμόρφωσης, σφαιροποίησης και ροής. Επίσης μικρή μάζα γυαλιού από Φ.Σ. και Υ.Ε.Λ. μελετήθηκε σε διαστολόμετρο για αναγνώριση των θερμοκρασιών υαλώδους μετάπτωσης και αποσκήληρσης. Έπειτα κατασκευάστηκαν κυλινδρικά δοκίμια με συμπίεση, ξηρής σκόνης κοκκομετρίας  $d_{90} < 60 \mu\text{m}$ , χωρίς προσθήκη νερού, σε ατσάλινη μήτρα. Η μάζα των δοκιμίων επιλέχθηκε 60 gr για την Φ.Σ. και 40 gr για τα Υ.Ε.Λ. ώστε τα δοκίμια να έχουν όμοιες διαστάσεις με διάμετρο  $d=30,7 \text{ mm}$ , μήκος  $l=37 \text{ mm}$  με εύρος δύο χιλιοστών. Το φορτίο που επιβλήθηκε ήταν περίπου 8,5 τόνοι, που με την διάμετρο της μήτρας που χρησιμοποιήθηκε στα 31 mm, αντιστοιχεί σε πίεση 110 MPa περίπου (ή 1085 atm). Τα ορθογώνια δοκίμια τα οποία υποβλήθηκαν σε δοκιμή κάμψης κατασκευάστηκαν με μάζα 100gr για την Φ.Σ. και 60 gr για τα Υ.Ε.Λ. με τελικές κοινές διαστάσεις, μετά την επιβολή φορτίου 8,5 τόνων, πλάτος  $d=30,5 \text{ mm}$ , μήκος  $l=100,8 \text{ mm}$ , ύψος  $h=16 \text{ mm}$  για την Φ.Σ. και  $h=15 \text{ mm}$  για τα Υ.Ε.Λ.

Για την παραγωγή υαλοκεραμικών η λεπτόκοκκη σκόνη που συμπίεστηκε με την παραπάνω διαδικασία προήλθε από υαλοποίηση, και έπειτα λειοτριβήση, μείγματος του κάθε υπό μελέτη υλικού, Φ.Σ και Υ.Ε.Λ., 55% κατά βάρος με πρόσμιξη απόβλητου γυαλιού 27%, βόρακα ( $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_5(\text{OH})_4 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ ) 9% και ανθρακικού νατρίου ( $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ) 9%. Το γυαλί που προστέθηκε στο μείγμα έδρασε ως ευτηκτικό και μείωσε την χρήση των μελετώμενων υλικών τα οποία υπήρχαν σε περιορισμένη μάζα. Το μείγμα τήχθηκε στους 1350 °C στους οποίους έφτασε με ρυθμό θέρμανσης 3° C/min και παρέμεινε για 2 ώρες. Χυτεύθηκε σε μεταλλικά καλούπια σε θερμοκρασία περιβάλλοντος και παρέμεινε έως την ψύξη του. Το αποτέλεσμα της διαδικασίας φαίνεται στην Εικόνα 2. Το γυαλί λειοτριβήθηκε σε κοκκομετρία περίπου  $d_{90}=60 \mu\text{m}$  (αναλυτικότερα στην Παράγραφο 2.4), και 50gr τοποθετήθηκαν σε ατσάλινη μήτρα διαμέτρου 31 mm όπου συμπίεστηκε με φορτίο 8,5 τόνων. Από την διαδικασία αυτή παράχθηκαν 27 δοκίμια διαστάσεων  $d \times h = [(31 \times 36) \pm 1] \text{ mm}$ .

Τα πειράματα στα οποία υποβλήθηκαν τα δοκίμια είναι η μέτρηση της υδατοαπορροφητικότητας  $E$ , του φαινόμενου πορώδους  $\phi$ , της φαινόμενης πυκνότητας  $\rho$ , (ISO 10545-3:1995), της αντοχής σε κάμψη  $R$ , της αντοχής σε θερμική καταπόνηση, ψύξη – απόψυξη και χημική διάβρωση, κατά το πρότυπο 10545:1995. Το πορώδες μετρήθηκε επίσης με ποροσιμετρία (Hg). Η δοκιμή έκπλυσης τοξικών και βαρέων μετάλλων ή πραγματοποιήθηκε κατά το πρότυπο CEN EN 12457-2. Σε όλα τα κυλινδρικά δοκίμια μετρήθηκε η αντοχή σε μονοαξονική θλίψη  $\sigma$  και υπολογίστηκε το μέτρο ελαστικότητας  $Y$  ενώ στα ορθογώνια δοκίμια η αντοχή σε κάμψη. Τέλος, στα υαλοκεραμικά προσδιορίστηκε η μικροσκληρότητα (κατά Vickers) και ο συντελεστής θερμικής διαστολής CTE (40-600 °C).

Η πύρωση των κεραμικών και υαλοκεραμικών πραγματοποιήθηκε στις ίδιες συνθήκες, ρυθμός θέρμανσης 2°C/min, παρουσία αέρα (Πίνακας 1). Για κάθε θερμοκρασία έψησης τα δοκίμια Υ.Ε.Λ. και Φ.Σ. τοποθετήθηκαν στον κλίβανο πάνω σε πλάκα αλουμίνιας. Μετά τον υπολογισμό του πορώδους, της αντοχής σε κάμψη και μονοαξονική θλίψη επιλέχθηκαν οι θερμοκρασίες που είχαν τα καλύτερα αποτελέσματα. Στις θερμοκρασίες αυτές έγινε η πύρωση των δοκιμίων που υποβλήθηκαν σε δοκιμές θερμικής καταπόνησης, ψύξης – απόψυξης και χημικής διάβρωσης.

Πίνακας 1: Στάδια θέρμανσης κατά την έψηση υαλοκεραμικών δοκιμίων.

Θερμοκρασία έψησης	Υαλοκεραμικά Φ.Σ. και Υ.Ε.Λ.		
	Ρυθμός θέρμανσης (°C/min)	Χρόνος παραμονής (min)	Ρυθμός ψύξης (°C/min)
700	1,8	120	2,8
800	2	120	3,2
850	2	120	3,4
900	1,9	120	3,6



## 2.1. Χημικές Αναλύσεις

Οι χημικές αναλύσεις πραγματοποιήθηκαν με την τεχνική της φασματοσκοπίας φθορισμού ακτίνων X ή X-ray fluorescence (XRF). Η τεχνική αυτή βασίζεται στην διέγερση των ηλεκτρονίων των ατόμων με χρήση υψηλής ενέργειας ακτίνων X και στην μέτρηση της φθορίζουσας (δευτερεύουσας) ακτινοβολίας που εκπέμπουν. Σκοπός της ανάλυσης είναι ο προσδιορισμός της σύστασης των κυριότερων συστατικών που περιέχονται στα αρχικά υλικά και στα παραγόμενα κεραμικά και υαλοκεραμικά.

Οι ακτίνες X είναι ηλεκτρομαγνητική ακτινοβολία με μήκος κύματος από 80 nm έως 0.001 nm, ενέργεια 15eV έως 1.2MeV. Συνηθέστερη πηγή ακτινοβολίας είναι η αλληλεπίδραση επιταχυνόμενων ηλεκτρονίων με τις λυχνίες ακτίνων X. Το δείγμα που μελετάται με την τεχνική φασματοσκοπίας φθορισμού διεγείρεται μέσω της ακτινοβολίας ακτίνων X και η δευτερεύουσα, φθορίζουσα ακτινοβολία που εκπέμπει το δείγμα καταγράφεται από έναν ανιχνευτή σπινθηρισμού (Beckhoff et al, 2006). Η χημική ανάλυση των υλικών που παρουσιάζονται παρακάτω πραγματοποιήθηκε με χρήση αυτοματοποιημένου φασματόμετρου φθορισμού ακτίνων-X, S2 της εταιρίας Bruker AXS με λυχνία μόλυβδου (Pb), παροχή τάσης V=15kV για την μελέτη στοιχείων μεγάλου ατομικού αριθμού και V=20kV για την μελέτη στοιχείων μικρού ατομικού αριθμού, φίλτρο αργιλίου (Al) 500μm και παροχή ηλεκτρικού ρεύματος I=100mA, που διαθέτει το Εργαστήριο Ανόργανης Γεωχημείας, Οργανικής Γεωχημείας και Οργανικής Πετρογραφίας του τμήματος Μηχανικών Ορυκτών Πόρων του Πολυτεχνείου Κρήτης.

Στην Φ.Σ. παρατηρείται ότι υπάρχει πολύ μεγάλη περιεκτικότητα διοξειδίου του πυριτίου (SiO<sub>2</sub>) και οξειδίου του σιδήρου (Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)

Πίνακας 2: Περιεχόμενα οξειδία στο δείγμα της Φ.Σ. Αποτελέσματα μεθόδου XRF. Ταξινόμηση φθίνουσα κατά wt %.

Συστατικό	SiO <sub>2</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	CaO	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	MgO	K <sub>2</sub> O	ZnO	SO <sub>3</sub>	TiO <sub>2</sub>	BaO	Na <sub>2</sub> O	MnO	Άλλα
Βάρος %	51,8	31,0	5,7	5,7	2,5	1,5	0,03	0,7	0,3	0,26	0,8	0,12	0,25

Από την χημική ανάλυση των υπολειμμάτων εκχύλισης λατερίτη παρατηρείται αυξημένη περιεκτικότητα θειούχων ενώσεων που είναι αναμενόμενο δεδομένου της ατμοσφαιρικής εκχύλισης με χρήση θεικού οξέος (H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>).

Πίνακας 3: Περιεχόμενα οξειδία στο δείγμα των υπολειμμάτων εκχύλισης λατερίτη. Αποτελέσματα μεθόδου XRF. Ταξινόμηση φθίνουσα κατά wt. %.

Συστατικό	SO <sub>3</sub>	SiO <sub>2</sub>	CaO	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Na <sub>2</sub> O	MgO	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	ZrO <sub>2</sub>	Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	NiO	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	Άλλα
Βάρος (%)	30,6	23,3	17,9	8,97	8,07	5,9	1,17	0,63	0,4	0,4	0,15	0,21

## 2.2. Ορυκτολογικές Αναλύσεις

Οι ορυκτολογικές αναλύσεις πραγματοποιήθηκαν με την τεχνική της περιθλασιμετρίας ακτίνων X ή X-ray diffraction (XRD) με σκοπό την εύρεση των ορυκτολογικών φάσεων που περιέχονται στο αρχικό υλικό και που δημιουργούνται κατά την πυροσυσσωμάτωση των κεραμικών και υαλοκεραμικών στις διάφορες θερμοκρασίες έψησης. Βάσει των ορυκτολογικών φάσεων θα γίνει προσπάθεια ερμηνείας των ιδιοτήτων των υλικών.

Η περιθλασιμετρία ακτίνων X βασίζεται στην ερμηνεία των πειραμάτων του von Laue από τον νόμο του Bragg: Αν μία προσπίπτουσα ακτίνα μήκους κύματος  $\lambda$ , συναντήσει επίπεδα πλέγματα με μεταξύ τους απόσταση  $d$ , κατά μία γωνία  $\theta$ , τότε αποτέλεσμα θα είναι μια περιθλώμενη ακτίνα στην κατεύθυνση της ανακλώμενης από τα επίπεδα που αναφέρθηκαν, με προϋπόθεση:

$$n \lambda = 2 d \sin \theta \quad 1$$

όπου:

$n$ : τάξη ανάκλασης, φυσικός αριθμός

$\lambda$ : μήκος κύματος προσπίπτουσας ακτινοβολίας

$d$ : πλεγματική απόσταση των επιπέδων ανάκλασης του κρυστάλλου

$\theta$ : γωνία πρόσπτωσης ακτινοβολίας ή μισή γωνία περίθλασης

Σε ένα πείραμα το μήκος κύματος  $\lambda$  είναι δεδομένο, η γωνία περίθλασης  $2\theta$  είναι το μετρούμενο μέγεθος, και το  $d$  το υπολογίσιμο (Guiner, 1952).

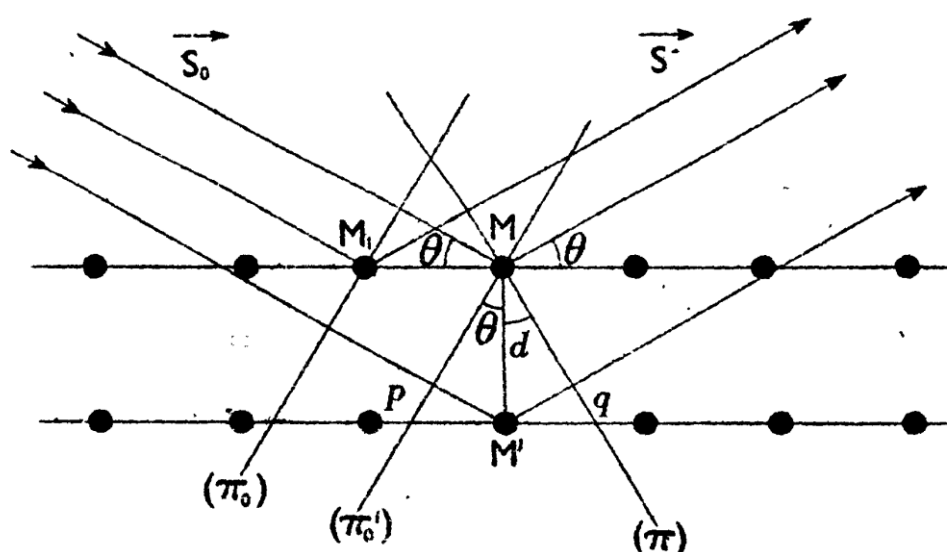


FIG. 26. Proof of the Bragg law.

Εικόνα 3: Ανάκλαση ακτίνων X στα άτομα που περιέχονται στα κρυσταλλικά πλέγματα μίας ορυκτολογικής φάσης (Guiner, 1952).

Ένα σύγχρονο περιθλασίμετρο αποτελείται από μια μονάδα παραγωγής υψηλής τάσης που τροφοδοτεί την λυχνία ακτίνων X, ένα γωνιόμετρο και τέλος έναν απαριθμητή με τον απαραίτητο ηλεκτρονικό υπολογιστή για συλλογή και επεξεργασία των αποτελεσμάτων. Η ακτινοσκόπηση των δειγμάτων πραγματοποιήθηκε με χρήση λυχνίας χαλκού (Cu) με ένταση ρεύματος  $I=35$  mA και τάση  $V=35$  KV και φίλτρο νικελίου (Ni). Η ακτινοσκόπηση

πραγματοποιήθηκε στις γωνίες 4 έως  $70^{\circ} 2\theta$  σε περιθλασίμετρο D8 Advance της εταιρίας Burker AXS στο Εργαστήριο Γενικής και Τεχνικής Ορυκτολογίας του Πολυτεχνείου Κρήτης. Λειοτριβημένο δείγμα όγκου μερικών  $\text{mm}^3$  τοποθετήθηκε σε ειδικούς δειγματοφορείς, με στόχο μία ομοιόμορφη άνω επιφάνεια για την αποτελεσματική περίθλαση των ακτίνων Χ.

## 2.3. Φασματοσκοπία Υπέρυθρου με Μετασχηματισμό Fourier (FT-IR)

Φασματοσκοπία είναι η μέθοδος παρατήρησης την αντιδρασης των ηλεκτρομαγνητικών κυμάτων με την ύλη. Συγκεκριμένα το υπέρυθρο φάσμα της ηλεκτρομαγνητικής ακτινοβολίας, που χρησιμοποιείται στην υπέρυθρη φασματοσκοπία, κυμαίνεται σε μήκη κύματος μεγαλύτερα από 0.75 nm, συγκριτικά το ορατό φως κυμαίνεται στα 390 έως 750 nm. Πιο αναλυτικά, το υπέρυθρο φάσμα χωρίζεται σε εγγύς υπέρυθρο φάσμα ή ζώνη (0.7 – 2.5 μm), κεντρικό υπέρυθρο φάσμα (2,5 – 25 μm) και απώτερο υπέρυθρο (25 – 300 μm). Για να συγκριθούν με τους άξονες x των παρακάτω γραφημάτων δίνονται ενδεικτικά οι κυματικοί αριθμοί σε  $\text{cm}^{-1}$ . Εγγύς υπέρυθρη ακτινοβολία 14000 – 4000  $\text{cm}^{-1}$ , κεντρική υπέρυθρη 4000 – 400  $\text{cm}^{-1}$  και απώτερη υπέρυθρη 400 – 10  $\text{cm}^{-1}$ . Η συγκεκριμένη μέθοδος χρησιμοποιεί την κεντρική υπέρυθρη ακτινοβολία η οποία χρησιμοποιείται στην μελέτη θεμελιωδών ιδιορρυθμών ταλάντωσης και περιστροφικής δόνησης στην δομή μικρών μορίων. Η εγγύς υπέρυθρη ακτινοβολία χρησιμοποιείται στην μελέτη αρμονικών και ανώτερων αρμονικών ταλαντώσεων και η άπω υπέρυθρη ακτινοβολία στην μελέτη χαμηλών δονήσεων βαρέων ατόμων. Η υπέρυθρη φασματοσκοπία προσφέρει πληροφορίες στα ενεργειακά επίπεδα των μορίων σε κυματαριθμούς ( $\text{cm}^{-1}$ ) στην περιοχή του ηλεκτρομαγνητικού φάσματος μελετώντας τις ταλαντώσεις των μορίων.

Η φασματοσκοπία Υπέρυθρου Μετασχηματισμού Fourier ή Fourier Transform Infrared Spectroscopy (FT-IR) αναπτύχθηκε με την χρήση ενός συμβολόμετρου (Michelson) το οποίο δίνει την δυνατότητα σε όλες τις συχνότητες να φτάσουν στον ανιχνευτή ταυτόχρονα, σε αντίθεση με τις προηγούμενες μορφές φασματοσκοπίας, με αποτέλεσμα σύνθετα συμβολογράμματα. Η FT-IR ολοκληρώθηκε με την επίλυση της μαθηματικής φόρμουλας Fourier η οποία έδωσε την δυνατότητα ανάλυσης των συμβολογραμμάτων από αριθμό σημείων σε κύματα και τέλος σε φάσμα. Οι τεχνικές φασματοσκοπίας με μετασχηματισμό Fourier προσδιορίζουν την απορρόφηση φάσματος με μεγαλύτερη ακρίβεια. Το προνόμιο αυτών των τεχνικών είναι η ανίχνευση ευρείας ζώνης ακτινοβολίας και το μεγαλύτερο ποσοστό πηγαίας ακτινοβολίας που περνάει μέσα από το κυκλικό άνοιγμα (πλεονέκτημα Jacquinot) αντί της στενής σχισμής που χρησιμοποιείται για πρίσμα και δίκτυα διάθλασης από τα παραδοσιακά όργανα.

Η υπέρυθρη φασματοσκοπία είναι μια μη καταστρεπτική μέθοδος που χρησιμοποιεί το υπέρυθρο φάσμα για τον χαρακτηρισμό ουσιών αναγνωρίζοντας την ενέργεια ενός μορίου. Οι πέντε ενέργειες που συνθέτουν την ενέργεια ενός μορίου είναι:

$$E = E_{ele} + E_{vib} + E_{rot} + E_{tra} + E_{nuc} \quad 2.2$$

Όπου:

$E_{ele}$ : η ενέργεια όλων των ηλεκτρονίων του μορίου (electronic).

$E_{vib}$ : η ενέργεια ταλάντωσης (vibrational), το σύνολο όλων των ταλαντώσεων των περιεχόμενων ατόμων του μορίου.

$E_{rot}$ : η ενέργεια περιστροφής (rotational) του μορίου στους τρεις άξονες x, y, z.

$E_{tra}$ : η ενέργεια μετατόπισης (translational) του μορίου λόγω της κίνησής του στους τρεις καρτεσιανούς άξονες x, y, z.

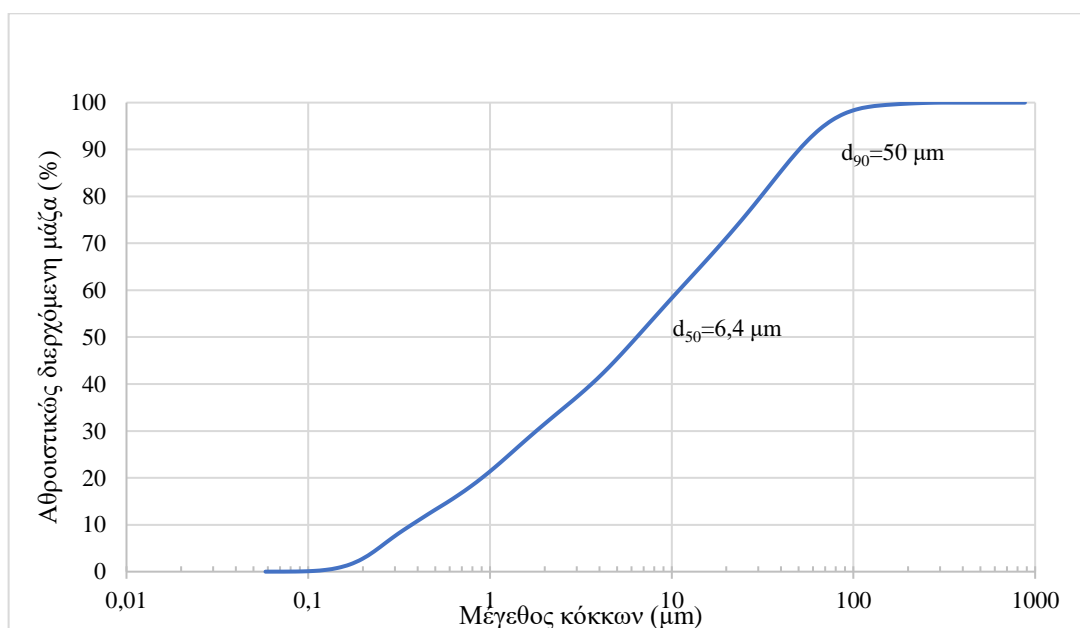
$E_{nuc}$ : η πυρηνική (nuclear) ενέργεια (Theophanides, 2012).

Όπως αναφέρθηκε παραπάνω, η φασματοσκοπία με χρήση κεντρικής υπέρυθρης ακτινοβολίας μελετά τις  $E_{\text{vib}}$  και  $E_{\text{tot}}$  του δείγματος μέσα από το οποίο διέρχεται η υπέρυθρη ακτινοβολία. Όταν η ενέργεια της υπέρυθρης ακτινοβολίας ταυτίζεται με την ενέργεια μιας συγκεκριμένης μοριακής ταλάντωσης απορροφάται από το μόριο και μετατρέπεται σε μοριακή ταλάντωση. Οι συχνότητες στις οποίες εμφανίζεται απορρόφηση μας δίνουν πληροφορίες για το μόριο. Η ενέργεια στις κορυφές που εμφανίζονται σε ένα φάσμα απορρόφησης αντιστοιχεί στην συχνότητα ταλάντωσης στο δείγμα. Η μέθοδος αυτή χρησιμοποιείται κυρίως ως συμπληρωματική στην περιθλασιμετρία ακτίνων-X (XRD) (Fernández-Carrasco et al, 2012).

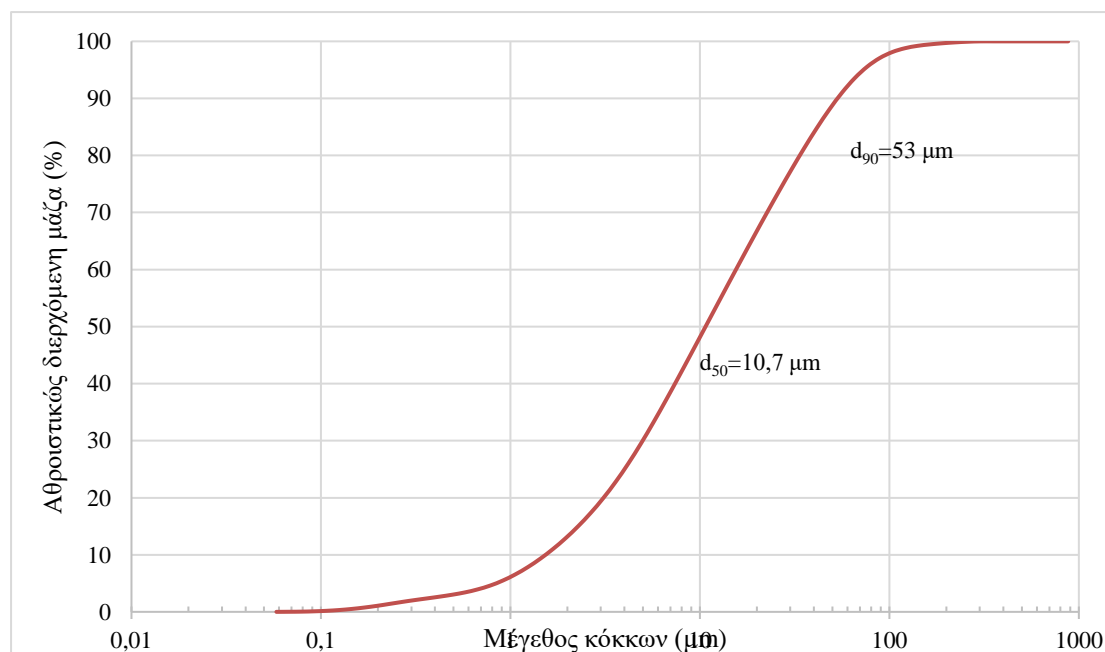
Τα δείγματα κατασκευάστηκαν με ανάμιξη βρωμιούχου καλίου (KBr), που χρησιμοποιήθηκε και ως πρότυπο, και του υπό μελέτη υλικού και η κοκκομετρία τους μειώθηκε περαιτέρω σε γουδί χαλαζία με σκοπό να ομογενοποιηθούν οι δύο σκόνες. Τέλος, πριν την ανάλυσή τους, τα μείγματα μορφοποιήθηκαν στις κυκλικές ταμπλέτες για την εισαγωγή τους στο φασματοφωτόμετρο Spectrum 1000 της εταιρίας Perkin – Elmer που διαθέτει το Εργαστήριο Ανάλυσης Ρευστών και Πυρήνων Υπόγειων Ταμιευτήρων της Σχολής Μηχανικών Ορυκτών Πόρων του Πολυτεχνείου Κρήτης.

## 2.4. Κοκκομετρική Ανάλυση

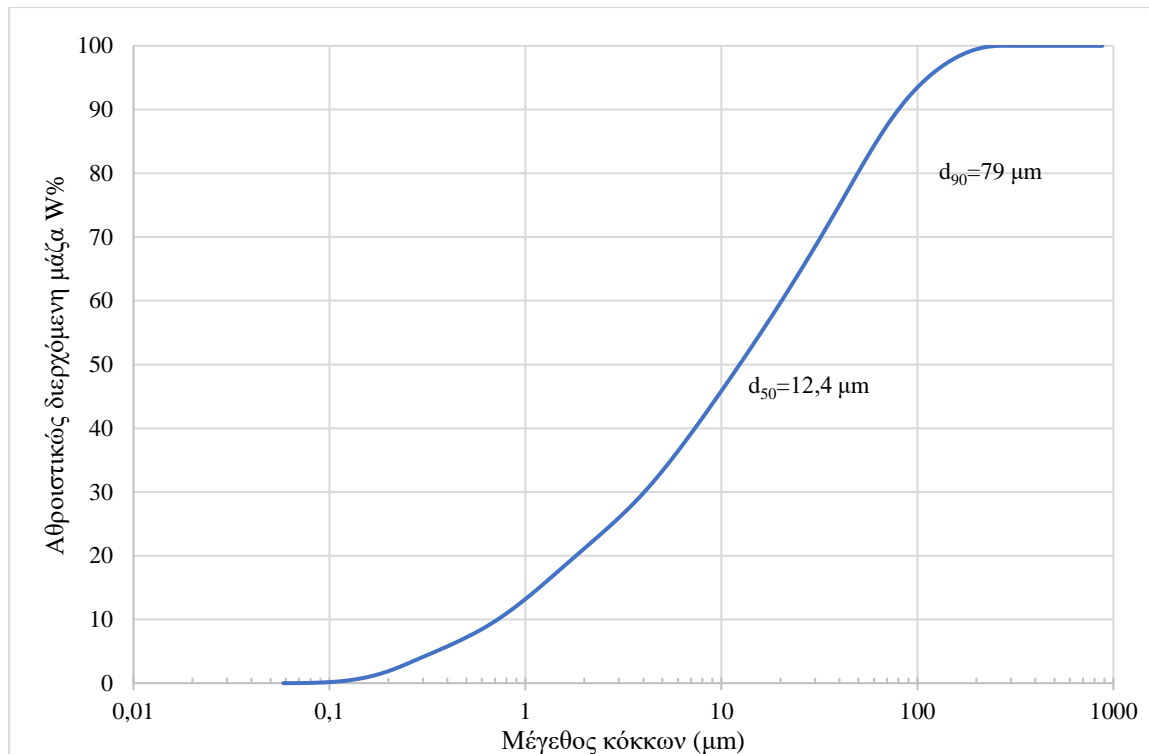
Η ξηρή συμπίεση και είναι μια μέθοδος δημιουργίας κεραμικών δοκιμίων η οποία εξαρτάται σε σημαντικό βαθμό από την κοκκομετρία της αρχικής σκόνης. Το υλικό που χρησιμοποιήθηκε ήταν μείγμα πολλών λειοτριβήσεων των οποίων μετρούνταν η κοκκομετρία προκειμένου να επιβεβαιωθεί η ομοιογένειά τους. Ενδεικτικά παρουσιάζονται διαγράμματα κατανομής κόκκων και οι διάμετροι  $d_{90}$  και  $d_{50}$  για τα αρχικά υλικά που χρησιμοποιήθηκαν για την δημιουργία των δοκιμίων που μελετήθηκαν στην παρούσα διπλωματική εργασία. Οι διάμετροι  $d_{90}$  και  $d_{50}$  αναφέρονται στην μέγιστη διάμετρο κόκκου του 90 wt.% και 50 wt.% της αθροιστικής κατανομής κόκκων του δείγματος. Το μέγεθος κόκκων μετρήθηκε σε αναλυτή Laser.



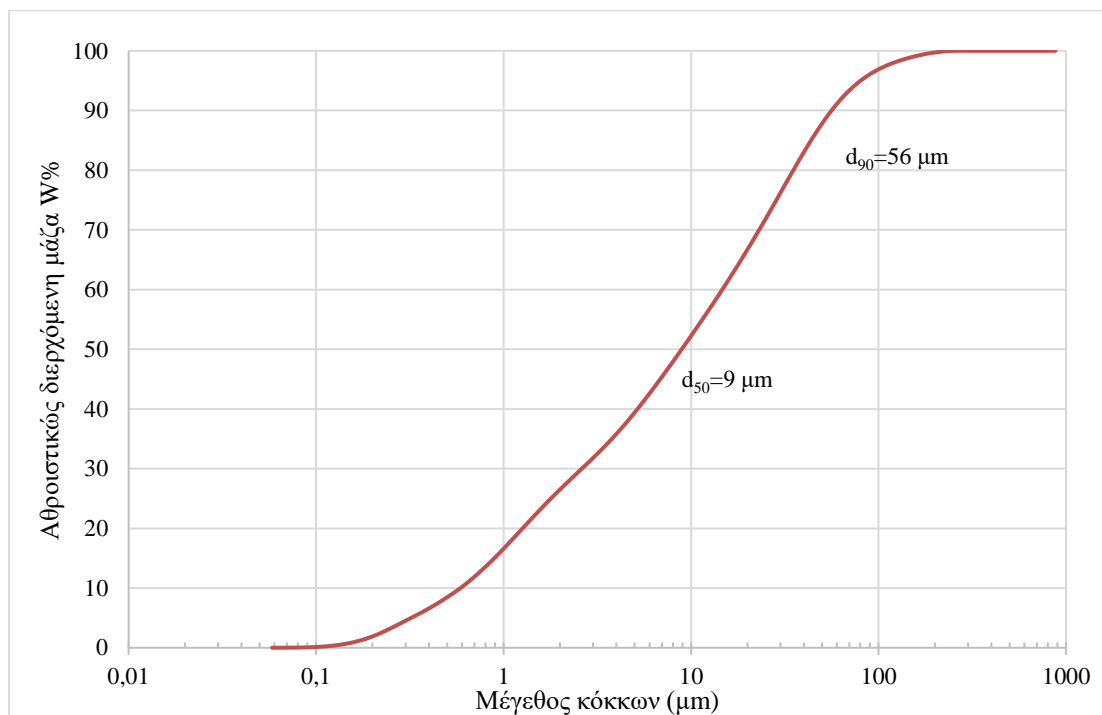
Εικόνα 4: Καμπύλη αθροιστικής κατανομής μεγέθους κόκκων σε δείγμα λειοτριβημένης φαυλιτικής σκωρίας.



Εικόνα 5: Καμπύλη αθροιστικής κατανομής μεγέθους κόκκων σε δείγμα λειοτριβημένων υπολειμμάτων εκχύλισης λατερίτη.



Εικόνα 6: Καμπύλη αθροιστικής κατανομής μεγέθους κόκκων σε δείγμα λειοτριβημένου γυαλιού από Φ.Σ.



Εικόνα 7: Καμπύλη αθροιστικής κατανομής μεγέθους κόκκων σε δείγμα λειοτριβημένου γυαλιού από υπολείμματα εκχύλισης λατερίτη.

## 2.5. Ανάλυση ευτηκτότητας, πυροσυσσωμάτωσης

Η μελέτη αυτή πραγματοποιήθηκε σε θερμαινόμενο μικροσκόπιο οριζοντίου άξονα στο Εργαστήριο Γενικής και Τεχνικής Ορυκτολογίας για τη φαυλιτική σκωρία, το γυαλί Φ.Σ. και τα υπολείμματα εκχύλισης λατερίτη. Για το γυαλί από υπολείμματα εκχύλισης λατερίτη μικρό δείγμα του υλικού τοποθετήθηκε σε διαστολόμετρο DIL 402 C της εταιρίας NETZSCH. Σκοπός του πειράματος ήταν να αναγνωριστούν τρεις θερμοκρασίες – σημεία που ορίζουν την θερμική συμπεριφορά του κάθε υλικού.

Μικρή ποσότητα λειοτριβημένου δείγματος μορφοποιήθηκε σε κύλινδρο και τοποθετήθηκε σε πλακίδιο αλουμίνας το οποίο εισήχθη στον θάλαμο θέρμανσης του μικροσκοπίου. Η θέρμανσή του έγινε παρουσία αέρα με ρυθμό θέρμανσης περίπου 10 °C/min σε θερμοκρασιακό εύρος 400 – 1400 °C και οι μεταβολές στον όγκο του δείγματος φωτογραφήθηκαν με σκοπό να αναγνωριστούν τρεις χαρακτηριστικές θερμοκρασίες:

- $T_D$  – Θερμοκρασία παραμόρφωσης (Deformation Temperature). Καθορίζεται από την θερμοκρασία κατά την οποία οι άνω γωνίες του δοκιμίου αποκτούν κυρτότητα.
- $T_S$  – Θερμοκρασία Σφαιροποίησης (Sphere Temperature). Καθορίζεται από την θερμοκρασία κατά την οποία ολόκληρο το δοκίμιο παραμορφώνεται σε ημισφαίριο.
- $T_F$  – Θερμοκρασία Ροής (Flow Temperature). Καθορίζεται από την θερμοκρασία κατά την οποία το δοκίμιο τήκεται ώπου το κατακόρυφο ύψος να είναι λιγότερο από 5% του αρχικού (Guanghui Li et al, 2012)

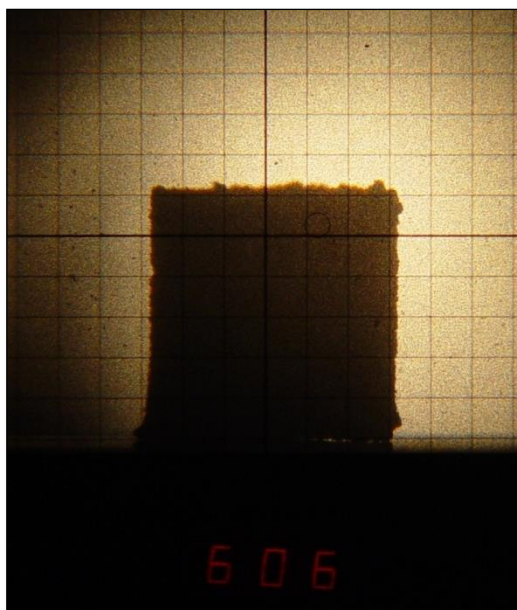
Αντίστοιχα, από το διαστολόμετρο οι θερμοκρασίες που παρατηρούνται στα διαγράμματα Θερμοκρασίας –  $\Delta l/l_0$ , που παρουσιάζονται στην επόμενη παράγραφο είναι:

- $T_G$  – Θερμοκρασία υαλώδους μετάπτωσης (Glassification) και
- $T_S'$  – Θερμοκρασία αποσκλήρυνσης (Softening).

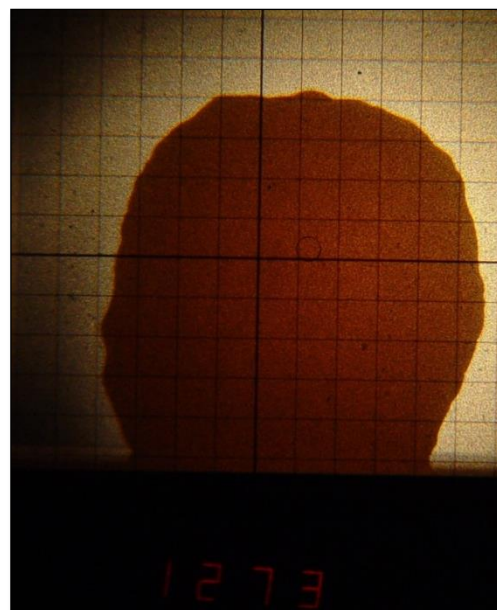
Από αυτές τις θερμοκρασίες θα επιλεγθούν για τα επόμενα βήματα της εργασίας, οι θερμοκρασίες στις οποίες θα γίνει η έψηση των κεραμικών αλλά και η υαλοποίηση των μειγμάτων που αναφέρθηκαν στην εισαγωγή του κεφαλαίου 2 για παραγωγή υαλοκεραμικών.

Το δοκίμιο της Φ.Σ., Εικόνες 8 έως 11, δεν παρέμεινε αδρανές κατά την θέρμανση του. Στους 960 °C εμφανίστηκαν επιμέρους εξάρματα που υποχώρησαν μετά από σύντομο χρονικό διάστημα. Σταθερή παραμόρφωση με μορφή διόγκωσης ξεκίνησε στην θερμοκρασία 1252 °C και η θερμοκρασία παραμόρφωσης  $T_D$ , εμφανίζεται στους 1273 °C. Έπειτα, παρατηρήθηκε αλλαγή στις αναλογίες του δοκιμίου στους 1355 °C όπου ένας κύκλος μείωσης – αύξησης όγκου διήρκεσε μέχρι τους 1390 °C. Η θερμοκρασία σφαιροποίησης  $T_S$  παρατηρείται στους 1359 °C. Από την θερμοκρασία των 1327 °C μέχρι τους 1390 °C περίπου εμφανίστηκε κίνηση στο εσωτερικό του υλικού με μορφή μείωσης της έντασης της σκιάς που θα μπορούσε να παρομοιαστεί με διαφυγή πτητικών. Η συμπεριφορά αυτή ταυτίζεται με την μεταβολή όγκου των κεραμικών Φ.Σ. μετά την πύρωση.

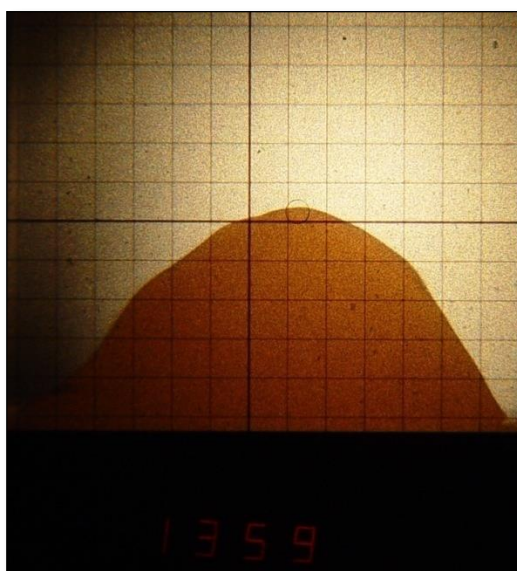




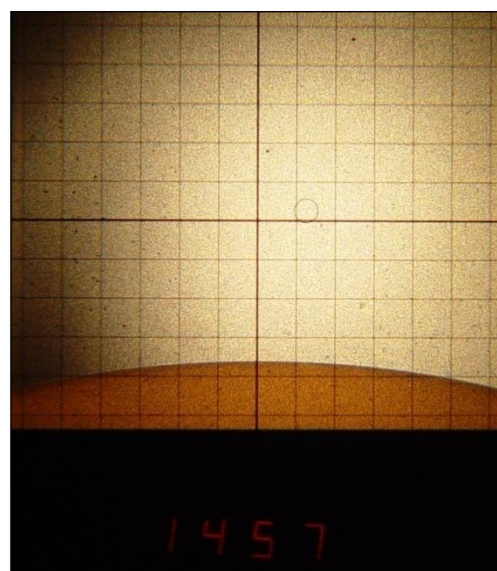
Εικόνα 8: Αρχική μορφή δείγματος Φ.Σ.



Εικόνα 9: Θερμοκρασία παραμόρφωσης Φ.Σ.  $T_D=1273\text{ }^{\circ}\text{C}$ .

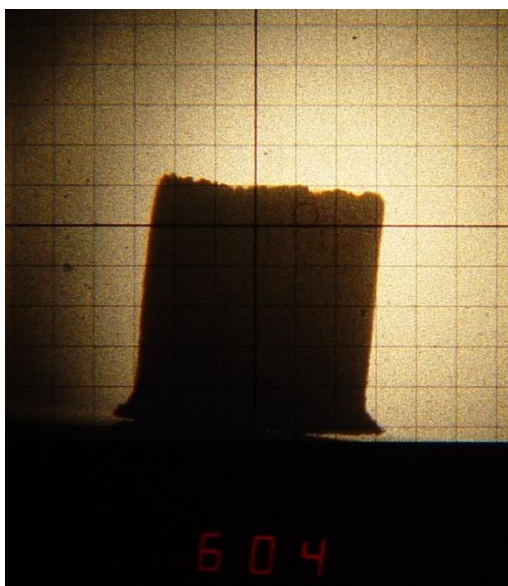


Εικόνα 10: Θερμοκρασία σφαιροποίησης Φ.Σ.  $T_S=1359\text{ }^{\circ}\text{C}$ .

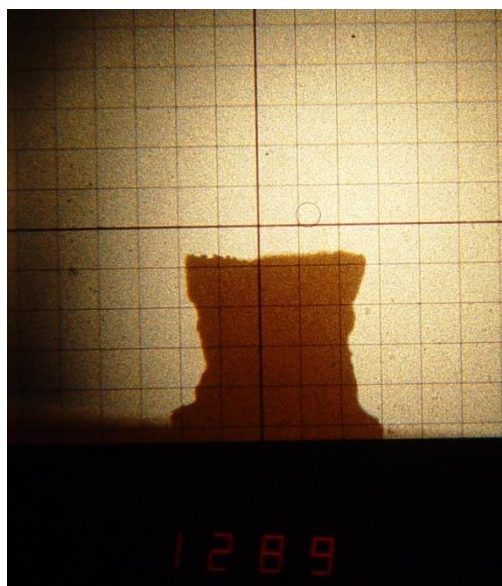


Εικόνα 11: Θερμοκρασία ροής Φ.Σ.  $T_F=1457\text{ }^{\circ}\text{C}$ .

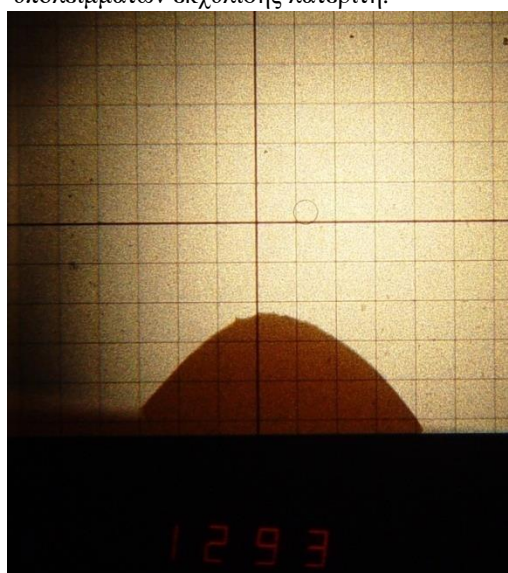
Το δείγμα των υπολειμμάτων εκχύλισης λατερίτη, Εικόνες 12 έως 15, δεν παρουσίασε σημαντικές μεταβολές στον όγκο του μέχρι την θερμοκρασία παραμόρφωσης  $T_D$  η οποία παρατηρείται στους  $1289\text{ }^{\circ}\text{C}$ . Έπειτα παρατηρήθηκε συρρίκνωση μέχρι την θερμοκρασία σφαιροποίησης  $T_S=1293\text{ }^{\circ}\text{C}$  και παρέμεινε σε όμοια κατάσταση μέχρι τους  $1400\text{ }^{\circ}\text{C}$ . Η συμπεριφορά αυτή ταυτίζεται με την συρρίκνωση των κεραμικών από υπολείμματα εκχύλισης λατερίτη.



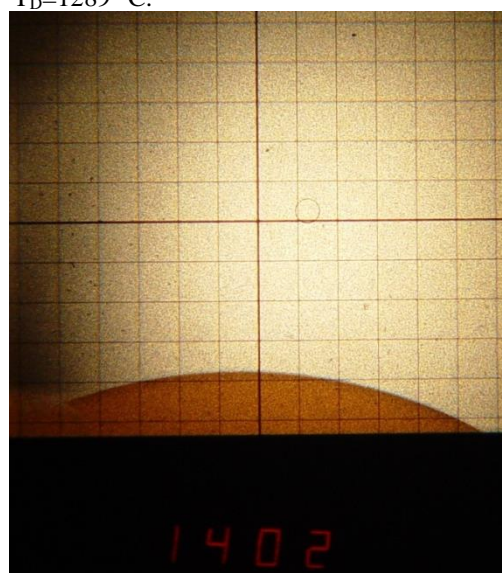
Εικόνα 12: Αρχική μορφή δείγματος υπολειμμάτων εκχύλισης λατερίτη.



Εικόνα 13: Θερμοκρασία παραμόρφωσης  $T_D=1289$  °C.



Εικόνα 14: Θερμοκρασία σφαιροποίησης  $T_S=1293$  °C.



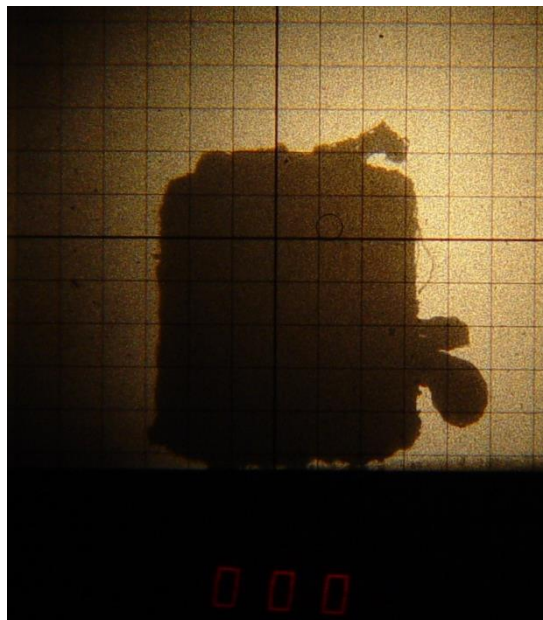
Εικόνα 15: Θερμοκρασία ροής  $T_F=1402$  °C.

Κατά την θέρμανσή τους τα δείγματα Φ.Σ. και Υ.Ε.Λ. παρουσίασαν διαφορετική συμπεριφορά ως προς τις μεταβολές στο σχήμα τους αλλά και ως προς τις χαρακτηριστικές τους θερμοκρασίες. Η θερμοκρασία παραμόρφωσης ήταν και για τα δύο υλικά μεγαλύτερη των 1250 °C. Βάσει των πληροφοριών αυτών οι θερμοκρασίες έψησης επιλέχθηκαν από τους 900 °C έως τους 1200 °C με βήμα 100 βαθμών. Για τα δοκίμια Φ.Σ. η θερμοκρασία των 1050 °C επιλέχθηκε για να συμπληρωθούν τέσσερις θερμοκρασίες πύρωσης αφού τα δοκίμια των 1200°C καταστράφηκαν κατά την έψηση λόγω τήξης παρ'ότι η θερμοκρασία παραμόρφωσης  $T_D$  βρίσκεται στους 1270 °C.

Αντίστοιχα μελετήθηκε το μείγμα σκωρίας – γυαλιού – βόρακα – ανθρακικού νατρίου που αναφέρθηκε στην εισαγωγή του Κεφαλαίου 2, Εικόνες 16 έως 19. Αρχικά το υλικό παρουσίασε εξάρματα τα οποία υποχώρησαν σταδιακά πριν την θερμοκρασία των 600 °C. Η παραμόρφωση ξεκίνησε στους 700 °C με εξομάλυνση των άνω γωνιών και η θερμοκρασία παραμόρφωσης  $T_D$  παρουσιάστηκε στους 900 °C. Έπειτα το δείγμα ξεκίνησε να παρουσιάζει



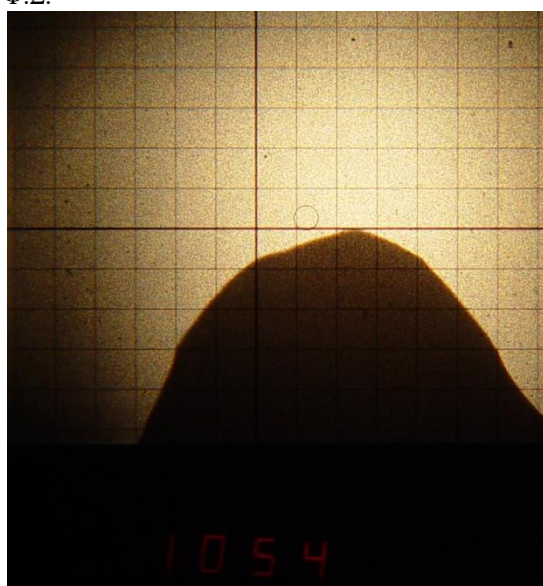
επιμέρους διογκώσεις και υποχωρήσεις στην εξωτερική του επιφάνεια ενώ στο εσωτερικό εμφανιζόταν κίνηση με την μορφή μείωσης της σκιάς, που θα μπορούσε να παρομοιαστεί με διαφυγή πτητικών, έως τους 1030 °C. Έπειτα το εξωτερικό του περίγραμμα άρχισε να γίνεται ομοιόμορφο και στους 1054 °C παρουσιάζεται η θερμοκρασία σφαιροποίησης  $T_S$ . Τέλος, η θερμοκρασία ροής  $T_F$  παρατηρήθηκε στους 1157 °C.



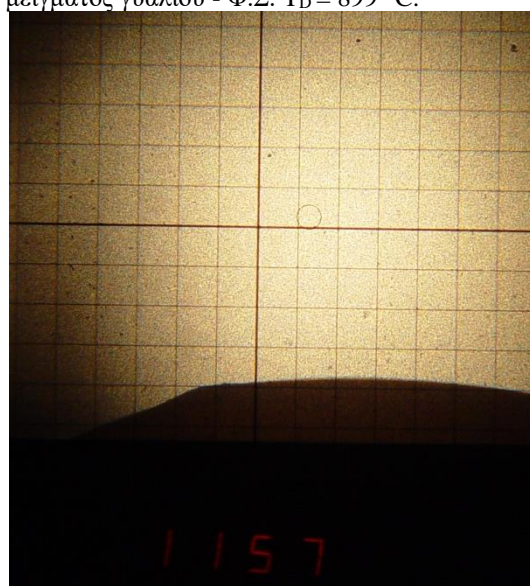
Εικόνα 16: Αρχική μορφή μείγματος γυαλιού - Φ.Σ.



Εικόνα 17: Θερμοκρασίας παραμόρφωσης μείγματος γυαλιού - Φ.Σ.  $T_D = 899$  °C.



Εικόνα 18: Θερμοκρασία σφαιροποίησης μείγματος γυαλιού - Φ.Σ.  $T_S = 1054$  °C.



Εικόνα 19: Θερμοκρασία ροής μείγματος γυαλιού - Φ.Σ.  $T_F = 1157$  °C.

Τα δοκίμια της Φ.Σ. που παρέμειναν στους 1200°C για δύο ώρες τήχθηκαν και είχαν μορφή αφρού με μεταλλική λάμψη παρά την απόσταση 70 °C από την θερμοκρασία παραμόρφωσης του υλικού. Από την άλλη, τα δοκίμια από μείγμα γυαλιού – Φ.Σ. που παρέμειναν στους 1000 °C για δύο ώρες, παραμορφώθηκαν αλλά δεν τήχθηκαν ενώ η θερμοκρασία παραμόρφωσής του υλικού αυτού εμφανίστηκε στους 1050 °C περίπου.

Πίνακας 4: Χαρακτηριστικές θερμοκρασίες Παραμόρφωσης, Σφαιροποίησης, Ροής, Υαλώδους μετάπτωσης και Αποσκήρυνσης για τα υλικά Φ.Σ., Υ.Ε.Λ., μείγμα γυαλιού – Φ.Σ., και υαλοποιημένα μείγματα Φ.Σ. και Υ.Ε.Λ.

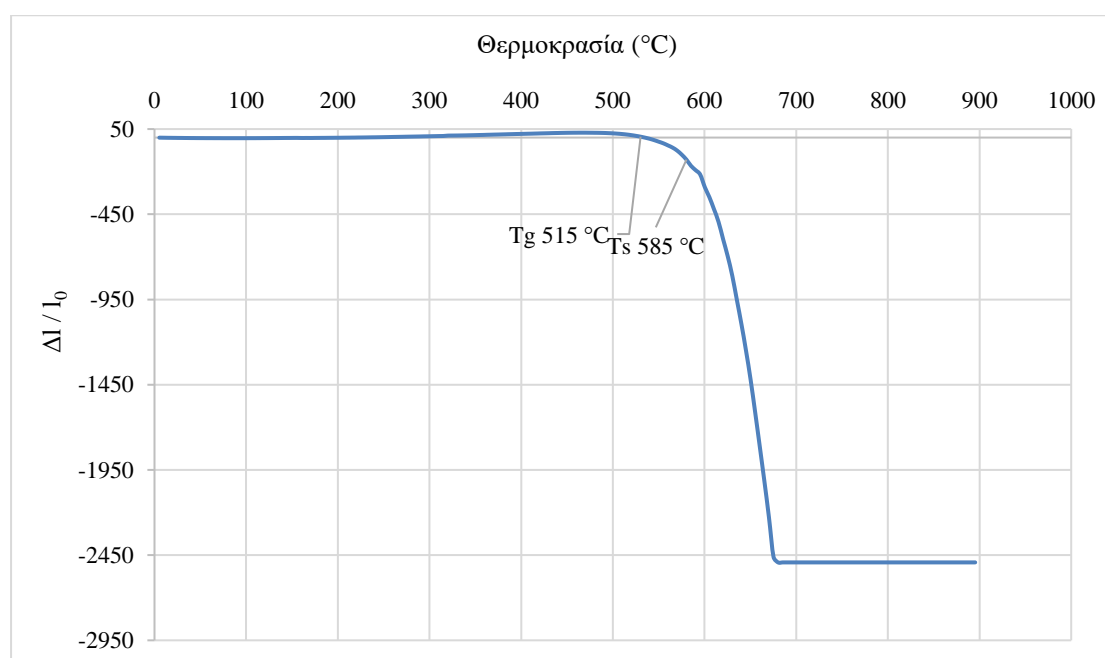
(°C)	Συμβολισμός	Θερμαινόμενο Μικροσκόπιο			Διαστολόμετρο	
		Σκωρία	Λατερίτης	Μείγμα Γυαλιού – Σκωρίας	Γυαλί Φ.Σ.	Γυαλί Υ.Ε.Λ.
Θερμοκρασία Παραμόρφωσης	T <sub>D</sub>	1273	1289	899	-	-
Θερμοκρασία σφαιροποίησης	T <sub>S</sub>	1359	1293	1054	-	-
Θερμοκρασία Ροής	T <sub>F</sub>	1457	1402	1157	-	-
Θερμοκρασία υαλώδους μετάπτωσης	T <sub>G</sub>	-	-	-	515	525
Θερμοκρασία αποσκήρυνσης	T <sub>S'</sub>	-	-	-	585	630

## 2.6. Διαστολομετρία

Η μελέτη των υλικών κατά της θέρμανσή τους ξεκίνησε με τα πειράματα του θερμαινόμενου μικροσκοπίου της προηγούμενης παραγράφου και ολοκληρώθηκε στο Διαστολόμετρο DIL402C Dilatometer της εταιρίας NETZSCH που διαθέτει το Εργαστήριο Κεραμικών και Υαλού του τμήματος Μηχανικών Ορυκτών Πόρων του Πολυτεχνείου Κρήτης. Δείγμα από υαλοποιημένη Φ.Σ. και Υ.Ε.Λ. μορφοποιήθηκε σε κυλίνδρους με προσθήκη νερού, ξηράνθηκε και τοποθετήθηκε στον δειγματοφορέα αλουμίνιας της συσκευής (Εικόνα 22) και σε επαφή με μηχανισμό ακρίβειας που μετράει την γραμμική παραμόρφωση του δείγματος. Από τις μετρήσεις αυτές κατασκευάστηκε διάγραμμα παραμόρφωσης προς θερμοκρασία και αναγνωρίστηκαν οι θερμοκρασίες:

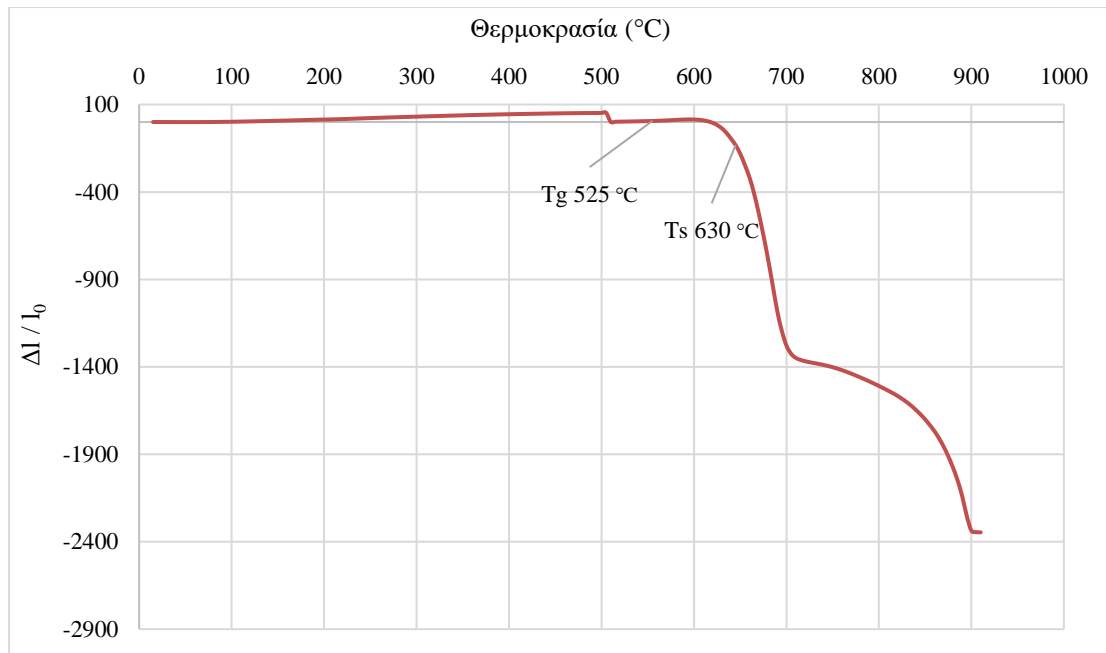
- $T_G$ : Θερμοκρασία υαλώδους μετάπτωσης, η θερμοκρασία τήξης ενός γυαλιού ή η θερμοκρασία πήξης υαλοτήγματος αντίστροφα.
- $T_S$ : Θερμοκρασία αποσκήρυνσης.

Η θερμοκρασία πύρωσης επιλέγεται κατά 50 ή 100 °C άνω της θερμοκρασίας  $T_S$  ώστε να ολοκληρωθεί η πυροσυσσωμάτωση.

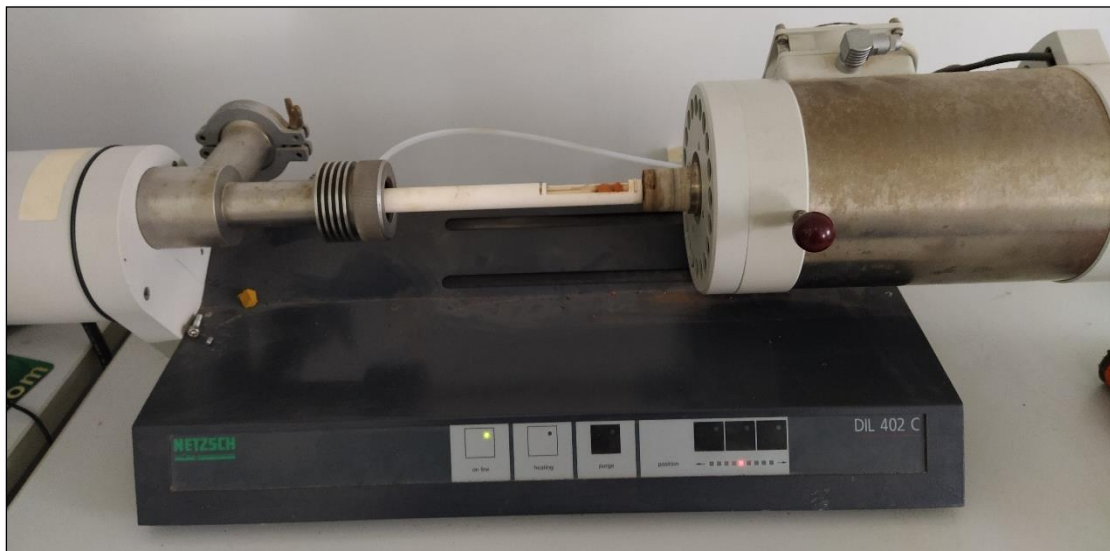


Εικόνα 20: Καμπύλη διαστολής γυαλιού από Φ.Σ. κατά την θέρμανσή του.

Η αλλαγή κλίσης που παρατηρείται στο διάγραμμα θερμοκρασίας – παραμόρφωσης του γυαλιού Υ.Ε.Λ., Εικόνα 21, στους 700 περίπου °C αντιστοιχεί σε κρυστάλλωση ορυκτολογικής φάσης.



Εικόνα 21: Καμπύλη διαστολής δείγματος γυαλιού από Υ.Ε.Λ. κατά την θέρμανσή του.



Εικόνα 22: Διαστολόμετρο DIL402C Dilatometer, Netzsch, Εργαστήριο Κεραμικών και Υαλού.

## 2.7. Μέτρηση υδατοαπορροφητικότητας, φαινόμενου πορώδους, φαινόμενης πυκνότητας κατά το πρότυπο ISO 10545-3:1995

Για τον υπολογισμό του φαινόμενου πορώδους, της υδατοαπορροφητικότητας και της φαινόμενης πυκνότητας των κεραμικών και υαλοκεραμικών δοκιμίων χρησιμοποιήθηκε η μέθοδος βύθισης του Αρχιμήδη σύμφωνα με το πρότυπο EN ISO 10545:1995 Μέρος 3. Μετρήθηκε η μάζα των δοκιμίων σε τρεις διαφορετικές καταστάσεις, μάζα ξηρού δοκιμίου σε αιώρηση ( $m_1$ ), μάζα ξηρού δοκιμίου υπό άνωση ( $m_2$ ), μάζα υπό άνωση αφού το δοκίμιο παρέμεινε σε θάλαμο κενού για 30 λεπτά βυθισμένο κατά 30% του μήκους του σε νερό ( $m_3$ ).

Υδατοαπορροφητικότητα (E):

$$E = \frac{(m_2 - m_1)}{m_1} \times 100 \quad 3$$

Φαινόμενο Πορώδες ( $\phi$ ):

$$\phi = \frac{m_3 - m_1}{m_3 - m_2} \times 100 \quad 4$$

Φαινόμενη Πυκνότητα ( $\rho$ ), (kg/L):

$$\rho = \frac{m_1 \times \rho_w}{m_3 - m_2} \quad 5$$

Όπου:

$\rho_w$  = πυκνότητα νερού σε θερμοκρασία περιβάλλοντος, 0,998 kg/L στους 20 °C.

Στα υποκεφάλαια 3.1.2, 3.2.2, 3.3.2 και 3.4.2 εμφανίζονται για τα υλικά που μελετήθηκαν μέσοι όροι των ιδιοτήτων τους και στο παράρτημα Α αναλυτικοί πίνακες για τις τιμές E,  $\phi$ ,  $\rho$  του κάθε δοκιμίου όπως απαιτούνται από το προαναφερθέν πρότυπο. Επίσης συγκρίνονται με τα αποτελέσματα της τεχνικής ποροσιμετρίας υδραργύρου (Hg).

## 2.8. Ποροσιμετρία Υδραργύρου

Το πορώδες των κεραμικών και υαλοκεραμικών δοκιμίων έχει μεγάλη σημασία και συνδέεται άμεσα με τις μηχανικές τους ιδιότητες. Ο προσδιορισμός του πορώδους με την μέθοδο βύθισης του Αρχιμήδη δίνει αποτελέσματα που εξαρτώνται από την υδατοαπορροφητικότητα των υλικών. Η τεχνική ποροσιμετρίας με υδράργυρο δίνει αποτελέσματα με μεγαλύτερη ακρίβεια αφού για την διείσδυση του Hg χρησιμοποιούνται μεγάλες πιέσεις (33000 psia). Στη μέθοδο αυτή, ο υδράργυρος χρησιμοποιείται ως μέσο διείσδυσης στους πόρους του δείγματος επειδή δε διαβρέχει τα περισσότερα στερεά. Συνεπώς, απαιτείται εφαρμογή υψηλής πίεσης προκειμένου να εισχωρήσει μέσα στους πόρους του στερεού, η πίεση που απαιτείται για την πλήρωση των πόρων είναι αντιστρόφως ανάλογη με το μέγεθος των πόρων. Η εξίσωση που συσχετίζει την εφαρμοζόμενη πίεση  $\Delta P$  με την ακτίνα  $r$  των πόρων (με την υπόθεση ότι οι πόροι έχουν κυλινδρική γεωμετρία), είναι η εξίσωση Washburn:

$$\Delta P = \frac{2\gamma \cos\theta}{r} \quad 6$$

όπου:

$\gamma$ : επιφανειακή τάση του Hg

$\theta$ : η γωνία διαβροχής του υδραργύρου με το δείγμα (ίση με  $140^\circ$ )

Στο εργαστήριο, το δείγμα τοποθετήθηκε σε πενετόμετρο και έπειτα στο ποροσίμετρο AUTOPORE IV 9500 της εταιρείας MICROMERITICS που διαθέτει το Εργαστήριο Τεχνολογίας Κεραμικών και Υάλου. Στο εσωτερικό του πενετόμετρου αναπτύχθηκε πίεση έως 33.000 psia, (δεύτερη φάση μέτρησης, υψηλής πίεσης), (Κρητικάκη, 2016). Τα αποτελέσματα εξέρχονται βάσει του λογισμικού του οργάνου και χρησιμοποιήθηκαν για κατασκευή των διαγραμμάτων που παρατίθενται στο επόμενο κεφάλαιο. Τα αποτελέσματα της ποροσιμετρίας υδραργύρου θα συζητηθούν στο Κεφάλαιο 3 παράλληλα με τα αποτελέσματα των άλλων τεχνικών προσδιορισμού και των άλλων προσδιορισμένων ιδιοτήτων.



Εικόνα 23: Ποροσίμετρο υδραργύρου, Autopore IV 9510, Micromeritics, Εργαστήριο Τεχνολογίας Κεραμικών και Υαλού



## 2.9. Αντοχή σε κάμψη

---

Η μέθοδος υπολογισμού της αντοχής σε κάμψη των ορθογώνιων δοκιμίων πραγματοποιείται μέσω της μεθόδου τριπλού σημείου. Πριν την τοποθέτηση των δοκιμίων στην συσκευή επιβολής φορτίου μετρούνται οι διαστάσεις των δοκιμίων, πλάτος (d), ύψος (h) και ρυθμίζονται τα δύο σημεία στήριξης σε σταθερή απόσταση πέντε εκατοστών. Το δοκίμιο τοποθετείται στην συσκευή και του εφαρμόζεται φορτίο στη μέση των στηριγμάτων μέχρι την αστοχία του. Την στιγμή της αστοχίας παρατηρείται και καταγράφεται η τιμή της μέγιστης δύναμης που επιβλήθηκε στο δοκίμιο μέσω ρυθμισμένης κλίμακας πάνω στην συσκευή σε μονάδες Newton. Από τα δεδομένα που προέκυψαν υπολογίστηκε η αντοχή σε κάμψη (ISO 10545-4:1995). Η αντοχή σε κάμψη είναι η κύρια ιδιότητα που μετράται στα πλακίδια δαπέδου και επένδυσης τοίχων μαζί με την σκληρότητα, την αντίσταση σε χημική διάβρωση και σε θερμοκρασιακές μεταβολές.

Το μέτρο θραύσης (modulus of rupture) (R) υπολογίστηκε μέσω της εξίσωσης:

$$R = \frac{3FL}{2dh^2} \quad 7$$

Όπου:

**F:** Φορτίο αστοχίας (N)

**L:** Απόσταση σημείων στήριξης (Σταθερή: 5 cm)

**d:** Πλάτος δοκιμίου

**h:** Ύψος δοκιμίου

## 2.10. Αντοχή σε μονοαξονική θλίψη.

Δοκιμές για την αντοχή σε μονοαξονική θλίψη πραγματοποιήθηκαν σε κυλινδρικά δοκίμια μη σταθερού λόγου ακτίνας - ύψους λόγω της συρρίκνωσης ή διόγκωσης που υπέστησαν κατά την έψηση. Τα δοκίμια που μετρήθηκαν ως προς την αντοχή τους σε μονοαξονική θλίψη, για τα κεραμικά ήταν τρία για κάθε θερμοκρασία έψησης, τέσσερις θερμοκρασίες έψησης, για δύο υπό μελέτη υλικά, φαυλιτική σκωρία (Φ.Σ.) και υπολείμματα εκχύλισης λατερίτη (Υ.Ε.Λ.), με εξαίρεση τα δοκίμια από Φ.Σ. των 1050 °C τα οποία ήταν δύο. Για τα υαλοκεραμικά που παράχθηκαν μετρήθηκαν οι αντοχές για δύο δοκίμια για κάθε θερμοκρασία έψησης, 800, 850 και 900 °C για τα δύο υλικά και 700°C για τα υαλοκεραμικά Φ.Σ. Επίσης πραγματοποιήθηκαν δοκιμές μονοαξονικής θλίψης στα δοκίμια τα οποία υπέστησαν χημική διάβρωση, ψύξη – απόψυξη, και θερμική καταπόνηση τα οποία παρουσιάζονται στο Παράρτημα Α αφού κατά το πρότυπο 10545 δεν απαιτείται μέτρηση και παρουσίαση της ιδιότητας αυτής.

Οι δοκιμές πραγματοποιήθηκαν σε Άκαμπτο Πλαίσιο φόρτισης (160 τόνους σε θλίψη και εφελκυσμό) του οίκου MTS στο Εργαστήριο Μηχανικής Πετρωμάτων της Σχολής Μηχανικών Ορυκτών Πόρων του Πολυτεχνείου Κρήτης.

### 2.10.1. Μέτρο Ελαστικότητας

Από τα πειραματικά δεδομένα που λήφθηκαν δημιουργήθηκαν διαγράμματα Τάσης ( $\sigma$ ) – Παραμόρφωσης ( $\epsilon$ ), όπως παρουσιάζονται στο Παράρτημα Β, και από την κλίση της καμπύλης  $\sigma - \epsilon$  στο τμήμα ελαστικής συμπεριφοράς του δοκιμίου υπολογίζεται το μέτρο ελαστικότητας.

$$Y = \frac{\sigma}{\epsilon} = \frac{l_0}{A} \frac{F}{\Delta l} \quad 8$$

Όπου:

**Y**: Μέτρο ελαστικότητας Young (Pascal)

**$\sigma$** : Μονοαξονική τάση (ή μονοαξονική δύναμη προς μονάδα επιφάνειας) (Μονάδες πίεσης, Pascal).

**$\epsilon$** : Επιμήκυνση ή ανάλογη παραμόρφωση (Αδιάστατο).

## 2.11. Θερμική καταπόνηση [10545-9]

Η μέθοδος αυτή αποτελείται από 10 θερμοκρασιακούς κύκλους μεταξύ χαμηλής και υψηλής θερμοκρασίας οι οποίες επιτυγχάνονται με εμβάπτιση του δοκιμίου σε νερό θερμοκρασίας 15 °C και εισαγωγή του σε φούρνο θερμοκρασίας 145 °C για 5 min και 20 min αντίστοιχα. Το νερό στο συγκεκριμένο πείραμα χρησιμοποιείται κυρίως ως αγωγός θερμότητας. Μετά την ολοκλήρωση του πειράματος τα δοκίμια παρατηρήθηκαν για εμφανή ελαττώματα. Τέλος, μετρήθηκε η αντοχή τους σε μονοαξονική θλίψη. Τα δοκίμια που επιλέχθηκαν για να υποβληθούν σε θερμική καταπόνηση ήταν αυτά των οποίων η θερμοκρασία πύρωσης έδωσε την μεγαλύτερη μονοαξονική αντοχή. Στο Κεφάλαιο 3, παρουσιάζεται η ποσοστιαία απώλεια μάζας των δοκιμίων μετά από την δοκιμή θερμικής καταπόνησης αλλά και των δοκιμών ψύξης – απόψυξης και θερμικής καταπόνησης που περιγράφονται στις παρακάτω παραγράφους. Στο Παράρτημα Α παρουσιάζονται, επίσης, αναλυτικοί πίνακες με τον προσδιορισμό της αντοχής σε μονοαξονική θλίψη των παραπάνω δοκιμίων. Η ποσοστιαία απώλεια μάζας υπολογίστηκε ως:

$$\Delta m = \frac{(m_{\text{τελ}} - m_{\text{αρχ}})}{m_{\text{αρχ}}} \times 100 \quad 9$$

Όπου:

$m_{\text{αρχ}}$ : η αρχική μάζα του δοκιμίου πριν το πείραμα (gr).

$m_{\text{τελ}}$ : Η τελική μάζα του δοκιμίου μετά το πείραμα (gr).

## 2.12. Ψύξη Απόψυξη [10545-12]

Για την μέθοδο αυτή τα δοκίμια ξηραίνονται και τοποθετούνται σε δεξαμενή κενού στην οποία εισάγεται νερό και οι συνθήκες αυτές διατηρούνται για 15 min όπου επαναφέρεται η ατμοσφαιρική πίεση. Με αυτό τον τρόπο μετράται η αρχική υδατοαπορροφητικότητα. Στο επόμενο βήμα της μεθόδου όλα τα δοκίμια τοποθετούνται σε καταψύκτη και ο θερμοκρασιακός κύκλος ψύξης - απόψυξης ξεκινά με μείωση της θερμοκρασίας των δοκιμίων στους -5 °C με ρυθμό 20 °C/min και διατήρησή της για 15 min όπου εισάγεται νερό θερμοκρασίας (20±5) °C για θέρμανση των δοκιμίων στους 5 °C για διάρκεια άλλων 15 min. Ο κύκλος αυτός επαναλαμβάνεται 20 φορές και τελικά μετράται ξανά η υδατοαπορροφητικότητά τους και παρατηρούνται για εμφανή ελαττώματα. Σημασία στην μέθοδο αυτή έχουν οι θερμοκρασιακές μεταβολές άνω και κάτω των 0 °C λόγω του σημείου τήξης και πήξης του νερού αντίστοιχα, αλλά και ο ρυθμός ψύξης αφού επηρεάζεται ο ρυθμός κρυστάλλωσης του νερού και συνεπώς οι εσωτερικές τάσεις που επιβάλλει στους πόρους. Τα δοκίμια επιλέχθηκαν με τον ίδιο τρόπο και μετά την ολοκλήρωση του πειράματος μετρήθηκε η αντοχή τους σε μονοαξονική θλίψη.

### 2.13. Χημική Διάβρωση [10545-13]

---

Τα δοκίμια που υποβλήθηκαν σε αυτή την δοκιμή βυθίστηκαν μερικώς σε υδροχλωρικό οξύ (HCl) και υδροξείδιο του καλίου (KOH) συγκέντρωσης 18 %v/v και 30 g/L αντίστοιχα, για τέσσερις ημέρες, έπειτα τοποθετήθηκαν κάτω από τρεχούμενο νερό για 5 ημέρες και τέλος υποβλήθηκαν σε βρασμό για 30 min. Η επιλογή των δοκιμίων για το συγκεκριμένο πείραμα έγινε με τον ίδιο τρόπο. Υπολογίστηκε η μεταβολή μάζας των δοκιμίων μετά την δοκιμή και μετρήθηκε και η αντοχή τους σε μονοαξονική θλίψη.

## 2.14. Δοκιμή Τοξικότητας

---

Το πείραμα διεξάχθηκε σύμφωνα με το πρότυπο CEN EN 12457-2, δοκιμή δυναμικής έκπλυσης ενός σταδίου, διάρκειας 24 ωρών. Σκοπός ήταν η μελέτη της κινητικότητας και της δυνατότητας έκπλυσης των βαρέων μετάλλων των υλικών σε επαφή με νερό. Σύμφωνα με το πρότυπο, δημιουργήθηκε διάλυμα με το μελετώμενο υλικό σε κοκκομετρία  $d_{90} < 4 \text{ mm}$  και με λόγο υγρής προς στερεής μάζας ίσο με 10, (L/S Ratio=10). Συγκεκριμένα η κοκκομετρία των δειγμάτων των κεραμικών και υαλοκεραμικών Φ.Σ. και Υ.Ε.Λ. ήταν μικρότερη των 70  $\mu\text{m}$ . Τα διαλύματα δημιουργήθηκαν με 100 ml απιονισμένου νερού και 10 gr από τα δείγματα των κεραμικών και γυαλιού και 50 ml απιονισμένου νερού και 5 gr για τα υαλοκεραμικά. Από το αρχικό υλικό Φ.Σ. και Υ.Ε.Λ. χρησιμοποιήθηκε διπλάσια ποσότητα νερού και ξηρών, 200 ml και 20 gr αντίστοιχα. Έπειτα από 24 ώρες παραμονής στην συσκευή ανάδευσης, Εικόνα 25, το μείγμα διηθήθηκε από φίλτρο υλικού nylon ανοιγμάτων 0.45  $\mu\text{m}$  με σκοπό ένα διάλυμα απαλλαγμένο από αιώρημα. Τα δείγματα που επιλέχθηκαν ήταν κεραμικά με θερμοκρασία πύρωσης τους 1050, 1100 °C για την Φ.Σ. και 1100, 1200 °C για τα Υ.Ε.Λ. Οι δύο υψηλότερες θερμοκρασίες έψησης επιλέχθηκαν επειδή σε αυτές τα δοκίμια εμφάνισαν τις καλύτερες μηχανικές ιδιότητες, την μεγαλύτερη αντοχή σε μονοαξονική θλίψη και κάμψη. Τα διαλύματα που προέκυψαν από την διήθηση των αρχικών ήταν άχρωμα με εξαίρεση το διάλυμα που προήλθε από το διάλυμα νερού - γυαλιού, στο οποίο παρατηρήθηκε πράσινος χρωματισμός (μείγμα 9 στην Εικόνα 24). Σύμφωνα με τα αποτελέσματα του πειράματος, τα οποία έδειξαν υψηλή συγκέντρωση Χρωμίου, αυτή πιθανώς οφείλεται στην ύπαρξη οξειδίου του Χρωμίου ( $\text{Cr}_2\text{O}_3$ ). Τέλος, αξίζει να σημειωθεί ότι η μέθοδος ενός σταδίου που χρησιμοποιήθηκε αναμένεται να μην φέρει τόσο αντιπροσωπευτικά, στις συνθήκες πεδίου, αποτελέσματα, σε σύγκριση με την μέθοδο δύο σταδίων που αναφέρεται στο πρότυπο, λόγω μειωμένης έκπλυσης των στοιχείων των οποίων ελέγχεται η διαλυτότητα (Lærke Baun et al, 2003).

Στα παραπάνω διαλύματα μετρήθηκαν οι συγκεντρώσεις των στοιχείων: Αλουμίνιο (Al), Χρώμιο (Cr), Μαγγάνιο (Mn), Σίδηρος (Fe), Κοβάλτιο (Co), Νικέλιο (Ni), Χαλκός (Cu), Ψευδάργυρος (Zn), Αρσενικό (As), Μολυβδαίνιο (Mo), Κάδμιο (Cd), Μόλυβδος (Pb), μετατράπηκαν σε διαλυτότητα και συγκρίθηκαν με τα επιτρεπτά όρια βάσει της Απόφασης του Συμβουλίου της Ευρωπαϊκής Ένωσης, της 19<sup>ης</sup> Δεκεμβρίου 2002, για τον καθορισμό κριτηρίων και διαδικασιών αποδοχής των αποβλήτων στους χώρους υγειονομικής ταφής, σύμφωνα με το άρθρο 16 και το παράρτημα II της Οδηγίας 1999/31/EK. Η διαδικασία έκπλυσης που χρησιμοποιήθηκε περιέχεται στις αποδεκτές μεθόδους σύμφωνα με την παραπάνω απόφαση.

Πρέπει να αναφερθεί πως η συγκεκριμένη δοκιμή δεν έχει άμεση εφαρμογή αφού ο σκοπός δημιουργίας κεραμικών και υαλοκεραμικών της παρούσας διπλωματικής εργασίας δεν είναι η διαχείριση βιομηχανικών αποβλήτων αλλά η παραγωγή υλικών με χρήση στην κατασκευαστική βιομηχανία. Η σύγκριση των αποτελεσμάτων της δοκιμής τοξικότητας με τα κριτήρια διάθεσης σε χώρους υγειονομικής ταφής έχει νόημα μόνο όταν τα κεραμικά και υαλοκεραμικά δημιουργούνται για σταθεροποίηση τοξικών αποβλήτων.



Εικόνα 24: Διαλύματα μετά τη δοκιμή τοξικότητας, πριν την διήθηση.



Εικόνα 25: Συσκευή ανάδευσης J. P. Selecta

Μετρήθηκαν οι συγκεντρώσεις 12 στοιχείων στα διαλύματα. Στον Πίνακα 4 παρουσιάζονται οι διαλυτότητες που προκύπτουν από τα αποτελέσματα για τις αρχικές πρώτες ύλες και μόνο για τα στοιχεία που είχαν ανιχνεύσιμη συγκέντρωση και από αυτά σημειώνονται με χρωματισμένες γραμμές εκείνα που υπερβαίνουν τα επιτρεπτά όρια. Τα όρια για κάθε κατηγορία υγειονομικής ταφής παρουσιάζονται στον Πίνακα 5.

Είναι γνωστό πως το άμορφο υαλώδες πλέγμα που δημιουργείται κατά την υαλοποίηση έχει την ιδιότητα να ακινητοποιεί τα βαρέα μέταλλα ακόμα και παρουσία όξινων διαλυμάτων. Σε πειράματα των (Kuo et al, 2008) υπολογίστηκε το % άμορφου που δημιουργήθηκε κατά

την υαλοποίηση ιπτάμενης τέφρας καύσης απορριμμάτων, και συγκρίθηκε με την κινητοποίηση των βαρέων μετάλλων κατά την αντίδραση με διάλυμα υδροχλωρίου (HCl) με περιεκτικότητα 3% κατά βάρος για επτά ημέρες. Παρατηρήθηκε μέσω Ηλεκτρονικού Μικροσκοπίου Σαρώσεως πως η περιεκτικότητα σε SiO<sub>2</sub> ενίσχυσε την δημιουργία υαλώδους άμορφης φάσης αλλά δεν επηρέασε την κρυσταλλική φάση. Παρόμοιο φαινόμενο μπορεί να παρατηρηθεί στα υαλοκεραμικά Υ.Ε.Λ. στα οποία προκύπτει η μεγαλύτερη αύξηση περιεκτικότητας SiO<sub>2</sub> σε σχέση με το αρχικό υλικό και παράλληλα μεγάλη μείωση της κινητικότητας των βαρέων μετάλλων κατά την δοκιμή δυναμικής έκπλυσής τους από λεπτόκκοκα υαλοκεραμικά δείγματα.

Για την φαυλιτική σκωρία (Φ.Σ.) παρατηρείται ότι το αρχικό υλικό εμφανίζει υψηλή διαλυτότητα σε χρώμιο, 3,3 mg/kg, κάτω του ορίου των 10 mg/kg άρα εμπίπτει στην κατηγορία μη επικίνδυνων αποβλήτων. Ενώ, όσον αφορά στο Μολυβδαίνιο, το αρχικό δείγμα παρουσιάζει μικρότερη διαλυτότητα (0,2 mg/kg) από το παραγόμενο γυαλί (0,6 mg/kg) και δεν ξεπερνά το επιτρεπτό όριο 10 mg/kg.

Στο αρχικό υλικό των Υ.Ε.Λ. παρατηρείται διαλυτοποίηση νικελίου άνω του ορίου για ταφή σε χώρους αδρανών αποβλήτων. Σημαντική αύξηση στη διαλυτοποίηση Χρωμίου εμφανίζεται στο γυαλί από Υ.Ε.Λ., της τάξης των 123 mg/kg που απαγορεύει την διάθεσή του ακόμη και σε χώρους επικίνδυνων αποβλήτων. Η αυξημένη διαλυτοποίηση του χρωμίου οφείλεται πιθανώς στο γυαλί που χρησιμοποιήθηκε κατά 27% στο μείγμα ως ευτηκτικό το οποίο είχε πράσινο χρωματισμό που οφείλεται στο οξείδιο του Χρωμίου (Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>).

Πίνακας 4: Διαλυτότητα στοιχείων με συγκέντρωση άνω των ανιχνεύσιμων ορίων για την φαυλιτική σκωρία (Φ.Σ.), τα υπολείμματα εκχύλισης λατερίτη (Υ.Ε.Λ.) και τα αντίστοιχα γυαλιά.

Δείγμα	Στοιχείο	Διαλυτοποίηση (mg/kg)
Φ.Σ.	Cr	3,31
	Mo	0,24
Γυαλί Φ.Σ.	Al	1,25
	Cr	0,05
	Fe	4,55
	Mo	0,62
	Mn	2,50
Υ.Ε.Λ.	Ni	3,92
	Mo	0,03
Γυαλί Υ.Ε.Λ.	Cr	123,03
	Mo	1,74

Πίνακας 5: Όρια διαλυτοποίησης μετάλλων (mg/kg) για υγειονομική ταφή αποβλήτων (Απόφασης 2003/33/ΕΚ).

Συστατικό	Κριτήρια για τους χώρους υγειονομικής ταφής αδρανών αποβλήτων	Κριτήρια για τους χώρους υγειονομικής ταφής μη επικινδύνων αποβλήτων	Κριτήρια για απόβλητα που γίνονται δεκτά σε χώρους υγειονομικής ταφής επικινδύνων αποβλήτων
As	0,5	2	25
Ba	20	100	300
Cd	0,04	1	5
Cr	0,5	10	70
Cu	2	50	100
Hg	0,01	0,2	2
Mo	0,5	10	30
Ni	0,4	10	40
Pb	0,5	10	50
Sb	0,06	0,7	5
Se	0,1	0,5	7
Zn	4	50	200

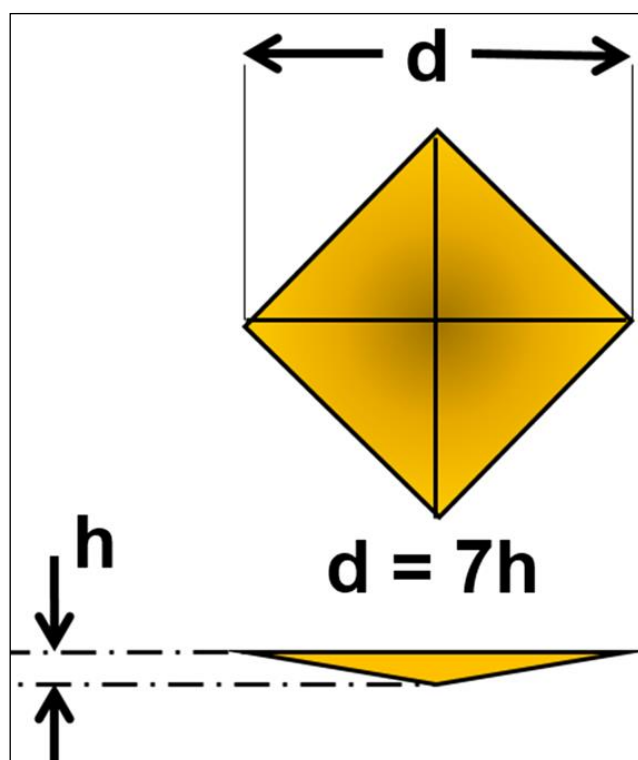


## 2.15. Μικροσκληρότητα διείσδυσης

Για την μέτρηση της μικροσκληρότητας διείσδυσης ή μικροδιείσδυσης ενός υλικού δύο είναι οι διαθέσιμες τεχνικές, οι Vickers και Knoop. Η μικροσκληρότητα των υαλοκεραμικών μετρήθηκε με την μέθοδο Vickers. Κατά την τεχνική αυτή ένα στιλβωμένο διαμάντι μορφοποιημένο σε τετραγωνική πυραμίδα, με γωνία μεταξύ απέναντι εδρών  $136^\circ$ , πιέζεται στην επιφάνεια του υλικού με προεπιλεγμένο φορτίο (P) συνήθως μικρότερο του ενός kgf ( $\sim 9.8\text{N}$ ). Μετράται το μέσο μήκος της διαγωνίου (L) της εσοχής που αποτυπώνεται στο υλικό από το διαμάντι μετά από συγκεκριμένη χρονική περίοδο και η αντίσταση στην διείσδυση, σκληρότητα κατά Vickers (HV), υπολογίζεται μέσω της σχέσης:

$$HV = \frac{K P}{L^2} \quad 10$$

Όπου η σταθερά K ισούται με 1,854. Η σκληρότητα κατά Vickers υπολογίζεται βάσει του εμβαδού της επιφάνειας, όχι της προβολής της. Το φορτίο P επιλέγεται ώστε το βάθος διείσδυσης του διαμαντιού να είναι μεγαλύτερο των  $0,2 \mu\text{m}$  και μικρότερο των  $100 \mu\text{m}$ , για τον λόγο αυτό η μικροσκληρότητα συχνά αναφέρεται μαζί με το φορτίο που επιβλήθηκε (Sundararajan και Roy, 2001; Broitman, 2016). Για το συγκεκριμένο πείραμα επιλέχθηκε φορτίο  $0.5 \text{ kgf}$ .



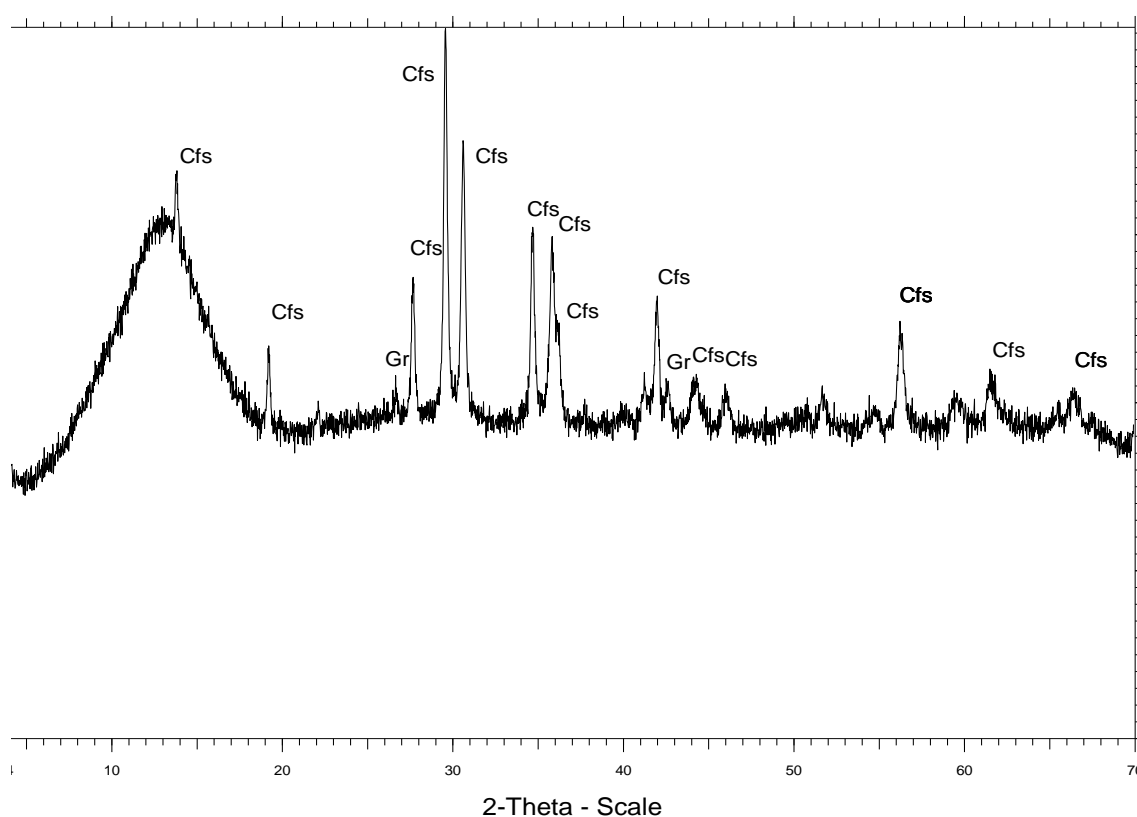
**Εικόνα 26:** Διαστάσεις διαμαντιού διείσδυσης στην τεχνική μέτρησης μικροσκληρότητας Vickers (Broitman, 2016).

## ΚΕΦΑΛΑΙΟ 3: Συζήτηση αποτελεσμάτων

### 3.1. Κεραμικά φαυλιτικής σκωρίας

#### 3.1.1. Χαρακτηρισμός

Στην Εικόνα 27 παρουσιάζεται το ακτινοδιάγραμμα της αρχικής Φ.Σ. όπου εμφανίζεται κυρίως κλινοφεροσιλίτης (Cfs) και μικρό ποσοστό γραφίτη (Gr).



Εικόνα 27: Ακτινοδιάγραμμα αρχικού δείγματος Φ.Σ.

Πίνακας 6: Ορυκτολογικές φάσεις που καταγράφονται στα υαλοκεραμικά Φ.Σ.

Σύμβολο	Ονομασία	Γενικός τύπος
Cfs	Κλινοφερροσιλίτης	Clinoferrosilite
Gr	Γραφίτης	Graphite
		Γενικός τύπος
		FeSiO <sub>3</sub>
		C

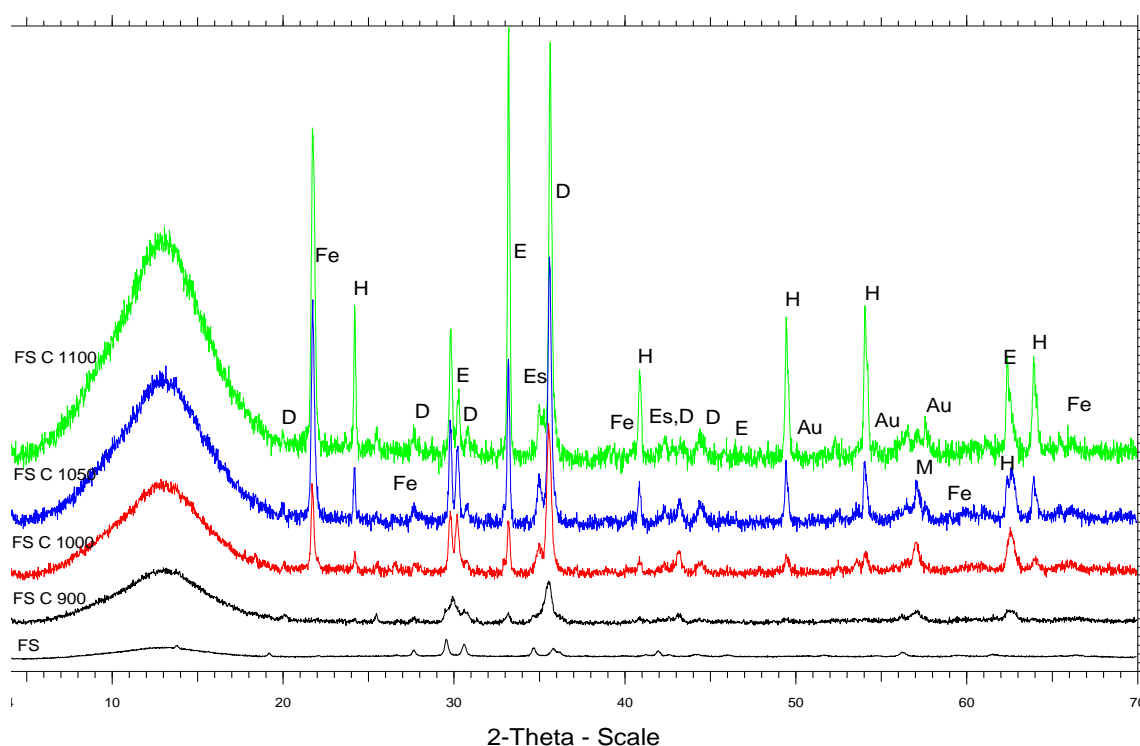
Αναφορικά με τη χημική σύσταση των κεραμικών από Φ.Σ. με θερμοκρασία πύρωσης 1100 °C, παρατηρείται ότι τα βασικότερα οξείδια που απαντώνται είναι το SiO<sub>2</sub>, το Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> και σε μικρότερα ποσοστά τα οξείδια Ca και Al. Συγκρίνοντας τα περιεχόμενα οξείδια του με το αρχικό υλικό παρατηρείται αρχικά μείωση της συγκέντρωσης του διοξειδίου του πυριτίου (SiO<sub>2</sub>) και αύξηση της συγκέντρωσης του διοξειδίου του σιδήρου (Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>). Η σύσταση που παρουσιάζουν τα παραγόμενα κεραμικά ενδείκνυται για τη παρασκευή κεραμικών που προορίζονται στον κατασκευαστικό τομέα (παραγωγή πλακιδίων, τούβλων) όπου η ύπαρξη SiO<sub>2</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> βοηθά στην αύξηση των μηχανικών ιδιοτήτων και της πλαστικότητας αντίστοιχα.

Η παρουσία των Ca, Mg επηρεάζει κυρίως τις φυσικές ιδιότητες όπως το πορώδες και την υδατοαπορροφητικότητα. Η παρουσία του Fe συμβάλλει και στην αύξηση της αντοχής αλλά και στο καθορισμό του χρώματος του δοκιμίου. Τα αποτελέσματα της χημικής σύστασης συμφωνούν και με τα αποτελέσματα των ορυκτολογικών αναλύσεων όπου σύμφωνα και με το ακτινοδιάγραμμα (Εικόνα 28, Πίνακας 8) οι κυριότερες ορυκτολογικές φάσεις που συναντώνται περιέχουν Fe, Si Ca, Mg. Συγκεκριμένα παρατηρείται ότι ο κλινοφεροσιλίτης (Cfs) φαίνεται να μετατρέπεται σε φεροσιλίτη (Fe) μετά την πύρωση.

Πίνακας 7: Χημικές αναλύσεις (XRF) κεραμικού Φ.Σ. με θερμοκρασία έψησης 1100°C και αρχικής Φ.Σ.(wt %).

Συστατικό	SiO <sub>2</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	CaO	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	MgO	K <sub>2</sub> O	Na <sub>2</sub> O	TiO <sub>2</sub>	SO <sub>3</sub>	Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Άλλα
Φ.Σ. (1100 °C)	43,02	37,07	7,22	6,41	2,46	1,31	1,06	0,57	0,55	0,18	0,15
Φ.Σ.	51,8	31,0	5,7	5,7	2,5	1,5	0,8	0,3	0,7		

Ο ενσταντίτης (E) εμφανίζει κορυφές και σε χαμηλές θερμοκρασίες και οι κορυφές που του αντιστοιχούν παρουσιάζουν μεγάλη αύξηση με την αύξηση της θερμοκρασίας, πράγμα που σημαίνει ότι είναι από τις πρώτες ορυκτολογικές φάσεις που κρυσταλλώνονται. Μαζί με τον ενσταντίτη πιθανά εμφανίζεται και ο εσσενεΐτης (Es). Ο διοψίδιος (D) τήκεται σε υψηλές θερμοκρασίες γι' αυτό εμφανίζεται με μειωμένη ένταση στους 1050 °C και 1100 °C (Yang et al, 2013). Η παρουσία πολλών κρυσταλλικών φάσεων εμποδίζει να κατανοηθεί ο τρόπος ανάπτυξης των κρυστάλλων με την αύξηση της θερμοκρασίας πύρωσης, χωρίς την ανάλυση των υλικών με χρήση άλλων τεχνικών, αφού διαφορετικές κρυσταλλικές φάσεις συναγωνίζονται για την δημιουργία δεσμών και για τον χώρο ανάπτυξης των κρυστάλλων.

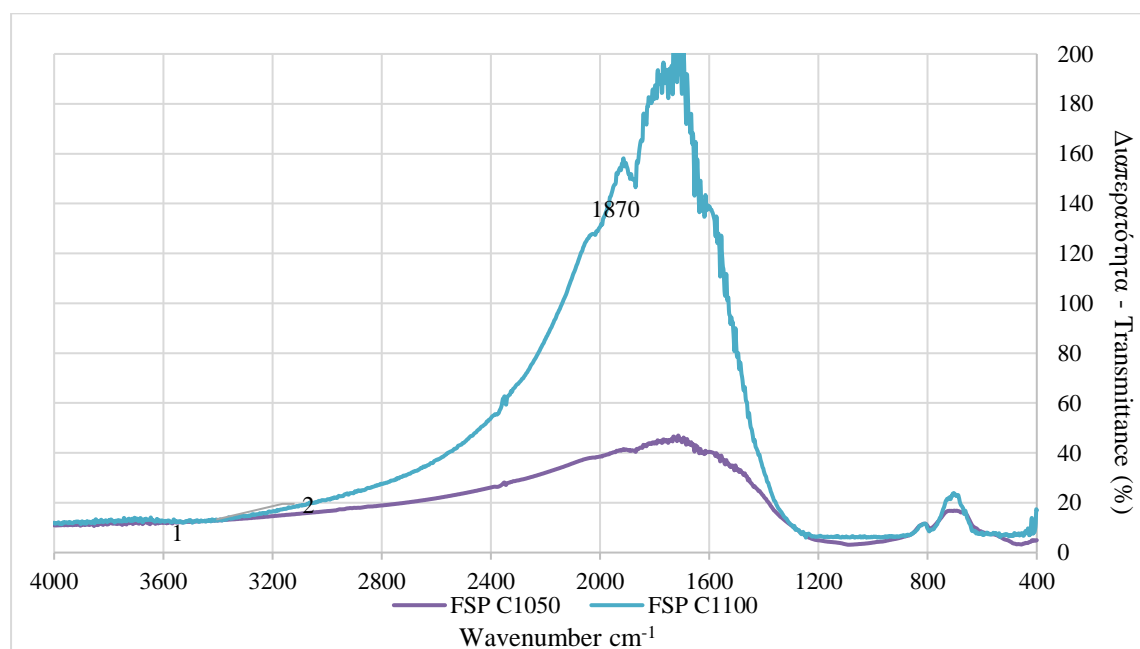


Εικόνα 28: Ακτινοδιάγραμμα κεραμικών από Φ.Σ.

Πίνακας 8: Ορυκτολογικές φάσεις που καταγράφονται στα κεραμικά Φ.Σ.

Σύμβολο	Ονομασία	Γενικός τύπος
Au	Αυγίτης	Augite
D	Διοψίδιος	Diopside
E	Ενστατίτης	Enstatite
Es	Εσσενεΐτης	Esseneite
Fe	Φερροσιλίτης	Ferrosilite
H	Αιματίτης	Hematite
M	Μαγνητίτης	Magnetite
		$(Ca,Na)(Mg,Fe,Al)(Si, Al)_2O_6$
		$MgCaSi_2O_6$ ,
		$MgSiO_3$ ,
		$CaFe^{3+}AlSiO_6$
		$(Fe^{2+},Mg)_2Si_2O_6$
		$Fe_2O_3$
		$Fe_3O_4$

Τα αποτελέσματα της FTIR δίνουν επιπλέον πληροφορίες σχετικά με τη δομή των κεραμικών. Στην Εικόνα 29 παρουσιάζονται τα φάσματα των κεραμικών της φαυλιτικής σκωρίας (Φ.Σ.) μετά από πύρωση στους 1050 °C και 1100 °C αντίστοιχα. Τα φάσματα φαίνεται ότι έχουν παραπλήσια μορφή με τη διαφορά ότι στην υψηλότερη θερμοκρασία οι κορυφές είναι πιο έντονες. Η εμφάνιση ζώνης απορρόφησης στα 650  $cm^{-1}$  αντιστοιχεί στον Αιματίτη ενώ στα 1920  $cm^{-1}$  αντιστοιχεί σε δεσμούς C – O.



Εικόνα 29: Απεικόνιση φάσματος FT-IR υπέρυθρων σε κεραμικά φαυλιτικής σκωρίας μετά από πύρωση στους 1050 °C (FSP C1050) και 1100 °C (FSP C1100).

Τέλος, έχει παρατηρηθεί πως πλεονάζουσα ποσότητα αιματίτη αντιδρά παρουσία άνθρακα κατά την πύρωση και δημιουργεί πτητικά είδη σιδήρου μειώνοντας την συγκέντρωσή του σιδήρου στα κεραμικά, συγκεκριμένα στην παραγωγή καρβιδίου του πυριτίου. Άρα, η πύρωση της Φ.Σ., η οποία περιέχει μεγάλη ποσότητα οξειδίου του σιδήρου παρουσία άνθρακα, μπορεί να εμφανίσει μείωση στην συγκέντρωση του  $Fe_2O_3$ , επηρεάζοντας την κρυστάλλωση των ορυκτολογικών φάσεων και την μηχανική συμπεριφορά των προϊόντων κεραμικών (Feng et al, 2019).

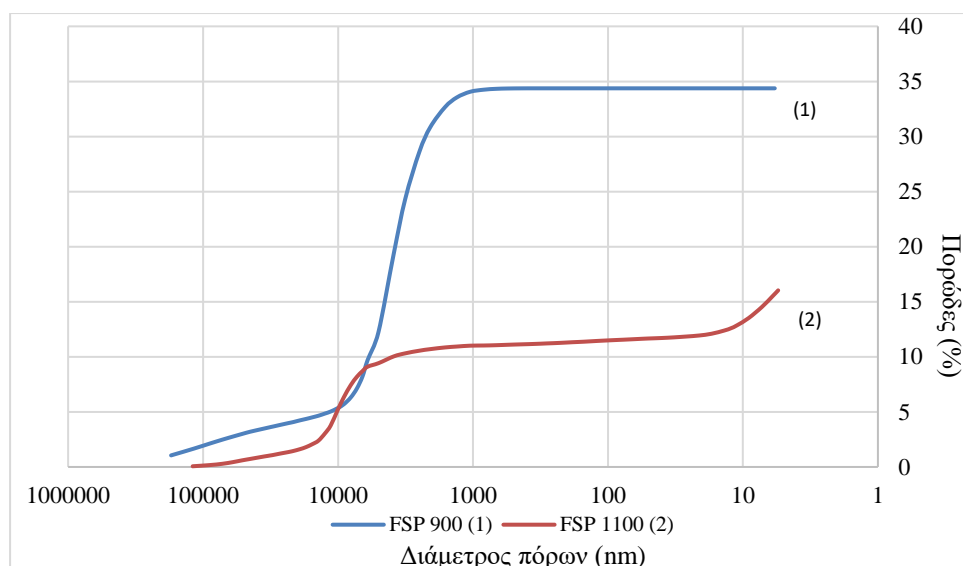
### 3.1.2. Υπολογισμός υδατοαπορροφητικότητας, φαινόμενου πορώδους και φαινόμενης πυκνότητας

Τα αποτελέσματα που προκύπτουν δίνουν ένα ποσοστό πορώδους από 20% έως 34% που είναι υψηλό αλλά αναμενόμενο για το συγκεκριμένο υλικό. Η μείωση του πορώδους φαίνεται να μην αντιστοιχεί άμεσα με την πυκνότητα των δοκιμών αφού το κεραμικό των 900 °C παρουσιάζει την μεγαλύτερη πυκνότητα. Με την αύξηση της θερμοκρασίας από την χαμηλότερη τιμή έψησης των 900 °C ως τους 1050 °C, εμφανίζεται μείωση του πορώδους όπως ήταν αναμενόμενο, και την εμφάνιση του ελάχιστου πορώδους. Στην θερμοκρασία των 1100 °C το πορώδες αυξάνεται ξανά. Ενδιαφέρον παρουσιάζει η τιμή της πυκνότητας η οποία παρουσιάζει μέγιστο στους 900°C και έπειτα μειώνεται για να παραμείνει σταθερή από τους 1000 °C έως τους 1100 °C. Επιπρόσθετα, με την αύξηση της θερμοκρασίας επήλθε και αύξηση του όγκου και της μάζας τους, πιθανότατα λόγω δέσμευσης οξυγόνου. Τα κεραμικά δοκίμια από σκωρία παρουσίασαν το μεγαλύτερο εύρος στις τιμές πορώδους από όλα τα προϊόντα. Η αναλυτική παρουσίαση των ιδιοτήτων των δοκιμών γίνεται στον Πίνακα 42 στο Παράρτημα Α.

Πίνακας 9: Τιμές πορώδους, υδατοαπορροφητικότητας, πυκνότητας, μάζας πύρωσης κεραμικών δοκιμών Φ.Σ.. \*Οι μέσοι όροι προέρχονται από πλήθος δειγμάτων ίσο με 3 σε όλες τις θερμοκρασίες εκτός των 1050 °C της σκωρίας. Παρουσιάζονται αναλυτικά στο Παράρτημα Α.

Κεραμικά Φ.Σ.				
<i>Μέσος όρος πλήθους δειγμάτων = 3 *</i>				
Θερμοκρασία έψησης (°C)	Φαινόμενο Πορώδες $\phi$ (%)	Υδατοαπορροφητικότητα $E$ (%)	Φαινόμενη Πυκνότητα $\rho$ (kg/L)	Μ.Ο. Αύξηση μάζας πύρωσης (%)
900	33,97 (34.39 Hg)	14,33	2,36 (1.68 Hg)	2,55
1000	28,11	15,08	1,86	3,00
1050	20,36	15,16	1,88	3,41
1100	25,52 (16,05Hg)	13,91	1,83 (1.35 Hg)	3,18

Από την απότομη κλίση της καμπύλης κατανομής μεγέθους πόρων των κεραμικών 900°C και 1100°C (Εικόνα 30) φαίνεται πως το μεγαλύτερο μέρος του πορώδους αποτελείται από ομοιόμορφη κατανομή μεγέθους κόκκων αφού μεγάλη ποσότητα υδραργύρου εισχωρεί σε κόκκους παραπλήσιας διαμέτρου.



Εικόνα 30: Κατανομή μεγέθους πόρων σε κεραμικά δοκίμια σκωρίας με θερμοκρασίες έψησης 900 °C και 1100 °C. Αποτέλεσμα ποροσιμετρίας Hg

### 3.1.3. Αντοχή σε κάμψη

Τα κεραμικά της Φ.Σ. διογκώθηκαν κατά την πύρωση και δεν ήταν δυνατό να τοποθετηθούν στην συσκευή προσδιορισμού αντοχής σε κάμψη. Τα αποτελέσματα για τα δοκίμια που ο όγκος τους επέτρεψε την δοκιμή τους παρουσιάζονται στον Πίνακα 10. Τα κεραμικά δοκίμια των θερμοκρασιών πύρωσης 1000 και 1100 °C δεν αστόχησαν κάτω από τη μέγιστη δύναμη (240 N) που μπορεί να ασκήσει η συσκευή. Ενδεικτικά υπολογίστηκε η ελάχιστη αντοχή σε κάμψη για τα δοκίμια αυτά.

Πίνακας 10: Συγκριτικές τιμές αντοχής σε κάμψη κεραμικών δοκιμίων.

Θερμοκρασία (°C)	Κεραμικά Φ.Σ.		
	Μέγιστη Δύναμη (N)	R (MPa)	S (N)
900	57	0,5	186,4
	34	0,3	116,1
1000	>240	>2	-
1100	-	-	-
	>240	>2	-

Οι Jordan et.al 2008, παρατήρησαν ότι η μείωση της υδατοαπορροφητικότητας σχετίζεται άμεσα με αύξηση της αντοχής σε κάμψη, συγκεκριμένα για ορισμένα δείγματα σε θερμοκρασίες άνω των 1000 °C και άνω των 1050 °C. Για άλλα παρατηρήθηκε απότομη πτώση της υδατοαπορροφητικότητας που συνδέεται με επανακρυστάλλωση ιλλίτη και χλωρίτη σε χαλαζία και σπινέλιο. Οι Wagh et al (1993) πρότειναν σχέσεις που συνδέουν το πορώδες με την αντοχή σε κάμψη σε πολυκρυσταλλικά κεραμικά. Τα μοντέλα αυτά μπορούν να περιγράψουν την ακανόνιστη μορφή των πόρων των κεραμικών αλλά η εφαρμογή των εξισώσεων αυτών περιορίζεται από την διαθεσιμότητα πειραματικών δεδομένων και δεν έχει προγνωστικό χαρακτήρα. Άλλοι τύποι βασίζονται μόνο σε εμπειρικά δεδομένα κατασκευασμένοι μόνο για προσέγγιση συγκεκριμένων τελικών ιδιοτήτων (Jordan et. al, 2008).

### 3.1.4. Αντοχή σε μονοαξονική θλίψη

Φαίνεται ότι υπάρχει άμεση συσχέτιση στην τιμή του πορώδους και της αντοχής αφού, αντίστροφα από το πορώδες, η αντοχή σε μονοαξονική θλίψη παρουσιάζει ελάχιστο στην θερμοκρασία των 900°C και μέγιστο στων 1050°C. Έντονη διαφορά παρουσιάζεται στην αύξηση της μονοαξονικής αντοχής από την θερμοκρασία έψησης των 900 °C στους 1000 °C παρά την σχετικά μικρή πτώση του πορώδους από 33% σε 28% αντίστοιχα. Βέβαια η διαφορά αυτή δημιουργείται από τη μικρή αρχική τιμή αντοχής. Ενδιαφέρον παρουσιάζει η θερμοκρασία των 1050 °C στην οποία τα δοκίμια εμφάνισαν καλύτερη μηχανική συμπεριφορά και μικρότερο πορώδες συγκριτικά με τις θερμοκρασίες των 1000 και 1100 °C παρά την μείωση και αύξηση της θερμοκρασίας αντίστοιχα. Τα δεδομένα αυτά προτείνουν μία μεγιστοποίηση της αντοχής (και ελαχιστοποίηση του πορώδους) πριν την μείωσή της που μπορεί να εξηγηθεί με μετασχηματισμό φάσεων ή διαφορετική κρυστάλλωση. Η θερμοκρασία των 1050 °C επιλέχθηκε αργότερα λόγω της τήξης των δοκιμίων στους 1200 °C και παρουσίασε τις καλύτερες μηχανικές ιδιότητες. Με διαθεσιμότητα υλικών και χρόνου θα μπορούσε να μελετηθεί η διαδικασία έψησης σε μεγαλύτερο βάθος, ελέγχοντας τα δοκίμια σε περισσότερες θερμοκρασίες πύρωσης με μικρότερο βήμα ανάμεσα σε κάθε θερμοκρασία έψησης και χρησιμοποιώντας διαφορετικούς ρυθμούς θέρμανσης για να προσδιορισθεί η βέλτιστη θερμοκρασία πύρωσης.

Πίνακας 11: Μέσος όρος αντοχής σε μονοαξονική θλίψη κεραμικών δοκιμίων Φ.Σ.

Θερμοκρασία έψησης	°C	Κεραμικά Φ.Σ.			
		900	1000	1050	1100
Μ.Ο. αντοχής σε μονοαξονική θλίψη	MPa	3,4	15,7	26,3	21,0
Πλήθος δειγμάτων		3	3	2	3

#### 3.1.4.1. Μέτρο Ελαστικότητας

Οι τιμές του μέτρου ελαστικότητας των δοκιμίων αντιστοιχούν με τις τιμές της αντοχής. Ο μέσος όρος των τιμών του δοκιμίου των 1000°C είναι μεγαλύτερος από αυτόν των 1100°C αλλά αυτό οφείλεται σε παρουσία ακραίας τιμής.

Πίνακας 12: Μέτρο ελαστικότητας (Young's Modulus) και μέσος όρος μέτρου ελαστικότητας κεραμικών δοκιμίων Φ.Σ..

Θερμοκρασία έψησης (°C)	Κεραμικά Φ.Σ.	
	Μέτρο ελαστικότητας Y (GPa)	Μ.Ο. μέτρου ελαστικότητας Y (GPa)
900	3,5	6,2
	9,0	
	6,0	
1000	40,5	26,0
	19,9	
	17,7	
1050	41,7	37,9
	34,0	
1100	15,6	21,3
	27,0	
	21,4	

### 3.1.5. Χημική Διάβρωση, Ψύξη – απόψυξη, Θερμική Καταπόνηση

Η χημική διάβρωση εξαρτάται περισσότερο από την σύσταση των κεραμικών παρά από τις μηχανικές ιδιότητες που έχουν αναλυθεί μέχρι αυτό το σημείο. Μεγαλύτερο πορώδες συνεπάγεται μεγαλύτερη επιφάνεια επίδρασης των διαλυμάτων KOH και HCl και πράγματι εμφανίζεται μεγαλύτερη απώλεια μάζας στο κεραμικό των 1100 °C αλλά η επίδραση των διαλυμάτων δεν μπορεί να χαρακτηριστεί ανάλογη του πορώδους ή της υδατοαπορροφητικότητας.

Κατά την θεωρία η δοκιμή ψύξης – απόψυξης επηρεάζει περισσότερο τα δοκίμια με μεγαλύτερο πορώδες δημιουργώντας μεγαλύτερη φθορά. Επομένως, παρατηρείται μεγαλύτερη απώλεια βάρους στο υλικό με μεγαλύτερο πορώδες αλλά η απώλεια βάρους των δοκιμίων θα ακολουθεί την υδατοαπορροφητικότητα περισσότερο από το πορώδες. Στα δύο υλικά που μελετήθηκαν το κεραμικό των 1100 °C με το μεγαλύτερο πορώδες επηρεάστηκε περισσότερο.

Πίνακας 13: Ποσοστό απώλειας μάζας κεραμικών δοκιμίων Φ.Σ. αφού υποβλήθηκαν σε δοκιμές χημικής διάβρωσης με εμβάπτιση σε KOH και HCl, ψύξης - απόψυξης και θερμικής καταπόνησης.

Κεραμικά Φ.Σ.		
	Θερμοκρασία έψησης (°C)	Απώλεια Μάζας (%)
Χημική Διάβρωση – Chemical Resistance		
KOH	1050	7,7
	1100	10,3
HCL	1050	6,9
	1100	3,3
Ψύξη – Απόψυξη – Freeze Thaw		
	1050	4,4
	1100	7,9
Θερμική Καταπόνηση – Thermal shock		
	1050	8,6
	1100	0,02



### 3.1.6 Δοκιμή τοξικότητας

Τα αποτελέσματα της δοκιμής τοξικότητας για τα προϊόντα παρουσιάζονται στον Πίνακα 14. Τα περισσότερα στοιχεία έχουν διαλυτότητες κάτω από τα επιτρεπτά όρια, με εξαίρεση το Μολυβδαίνιο όπου η διαλυτότητά του αυξήθηκε από 0,24 mg/kg άνω του ορίου 0.5 mg/kg για ταφή σε χώρους αδρανών αποβλήτων σε αλλά δεν ξεπερνά το επιτρεπτό όριο 10 mg/kg για απόθεση σε χώρους ταφής μη επικίνδυνων αποβλήτων.

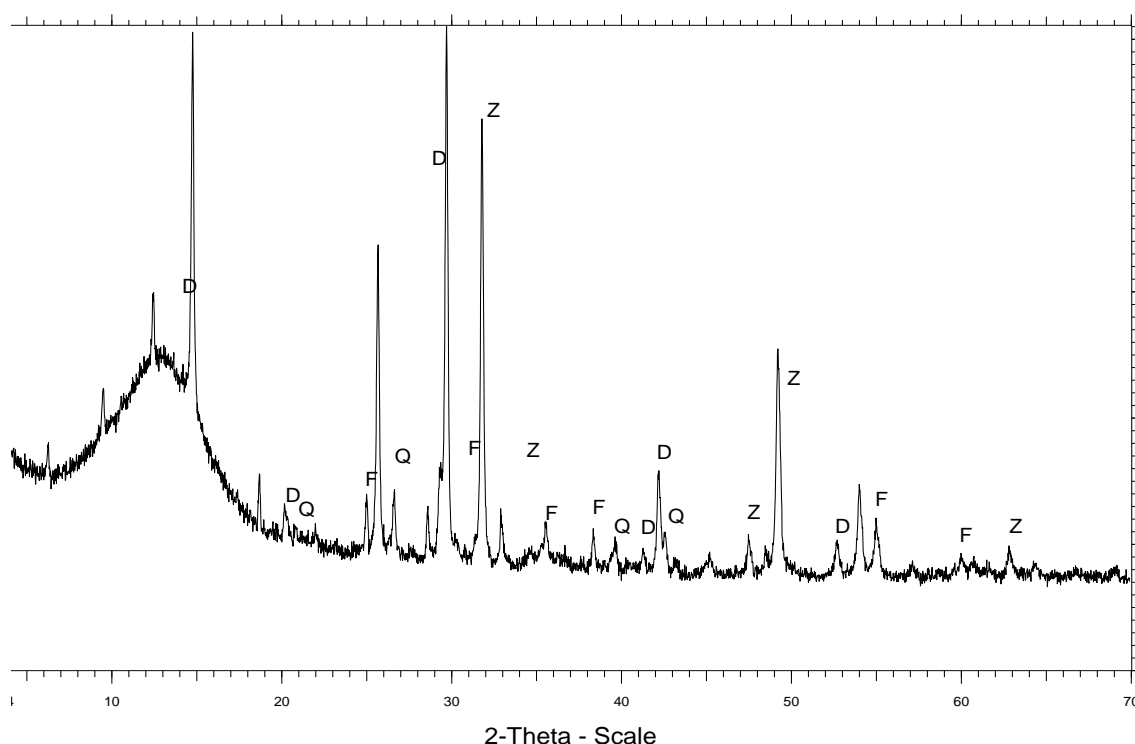
Πίνακας 14: Μέταλλα με διαλυτότητες άνω των ανιχνεύσιμων ορίων για τα κεραμικά φαυλιτικής σκωρία (Φ.Σ.).

Κατάσταση δείγματος	Στοιχείο	Διαλυτότητα (mg/kg)
Φ.Σ.	Cr	3,31
	Mo	0,24
Πύρωση στους 1050 °C	Zn	0,06
	Mo	0,55
Πύρωση στους 1100 °C	Mn	0,05
	Ni	0,02
	Zn	0,06
	Mo	0,51

## 3.2. Κεραμικά υπολειμμάτων εκχύλισης λατερίτη

### 3.2.1. Χαρακτηρισμός υλικού

Στην εικόνα 31 εμφανίζονται οι κυριότερες ορυκτολογικές φάσεις που ανιχνεύθηκαν στα υπολείμματα εκχύλισης λατερίτη. Αυτές είναι ο Φαυαλίτης (F), ( $\text{Fe}_2\text{SiO}_4$ ), ο Διοψίδιος (D), ( $\text{MgCaSi}_2\text{O}_6$ ), ο ψευδαργυρίτης (Z), ( $\text{ZnO}$ ) και σε μικρότερο ποσοστό Χαλαζίας (Q), ( $\text{SiO}_2$ )



Εικόνα 31: Ακτινοδιάγραμμα αρχικό δείγματος Υ.Ε.Λ.

Πίνακας 15: Ορυκτολογικές φάσεις που καταγράφονται στο αρχικό δείγμα Υ.Ε.Λ.

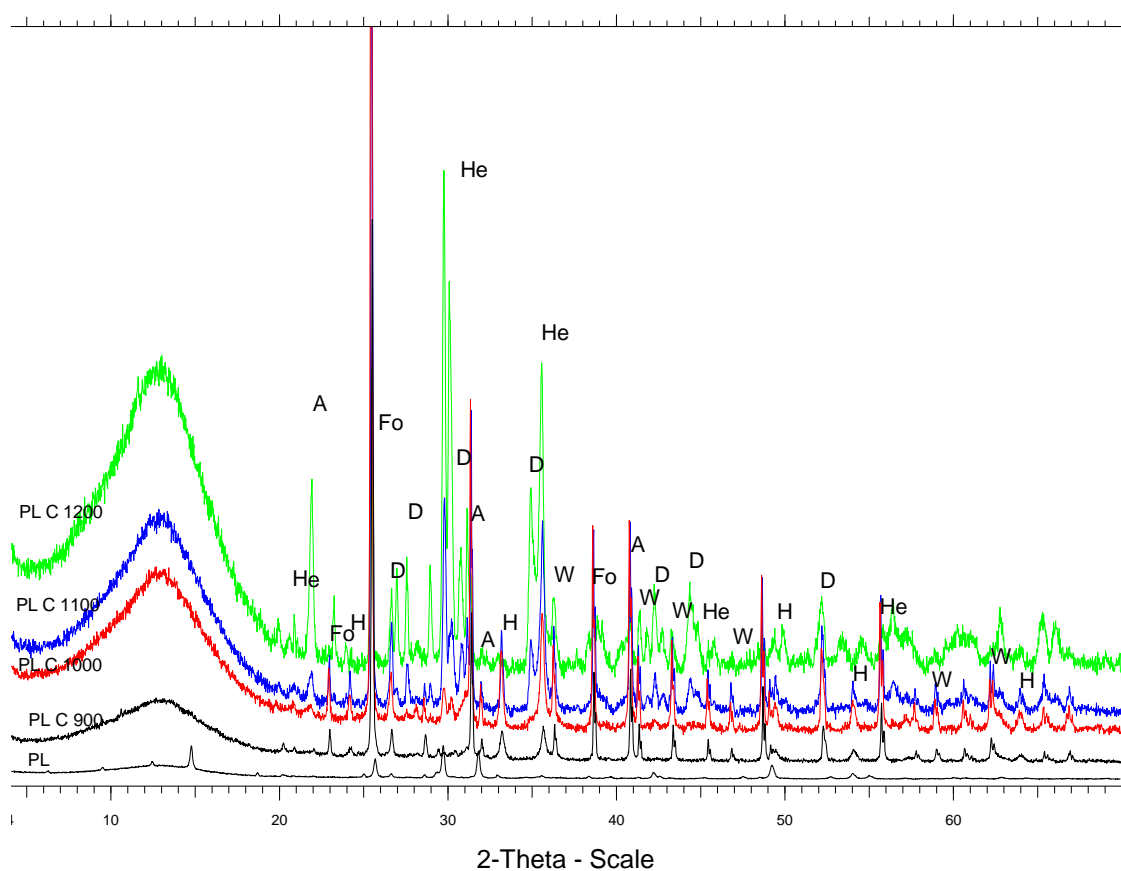
Σύμβολο	Ονομασία	Γενικός τύπος
D	Διοψίδιος	$\text{MgCaSi}_2\text{O}_6$
F	Φαυαλίτης	$\text{Fe}_2\text{SiO}_4$
Z	Ψευδαργυρίτης	$\text{ZnO}$

. Όσον αφορά στη χημική σύσταση των κεραμικών των Υ.Ε.Λ. με θερμοκρασία πύρωσης  $1100^\circ\text{C}$ , παρατηρείται ότι τα βασικότερα οξείδια που απαντώνται είναι το  $\text{SiO}_2$ , το  $\text{CaO}$  και το  $\text{SO}_3$ , ενώ σε μικρότερες συγκεντρώσεις ακολουθούν τα  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  και  $\text{Al}_2\text{O}_3$ . Συγκριτικά με το αρχικό υλικό παρατηρείται αύξηση των συγκεντρώσεων στα βασικά οξείδια ( $\text{SiO}_2$ ,  $\text{CaO}$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ) και μείωση της συγκέντρωσης του  $\text{SO}_3$ . Τα αποτελέσματα των χημικών αναλύσεων συμφωνούν και με τα αποτελέσματα των ορυκτολογικών αναλύσεων όπου σύμφωνα και με το ακτινοδιάγραμμα (Σχήμα 32, Πίνακας 17) οι κυριότερες ορυκτολογικές φάσεις που συναντώνται περιέχουν Ca (Ανορθίτης, Βολλαστονίτης, Εδενβεργίτης, Διοψίδιος), Si (Χαλαζίας), Fe (Φορστερίτης, Αιματίτης) και Mg (Διοψίδιο, Φορστερίτης). Η μόνη φάση που φαίνεται να διατηρείται μετά την πύρωση των Υ.Ε.Λ. είναι ο Διοψίδιος (D) και ο Χαλαζίας (Q) σε χαμηλές θερμοκρασίες, ενώ αντίστοιχα ο Φαυαλίτης (F) φαίνεται να μετατρέπεται σε Φορστερίτη (Fo) μετά την πύρωση.

Πίνακας 16: Χημικές αναλύσεις στο κεραμικό από Υ.Ε.Λ. με θερμοκρασία πύρωσης 1100°C και στο αρχικό δείγμα. Αποτέλεσμα XRF (wt %).

Συστατικό	SiO <sub>2</sub>	CaO	SO <sub>3</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	MgO	Na <sub>2</sub> O	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	As <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	NiO	Άλλα
Υ.Ε.Λ. (1100)	24,94	23,46	22,19	14,12	9,20	3,62	0,73	0,73	0,43	0,41	0,17
Αρχικά Υ.Ε.Λ.	23,3	17,9	30,6	8,97	5,9	8,07	1,17	-	0,4	0,4	0,21

Η απώλεια μάζας, (Πίνακας 18), μπορεί να δικαιολογηθεί αρχικά από την διάσπαση ενώσεων S κατά την πύρωση. Υπόθεση για μερική εξάτμιση του S, και όχι μόνο για μετασχηματισμό, γίνεται λόγω της αυξημένης συγκέντρωσής του στα κεραμικά της Φ.Σ. Η αρχική συγκέντρωση SO<sub>3</sub> ήταν 30,6% κατά βάρος και ενδεικτικά για τα κεραμικά με θερμοκρασία έψησης 1100 °C έχει μειωθεί στο 22,2%. Επίσης παρουσιάζεται αύξηση της συγκέντρωσης του αιματίτη και του οξειδίου του ασβεστίου.

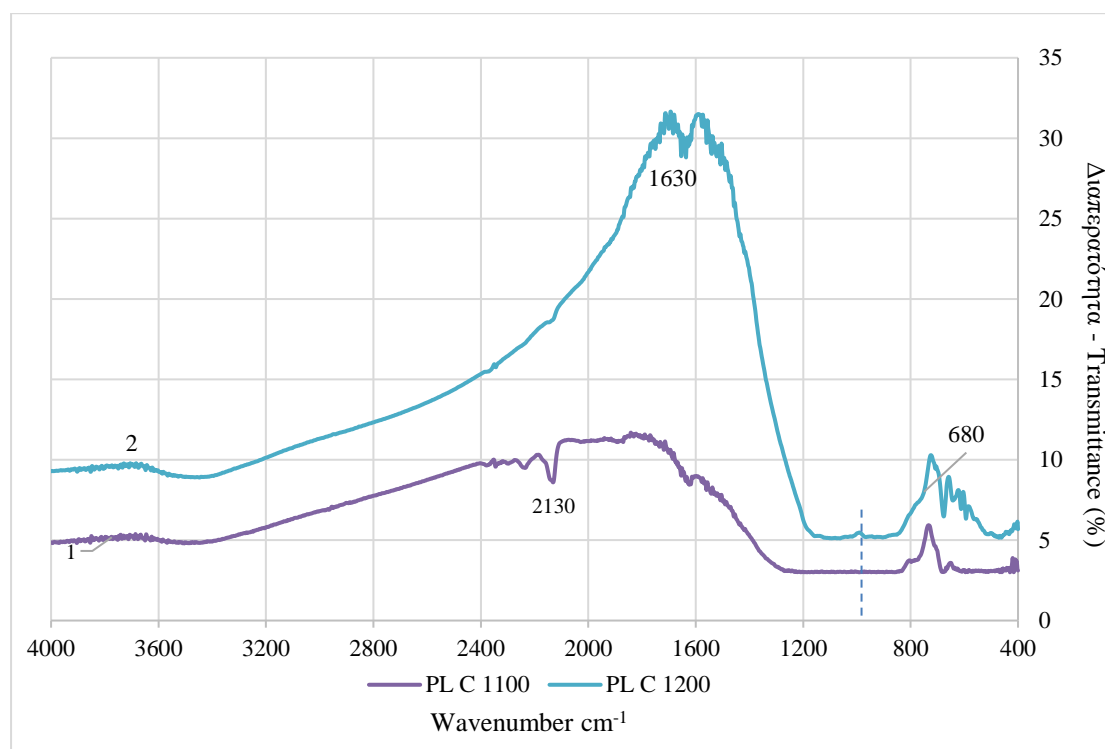


Εικόνα 32: Ακτινοδιάγραμμα των κεραμικών από Υ.Ε.Λ.

Πίνακας 17: Ορυκτολογικές φάσεις παραγόμενων κεραμικών από Υ.Ε.Λ.

Σύμβολο	Ονομασία	Γενικός τύπος
A	Ανορθίτης Anorthite	CaAl <sub>2</sub> Si <sub>2</sub> O <sub>8</sub>
D	Διοψίδιος Diopside	CaMgSi <sub>2</sub> O <sub>6</sub>
Fo	Φορστερίτης Forsterite	Mg <sub>2</sub> SiO <sub>4</sub>
H	Αιματίτης Hematite	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
He	Εδενβεργίτης Hedenbergite	CaFeSi <sub>2</sub> O <sub>6</sub>
W	Βολλαστονίτης Wollastonite	CaSiO <sub>3</sub>

Τα αποτελέσματα της FTIR μας δίνουν επιπλέον πληροφορίες σχετικά με τη δομή των κεραμικών. Στην Εικόνα 33 παρουσιάζονται τα φάσματα των κεραμικών των υπολειμμάτων εκχύλισης λατερίτη μετά από πύρωση στους 1050 °C και 1100 °C αντίστοιχα. Τα φάσματα φαίνεται ότι έχουν παραπλήσια μορφή με τη διαφορά ότι στην χαμηλότερη θερμοκρασία εμφανίζεται μια επιπλέον κορυφή στα 2130  $\text{cm}^{-1}$ . Η εμφάνιση ζώνης απορρόφησης στα 680  $\text{cm}^{-1}$  αντιστοιχεί στον Αιματίτη ενώ συνδέεται επίσης και με συμμετρικές δονήσεις τάσης των δεσμών Si–O–Si και Si–O–Al. Η ζώνη απορρόφησης στα 1630  $\text{cm}^{-1}$  συνδέεται με δονήσεις κάμψης του δεσμού H–O–H.



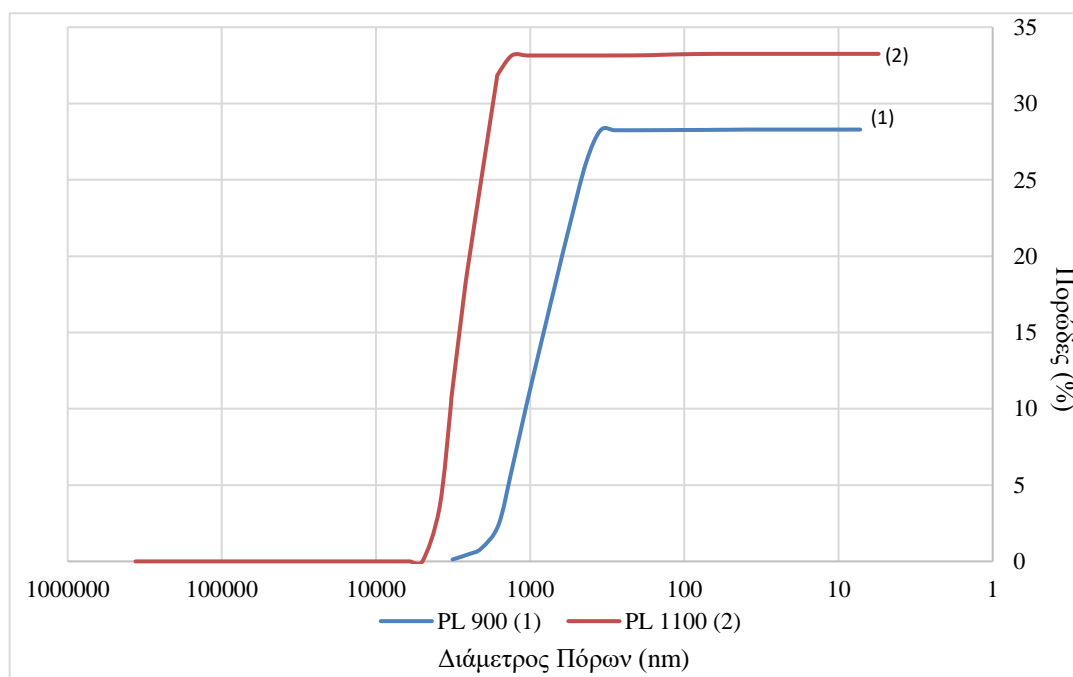
Εικόνα 33: Φάσμα FT-IR σε κεραμικά υπολειμμάτων εκχύλισης λατερίτη μετά από πύρωση στους 1100 °C (PL C 1200) και 1200 °C (PL C 1100)

### 3.2.2. Υπολογισμός υδατοαπορροφητικότητας, φαινόμενου πορώδους και φαινόμενης πυκνότητας.

Στα κεραμικά Υ.Ε.Λ. οι τιμές του πορώδους που προσδιορίστηκαν με την μέθοδο βύθισης του Αρχιμήδη δεν παρουσιάζουν μεταβολές της ίδιας τάξης με τα κεραμικά της σκωρίας αλλά υπάρχει ομοιομορφία στις τιμές για το εκάστοτε δοκίμιο (Πίνακας 47, Παράρτημα Α) που τις καθιστά πιο αξιόπιστες. Το πορώδες είναι αρκετά υψηλό που προτρέπει την διερεύνηση του μηχανισμού δημιουργίας του. Από την χημική ανάλυση του αρχικού υλικού είναι γνωστό ότι περιείχε μεγάλο ποσοστό σε τριοξείδιο του θείου. Ο μετασχηματισμός του μπορεί να δικαιολογήσει το μεγάλο πορώδες των κεραμικών και την μειωμένη συγκέντρωσή του στην χημική ανάλυσή τους. Στα κεραμικά δοκίμια υπολειμμάτων εκχύλισης λατερίτη παρουσιάστηκε συρρίκνωση σε όλες τις θερμοκρασίες, εκτός των 1000 °C όπου δύο από τα τρία δοκίμια παρουσίασαν διόγκωση. Όλα τα δοκίμια παρουσίασαν απώλεια μάζας.

Πίνακας 18: Πίνακας πορώδους, υδατοαπορροφητικότητας και πυκνότητας κεραμικών δοκιμίων Υ.Ε.Λ.. Παρουσιάζονται αναλυτικά στο Παράρτημα Α.

Κεραμικά Υ.Ε.Λ.				
Μέσος όρος πλήθους δειγμάτων =3 *				
Θερμοκρασία έψησης (°C)	Φαινόμενο Πορώδες $\phi$ (%)	Υδατοαπορροφητικότητα $E$ (%)	Φαινόμενη Πυκνότητα $\rho$ (kg/L)	Απώλεια Μάζας πύρωσης %
900	52,30 (28,32) Hg	37,89	1,38 (1,36) Hg	19,75
1000	59,08	38,88	1,52	22,96
1100	55,85 (33,28) Hg	36,05	1,55 (1,27) Hg	29,97
1200	55,02	39,99	1,37	41,68



Εικόνα 34: Κατανομή μεγέθους πόρων σε κεραμικά υπολειμμάτων εκχύλισης λατερίτη με θερμοκρασίες έψησης 900 °C και 1100 °C. Αποτέλεσμα ποροσιμετρίας Hg.

### 3.2.3. Αντοχή σε κάμψη.

Οι χαμηλές τιμές αντοχής σε κάμψη είναι αναμενόμενες για κεραμικά που παρουσιάζουν τόσο υψηλές τιμές πορώδους. Είναι αρκετά χαμηλότερες των ορίων που συνιστά το πρότυπο BS 14411:2006 και ISO 10545 – Παράρτημα Α, για κατασκευή πλακιδίων, το οποίο ορίζει 12 MPa ελάχιστη αντοχή σε κάμψη, για πλακίδια πάχους >7,5 mm όπως αυτά που δημιουργήθηκαν στο Εργαστήριο Κεραμικών και Υαλού.

Πίνακας 19: Αντοχή σε κάμψη κεραμικών δοκιμών Υ.Ε.Λ..

Κεραμικά Υ.Ε.Λ.			
Θερμοκρασία (°C)	Μέγιστη Δύναμη (N)	R (MPa)	Μέσος Όρος R (MPa)
900	29	0,47	0,45
	27	0,44	
1000	24	0,27	0,27
	24	0,27	
1100	7	0,04	0,12
	25	0,20	
1200	122	2,21	2,21
	-	-	

### 3.2.4. Αντοχή σε μονοαξονική θλίψη

Όπως είδαμε στην παράγραφο 3.2.2. τα κεραμικά από Υ.Ε.Λ. παρουσιάζουν πολύ μεγάλο πορώδες οπότε αναμένεται μικρή αντοχή σε μονοαξονική θλίψη και ο Πίνακας 19 το επιβεβαιώνει. Χαρακτηριστικό των κεραμικών από Υ.Ε.Λ είναι η συνοχή που παρουσιάζουν οι ιδιότητές τους παρά την μικρή τιμή της αντοχής του, δεν υπάρχει μεγάλο εύρος στις τιμές.

Πίνακας 20: Μέσος όρος αντοχής σε μονοαξονική θλίψη σε δοκίμια κεραμικών από Υ.Ε.Λ.

		Υαλοκεραμικά Υ.Ε.Λ.			
Θερμοκρασία έψησης	°C	900	1000	1100	1200
M.O. Αντοχής σε μονοαξονική θλίψη	MPa	2,2	1,8	1,5	2,9
Πλήθος δειγμάτων = 3					

### 3.2.4.1. Μέτρο ελαστικότητας

Οι τιμές του μέτρου ελαστικότητας των δοκιμίων αντιστοιχούν με τις τιμές της μονοαξονικής αντοχής και όπως είναι αναμενόμενο παρουσιάζουν χαμηλές τιμές.

Πίνακας 21: Μέτρο ελαστικότητας (Young's Modulus) και μέσος όρος μέτρου ελαστικότητας για κεραμικά από Υ.Ε.Λ.

Θερμοκρασία έψησης (°C)	Κεραμικά Υ.Ε.Λ.	
	Μέτρο ελαστικότητας Y (GPa)	Μ.Ο. μέτρου ελαστικότητας (GPa)
900	0,4	0,2
	0,1	
	0,4	
1000	0,2	0,3
	0,3	
	0,2	
1100	0,4	0,2
	0,1	
	0,1	
1200	0,3	0,2
	0,2	
	0,2	

### 3.2.5. Χημική Διάβρωση, Ψύξη – Απόψυξη, Θερμική Καταπόνηση

Στην δοκιμή χημικής διάβρωσης τα δοκίμια παρουσίασαν επιφανειακή διάβρωση αν και δεν παρουσιάζεται απώλεια βάρους. Η διάβρωση παρατηρήθηκε με μορφή ενανθράκωσης στο εξωτερικό του δοκιμίου. Από τις δοκιμές μονοαξονικής θλίψης (Πίνακας 50, Παράρτημα Α) συμπεραίνεται επίσης πως η φθορά των δοκιμίων δεν είναι μόνο επιφανειακή αφού η μονοαξονική αντοχή είναι μειωμένη.

Κατά την δοκιμή ψύξης απόψυξης παρατηρείται μεγαλύτερη απώλεια μάζας στο υλικό που παρουσιάζει την μεγαλύτερη υδατοαπορροφητικότητα, φαινόμενο λογικό αφού και τα δύο υλικά έχουν το ίδιο φαινόμενο πορώδες και η κρυστάλλωση του νερού είναι ο μηχανισμός φθοράς σε αυτή την δοκιμή.

Η απώλεια μάζας στην δοκιμή θερμικής καταπόνησης φαίνεται να εξαρτάται από την υδατοαπορροφητικότητα αλλά στα συγκεκριμένα κεραμικά η τιμή της είναι αρκετά μεγάλη για να χαρακτηρίσει την διαφορά απώλειας μάζας από 0,5% σε 23,3% που εμφανίζεται στα δοκίμια των 1100 και 1200 °C.

Πίνακας 22: Ποσοστό απώλειας μάζας κεραμικών Υ.Ε.Λ. αφού υποβλήθηκαν σε δοκιμές χημικής διάβρωσης με εμβάπτιση σε KOH και HCl, ψύξης - απόψυξης και θερμικής καταπόνησης.

ΚΕΡΑΜΙΚΑ Υ.Ε.Λ.		
Θερμοκρασία έψησης (°C)		Απώλεια Μάζας (%)
Χημική Διάβρωση – Chemical Resistance		
KOH	1100	0,16
	1200	0,15
HCl	1100	-
	1200	0,56
Ψύξη – Απόψυξη – Freeze Thaw		
	1100	9,6

1200	21,3
Θερμική Καταπόνηση – Thermal shock	
1100	0,5
1200	23,3

### 3.2.6 Δοκιμή τοξικότητας

Τα αποτελέσματα της δοκιμής τοξικότητας για τα κεραμικά Υ.Ε.Λ. παρουσιάζονται στον Πίνακα 23. Τα περισσότερα στοιχεία έχουν συγκεντρώσεις στο διάλυμα κάτω από τα ανιχνεύσιμα όρια με εξαίρεση το Μολυβδαίνιο και το Χρώμιο που η διαλυτοποίησή τους είναι μεγαλύτερη του ορίου 0,5 mg/kg αλλά δεν ξεπερνά το όριο 10 mg/kg για διάθεση σε χώρους ταφής μη επικίνδυνων αποβλήτων. Επίσης, υπάρχει εμφάνιση Αρσενικού σε διαλυτότητα 0,2 mg/kg, όμως κάτω του ορίου 0,5 mg/kg.

Πίνακας 23: Στοιχεία με διαλυτότητες άνω των ανιχνεύσιμων ορίων για κεραμικά Υ.Ε.Λ. με θερμοκρασίες πύρωσης 1100, 1200 °C και το αρχικό υλικό των Υ.Ε.Λ.

Δείγμα	Στοιχείο	Διαλυτότητα (mg/kg)
Αρχικά Υ.Ε.Λ.	Mn	2,50
	Ni	3,92
	Mo	0,03
Πύρωση στους 1100 °C	Cr	3,83
	Mo	2,03
Πύρωση στους 1200 °C	Cr	5,27
	As	0,25
	Mo	1,45



## ΥΑΛΟΚΕΡΑΜΙΚΑ

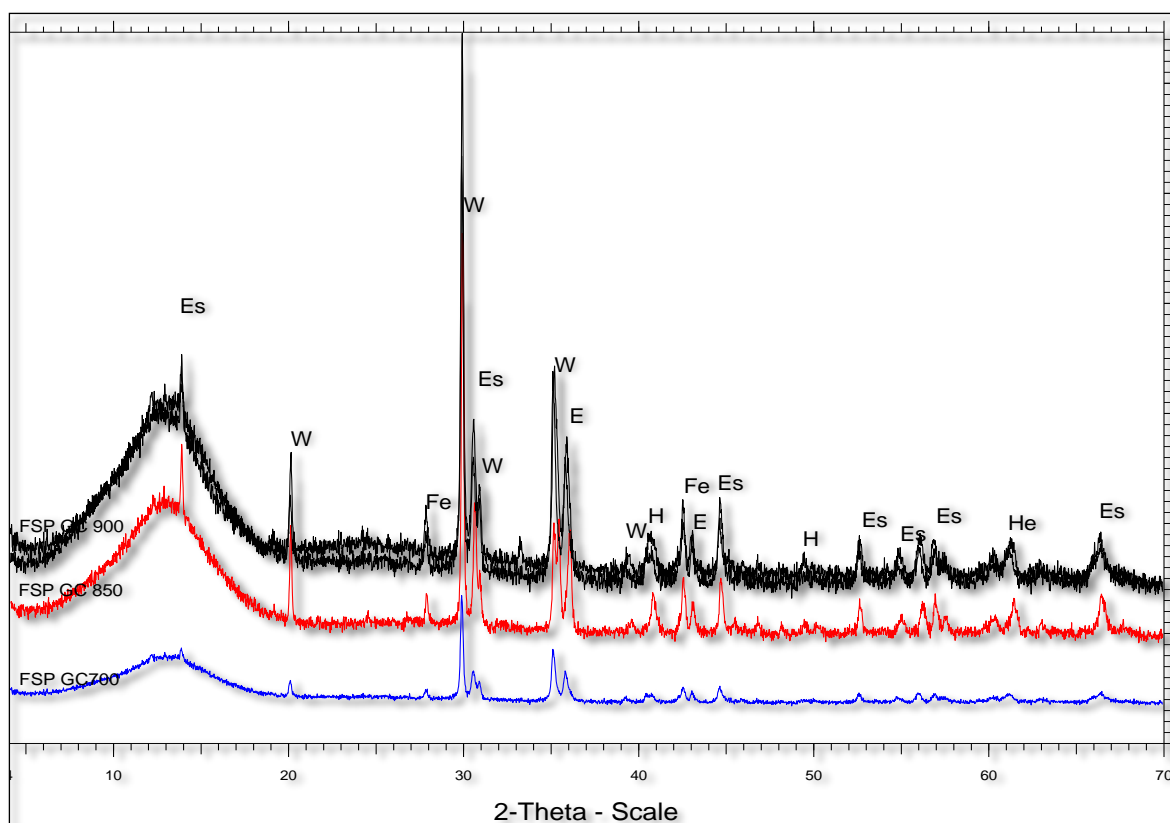
### 3.3. Υαλοκεραμικά φαυλιτικής σκωρίας

#### 3.3.1. Χαρακτηρισμός υλικού

Όσον αφορά στη χημική σύσταση του γυαλιού και των παραγόμενων υαλοκεραμικών παρατηρείται ότι η σύσταση του γυαλιού αποτελείται κυρίως από  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{CaO}$  και  $\text{Na}_2\text{O}$  έχει δηλαδή παρόμοια σύσταση με κοινά εμπορικά γυαλιά. Τα παραγόμενα υαλοκεραμικά παρουσιάζουν επίσης αυξημένες συγκεντρώσεις στα ίδια συστατικά. Τα αποτελέσματα της χημικής σύστασης συμφωνούν και με τα αποτελέσματα των ορυκτολογικών αναλύσεων όπου σύμφωνα και με το ακτινοδιάγραμμα (Εικόνα 35, Πίνακας 25) οι κυριότερες ορυκτολογικές φάσεις που συναντώνται περιέχουν Ca (Εσσενεϊτης, Εδενβεργίτης, Βολλαστονίτης), Si (Ενστατίτης) και Fe (Φεροσιλίτης, Αιματίτης, Εδενβεργίτης). Οι Deng et al (2020) με ρυθμιζόμενες αναλογίες  $\text{SiO}_2 / \text{MgO}$  (S/M) σε υαλοκεραμικά που δημιουργήσαν από σκωρία ανοξειδωτού χάλυβα παρατήρησαν πως με μείωση του λόγου S/M οι κρύσταλλοι βολλαστονίτη, οι οποίοι, αρχικά, παρατηρήθηκαν με μορφή ταινίας (strip crystals) κάτω από ηλεκτρονικό μικροσκόπιο σάρωσης (SEM), μετασχηματίστηκαν σταδιακά σε κοκκώδεις και αυξήθηκαν οι μηχανικές ιδιότητες των δοκιμίων, όπως σκληρότητα, αντοχή σε κάμψη και συντελεστής θερμικής διαστολής. Στην περίπτωση των υαλοκεραμικών από φαυλιτική σκωρία παρατηρήθηκε πως με αύξηση της θερμοκρασίας ο βολλαστονίτης ολοκληρώνει την κρυστάλλωσή του. Αυτό μπορεί να συνεπάγεται με ανάπτυξη κρυστάλλων βολλαστονίτη με μορφή ταινίας και μείωση της υαλώδους φάσης.

Πίνακας 24: Χημική ανάλυση γυαλιού που δημιουργήθηκε από μείγμα Φ.Σ., γυαλιού, βόρακα, ανθρακικού νατρίου και υαλοκεραμικών Φ.Σ. με θερμοκρασίες πύρωσης 850 °C και 900 °C (wt %).

Συστατικό	$\text{SiO}_2$	$\text{Fe}_2\text{O}_3$	$\text{Na}_2\text{O}$	$\text{CaO}$	$\text{Al}_2\text{O}_3$	$\text{MgO}$	$\text{K}_2\text{O}$	$\text{TiO}_2$	$\text{SO}_3$	$\text{Cr}_2\text{O}_3$	Άλλα
Γυαλί Φ.Σ.	47,99	27,78	8,61	7,21	4,50	1,92	0,95	0,39	0,32	0,17	0,15
Φ.Σ. 850	47,96	24,01	12,22	7,51	4,63	1,85	0,89	0,38	0,24	0,16	0,15
Φ.Σ. 900	49,17	24,91	8,99	7,29	5,78	1,90	0,97	0,40	0,28	0,17	0,14

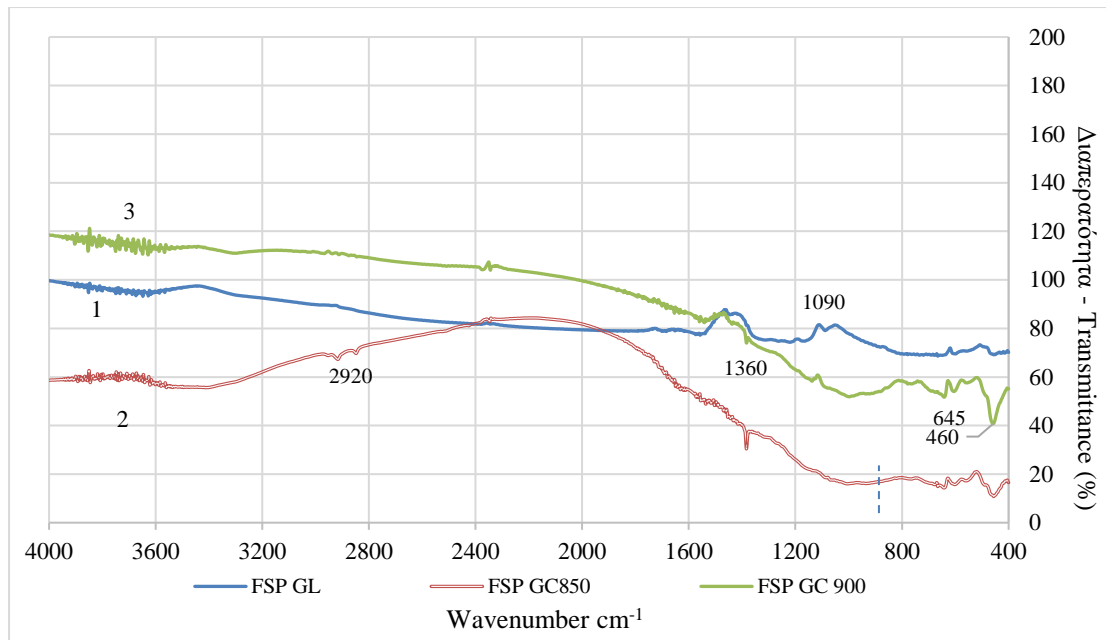


Εικόνα 35: Ακτινοδιάγραμμα υαλοκεραμικών Φ.Σ.

Πίνακας 25: Ορυκτολογικές φάσεις που καταγράφονται στα υαλοκεραμικά Φ.Σ.

Σύμβολο	Ονομασία	Γενικός τύπος
E	Ενστατίτης	Enstatite
Es	Εσσενεΐτης	Esseneite
Fe	Φερροσιλίτης	Ferrosilite
H	Αιματίτης	Hematite
He	Εδενβεργίτης	Hedenbergite
W	Βολλαστονίτης	Wollastonite

Τα αποτελέσματα της FTIR μας δίνουν επιπλέον πληροφορίες σχετικά με τη δομή των κεραμικών. Στην εικόνα 36 παρουσιάζονται τα φάσματα των υαλοκεραμικών της Υ.Ε.Λ μετά από πύρωση στους 850 °C και 900 °C αντίστοιχα. Η εμφάνιση ζώνης απορρόφησης στα 480  $\text{cm}^{-1}$  οφείλεται σε κάμψεις Si–O εντός επιπέδου και σε δεσμούς Al–O που προέρχονται από ξεχωριστά τετράεδρα. Η ζώνη στα 680  $\text{cm}^{-1}$  αντιστοιχεί στον Αιματίτη ενώ συνδέεται επίσης και με συμμετρικές δονήσεις τάσης των δεσμών Si–O–Si και Si–O–Al. Η ζώνη απορρόφησης στα 1360  $\text{cm}^{-1}$  συνδέεται με δονήσεις κάμψης του δεσμού H–O–H, ενώ τέλος η ζώνη απορρόφησης στα 2920  $\text{cm}^{-1}$  πιθανώς οφείλεται στην παρουσία ιόντων  $\text{HCO}_3^-$ .



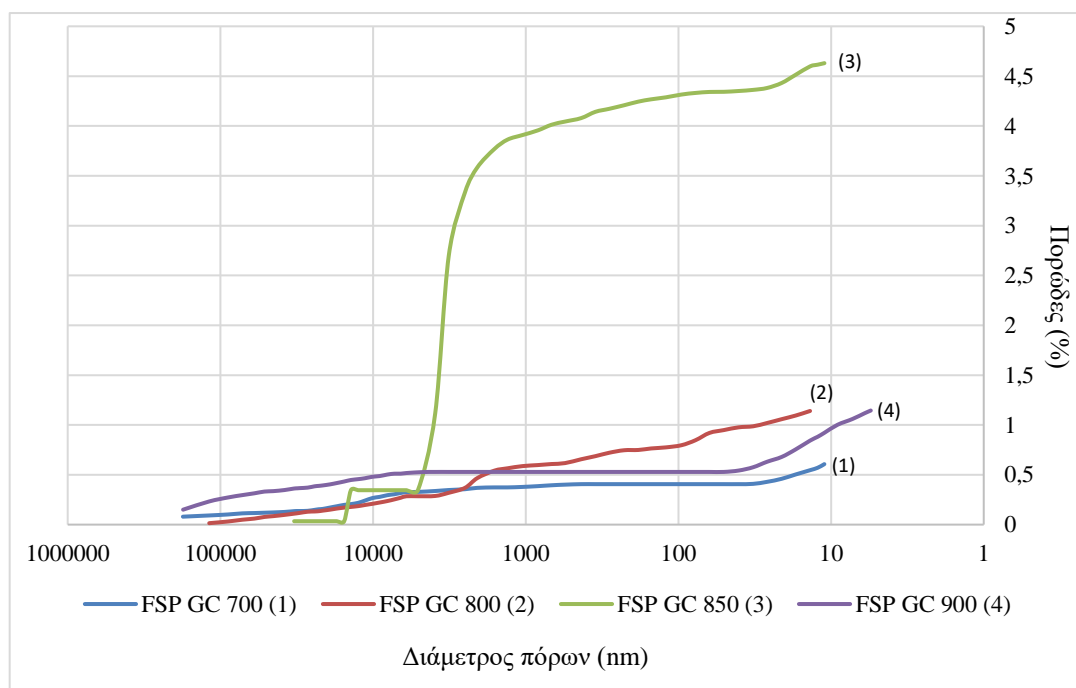
Εικόνα 36: FT-IR φάσματα σε υαλοκεραμικά και κεραμικά Φ.Σ.

### 3.3.2. Υπολογισμός υδατοαπορροφητικότητας, φαινόμενου πορώδους και φαινόμενης πυκνότητας

Οι χαμηλές τιμές πορώδους και υδατοαπορροφητικότητας στα υαλοκεραμικά είναι αναμενόμενες. Τιμές 0 έως 3% είναι συνήθεις ακόμα και με την μέθοδο ξηρής συμπίεσης και πύρωσης. Τα υαλοκεραμικά Φ.Σ. δεν παρουσίασαν υψηλές τιμές πορώδους όπως παρουσιάζεται και στον Πίνακα 26, που παρουσιάζει τα αποτελέσματα και από τις δύο μεθόδους. Από την μέθοδο Αρχιμήδη προκύπτουν χαμηλότερες τιμές αφού εξαρτώνται από χαμηλές τιμές υδατοαπορροφητικότητας.

Πίνακας 26: Μέσοι όροι τιμών φαινόμενου πορώδους, υδατοαπορροφητικότητας, φαινόμενης πυκνότητας των υαλοκεραμικών από Φ.Σ. Αποτελέσματα μεθόδου Αρχιμήδη κατά το πρότυπο ISO 10545:1995 και ποροσιμετρίας υδραργύρου.

Θερμοκρασία έψησης (°C)	Υαλοκεραμικά Φ.Σ.			
	Μέσοι όροι με πλήθος δειγμάτων = 2			
	Φαινόμενο Πορώδες (%)	Υδατοαπορροφητικότητα (%)	Φαινόμενη Πυκνότητα (kg/L)	Απώλεια μάζας πύρωσης (%)
700	0,15 (0,61 Hg)	0,05	2,80 (2,47 Hg)	0
800	0,45 (1,14 Hg)	0,17	2,61 (2,16 Hg)	0,04
850	2,35 (4,43 Hg)	1,15	2,00 (2,06 Hg)	0,19
900	1,47 (1,15 Hg)	0,58	2,55 (2,08 Hg)	0,19



Εικόνα 37: Κατανομή μεγέθους πόρων σε υαλοκεραμικά Φ.Σ με θερμοκρασίες έψησης 700, 800, 850 και 900 °C. Αποτέλεσμα ποροσιμετρίας υδραργύρου.

### 3.3.3. Αντοχή σε μονοαξονική θλίψη

Η αντοχή που παρουσιάζουν τα υαλοκεραμικά Φ.Σ. είναι αρκετά υψηλή στις χαμηλές θερμοκρασίες έψησης και μειώνεται με την αύξηση αυτής. Το φαινόμενο αυτό συνδέεται με την υπόθεση ανάπτυξης κρυστάλλων βολλαστονίτη. Η μεγάλη τιμή στην αντοχή μονοαξονικής θλίψης των κεραμικών δοκιμίων των 700 °C δεν μπορεί να δικαιολογηθεί ξεκάθαρα από τις ορυκτολογικές φάσεις που περιέχονται και η πτώση κατά την αύξηση της θερμοκρασίας ίσως εξηγείται με την μείωση της υαλώδους φάσης κατά την πυροσυσσωμάτωση των κόκκων και ανάπτυξης ανομοιομορφίας στο κρυσταλλικό πλέγμα. Οι τιμές της αντοχής σε μονοαξονική θλίψη συμβαδίζουν με τις τιμές του πορώδους αφού μείωση του ενός μεγέθους συνεπάγεται αύξηση του άλλου. Η μέγιστη αντοχή που παρουσίασαν τα υαλοκεραμικά, 280 MPa στους 700 °C αντιστοιχεί σε πορώδες 0,6% και η ελάχιστη, των 16,6 MPa των 850 °C, σε πορώδες 7,8 %. Μία θεωρία για την φθίνουσα αντοχή είναι ο αυξανόμενος ρυθμός ψύξης, μετά την πύρωση, που θα μπορούσε να επηρεάσει τις εσωτερικές τάσεις της απομένουσας υαλώδους φάσης.

Πίνακας 27: Μέσοι όροι αντοχών σε υαλοκεραμικά δοκίμια Φ.Σ..

Θερμοκρασία έψησης.	°C	Υαλοκεραμικά Φ.Σ.			
		700	800	850	900
Μέσος όρος αντοχής σε μονοαξονική θλίψη.	MPa	279,7	80,3	16,6	46,8

#### 3.3.3.1. Μέτρο ελαστικότητας

Πίνακας 28: Μέτρο ελαστικότητας (Young's Modulus) και μέσος όρος μέτρου ελαστικότητας υαλοκεραμικών Φ.Σ..

Θερμοκρασία έψησης (°C)	Υαλοκεραμικά Φ.Σ.	
	Μέτρο ελαστικότητας (GPa)	Μ.Ο. μέτρου ελαστικότητας (GPa)
700	45,8	47,7
	49,6	
800	20,6	18,2
	15,8	
850	6,9	4,4
	2,0	
900	7,2	9,0
	10,7	

### 3.3.4. Χημική διάβρωση, Ψύξη – Απόψυξη, Θερμική καταπόνηση

Τα υαλοκεραμικά παρουσίασαν καλή συμπεριφορά ως προς την χημική διάβρωση. Η απώλεια μάζας δεν ξεπέρασε το 2% και δεν φαίνεται να επηρεάζεται από το πορώδες. Η μάζα των δοκιμών των 850 °C υπέστη την μικρότερη μεταβολή ενώ είχε την μεγαλύτερη τιμή πορώδους. Την μεγαλύτερη απώλεια βάρους παρουσίασε το κεραμικό των 700 °C, με το μικρότερο πορώδες που ίσως ερμηνεύεται ως αντίδραση της υαλώδους φάσης με τα διαλύματα. Η συμπεριφορά αυτή ίσως θα μπορούσε να εξηγηθεί από το μεγαλύτερο κλάσμα υαλώδους φάσης στο υαλοκεραμικό της Φ.Σ. με θερμοκρασία πύρωσης 700 °C.

Η δοκιμή ψύξης απόψυξης έδωσε σημαντική απώλεια μάζας σε υαλοκεραμικά με μικρό πορώδες και μικρή υδατοαπορροφητικότητα. Συνεπώς δεν δύναται στα συγκεκριμένα υλικά να συνδεθούν οι δύο αυτές ιδιότητες με την συμπεριφορά τους κατά τους θερμοκρασιακούς κύκλους στους οποίους υποβλήθηκαν.

Από την δοκιμή θερμικής καταπόνησης παρατηρείται διαφορά μάζας μικρότερη του 0,5% που σημαίνει πως τα υαλοκεραμικά Φ.Σ. παρέμειναν σχεδόν ανεπηρέαστα. Οι μικρές τιμές υδατοαπορροφητικότητας δεν μπορούν να εξηγήσουν την συμπεριφορά των δοκιμών κατά τις δοκιμές ψύξης – απόψυξης και θερμικής καταπόνησης για τις οποίες χρησιμοποιείται νερό.

Πίνακας 29: Ποσοστό απώλειας μάζας σε υαλοκεραμικά Φ.Σ μετά από υποβολή τους σε δοκιμές χημικής διάβρωσης με εμβάπτιση σε KOH και HCl, ψύξης απόψυξης και θερμικής καταπόνησης.

Υαλοκεραμικά Φ.Σ.		
Θερμοκρασία έψησης (°C)	Απώλεια μάζας (%)	
Χημική Διάβρωση		
	KOH	HCl
700	1,70	1,25
800	0,16	0,23
850	0,09	0,11
900	0,78	0,28
Ψύξη – Απόψυξη		
700	8,59	
800	12,10	
850	1,98	
900	0,40	
Θερμική καταπόνηση		
700	-	
800	0,08	
850	0,30	
900	0,25	

### 3.3.5 Δοκιμή τοξικότητας

Στον Πίνακα 30 παρουσιάζονται οι συγκεντρώσεις των στοιχείων που εκπλύθηκαν από την δοκιμή τοξικότητας για τα υαλοκεραμικά Φ.Σ. Παρατηρείται ότι η διαλυτότητα Μολυβδαινίου η οποία ξεπερνούσε τα 0,5 mg/kg, τώρα μειώθηκε κάτω των ανιχνεύσιμων ορίων. Τα άλλα μέταλλα που ανιχνεύτηκαν, Κάλιο και Ασβέστιο δεν αποτελούν απειλή και δεν υπάρχουν περιοριστικά όρια στην συγκέντρωσή τους όσον αφορά την ταφή τους.

Πίνακας 30: Ανιχνεύσιμες διαλυτότητες στοιχείων τα οποία εκπλύθηκαν κατά την δοκιμή τοξικότητας υαλοκεραμικών Φ.Σ

Θερμοκρασία έψησης	Στοιχείο	Διαλυτότητα (mg/kg)
850	K	2,20
	Ca	112,25
	Cu	0,02
900	K	1,98
	Ca	121,55
	Cu	0,03
700	Ca	122,95
	Cu	0,04

### 3.3.5. Μικροσκληρότητα

Η μικροσκληρότητα των υαλοκεραμικών Φ.Σ., Πίνακας 31, παρουσιάζει διακύμανση κατά την αύξηση των θερμοκρασιών πύρωσης. Η θερμοκρασία πύρωσης των 850 °C εμφανίζει μικρότερη τιμή σκληρότητας Vickers από τα άλλες θερμοκρασίες, όπως και αντοχή σε μονοαξονική θλίψη. Εκτός αυτής, η μικροσκληρότητα δεν παρατηρείται να συνδέεται άμεσα με κάποιες από τις ιδιότητες που έχουν αναλυθεί μέχρι τώρα αλλά μάλλον πρόκειται για εξάρτηση από εγγενείς ιδιότητες όπως οι κρύσταλλοι που αναπτύσσονται στις διαφορετικές θερμοκρασίες.

Πίνακας 31: Μικροσκληρότητα υαλοκεραμικών Υ.Ε.Λ. Κλίμακα Vickers (HV).

Θερμοκρασία έψησης (°C)	Υαλοκεραμικά Φ.Σ.			
	700	800	850	900
Microhardness (HV)	427,5	626,0	183,0	604,0

### 3.3.6. Συντελεστής θερμικής διαστολής

Στα υαλοκεραμικά Φ.Σ. παρατηρούνται μικρές τιμές Σ.Θ.Δ. αντίστοιχες του κοινού γυαλιού (3,3 έως 8,5) για τις θερμοκρασίες πύρωσης 800 °C και 900 °C. Η τιμή του υαλοκεραμικού Φ.Σ. με θερμοκρασία πύρωσης 850°C, 0,67 είναι πλησιέστερη στην τιμή του γυαλιού διοξειδίου του πυριτίου (Fused quartz), (0,59).

Πίνακας 32: Γραμμικός συντελεστής θερμικής διαστολής (Σ.Θ.Δ.), στο θερμοκρασιακό εύρος 40 – 600 °C, υαλοκεραμικών Φ.Σ..

Θερμοκρασία έψησης (°C)	Υαλοκεραμικά Φ.Σ.			
	700	800	850	900
Σ.Θ.Δ. ( $10^{-6} \times C^{-1}$ )	1,8	3,2	0,7	3,7

### 3.4. Υαλοκεραμικά υπολείμμάτων εκχύλισης λατερίτη

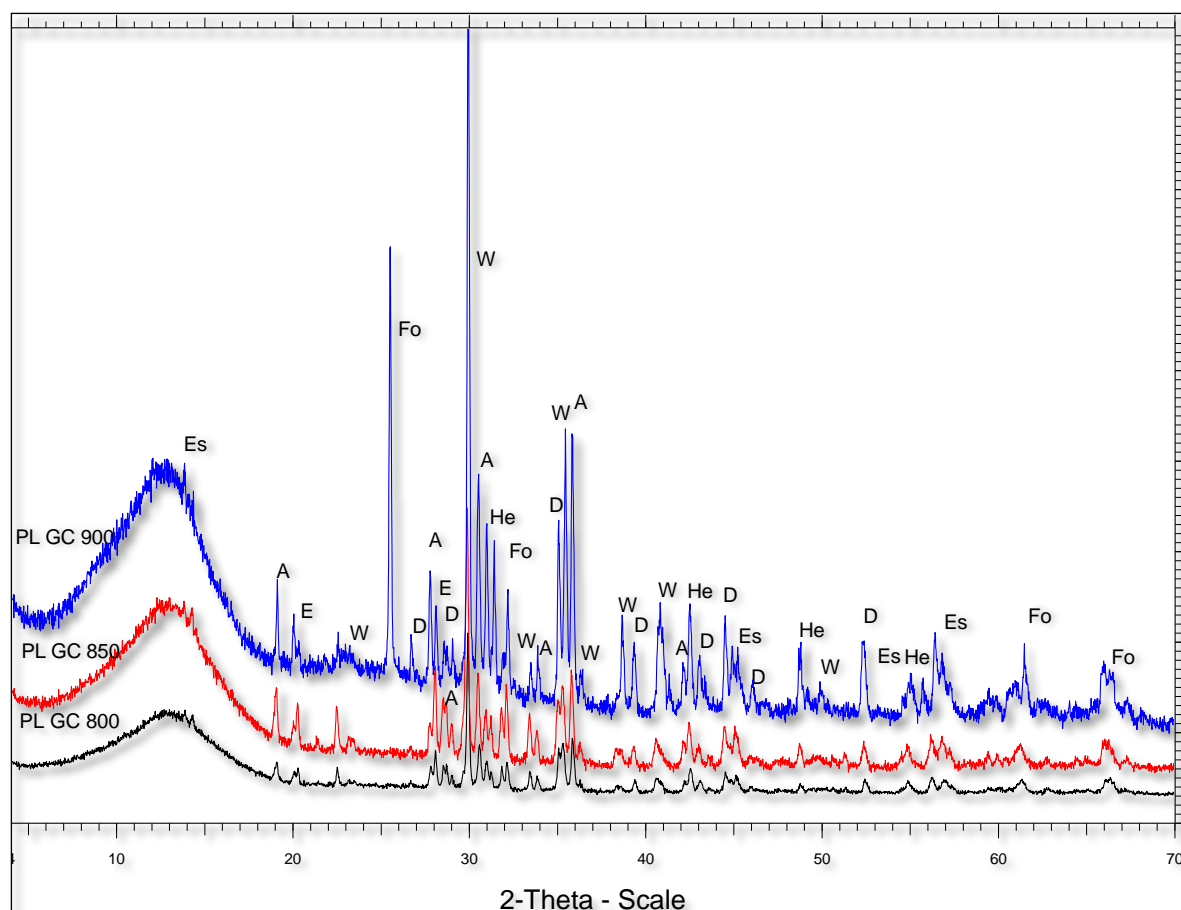
#### 3.4.1. Χαρακτηρισμός υλικού

Η σύσταση του αρχικού γυαλιού Υ.Ε.Λ. αλλά και των υαλοκεραμικών παραμένει παρόμοια με την σύσταση των εμπορικών γυαλιών. Σημαντική διαφορά είναι η παρουσία υψηλής συγκέντρωσης ενώσεων S, εκτός των κύριων συστατικών  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{CaO}$  και  $\text{Na}_2\text{O}$ , που παρατηρήθηκαν στο γυαλί και στα υαλοκεραμικά της Φ.Σ. Στα συγκεκριμένα προϊόντα Υ.Ε.Λ. η υψηλή περιεκτικότητα σε ενώσεις του S οφείλεται στο αρχικό υλικό (υπόλειμμα εκχύλισης) αλλά έχει μειωθεί αρκετά μετά από τους κύκλους θέρμανσης που υπέστη (αρχική υαλοποίηση και πύρωση). Τα αποτελέσματα της χημικής και ορυκτολογικής ανάλυσης συμφωνούν, καθώς στο ακτινοδιάγραμμα της εικόνας 38 παρατηρείται πως οι κυριότερες ορυκτολογικές φάσεις είναι ενώσεις των παραπάνω στοιχείων, όπως Si (Ενστατίτης, Φορστερίτης), Fe (Εσσενεΐτης, Εδενβεργίτης) και Ca (Ανορθίτης, Διοψίδιος, Εσσενεΐτης, Εδενβεργίτης, Βολλαστονίτης).

Πίνακας 33: Χημικές αναλύσεις: γυαλιού που δημιουργήθηκε από μείγμα υπολειμμάτων εκχύλισης λατερίτη, γυαλιού, βόρακα, ανθρακικού νατρίου και υαλοκεραμικών με θερμοκρασία πύρωσης 800 και 900 °C (wt %).

Συστατικό	$\text{SiO}_2$	$\text{SO}_3$	$\text{Na}_2\text{O}$	$\text{CaO}$	$\text{Fe}_2\text{O}_3$	$\text{MgO}$	$\text{Al}_2\text{O}_3$	$\text{Cr}_2\text{O}_3$	$\text{K}_2\text{O}$	$\text{NiO}$	$\text{TiO}_2$	Άλλα
Γυαλί	32,63	18,48	15,99	14,62	9,56	4,49	3,14	0,34	0,28	0,22	0,15	0,08
800	37,56	15,53	12,83	15,21	9,49	4,79	3,46	0,37	0,21	0,26	0,12	0,05
900	36,86	13,77	16,18	12,86	10,44	4,22	4,56	0,30	0,35	0,19	0,18	





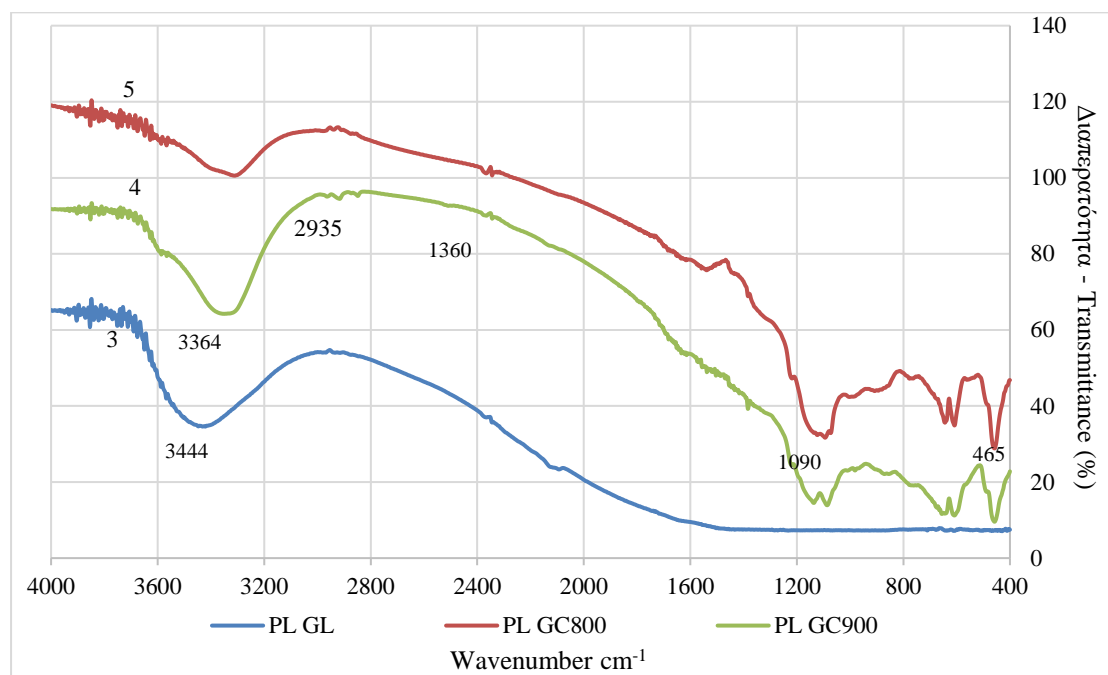
Εικόνα 38: Ακτινοδιάγραμμα ναλοκεραμικών Υ.Ε.Λ.

Πίνακας 34: Ορυκτολογικές φάσεις που καταγράφονται στο ακτινοδιάγραμμα ναλοκεραμικών Υ.Ε.Λ.

Σύμβολο	Ονομασία	Γενικός τύπος
A	Ανορθίτης Anorthite	$\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$
D	Διοψίδιος Diopside	$\text{CaMgSi}_2\text{O}_6$
E	Ενστατίτης Enstatite	$\text{MgSiO}_3$
Es	Εσσενεΐτης Esseneite	$\text{CaFe}^{3+}[\text{AlSiO}_6]$
Fo	Φορστερίτης Forsterite	$\text{Mg}_2\text{SiO}_4$
He	Εδενβεργίτης Hedenbergite	$\text{CaFeSi}_2\text{O}_6$
W	Βολλαστονίτης Wollastonite	$\text{CaSiO}_3$

Η τεχνική FT-IR, ως συμπληρωματική της περιθλασιμετρίας ακτίνων-X μας δίνει επιπλέον πληροφορίες για την δομή των κεραμικών. Στην εικόνα 39 παρουσιάζονται τα φάσματα του αρχικού γυαλιού Υ.Ε.Λ. αλλά και των ναλοκεραμικών με θερμοκρασία πύρωσης 850 °C και 900 °C. Η πρώτη ζώνη απορρόφησης εμφανίζεται στα  $465\text{ cm}^{-1}$  και αντιστοιχεί σε κάμψεις των δεσμών Si-O εντός επιπέδου όπως και σε δεσμούς Al-O οι οποίοι προέρχονται από ξεχωριστά τετράεδρα. Η δεύτερη ζώνη απορρόφησης που εμφανίζεται από τα 600 έως  $650\text{ cm}^{-1}$  αντιστοιχεί στην παρουσία Αιματίτη αλλά συνδέεται επίσης και με συμμετρικές δονήσεις τάσης των δεσμών Si-O-Si και Si-O-Al. Οι τελευταίες παρατηρούνται στις φάσεις Ανορθίτη και Εσσενεΐτη. Στα  $1360\text{ cm}^{-1}$  εμφανίζεται απορρόφηση που συνδέεται με δονήσεις κάμψης του δεσμού H-O-H. Πιθανή παρουσία ιόντων  $\text{HCO}_3^-$  εξηγεί την απορρόφηση που εμφανίζεται

στα  $2850 - 2935 \text{ cm}^{-1}$ . Επιπλέον, παρατηρούνται ζώνες απορρόφησης στην περιοχή γύρω από τα  $3360 \text{ cm}^{-1}$  ( $3200-3600 \text{ cm}^{-1}$ ), οι οποίες οφείλονται σε δονήσεις στρέψεις του δεσμού  $\text{—OH}$ .



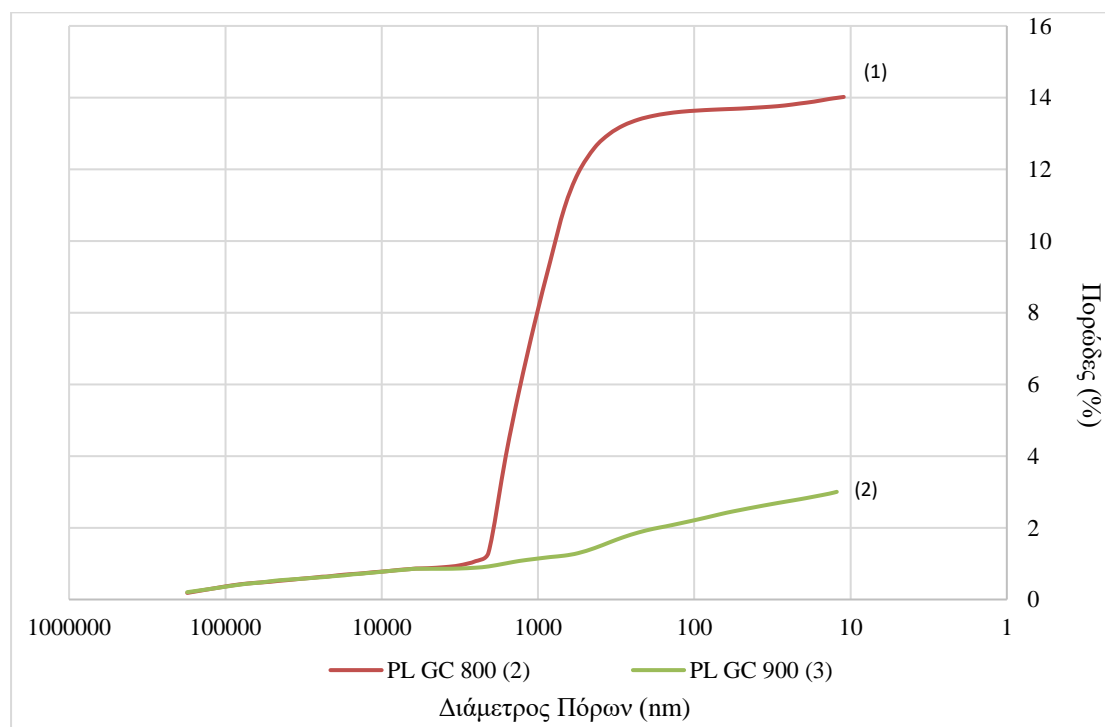
Εικόνα 39: Απεικόνιση φάσματος FT-IR στο αρχικό γυαλί Υ.Ε.Λ (PL GL) και σε υαλοκεραμικά Υ.Ε.Λ μετά από πύρωση στους  $800^{\circ}\text{C}$  (PL GC800) και στους  $900^{\circ}\text{C}$  (PL GC900).

### 3.4.2. Υπολογισμός υδατοαπορροφητικότητας, φαινόμενου πορώδους και φαινόμενης πυκνότητας.

Το υαλοκεραμικό των 800°C παρουσίασε αρκετά υψηλό πορώδες, τα προϊόντα των θερμοκρασιών πύρωσης 850 και 900 °C παρουσίασαν όμοιες ιδιότητες και μικρό εύρος στις τιμές τους, πορώδες 3,1% και υδατοαπορροφητικότητα 0,7%, περίπου. Η συνοχή στις τιμές των ιδιοτήτων που παρουσιάζουν τα προϊόντα Υ.Ε.Λ. φαίνεται στις τρεις ιδιότητες,  $\phi$ ,  $E$ ,  $\rho$ , που παρουσιάζονται στον Πίνακα 35, στην αντοχή σε μονοαξονική θλίψη, στο μέτρο ελαστικότητάς αλλά και στον Σ.Θ.Δ. Επίσης, η τεχνική προσδιορισμού πορώδους με ποροσιμετρία Hg και η μέθοδος βύθισης του Αρχιμήδη δίνουν ανάλογα αποτελέσματα παρά τις διαφορετικές τιμές. Τέλος, στα υαλοκεραμικά Υ.Ε.Λ. παρατηρήθηκε αυξανόμενη απώλεια μάζας κατά την αύξηση θερμοκρασίας πύρωσης.

Πίνακας 35: Μέσος όρος αντοχών μονοαξονικής θλίψης σε υαλοκεραμικά Υ.Ε.Λ.

Θερμοκρασία έψησης $T$ (°C)	Υαλοκεραμικά Υ.Ε.Λ.			
	Μέσοι όροι με πλήθος δειγμάτων = 2			
	Φαινόμενο Πορώδες $\phi$ (%)	Υδατοαπορροφητικότητα $E$ (%)	Φαινόμενη Πυκνότητα $\rho$ (kg/L)	Απώλεια μάζας πύρωσης (%)
800	8,79 (14,03 Hg)	3,59	2,45 (1,72 Hg)	0,32
850	1,64 (3,20 Hg)	0,63	2,60 (2,11 Hg)	0,43
900	1,99 (3,01 Hg)	0,75	2,65 (2,44 Hg)	7,61



Εικόνα 40: Κατανομή μεγέθους πόρων σε υαλοκεραμικά Υ.Ε.Λ με θερμοκρασίες έψησης 800 και 900 °C. Αποτέλεσμα ποροσιμετρίας Hg.

### 3.4.3. Αντοχή σε μονοαξονική θλίψη

Η αντοχή σε μονοαξονική θλίψη των υαλοκεραμικών Υ.Ε.Λ. παρουσιάζει μικρή διακύμανση με την αύξηση της θερμοκρασίας έψησης και την μείωση του πορώδους. Κατά την μετάβαση από την θερμοκρασία έψησης των 800 °C στους 850 °C το πορώδες υποτετραπλασιάστηκε, από 14.03% σε 3.21% και η αντοχή αυξήθηκε κατά 15 MPa περίπου. Στους 900°C παρατηρείται ότι το πορώδες παραμένει στο 3.2%, η πυκνότητα αυξάνεται κατά 0,3 kg/L αλλά η αντοχή μειώνεται. Ενδιαφέρον παρουσιάζει και σε αυτά τα αποτελέσματα η συνοχή των τιμών της αντοχής σε μονοαξονική θλίψη των υαλοκεραμικών Υ.Ε.Λ. ακόμα και για διαφορετικές τιμές του πορώδους, όπως παρατηρείται ανάμεσα στις θερμοκρασίες πύρωσης των 800 και 850°C.

Πίνακας 36: Μέσος όρος αντοχής σε μονοαξονική θλίψη υαλοκεραμικών Υ.Ε.Λ.

Θερμοκρασία έψησης	°C	Υαλοκεραμικά Υ.Ε.Λ.		
		800	850	900
Μ.Ο. αντοχής σε μονοαξονική θλίψη	MPa	151,5	167,1	154,8
<i>Πλήθος δειγμάτων μέσου όρου = 2</i>				

#### 3.4.3.1. Μέτρο Ελαστικότητας

Οι τιμές του μέτρου ελαστικότητας των υαλοκεραμικών Υ.Ε.Λ. δεν παρουσιάζουν απόκλιση στις διαφορετικές τιμές θερμοκρασίας πύρωσης.

Πίνακας 37: Μέτρο ελαστικότητας (Young's Modulus) και μέσος όρος μέτρου ελαστικότητας υαλοκεραμικών Υ.Ε.Λ.

Θερμοκρασία Έψησης (°C)	Υαλοκεραμικά Υ.Ε.Λ.	
	Μέτρο ελαστικότητας Y (GPa)	Μ.Ο. μέτρου ελαστικότητας (GPa)
800	33,9	26,4
	19,0	
850	31,4	25,2
	19,1	
900	14,6	21,6
	28,5	

### 3.4.4. Χημική διάβρωση, Ψύξη – Απόψυξη, Θερμική καταπόνηση

Στα υαλοκεραμικά Υ.Ε.Λ. το KOH φαίνεται να μην έχει μεγάλη επίδραση, κρίνοντας από την διαφορά μάζας, όπως και το HCl στις χαμηλές θερμοκρασίες των 800 και 850°C. Μεγάλη διαφορά μάζας παρουσιάζεται στο κεραμικό υλικό των 900°C παρουσία HCl.

Στην δοκιμή ψύξης απόψυξης η μεγάλη τιμή διαφοράς μάζας στο δοκίμιο των Υ.Ε.Λ. με θερμοκρασία πύρωσης 800°C δεν εξαρτάται μόνο από το μεγάλο πορώδες αλλά και από τις ορυκτολογικές φάσεις αφού η διαφορά στην τιμή του πορώδους δεν μπορεί να εξηγήσει την απόκλιση στην διαφορά μάζας μετά την ολοκλήρωση των πειραμάτων.

Η μείωση της διαφοράς μάζας των δοκιμίων μετά την δοκιμή θερμικής καταπόνησης θα μπορούσε να εξηγηθεί από τις ορυκτολογικές φάσεις που ολοκληρώνουν την κρυστάλλωσή τους κατά την αύξηση της θερμοκρασίας πύρωσης και μπορεί να παρουσιάζουν μεγαλύτερη αντοχή.

Πίνακας 38: Ποσοστό απώλειας μάζας σε υαλοκεραμικά Υ.Ε.Λ. μετά από υποβολή τους σε δοκιμές χημικής διάβρωσης με εμβάπτιση σε KOH και HCl, ψύξης απόψυξης και θερμικής καταπόνησης.

Υαλοκεραμικά Υ.Ε.Λ.		
Θερμοκρασία έψησης (°C)	Απώλεια μάζας (%)	
Χημική Διάβρωση		
	KOH	HCl
800	0,49	0,23
850	1,78	0,65
900	1,43	9,62
Ψύξη – Απόψυξη		
800	43,10	
850	23,05	
900	1,47	
Θερμική καταπόνηση		
800	3,96	
850	2,18	
900	1,94	

### 3.4.5. Δοκιμή Τοξικότητας

Στα υαλοκεραμικά Υ.Ε.Λ., από τα βαρέα μέταλλα, ο χαλκός και το αρσενικό έχουν διαλυτότητα μικρότερη των κατώτερων ορίων ενώ το μολυβδαίνιο και το χρώμιο έχουν μειωμένη διαλυτότητα συγκριτικά με το αρχικό γυαλί. Μάλιστα στο αρχικό γυαλί η διαλυτότητα του χρωμίου ήταν πολύ μεγαλύτερη (123 mg/kg), του ανώτατου ορίου (70 mg/kg) για ταφή σε χώρους επικίνδυνων αποβλήτων, μετά την πύρωσή του όμως, μειώθηκε στα 16mg/kg.

Πίνακας 39: Ανιχνεύσιμες διαλυτότητες στοιχείων τα οποία εκπλύθηκαν κατά την δοκιμή τοξικότητας υαλοκεραμικών Υ.Ε.Λ

Δείγμα	Στοιχείο	Διαλυτότητα (mg/kg)
850	K	7,00
	Ca	389,07
	Cr	15,56
	Cu	0,03
	As	0,32
	Mo	0,99
900	K	8,44
	Ca	469,69
	Cr	16,08
	Cu	0,03
	As	0,26
	Mo	1,22

### 3.4.6. Μικροσκληρότητα

Παρά την ομοιομορφία των περισσότερων ιδιοτήτων των προϊόντων υαλοκεραμικών από Υ.Ε.Λ. στην μικροσκληρότητα εμφανίζεται διακύμανση. Μάλιστα παρατηρείται μείωση της μικροσκληρότητας από την αρχική θερμοκρασία πύρωσης, που μπορεί να εξηγηθεί με την μείωση της υαλώδους φάσης.

Πίνακας 40: Μικροσκληρότητα υαλοκεραμικών Υ.Ε.Λ. σε κλίμακα Vickers

Θερμοκρασία έψησης (°C)	Υαλοκεραμικά Υ.Ε.Λ.		
	800	850	900
Μικροσκληρότητα (HV)	704,4	251,2	393,4

### 3.4.7. Συντελεστής θερμικής διαστολής

Στα υαλοκεραμικά Υ.Ε.Λ. παρατηρείται μία μείωση του Σ.Θ.Δ. από  $10 \times 10^{-6} \text{ }^{\circ}\text{C}^{-1}$  σε  $4 \times 10^{-6} \text{ }^{\circ}\text{C}^{-1}$  κατά την μετάβαση από την θερμοκρασία πύρωσης των 850 στους 900 °C. Δεδομένου πως το αρχικό υλικό είναι γυαλί, το οποίο έχει εσωτερικές τάσεις, μία αλλαγή στον Σ.Θ.Δ. ανάμεσα στις κρυσταλλικές φάσεις μπορεί να προκαλέσει ρωγμές κατά την θέρμανση. Αποτροπή αυτού του φαινομένου μπορεί να πραγματοποιηθεί με έλεγχο του Σ.Θ.Δ. των γυαλιών κατά την δημιουργία τους έπειτα από μελέτη της συμπεριφοράς της ιδιότητας αυτής (Bellucci et al, 2011). Συγκριτικά αναφέρεται ο γραμμικός Σ.Θ.Δ. του Macor, υαλοκεραμικό της εταιρίας Corning Inc που χρησιμοποιείται ως θερμικός μονωτής, 9,3 και του κοινού εμπορικού γυαλιού, (3,3 έως 8,5).

Πίνακας 41: Γραμμικός συντελεστής θερμικής διαστολής (Σ.Θ.Δ.), στο θερμοκρασιακό εύρος 40 έως 600 °C, υαλοκεραμικών Υ.Ε.Λ.

Θερμοκρασία έψησης (°C)	Υαλοκεραμικά Υ.Ε.Λ.		
	800	850	900
Σ.Θ.Δ. ( $10^{-6} \times \text{C}^{-1}$ )	8.7	9.9	3.9

### 3.5. Συμπεράσματα

Τα υλικά που μελετήθηκαν έδωσαν θετικά αποτελέσματα. Η φαυλιτική σκωρία από κάμινο πλάσματος συνέβαλε στην παραγωγή κεραμικών με καλές μηχανικές ιδιότητες. Ιδιαίτερα ξεχώρισε το κεραμικό υλικό με θερμοκρασία πύρωσης 1050°C που παρουσίασε το μικρότερο πορώδες ( $\phi=20,36\%$ ), τη μεγαλύτερη αντοχή σε μονοαξονική θλίψη ( $\sigma=26.3$  MPa) και ικανοποιητική αντοχή ως προς τις δοκιμές θερμικής καταπόνησης, ψύξης – απόψυξης και χημικής διάβρωσης. Η αντοχή σε κάμψη των κεραμικών ήταν εξίσου καλή. Ανάμεσα στις θερμοκρασίες πύρωσης 1000 έως 1100°C υπάρχει μία βέλτιστη τιμή που μπορεί να αποδώσει τις καλύτερες ιδιότητες για το συγκεκριμένο υλικό, χωρίς προσμίξεις, με την τεχνική ξηρής συμπίεσης και πύρωσης.

Τα υαλοκεραμικά Φ.Σ. παρουσίασαν τις καλύτερές τους ιδιότητες στην χαμηλότερη θερμοκρασία πύρωσης και οι ιδιότητές τους παρουσίασαν ύφεση έως τους 850 °C αλλά μετά αυξήθηκαν ξανά. Τα κεραμικά που πυρώθηκαν στους 700°C παρουσίασαν τις καλύτερες ιδιότητες σε όλη την μελέτη με  $\sigma=270$ MPa,  $\phi=0,6\%$ ,  $E=0,05\%$  και αδράνεια ως προς την αντίδρασή τους με νερό, HCl και KOH αλλά και αντοχή υπό ακραίες θερμοκρασιακές μεταβολές.

Τα υπολείμματα εκχύλισης λατερίτη συνέβαλαν στην παραγωγή υαλοκεραμικών με συνοχή στις ιδιότητές τους. Η αντοχή σε μονοαξονική θλίψη παρέμεινε υψηλή, πάνω από 150 MPa για διαφορετικές θερμοκρασίες πύρωσης και το πορώδες ήταν ικανοποιητικό στις θερμοκρασίες των 850 και 900°C, με τιμή 3%. Καλή χαρακτηρίζεται και η αντοχή τους μετά τις δοκιμές θερμικής καταπόνησης και χημικής διάβρωσης. Περαιτέρω πρέπει να ερευνηθεί ο βαθμός έκπλυσης βαρέων μετάλλων από αυτά σε περίπτωση κατασκευής στιλβωμένων πλακιδίων. Τα κεραμικά Υ.Ε.Λ. έδωσαν χαμηλές τιμές μονοαξονικής αντοχής, υψηλά πορώδη και χαμηλές αντοχές σε κάμψη και μονοαξονική θλίψη, μεγάλη αντιδραστικότητα παρουσία οξέων και βάσεων αλλά και υψηλή κινητικότητα των περιεχόμενων βαρέων μετάλλων. Πιθανές εναλλακτικές χρήσεις τους θα ήταν ως μονωτικά υλικά ή ελαφροβαρή αδρανή υλικά.

Κατά το πρότυπο BS EN 11441:2006 – Χαρακτηρισμός πλακιδίων δαπέδου, τα κεραμικά και υαλοκεραμικά κατατάσσονται σε κατηγορίες σύμφωνα με την μέθοδο μορφοποίησής τους και την τιμή της υδατοαπορροφητικότητας. Όλα τα κεραμικά και υαλοκεραμικά δημιουργήθηκαν με ξηρή συμπίεση άρα ανήκουν στην κατηγορία Β. Τα κεραμικά υλικά παρουσίασαν υδατοαπορροφητικότητα  $E > 10\%$  άρα εμπίπτουν στην κατηγορία ΒΙΙΙ. Τα υαλοκεραμικά εμπίπτουν κυρίως στην κατηγορία ΒΙ<sub>α</sub>,  $E < 0,5\%$  με εξαίρεση κάποιων θερμοκρασιών πύρωσης, 850 °C για την Φ.Σ. και 800 °C για τα Υ.Ε.Λ. τα οποία εμπίπτουν στην κατηγορία ΒΙ<sub>β</sub>,  $0,5\% < E < 3\%$ . Επίσης, σύμφωνα με το Παράρτημα 4 του πρότυπου 10545, «Κατηγορίες Επιλογής» όλα τα υαλοκεραμικά δοκίμια παρουσιάζουν γραμμικό συντελεστή θερμικής διαστολής κάτω του άνω ορίου της κατηγορίας τους για πλακίδια δαπέδου και επένδυσης τοίχου, εκτός του υαλοκεραμικού από Υ.Ε.Λ. με θερμοκρασία πύρωσης 850 °C, που παρουσιάζει Σ.Θ.Δ.  $9.9 \times 10^{-6} \text{ }^{\circ}\text{C}^{-1}$  μία μονάδα άνω του ορίου  $9 \times 10^{-6} \text{ }^{\circ}\text{C}^{-1}$  για πλακίδια της κατηγορίας Β, ξηρής συμπίεσης. Το υαλοκεραμικό των 800°C είναι κοντά στο όριο αλλά δεν το ξεπερνάει.



## Προτάσεις για περαιτέρω έρευνα

---

- Παρατήρηση και μελέτη της κρυσταλλικής δομής των κεραμικών και υαλοκεραμικών με χρήση ηλεκτρονικού μικροσκοπίου σαρώσεως – scanning electron microscope (SEM) για να κατανοήσουμε την επίδραση των κρυσταλλικών φάσεων στις ιδιότητες.
- Μέτρηση της θερμικής αγωγιμότητας των προϊόντων.
- Μελέτη της ανάπτυξης της κρυσταλλικής δομής ανάλογα με την θερμοκρασία πύρωσης, τον ρυθμό θέρμανσης και ψύξης.
- Προσδιορισμό των ιδιοτήτων των προϊόντων από μεγαλύτερο πλήθος θερμοκρασιών πύρωσης και με διαφορετικούς ρυθμούς θέρμανσης και ψύξης.

## Βιβλιογραφία

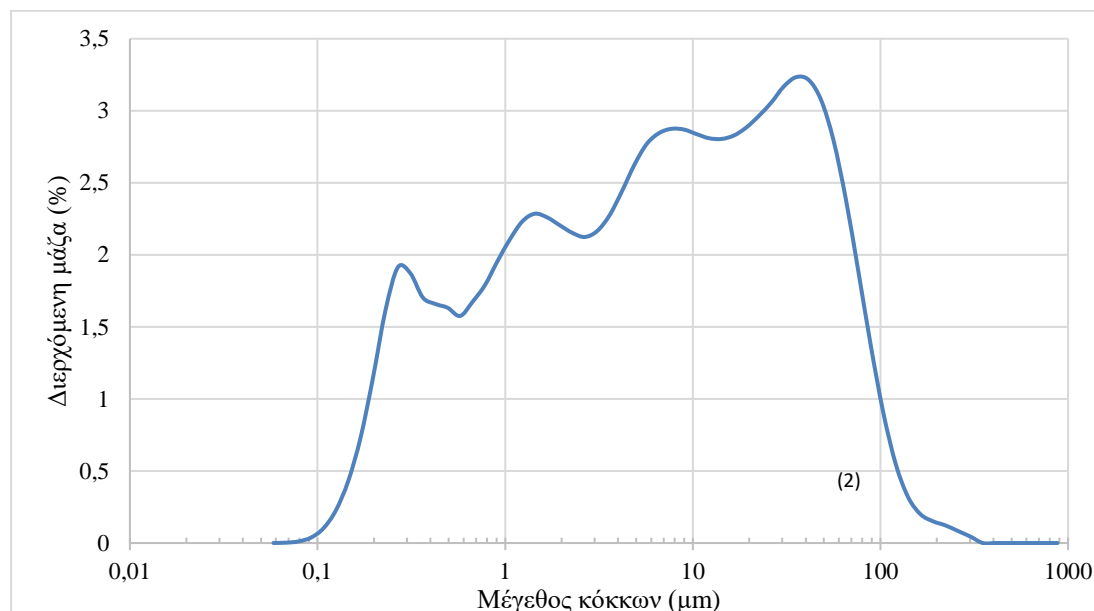
---

1. Bellucci, D., Cannillo, V., Sola, A., (2011). Coefficient of thermal expansion of bioactive glasses: Available literature data and analytical equation estimates. *Ceramics International* 37, 2963–2972.
2. Broitman, E. (2016). Indentation Hardness Measurements at Macro-, Micro-, and Nanoscale: A Critical Overview. *Tribol Lett* (2017) 65:23.
3. BS EN 14411:2006. Ceramic tiles - Definitions, classification, characteristics and marking. Βρετανικό πρότυπο. (Αγγλική Έκδοση).
4. Deng, L., Yun, F., Jia, R., Li, H., Jia, X., Shi, Y., Zhang, X. (2020). Effect of SiO<sub>2</sub>/MgO ratio on the crystallization behavior, structure, and properties of wollastonite-augite glass-ceramics derived from stainless steel slag. *Materials Chemistry and Physics* 239, 122039.
5. Feng, D., Ren, Q., Ru, H., Wang, W., Jiang, Y., Ren, S., Ye, C., Zhang, C., Wang, S. (2018). Pressureless sintering behaviour and mechanical properties of Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-containing SiC ceramics. *Journal of Alloys and Compounds* 790 (2019) 134 – 140
6. Fernandez – Carrasco, L., Torrens – Martin, D., Morales, L.M., Martinez – Ramirez, S. (2012). Infrared Spectroscopy in the Analysis of Building and Construction Materials, *Infrared Spectroscopy – Materials Science, Engineering and Technology*, Prof. Theophanides Theophile (Ed.), ISBN: 978-953-51-0537-4,
7. Guiner A. (1952). *X-Ray Crystallographic Technology*. (T. L. Toppel Μτφρ.) Παρίσι.
8. Guanghui, L., Zhi, Q., Rao, M., Zhang, Y., Cai, W., Jiang, T. (2012). Effect of basicity on sintering behavior of saprolitic nickel laterite in air. *Powder Technology* 249, 212–219.
9. EN ISO 10545:1995. Ceramic Tiles. Norms for ceramic tiles – Testing Methods. Μέρη: 3, 4, 9, 12, 13, (Αγγλική έκδοση).
10. Jordan, M.M., Montero, M.A., Meseguer, S., Sanfeliu, T., (2008). Influence of firing temperature and mineralogical composition on bending strength and porosity of ceramic tile bodies. *Applied Clay Science* 42, 266–271.
11. Κομνίτσας, Κ., (2012), *Μεταλλουργικές Διεργασίες*. Χανιά.
12. Komnitsas, K., Yurramendi, L., Karmali, V., Petrakis, E., Aldana, J.L., Antonanzas, J., (October 2019). Optimization of Alkali activation of fayalitic slag for the production of inorganic polymers. *World Congress ISWA*, Spain.
13. Κρητικάκη, Α., (2016). Εργαστηριακές ασκήσεις στα πλαίσια του μαθήματος *Μεταλλουργικές διεργασίες παραγωγής μετάλλων και κεραμικών*. Χανιά.

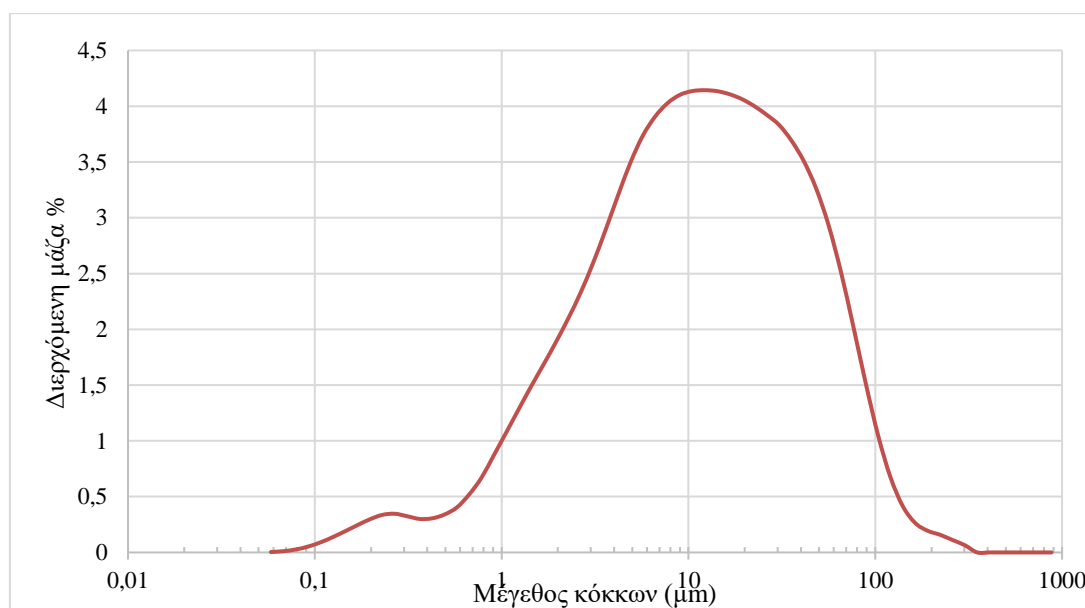
14. Kuo, Y.M., Wang, C.T., Tsai, C.H., Wang, L.C., (2008). Chemical and physical properties of Plasma slags containing various amorphous volume fractions. *Journal of Hazardous Materials* 162, 469–475.
15. Lærke Baun, D., Holm, J., Bjerre Hansen, J., Wahlström, M. (2010) CEN EN 12457 leaching test: Comparison of test results obtained by part 1 and 2 with test results obtained by part 3. Nordtest Report 539.
16. Prado, M.O., Nascimento, M.L.F., Zanotto, E.D., (2008). On the sinterability of crystallizing glass powders. *Journal of Non-Crystalline Solids* 354, 4589–4597.
17. Sundararajan G., Roy, M. (2001). *Encyclopedia of Materials Science and Technology* (Second Edition) - Hardness Testing. 3728-3736. ISBN: 0-08-0431526
18. Theophanides, T., (2012). *Introduction to Infrared Spectroscopy, Infrared Spectroscopy – Material Science, Engineering and Technology*, Prof. Theophanides Theophile (Ed.), ISBN: 978-953-51-0537-4.
19. World Steel Association. (2019). [World steel in figures 2019](#).
20. Yang, Z., Iin, Q., Xia, J., He, Y., Liao, G., Ke, Y., (2013). Preparation and crystallization of glass-ceramics derived from iron rich copper slag. *Journal of Alloys and Compounds* 574, 354–360.
21. Zhang, N., Wu, L., Liu, X., Zhang, Y., (2019), Structural characteristics and cementitious behavior of basic oxygen furnace slag mud and electric arc furnace slag. *Construction and Building Materials* 219, 11–18.
22. Zanotto, E. D., (October 2010), (Μτφρ), *American Ceramic Society Bulletin*, 89 (8), 19-27.

## Παράρτημα Α: Αναλυτικοί πίνακες

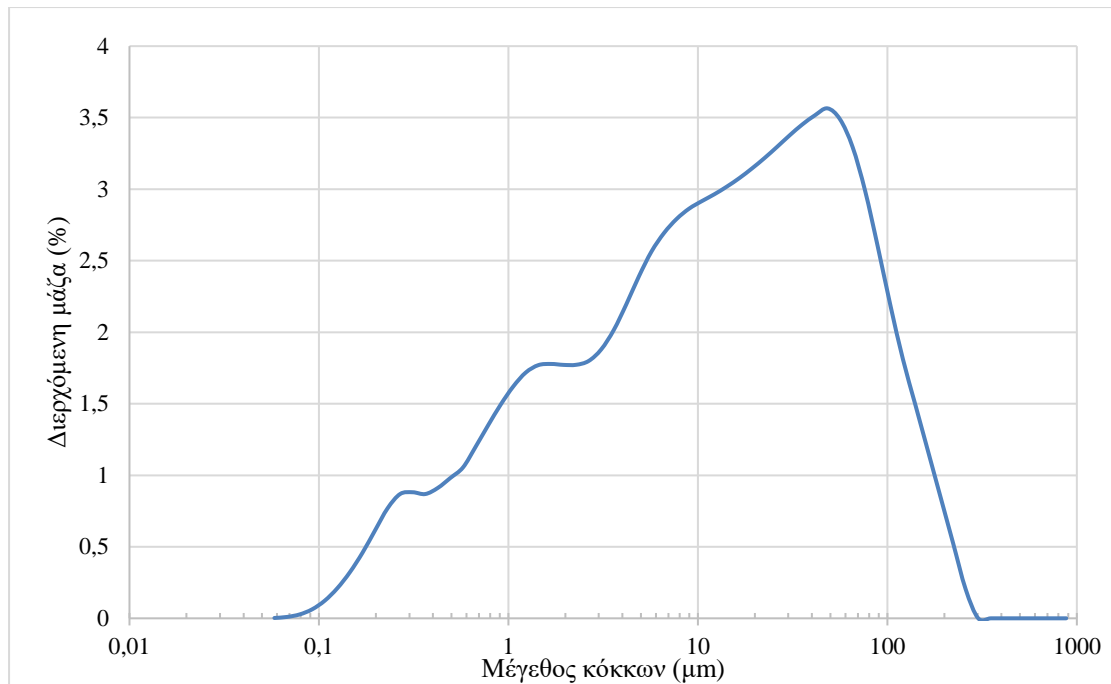
### Κοκκομετρική ανάλυση αρχικών υλικών – πριν την μορφοποίηση ξηρής συμπίεσης.



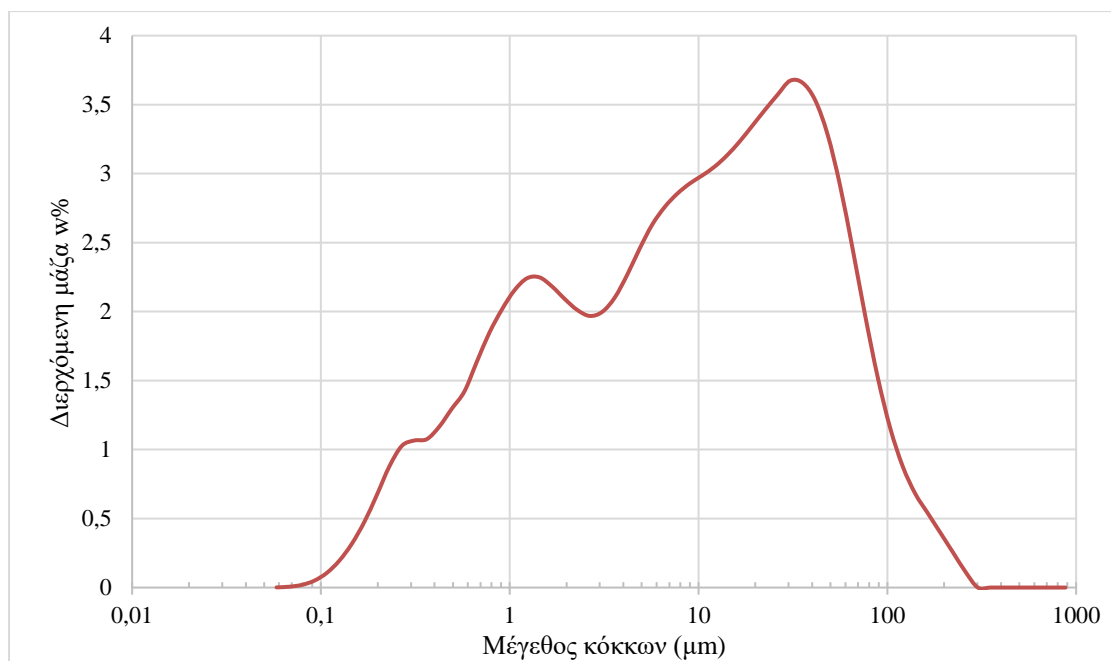
Εικόνα 41: Καμπύλη κατανομής μεγέθους κόκκων σε δείγμα λειοτριβημένης Φ.Σ.



Εικόνα 42: Καμπύλη κατανομής μεγέθους κόκκων σε δείγμα λειοτριβημένων υπολειμμάτων εκχύλισης λατερίτη.



Εικόνα 43: Κατανομή μεγέθους κόκκων σε δείγμα λειοτριβημένου γυαλιού από Φ.Σ.



Εικόνα 44: Καμπύλη κατανομής μεγέθους κόκκων σε δείγμα λειοτριβημένου γυαλιού υπολειμμάτων εκχύλισης λατερίτη.

**Κεραμικά Φ.Σ.**

Πίνακας 42: Αναλυτικός πίνακας αποτελεσμάτων κατά πρότυπο ISO 10545-3:1995 για κεραμικά δοκίμια φαυλιτικής σκωρίας.

Θερμοκρασία έψησης (°C)	Δείγμα	Φαινόμενο Πορώδες (%)	Φαινόμενη Πυκνότητα (Kg/L)	Υδατοαπορροφητικότητα (%)
900	Φ.Σ.1	38,95	2,54	15,29
	Φ.Σ.2	28,62	2,06	13,84
	Φ.Σ.3	34,34	2,47	13,86
1000	Φ.Σ.10	27,63	1,90	14,50
	Φ.Σ.11	27,86	1,82	15,24
	Φ.Σ.12	28,84	1,86	15,49
1100	Φ.Σ.4	-	-	-
	Φ.Σ.5	26,50	1,84	14,37
	Φ.Σ.6	24,53	1,82	13,45

Πίνακας 43: Κωδικός δοκιμίου, διαστάσεις, αντοχή σε μονοαξονική θλίψη και μέσος όρος αυτής για κεραμικά δοκίμια φαυλιτικής σκωρίας

T (°C)	Κωδικός Δείγματος	d (m)	h (m)	Comp (Mpa)	M.O.
900	FS-P 1	0,0317	0,0470	2,23	3,38
	FS-P 2	0,0315	0,0388	4,02	
	FS-P 3	0,0315	0,0442	3,89	
1100	FS-P 4	0,0333	0,0519	25,05	21,03
	FS-P 5	0,0344	0,0400	17,64	
	FS-P 6	0,0343	0,0388	20,38	
1000	FS-P-10	0,0331	0,0413	21,83	15,68
	FS-P-11	0,0331	0,0411	15,43	
	FS-P-12	0,0331	0,0411	9,77	
1050	δ1	0,0323	0,0396	27,32	26,30
	δ2	0,0334	0,0394	25,27	

Πίνακας 44: Αντοχή σε μονοαξονική θλίψη κεραμικών δοκιμίων φαυλιτικής σκωρίας, έπειτα από δοκιμή χημικής διάβρωσης.

Διάλυμα	Θερμοκρασία (°C)	d (m)	h (m)	Compressive (MPa)
HCl	1100	0,0332	0,0403	2,05
	1050	0,0335	0,0422	2,33
KOH	1100	0,0324	0,0396	2,18
	1050	0,0326	0,0405	2,62

Πίνακας 45: Αντοχή σε μονοαξονική θλίψη κεραμικών δοκιμίων φαυλιτικής σκωρίας, έπειτα από δοκιμή ψύξης – απόψυξης.

Θερμοκρασία (°C)	d (m)	h (m)	Compressive (MPa)
1100	0,0327	0,0416	1,77
1050	0,0346	0,0415	1,90

Πίνακας 46: Αντοχή σε μονοαξονική θλίψη κεραμικών δοκιμίων φαυλιτικής σκωρίας έπειτα από δοκιμή θερμικής καταπόνησης.

Θερμοκρασία (°C)	d (m)	h (m)	Compressive (MPa)
1100	0,0334	0,03935	2,17
1050	0,0334	0,03945	2,72

## Κεραμικά Υ.Ε.Λ.

Πίνακας 47: Αναλυτικός πίνακας αποτελεσμάτων προσδιορισμού φαινομένου πορώδους, φαινόμενης πυκνότητας και υδατοαπορροφητικότητας κατά πρότυπο ISO 10545-3:1995 για κάθε κεραμικό δοκίμιο Υ.Ε.Λ.

Θερμοκρασία έψησης (°C)	Φαινόμενο Πορώδες (%)	Φαινόμενη Πυκνότητα (kg/L)	Υδατοαπορροφητικότητα (%)
900	51,35	1,41	36,39
	52,08	1,38	37,78
	53,48	1,35	39,49
1000	61,52	1,57	39,13
	59,31	1,53	38,73
	56,41	1,45	38,80
1100	55,20	1,55	35,66
	56,35	1,55	36,22
	55,99	1,54	36,27
1200	54,21	1,37	39,56
	54,54	1,39	39,11
	55,17	1,39	39,66
	56,17	1,35	41,63

Πίνακας 48: Αντοχή σε κάμψη κεραμικών δοκιμών από υπολείμματα εκχύλισης λατερίτη.

Θερμοκρασία (°C)	ΔΕΙΓΜΑ	$\rho$ (N)	Πλάτος d (m)	Μήκος l (m)	Ύψος h (m)	R (N/m <sup>2</sup> ) ή (Pa)	R (MPa)	S (N)
900	LP 1	29	0,0272	0,0911	0,0131	465.959,07	0,45	97,13
	LP 2	27	0,0272	0,0909	0,0130	441.335,12		90,35
1100	LP 3	7	0,0350	0,1132	0,0193	40.165,41	0,12	22,63
	LP 4	25	0,0312	0,1032	0,0173	201.961,45		82,69
1200	LP 5	122	0,0263	0,0876	0,0126	2.213.116,80	2,21	407,13
	LP 6	-	-	-	-	-		-
1000	LP 7	24	0,0296	0,0950	0,0150	270.270,27	0,27	77,03
	LP 8	24	0,0302	0,0950	0,0149	268.468,31		75,50

Πίνακας 49: Αντοχή σε μονοαξονική θλίψη σε κεραμικά δοκίμια υπολειμμάτων εκχύλισης λατερίτη

T (°C)	ΔΕΙΓΜΑ	d (m)	h (m)	Compressive (Mpa)	M.O. (MPa)
900	LP 1	0,0294	0,0298	3,39	2,21
	LP 2	0,0294	0,0336	0,86	
	LP 3	0,0291	0,0343	2,39	
1000	LP10	0,0283	0,0365	1,69	1,75
	LP11	0,0284	0,0357	1,84	
	LP12	0,0294	0,0358	1,71	
1100	LP 4	0,0276	0,0329	2,67	1,54
	LP 5	0,0277	0,0335	0,97	
	LP 6	0,0276	0,0333	0,97	
1200	LP 7	0,0267	0,0311	2,83	2,85
	LP 8	0,0265	0,0311	3,22	
	LP9	0,0264	0,0313	2,51	

Πίνακας 50: Αντοχή σε μονοαξονική θλίψη κεραμικών δοκιμών Υ.Ε.Λ. έπειτα από δοκιμή χημικής διάβρωσης.

Δείγμα	Θερμοκρασία (°C)	d (m)	h (m)	Compressive (MPa)
Υ.Ε.Λ. HCl	1200	0,0253	0,0315	0,56
Υ.Ε.Λ. KOH	1200	0,0280	0,0315	0,15
Υ.Ε.Λ. KOH	1100	0,0276	0,0323	0,16

Πίνακας 51: Αντοχή σε μονοαξονική θλίψη κεραμικών δοκιμών Υ.Ε.Λ έπειτα από δοκιμή ψύξης απόψυξης.

Θερμοκρασία (°C)	d (m)	h (m)	Compressive (MPa)
1200	0,0262	0,0315	0,43
1100	0,0263	0,0349	0,12



Πίνακας 52: Αντοχή σε μονοαξονική θλίψη κεραμικών δοκιμών Υ.Ε.Λ έπειτα από δοκιμή θερμικής καταπόνησης.

Θερμοκρασία (°C)	d (m)	h (m)	Compressive (MPa)
1200	0,0253	0,0325	0,63
1100	0,0273	0,0324	0,04

## Συγκριτικοί πίνακες

Πίνακας 53: Συγκριτικός πίνακας πορώδους και αντοχής σε μονοαξονική θλίψη κεραμικών δοκιμών Φ.Σ. και Υ.Ε.Λ.. \* Οι μέσοι όροι προέρχονται από πλήθος δειγμάτων (n) ίσο με 3 σε όλα τα υλικά και τις θερμοκρασίες εκτός των 1050°C της σκωρίας όπου n=2.

Θερμοκρασία Έψησης (°C)	Κεραμικά Φ.Σ.		Κεραμικά Υ.Ε.Λ.	
	Μέσος όρος πλήθους δειγμάτων =3 *			
	Μ.Ο. Φαινόμενου Πορώδους (%)	Μ.Ο. Αντοχής σε μονοαξονική θλίψη (MPa)	Μ.Ο. Φαινόμενου Πορώδους (%)	Μ.Ο. Αντοχής σε μονοαξονική θλίψη (MPa)
900	33,97	3,38	52,30	2,21
1000	28,11	15,68	59,08	1,75
1050	27,62	26,30	-	-
1100	25,52	21,03	55,85	1,54
1200	-	-	55,02	2,85

## Υαλοκεραμικά Φ.Σ.

Πίνακας 54: Αναλυτικός πίνακας αποτελεσμάτων υπολογισμού φαινόμενου πορώδους, πυκνότητας, υδατοαπορροφητικότητας κατά πρότυπο ISO 10545-3:199 υαλοκεραμικών φαυλιτικής σκωρίας.

Θερμοκρασία έψησης (°C)	Φαινόμενο πορώδες (%)	Φαινόμενη πυκνότητα (kg/L)	Υδατοαπορροφητικότητα (%)
900	2,47	2,55	0,97
	0,48	2,55	0,18
800	0,69	2,80	0,25
	0,20	2,42	0,08
700	0,25	2,81	0,09
	0,05	2,80	0,02
850	1,50	1,83	0,82
	3,21	2,17	1,48

Πίνακας 55: Μέτρο ελαστικότητας κεραμικών δοκιμών Φ.Σ. και Υ.Ε.Λ. που υποβλήθηκαν σε δοκιμές χημικής διάβρωσης, ψύξης - απόψυξης και θερμικής καταπόνησης. Οι παρακάτω τιμές δεν παρουσιάζονται σε GPa λόγω της τάξης μεγέθους τους.

		Κεραμικά Φ.Σ.	Κεραμικά Υ.Ε.Λ.
Θερμοκρασία έψησης (°C)		Young modulus (MPa)	Young modulus (MPa)
Χημική Διάβρωση – Chemical Resistance			
KOH	1050	389,6	-
	1100	300,4	10,4
	1200	-	7,5
HCL	1050	289,7	-
	1100	259,0	Καταστράφηκε
	1200	-	52,3
Ψύξη – Απόψυξη – Freeze Thaw			
	1050	295,1	-
	1100	260,1	16,0
	1200	-	46,7
Θερμική Καταπόνηση – Thermal shock			
	1050	516,5	-
	1100	456,1	8,4
	1200	-	71,1

## Υαλοκεραμικά Υ.Ε.Λ.

Πίνακας 56: Φαινόμενο πορώδες, φαινόμενη πυκνότητα και υδατοαπορροφητικότητα εκάστοτε δοκιμίου για υαλοκεραμικά Υ.Ε.Λ.

Θερμοκρασία έψησης (°C)	μάζα αρχική (m1)	μάζα στο νερό (m2)	μάζα μετά το νερό (m3)	πορώδες (%)	πυκνότητα (Kg/L)	Υδατοαπορροφητικότητα (%)
800	49,2392	30,9111	51,1008	9,2205	2,4340	3,7807
	49,1094	30,8286	50,7754	8,3522	2,4571	3,3924
850	48,7891	30,4345	49,1394	1,8728	2,6031	0,7180
	49,0297	30,4699	49,2929	1,3983	2,5996	0,5368
900	47,8557	29,3871	48,2180	1,9240	2,5363	0,7571
	44,4393	28,6731	44,7714	2,0630	2,7550	0,7473

Πίνακας 57: Αποτελέσματα πειράματος μονοαξονικής θλίψης σε δοκίμια υαλοκεραμικών Υ.Ε.Λ.

Θερμοκρασία έψησης (°C)	δείγμα	σ max
900	3	106,31
900	4	217,99
800	5	205,84
800	6	97,10
850	9	219,25
850	10	114,91

## Συγκριτικοί

Πίνακας 58: Συγκριτικός πίνακας πορώδους, υδατοαπορροφητικότητας και πυκνότητας κεραμικών δοκιμών Φ.Σ. και Υ.Ε.Λ.. \*Οι μέσοι όροι προέρχονται από πλήθος δειγμάτων ίσο με 3 σε όλα τα υλικά και τις θερμοκρασίες εκτός των 1050°C της σκωρίας. Παρουσιάζονται αναλυτικά στο Παράρτημα Α.

Κεραμικά Φ.Σ.							Κεραμικά Υ.Ε.Λ.
Μέσος όρος πλήθους δειγμάτων =3 *							
Θερμοκρασία έψησης (°C)	Πορώδες (%)	Υδατοαπορρ οφητικότητα (%)	Πυκνότητα kg/L	Πορώδες (%)	Υδατοαπορρ οφητικότητα (%)	Πυκνότητα kg/L	
900	33,97	14,33	2,36	52,30	37,89	1,38	
1000	28,11	15,08	1,86	59,08	38,88	1,52	
1050	27,62	15,16	1,82	-	-	-	
1100	25,52	13,91	1,83	55,85	36,05	1,55	
1200	-	-	-	55,02	39,99	1,37	

Πίνακας 59: Μέτρο ελαστικότητας (Young Modulus) κεραμικών δοκιμών Φ.Σ. και Υ.Ε.Λ.

Κεραμικά Φ.Σ.			Κεραμικά Υ.Ε.Λ.	
Θερμοκρασία Έψησης (°C)	Μέτρο Ελαστικότητας Y (GPa)	Μέσος όρος Y (GPa)	Young modulus Y (GPa)	Μέσος όρος Y (GPa)
900	3,52	6,19	0,35	0,24
	9,01		0,03	
	6,03		0,35	
1000	40,46	26,02	0,23	0,27
	19,87		0,33	
	17,74		0,24	
1050	41,70	37,85	-	-
	34,01		-	
1100	15,58	21,33	0,37	0,16
	27,02		0,03	
	21,40		0,07	
1200	-	-	0,25	0,22
	-		0,22	
	-		0,20	

Πίνακας 60: Συγκριτικός Πίνακας υαλοκεραμικών δοκιμών μέσω των όρων φαινομένου πορώδους, υδατοαπορροφητικότητας, φαινομένου πυκνότητας.

Υαλοκεραμικά Φ.Σ.		Υαλοκεραμικά Υ.Ε.Λ.				
Μέσοι όροι με πλήθος δειγμάτων =2						
Θερμοκρασία έψησης (°C)	Φαινόμενο Πορώδες (%)	Υδατοαπορρο- φητικότητα (%)	Φαινόμενη Πυκνότητα kg/L	Φαινόμενο Πορώδες (%)	Υδατοαπορρο- φητικότητα (%)	Φαινόμενη Πυκνότητα kg/L
700	0,15	0,05	2,80	-	-	-
800	0,45	0,17	2,61	8,79	3,59	2,45
850	2,35	1,15	2,00	1,64	0,63	2,60
900	1,47	0,58	2,55	1,99	0,75	2,65

Πίνακας 61: Συγκριτικός πίνακας αντοχών μονοαξονικής θλίψης κεραμικών δοκιμών Φ.Σ. και Υ.Ε.Λ.

Θερμοκρασία (°C)	Κεραμικά Φ.Σ.		Κεραμικά Υ.Ε.Λ.	
	Compressive (Mpa)	M.O.	Compressive (Mpa)	M.O.
900	2,23	3,38	3,39	2,21
	4,02		0,86	
	3,89		2,39	
1000	21,83	15,68	1,69	1,75
	15,43		1,84	
	9,77		1,71	
1050	27,32	26,30	-	-
	25,27			
1100	25,05	21,03	2,67	1,54
	17,64		0,97	
	20,38		0,97	
1200	-	-	2,83	2,85
			3,22	
			2,51	

Πίνακας 62: Συγκριτικός πίνακας αντοχών μονοαξονικής θλίψης σε υαλοκεραμικά δοκίμια Φ.Σ. και Υ.Ε.Λ.

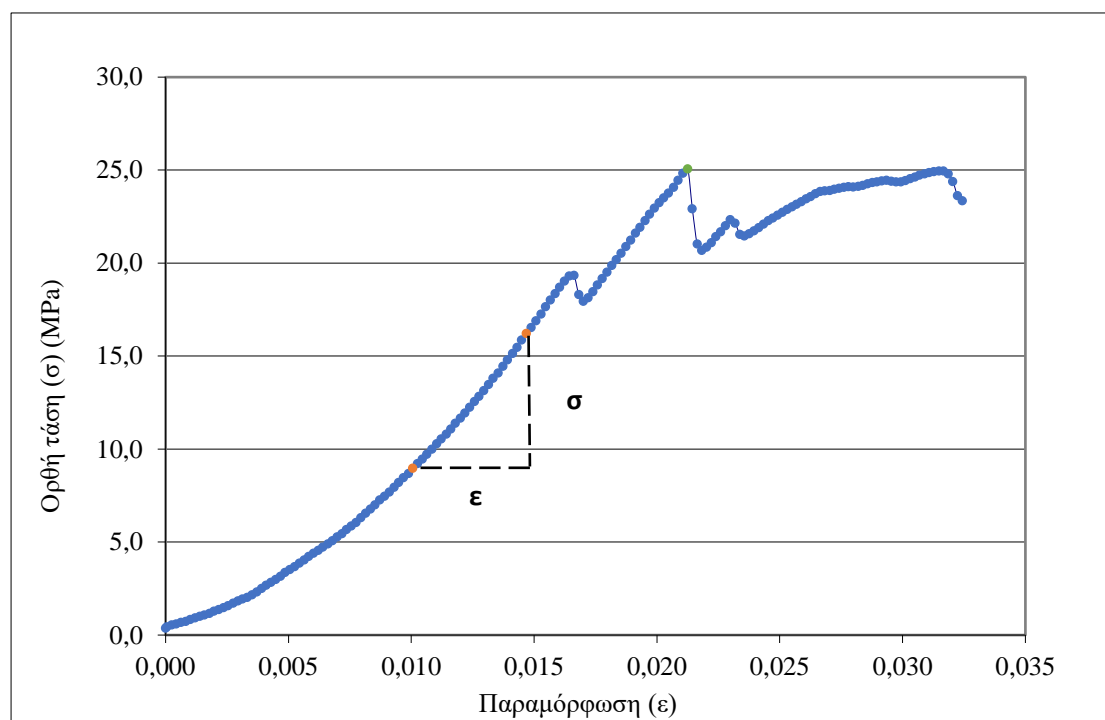
Θερμοκρασία (°C)	Υαλοκεραμικά Φ.Σ.		Υαλοκεραμικά Υ.Ε.Λ.	
	Compressive (Mpa)	M.O.	Compressive (Mpa)	M.O.
700	284,64	279,69	-	-
	274,74			
800	126,27	104,36	205,84	151,47
	82,45		97,10	
850	24,69	16,62	219,25	167,08
	8,55		114,91	
900	33,35	46,80	109,31	154,80
	60,24		200,30	

## Παράρτημα Β: Μέθοδος επεξεργασίας δεδομένων

### Υπολογισμός αντοχής σε μονοαξονική θλίψη και μέτρου ελαστικότητας $Y$ – Young Modulus

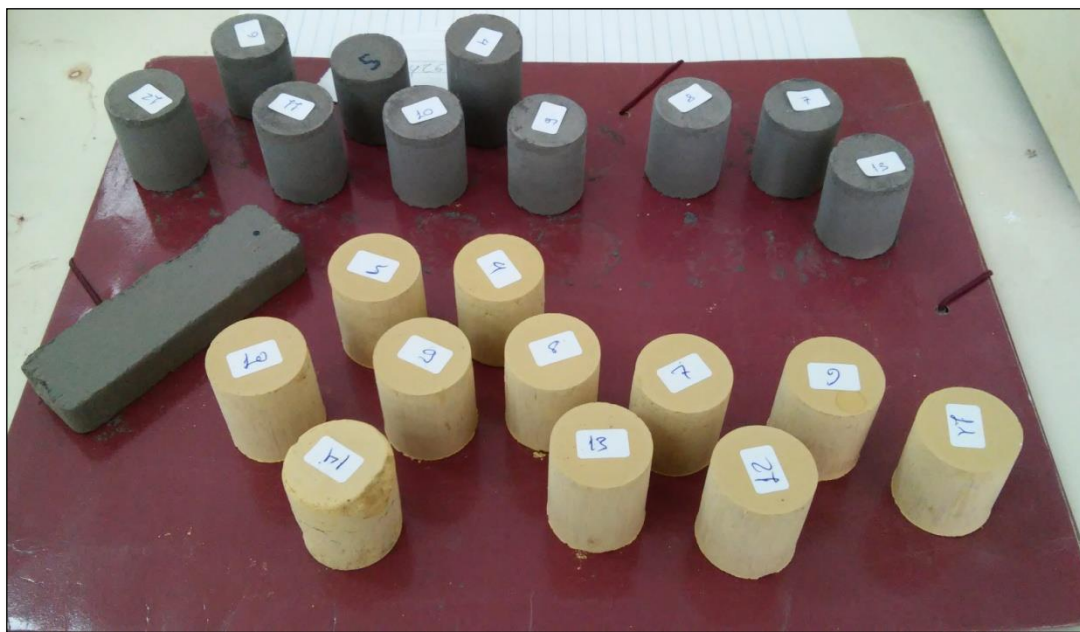
Από τα πειραματικά δεδομένα που προκύπτουν από την δοκιμή μονοαξονικής θλίψης στο εργαστήριο Μηχανικής Πετρωμάτων του Πολυτεχνείου Κρήτης υπολογίζονται η ορθή τάση ( $\sigma$ ) και η παραμόρφωση ( $\epsilon$ ) σε υπολογιστικό φύλλο excel. Η τάση υπολογίζεται με διαίρεση του φορτίου που επιβλήθηκε στο δοκίμιο με το εμβαδόν διατομής και η παραμόρφωση ως  $[(\text{παραμόρφωση σε mm} \div \text{μείον την αρχική παραμόρφωση}) \div \text{προς το αρχικό ύψος του δοκιμίου}]$ . Από τα δεδομένα ορθής τάσης  $\sigma$  βρίσκεται η αντοχή του δοκιμίου ως μέγιστη τιμή με την εντολή  $=\max()$  και ελέγχεται σύμφωνα με το διάγραμμα τάσης ( $y'y$ ) – παραμόρφωσης ( $x'x$ ) ότι αντιστοιχεί στην κορυφή της καμπύλης μηχανικής συμπεριφοράς.

Για το μέτρο ελαστικότητας, από το διάγραμμα τάσης – παραμόρφωσης υπολογίζεται η κλίση της καμπύλης στην ελαστική περιοχή της μηχανικής συμπεριφοράς του δοκιμίου με την εντολή  $=\text{slope}()$ .

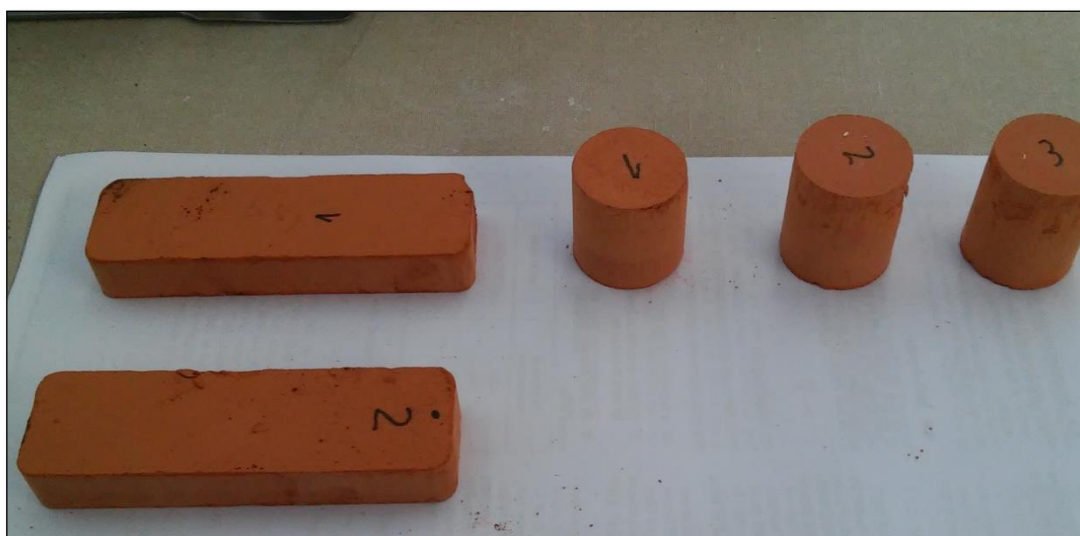


Εικόνα 45: Καμπύλη μηχανικής συμπεριφοράς κεραμικού δοκιμίου σκωρίας κωδικού Φ.Σ.-4. Το σημείο με χρώμα πράσινο αντιστοιχεί στην μέγιστη μονοαξονική τάση και τα σημεία με χρώμα πορτοκαλί στα όρια της καμπύλης που υπολογίστηκε η κλίση.

## Παράρτημα Γ: Φωτογραφικό υλικό



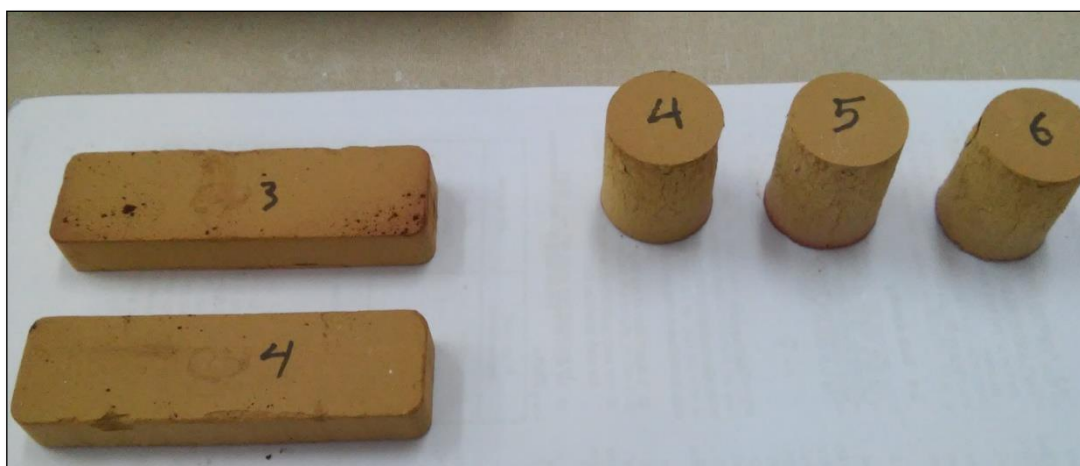
Εικόνα 46: Αρχική μορφή δοκιμίων. Πάνω: Σκωρία. Κάτω: Λατερίτης.



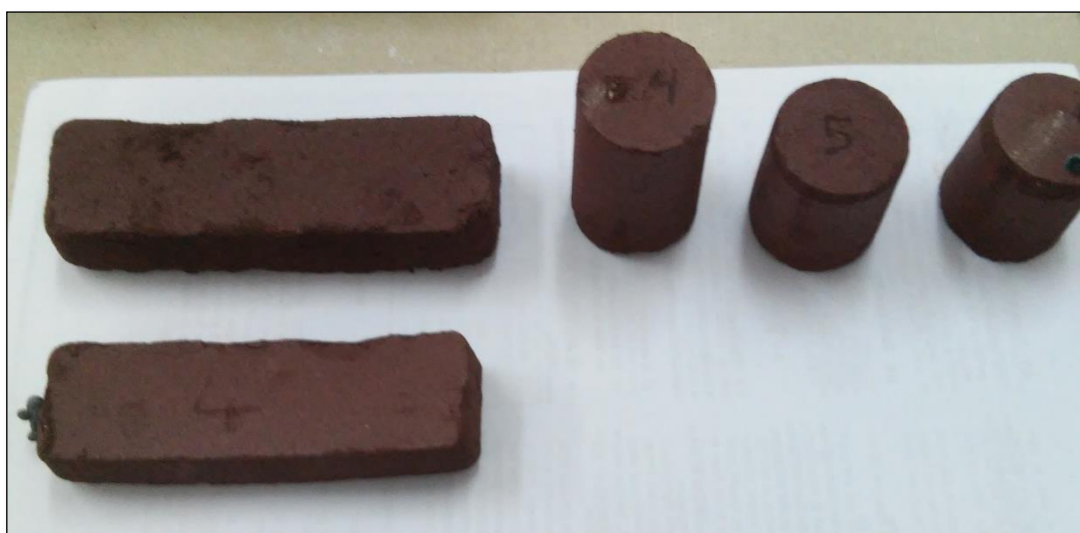
Εικόνα 47: Κεραμικά δοκίμια υπολειμμάτων εκχύλισης λατερίτη μετά την έψηση στους 900°C.



Εικόνα 48: Κεραμικά δοκίμια φαυλιτικής σκωρίας μετά την έψηση στους 900°C.



Εικόνα 49: Κεραμικά δοκίμια υπολειμμάτων εκχύλισης λατερίτη μετά την έψηση στους 1100°C.



Εικόνα 50: Κεραμικά δοκίμια φαυλιτικής σκωρίας μετά την έψηση στους 1100°C.