

ΕΠΙΔΡΑΣΗ ΚΑΤΑΛΟΙΠΩΝ ΒΟΡΙΟΥ ΣΤΗΝ ΑΝΤΟΧΗ ΚΕΡΑΜΙΚΩΝ ΣΤΟΝ ΠΑΓΕΤΟ ΚΑΙ ΑΛΛΩΝ ΤΕΧΝΟΛΟΓΙΚΩΝ ΙΔΙΟΤΗΤΩΝ

A. Χριστογέρου^{1,2,*}, E. Παναγιωτόπουλος³, Δ. Γ. Κανελλοπούλου^{1,2}, Μ. Δ. Καμίτσου^{1,2} Γ. Ν. Αγγελόπουλος^{1,2}

¹ Τμήμα Χημικών Μηχανικών, Πανεπιστήμιο Πατρών, Ρίο, Ελλάδα

² INVALOR: Ερευνητική Υποδομή για την Αξιοποίηση Αποβλήτων και Αειφόρου Διαχείρισης Φυσικών Πόρων, Πανεπιστήμιο Πατρών, Ρίο, Ελλάδα

³ Τμήμα Διαχείρισης Περιβάλλοντος και Φυσικών Πόρων, Πανεπιστήμιο Πατρών, Αργίτιο, Ελλάδα

(*angiechristo@upatras.gr)

ΠΕΡΙΛΗΨΗ

Στην παρούσα εργασία μελετήθηκε η συμπεριφορά αντοχής στον παγετό με τη μέθοδο ψύξης-απόψυξης (EN 539-2) σε κεραμικά δοκίμια που παρασκευάστηκαν σε εργαστηριακό επίπεδο από αργιλούχο μίγμα (A) και κατάλοιπο βορίου (KB). Οι θερμοκρασίες όπτησης ήταν στους 950°C, 1000°C και 1030°C. Στα παραχθέντα δοκίμια προσδιορίστηκαν παράμετροι όπως η γραμμική συρρίκνωση (ASTM C 326-82), το φαινόμενο πορώδες, η απορρόφηση νερού και η φαινόμενη πυκνότητα (ASTM C 373-88). Επίσης, μελετήθηκαν τα χαρακτηριστικά της μικροδομής τους καθώς και ο σχηματισμός κρυσταλλικών φάσεων με SEM και XRD αντίστοιχα. Τα αποτελέσματα έδειξαν ότι η προσθήκη KB επηρέασε θετικά τα τελικά προϊόντα καθώς οι φθορές που προκλήθηκαν από την δοκιμασία παγετού ήταν στα αποδεκτά όρια εν συγκρίσει με τα πρότυπα δοκίμια που εμφάνισαν φθορές ήδη από τους 60 κύκλους. Η διαφορά αυτή μπορεί να αποδοθεί στη δημιουργία νέων κρυσταλλικών φάσεων (πλαγιόκλαστο και κλινοπυρόξενος) που ανιχνεύτηκαν στις συνθέσεις με KB, οι οποίες συμβάλλουν στην πυροσυσσωμάτωση και στην ενίσχυση μικροπεριοχών γύρω από τους πόρους.

ΕΙΣΑΓΩΓΗ

Η σημερινή τάση στην περιβαλλοντική στρατηγική στοχεύει όλο και περισσότερο στο νέο παραγωγικό μοντέλο που λέγεται «κυκλική οικονομία», έναντι του υφιστάμενου γραμμικού μοντέλου. Βασική αρχή της κυκλικότητας αποτελεί η ορθή αξιοποίηση των πόρων, η προώθηση ιδεών ανακύκλωσης-επαναχρησιμοποίησης και η βιομηχανική συμβίωση ^[1]. Στόχος είναι η χρησιμοποίηση δευτερογενών υλικών (by-products) ως παραγωγικών πόρων και πρόσθετα πρώτων υλών σε υφιστάμενες διεργασίες, προσδίδοντας μια αειφορική διάσταση στο προτεινόμενο παραγωγικό μοντέλο.

Τα 2/3 των γνωστών παγκόσμιων αποθεμάτων βορίου περίπου 803Mt, βρίσκονται στην Τουρκία. Από τις διεργασίες παραγωγής βορικών προϊόντων παράγονται συνολικά 400.000t/y στερεών καταλοίπων βορίου (KB). Πρόκειται για πολυσυστατικά υλικά με σημαντικές περιεκτικότητες B₂O₃ και αλκαλικών γαιών ^[2,3]. Η αξιοποίηση καταλοίπων βορίου έχει μελετηθεί εκτενώς τα τελευταία χρόνια και στη βιβλιογραφία αποτυπώνονται μελέτες που δείχνουν ότι η χρήση τους σε διάφορα ποσοστά είναι εφικτή ανάλογα με την επιθυμητή εφαρμογή τους (π.χ. τούβλα, κεραμίδια, πλακάκια και κεραμικά υαλώματα) και τις τελικές ιδιότητες ^[4]. Αν και έχουν εξεταστεί αρκετές τεχνολογικές και φυσικοχημικές ιδιότητες δομικών κεραμικών με βόριο, δεν υπάρχει καμία αναφορά σχετικά με τη συμπεριφορά τους σε συνθήκες παγετού.

Στην παρούσα εργασία μελετήθηκε η επίδραση KB στις τελικές ιδιότητες κεραμικών υλικών που παρασκευάστηκαν σε εργαστηριακή κλίμακα.

ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ

Οι Α' ύλες που χρησιμοποιήθηκαν ήταν ένα αργιλούχο μίγμα (Α) παραγωγής παραδοσιακών κεραμικών υλικών και συγκεκριμένη ποιότητα κατάλοιπου βορίου (KB) από το εργοστάσιο «Kirka Boron Works». Η χημική σύσταση του KB προσδιορίστηκε με ICP-OES (Optima 3200 XL, Perkin Elmer, USA), ενώ για το αργιλούχο μίγμα χρησιμοποιήθηκε WDXRF (ZSX PRIMUS II, RIGAKU). Η θερμική συμπεριφορά των Α' υλών μελετήθηκε με διαφορική θερμιδομετρία σάρωσης (TG-DTA/DSC STA 449 F3Jupiter® NETZSCH).

Οι Α' ύλες, κοκκομετρίας <500μm, ομογενοποιήθηκαν με υγρή άλεση συνολικής περιεκτικότητας σε νερό ~19%κβ. Παρασκευάστηκαν δύο μίγματα με αναλογίες κατάλοιπου βορίου 0%κβ (BW0) και 8%κβ (BW8) αντίστοιχα. Τα δοκίμια μορφοποιήθηκαν με εξώθηση και ακολούθως με αξονική συμπίεση στα 140bar για την απόκτηση του τελικού σχήματος (κυρτά). Τα δοκίμια, μετά από ξήρανση στους 110°C, ψήθηκαν σε τρεις τελικές θερμοκρασίες των 950°C, 1000°C και 1030°C με ισοθερμοκρασιακή παραμονή σε αυτές για δύο ώρες και ελεύθερη ψύξη εντός του φούρνου. Ο προσδιορισμός των φυσικών χαρακτηριστικών των δοκιμίων έγινε κατά ASTM C373-88 και C326-82. Οι κρυσταλλικές φάσεις αναλύθηκαν με περιθλασιμετρία ακτίνων Χ (Bruker D8 Advance Diffractometer). Η μικροδομή των κεραμικών παρατηρήθηκε με ηλεκτρονική μικροσκοπία σάρωσης, SEM (6300, Jeol, Japan). Η εκτίμηση αντίστασης στον παγετό έγινε σύμφωνα με το πρότυπο EN 539-2.

ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ ΚΑΙ ΣΥΖΗΤΗΣΗ

Στον Πίνακα 1 παρουσιάζεται η χημική ανάλυση των Α' υλών. Το κατάλοιπο βορίου χαρακτηρίζεται από μεγάλες απώλειες πύρωσης (33.6%κβ) λόγω της ορυκτολογικής του φύσης. Είναι πλούσιο σε αλκαλικές γαίες, CaO (14.8%κβ) και MgO (15.3%κβ), οι οποίες συμβάλουν στην κρυστάλλωση νέων φάσεων κατά την όπτηση. Τα οξείδια του βορίου (7.6%κβ) και νατρίου (3.8%κβ) αναμένεται να λειτουργήσουν ως ρευστοποιητές (fluxes), ενώ το SiO₂ (13.5%κβ) και Al₂O₃ (1.0%κβ) ως διαμορφωτές δικτύου (network formers). Το αργιλούχο μίγμα (Α) παρουσιάζει μια τυπική σύσταση πηλού κατάλληλου για την παρασκευή κεραμικών υλικών.

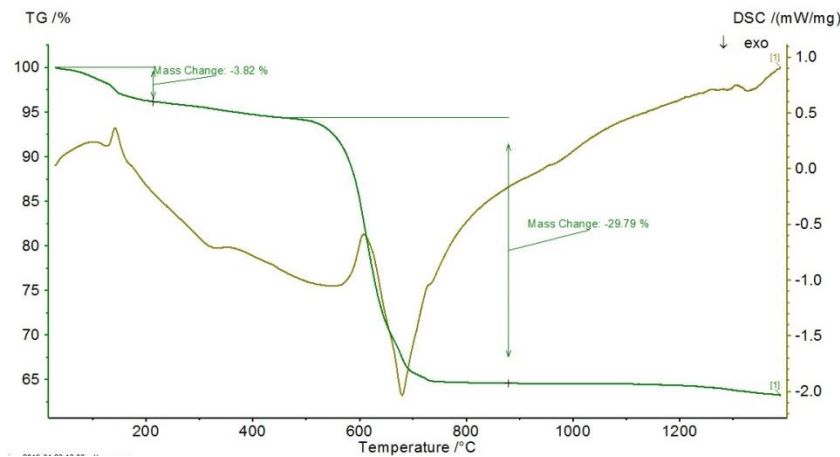
Οι κύριες κρυσταλλικές φάσεις που αναγνωρίστηκαν για το KB ήταν δολομίτης CaMg(CO₃)₂, τινκαλκονίτης Na₂B₄O₅(OH₄)·3H₂O και ασβεστίτης CaCO₃, και σε μικρότερες ποσότητες αλβίτης NaAlSi₃O₈ και άλλα αργιλικά ορυκτά (Na_{0.5}Al₆(Si,Al)₈O₂₀(OH)₁₀!H₂O).

Για το αργιλούχο μίγμα ανιχνεύτηκαν χαλαζίας SiO₂, ασβεστίτης CaCO₃, κλινόχλωρος (Mg,Fe²⁺)₅Al(Si₃Al)O₁₀(OH)₈ και αλβίτης, ενώ ο υλίτης KAl₂[AlSi₃O₁₀](OH)₂ εμφανίζεται σε μικρότερες ποσότητες.

Πίνακας 1. Χημική σύσταση αργιλούχου μίγματος (Α) και κατάλοιπου βορίου (KB) σε % κβ.

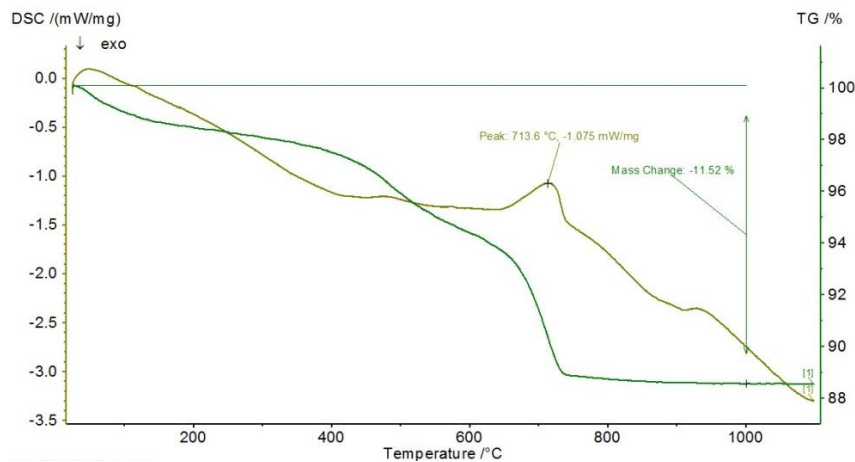
Α' ύλες	SiO ₂	Al ₂ O ₃	CaO	MgO	Fe ₂ O ₃	K ₂ O	Na ₂ O	TiO ₂	B ₂ O ₃	SO ₄	LOI
A	51.7	15.6	7.1	3.0	5.3	2.5	0.7	0.9	-	-	11.8
KB	13.5	1.0	14.8	15.3	0.3	-	3.8	-	7.6	0.6	33.6

Στα Σχήματα 1 και 2, παρουσιάζονται οι καμπύλες μεταβολής θερμικής ροής (DSC) και απώλειας μάζας (TG) των Α' υλών. Για το κατάλοιπο βορίου, Σχήμα 1, διακρίνονται δύο περιοχές απώλειας μάζας. Συγκεκριμένα, η πρώτη αντιστοιχεί σε 3.8%κβ απώλεια μάζας έως τους 200°C και αποδίδεται στην αφυδάτωση (endo) του τινκαλκονίτη και άλλων αργιλικών ενώσεων. Από τους 500°C παρατηρείται απότομη απώλεια μάζας περίπου στα 29.8%κβ λόγω διάσπασης του δολομίτη και του ασβεστίτη, η οποία και ολοκληρώνεται στους 780°C. Το συνολικό ποσοστό απώλειας μάζας ανέρχεται σε 33.6%κβ σε συμφωνία με την υπολογισμένη απώλεια πύρωσης (βάση του Πίνακα 1).



Σχήμα 1. Θερμογράφημα απώλειας μάζας (TG) και ροής θερμότητας (DSC) για το κατάλοιπο βορίου. Ρυθμός θέρμανσης 10°C/min σε περιβάλλον αέρα.

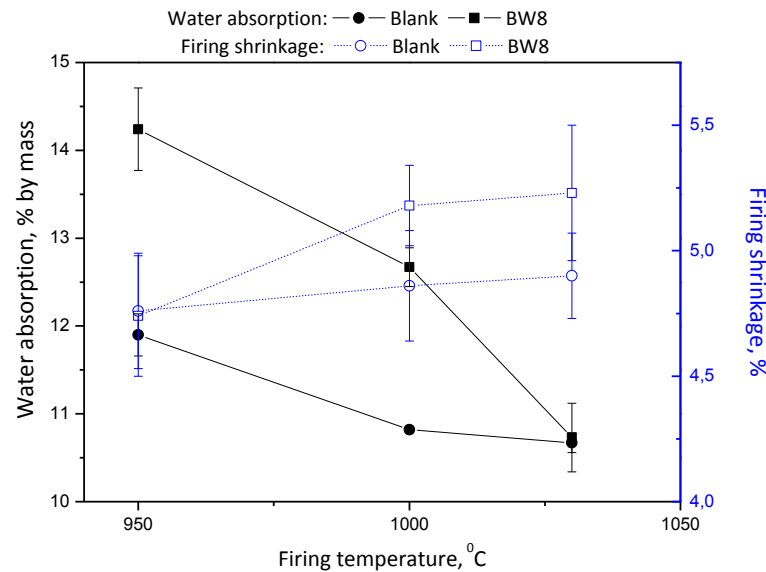
Στην περίπτωση του αργιλούχου μίγματος Α, Σχήμα 2, η συνολική απώλεια μάζας ανέρχεται σε 11.5% περίπου, κυρίως λόγω της αφυδροξυλίωσης των αργιλικών ορυκτών.



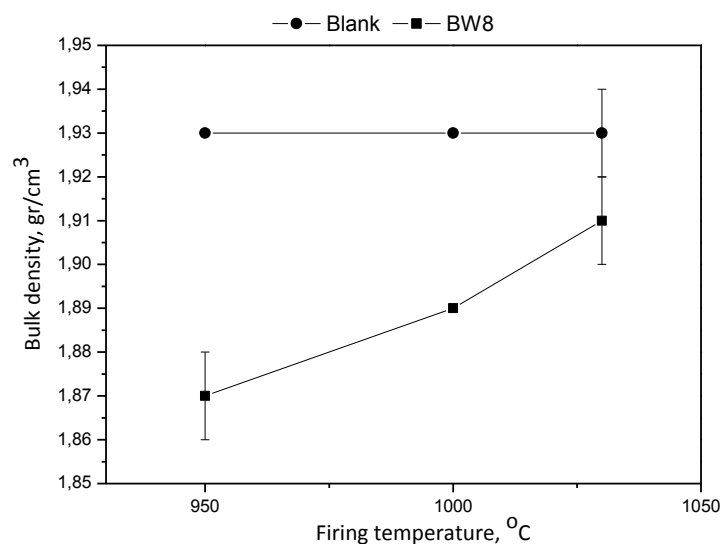
Σχήμα 2. Θερμογράφημα απώλειας μάζας (TG) και ροής θερμότητας (DSC) για το αργιλούχο μίγμα. Ρυθμός θέρμανσης 10°C/min σε περιβάλλον αέρα.

Στο Σχήμα 3 φαίνεται η απορρόφηση νερού και γραμμική συρρίκνωση συναρτήσει της θερμοκρασίας όπτησης. Η απορρόφηση νερού μειώνεται με αύξηση της θερμοκρασίας και για τα δύο μίγματα. Στις θερμοκρασίες των 950 και 1000°C τα δοκίμια με KB παρουσιάζουν αυξημένη απορρόφηση νερού σε σχέση με τα πρότυπα δοκίμια. Το αποτέλεσμα αυτό συνάδει με την μεγάλη απώλεια μάζας του KB, και ως εκ τούτου η δημιουργία αυξημένου φαινομένου πορώδους στα δείγματα με KB είναι αναμενόμενη. Με αύξηση της θερμοκρασίας στους 1030°C τα δύο μίγματα εμφανίζουν παραπλήσια απορρόφηση νερού (~10.7%). Αυτό αποτελεί ένδειξη ότι τέτοιου είδους μίγματα γίνονται πιο δραστικά για θερμοκρασίες >1000°C, σε συμφωνία με άλλες μελέτες [5,6]. Η συρρίκνωση εμφανίζει αντίστροφη συμπεριφορά με την απορρόφηση νερού και αυξάνει με αύξηση της θερμοκρασίας όπτησης.

Στο Σχήμα 4 παρουσιάζεται η φαινόμενη πυκνότητα συναρτήσει της θερμοκρασίας όπτησης. Τα πρότυπα δοκίμια εμφανίζουν σταθερή συμπεριφορά και τιμή ίση με 1.93g/cm³. Για τα δοκίμια με βόριο, παρατηρείται εξάρτηση από τη θερμοκρασία όπτησης η οποία οδηγεί σε αύξηση της φαινόμενης πυκνότητας από 1.87g/cm³ (950°C) σε 1.91g/cm³ (1030°C). Το γεγονός αυτό μπορεί να αποδοθεί στην εκτεταμένη δημιουργία ρευστής φάσης >950°C, η οποία συνέβαλε στη μείωση του ανοιχτού πορώδους και στη δημιουργία κατά την όπτηση συνεκτικής δομής. Η συμπεριφορά αυτή είναι σε συμφωνία με την αυξημένη συρρίκνωση στους 1000°C και 1030°C (Σχήμα 3).



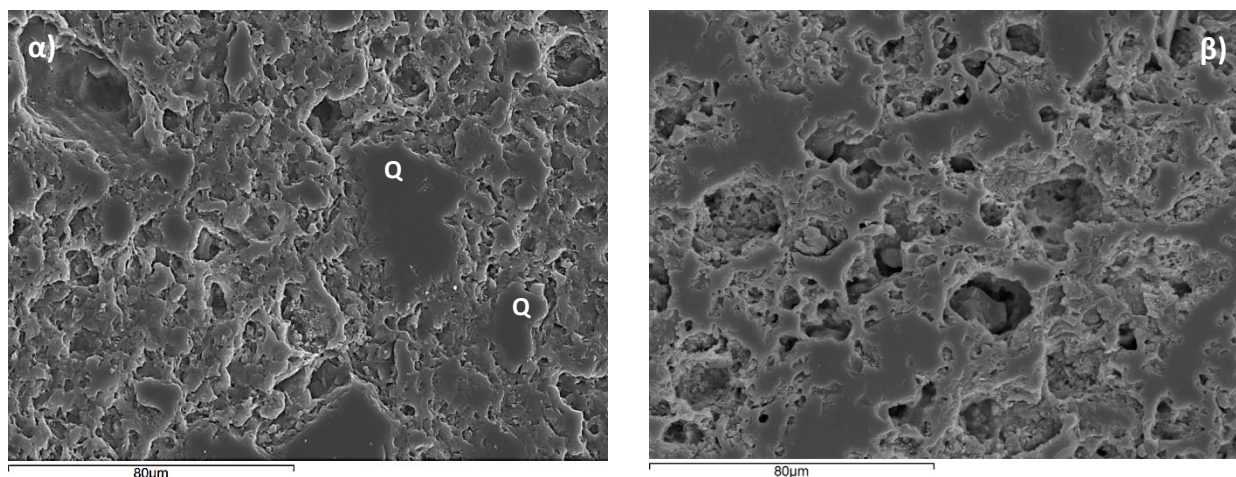
Σχήμα 3. Απορρόφηση νερού (συνεχόμενη γραμμή) και γραμμική συρρίκνωση (διακεκομμένη γραμμή) συναρτήσει θερμοκρασίας όπτησης για το πρότυπο μίγμα και BW8.



Σχήμα 4. Φαινόμενη πυκνότητα (bulk density) συναρτήσει θερμοκρασίας όπτησης.

Οι κύριες κρυσταλλικές φάσεις που αναγνωρίστηκαν στα ψημένα δοκίμια και για τα δύο μίγματα ήταν χαλαζίας και πλαγιόκλαστο (ανορθίτης) $\text{CaAlSi}_3\text{O}_8$. Ως νέες φάσεις αναγνωρίστηκαν στο μεν πρότυπο μίγμα σανίδινος (KAlSi_3O_8), ενώ στο BW8 κλινοπυρόξενος ($\text{CaMg}(\text{Si}_2\text{O}_6)$) και γκελενίτης ($\text{Ca}_2\text{Al}_2\text{SiO}_7$). Με αύξηση της θερμοκρασίας όπτησης παρατηρείται μείωση των κορυφών του χαλαζία και αύξηση αυτών του κλινοπυρόξενου.

Στο Σχήμα 5 φαίνεται η μικροδομή κεραμικών δοκιμίων α) BW0 και β) BW8 για όπτηση στους 1030°C . Παρατηρείται η δημιουργία ανοιχτού και διασυνδεδεμένου πορώδους και για τις δύο συνθέσεις. Στο BW0 οι ακμές των κόκκων χαλαζία (Q) στρογγυλεύουν και έχουν ενσωματωθεί στις υαλοποιημένες περιοχές. Στα δοκίμια BW8 παρατηρούνται συμπαγείς μικροπεριοχές, ως ένδειξη έντονης υαλοποίησης, καθώς και πόροι μεγαλύτερης διαμέτρου σε σχέση με το BW0.



Σχήμα 5. Λειασμένη επιφάνεια από κεραμικό α) BW0 και β) BW8, μετά από όπτηση στους 1030°C. Οι εικόνες είναι δευτερευόντων ηλεκτρονίων (SEI) σε μεγέθυνση x700.

Στον Πίνακα 2 φαίνονται τα αποτελέσματα αντοχής σε παγετό των δοκιμών BW0 και BW8 αντίστοιχα. Παρατηρείται ότι, η επίδοσή τους αυξάνει με αύξηση της θερμοκρασίας όπτησης. Αυτό είναι πιο διακριτό στα δοκίμια BW8 τα οποία στους 150 κύκλους μετά τους 950°C (μη αποδεκτές φθορές), παρουσιάζουν αποδεκτές φθορές στους 1000°C και 1030°C.

Κατά την ολοκλήρωση της δοκιμής έπειτα από τους 150 κύκλους, τα δοκίμια διένυσαν μία επιπλέον περίοδο συνθηκών ψύξης – απόψυξης, κατά την οποία η σύσταση BW8 στη θερμοκρασία των 1000°C παρουσίασε μη αποδεκτές φθορές, σε αντίθεση με τη θερμοκρασία των 1030°C στην οποία οι φθορές παρέμειναν αποδεκτές.

Το γεγονός αυτό μπορεί να αποδοθεί στη δημιουργία νέων ασβεστοπυριτικών ενώσεων^[6], όπως διαπιστώθηκε και στην περίπτωση του BW8. Τα δοκίμια του πρότυπου μίγματος, αν και παρουσίασαν μικρότερο αριθμό κύκλων στον παγετό, βρίσκονται εντός των ορίων που θέτει το πρότυπο EN539-2.

Πίνακας 2. Αποτελέσματα αντοχής σε παγετό κεραμικών δοκιμών σύμφωνα με το EN539-2.

Δοκίμια	Θερμοκρασία όπτησης (°C)	Επίδοση αντοχής σε παγετό (κύκλοι)	Κατηγορία	Είδος φθοράς	Παρατηρήσεις
BW0	950	-	-		
	1000	109	Επίπεδο 2	Θραύσμα	
	1030	130	Επίπεδο 2	Θραύσμα	
BW8	950	150	Επίπεδο 2	Θραύσμα	Παρουσίασε μη αποδεκτές φθορές
	1000	>150	Επίπεδο 1	Θραύσμα	Κατά την ολοκλήρωση της δοκιμής, παρουσίασε μη αποδεκτές φθορές
	1030	>150	Επίπεδο 1	Κρατήρας	Κατά την ολοκλήρωση της δοκιμής, δεν παρουσίασε μη αποδεκτές φθορές

ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ

Η παρουσία καταλοίπου βορίου φαίνεται να ευνοεί την αντοχή των κεραμικών σε ακραίες συνθήκες ψύξης-απόψυξης. Επίσης, αυξάνει τη συρρίκνωση του δοκιμίου, με κίνδυνο την μη ελεγχόμενη γεωμετρία του, σε περίπτωση βιομηχανικής παραγωγής. Το χρώμα του κεραμικού σε σχέση με το πρότυπο μίγμα επίσης μεταβάλλεται, επηρεάζοντας την αισθητική του.

Η σταδιακή αύξηση της θερμοκρασίας όπτησης, ενισχύει τη δράση του υλικού ως ρευστοποιητής και εκ του αποτελέσματος, το κεραμικό είναι ανθεκτικότερο σε αυτές τις συνθήκες. Το ίδιο φαινόμενο παρατηρείται τόσο ως προς το χρώμα του κεραμικού, όσο και για τη συρρίκνωσή του κατά την άνοδο της θερμοκρασίας.

Μεγαλύτερη ποσότητα κατάλοιπου βορίου στη μάζα του αργιλούχου μίγματος σε σχέση με αυτή της παρούσας μελέτης, ενδεχομένως να βελτιώνει περισσότερο την απόδοση των κεραμικών ως προς την αντοχή στον παγετό, υπό την προϋπόθεση πως η παρουσία του υλικού ως ρευστοποιητής δεν θα επηρεάζει αρνητικά τόσο τη γεωμετρία του κεραμικού όσο και το χρωματισμό του, με το ενδεχόμενο αυτό να αποτελεί προοπτική περαιτέρω έρευνας.

Η χημική σύσταση και η κοκκομετρία του μίγματος ενδεχομένως να επηρεάζει τη δράση του ΚΒ.

ΕΥΧΑΡΙΣΤΙΕΣ

Η εργασία αυτή υλοποιήθηκε στο πλαίσιο της Πράξης «INVALOR: Ερευνητική Υποδομή για την Αξιοποίηση Αποβλήτων και Αειφόρου Διαχείρισης Φυσικών Πόρων» (MIS 5002495) που εντάσσεται στη Δράση «Ενίσχυση των Υποδομών Έρευνας και Καινοτομίας» και χρηματοδοτείται από το Επιχειρησιακό Πρόγραμμα «Ανταγωνιστικότητα, Επιχειρηματικότητα και Καινοτομία» στο πλαίσιο του ΕΣΠΑ 2014-2020, με τη συγχρηματοδότηση της Ελλάδας και της Ευρωπαϊκής Ένωσης (Ευρωπαϊκό Ταμείο Περιφερειακής Ανάπτυξης).



ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

- [1] <http://www.ypeka.gr/LinkClick.aspx?fileticket=jU%2BYt91AS0I%3D&tabid=37&language=el-GR>
- [2] T. Kavas, Build. Environ (41) (2006) 1779-1783.
- [3] T. Uslu, A. Arol, Waste Manage (24) (2004)217-220.
- [4] C. Zanelli, E. Dominguez, C. Iglesias, S. Conte, C. Molinari, R. Soldati, G. Guarini, M. Dondi, Cerámica y Vidrio, <https://doi.org/10.2016/j.bsecv.2019.01.002>
- [5] M. Austerberry, A. Stubbs, Ceramic Industry (2004) 31-37.
- [5] A. Christogerou, T. Kavas, Y. Pontikes, S. Koyas, Y. Tabak, G.N. Angelopoulos, Ceram. Int (35) (2009) 447-452.
- [6] M. Raimondo, C. Cerroni, M. Dondi, G. Guarini, M. Marsigli, I. Venturi, C. Zanelli, JECS (29) (2009) 3121-2128.