

Πυροσυσσωμάτωση υαλοποιημένων αποβλήτων προς παραγωγή υαλοκεραμικών

E. Bernardo¹, L. Esposito², E. Rambaldi², A. Tucci², I. Ποντίκης³, Γ. Ν. Αγγελόπουλος³

¹ *Dipartimento di Ingegneria Meccanica - Settore Materiali, Università di Padova, Via Marzolo 9, 35131 Padova, Italy*

² *Centro Ceramico Bologna, Via Martelli 26, 40138 Bologna, Italy*

³ *Εργαστήριο Υλικών και Μεταλλουργίας, Τμ. Χημικών Μηχανικών, Πανεπιστήμιο Πατρών, 26500, Ρίο, Ελλάδα*

ΠΕΡΙΛΗΨΗ: Παρασκευάστηκαν χαμηλού πορώδους υαλοκεραμικά, με κύριες φάσεις τις εσσενεΐτη-βολαστονίτη-πλαγιόκλαστο, με πυροσυσσωμάτωση κόνεων προερχόμενων από ένα μίγμα υαλοποιημένων βιομηχανικών αποβλήτων (Σιδηραλουμίνα, ιπτάμενη τέφρα από τη καύση λιγνίτη και κατάλοιπα από τη λείανση πλακιδίων τύπου “porcelain stoneware”). Τα αυξημένα ενεργά κέντρα πυρηνοποίησης των λεπτο-αλεσμένων κόνεων ύαλου, οδηγούν σε σημαντικού βαθμού κρυστάλλωση, η οποία ευνοήθηκε από τις οξειδωτικές συνθήκες κατά την όπτηση, ακόμα και για την περίπτωση πολύ γρήγορων κύκλων όπτησης στους 900 °C. Αυτό συνεισέφερε σε αξιοσημείωτες μηχανικές ιδιότητες (αντοχή σε κάμψη και μικροσκληρότητα κατά Vickers, υψηλότερες των 130 MPa και 7 GPa, αντίστοιχα).

Λέξεις κλειδιά: πυροσυσσωμάτωση, μηχανικές ιδιότητες, υαλοκεραμικά, διεργασία Bayer, Σιδηραλουμίνα, κατάλοιπα βωξίτη, «ερυθρά ιλύς», ιπτάμενη τέφρα.

Sintered glass-ceramics from vitrified waste

E. Bernardo¹, L. Esposito², E. Rambaldi², A. Tucci², Y. Pontikes³, G. N. Angelopoulos³

¹ *Dipartimento di Ingegneria Meccanica - Settore Materiali, Università di Padova, Via Marzolo 9, 35131 Padova, Italy*

² *Centro Ceramico Bologna, Via Martelli 26, 40138 Bologna, Italy*

³ *Laboratory of Materials and Metallurgy, Department of Chemical Engineering, University of Patras, 26500 Rio, Greece*

ABSTRACT: Dense sintered esseneite-wollastonite-plagioclase glass-ceramics have been successfully prepared from a vitrified mixture of important inorganic waste (Ferroalumina, fly ash from lignite combustion and residues from the polishing of porcelain stoneware tiles). The enhanced nucleation activity of fine glass powders, favoured by particular oxidation conditions, caused a substantial crystallisation, even in the case of very rapid thermal treatments at 900 °C, which led to remarkable mechanical properties (bending strength and Vickers micro-hardness exceeding 130 MPa and 7 GPa, respectively).

Key words: sintering, mechanical properties, glass-ceramics, Bayer process, Ferroalumina, bauxite residue, red mud, fly ash.

ΕΙΣΑΓΩΓΗ

Η παραγωγή υαλοκεραμικών θεωρείται μια ιδιαίτερα αποτελεσματική μέθοδος για την αξιοποίηση διαφόρων βιομηχανικών αποβλήτων, ήδη από τις αρχές του 1960 (Colombo, *et al.*, 2003). Τεχνολογικά, το σημείο κλειδί είναι η τήξη των αποβλήτων προς παραγωγή γυαλιών, διεργασία που επιτυγχάνει παράλληλα την σταθεροποίησή τους. Οι κύριες εφαρμογές των υλικών αυτών είναι στη βιομηχανία δομικών υλικών (ως πλακίδια δαπέδου, οροφής ή υλικά οδοποιίας). Οι πρώτες εφαρμογές αυτής της προσέγγισης αφορούν στα υαλοκεραμικά πλακίδια του συστήματος $\text{CaO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$, τα οποία παράγονται από μεταλλουργικές σκωρίες, τέφρες και απόβλητα από διεργασίες εξορύξεως και χημικές βιομηχανίες (Holand and Beall, 2002) γνωστές στη βιβλιογραφία με τα ονόματα “Slagsitall” (Sarkisov, 1989) και “Slagceram” (Davies, *et al.*, 1970).

Παρά το γεγονός ότι η παραγωγή υαλοκεραμικών από ανόργανα απόβλητα έχει μελετηθεί σε υψηλό βαθμό, υπάρχει ακόμα η δυνατότητα ανάπτυξης επιμέρους τομέων της διεργασίας παραγωγής τους. Πιο συγκεκριμένα, η συμβατική διεργασία παραγωγής υαλοκεραμικών βασίζεται στα χρονοβόρα στάδια της πυρηνοποίησης και κρυσταλλικής ανάπτυξης, τα οποία λαμβάνουν χώρα κατά την επακόλουθη θέρμανση του γυαλιού. Μια εναλλακτική προσέγγιση εισήχθη στην Ιαπωνία το 1970 για την παραγωγή των υαλοκεραμικών “Neoparies” που προσομοιάζουν σε μάρμαρο (Tashiro, 1985). Η διεργασία βασίζεται στην πυροσυσσωμάτωση λόγω ιξώδους ροής (viscous flow sintering) κονιορτοποιημένου γυαλιού με ταυτόχρονη κρυστάλλωση, διεργασία γνωστή και με το όνομα “sinter-crystallisation” (Clark and Reed, 1986).

Στην παρούσα εργασία παρασκευάστηκαν υαλοκεραμικά μετά από τήξη βιομηχανικών αποβλήτων (Σιδηραλουμίνα, δηλ. κατάλοιπα βωξίτη από τη διεργασία Bayer, ιπτάμενη τέφρα από την καύση λιγνίτη και κατάλοιπα από την λείανση πλακιδίων τύπου “porcelain stoneware”), τα οποία υποβλήθηκαν σε «αργό» αλλά και σε «ταχύ» κύκλο θέρμανσης.

ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΗ ΔΙΑΔΙΚΑΣΙΑ

Οι Α΄ ύλες που χρησιμοποιήθηκαν είναι Σιδηραλουμίνα (κατάλοιπα βωξίτη από τη διεργασία Bayer) από τη βιομηχανία Αλουμίνιον της Ελλάδος, RM, ιπτάμενη τέφρα από την καύση λιγνιτών από τη Δ.Ε.Η. Μεγαλόπολης, FA, και κατάλοιπα από τη βιομηχανική λείανση πλακιδίων τύπου “porcelain stoneware”, PR, τα οποία προέρχονται από ένα χώρο απόθεσης στην επαρχία Emilia-Romagna της Ιταλίας. Τα βιομηχανικά απόβλητα αναμίχθηκαν με αναλυτικής καθαρότητας CaCO_3 , Sigma Aldrich, στην αναλογία κατά βάρος $\text{RM/FA/PR/CaCO}_3=10/29/40/21$. Η τήξη του μίγματος έγινε σε χωνευτήριο πλατίνας στους $1400\text{ }^\circ\text{C}$ για 2 h. Η ψύξη πραγματοποιήθηκε με χύτευση σε ψυχρή πλάκα από χάλυβα. Τα θραύσματα γυαλιού που προέκυψαν λειοτριβήθηκαν σε σφαιρόμυλο σε ξηρή κατάσταση και προέκυψαν δυο ποιότητες με μέγιστη διάσταση κόκκων 37 μm και 75 μm αντίστοιχα. Η χημική σύσταση του γυαλιού, προσδιορίστηκε με φασματοσκοπία ατομικής εκπομπής, ICP - OES Optima 3200 XL, Perkin Elmer. Τα αποτελέσματα σε %κβ, έχουν: SiO_2 : 46.06, Al_2O_3 : 15.29, TiO_2 : 1.32, Fe_2O_3 : 8.61, CaO : 22.72, MgO : 2.13, K_2O : 1.08, Na_2O : 2.53, ZrO_2 : 0.02, Λοιπά: 0.24. Η διασταλομετρία, 402E Netzsch, πραγματοποιήθηκε σε ράβδο γυαλιού ενώ η διαφορική θερμική ανάλυση, STA409, Netzsch, πραγματοποιήθηκε στο χονδρόκοκκο (<75 μm) και λεπτόκοκκο γυαλί (<37 μm) με ρυθμό θέρμανσης $10^\circ\text{C}/\text{min}$.

Για την παρασκευή των κεραμικών, το λεπτόκοκκο γυαλί συμπίεστηκε μονο-αξονικά στα 40MPa (χωρίς binder) σε χαλύβδινο καλούπι, και προέκυψαν δισκία, με διάμετρο 31 mm περίπου, και παραλληλεπίπεδα πλακίδια (σε mm), $40 \times 30 \times 3$. Βάση των αποτελεσμάτων, η όπτηση των

δοκιμίων έγινε με δυο διαφορετικούς κύκλους θέρμανσης. Ο «αργός» κύκλος όπτησης ήταν με 10°C/min μέχρι τους 900 °C (η θερμοκρασία κρυστάλλωσης, Εικόνα 1), με χρόνο παραμονής στη ζώνη όπτησης 0-3 h. Ο «ταχύς» κύκλος περιελάμβανε εισαγωγή των δισκίων στον προθερμασμένο φούρνο στους 900 °C με χρόνο όπτησης 0.5-1 h. Και οι δύο κύκλοι οδήγησαν σε καφέ χρώματος συμπαγή δοκίμια. Η ψύξη πραγματοποιήθηκε εντός του φούρνου σε όλες τις περιπτώσεις.

Για τη μέτρηση των μηχανικών ιδιοτήτων, αποκόπηκαν δοκίμια (σε mm) 3 × 2 × 30 περίπου από τα παραλληλεπίπεδα δείγματα και λειάνθηκε η επιφάνειά τους και οι ακμές με SiC χαρτιά και διαμαντόπαστα, μέχρι τα 6 μm. Το μέτρο ελαστικότητας μετρήθηκε μέσω μη καταστροφικής τεχνικής βασισμένη στη συχνότητα συντονισμού, GrindoSonic Mk5. Η αντοχή σε κάμψη μετρήθηκε σε διάταξη τεσσάρων σημείων (24 mm εξωτερικό άνοιγμα, 8 mm εσωτερικό άνοιγμα) με μηχανή Instron 1121 UTS και ταχύτητα μετατόπισης της κεφαλής 0.5mm/min. Κάθε σημείο αντιπροσωπεύει το μέσο όρο τουλάχιστον 10 μετρήσεων. Επιλεγμένα λειασμένα δείγματα χρησιμοποιήθηκαν για τη μικροσκοπική μετρήση, HV, κατά Vickers, με φορτίο 5N. Η φαινόμενη πυκνότητα των πυροσυσσωματωμένων υαλοκεραμικών μετρήθηκε βάση της αρχής του Αρχιμήδη. Τουλάχιστον δέκα δείγματα χρησιμοποιήθηκαν σε κάθε περίπτωση. Η (πραγματική) πυκνότητα των υαλοκεραμικών μετρήθηκε μέσω πυκνομετρίας αερίου, Micromeritics, AccuPyc 1330, σε κονιορτοποιημένο δείγμα. Η μικροδομή μελετήθηκε με ηλεκτρονική μικροσκοπία σάρωσης, Philips XL 30 ESEM, σε λειασμένα δείγματα. Οι κρυσταλλικές φάσεις προσδιορίστηκαν σε κονιορτοποιημένα υαλοκεραμικά με περίθλαση ακτινών X, Philips PW 3710, ακτινοβολία CuKα, ενώ τα φάσματα αναλύθηκαν με το πρόγραμμα “Match!” το οποίο βασίζεται στην βάση δεδομένων PDF-2. Η ημιποσοτική ανάλυση των φάσεων πραγματοποιήθηκε με το πρόγραμμα “MAUD” το οποίο βασίζεται σε κρυσταλλογραφικά δεδομένα της βάσης δεδομένων ICSD.

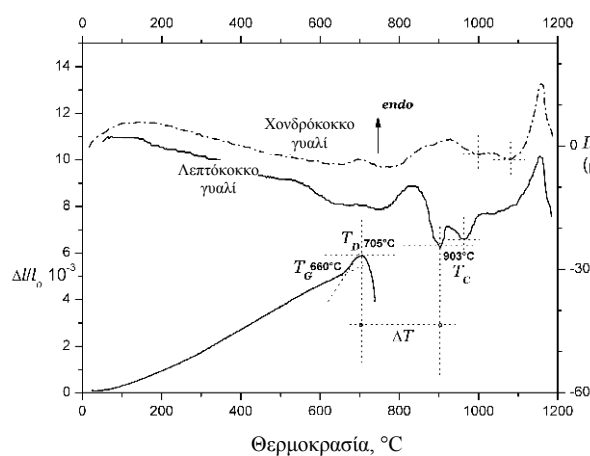
ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ

Από την Εικόνα 1 προκύπτει ότι το γυαλί έχει τάση για επιφανειακή κρυστάλλωση: το χονδρόκοκκο γυαλί εμφανίζει δυο μικρές έντασης κορυφές στους 1000 και 1080 °C, σε αντίθεση με το λεπτόκοκκο το οποίο παρουσιάζει δυο έντονες εξώθερμες κορυφές στους 900 και 960 °C περίπου. Η θερμοκρασία εμφάνισης της πρώτης εξώθερμης αντίδρασης για το λεπτόκοκκο γυαλί έχει χρησιμοποιηθεί ως αναφορά για τη μετέπειτα διεργασία “sinter-crystallisation”. Η θερμοκρασία αυτή είναι σημαντικά υψηλότερη από το σημείο μαλάκυνσης όπως προκύπτει από τη διασταλομετρία, περίπου 700 °C, Εικόνα 1. Η διαφορά μεταξύ των δυο αυτών θερμοκρασιών (ΔT), περίπου 200 °C, είναι ενθαρρυντική για την πυροσυσσωμάτωση του λεπτόκοκκου γυαλιού. Σύμφωνα και με άλλους ερευνητές (Bernardo, *et al.*, 2005, Bernardo, *et al.*, 2004) πυροσυσσωμάτωση λόγω ιξώδους ροής συμβαίνει ικανοποιητικά για 50-100 °C υψηλότερα από το σημείο μαλάκυνσης, όπως προκύπτει από τη διασταλομετρία. Με δεδομένο ότι το σημείο αυτό είναι στους 700 °C για το παρών γυαλί, αναμένεται ότι πυροσυσσωμάτωση στους 900 °C θα οδηγήσει σε ικανοποιητικά αποτελέσματα.

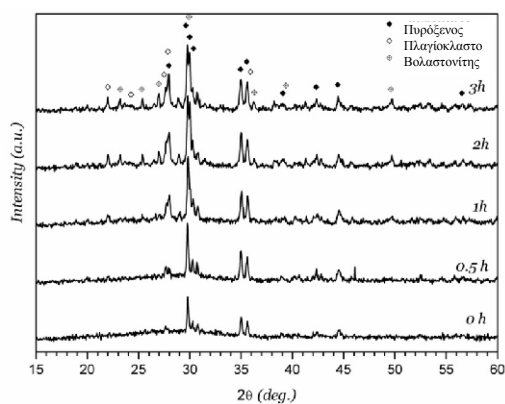
Από την Εικόνα 2 προκύπτει ότι η διεργασία sinter-crystallisation οδήγησε σε έντονη κρυστάλλωση, ακόμα για σχετικά μικρούς χρόνους παραμονής στη μέγιστη θερμοκρασία (ως και για 0 h). Οι κρυσταλλικές φάσεις που αναγνωρίστηκαν είναι πυρόξενοι, όπως εσσενεΐτης (CaFe³⁺AlSiO₆) και αυγίτης ((Mg_{0.6}Fe³⁺_{0.2}Al_{0.2})Ca(Si_{1.5}Al_{0.5})O₆), πλαγιόκλαστα, όπως Ca-Na άστριοι (λαβραδορίτης, Na_{0.4}Ca_{0.6}Al_{1.6}Si_{2.4}O₈, και αλβίτης, NaAlSi₃O₈), και βολαστονίτης (β-CaSiO₃). Ο μαγνητίτης (Fe²⁺Fe³⁺₂O₄) είναι επίσης πιθανό να είναι παρών αλλά υπάρχει αλληλοεπικάλυψη των ανακλάσεων του με αυτές των πυρόξενων.

Η σειρά κρυστάλλωσης πιθανότατα ξεκινάει με πρώτες φάσεις τους πυρόξενους, οι οποίοι είναι παρόντες ακόμα και για 0 h παραμονή στη ζώνη όπτησης, και τελειώνει με τον βολαστονίτη, ο

οποίος είναι παρών σε υψηλότερο ποσοστό για 2 h παραμονή. Μεγαλύτερος χρόνος όπτησης δεν επηρεάζει αισθητά την κρυστάλλωση καθώς δεν προκύπτουν νέες ανακλάσεις ή μεταβολή στις εντάσεις των ήδη υπαρχουσών στο φάσμα XRD. Η ημιποσοτική ανάλυση, Εικόνα 2, για το δείγμα μετά από όπτηση 2 h με «αργό» κύκλο, φανερώνει αρκετά υψηλή κρυσταλλικότητα της τάξης του 80%κ.ό. Ο εσσενεΐτης και ο λαβραδορίτης αντιστοιχούν στο 30%κ.ό. περίπου του συνόλου των κρυσταλλικών φάσεων. Ο βολαστονίτης αντιστοιχεί περίπου στο 19%κ.ό. ενώ ο αυγίτης και ο αλβίτης είναι περίπου 10%κ.ό. Ο εσσενεΐτης απαντάται σπάνια και χαρακτηρίζεται από υψηλό ποσοστό Al^{3+} στην τετραεδρική θέση αντισταθμίζοντας το έλλειμμα Si^{4+} και εκτεταμένη αντικατάσταση Mg από Fe^{3+} (Cosca and Peacor, 1987). Η κρυστάλλωση των αστρίων είναι επίσης αξιοσημείωτη καθώς στα βασαλτικά υαλοκεραμικά οι άστριοι τυπικά συμμετέχουν στην υαλώδη φάση (Holand and Beall, 2002). Δεδομένου του υψηλού ποσοστού τόσο του εσσενεΐτη όσο και των αλουμινοπυριτικών, τα παρόντα υαλοκεραμικά είναι συγκρίσιμα μόνο με αυτά που παρασκευάστηκαν από τους Leroy, *et al.*, 2001, από γυαλιά τα οποία προήλθαν μετά από τήξη ιπτάμενων τεφρών άνθρακα, και τα οποία είχαν εσσενεΐτη σε συνδυασμό με νεφελίνη.



Εικόνα 1. Καμπύλη διασταλομετρίας και DTA για το χονδρόκοκκο και λεπτόκοκκο γυαλί.



Εικόνα 2. Φάσματα XRD των υαλοκεραμικών για αυξανόμενο χρόνο όπτησης.

Η οξειδωτική στάθμη του Fe είναι σημείο κλειδί για την εξέλιξη της κρυστάλλωσης. Τα οξείδια του σιδήρου σε γυαλιά προερχόμενα από τήξη βασαλτών είναι γνωστό ότι ενισχύουν την πυρηνοποίηση με συσσωμάτωση ιόντων Fe^{3+} και προκύπτει μαγνητίτης, τυπικά μεταξύ 650 και 800°C, ο οποίος είτε παραμένει στην τελική μικροδομή είτε συμμετέχει στο στερεό διάλυμα των πυροξένων (Holand and Beall, 2002). Στα παρόντα υαλοκεραμικά, βάση της ανάλυσης Rietveld, προκύπτει ότι τα ιόντα Fe^{3+} συμμετέχουν στους κρυστάλλους του εσσενεΐτη και αυγίτη. Η συμμετοχή του Fe στη φάση του μαγνητίτη είναι επίσης πιθανή αλλά το ποσοστό που υπολογίζεται από την ανάλυση Rietveld είναι μόλις 1% το οποίο εμπίπτει στα όρια του σφάλματος.

Η επιφάνεια των γυαλιών έπαιξε πιθανότατα ένα επιπρόσθετο ρόλο στην κρυστάλλωσή τους. Από την Εικόνα 3 προκύπτει ότι το λεπτόκοκκο γυαλί εμφανίζει αύξηση του βάρους του στην θερμοκρασιακή περιοχή 650-800 °C. Αυτό αποδίδεται πιθανότατα σε αύξηση της οξείδωσης (λόγω μεγαλύτερης ειδικής επιφάνειας) προς σχηματισμό Fe^{3+} . Για το χονδρόκοκκο γυαλί, παρατηρείται αντίστοιχη αύξηση βάρους αλλά σε υψηλότερη θερμοκρασία και για μεγαλύτερο εύρος. Αυτή η υστέρηση μπορεί να είναι ο λόγος για την μικρότερη κρυστάλλωση που παρατηρήθηκε για το χονδρόκοκκο γυαλί στους 1000 °C.

Η μεγάλη ανάπτυξη κρυστάλλων είχε πολύ θετική επίδραση στις μηχανικές ιδιότητες, όπως προκύπτει από τον Πίνακα 1. Οι τιμές για το μέτρο ελαστικότητας, αντοχή σε κάμψη και

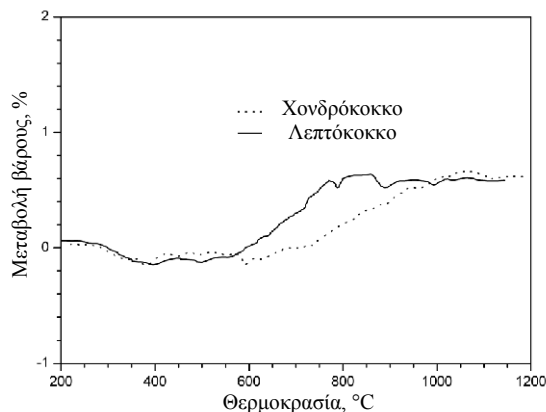
μικροσκληρότητα κατά Vickers είναι σημαντικά υψηλότερες συγκρινόμενες με τα κοινά κεραμικά και με τα υαλοκεραμικά τύπου εσσενεΐτη-νεφελίνη που προαναφέρθηκαν (Leroy, *et al.*, 2001). Αντιθέτως, η αντοχή σε κάμψη (>100 MPa) και η μικροσκληρότητα (>7 GPa) είναι συγκρίσιμες με τα αντίστοιχα μεγέθη των υαλοκεραμικών από τα ιζήματα της λιμνοθάλασσας της Βενετίας (Brusatin, *et al.*, 2005).

Πίνακας. 1. Φυσικές και μηχανικές ιδιότητες των υαλοκεραμικών.

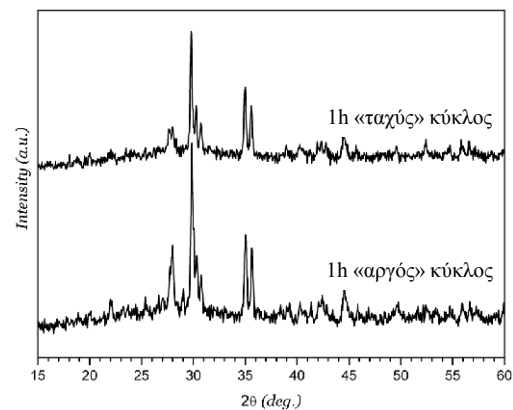
| Θερμοκρασία όπτησης (°C) | Χρόνος στη ζώνη όπτησης (h) | Τύπος όπτησης | Φαινόμενη πυκνότητα (g/cm ³) | Κλειστό πορώδες (vol. %) | Μέτρο ελαστικότητας (GPa) | Αντοχή σε κάμψη (MPa) | Μικρο-σκληρότητα κατά Vickers (GPa) |
|--------------------------|-----------------------------|---------------|--|--------------------------|---------------------------|-----------------------|-------------------------------------|
| 900 | 0.5 | «αργός» | 2.82 ± 0.01 | 4.2 | 99.4 ± 1.2 | 89.6 ± 22.6 | |
| 900 | 1 | «αργός» | 2.84 ± 0.02 | 4.9 | 99.9 ± 0.7 | 100.9 ± 14.4 | |
| 900 | 2 | «αργός» | 2.84 ± 0.01 | 4.4 | 125.8 ± 4.6 | 132.6 ± 16.5 | 7.3 ± 0.3 |
| 900 | 0.5 | «ταχύς» | 2.80 ± 0.02 | 5.6 | 97.2 ± 7.0 | 96.5 ± 15.7 | |
| 900 | 1 | «ταχύς» | 2.82 ± 0.01 | 3.8 | 103.2 ± 6.9 | 102.9 ± 20.5 | 7.0 ± 0.3 |

Η παρατηρούμενη ταχεία κρυστάλλωση αποτέλεσε το ερέθισμα για επιπρόσθετα πειράματα, όπου τα συμπιεσμένα γυαλιά εισάγονται κατευθείαν στο φούρνο στη θερμοκρασία κρυστάλλωσης για μικρό σχετικά χρόνο 0.5 and 1 h, σε αντιστοιχία με το γρήγορο κύκλο όπτησης που εφαρμόζεται στη βιομηχανία πλακιδίων (Bernardo, 2008, Bernardo and Scarinci, 2008).

Η σύγκριση των φασμάτων XRD, μεταξύ των δειγμάτων που έχουν υποβληθεί σε «αργό» και σε «ταχύ» κύκλο για τον ίδιο χρόνο παραμονής στη ζώνη όπτησης, Εικόνα 4, δείχνει ότι η ταχεία όπτηση δεν διαφοροποιεί έντονα τον βαθμό κρυστάλλωσης. Γενικά, όλες οι ανακλάσεις εμφανίζουν λίγο μικρότερη ένταση στο υαλοκεραμικό που έχει υποβληθεί σε ταχύ κύκλο, με πιο έντονη διαφοροποίηση για 2θ (°) = 28 που αντιστοιχεί στον λαβραδορίτη και αλβίτη.



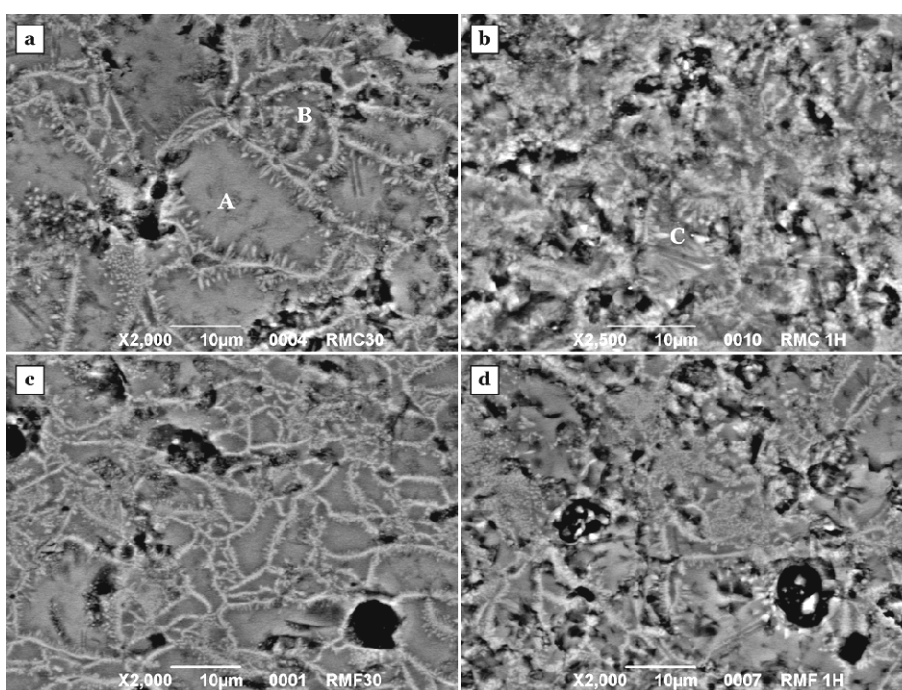
Εικόνα 3. Θερμοβαρυσμετρική ανάλυση για το λεπτόκοκκο και χονδρόκοκκο γυαλί



Εικόνα 4. Σύγκριση των φασμάτων XRD για τους διαφορετικούς κύκλους όπτησης (1 h παραμονή στους 900 °C).

Τα υψηλά ποσοστά κρυσταλλικότητας επιβεβαιώθηκαν και από την ανάλυση SEM, Εικόνα 5. Η έντονη εμφάνιση κρυστάλλων είναι ορατή και για τους δύο κύκλους όπτησης. Για μικρό χρόνο στη

ζώνη όπτησης, 30 min, Εικόνα 5a και 5c, παρουσιάζεται μια σύνθετη μικροδομή, τύπου “coast and island” («ακτή και νησί»), με αρκετές περιοχές («νησί») να περιβάλλονται από κρυστάλλους («ακτή»). Οι ανοιχτόχρωμοι κρύσταλλοι αντιστοιχούν στους πυρόξενους και εμφανίζονται στην επιφάνεια των, πριν την πυροσυσσωμάτωση, κόκκων γυαλιού. Η κρυσταλλική ανάπτυξη λαμβάνει χώρα προς το εσωτερικό, ζώνη «Α» στην Εικόνα 5a, ενώ υπάρχουν και κρύσταλλοι που εμφανίζουν δενδριτική ανάπτυξη, ζώνη «Β» στην Εικόνα 5a. Η δενδριτική ανάπτυξη είναι συνήθης για τους πυρόξενους (Holand and Beall, 2002) και συμβατή με τη σύσταση του υαλοκεραμικού. Τα «νησιά» διαφέρουν ως προς την πυκνότητα των κρυστάλλων και το εύρος των διαστάσεών τους για τους δυο διαφορετικούς κύκλους όπτησης. Εν γένει, ο «αργός» κύκλος οδήγησε σε αυξημένη κρυσταλλική ανάπτυξη, Εικόνα 5a, συγκριτικά με τον «ταχύ» κύκλο, Εικόνα 5c. Αυτή η δομή είναι σε συμφωνία με την κρυστάλλωση των αστρίων (Bernardo, *et al.*, 2007) και τις διαφοροποιήσεις στα XRD φάσματα, Εικόνα 4. Αύξηση του χρόνου όπτησης σε 1 h, οδηγεί σε περαιτέρω ενίσχυση της κρυστάλλωσης, Εικόνα 5b και 5d. Για «αργό» κύκλο εμφανίζονται επίσης επιμήκεις, ινώδεις κρύσταλλοι οι οποίοι αποδίδονται στον βολαστονίτη, την τελευταία φάση που κρυσταλλώνεται.



Εικόνα 5. Εικόνες SEM (οπισθοσκοπεδαζόντων ηλεκτρονίων) των υαλοκεραμικών μετά από όπτηση στους 900 °C, για: a) «αργό» κύκλο, 0.5 h παραμονή, b) «αργό» κύκλο, 1 h παραμονή; c) «ταχύ» κύκλο, 0.5 h παραμονή, d) «ταχύ» κύκλο, 1 h παραμονή.

ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ

- Βιομηχανικά απόβλητα, όπως Σιδηραλουμίνα (κατάλοιπα βωξίτη από τη διεργασία Bayer), ιτάμενη τέφρα από την καύση λιγνιτών και κατάλοιπα από τη βιομηχανική λείανση πλακιδίων, μπορούν να συνδυαστούν κατάλληλα και μετά από τήξη να σχηματιστεί ένα γυαλί με τάση για επιφανειακή κρυστάλλωση το οποίο μπορεί μετέπειτα να μετασηματιστεί σε πολυφασικό υαλοκεραμικό.
- Η ταχεία επιφανειακή κρυστάλλωση αποδίδεται στην οξειδωτική στάθμη του Fe, ο οποίος

επιπρόσθετα ενισχύει την ανάπτυξη του εσσενεΐτη ως μια από τις κύριες φάσεις.

- Τα αυξημένα ενεργά κέντρα πυρηνοποίησης του λεπτόκοκκου γυαλιού επιτρέπουν «ταχύ» θερμικό κύκλο με πολύ ικανοποιητικά αποτελέσματα για τις φυσικομηχανικές ιδιότητες των τελικών προϊόντων. Αυτό είναι υποσχόμενο για την παραγωγή υαλοκεραμικών με την καθιερωμένη, απλή και οικονομική διεργασία παραγωγής των κεραμικών πλακιδίων.
- Η σημαντικά υψηλή κρυστάλλωση των υαλοκεραμικών οδήγησε σε αξιοσημείωτες μηχανικές ιδιότητες, με την αντοχή σε κάμψη και την μικροσκληρότητα κατά Vickers να υπερβαίνουν τα 100 MPa και 7 GPa αντίστοιχα.

ΑΝΑΦΟΡΕΣ

- Bernardo, E., 2008. Fast sinter-crystallization of a glass from waste materials. *J. Non-Cryst. Solids*, **354**(29), 3486-3490.
- Bernardo, E., Castellan, R. and Hreglich, S., 2007. Sintered glass-ceramics from mixtures of wastes. *Ceram. Int.*, **33**(1), 27-33.
- Bernardo, E. and Scarinci, G., 2008. Fast sinter crystallisation of waste glasses. *Adv. Appl. Ceram.*, **107**(6), 344-349.
- Bernardo, E., Scarinci, G. and Hreglich, S., 2005. Development and mechanical characterization of Al₂O₃ platelet-reinforced glass matrix composites obtained from glasses coming from dismantled cathode ray tubes. *J. Eur. Ceram. Soc.*, **25**(9), 1541-1550.
- Bernardo, E., Scarinci, G., Maddalena, A. and Hreglich, S., 2004. Development and mechanical properties of metal-particulate glass matrix composites from recycled glasses. *Composites Part A*, **35**(1), 17-22.
- Brusatin, G., Bernardo, E., Andreola, F., Barbieri, L., Lancellotti, I. and Hreglich, S., 2005. Reutilization of waste inert glass from the disposal of polluted dredging spoils by the obtainment of ceramic products for tiles applications. *J. Mater. Sci.*, **40**(19), 5259-5264.
- Clark, T. J. and Reed, J. S., 1986. Kinetic processes involved in the sintering and crystallization of glass powders. *J. Am. Ceram. Soc.*, **69**(11), 837-846.
- Colombo, P., Brusatin, G., Bernardo, E. and Scarinci, G., 2003. Inertization and reuse of waste materials by vitrification and fabrication of glass-based products. *Curr. Opin. Solid State Mater. Sci.*, **7**(3), 225-239.
- Cosca, M. A. and Peacor, D. R., 1987. Chemistry and structure of esseneite (CaFe³⁺AlSiO₆), a new pyroxene produced by pyrometamorphism. *Am. Mineral.*, **72**(1-2), 148-156.
- Davies, M. W., Kerrison, B., Gross, W. E., Robson, M. J. and Wichall, D. F., 1970. Slagceram. A glass ceramic from blast-furnace slag. *J. Iron Steel Inst (London)*, **208**(pt 4), 348-370.
- Holand, W. and Beall, G., 2002. *Glass-Ceramics Technology*. The American Ceramics Society, Westerville, I. Volume, [p Number of Pages].
- Leroy, C., Ferro, M. C., Monteiro, R. C. C. and Fernandes, M. H. V., 2001. Production of glass-ceramics from coal ashes. *J. Eur. Ceram. Soc.*, **21**(2), 195-202.
- Sarkisov, P. D., 1989. The modern state of technology and application of glass-ceramics. *Glass '89 Survey Papers of the XVth International Congress on Glass*, 411-441.
- Tashiro, M., 1985. Crystallization of glasses: Science and technology. *J. Non-Cryst. Solids*, **73**(1-3), 575-584.