

**ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΟ ΙΩΑΝΝΙΝΩΝ**  
**ΤΜΗΜΑ ΜΗΧΑΝΙΚΩΝ ΕΠΙΣΤΗΜΗΣ ΥΛΙΚΩΝ**



**“ΑΝΑΠΤΥΞΗ ΚΑΙ ΑΞΙΟΛΟΓΗΣΗ ΥΑΛΩΝ  
ΧΑΜΗΛΩΝ ΘΕΡΜΟΚΡΑΣΙΩΝ ΜΕΤΑΒΑΣΗΣ ΓΙΑ  
ΤΗΝ ΑΔΡΑΝΟΠΟΙΗΣΗ ΒΑΡΕΩΝ ΜΕΤΑΛΛΩΝ”**

**ΔΙΑΜΑΝΤΗ ΕΝΤΕΛΑ**

**ΔΙΔΑΚΤΟΡΙΚΗ ΔΙΑΤΡΙΒΗ**

**ΙΩΑΝΝΙΝΑ 2009**





ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΟ ΙΩΑΝΝΙΝΩΝ  
ΤΜΗΜΑ ΜΗΧΑΝΙΚΩΝ ΕΠΙΣΤΗΜΗΣ ΥΛΙΚΩΝ

**ΑΝΑΠΤΥΞΗ ΚΑΙ ΑΞΙΟΛΟΓΗΣΗ ΥΑΛΩΝ ΧΑΜΗΛΩΝ  
ΘΕΡΜΟΚΡΑΣΙΩΝ ΜΕΤΑΒΑΣΗΣ ΓΙΑ ΤΗΝ  
ΑΔΡΑΝΟΠΟΙΗΣΗ ΒΑΡΕΩΝ ΜΕΤΑΛΛΩΝ**

Συγγραφέας: Εντέλα Διαμάντη

ΔΙΔΑΚΤΟΡΙΚΗ ΔΙΑΤΡΙΒΗ

Επταμελής Εξεταστική Επιτροπή:

**Λεκάτου Αγγελική**, Επίκουρη Καθηγήτρια του Τμήματος Μηχανικών Επιστήμης Υλικών του Πανεπιστημίου Ιωαννίνων και επιβλέπουσα Καθηγήτρια

**Καρακασίδης Μιχαήλ**, Αναπληρωτής Καθηγητής του Τμήματος Μηχανικών Επιστήμης Υλικών του Πανεπιστημίου Ιωαννίνων και μέλος συμβουλευτικής επιτροπής.

**Δεληγιαννάκης Ιωάννης**, Αναπληρωτής Καθηγητής του Τμήματος Διαχείρισης Περιβάλλοντος και Φυσικών Πόρων του Πανεπιστημίου Ιωαννίνων και μέλος συμβουλευτικής επιτροπής.

**Μπάκας Θωμάς**, Καθηγητής του Τμήματος Φυσικής του Πανεπιστημίου Ιωαννίνων.

**Γουρνής Δημήτριος**, Αναπληρωτής Καθηγητής του Τμήματος Μηχανικών Επιστήμης Υλικών του Πανεπιστημίου Ιωαννίνων.

**Αγαθόπουλος Συμεών**, Επίκουρος Καθηγητής του Τμήματος Μηχανικών Επιστήμης Υλικών του Πανεπιστημίου Ιωαννίνων.

**Καραμάνης Δημήτριος**, Επίκουρος Καθηγητής του Τμήματος Διαχείρισης Περιβάλλοντος και Φυσικών Πόρων του Πανεπιστημίου Ιωαννίνων

ΙΩΑΝΝΙΝΑ 2009



**Το έργο συγχρηματοδοτείται**

- **80% της Δημόσιας Δαπάνης από την Ευρωπαϊκή Ένωση – Ευρωπαϊκό Κοινωνικό Ταμείο**
- **20% της Δημόσιας Δαπάνης από το Ελληνικό Δημόσιο – Υπουργείο Ανάπτυξης – Γενική Γραμματεία Έρευνας και Τεχνολογίας**
- **και από τον Ιδιωτικό Τομέα**

**στο πλαίσιο του Μέτρου 8.3 του Ε.Π. Ανταγωνιστικότητα – Γ΄ Κοινοτικό Πλαίσιο Στήριξης.**

Γ' ΚΟΙΝΟΤΙΚΟ ΠΛΑΙΣΙΟ ΣΤΗΡΙΞΗΣ  
ΕΠΙΧΕΙΡΗΣΙΑΚΟ ΠΡΟΓΡΑΜΜΑ



**ΑΝΤΑΓΩΝΙΣΤΙΚΟΤΗΤΑ**



ΕΥΡΩΠΑΪΚΗ ΕΝΩΣΗ



ΕΛΛΗΝΙΚΗ ΔΗΜΟΚΡΑΤΙΑ



## ΕΥΧΑΡΙΣΤΙΕΣ

Με αυτό το κείμενο θα ήθελα να εκφράσω τις ειλικρινείς μου ευχαριστίες σε όλους όσους με στήριξαν και συνέβαλαν στο να φέρω εις πέρας την παρούσα Διδακτορική Διατριβή.

Αρχικά θα ήθελα να ευχαριστήσω την τριμελή συμβουλευτική επιτροπή για τη διαρκή στήριξή της κατά την εκπόνηση της Διατριβής μου. Ειδικότερα, ευχαριστώ την Επίκουρη Καθηγήτρια του Τμήματος Μηχανικών Επιστήμης Υλικών του Πανεπιστημίου Ιωαννίνων και επιβλέπουσα καθηγήτρια κα. Λεκάτου Αγγελική, για την εμπιστοσύνη που έδειξε εξ αρχής στο πρόσωπό μου και τη συνεχή αρωγή της. Επίσης θα ήθελα να ευχαριστήσω ιδιαίτερω το έτερο μέλος της Επιτροπής αυτής του Αναπληρωτή Καθηγητή κ. Καρακασίδη Μιχαήλ για την καθοδήγησή του, τις πολύτιμες συμβουλές του και τη διαρκή υποστήριξη του καθ' όλη την διάρκεια εκπόνησης της παρούσας Διατριβής. Εξίσου σημαντική ήταν και η βοήθεια του τρίτου μέλους της Συμβουλευτικής Επιτροπής του Αναπληρωτή Καθηγητή του Τμήματος Διαχείρισης Περιβάλλοντος και Φυσικών Πόρων του Πανεπιστημίου Ιωαννίνων κ. Δεληγιαυνάκη Ιωάννη, τον οποίο ευχαριστώ ειδικά για την ωραία και εποικοδομητική συνεργασία, καθώς και για τη βοήθειά του στο “περιβαλλοντικό” κομμάτι της εργασίας αυτής.

Στην συνέχεια θα ήθελα να ευχαριστήσω τα υπόλοιπα μέλη της Επταμελούς Εξεταστικής Επιτροπής, τον Καθηγητή του Τμήματος Φυσικής του Πανεπιστημίου Ιωαννίνων, κ. Μπάκα Θωμά, τον Επίκουρο Καθηγητή του Τμήματος Μηχανικών Επιστήμης Υλικών του Πανεπιστημίου Ιωαννίνων, κ. Αγαθόπουλο Συμεών, τον Επίκουρο Καθηγητή του Τμήματος Διαχείρισης Περιβάλλοντος και Φυσικών Πόρων του Πανεπιστημίου Ιωαννίνων, κ. Καρακασίδη Δημήτριο και τον Αναπληρωτή Καθηγητή του Τμήματος Μηχανικών Επιστήμης Υλικών του Πανεπιστημίου Ιωαννίνων, κ. Γουρνή Δημήτριο, για τη συνεργασία τους και τις χρήσιμες συμβουλές και υποδείξεις επί επιστημονικών θεμάτων. Ιδιαίτερα θα ήθελα να ευχαριστήσω τον κ. Μπάκα για τις μετρήσεις μέσω της φασματοσκοπίας Mössbauer. Εδώ να ευχαριστήσω και τον Δρ. Σανιάκη Ιωάννη, Ερευνητή Β' του Ινστιτούτου Επιστήμης Υλικών του ΕΚΕΦΕ «Δημόκριτος», για κάποιες μετρήσεις μέσω της φασματοσκοπίας Mössbauer.

Επίσης θα ήθελα να ευχαριστήσω τον συνάδελφο, διδακτορικό φοιτητή του Τμήματος Διαχείρισης Περιβάλλοντος και Φυσικών Πόρων, κ. Παπαδά Ιωάννη, για την άριστη συνεργασία μας και για τις μετρήσεις της χημικής διαλυτότητας. Την εταιρία S&B Βιομηχανικά Ορυκτά Α.Ε. (ιδιαίτερω δε τους κ. Γζίντζο Σπύρο, Θεόφιλο Νίκο, Δεληγιάννη Λία, Οικονομάκου Τάνια και Καρυδάκη Θεόδωρο) ευχαριστώ για τη συμμετοχή στο ΠΕΝΕΕΑ και για την προμήθεια των αργιλοπυριτικών ορυκτών και των χημικών τους αναλύσεων. Εδώ να ευχαριστήσω και τους

συντελεστές του δικτύου οριζοντίων εργαστηρίων του Πανεπιστημίου Ιωαννίνων, τον Καθηγητή του Τμήματος Χημείας, κ. Πομώνη Φίλιππο και τον διδάκτορα Κατσουλίδη Αλέξανδρο για την εκπαίδευση και βοήθεια πάνω στην ηλεκτρονική μικροσκοπία σάρωσης (SEM), τον Αναπληρωτή Καθηγητή του Τμήματος Χημείας, κ. Βαϊμάκη Τιβέριο για την εκπαίδευση και την βοήθεια πάνω στα πειράματα της διατομετρίας, καθώς και τους Κουρκουμέλη Νικόλαο, Λέκτορα της Ιατρικής Σχολής και Δήμου Κωνσταντίνο, Δόκτορα του Τμήματος Μηχανικών Επιστήμης Υλικών για τις μετρήσεις περιθλασης ακτίνων-Χ.

Ακόμα θα ήθελα να ευχαριστήσω όλο το επιστημονικό προσωπικό του εργαστηρίου Κεραμικών και Σύνθετων Υλικών. Ειδικότερα θα ήθελα να ευχαριστήσω τον Λέκτορα ΠΔ407/80 κ. Ιωαννίδη Θεμιστοκλή και τους δόκτορες του Τμήματος Μηχανικών Επιστήμης Υλικών, κα. Αθανασία Σαράντη, κ. Δήμου Κωνσταντίνο, κα. Κοσμά Βασιλική και κ. Τσούφη Θεόδωρο για τη βοήθειά τους όποτε χρειάστηκε. Ιδιαίτερος ευχαριστώ την κα. Αθανασία Σαράντη για την εκπαίδευση και τη βοήθειά της στην φασματοσκοπία Raman. Την κα. Πάππιά Σουζάνα, τεχνικό προσωπικό, ευχαριστώ για τη βοήθειά της όσο αφορά στην προμήθεια εργαστηριακού υλικού. Τους διδακτορικούς φοιτητές κα. Τόμου Αφροδίτη, κα. Μπαϊκούση Μαρία, κ. Ξενοτιάδη Απόστολο, κ. Καραδήμο Γεώργιο και κα. Διαμαντή Ευμορφία ευχαριστώ για την αμέριστη συμπαράστασή τους και για το ωραίο κλίμα κατά τη διάρκεια των πειραμάτων. Έδώ να ευχαριστήσω και τον διδακτορικό φοιτητή Σιούλα Δημήτριο για την προετοιμασία και λειτουργία του θαλάμου αλατονέφρωσης.

Τέλος θα ήθελα να εκφράσω τις ευχαριστίες μου στην οικογένειά μου για την αμέριστη συμπαράσταση, βοήθεια και προπάντων κατανόηση και ανοχή καθόλο το χρονικό διάστημα των σπουδών μου.



# Περιεχόμενα

Περιεχόμενα .....	ix
Εισαγωγή .....	1
ΜΕΡΟΣ Α: ΘΕΩΡΗΤΙΚΕΣ ΒΑΣΕΙΣ ΚΑΙ ΣΚΟΠΟΣ ΤΗΣ ΔΙΑΤΡΙΒΗΣ .....	3
Κεφάλαιο 1 .....	5
Συνοπτική επισκόπηση βασικών εννοιών .....	5
1.1 Τα βαρέα μέταλλα .....	5
1.1.1 Τοξικότητα Βαρέων Μετάλλων .....	5
1.1.2 Μόλυνση από τα Βαρέα Μέταλλα .....	6
1.2 Αργιλοπυριτικά προσροφητικά υλικά .....	8
1.2.1 Μοντοριλλονίτης .....	8
1.2.2 Περλίτης .....	9
1.3 Οι υάλιοι .....	10
1.3.1 Η δομή των φωσφορικών και πυριτικών υάλων .....	11
1.3.2 Η δομή των βορικών υάλων .....	12
1.3.3 Σχηματισμός υάλου .....	13
1.3.4 Χημική ανθεκτικότητα και πυκνότητα των υάλων .....	15
1.4 Υαλοποίηση αποβλήτων .....	17
1.5 Φασματοσκοπικές μέθοδοι .....	19
1.5.1 Φασματοσκοπία υπερύθρου (IR) .....	19
1.5.2 Φασματοσκοπία Raman .....	20
1.5.3 Φασματοσκοπία Mössbauer .....	21
Κεφάλαιο 2 .....	23
Σκοπός της διατριβής και υφιστάμενο επίπεδο γνώσεων .....	23
ΜΕΡΟΣ Β: ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΗ ΔΙΑΔΙΚΑΣΙΑ .....	29
Κεφάλαιο 3 .....	31
Παρασκευή, διαδικασίες προσρόφησης και τεχνικές χαρακτηρισμού υαλοποιημένων συστημάτων .....	31
3.1 Διαδικασίες προσρόφησης και προσδιορισμός της περιεκτικότητας των αργιλοπυριτικών ορυκτών σε βαρέα μέταλλα .....	32
3.1.1 Προσρόφηση ιόντων χαλκού και μολύβδου στην άργιλο Zenith-N .....	32
3.1.2 Προσρόφηση ιόντων χαλκού και μολύβδου στο αργιλοπυριτικό ορυκτό περλίτη .....	33
3.1.3 Ποσοτικός προσδιορισμός των βαρέων μετάλλων στην άργιλο Zenith-N .....	33
3.1.4 Ποσοτικός προσδιορισμός των βαρέων μετάλλων στο αργιλοπυριτικό ορυκτό περλίτη .....	34
3.2 Παρασκευή πρόδρομων υάλων .....	34
3.2.1 Το τριαδικό σύστημα SnO-FeO-P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> – Παρασκευή φωσφορικών υάλων .....	35
3.2.2 Παρασκευή βορικών υάλων .....	38
3.3 Υαλοποίηση αργιλοπυριτικών ορυκτών .....	39
3.3.1 Υαλοποίηση μοντοριλλονιτών .....	41
3.3.2 Υαλοποίηση περλίτη (perlite) μετά από την προσρόφηση ιόντων Cu <sup>2+</sup> , Pb <sup>2+</sup> .....	44
3.4 Παρασκευή υάλων αναφοράς (Glass@Me <sup>2+</sup> -x) .....	45
3.5 Τεχνικές χαρακτηρισμού που χρησιμοποιήθηκαν .....	46
3.5.1 Φασματοσκοπίες Υπερύθρου, Raman και Mössbauer .....	46
3.5.2 EDS, XRD και DTA ανάλυση .....	46
3.5.3 Διαστολομετρία (DIL) και Θερμομηχανική ανάλυση (TMA) .....	47
3.5.4 Πυκνότητα και Χημική Ανθεκτικότητα .....	48

3.5.5 Μελέτη της διαλυτότητας των βαρέων μετάλλων κατά τη διαλυτοποίηση της υάλου συναρτήσει της Θερμοκρασίας και του pH.....	49
3.5.6 Ατομική απορρόφηση και αναδιαλυτική βολταμετρία.....	50
3.5.7 Ανάλυση φασματικών ταινιών σε συνιστώσες κορυφές.....	51
ΜΕΡΟΣ Γ: ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ ΚΑΙ ΣΥΖΗΤΗΣΗ.....	53
Κεφάλαιο 4.....	55
Μελέτη δομής και ιδιοτήτων των υάλων του συστήματος SnO-FeO-P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> .....	55
4.1 Περίθλαση ακτίνων-X και στοιχειακή ανάλυση.....	55
4.2 Μελέτη δομής.....	57
4.2.1 Φασματοσκοπική μελέτη Mössbauer.....	58
4.2.2 Φασματοσκοπική μελέτη μέσου υπερύθρου (Mid-IR).....	60
4.2.3 Φασματοσκοπική μελέτη Raman.....	65
4.2.4 Σύνοψη των δομικών χαρακτηριστικών των υάλων SnO-FeO-P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> .....	68
4.3 Μελέτη ιδιοτήτων.....	69
4.3.1 Χημική ανθεκτικότητα.....	70
4.3.2 Θερμοκρασία ναλώδους μετάβασης.....	70
4.3.3 Πυκνότητες και μοριακοί όγκοι των παρασκευασθέντων υάλων.....	72
Κεφάλαιο 5.....	77
Μελέτη δομής υαλοποιημένων συστημάτων.....	77
5.1 Η δομή των βορικών υάλων xM <sub>2</sub> O·(1-x)B <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , όπου M = Li και Na.....	78
5.1.1 Φασματοσκοπική μελέτη Raman.....	78
5.1.2 Φασματοσκοπική μελέτη μέσου υπερύθρου (Mid-IR).....	81
5.2 Η δομή των πυριτικών υάλων xM <sub>2</sub> O·(1-x)SiO <sub>2</sub> , όπου M=Li & Na.....	83
5.2.1 Φασματοσκοπική μελέτη Raman.....	84
5.2.2 Φασματοσκοπική μελέτη μέσου υπερύθρου (Mid-IR).....	90
5.3 Μελέτη δομής του υαλοποιημένου συστήματος Glass@SWy_x.....	95
5.3.1 Φασματοσκοπική μελέτη Raman.....	96
5.3.2 Φασματοσκοπική μελέτη μέσου υπερύθρου (Mid-IR).....	100
5.4 Μελέτη δομής των υαλοποιημένων συστημάτων Glass@Zenith_x, Glass@ZenithCu_x και Glass@ZenithPb_x.....	103
5.4.1 Φασματοσκοπική μελέτη Raman.....	104
5.4.2 Φασματοσκοπική μελέτη μέσου υπερύθρου (Mid-IR).....	108
5.5 Μελέτη δομής των υαλοποιημένων συστημάτων Glass@PerliteCu_x και Glass@PerlitePb_x.....	112
5.5.1 Φασματοσκοπική μελέτη Raman.....	113
5.5.2 Φασματοσκοπική μελέτη μέσου υπερύθρου (Mid-IR).....	113
Κεφάλαιο 6.....	117
Μελέτη φυσικών και χημικών ιδιοτήτων υαλοποιημένων συστημάτων.....	117
6.1 Θερμοκρασία ναλώδους μετάβασης.....	117
6.1.1 Θερμοκρασία ναλώδους μετάβασης βορικών και πυριτικών υάλων.....	118
6.1.2 Θερμοκρασία ναλώδους μετάβασης υαλοποιημένων συστημάτων.....	119
6.2 Πυκνότητα - Συντελεστής θερμικής διαστολής.....	123
6.2.1 Πυκνότητα βορικών και πυριτικών υάλων.....	123
6.2.2 Συντελεστής θερμικής διαστολής βορικών και πυριτικών υάλων.....	124
6.2.3 Πυκνότητα – Συντελεστής θερμικής διαστολής υαλοποιημένων συστημάτων..	126
6.3 Χημική Ανθεκτικότητα.....	130
6.3.1 Χημική ανθεκτικότητα πυριτικών υάλων.....	131
6.3.2 Χημική ανθεκτικότητα βορικών υάλων.....	132
6.3.3 Χημική ανθεκτικότητα υαλοποιημένων συστημάτων.....	134
6.4 Μελέτη διαβρωμένων επιφανειών.....	139

6.4.1 Φωτογραφίες διαβρωμένων επιφανειών.....	139
6.4.2 Φάσματα υπερύθρου επιφανειακών προϊόντων διάβρωσης.....	143
Κεφάλαιο 7.....	149
Διαλυτότητα βαρέων μετάλλων.....	149
7.1 Διαλυτότητα βαρέων μετάλλων συναρτήσει της θερμοκρασίας.....	149
7.1.1 Διαλυτότητα ιόντων $Cu^{2+}$ και $Pb^{2+}$ που περιέχονται στα συστήματα <i>Glass@ZenithCu_x</i> και <i>Glass@ZenithPb_x</i> .....	150
7.1.2 Διαλυτότητα ιόντων $Cu^{2+}$ και $Pb^{2+}$ που περιέχονται στα συστήματα <i>Glass@PerliteCu_x</i> και <i>Glass@PerlitePb_x</i> .....	153
7.2 Διαλυτότητα βαρέων μετάλλων συναρτήσει του pH.....	156
7.2.1 Διαλυτότητα ιόντων $Cu^{2+}$ και $Pb^{2+}$ που περιέχονται στα συστήματα <i>Glass@ZenithCu_x</i> και <i>Glass@ZenithPb_x</i> .....	157
7.2.2 Διαλυτότητα ιόντων $Cu^{2+}$ και $Pb^{2+}$ που περιέχονται στα συστήματα <i>Glass@PerliteCu_x</i> και <i>Glass@PerlitePb_x</i> .....	159
7.2 Διαλυτότητα βαρέων μετάλλων από την αρχική βορική ύαλο.....	161
ΜΕΡΟΣ Δ: ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ.....	163
Σύνοψη - Συμπεράσματα.....	165
Περίληψη.....	171
Abstract.....	172
ΜΕΡΟΣ Ε: ΠΑΡΑΡΤΗΜΑΤΑ.....	173
Παράρτημα Α: Υαλοποίηση πραγματικών αποβλήτων.....	174
Παράρτημα Β: Φασματοσκοπικά βιβλιογραφικά δεδομένα.....	177
Παράρτημα Β: Φασματοσκοπικά βιβλιογραφικά δεδομένα.....	177
Παράρτημα Γ: Επιπλέον πειραματικά δεδομένα από το 6 <sup>ο</sup> Κεφάλαιο.....	179
Παράρτημα Δ: Επιπλέον πειραματικά δεδομένα από το 7 <sup>ο</sup> Κεφάλαιο.....	184
Βιβλιογραφία.....	189



# Εισαγωγή

Καθώς η βιομηχανική δραστηριότητα στην Ελλάδα αυξάνεται, παρατηρούνται ήδη έντονα τα σοβαρά προβλήματα ρύπανσης του υδροφόρου ορίζοντα. Χαρακτηριστικό παράδειγμα αποτελεί η μόλυνση του Ασωπού ποταμού με εξασθενές χρώμιο και άλλα τοξικά μέταλλα [1, 2]. Φυσικά το παράδειγμα αυτό δεν είναι το μοναδικό, αλλά ίσως είναι το περισσότερο γνωστό στον Ελλαδικό χώρο.

Η λύση στο πρόβλημα της μόλυνσης από τα βιομηχανικά απόβλητα έγκειται στο σχεδιασμό, τη μελέτη και τέλος την εφαρμογή κατάλληλων “απορρυπαντικών” τεχνολογιών. Οι τεχνολογίες αυτές θα πρέπει από τη μια να είναι αποτελεσματικές ως προς την κατεργασία και την απορρύπανση των αποβλήτων και από την άλλη να είναι οικονομικά συμφέρουσες, ώστε να μπορούν να εφαρμοστούν από τις βιομηχανίες.

Στο πνεύμα αυτό εγκρίθηκε στα πλαίσια του προγράμματος ενίσχυσης του ερευνητικού προσωπικού (ΠΙΕΝΕΔ) το έργο “Ανάπτυξη νέων συστημάτων και μεθοδολογιών αδρανοποίησης βαρέων μετάλλων με υαλοποίηση τροποποιημένων αργίλων”. Στόχος του έργου αυτού ήταν: (α) σε πρώτη φάση, η αξιοποίηση αργιλοπυριτικών ορυκτών ελληνικών συμφερόντων για την παγίδευση βαρέων μετάλλων. Το κομμάτι αυτό πραγματοποιήθηκε από τον κ. Παπαδά Ιωάννη υπό την επίβλεψη του Αναπληρωτή Καθηγητή κ. Δεληγιαννάκη στο Τμήμα “Διαχείριση Περιβάλλοντος και Φυσικών Πόρων” στο Αγρίνιο [3]. (β) Σε δεύτερη φάση, η παγίδευση ή η υαλοποίηση των αργιλοπυριτικών υλικών σε κατάλληλες υάλους χαμηλής θερμοκρασίας υαλώδους μετάβασης. Το κομμάτι αυτό αφορά στην παρούσα διδακτορική διατριβή.

Η επιλογή αργιλοπυριτικών ορυκτών, όπως ο μοντμοριλλονίτης και ο περλίτης, για την παγίδευση των βαρέων μετάλλων πραγματοποιήθηκε λαμβάνοντας υπόψη τις πολύ καλές προσροφητικές τους ιδιότητες [4-7] και το χαμηλό κόστος, καθώς η Ελλάδα είναι μια από τις μεγαλύτερες παραγωγούς χώρες στον κόσμο [8]. Στη συνέχεια, όμως, και επειδή αν τα ορυκτά αυτά αποθεθούν στο περιβάλλον, τα βαρέα μέταλλα μπορούν να διαρρεύσουν στο περιβάλλον εκ νέου, κρίνεται επιτακτική η ανάγκη για την παγίδευσή τους ή την υαλοποίησή τους σε υάλους με υψηλή χημική ανθεκτικότητα.

Στόχος λοιπόν της παρούσας διατριβής είναι να πραγματοποιηθεί η παγίδευση ή η υαλοποίηση των αργιλοπυριτικών ορυκτών που έχουν προσροφήσει βαρέα μέταλλα, με

γνώμονα δυο σημαντικούς παράγοντες: Πρώτον τα τελικά προϊόντα θα πρέπει να είναι χημικά σταθερά και φιλικά προς το περιβάλλον και δεύτερον θα πρέπει η διαδικασία της παγίδευσης ή της υαλοποίησης να πραγματοποιείται σε σχετικά χαμηλές θερμοκρασίες, έτσι ώστε η όλη διαδικασία να μην είναι απαγορευτικά ακριβή για τη μελλοντική της εφαρμογή από τις βιομηχανίες.

**ΜΕΡΟΣ Α: ΘΕΩΡΗΤΙΚΕΣ ΒΑΣΕΙΣ ΚΑΙ ΣΚΟΠΟΣ ΤΗΣ  
ΔΙΑΤΡΙΒΗΣ**





# Κεφάλαιο 1

## Συνοπτική επισκόπηση βασικών εννοιών

Το κεφάλαιο αυτό είναι ένα εισαγωγικό κεφάλαιο, σε βασικούς όρους και έννοιες που θα χρησιμοποιηθούν στην παρούσα διατριβή. Στόχο έχει τη συνοπτική παρουσίαση επιλεγμένων εννοιών και σε καμία περίπτωση δεν μπορεί να θεωρηθεί ως μια εξαντλητική παρουσίαση των εννοιών αυτών.

### 1.1 Τα βαρέα μέταλλα

Ως “βαρέα μέταλλα” ορίζονται τα μεταλλικά στοιχεία με ατομικό αριθμό μεταξύ του  $^{21}\text{Sc}$  και του  $^{84}\text{Po}$ . Συγκεκριμένα με τον όρο βαρέα μέταλλα, αναφερόμαστε σ’ όλα εκείνα τα μέταλλα που έχουν ειδικό βάρος μεγαλύτερο από εκείνο του  $\text{Fe}^{3+}$ , έχουν σχετικά υψηλή πυκνότητα και είναι τοξικά ή δηλητηριώδη σε χαμηλές συγκεντρώσεις.

#### 1.1.1 Τοξικότητα Βαρέων Μετάλλων

*Τοξικές ενώσεις* είναι οι ενώσεις που πάνω από ορισμένες συγκεντρώσεις και σε συγκεκριμένες φυσικοχημικές συνθήκες προκαλούν:

- ✓ μόνιμη αναστολή φυσιολογικών βιολογικών λειτουργιών
- ✓ παρέκκλιση από τη φυσιολογική βιολογική λειτουργία με τρόπο τέτοιο, ώστε να επέλθει μη αναστρέψιμη βλάβη.

Η τοξικότητα των βαρέων μετάλλων εξαρτάται από τη συγκέντρωσή τους, το είδος του μετάλλου, την ύπαρξη και τη συνεργιστική δράση άλλων μετάλλων και το είδος του οργανισμού.

Τα βαρέα μέταλλα έχουν την ικανότητα να εισέρχονται στο ανθρώπινο σώμα μέσω της αναπνοής, της κατάποσης και της επαφής μέσω του δέρματος. Μόλις

απορροφηθούν, διανέμονται στο σώμα από το κυκλοφορικό σύστημα. Ένα μέρος αυτών αποτίθεται επάνω σε συγκεκριμένα όργανα με μια διαδικασία που δε γίνεται εύκολα κατανοητή. Πολλά μέταλλα υποβάλλονται σε ένα χημικό μετασχηματισμό στο σώμα, που μπορεί μερικές φορές να τα καταστήσει λιγότερο τοξικά, αλλά σε άλλες περιπτώσεις μπορεί να οδηγήσει σε αύξηση της επιβλαβούς δυνατότητάς τους. Η σημαντικότερη διαδικασία για μια τέτοια θετική βιολογική εξέλιξη είναι ο σχηματισμός αδρανών μορίων και η διάσπαση ή η αποικοδόμηση των δεσμών με τον άνθρακα (μεθυλίωση/διμεθυλίωση).

Εάν για έναν οργανισμό η λήψη ενός μετάλλου είναι μεγαλύτερη από τη δυνατότητά του να το αποβάλλει, τότε θα συσσωρευτεί σε τοξικά επίπεδα. Τα βαρέα μέταλλα τείνουν να συσσωρευτούν σε διάφορους ιστούς του οργανισμού. Για παράδειγμα, το κάδμιο συσσωρεύεται κατά προτίμηση στα νεφρά, ο υδράργυρος στο συκώτι και ο μόλυβδος στο σκελετό. Η συσσώρευση μπορεί να συνεχιστεί σε όλη τη ζωή του οργανισμού και είναι η σημαντικότερη αιτία της χρόνιας τοξικότητας.

Η σειρά τοξικότητας διαφόρων βαρέων μετάλλων στον άνθρωπο είναι η ακόλουθη:  $Hg^{2+} > Cd^{2+} > Zn^{2+} > Ni^{2+} > Pb^{2+} > Cu^{2+} > As^{2+} > Cr^{2+} > Sn^{2+} > Fe^{3+} > Mn^{2+}$  [3].

### 1.1.2 Μόλυνση από τα Βαρέα Μέταλλα

Σήμερα η λειτουργία της βιομηχανίας είναι αναπόσπαστα συνδεδεμένη με τη χρήση τοξικών ουσιών, είτε ως πρώτες ύλες είτε ως καταλύτες. Στον **Πίνακα 1-1** φαίνεται η χρήση ορισμένων βαρέων μετάλλων σε διάφορους βιομηχανικούς τομείς. Υπολογίζεται ότι το 1997 η συνολική εκπομπή βαρέων μετάλλων από ανθρώπινες δραστηριότητες ήταν 383.429 τόνοι [9].

**Πίνακας 1-1:** Εκπομπές βαρέων μετάλλων από βιομηχανικές δραστηριότητες [3].

Βιομηχανικοί τομείς	As	Cd	Cr	Cu	Pb	Hg	Se	Zn
Μετάλλευση	X	X	X	X	X	X	X	X
Παραγωγή χρωμάτων		X		X	X	X	X	
Παραγωγή φυτοφαρμάκων	X			X	X	X		X

Ηλεκτρονικά εξαρτήματα			X	X	X	X	X	
Στεγνό καθαρίσµα	X		X	X		X		X
Επιφανειακή προετοιµασία			X	X				X
Χηµική βιοµηχανία						X		
Παραγωγή εκρηκτικών	X			X		X	X	
Παραγωγή πλαστικών/ελαστικών						X		X
Κατασκευή µπαταριών		X			X	X		
Φαρµακευτική βιοµηχανία	X					X		
Βιοµηχανία υφασµάτων			X					
Επεξεργασία πετρελαίου και άνθρακα	X				X			
Παραγωγή Χαρτιού						X		
Επεξεργασία δέρµατος			X					

Στον Πίνακα 1-2 δίνονται τα µέγιστα επιτρεπτά όρια ρύπανσης του περιβάλλοντος από τα βαρέα µέταλλα.

**Πίνακας 1-2:** Μέγιστα επιτρεπτά όρια βαρέων µετάλλων ρύπανσης στο περιβάλλον.

Ρυπαντής	Μέγιστο Επίπεδο Ρύπανσης πόσιµου νερού [mg/L] [10]	Οριακές τιμές βαρέων µετάλλων στο έδαφος [mg/Kg] (pH=6-7) [11]
Hg	0.002	1-1.5
Cd	0.005	1-3
Pb	0.015	50-300
Cu	1.3	50-140
Zn	5	150-300

## 1.2 Αργιλοπυριτικά προσροφητικά υλικά

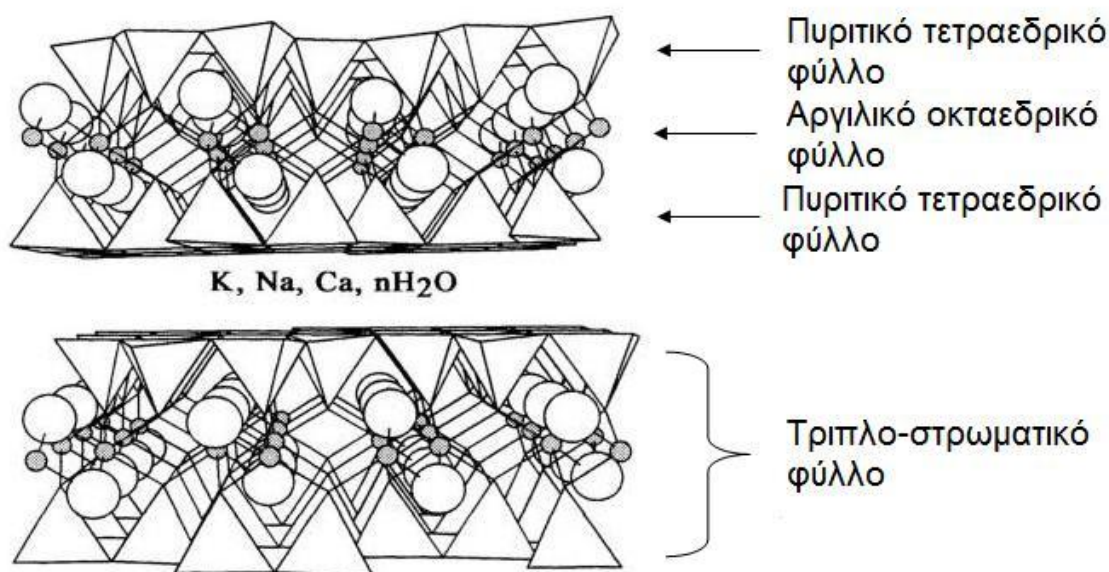
Ο όρος αργιλοπυριτικά προσροφητικά υλικά αναφέρεται σε υλικά που αποτελούνται κυρίως από αργίλιο, πυρίτιο και οξυγόνο και έχουν προσροφητικές ιδιότητες. Σ' αυτή την κατηγορία υλικών ανήκουν ο μοντμοριλλονίτης (βασικό ορυκτό συστατικό του μπετονίτη) και ο περλίτης, υλικά τα οποία χρησιμοποιήθηκαν για την προσρόφηση βαρέων μετάλλων [3] και τα οποία στη συνέχεια υαλοποιήθηκαν με σκοπό τη δημιουργία αδρανών, ανθεκτικών στην διάλυση και φιλικών προς το περιβάλλον υλικών [12].

### 1.2.1 Μοντμοριλλονίτης

Ο μοντμοριλλονίτης είναι ένα φυλλόμορφο αργιλοπυριτικό ορυκτό που ανήκει στην ομάδα των σμεκτιτών [4]. Οι βασικές δομικές μονάδες που το αποτελούν είναι τα τριπλοστρωματικά φύλλα που αποτελούνται από δύο φύλλα πυριτικών τετραέδρων  $\text{SiO}_4$  και από ένα φύλλο αργιλικών οκταέδρων  $\text{AlO}_6$ . Κάθε πυριτικό τετράεδρο μοιράζεται τα τρία οξυγόνα της βάσης του με τα γειτονικά του τετράεδρα και σχηματίζει κατ' αυτόν τον τρόπο ένα επίπεδο φύλλο. Να σημειωθεί εδώ πως οι κορυφές των τετραέδρων έχουν την ίδια διεύθυνση, ενώ οι βάσεις τους είναι ομοεπίπεδες. Έτσι τα μη γεφυρωμένα οξυγόνα που βρίσκονται στην κορυφή των τετραέδρων φορτίζουν αρνητικά τη μια πλευρά του φύλλου. Αντίστοιχα, κάθε αργιλικό οκτάεδρο μοιράζεται τέσσερα οξυγόνα με τα γειτονικά του οκτάεδρα και σχηματίζει κατ' αυτόν τον τρόπο ένα επίπεδο φύλλο. Τα υπόλοιπα δυο οξυγόνα είναι αγεφύρωτα και έχουν προσανατολισμό πάνω και κάτω από το φύλλο. Παρεμβολή ενός αργιλικού οκταεδρικού φύλλου ανάμεσα σε δυο πυριτικά τετραεδρικά φύλλα, με αμοιβαία συνεισφορά των αγεφύρωτων οξυγόνων, έχει ως αποτέλεσμα τον σχηματισμό ενός τριπλοστρωματικού φύλλου. Στην **Εικόνα 1.1** δίνεται η δομή του μοντμοριλλονίτη.

Στον μοντμοριλλονίτη παρατηρείται **ισόμορφη αντικατάσταση** των κατιόντων  $\text{Al}^{3+}$  από κατιόντα  $\text{Mg}^{2+}$ , με αποτέλεσμα την αρνητική φόρτιση του αργιλικού οκταεδρικού φύλλου και, συνεπώς, των τριπλοστρωματικών φύλλων. Το αρνητικό φορτίο δεν εντοπίζεται σε μια συγκεκριμένη περιοχή της επιφάνειας του οκταεδρικού φύλλου, αλλά κατανέμεται σε όλα τα επιφανειακά οξυγόνα και εξουδετερώνεται με προσρόφηση

κατιόντων σε ανταλλάξιμη μορφή στο χώρο ανάμεσα στα αργιλοπυριτικά φύλλα. Στον **Πίνακα 1-3** δίνεται η τυπική χημική σύσταση του μοντμοριλλονίτη.



**Εικόνα 1.1:** Η δομή του μοντμοριλλονίτη.

**Πίνακας 1-3:** Τυπική χημική σύσταση του μοντμοριλλονίτη [13].

Συστατικό	Περιεκτικότητα
SiO <sub>2</sub>	43.77%
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	18.57%
Na <sub>2</sub> O	1.13%
CaO	1.02%
H <sub>2</sub> O	36.09%

### 1.2.2 Περλίτης

Ο περλίτης είναι ένα άμορφο ηφαιστειακό γυαλί (με μικρή περιεκτικότητα σε αργιλοπυριτικά – κρυσταλλικά ορυκτά, όπως οι άστριοι) με σχετικά υψηλή περιεκτικότητα σε νερό, το οποίο σχηματίστηκε από την ταχύτατη ψύξη όξινης λάβας, που εγχύθηκε επιφανειακά ή υποθαλάσσια κατά τη διάρκεια ηφαιστειακών δραστηριοτήτων [8, 14-18]. Ένας πολύ σημαντικός παράγοντας που επέδρασε κατά τον σχηματισμό του περλίτη ήταν η παρουσία νερού και διαφόρων αερίων που παγιδεύτηκαν στη μάζα του, την στιγμή της ψύξης και στερεοποίησής του. Η ύπαρξη παγιδευμένου νερού στην μάζα του, το οποίο σε θερμοκρασίες 800-950°C εξατμίζεται, δίνει στον

περλίτη την ιδιότητά του να διογκώνεται. Στον **Πίνακα 1-4** δίνεται η τυπική χημική σύσταση του περλίτη.

Ο διογκωμένος περλίτης πέρα από τις πολλές χρήσεις του στη βιομηχανία, στις αγροτικές / κηπευτικές και κατασκευαστικές εφαρμογές χρησιμοποιείται και στην προστασία του περιβάλλοντος, χάρη στο μεγάλο πορώδες του και την υψηλή προσροφητική ικανότητά του. Μερικές από τις χρήσεις του περλίτη για περιβαλλοντικούς σκοπούς είναι για τη διήθηση αποβλήτων και λιπαντικών, για τη δέσμευση μολυσμένου υπεδάφους και για την απορρόφηση βιομηχανικών λαδιών και επικίνδυνων υγρών σε μολυσμένες περιοχές.

**Πίνακας 1-4:** Τυπική χημική σύσταση του περλίτη [19].

<b>Συστατικό</b>	<b>Περιεκτικότητα</b>
SiO <sub>2</sub>	70-75%
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	12-15%
Na <sub>2</sub> O	3-4%
K <sub>2</sub> O	3-5%
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.5-2%
MgO	0.2-0.7%
CaO	0.5-1.5%
H <sub>2</sub> O	3-5%

### 1.3 Οι ύαλοι

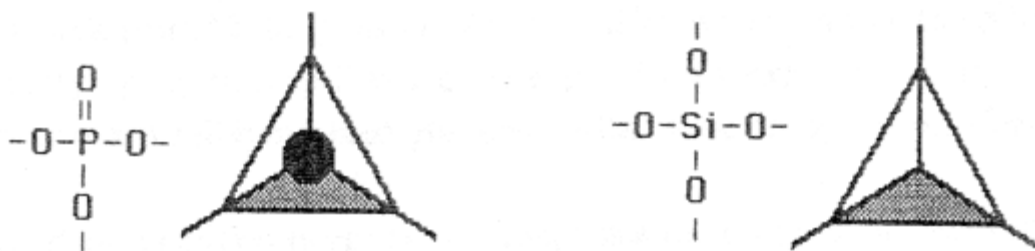
Οι πρώτες ύαλοι που γνώρισε ο άνθρωπος είναι εκείνες που δημιουργήθηκαν τυχαία από την τήξη της άμμου από ηφαιστειακές εκρήξεις. Μία τέτοια ύαλος, ο οψιδιανός χρησιμοποιείτο στην παλαιολιθική εποχή για την κατασκευή μαχαιριών και αιχμών βελών και δοράτων [20].

Σήμερα, η παραγωγή ύαλου γίνεται σε σύγχρονες βιομηχανικές μονάδες και είναι σημαντικός παράγοντας της οικονομίας κάθε αναπτυγμένης χώρας. Επιπλέον, πολλές ερευνητικές ομάδες ανά τον κόσμο εργάζονται πάνω στην ανακάλυψη νέων υάλων με

βελτιωμένες ιδιότητες και στην εύρεση καινοτόμων τεχνολογικών εφαρμογών των ήδη γνωστών συμβατικών υάλων.

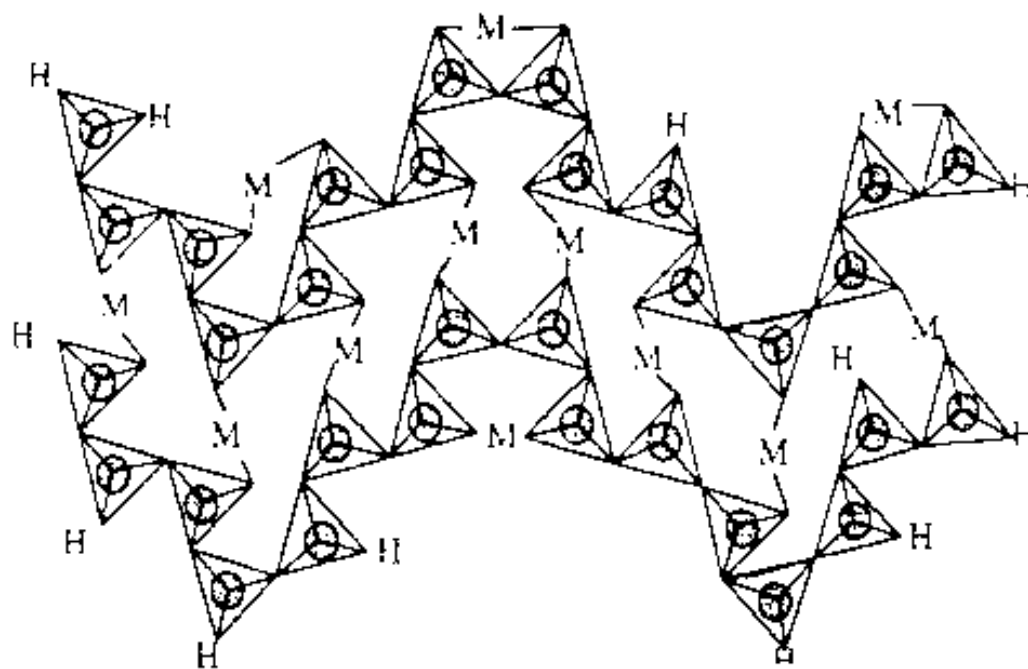
### 1.3.1 Η δομή των φωσφορικών και πυριτικών υάλων

Η δομή των υάλων είναι άμορφη και χαρακτηρίζεται από την απουσία της λεγόμενης τάξης ευρείας έκτασης (long range order). Οι πυριτικές και οι φωσφορικές ύαλοι αποτελούνται από τετραεδρικές δομικές μονάδες, **Εικόνα 1.2**, (ένα κεντρικό άτομο πυριτίου ή φωσφόρου συνδέεται με τέσσερα άτομα οξυγόνου), οι οποίες συνδέονται μέσω ατόμων οξυγόνου και σχηματίζουν ένα υαλώδες δίκτυο. Στις φωσφορικές ύαλους, το ένα από τα τέσσερα οξυγόνα σχηματίζει διπλό δεσμό με το άτομο του φωσφόρου, με αποτέλεσμα να υπάρχουν λιγότερες συνδέσεις στο πλέγμα. Έτσι, τα φωσφορικά τετράεδρα σχηματίζουν ένα επίπεδο δίκτυο, σε αντίθεση με τα πυριτικά τετράεδρα που σχηματίζουν ένα τρισδιάστατο πλέγμα [21].



**Εικόνα 1.2:** Σύγκριση των φωσφορικών και των πυριτικών τετραεδρικών μονάδων.

Η προσθήκη οξειδίων στις φωσφορικές ή πυριτικές ύαλους, όπως το οξείδιο του νατρίου ( $\text{Na}_2\text{O}$ ) ή το οξείδιο του μαγνησίου ( $\text{MgO}$ ), έχει ως αποτέλεσμα τη διάρρηξη των ομοιοπολικών δεσμών  $\text{Si-O-Si}$  ή  $\text{P-O-P}$  και τη δημιουργία ετεροπολικών δεσμών του τύπου  $\text{Si-O}^- - \text{Na}^+$  ή  $\text{P-O}^- - \text{Mg}^{2+} - \text{O}^- - \text{P}$ , **Εικόνα 1.3**. Τα οξείδια αυτά, που έχουν ως αποτέλεσμα την τροποποίηση του υαλώδους δικτύου, ονομάζονται υαλοτροποποιητές. Εξαιτίας της τροποποίησης των υάλων, παρουσιάζονται στο υαλώδες πλέγμα δυο είδη οξυγόνων: τα οξυγόνα που συνδέονται με τα άτομα του υαλοσχηματιστή με ομοιοπολικούς δεσμούς και ονομάζονται γεφυρωμένα οξυγόνα (bridging oxygens, BOs) και τα οξυγόνα που σχηματίζουν έναν ομοιοπολικό δεσμό με τα άτομα του υαλοσχηματιστή και έχουν ένα ελεύθερο ηλεκτρόνιο και ονομάζονται μη γεφυρωμένα οξυγόνα (non-bridging oxygens, NBOs).



⊗ = Οξυγόνο που συνδέεται με διπλό δεσμό με το κεντρικό άτομο του Ρ.

**Εικόνα 1.3:** Φωσφορικές αλυσίδες που συνδέονται μέσω δισθενών κατιόντων ( $M^{2+}$ ) [21].

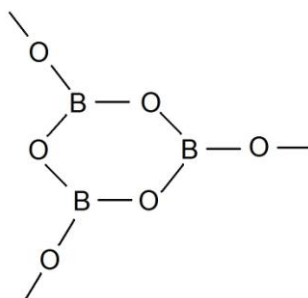
### 1.3.2 Η δομή των βορικών υάλων

Το οξείδιο του βορίου ( $B_2O_3$ ) μπορεί να θεωρηθεί ως το οξείδιο με τη μεγαλύτερη τάση σχηματισμού υάλου, καθώς το τήγμα του δεν κρυσταλλώνεται ακόμα και αν ψυχθεί με πολύ χαμηλές ταχύτητες ψύξης [22]. Εξαιτίας του πολύ μικρού του μεγέθους, το κατιόν του βορίου ( $B^{3+}$ ) μπορεί να χωρέσει στο τριγωνικό κενό που σχηματίζουν τρία άτομα οξυγόνου σε επαφή και να σχηματίσει μια τριγωνική μονάδα  $[BO_{3/2}]$ . Οι τριγωνικές αυτές μονάδες είναι οι βασικές δομικές μονάδες όλων των βορικών υάλων.

Θεωρείται πως ο βοροξολικός δακτύλιος (**Εικόνα 1.4**), που αποτελείται από τρεις  $[BO_{3/2}]$  μονάδες σε εξαγωνική διεύθετηση των έξι δεσμών B-O, αποτελεί τον κύριο τρόπο διεύθετησης των βορικών δομικών μονάδων. Ο βοροξολικός δακτύλιος είναι ιδιαίτερα σταθερός, εξαιτίας του πιθανού απεντοπισμού των ηλεκτρονίων στους π δεσμούς των p τροχιακών του βορίου και του οξυγόνου (τα p τροχιακά είναι κάθετα στο επίπεδο που σχηματίζουν τα άτομα του βορίου και του οξυγόνου στον βοροξυλικό δακτύλιο). Σε γενικές γραμμές, λοιπόν, η δομή των βορικών υάλων αποτελείται σε μεγάλο βαθμό (80%

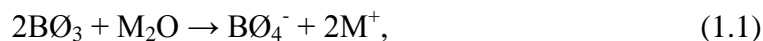


των ατόμων βορίου ή περισσότερο) από βοροξυλικές μονάδες οι οποίες συνδέονται μεταξύ όπως μέσω απλών τριγωνικών βορικών μονάδων,  $\text{BO}_3$ .



**Εικόνα 1.4:** Βοροξολικός δακτύλιος.

Ποιες είναι όπως οι δομικές αλλαγές που επιφέρει η τροποποίηση όπως βορικές υάλους; Εφόσον το άτομο του βορίου παρουσιάζει έλλειψη ηλεκτρονίων όπως τριγωνικές μονάδες  $[\text{BO}_{3/2}]$  (έχει έξι ηλεκτρόνια στην εξωτερική του στοιβάδα), μπορεί να δεχτεί άλλα δυο ηλεκτρόνια μέσω όπως ημιπολικού δεσμού (dative bond). Αυτό μπορεί να συμβεί εφόσον στην σύνθεση όπως υάλου προστεθεί κάποιο οξείδιο – υαλοτροποποιητής ( $\text{M}_2\text{O}$ ,  $\text{M}=\text{αλκάλιο}$ ). Με αυτόν τον τρόπο σχηματίζονται οι τετραεδρικές δομικές μονάδες  $[\text{BO}_{4/2}]$  όπως βορικές υάλους, όπως φαίνεται και στην πιο κάτω αντίδραση:



όπου  $\emptyset$  = γεφυρωμένο άτομο οξυγόνου.

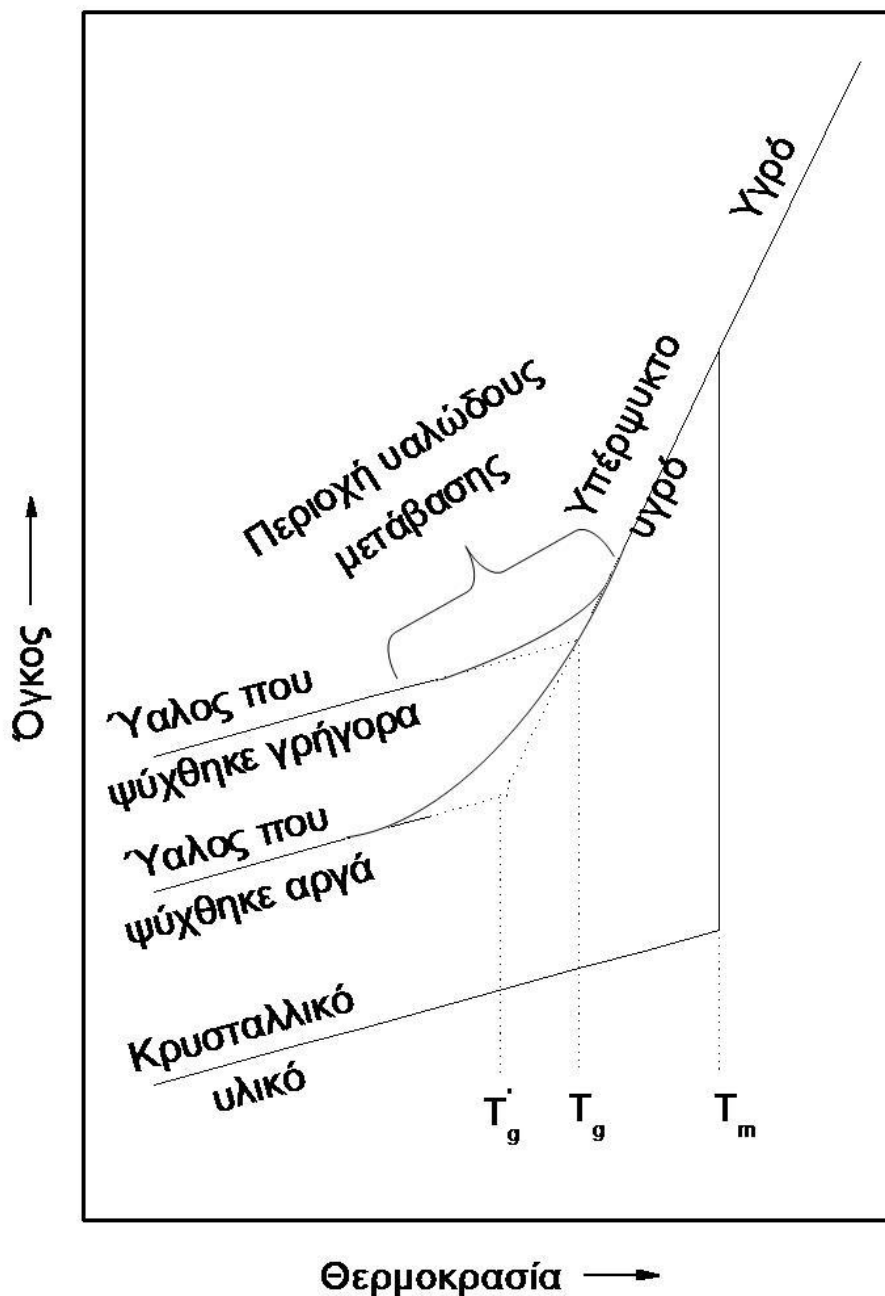
Στην απλή περίπτωση των δυαδικών αλκαλικών βορικών μονάδων, η προσθήκη του αλκαλίου αρχικά επιφέρει τη μετατροπή των τριαδικών βορικών μονάδων σε τετράεδρα με ταυτόχρονη συνδιάταξη του  $\text{O}^{2-}$  σε δυο τριγωνικές μονάδες. Ο σχηματισμός των τετραεδρικών βορικών μονάδων συνεχίζεται έως ότου το 50% των τριγωνικών βορίων έχουν μετατραπεί σε τετραεδρικά. Όταν το ποσοστό του αλκαλίου αυξηθεί περαιτέρω, η συγκέντρωση των τετραεδρικών βορικών μονάδων μειώνεται ταχέως. Η σύσταση στην οποία τα τριγωνικά βόρια ισούνται σε αριθμό με τα τετραεδρικά βόρια είναι η διβορική και αντιστοιχεί σε αναλογία 0.33% κατά mol του αλκαλικού οξειδίου.

### 1.3.3 Σχηματισμός υάλου

Συνήθως ο σχηματισμός υάλου πραγματοποιείται με τη γρήγορη ψύξη μιας τηγμένης μάζας με τέτοιο τρόπο ώστε να υπερβεί το σημείο κρυστάλλωσης ( $T_m$ ) και να στερεοποιηθεί στην περιοχή υαλώδους μετάβασης (ή μετάπτωσης). Η **θερμοκρασία**

υαλώδους μετάβασης ή μετάπτωσης ( $T_g$ ) είναι η θερμοκρασία πάνω από την οποία η ύαλος αρχίζει να συμπεριφέρεται σαν ιξωδοελαστικό στερεό.

Ο σχηματισμός υάλου περιγράφεται από το διάγραμμα της ενθαλπίας ή του γραμμομοριακού όγκου σαν συνάρτηση της θερμοκρασίας (Εικόνα 1.5). Η αύξηση της θερμοκρασίας ενός κρυσταλλικού υλικού προκαλεί τη διαστολή του έως την θερμοκρασία τήξης ( $T_m$ ), όπου και παρατηρείται θερμοδυναμική ισορροπία με το τήγμα του. Κατά την αντίστροφη διαδικασία, δηλαδή κατά την ψύξη ενός τήγματος, η μείωση των ατομικών αποστάσεων επιφέρει γραμμική μείωση του όγκου. Όταν το τήγμα



Εικόνα 1.5: Ο όγκος σαν εξάρτηση της μεταβολής της θερμοκρασίας [23].

προσεγγίσει τη θερμοκρασία κρυστάλλωσης ( $T_m$ ), έχει τη δυνατότητα να επιλέξει μεταξύ δυο διαφορετικών οδών. Αν ο ρυθμός ψύξης είναι αργός και το τήγμα διαθέτει αρκετό χρόνο ώστε να υπάρξει αναδιάταξη των ατόμων, τα άτομα του τήγματος καθώς θα χάνουν την κινητική τους ενέργεια, θα διευθετηθούν στη δομή ελάχιστης ενέργειας και θα δώσουν κατά αυτόν τον τρόπο ένα κρυσταλλικό υλικό.

Αν ο ρυθμός ψύξης του τήγματος είναι μεγάλος ή αν το ιξώδες του τήγματος είναι τέτοιο που δεν επιτρέπει την κρυστάλλωση, τότε το τήγμα εξακολουθεί να ψύχεται και περνά στη μετασταθή και υπέρψυκτη κατάσταση. Ο όγκος του υπέρψυκτου υγρού θα μειώνεται συνεχόμενα όσο το τήγμα συνεχίζει να ψύχεται και το ιξώδες θα αυξάνεται, με συνέπεια το σύστημα να μην μπορεί πλέον να αποκριθεί με την ίδια ευκολία στον ρυθμό ψύξης. Στο σημείο αυτό οι ατομικές κινήσεις “παγώνουν” και τα άτομα “παγιδεύονται” σε καθορισμένες θέσεις, δεδομένου ότι δεν διαθέτουν αρκετό χρόνο για να αναδιαταχθούν. Τέλος, η περαιτέρω ψύξη οδηγεί σε στερεοποίηση και στον σχηματισμό υάλου, όταν το τήγμα αποκτήσει ιξώδες της τάξης των  $10^{13}$  Poises. Το φαινόμενο της στερεοποίησης υάλου λαμβάνει χώρα σε μια περιοχή θερμοκρασιών, η οποία ονομάζεται περιοχή υαλώδους μετάβασης ή θερμοκρασία υαλώδους μετάβασης ( $T_g$ ).

Εφόσον η θερμοκρασία στην οποία ο όγκος παρεκκλίνει από τον όγκο του υπέρψυκτου υγρού εξαρτάται από το ιξώδες του υπέρψυκτου υγρού, η χρήση μικρότερου ρυθμού ψύξης θα οδηγήσει στην παρέκκλιση του όγκου από την ισορροπία σε μικρότερη θερμοκρασία. Έτσι η περιοχή θερμοκρασιών της υαλώδους μετάβασης θα μετατοπιστεί σε χαμηλότερες θερμοκρασίες. Ενδεικτικά στην **Εικόνα 1.5** παρουσιάζεται η εξάρτηση της  $T_g$  από το ρυθμό ψύξης: Υψηλότερος ρυθμός ψύξης οδηγεί στην υαλοποίηση σε υψηλότερή  $T_g$  καθώς, και σε υάλους με μεγαλύτερο γραμμομοριακό όγκο και άρα μικρότερη πυκνότητα.

#### **1.3.4 Χημική ανθεκτικότητα και πυκνότητα των υάλων**

Ως **χημική ανθεκτικότητα** των υάλων, αναφέρεται η ικανότητα των υάλων να διατηρούν τη δομή και τις ιδιότητές τους όταν εκτεθούν σε φυσικούς ή χημικούς παράγοντες, όπως ρύποι, υγρασία, οξέα κτλ. Η χημική ανθεκτικότητα των υάλων εξαρτάται από τη δομή τους και αυτή με τη σειρά της εξαρτάται από τη σύσταση.

Ο χαλαζίας, που είναι σχεδόν καθαρή πυριτική ύαλος, παρουσιάζει πάρα πολύ καλή χημική ανθεκτικότητα. Η προσθήκη προσμίξεων, υαλοτροποποιητών αλλά και

άλλων οξειδίων, που έχει ως κύριο στόχο την αύξηση της κατεργασιμότητάς τους σε χαμηλότερες θερμοκρασίες, μειώνει τη χημική ανθεκτικότητα των πυριτικών υάλων. Παρόλα αυτά, οι πυριτικές υάλτοι θεωρούνται αδρανή υλικά και παρουσιάζουν υψηλή ανθεκτικότητα στη διάβρωση [24].

Αντίθετα στις φωσφορικές υάλους, που είναι ιδιαίτερα υγροσκοπικές, η προσθήκη οξειδίων βελτιώνει τη χημική τους ανθεκτικότητα. Αυτό έχει αποδοθεί σε δυο παράγοντες [25]: (α) Είτε το οξείδιο που προστίθεται λειτουργεί σαν υαλοτροποποιητής, οπότε το πολυμερικό δίκτυο αποπολυμερίζεται και δημιουργούνται περισσότερο ανθεκτικοί ετεροπολικοί δεσμοί ανάμεσα στα μη γεφυρωμένα οξυγόνα και τα κατιόντα του υαλοτροποποιητή. (β) Είτε λειτουργεί σαν υαλοσχηματιστής και δημιουργεί ομοιοπολικούς δεσμούς, οι οποίοι είναι περισσότερο ανθεκτικοί από τους δεσμούς P-O-P. Η χημική ανθεκτικότητα των υάλων συνήθως εξετάζεται μέσω του ρυθμού διάλυσης ( $D_R$ : dissolution rate) σε δεδομένη θερμοκρασία [25]. Ο ρυθμός διάλυσης ορίζεται σαν την απώλεια βάρους (g) προς την επιφάνεια του υλικού ( $\text{cm}^2$ ) και προς τον χρόνο (min) και υπολογίζεται από την πιο κάτω εξίσωση:

$$D_R = \frac{\Delta W}{S * t} \quad (1.2)$$

όπου  $\Delta W$  = απώλεια βάρους σε g

$S$  = επιφάνεια του δοκιμίου σε  $\text{cm}^2$

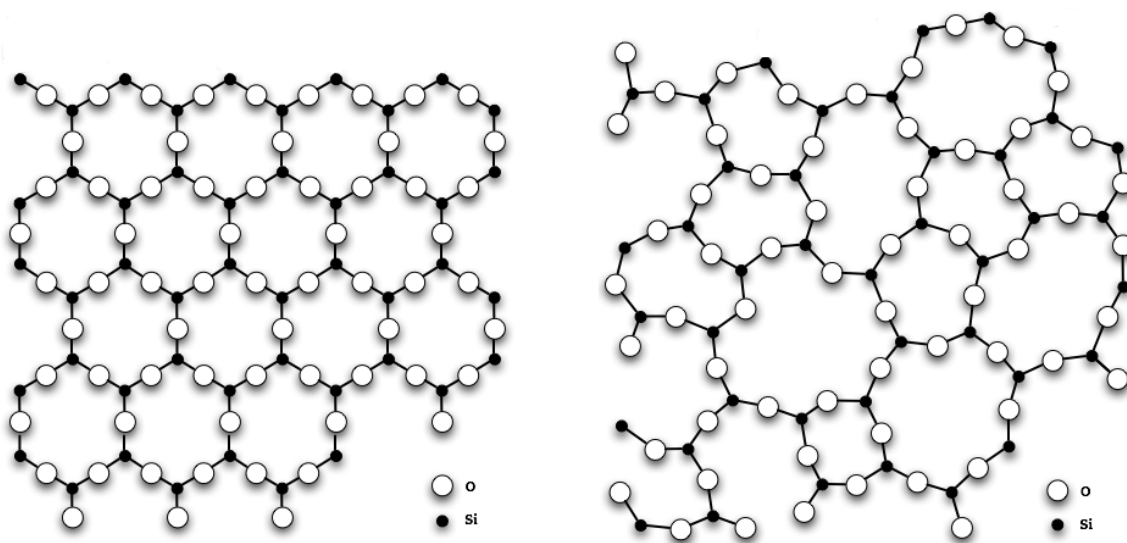
$t$  = χρονικό διάστημα σε min

Η **πυκνότητα** υλικών ακανόνιστου σχήματος υπολογίζεται με τη μέθοδο του Αρχιμήδη. Η μέθοδος αυτή, γνωστή από την αρχαιότητα, συνίσταται στα εξής απλά βήματα. Αρχικά μετράται η μάζα του υλικού (στη συγκεκριμένη περίπτωση, της υάλου) στον αέρα ( $m_{\text{αέρα}}$ ), σε ζυγό ακριβείας. Στη συνέχεια, το υλικό βυθίζεται σε νερό και μετράται ξανά η μάζα του ( $m_{\text{νερό}}$ ). Η διαφορά μάζας που παρατηρείται οφείλεται στην άνωση και ισούται με τη μάζα του νερού που έχει μετατοπιστεί. Επειδή το νερό έχει πυκνότητα  $1\text{g/cm}^3$ , αυτή η διαφορά μάζας ισούται με τον όγκο του νερού που έχει μετατοπιστεί, δηλαδή με τον όγκο της υάλου που έχει βυθίσει στο νερό. Η ζητούμενη πυκνότητα υπολογίζεται διαιρώντας την αρχική μάζα με τη διαφορά μάζας, όπως φαίνεται και στον πιο κάτω τύπο:

$$d = \frac{m_{\text{αέρα}}}{m_{\text{αέρα}} - m_{\text{νερό}}} \quad (1.3)$$

Η πυκνότητα των υάλων είναι μικρότερη από την αντίστοιχη πυκνότητα των κρυσταλλικών υλικών ίδιας σύστασης, καθώς οι υάλιοι αποτελούνται από μια περισσότερο ανοιχτή δομή. Αυτό φαίνεται στην **Εικόνα 1.6**, όπου φαίνεται καθαρά πως η δομή του κρυσταλλικού οξειδίου του πυριτίου (αριστερά) είναι περισσότερο συμπαγής από την υαλώδη δομή του οξειδίου του πυριτίου (δεξιά).

Ο Shelby [23] περιγράφει τη δομή των υάλων σαν ένα σφουγγαράκι και υποστηρίζει πως η εισαγωγή υαλοτροποποιητών στη σύστασή τους, έχει ως αποτέλεσμα οι υαλοτροποποιητές να καλύπτουν τα ανοίγματα στη δομή της υάλου και να δημιουργούν μια περισσότερο συμπαγή δομή με μεγαλύτερη πυκνότητα.



**Εικόνα 1.6:** Το κρυσταλλικό (αριστερά) και το άμορφο (δεξιά) οξείδιο του πυριτίου.

## 1.4 Υαλοποίηση αποβλήτων

Η μετατροπή σε κεραμικά προϊόντα είναι μια θερμική μέθοδος για τον σχηματισμό ωφέλιμων προϊόντων από σκωρίες και λάσπες αποβλήτων με χαμηλή συγκέντρωση σε τοξικά μέταλλα ή σε τοξικά μέταλλα που βρίσκονται μαζί με οργανικούς ρύπους [26]. Τα κεραμικά προϊόντα που μπορούν να παρασκευαστούν καταλαμβάνουν ένα μεγάλο εύρος προϊόντων από υλικά υψηλής αξίας, όπως λειαντικά και αρχιτεκτονικούς λίθους (architectural stone = πέτρες που χρησιμοποιούνται για να

καλύψουν επιφάνειες τοίχων), έως υλικά χαμηλής αξίας, όπως τα μείγματα αδρανών στα τσιμέντα.

Η τεχνολογία αυτή, μέσω της θέρμανσης, συμβάλλει στην οξειδωση, την πυροσυσσωμάτωση (sintering) και την τήξη, και με αυτόν τον τρόπο μετατρέπει μεγάλο εύρος αποβλήτων σε υαλώδη ή πετρώδη υλικά. Η ενέργεια που χρειάζεται για την τήξη των αποβλήτων μπορεί να προέλθει από την οξειδωση των πρώτων υλών ενισχυμένη από καύση φυσικών καυσίμων ή ηλεκτρική ενέργεια. Μια τυπική διαδικασία υαλοποίησης ανακυκλώνει τους αέριους ρύπους και τους επιστρέφει στην τροφοδοσία του φούρνου, ώστε να ελαχιστοποιηθούν τα απόβλητα δεύτερης γενεάς. Το τελικό αποβαλλόμενο στερεό μπορεί να μορφοποιηθεί σε κεραμικά προϊόντα.

Τα απόβλητα που είναι επιδεκτικά σε υαλοποίηση περιλαμβάνουν τους ρύπους που συγκρατώνται στα φίλτρα (filter cakes), στη άμμος χυτηρίων η οποία έχει μολυνθεί κατά τη χρήση της ως καλούπι (foundry sand), στην τέφρα και στις λάσπες των αποβλήτων. Επίσης, η διαδικασία της υαλοποίησης μπορεί να εφαρμοστεί και σε ανόργανους ρύπους που περιέχουν κάδμιο, χρώμιο, κοβάλτιο, χαλκό, μόλυβδο, νικέλιο, βανάδιο και ψευδάργυρο.

Η παρουσία πτητικών μετάλλων στα απόβλητα περιπλέκει τη διαδικασία της υαλοποίησης, καθώς μεταλλικοί ατμοί παράγονται στην έξοδο των αερίων. Μέταλλα, όπως ο υδράργυρος και το βηρύλλιο, τα οποία περνούν στην αέρια φάση κατά την υαλοποίηση δεν είναι επιδεκτικά σε τέτοιου είδους επεξεργασία. Απόβλητα τα οποία περιέχουν αρσενικό απαιτούν ένα συνδυασμό προεπεξεργασίας και ειδικών συνθηκών κατεργασίας, καθώς και συστήματα επεξεργασίας των αερίων για να ελαχιστοποιηθεί η εξάτμιση του αρσενικού.

Στη διεθνή βιβλιογραφία απαντάται πληθώρα διαδικασιών θερμικής μετατροπής πυριτικών υλικών που περιέχουν τοξικά μέταλλα και οργανικά απόβλητα σε κεραμικά προϊόντα. Συγκεκριμένα, ιπτάμενη τέφρα [27, 28], άμμος η οποία περιέχει σκωρία [29] και χώματα μολυσμένα από πετρελαϊκά προϊόντα [30] έχουν χρησιμοποιηθεί για την παρασκευή τούβλων. Άλλα παραδείγματα περιλαμβάνουν τη χρήση της ιπτάμενης τέφρας για την παραγωγή αδρανών στα τσιμέντα [31, 32] και την υαλοποίηση αποβλήτων που περιέχουν τοξικά μέταλλα για τη δημιουργία υλικών πλήρωσης.

Στα πλεονεκτήματα της μεθόδου περιλαμβάνονται:

- η παραγωγή προϊόντων υψηλής χημικής ανθεκτικότητας, που χαρακτηρίζονται ως μη επικίνδυνα

- η μείωση του όγκου των αποβλήτων
- η καταστροφή των οργανικών αποβλήτων από την υψηλή θερμοκρασία.

Στα μειονεκτήματα της μεθόδου περιλαμβάνονται:

- το υψηλό ενεργειακό κόστος, το οποίο δεν μπορεί να ισοσταθμιστεί από την αξία των παραγόμενων προϊόντων. Βέβαια, ένα μέρος αυτού καλύπτεται από τη μείωση του κόστους “απόρριψης” των αποβλήτων.
- η δημιουργία μεγάλων όγκων αερίων, τα οποία πρέπει να ελεγχθούν και να καθαριστούν.

## 1.5 Φασματοσκοπικές μέθοδοι

Η φασματοσκοπική μελέτη, η μελέτη δηλαδή της αλληλεπίδρασης της ηλεκτρομαγνητικής ακτινοβολίας και της ύλης, είναι ένα από τα πιο δυνατά εργαλεία της επιστήμης των υλικών. Με την κατάλληλη χρήση των φασματοσκοπικών τεχνικών, μπορούν να εξαχθούν πολύτιμες πληροφορίες για τη δομή των υλικών. Ακολουθεί μια σύντομη αναφορά στις τεχνικές φασματοσκοπίας που χρησιμοποιήθηκαν στην παρούσα εργασία.

### 1.5.1 Φασματοσκοπία υπερύθρου (IR)

Η φασματοσκοπία υπερύθρου (IR), περιλαμβάνει την καταγραφή φασμάτων απορρόφησης ηλεκτρομαγνητικής ακτινοβολίας μήκους κύματος από  $4000\text{cm}^{-1}$  έως  $400\text{cm}^{-1}$  (mid-IR) [33]. Πότε όμως αναμένεται να φανεί απορρόφηση στην περιοχή του υπερύθρου και με ποια διαδικασία συμβαίνει αυτό;

Όταν η ενέργεια που μεταφέρει η υπέρυθρη ακτινοβολία είναι ακριβώς αυτή που χρειάζεται ένα μόριο για να διεγερθεί σε μια υψηλότερη δονητική ή περιστροφική ενεργειακή κατάσταση, τότε θα συμβεί απορρόφηση της ακτινοβολίας από το υλικό. Ο κάθε δεσμός ανάλογα με την ισχύ του και τη μάζα των ατόμων που τον αποτελούν απαιτεί διαφορετική ενεργειακή συνεισφορά για να διεγερθεί. Κατά αυτό τον τρόπο, μπορούν να αποδοθούν οι απορροφήσεις της υπέρυθρης ακτινοβολίας σε συγκεκριμένους δεσμούς. Σε αυτό μπορούν να βοηθήσουν οι παρακάτω κανόνες:

- 1) Οι δονήσεις έκτασης για τα ίδια άτομα αναμένονται σε υψηλότερες συχνότητες απ' ότι οι δονήσεις παραμόρφωσης.
- 2) Για τις δονήσεις έκτασης, όσο υψηλότερη είναι η τάξη ενός δεσμού, τόσο μεγαλύτερη είναι η συχνότητα δόνησής του.
- 3) Όσο ελαφρύτερα είναι τα άτομα που συμμετέχουν σε μια δόνηση, τόσο υψηλότερη είναι η συχνότητα αυτής της δόνησης.

Βέβαια δεν είναι όλες οι δονήσεις ενεργές στο υπέρυθρο. Για να είναι μια δόνηση ενεργή στο υπέρυθρο θα πρέπει να ισχύουν οι πιο κάτω κανόνες:

- 1) Η δόνηση πρέπει να επιφέρει μεταβολή στη διπολική ροπή του μορίου και
- 2) Για να είναι επιτρεπτή μια δονητική μετάπτωση πρέπει, η διαφορά στον δονητικό κβαντικό αριθμό να είναι  $\pm 1$ .

### **1.5.2 Φασματοσκοπία Raman**

Η φασματοσκοπία Raman, όπως και η φασματοσκοπία υπέρυθρου, μελετά τις δονήσεις των μορίων [33]. Σε αντίθεση όμως με τη φασματοσκοπία υπέρυθρου, στη φασματοσκοπία Raman δεν μελετώνται τα φάσματα απορρόφησης της υπέρυθρης ακτινοβολίας αλλά τα φάσματα σκέδασης της ορατής ακτινοβολίας. Η φασματοσκοπία Raman στηρίζεται στο φαινόμενο της σκέδασης Raman. Η σκέδαση Raman λαμβάνει χώρα όταν ένα μόριο απορροφά ενέργεια, διεγείρεται και, στη συνέχεια, κατά την αποδιέγερση, εκπέμπει ακτινοβολία μικρότερης ή μεγαλύτερης συχνότητας από την απορροφημένη. Η διαφορά ενέργειας που καταγράφεται στα φάσματα Raman αντιστοιχεί σε δονητική ενέργεια διέγερσης ή αποδιέγερσης.

Για να είναι μια δόνηση ενεργή στο Raman, θα πρέπει να επιφέρει αλλαγή στην πολικότητα του μορίου. Επίσης, οι συμμετρικές δονήσεις εμφανίζουν έντονες φασματικές γραμμές, ενώ οι μη συμμετρικές δονήσεις δίνουν συνήθως ασθενείς και, ορισμένες φορές, πολύ ασθενείς φασματικές γραμμές.

Από τη θεωρία ομάδων είναι γνωστό ότι, για τα μόρια που έχουν κέντρο συμμετρίας, ισχύει ο κανόνας του αμοιβαίου αποκλεισμού. Ο κανόνας αυτός δηλώνει ότι, εάν ένα μόριο έχει κέντρο συμμετρίας, τότε οι δονήσεις του που είναι ενεργές στο Raman θα είναι ανενεργές στο υπέρυθρο και οι δονήσεις που είναι ενεργές στο υπέρυθρο θα είναι ανενεργές στο Raman. Για τα μόρια που δεν έχουν κέντρο συμμετρίας, κάποιες από τις δονήσεις μπορεί να είναι ενεργές και στο Raman και στο υπέρυθρο, ενώ άλλες θα είναι



ενεργές μόνο στο Raman ή μόνο στο υπέρυθρο. Από τα παραπάνω συμπεραίνεται ότι οι φασματοσκοπίες υπέρυθρου και Raman λειτουργούν συμπληρωματικά στη μελέτη της δομής των υλικών.

### **1.5.3 Φασματοσκοπία Mössbauer**

Σε αντίθεση με τις φασματοσκοπίες υπέρυθρου και Raman, η φασματοσκοπία Mössbauer δεν ασχολείται με τις δονήσεις των δεσμών των ατόμων αλλά με τις ενεργειακές μεταπτώσεις των πυρήνων των ατόμων.

Το φαινόμενο Mössbauer, (ανακαλύφθηκε το 1958 από τον R.L. Mössbauer), είναι ένα φαινόμενο συντονισμού της απορροφημένης και της εκπεμπόμενης πυρηνικής ακτινοβολίας. Ειδικότερα, όταν οι πυρήνες εκπομπής και απορρόφησης βρίσκονται καλά 'δεμένοι' μέσα σε ένα κρυσταλλικό στερεό, τότε σημαντικό ποσοστό των ακτίνων-γ εκπέμπεται χωρίς ανάκρουση [34].

Το φάσμα Mössbauer παράγεται όταν οι ακτίνες-γ που εκπέμπει μια κινούμενη πηγή χωρίς ανάκρουση περνούν από ένα υλικό που περιέχει πυρήνες ίδιους με αυτούς της πηγής. Η διέλευση των ακτίνων-γ στην κατεύθυνση της δέσμης σε συγκεκριμένες ταχύτητες της πηγής θα είναι μικρότερη λόγω της συντονισμένης απορρόφησης από τους πυρήνες του υπό μελέτη υλικού. Η ακτινοβολία που διέρχεται μέσα από το δείγμα (%T) μετράται σαν συνάρτηση της ταχύτητας της πηγής [34].

Μέσω της φασματοσκοπίας Mössbauer, μπορούν να μελετηθούν οι αλληλεπιδράσεις του πυρήνα με το ατομικό και κρυσταλλικό περιβάλλον του και να εξαχθούν πληροφορίες για την κατάσταση στην οποία βρίσκεται, όπως το σθένος και η κρυσταλλική διευθέτηση. Οι τρεις παράμετροι που μπορούν να εξαχθούν από την φασματοσκοπία Mössbauer και να μας δώσουν τις πληροφορίες αυτές είναι [34]:

- 1) Η ισομερής ή χημική μετατόπιση ( $\delta$ ), που είναι αποτέλεσμα της αλληλεπίδρασης του φορτίου του πυρήνα με τα s ηλεκτρόνια του ατόμου. Ο παράγοντας αυτός εκφράζει τη διαφορά στο χημικό περιβάλλον της πηγής και του απορροφητή (υπό μελέτη υλικό) και επιτρέπει να εξαχθούν σημαντικές πληροφορίες για το χημικό περιβάλλον του πυρήνα που μελετάται, όπως το σθένος.
- 2) Η τετραπολική αλληλεπίδραση ( $\Delta$ ), που οφείλεται στην απόκλιση της κατανομής του πυρηνικού φορτίου από τη σφαιρική κατανομή. Η απόκλιση αυτή εκφράζεται από την ηλεκτρική τετραπολική ροπή, η οποία εξαρτάται από τη συμμετρία των

φορτίων γύρω από τον πυρήνα και επιτρέπει να εξαχθούν πληροφορίες για την κρυσταλλική συμμετρία της ένωσης.

- 3) Η μαγνητική αλληλεπίδραση (H) είναι το μαγνητικό πεδίο H που 'αισθάνεται' ο πυρήνας και επιτρέπει να εξαχθούν πληροφορίες για τις μαγνητικές ιδιότητες του υλικού.

## Κεφάλαιο 2

# Σκοπός της διατριβής και υφιστάμενο επίπεδο γνώσεων

Η συνεχής αύξηση των ποσοτήτων των τοξικών ουσιών που διαχέονται στο περιβάλλον λόγω της σύγχρονης ανάπτυξης της βιομηχανικής δραστηριότητας και λόγω της συσσώρευσης δραστηριοτήτων στα αστικά κέντρα, καθιστά επιτακτική την ανάγκη κατάλληλης επεξεργασίας των αποβλήτων πριν την διάθεσή τους [35]. Η ρύπανση που προκαλούν στο περιβάλλον τα βαρέα μέταλλα είναι αντιστρόφως ανάλογη με την ποσοστιαία αναλογία που έχουν στο γήινο περιβάλλον. Μέταλλα, όπως το κάδμιο, το εξασθενές χρώμιο, ο μόλυβδος, ο υδράργυρος, είναι εξαιρετικά τοξικά ενώ άλλα, όπως ο ψευδάργυρος και ο χαλκός, συσσωρεύονται σταδιακά στον ανθρώπινο οργανισμό και προκαλούν σημαντικές βλάβες όταν ξεπεράσουν ορισμένα όρια. Μία σοβαρή πηγή ρύπανσης είναι οι μονάδες επιμετάλλωσης. Τα υγρά απόβλητα τους είναι συνήθως όξινα και περιέχουν κατιόντα βαρέων μετάλλων και τοξικά ανιόντα. Στις περισσότερες μονάδες επιμετάλλωσης του Ελλαδικού χώρου, τα απόβλητα διατίθενται χωρίς καμία επεξεργασία στο αστικό αποχετευτικό δίκτυο, κυρίως λόγω του υψηλού κόστους της εγκατάστασης και εφαρμογής απορρυπαντικής τεχνολογίας. Οι υπάρχουσες μέθοδοι για την αφαίρεση των βαρέων μετάλλων από το περιβάλλον μπορούν να ομαδοποιηθούν σε βιοτικές και αβιοτικές [36-38]. Οι βιοτικές μέθοδοι βασίζονται στη συσσώρευση του βαρέος μετάλλου από φυτά ή μικροοργανισμούς. Οι αβιοτικές μέθοδοι περιλαμβάνουν τις φυσικοχημικές διαδικασίες όπως η ιζηματοποίηση, η καταβύθιση και η προσρόφηση του βαρέος μετάλλου από ένα κατάλληλο προσροφητικό υλικό. Η βιοτική συσσώρευση από τα φυτά και τους μικροοργανισμούς είναι προς το παρόν πολύ χρονοβόρα διαδικασία. Ως εκ τούτου η γρήγορη αφαίρεση των βαρέων μετάλλων από το περιβάλλον και η απολύμανση του πόσιμου νερού μέσω της διήθησης βασίζονται κυρίως στις αβιοτικές ή φυσικοχημικές μεθοδολογίες [37-39]. Μεταξύ των διαφορετικών προσροφητικών υλικών που έχουν συμβατικά χρησιμοποιηθεί για να συλλάβουν τα μέταλλα από υγρά απόβλητα είναι ο ενεργοποιημένος ξυλάνθρακας [40], οι ζεόλιθοι [6, 40] και οι άργιλοι [5, 38].

Τα βασικά χαρακτηριστικά γνωρίσματα των αργίλων για την παγίδευση των ρύπων από το περιβάλλον περιλαμβάνουν την υψηλή ειδική επιφάνειά τους, το χαμηλότερο κόστος, και την παρουσία τους στα περισσότερα χρώματα και ιζήματα στο περιβάλλον [7, 38]. Οι άργιλοι μπορούν να προσροφήσουν τα βαρέα μέταλλα είτε μέσω ιοντοανταλλαγής ή με το σχηματισμό συμπλόκων μέσω των ομάδων  $-SiO$  και  $-AlO$  στις άκρες των αργιλικών φύλλων [41, 42]. Εντούτοις, οι έμφυτοι περιορισμοί αυτών των υλικών ως προσροφητικά των βαρέων μετάλλων είναι η χαμηλή ικανότητα φόρτωσης, οι σχετικά μικρές σταθερές δέσμευσης μετάλλων, και η χαμηλή επιλεκτικότητά τους στον τύπο μετάλλου [43, 44]. Για να παρακαμφθούν οι προαναφερθέντες περιορισμοί, πρόσφατα έχει αρχίσει προσπάθεια τροποποίησης των αργίλων με μεταλλοδεσμευτικές ομάδες, σε μια προσπάθεια να ενισχυθούν οι ικανότητες κατακράτησης βαρέων μετάλλων από τους άργιλους και η επιλεκτικότητά τους στον τύπο του μετάλλου [42, 44]. Για παράδειγμα η εισαγωγή 3-3-μερκαπτο-προπυλ-τριμεθοξυσιλανίου σε μοντμοριλλονίτη βελτίωσε σημαντικά την ικανότητα προσρόφησης  $Pb^{+2}$ ,  $Hg^{+2}$ ,  $Cd^{+2}$  και  $Zn^{+2}$  [43]. Αυτή η προσέγγιση φαίνεται να δίνει πολύ θετικά αποτελέσματα ωστόσο βρίσκεται ακόμη σε αρχικά στάδια [42-45].

Ζητούμενα παραμένουν η παραγωγή τροποποιημένων αργίλων με υψηλή εκλεκτικότητα και υψηλή ικανότητα φόρτωσης (loading). Η ομάδα του Πανεπιστημίου Ιωαννίνων εργάζεται ερευνητικά στην μελέτη τροποποιημένων και μη-τροποποιημένων αργίλων ως προς την προσρόφηση  $Pb^{+2}$ ,  $Cd^{+2}$  και  $Zn^{+2}$ . Πειράματα με μοντμοριλλονίτη SWy-2 δείχνουν ότι η τροποποίηση για παράδειγμα του SWy-2 με εξαμεθυλενοδιαμίνη και 2-(διμεθυλαμινο)αιθαναιθιολυδροχλωρίδιο οδηγεί σε αύξηση της προσροφητικής ικανότητας πάνω από 350% για το  $Pb^{+2}$  και το  $Zn^{+2}$  και 600% για το  $Cd^{+2}$ , σε σχέση με την μη τροποποιημένη άργιλο[46].

Για την μακροχρόνια αποθήκευση επιβαρυσμένων με βαρέα μέταλλα υλικών οι συνήθεις μέθοδοι είναι η ακινητοποίηση και η σταθεροποίηση. Αυτές αναφέρονται στον εγκλωβισμό των υλικών τα οποία έχουν κατά αρχήν προσροφήσει βαρέα μέταλλα, π.χ. άργιλοι, σε στερεά υλικά τα οποία είναι αδρανή σε διαδικασίες διαρροής, διάλυσης και αποσάθρωσης. Τυπικό παράδειγμα εφαρμογής αυτής της τεχνικής είναι η χρήση τσιμέντου (Portland cement, type I, II, V το οποίο περιέχει ομάδες  $SO_4^{2-}$  και  $SO_3^{2-}$ ) για την σταθεροποίηση ανόργανης λάσπης πλούσιας σε βαρέα μέταλλα [38, 39]. Ωστόσο βασικό μειονέκτημα αυτής της μεθόδου είναι η παρατηρούμενη μικρή αντίσταση σε μηχανισμούς διαρροής και αποσάθρωσης [38, 39].

Από την άλλη πλευρά, ύαλοι υψηλών θερμοκρασιών υαλώδους μετάβασης (βοριοπυριτικά γυαλιά) χρησιμοποιούνται ως μονωτικά υλικά ραδιενεργών μετάλλων [47-52]. Η σταθερότητα των χημικών δεσμών, καθιστά την βοριοπυριτική ύαλο απρόσβλητη σε διαβρωτικά περιβάλλοντα. Τα γυαλιά αυτά δεν έχουν επιλεκτικότητα και παρουσιάζουν χαμηλή ικανότητα φόρτωσης για ορισμένα συστατικά αποβλήτων, οδηγώντας σε πολύ μεγάλους όγκους υαλοποιημένων αποβλήτων [53]. Εγκλωβισμός, όμως, αργίλων με επιλεκτικότητα και υψηλή ικανότητα φόρτωσης μέσα σε τέτοιες υάλους δεν ενδείκνυται λόγω καταστροφής του αργιλικού πλέγματος κατά την υαλοποίηση.

Τα τελευταία χρόνια, βρίσκονται σε εξέλιξη έρευνες για την ανάπτυξη υάλων χαμηλών θερμοκρασιών υαλώδους μετάβασης. Για παράδειγμα, έχουν αναπτυχθεί φωσφορικοί ύαλοι που παρουσιάζουν ενδιαφέρουσες ιδιότητες για τεχνολογικές εφαρμογές αλλά μικρή αντίσταση σε διαβρωτικά περιβάλλοντα και υψηλή τάση κρυστάλλωσης. Προσθήκη  $Fe_2O_3$  αυξάνει μεν την θερμοκρασία υαλώδους μετάβασης αλλά οδηγεί σε εξαιρετικά υψηλή χημική σταθερότητα κατάλληλη για τον εγκιβωτισμό όλων των τύπων ραδιενεργών αποβλήτων [25, 54-57]. Ρυθμοί διάλυσης σε απεσταγμένο νερό στους  $90^\circ C$  της τάξης  $10^{-9}$ - $10^{-10}$  g/cm<sup>2</sup>/min έχουν μετρηθεί [58, 59]. Η εξαιρετική αντίσταση στην διάβρωση των σιδηρούχων φωσφορικών υάλων αποδίδεται στην αντικατάσταση των εύκολα ενυδατώνομενων δεσμών P-O-P από δεσμούς  $Fe^{2+}$ -O-P ή/και  $Fe^{3+}$ -O-P που παρουσιάζουν υψηλή χημική ανθεκτικότητα [54, 60, 61]. Μελέτη της επίδρασης του ποσοστού του σιδήρου στην δομή των σιδηρο-φωσφορικών υάλων με φασματοσκοπία Raman έδειξε μία συστηματική εξέλιξη του φωσφορικού δικτύου από τις μεταφωσφορικές αλυσίδες διαμέσου της πυροφωσφορικής δομής στην ορθοφωσφορική δομή, με την αύξηση του ποσοστού του σιδήρου [62, 63].

Παρόμοια, η προσθήκη  $B_2O_3$  σε φωσφορικά γυαλιά βελτιώνει την σταθερότητα των φωσφορικών υάλων λόγω του σχηματισμού ομάδων  $BO_4$  που διασταυρώνουν γειτονικές φωσφορικές αλυσίδες μέσω δεσμών B-O-P [64, 65]. Αύξηση του  $B_2O_3$  στο σύστημα  $Ca(PO_3)_2$ - $B_2O_3$  προκαλεί αύξηση της θερμοκρασίας υαλώδους μετάβασης μέχρι ποσοστού  $B/(B+P)=0.2$ - $0.3$ . Οι θερμοκρασίες υαλώδους μετάβασης κυμαίνονται στην περιοχή  $540$ - $610^\circ C$ . Σε αυτές τις θερμοκρασίες οι φυλλόμορφοι άργιλοι αποδομούνται. Αντικατάσταση του Ca με Na στο παραπάνω σύστημα οδηγεί μεν σε μείωση της θερμοκρασίας υαλώδους μετάβασης με ταυτόχρονη όμως αύξηση της διαλυτότητας τους στο νερό [66].

Από την άλλη, συνδυασμοί οξειδίων χαμηλών σημείων τήξης όπως SnO, ZnO, PbO στις φωσφορικές υάλους μειώνουν σημαντικά τις θερμοκρασίες υαλώδους μετάβασης ενώ διατηρούν εξαιρετική χημική σταθερότητα [25, 67]. Η χημική ανθεκτικότητα υάλων του συστήματος  $(40-x)\text{ZnO}-x\text{Fe}_2\text{O}_3-60\text{P}_2\text{O}_5$  μετρήθηκε από τους Reis et al. [25]. Υαλιά με  $\text{Fe}_2\text{O}_3 > 30 \text{ mol}\%$  παρασκευασμένα με τήξη-βαφή παρουσίασαν εξαιρετική αντίσταση στο απεσταγμένο νερό στους  $90^\circ\text{C} \sim 10^{-9} \text{ g/cm}^2/\text{min}$ . Οι παραπάνω έδειξαν ότι αύξηση του λόγου O/P στην σύσταση των υάλων επίσης ευνοεί την χημική ανθεκτικότητα των υάλων λόγω του μεγάλου αριθμού των δεσμών Fe-O-P. Βέβαια, οι θερμοκρασίες υαλώδους μετάβασης και για αυτά τα συστήματα είναι απαγορευτικές για τον εγκιβωτισμό αργίλων (ανώτερες  $500^\circ\text{C}$ ). Υαλοι στο σύστημα  $\text{B}_2\text{O}_3-\text{Zn}(\text{PO}_3)_2$  και στο σύστημα  $\text{B}_2\text{O}_3-\text{Zn}_2\text{P}_2\text{O}_7$  παρουσιάζουν αντιστάσεις στο νερό παρόμοιες με αυτές των πυριτικών υάλων, λόγω υψηλά διασταυρωμένων δομών βασισμένων σε τετράεδρα B, P και Zn [68].

Αύξηση της αλουμίνας στο σύστημα  $\text{Al}_2\text{O}_3-\text{NaPO}_3$  βελτιώνει την σταθερότητα των υάλων στο νερό ενώ υψώνει την θερμοκρασία υαλώδους μετάβασης μέχρι μία μέγιστη τιμή ( $\sim 430^\circ\text{C}$ ) για το ποσοστό 14 mol%  $\text{Al}_2\text{O}_3$ . Προσθήκες  $\text{Al}_2\text{O}_3$  πέραν του 14 mol% δεν υψώνουν άλλο την θερμοκρασία υαλώδους μετάβασης ενώ συνεχίζουν να αυξάνουν την αντίσταση των υάλων στο νερό [69]. Προσθήκη  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  στο σύστημα  $\text{Na}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{P}_2\text{O}_5$  βελτιώνει την αντίσταση των υάλων στο νερό. Για παράδειγμα, το σύστημα  $20\text{Na}_2\text{O}-10\text{Al}_2\text{O}_3-10\text{Fe}_2\text{O}_3-60\text{P}_2\text{O}_5$  παρουσιάζει ρυθμό διάλυσης στο απεσταγμένο νερό στους  $90^\circ\text{C}$ ,  $1.5 \times 10^{-6} \text{ g/cm}^2 \text{ min}$  και θερμοκρασία υαλώδους μετάβασης  $374^\circ\text{C}$  [70]. Η επίδραση της αλουμίνας στις φυσικές και χημικές ιδιότητες των φωσφορικών υάλων αποδίδεται στην αντικατάσταση των δεσμών P-O-P με δεσμούς P-O(Al)<sub>4</sub> [71].

Ακόμη, έχουν παρασκευασθεί φωσφορικοί υαλοι με πολύ χαμηλές θερμοκρασίες υαλώδους μετάβασης, της τάξης  $85-150^\circ\text{C}$  [72] και της τάξης  $150-210^\circ\text{C}$  [73, 74] με υψηλή σταθερότητα στην υγρασία. Το βασικό μειονέκτημα αυτών των υάλων είναι η περιεκτικότητα τους σε μόλυβδο και φθόριο (αλογονούχα άλατα του μολύβδου, φθοριούχα άλατα οξειδίου του μολύβδου), που είναι περιβαλλοντικά επιβλαβή συστατικά [75]. Ο περιβαλλοντικά αβλαβής κασσίτερος μπορεί να αντικαταστήσει τον μόλυβδο στις υάλους χαμηλής θερμοκρασίας υαλώδους μετάβασης [76-78]. Πρόσφατα, αναπτύχθηκαν υαλοι στα συστήματα  $\text{SnO}-\text{B}_2\text{O}_3$ ,  $\text{SnO}-\text{B}_2\text{O}_3-\text{Li}_2\text{O}$ ,  $\text{SnO}-\text{B}_2\text{O}_3-\text{P}_2\text{O}_5-\text{Li}_2\text{O}$  με συμβατική τήξη και βαφή [79]. Οι θερμοκρασίες υαλώδους μετάβασης ήταν της τάξης  $300-400^\circ\text{C}$ . Τα υλικά αυτά μπορούν να χρησιμοποιηθούν ως υλικά ανόδων [76]. Αύξηση του SnO στο σύστημα  $\text{SnO}-\text{B}_2\text{O}_3$  προκαλεί αύξηση της θερμοκρασίας υαλώδους μετάβασης μέχρι

ποσοστού 40 SnO-60 B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (mol %). Η θερμοκρασία υαλώδους μετάβασης στις υάλους SnO-B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> είναι πολύ χαμηλότερη από άλλων βορικών υάλων με Na<sub>2</sub>O ή PbO [80, 81]. Προσθήκη Li<sub>2</sub>O στις υάλους μειώνει την θερμική τους σταθερότητα.

Η παρούσα ερευνητική μελέτη στοχεύει στην αντιμετώπιση των αναγκών: (α) Ανάπτυξη και εφαρμογή τεχνολογιών απορρύπανσης και αποκατάστασης που βασίζονται στην υψηλή επιλεκτικότητα και ικανότητα δέσμευσης των φυλλόμορφων αργίλων, (β) Ανάπτυξη και εφαρμογή τεχνολογιών ασφαλούς αποθήκευσης αποβλήτων με βαρέα μέταλλα που συνδυάζουν τις προσροφητικές ικανότητες των αργίλων με την μονωτική ικανότητα και την περιβαλλοντική σταθερότητα των υάλων. Στόχοι επίσης της διδακτορικής διατριβής είναι η ανάπτυξη νέων τύπων υάλων που δεν περιέχουν μόλυβδο και φθόριο και παρουσιάζουν χαμηλή θερμοκρασία μετάβασης και υψηλή χημική σταθερότητα.

Για το σκοπό αυτό έγιναν τα ακόλουθα ερευνητικά βήματα.

α) Μελετήθηκαν συστηματικά τα διαγράμματα φάσης δυαδικών και τριαδικών συστημάτων οξειδίων λαμβάνοντας υπόψιν τα περιεχόμενα οξείδια στις χημικές συστάσεις των υποψηφίων ροφητικών συστημάτων όπως διάφοροι μοντμοριλλονίτες, ζεόλιθοι, περλίτες. Χρησιμοποιήθηκε η ηλεκτρονική βάση δεδομένων για τριαδικά διαγράμματα της ACerS-NIST, Phase equilibria diagrams, version 3.1, όπως επίσης και στοιχεία για την χημική σύσταση των αργιλοπυριτικών ορυκτών που διατέθηκαν από την εταιρία S&B Βιομηχανικά Ορυκτά Α.Ε.

β) Σχεδιάστηκαν συστάσεις προδρόμων υάλων με στόχο την παρασκευή τους σε χαμηλές θερμοκρασίες. Την παρασκευή των υάλων ακολούθησε ο προσδιορισμός των ιδιοτήτων τους. Η παρασκευή επιχειρήθηκε με συμβατικές μεθόδους τήξης-ψύξης στα εργαστήρια Κεραμικών και Μεταλλουργίας του Πανεπιστημίου Ιωαννίνων. Η φύση των υλικών ελέγχθηκε με περίθλαση ακτίνων-X ενώ για τον προσδιορισμό των ιδιοτήτων τους χρησιμοποιήθηκαν μέθοδοι διαφορικής θερμικής ανάλυσης (TG-DTA-DSC) και οπτική μικροσκοπία. Οι πυκνότητες των υάλων προσδιορίστηκαν με την μέθοδο του Αρχιμήδη. Για το στάδιο αυτό της διατριβής παρασκευάστηκε μεγάλος αριθμός συστάσεων υάλων κυρίως φωσφορικών που χρησιμοποιούνται ευρέως διεθνώς για την υαλοποίηση αποβλήτων. Εξετάστηκε η επίδραση στην δομή και τις ιδιότητες των προδρόμων υάλων

οξειδίων όπως SnO, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, MoO<sub>3</sub> η προσθήκη αναγωγικού μέσου, αλογονούχων αλάτων κλπ. Μέρος των αποτελεσμάτων αναφέρεται ενδεικτικά στο **Κεφάλαιο 4**.

γ) Για την διατριβή αυτή ελήφθησαν υπόψη αποτελέσματα από την μελέτη και τον φυσικοχημικό χαρακτηρισμό των αργιλοπυριτικών ροφητών που χρησιμοποιήθηκαν για την αρχική δέσμευση των βαρέων μετάλλων από υδατικά διαλύματα. Επίσης πληροφορίες όπως ο χαρακτηρισμός των επιφανειακών ομάδων δέσμευσης, η ικανότητα και εκλεκτικότητα για προσρόφηση Pb<sup>+2</sup>, Hg<sup>+2</sup>, Cd<sup>+2</sup>, Cu<sup>2+</sup> και Zn<sup>+2</sup>, η μελέτη σταθερότητας των ροφητών ως προς διαρροές (leaching) υπό διάφορες περιβαλλοντικές συνθήκες (pH, θερμοκρασία) και οι θεωρητικές μελέτες μέσω μοντέλων Επιφανειακής Δέσμευσης.

δ) Υαλοποιήθηκαν και χαρακτηρίστηκαν ως προς την δομή και τις ιδιότητές τους συστήματα που προέκυψαν με πρώτες ύλες φυλλόμορφους αργίλους και περλίτες που χρησιμοποιήθηκαν για καθαρισμό υδατικών διαλυμάτων από βαρέα μέταλλα. Για την μελέτη της δομής των υάλων που αναπτύχθηκαν χρησιμοποιήθηκε κυρίως δονητική φασματοσκοπία (Raman και Fourier-transform Υπερύθρου), ενώ για επιμέρους μελέτη πρώτων υλών, μελέτη σταδίων παρασκευής και συγκεκριμένων δομικών προβλημάτων χρησιμοποιήθηκαν επιπλέον φασματοσκοπία Mössbauer, περίθλαση ακτίνων-X. Για την μελέτη και τον προσδιορισμό των ιδιοτήτων των υάλων χρησιμοποιήθηκαν θερμικές αναλύσεις DTA/TGA, μετρήσεις πυκνότητας, διαστολομετρία, μετρήσεις χημικής ανθεκτικότητας. Για την μελέτη των επιφανειών των υαλοποιημένων συστημάτων μετά τα πειράματα διάβρωσης χρησιμοποιήθηκαν οπτική μικροσκοπία, μικροφασματοσκοπία Raman και υπερύθρου, ενώ για ακριβείς χημικές αναλύσεις και των διαρροών των μεταλλικών ιόντων μετά από πειράματα έκπλυσης με μετρήσεις αγωγιμότητας και ατομικής απορρόφησης.



## **ΜΕΡΟΣ Β: ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΗ ΔΙΑΔΙΚΑΣΙΑ**



## Κεφάλαιο 3

# Παρασκευή, διαδικασίες προσρόφησης και τεχνικές χαρακτηρισμού υαλοποιημένων συστημάτων

Τα πειράματα τα οποία πραγματοποιήθηκαν, στα πλαίσια της παρούσας διατριβής, μπορούν να χωριστούν σε τρεις φάσεις: (α) Αρχικά πραγματοποιήθηκε η προσρόφηση των βαρέων μετάλλων από τα αργιλοπυριτικά ορυκτά. (β) Παράλληλα πραγματοποιήθηκε η παρασκευή και η μελέτη υάλων που θα μπορούσαν να χρησιμοποιηθούν ως μήτρες για την παγίδευση – ακινητοποίηση των βαρέων μετάλλων που έχουν προσροφηθεί στα αργιλοπυριτικά ορυκτά. Στην παρούσα διατριβή οι υάλοι αυτές θα αναφέρονται ως **πρόδρομες υάλοι**. (γ) Τέλος, πραγματοποιήθηκε η υαλοποίηση των αργιλοπυριτικών υλικών αναφοράς και αυτών που έχουν προσροφήσει βαρέα μέταλλα ( $Pb^{2+}$  και  $Cu^{2+}$ ) όπως και ο προσδιορισμός των ιδιοτήτων τους και η μελέτη της χημικής ανθεκτικότητας. Σε αυτό το κεφάλαιο παρουσιάζονται οι διαδικασίες της προσρόφησης, οι συστάσεις και οι συνθήκες παρασκευής όλων των δειγμάτων, ξεχωριστά για κάθε σύστημα, οι τεχνικές μελέτης καθώς και τα επιστημονικά όργανα που χρησιμοποιήθηκαν.

### **3.1 Διαδικασίες προσρόφησης και προσδιορισμός της περιεκτικότητας των αργιλοπυριτικών ορυκτών σε βαρέα μέταλλα**

#### ***3.1.1 Προσρόφηση ιόντων χαλκού και μολύβδου στην άργιλο Zenith-N***

Για την προσρόφηση των ιόντων  $\text{Cu}^{2+}$  και  $\text{Pb}^{2+}$  σε Zenith-N (εμπορική ονομασία μπεντονίτη της εταιρίας S&B Βιομηχανικά Ορυκτά) ακολουθήθηκε η εξής διαδικασία [3]. Σε δυο φιάλες των 500ml αρχικά προστίθενται 10gr Zenith-N και 250ml υπέρ-καθαρού νερού περιεκτικότητας 10mM ρυθμιστικού διαλύματος (Buffer 10mM MES-HEPES). Ακολουθεί η προσθήκη τελικών συγκεντρώσεων βαρέων μετάλλων 1mM  $\text{Cu}^{2+}$  και 1mM  $\text{Pb}^{2+}$  αντίστοιχα στα αιωρήματα για την προσρόφησή τους από το Zenith-N. Παράλληλα ρυθμίζεται το pH με διαλύματα οξέος (5N  $\text{HNO}_3$ ) και βάσεως (5N  $\text{NaOH}$ ) και στην τιμή 5.0 για την αποφυγή υδρολυμένων μορφών μετάλλου. Τα ιόντα χαλκού και μολύβδου προστίθενται ως νιτρικός χαλκός ( $\text{CuNO}_3$ ) και νιτρικός μόλυβδος ( $\text{PbNO}_3$ ), αντίστοιχα. Στη συνέχεια, ακολουθεί επώαση με συνεχή ανάδευση των δύο διαλυμάτων για 2h σε θερμοκρασία περιβάλλοντος ( $25^{\circ}\text{C}$ ). Ύστερα, κάθε εναιώρημα διανέμεται σε 5 πλαστικούς δοκιμαστικούς σωλήνες (τύπου falcon) των 50ml, για την αποφυγή της προσρόφησης των βαρέων μετάλλων στα τοιχώματα των σωλήνων και φυγοκεντρείται για 15min. Ακολουθεί απομάκρυνση του υπερκείμενου διαλύματος από κάθε πλαστικό δοκιμαστικό σωλήνα και η συλλογή του σε ογκομετρική φιάλη για την ανίχνευση της συγκέντρωσης του μη προσροφημένου μετάλλου που περιέχει. Τέλος, πραγματοποιείται η συλλογή των ιζημάτων που έχουν προσροφήσει τα ιόντα  $\text{Cu}^{2+}$  και  $\text{Pb}^{2+}$  σε ποτήρια ζέσεως και η τοποθέτησή τους στον κλίβανο ξήρανσης, στους  $101^{\circ}\text{C}$ -  $103^{\circ}\text{C}$  για 48h. Το αποξηραμένο πλέον υλικό χρησιμοποιείται ως πρώτη ύλη στη διαδικασία της υαλοποίησης.

### **3.1.2 Προσρόφηση ιόντων χαλκού και μολύβδου στο αργιλοπυριτικό ορυκτό περλίτη**

Για την προσρόφηση των ιόντων  $\text{Cu}^{2+}$  και  $\text{Pb}^{2+}$  σε περλίτη ακολουθήθηκε η εξής διαδικασία [3]. Σε δυο φιάλες των 500ml αρχικά προστίθενται 10gr περλίτη και 250ml υπέρ-καθαρού νερού περιεκτικότητας 10mM ρυθμιστικού διαλύματος (Buffer 10mM MES-HEPES). Ακολουθεί η προσθήκη τελικών συγκεντρώσεων βαρέων μετάλλων 1mM  $\text{Cu}^{2+}$  και 1mM  $\text{Pb}^{2+}$  αντίστοιχα στα αιωρήματα για την προσρόφησή τους από τον περλίτη. Παράλληλα ρυθμίζεται το pH με διαλύματα οξέος (5N  $\text{HNO}_3$ ) και βάσεως (5N  $\text{NaOH}$ ) και στην τιμή 5.0 για την αποφυγή υδρολυμένων μορφών μετάλλου. Τα ιόντα χαλκού και μολύβδου προστίθενται ως νιτρικός χαλκός ( $\text{CuNO}_3$ ) και νιτρικός μόλυβδος ( $\text{PbNO}_3$ ), αντίστοιχα. Στη συνέχεια, ακολουθεί επώαση με συνεχή ανάδευση των δύο διαλυμάτων για 2h σε θερμοκρασία περιβάλλοντος ( $25^{\circ}\text{C}$ ). Ύστερα, κάθε εναιώρημα διανέμεται σε 5 πλαστικούς δοκιμαστικούς σωλήνες (τύπου falcon) των 50ml, για την αποφυγή της προσρόφησης των βαρέων μετάλλων στα τοιχώματα των σωλήνων και φυγοκεντρείται για 15min. Ακολουθεί απομάκρυνση του υπερκείμενου διαλύματος από κάθε πλαστικό δοκιμαστικό σωλήνα και η συλλογή του σε ογκομετρική φιάλη για την ανίχνευση της συγκέντρωσης του μη προσροφημένου μετάλλου που περιέχει. Τέλος, πραγματοποιείται η συλλογή των ιζημάτων που έχουν προσροφήσει τα ιόντα  $\text{Cu}^{2+}$  και  $\text{Pb}^{2+}$  σε ποτήρια ζέσεως και η τοποθέτησή τους στον κλίβανο ξήρανσης, στους  $101^{\circ}\text{C}$ - $103^{\circ}\text{C}$  για 48h. Το αποξηραμένο πλέον υλικό χρησιμοποιείται ως πρώτη ύλη στη διαδικασία της υαλοποίησης.

### **3.1.3 Ποσοτικός προσδιορισμός των βαρέων μετάλλων στην άργιλο Zenith-N**

Για την εύρεση της περιεκτικότητας σε βαρέα μέταλλα του Zenith-N, μετά τις προαναφερθείσες διαδικασίες προσρόφησης μεταλλικών ιόντων και μετά από την ξήρανσή του, ακολουθήθηκε η μέθοδος της υγρής χώνευσης των δειγμάτων με πυκνά οξέα. Αρχικά τοποθετήθηκαν σε πλαστικούς δοκιμαστικούς σωλήνες των 15ml (τύπου falcon) 10mg [Zenith-N +  $\text{Me}^{2+}$ ] σε 5ml πυκνού  $\text{HNO}_3$  και 5ml πυκνού  $\text{HClO}_3$ . Ακολούθησε επώαση με συνεχή ανάδευση των διαλυμάτων για 48h και φυγοκέντριση για 15min. Το υπερκείμενο διάλυμα μετρήθηκε στο σύστημα ατομικής απορρόφησης AAS

700 Analyst της Perkin Elmer για την ανίχνευση της συγκέντρωσης του εκροφημένου πλέον μετάλλου που περιέχει.

### **3.1.4 Ποσοτικός προσδιορισμός των βαρέων μετάλλων στο αργιλοπυριτικό ορυκτό περλίτη**

Για την εύρεση της περιεκτικότητας σε βαρέα μέταλλα του περλίτη, μετά τις προαναφερθείσες διαδικασίες προσρόφησης μεταλλικών ιόντων και μετά από την ξήρανσή του, ακολουθήθηκε η μέθοδος της υγρής χώνευσης των δειγμάτων με πυκνά οξέα. Αρχικά τοποθετήθηκαν σε πλαστικούς δοκιμαστικούς σωλήνες των 15ml (τύπου falcon) 10mg [Perlite +  $Me^{2+}$ ] σε 5ml πυκνού  $HNO_3$  και 5ml πυκνού  $HClO_3$ . Ακολούθησε επώαση με συνεχή ανάδευση των διαλυμάτων για 48h και φυγοκέντριση για 15min. Το υπερκείμενο διάλυμα μετρήθηκε στο σύστημα ατομικής απορρόφησης AAS 700 Analyst της Perkin Elmer για την ανίχνευση της συγκέντρωσης του εκροφημένου πλέον μετάλλου που περιέχει.

## **3.2 Παρασκευή πρόδρομων υάλων**

Όπως αναφέρθηκε και στην εισαγωγή, στόχος της παρούσας εργασίας ήταν η παρασκευή υάλων χαμηλής θερμοκρασίας υαλώδους μετάβασης με υψηλή χημική ανθεκτικότητα για την παγίδευση ή την υαλοποίηση των αργιλοπυριτικών προσροφητικών υλικών. Σε έγκριτα επιστημονικά περιοδικά έχουν δημοσιευτεί αρκετές εργασίες οι οποίες ασχολούνται με την παρασκευή και τη μελέτη υάλων υψηλής χημικής ανθεκτικότητας για την υαλοποίηση πυρηνικών αποβλήτων (π.χ. [47, 51, 54-56, 82, 83]). Κύρια μειονεκτήματα των υάλων που παρουσιάζουν εξαιρετική χημική ανθεκτικότητα είναι η υψηλή θερμοκρασία παρασκευής, έως τους  $1350^{\circ}C$  [83], και η χαμηλή φόρτωση σε απόβλητα, έως 15% [56, 83].

Υαλοποίηση πυρηνικών αποβλήτων, που περιέχουν σημαντικό ποσοστό τριοξειδίου του σιδήρου, σε σχετικά χαμηλές θερμοκρασίες  $800-1050^{\circ}C$ [82] έχει πραγματοποιηθεί με τη χρήση μιας φωσφορικής υάλου μόλυβδου. Το αξιοσημείωτο σε αυτή την περίπτωση ήταν πως τα τελικά προϊόντα της υαλοποίησης είχαν πάρα πολύ καλή χημική ανθεκτικότητα πολύ καλύτερη από αυτή της αρχικής υάλου, γεγονός που

αποδίδεται στη συμμετοχή του σιδήρου στη δομή της φωσφορικής υάλου. Εξαιτίας όμως της τοξικότητας του μολύβδου, η χρήση φωσφορικών υάλων μολύβδου για την υαλοποίηση των αργιλοπυριτικών ορυκτών δεν είναι επιθυμητή. Έτσι, γεννήθηκε η ιδέα της δημιουργίας μιας φωσφορικής υάλου σιδήρου – κασσιτέρου, όπου ο κασσίτερος θα αντικαθιστά κατά κάποιο τρόπο τον μολύβδο για την παραγωγή υάλων χαμηλής θερμοκρασίας υαλώδους μετάβασης. Το οξειδίο του σιδήρου προστέθηκε, καθώς είναι γνωστό πως αυξάνει τη χημική ανθεκτικότητα των φωσφορικών υάλων, μέσω της πιθανής δημιουργίας χημικά σταθερών δεσμών Fe-O-P σε βάρος των εύκολα υδατοδιαλυτών δεσμών P-O-P [61, 82, 84, 85].

### **3.2.1 Το τριαδικό σύστημα $\text{SnO-FeO-P}_2\text{O}_5$ – Παρασκευή φωσφορικών υάλων**

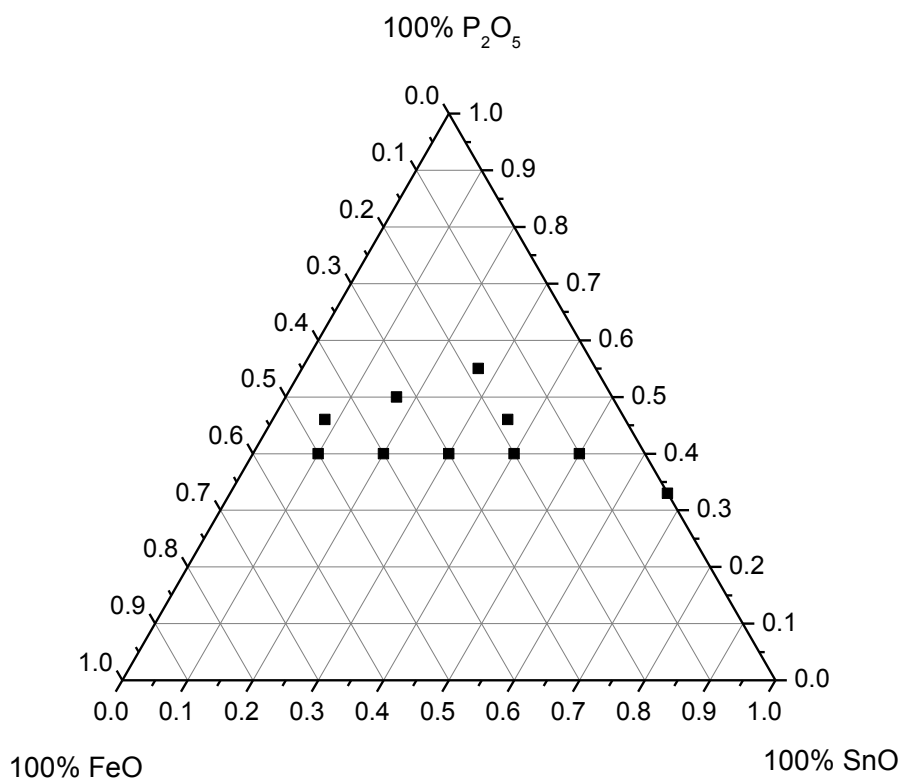
Για πρώτη φορά, σύμφωνα με τα διαθέσιμα διεθνή βιβλιογραφικά δεδομένα, παρασκευάστηκαν υάλιοι στο τριαδικό σύστημα  $\text{SnO-FeO-P}_2\text{O}_5$ . Ο σκοπός της παρασκευής τους ήταν η δημιουργία νέων υάλων και η μελέτη της δομής τους. Οι αρχικές προσδοκίες ήταν να παρασκευαστούν υάλιοι σε χαμηλές θερμοκρασίες με βελτιωμένη χημική ανθεκτικότητα σε σχέση με τις ήδη γνωστές φωσφορικές υάλους.

Παρασκευάστηκαν δυο ομάδες υάλων, σύμφωνα με την ανωτέρω απαίτηση, που εφεξής θα καλούνται  $\text{SnO-FeO-45P}_2\text{O}_5$  και  $\text{SnO-FeO-35P}_2\text{O}_5$ , σύμφωνα με την %mol σύσταση των υάλων σε πεντοξείδιο του φωσφόρου<sup>1</sup>. Στην **Εικόνα 3.1** δίνεται το τριαδικό διάγραμμα του συστήματος αυτού. Με μαύρα τετράγωνα σημειώνονται οι ονομαστικές συστάσεις των υάλων που επιχειρήθηκε να παρασκευαστούν. Στους **Πίνακες 3-1** και **3-2** δίνονται οι συστάσεις που παρασκευάστηκαν, ξεχωριστά για κάθε ομάδα υάλων.

Για να είναι δυνατή η παρασκευή φωσφορικών υάλων κασσιτέρου, πρέπει η ατμόσφαιρα παρασκευής να μην είναι οξειδωτική. Αυτός είναι και ο λόγος που μέχρι τώρα η παρασκευή τους αναφέρεται να γίνεται σε ατμόσφαιρα αργού [76, 86, 87]. Η οξειδωτική ατμόσφαιρα ευνοεί την οξείδωση του δισθενούς κασσιτέρου σε τετρασθενή κασσίτερο, ο οποίος έχει μικρότερη διαλυτότητα στις υάλους [87]. Για να επιτευχθεί η παραγωγή φωσφορικών υάλων κασσιτέρου χωρίς τη χρήση αργού, δοκιμάστηκε η παρασκευή της υάλου  $\text{SnP33}$  ( $0.67\text{SnO-0.33P}_2\text{O}_5$ ), που είναι μια ήδη μελετημένη σύσταση. Πραγματοποιήθηκε η παρασκευή της, χωρίς τη χρήση αργού, με την προσθήκη

<sup>1</sup> Η επί τοις εκατό κατά mol σύσταση σε πεντοξείδιο του φωσφόρου, αναφέρεται στην πραγματική σύσταση, έτσι όπως αυτή υπολογίστηκε από την EDS ανάλυση (**βλέπε τομέα 4.1**).

ενεργού άνθρακα στο μείγμα των αρχικών αντιδραστηρίων, για τη δημιουργία της αναγωγικής ατμόσφαιρας. Έτσι σε όλες τις υάλους του συστήματος SnO-FeO-P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> προστέθηκε 1% κ.β. ενεργός άνθρακας στα αρχικά αντιδραστήρια. Η χρήση αργού δεν είναι πρακτική στην προκειμένη περίπτωση, καθώς επιβάλλει τη χρήση σωληνωτού φούρνου, με συνέπεια τη μη ευελιξία στον έλεγχο της ταχύτητας ψύξης.



**Εικόνα 3.1:** Τριγωνικό διάγραμμα του συστήματος SnO-FeO-P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> (με το σύμβολο  $\blacksquare$  σημειώνονται οι συστάσεις που επιλέχθηκε να παρασκευαστούν).

**Πίνακας 3-1:** Συστάσεις των φωσφορικών υάλων SnO-FeO-45P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>.

Κωδ. δείγματος	% κατά mol σύσταση οξειδίων <sup>2</sup>		
	FeO	SnO	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>
SnP33	-	67	33
Fe10SnP50	18	36	46
Fe10SnP_b	18	27	55
Fe10SnP	18	27	55
Fe20SnP	33	17	50
Fe30SnP	46	08	46

<sup>2</sup> Σε όλες τις συστάσεις προστέθηκε και 1% κ.β. ενεργός άνθρακας, για τη δημιουργία αναγωγικής ατμόσφαιρας στον φούρνο και την αποφυγή της οξειδωσίας του κασσιτέρου.



**Πίνακας 3-2:** Συστάσεις των φωσφορικών υάλων SnO-FeO-35P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>.

Κωδ. δείγματος	% κατά mol σύσταση οξειδίων <sup>3</sup>		
	FeO	SnO	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>
SnP33	-	67	33
FeO10SnP	10	50	40
FeO20SnP	20	40	40
FeO30SnP	30	30	40
FeO40SnP	40	20	40
FeO50SnP	50	10	40
FeO50SnP_b	50	10	40

Για την παρασκευή των υάλων χρησιμοποιήθηκαν, ως πρώτες ύλες αντιδραστήρια της εταιρίας Sigma-Aldrich και πιο συγκεκριμένα: SnO και (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>HPO<sub>4</sub>, καθώς και το αντιδραστήριο FeCl<sub>3</sub> της εταιρίας BASF Aktiengesellschaft. Κατάλληλες ποσότητες αντιδραστηρίων αναμείχτηκαν σε γουδί πορσελάνης και τοποθετήθηκαν στον φούρνο σε χωνευτήρι πορσελάνης ή πλατίνας ανάλογα με τη θερμοκρασία παρασκευής και τον χρόνο παραμονής στον φούρνο. Ο χρόνος παραμονής στον φούρνο και η θερμοκρασία παρασκευής επιλέχτηκαν κατάλληλα (αρκετά υψηλή θερμοκρασία για τήξη και χρόνος αρκετός για την πλήρη ομογενοποίηση του τήγματος) και δίνονται στους **Πίνακες 3-3** και **3-4** μαζί και με τις υπόλοιπες λεπτομέρειες της παρασκευής. Η ψύξη έγινε με την μέθοδο της συμπίεσης τήγματος ανάμεσα σε δυο μεταλλικές πλάκες χαλκού (splat quenching), εκτός από την ύαλο FeO50SnP\_b, για την οποία η ψύξη πραγματοποιήθηκε με χύτευση

**Πίνακας 3-3:** Λεπτομέρειες παρασκευής των υάλων SnO-FeO-45P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>.

Κωδ. δείγματος	Χρόνος παραμονής σε λεπτά	Θερμοκρασία φούρνου σε °C	Χωνευτήρι	Αντιδραστήρια
Fe10SnP50	20	1135	Πορσελάνης	FeCl <sub>3</sub> , SnO, (NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> HPO <sub>4</sub>
Fe10SnP_b	26	1000	-II-	FeCl <sub>3</sub> , SnO, (NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> HPO <sub>4</sub>
Fe10SnP	8	860	-II-	FeCl <sub>3</sub> , SnO, (NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> HPO <sub>4</sub>
Fe20SnP	50	1000	-II-	FeCl <sub>3</sub> , SnO, (NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> HPO <sub>4</sub>
Fe30SnP	15	1050	-II-	FeCl <sub>3</sub> , SnO, (NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> HPO <sub>4</sub>

<sup>3</sup> Σε όλες τις συστάσεις προστέθηκε και 1% κ.β. ενεργός άνθρακας, για τη δημιουργία αναγωγικής ατμόσφαιρας στον φούρνο και την αποφυγή της οξειδωσης του κασσιτέρου.

**Πίνακας 3-4:** Λεπτομέρειες παρασκευής των υάλων SnO-FeO-35P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>.

Κωδ. δείγματος	Χρόνος παραμονής σε λεπτά	Θερμοκρασία φούρνου σε °C	Χωνευτήρι	Αντιδραστήρια
SnP33	30	880	Πορσελάνης	SnO, (NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> HPO <sub>4</sub>
FeO10SnP	4	1100	-II-	FeCl <sub>3</sub> , SnO, (NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> HPO <sub>4</sub>
FeO20SnP	6	1100	-II-	FeCl <sub>3</sub> , SnO, (NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> HPO <sub>4</sub>
FeO30SnP	10	1100	-II-	FeCl <sub>3</sub> , SnO, (NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> HPO <sub>4</sub>
FeO40SnP	10	1100	-II-	FeCl <sub>3</sub> , SnO, (NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> HPO <sub>4</sub>
FeO50SnP	10	1100	-II-	FeCl <sub>3</sub> , SnO, (NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> HPO <sub>4</sub>
FeO50SnP_b	10	1100	-II-	FeCl <sub>3</sub> , SnO, (NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> HPO <sub>4</sub>

σε προθερμαινόμενο καλούπι, στην προσπάθεια να παρασκευαστούν υάλιοι καθορισμένου σχήματος για τα πειράματα χημικής διαλυτότητας. Η ύαλος αυτή παρουσίασε σημάδια κρυστάλλωσης στην επιφάνειά της· αυτός ήταν και ο λόγος που τα υπόλοιπα δείγματα ψύχθηκαν με τη μέθοδο της συμπίεσης τήγματος ανάμεσα σε δυο μεταλλικές πλάκες.

### 3.2.2 Παρασκευή βορικών υάλων

Οι βορικές ύαλοι έχουν μελετηθεί διεξοδικά στο παρελθόν (π.χ. [88-92]), στην παρούσα εργασία, επιλέχθηκε να παρασκευαστούν μια βορική ύαλος νατρίου (0.33Na<sub>2</sub>O·0.67B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) και μια βορική ύαλος λιθίου (0.30Li<sub>2</sub>O·0.70B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) ως πρόδρομες ύαλοι για την υαλοποίηση των αργιλοπυριτικών ορυκτών. Οι βορικές ύαλοι αλκαλίων που έχουν σύσταση κοντά στη διβορική (0.33M<sub>2</sub>O·0.67B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, όπου M = αλκάλιο) παρουσιάζουν καλή χημική ανθεκτικότητα σε σχέση με τις υπόλοιπες συστάσεις και παρασκευάζονται χωρίς ιδιαίτερες δυσκολίες. Στους **Πίνακες 3-5** και **3-6** δίνονται οι συστάσεις και οι λεπτομέρειες παρασκευής των υάλων αυτών, αντίστοιχα.

**Πίνακας 3-5:** Συστάσεις των υάλων  $M_2O-B_2O_3$ .

Κωδ. δείγματος	% κατά mol σύσταση οξειδίων	
	$Na_2O$	$B_2O_3$
NaBglass	33	67
	$Li_2O$	$B_2O_3$
LiBglass	30	70

**Πίνακας 3-6:** Λεπτομέρειες παρασκευής των υάλων  $M_2O-B_2O_3$ .

Κωδ. δείγματος	Χρόνος παραμονής σε λεπτά	Θερμοκρασία φούρνου σε °C	Χωνευτήρι	Αντιδραστήρια
NaBglass	10	940	Πορσελάνης	$Na_2CO_3, B_2O_3$
LiBglass	10	1000	Πλατίνας	$Li_2CO_3, B_2O_3$

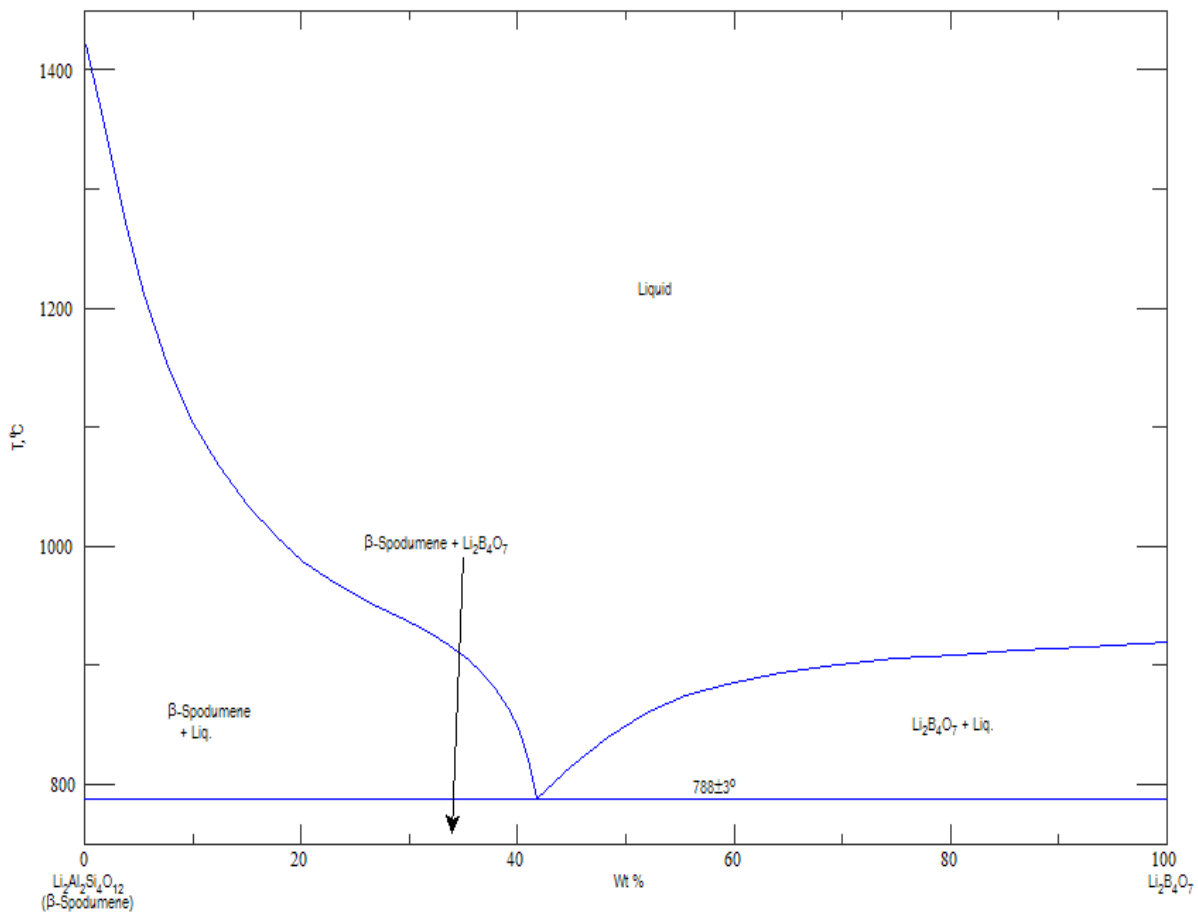
### 3.3 Υαλοποίηση αργιλοπυριτικών ορυκτών

Η χρήση των φωσφορικών υάλων σιδήρου - κασσιτέρου για την παγίδευση των αργιλοπυριτικών ορυκτών αποκλείστηκε, καθώς οι υάλοι αυτές παρουσίασαν φτωχή χημική ανθεκτικότητα (**βλέπε τομέα 4.3.1**). Η χημική ανθεκτικότητα των υάλων αυτών αυξάνει με την αύξηση του περιεχομένου σε  $FeO$  αλλά παράλληλα παρατηρείται και αύξηση της θερμοκρασίας υαλώδους μετάβασης (**βλέπε τομέα 4.3.2**), η οποία συνδέεται με την θερμοκρασία παρασκευής. Επίσης, αποκλείστηκε και η χρήση τους για την υαλοποίηση των αργιλοπυριτικών ορυκτών καθώς τα τήγματά τους παρουσίασαν πολύ μικρή αναμειξιμότητα με τα αργιλοπυριτικά ορυκτά και δυσκολία τήξης στις επιθυμητές θερμοκρασίες. Μετά από αυτές τις παρατηρήσεις πραγματοποιήθηκε μια στροφή προς τις βορικές υάλους για την αναζήτηση της κατάλληλης πρόδρομης υάλου για την υαλοποίηση των αργιλοπυριτικών ορυκτών.

Ο λόγος που επιλέχθηκαν οι διβορικές υάλοι ήταν η παρατήρηση του διαγράμματος φάσης του σποδομένου (**Εικόνα 3.2**). Φαίνεται λοιπόν στο διάγραμμα φάσεων του σποδομένου η ύπαρξη ενός ευτηκτικού σημείου στην σύσταση 58%κβ β-σποδομένο – 42%κβ  $Li_2B_4O_7$  σε θερμοκρασία κοντά στους 780°C. Επίσης, για

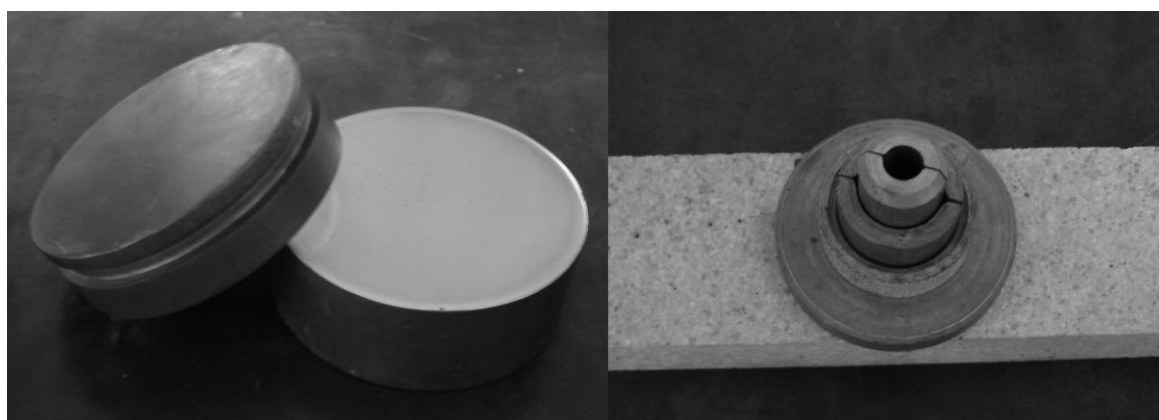
ολόκληρη την περιοχή συστάσεων 0 - 58%κβ β-σποδουμένιο οι θερμοκρασίες τήξης είναι μικρότερες από τους 930°C. Η παρατήρηση αυτή οδήγησε στην σκέψη πως θα μπορούσε να πραγματοποιηθεί η υαλοποίηση αργιλοπυριτικών ορυκτών σε χαμηλές θερμοκρασίες με την προσθήκη βορικών υάλων, καθώς τα αργιλοπυριτικά ορυκτά έχουν αναλογία Si/Al που πλησιάζει αυτή του σποδουμένιου, ενώ το  $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$  αντιστοιχεί στη διβορική στοιχειομετρία:  $0.33\text{Li}_2\text{O} \cdot 0.67\text{B}_2\text{O}_3$ .

Σύγκριση της σύστασης του μοντμοριλλονίτη SWy (%mol:  $\text{SiO}_2$ : 74.37,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ : 13.66,  $\text{TiO}_2$ : 0.08,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ : 1.49,  $\text{FeO}$ : 0.32,  $\text{MnO}$ : 0.006,  $\text{MgO}$ : 5.24,  $\text{CaO}$ : 2.13,  $\text{Na}_2\text{O}$ : 1.75,  $\text{K}_2\text{O}$ : 0.40,  $\text{F}$ : 0.41,  $\text{P}_2\text{O}_5$ : 0.03,  $\text{S}$ : 0.11[93]) με αυτή του σπονδουμένιου οδηγεί στο συμπέρασμα πως ο λόγος Si/Al στον μοντμοριλλονίτη είναι 2.7 ενώ στον σπονδουμένιο 2 και ο λόγος. Αντίστοιχες τιμές του λόγου Si/Al παρουσιάζει και ο μπεντονίτης Zenith-N και ο περλίτης:  $\text{Si}/\text{Al}_{\text{Zenith}} = 2.2$  και  $\text{Si}/\text{Al}_{\text{Perlite}} = 5$  (Οι συστάσεις του μπεντονίτη Zenith-M και του περλίτη δίνονται στους **τομείς 5.4** και **5.5** αντίστοιχα). Αν και οι τιμή του λόγου Si/Al του περλίτη απέχει πολύ από τον λόγο του σπονδουμένιου, η σκέψη της υαλοποίησης του ορυκτού αυτού σε σχετικά χαμηλές θερμοκρασίες με τη βοήθεια της βορικής υάλου λιθίου λειτούργησε (βλέπε **τομέα 3.3.2**).



**Εικόνα 3.2:** Διάγραμμα φάσεων του σποδουμένιου.

Η υαλοποίηση των αργιλοπυριτικών ορυκτών πραγματοποιήθηκε με την ανάμειξη τους με τις σκόνες των πρόδρομων υάλων του **Πίνακα 3-5**. Στη συνέχεια, τα μείγματα τοποθετήθηκαν σε κατάλληλα χωνευτήρια (πλατίνας, πορσελάνης ή νικελίου) και ακολούθησε η θέρμανση και η τήξη σε φούρνο υψηλών θερμοκρασιών. Η ψύξη των τηγμάτων πραγματοποιήθηκε είτε με τη συμπίεση τήγματος ανάμεσα σε δυο μεταλλικές πλάκες χαλκού (splat quenching) είτε με την έκχυση του τήγματος σε προθερμαινόμενο καλούπι (**Εικόνα 3.3**). Για τις υάλους που παρασκευάστηκαν με τη δεύτερη μέθοδο, ακολούθησε και ανόπτηση για την απομάκρυνση των τάσεων σε θερμοκρασία χαμηλότερη της θερμοκρασίας υαλώδους μετάβασης (300-350°C).



**Εικόνα 3.3:** Μέθοδοι ψύξης: (αριστερά) splat quenching και (δεξιά) ψύξη με τη χρήση προθερμαινόμενου καλουπιού.

### **3.3.1 Υαλοποίηση μοντμοριλλονιτών**

#### **3.3.1.1 Υαλοποίηση SWy-2**

Στον **Πίνακα 3-7** παρουσιάζονται οι κατά βάρος (κβ) αναλογίες μπεντονίτη Swy-2 και πρόδρομης βορικής υάλου ( $0.33\text{Na}_2\text{O}\cdot 0.67\text{B}_2\text{O}_3$ ) που χρησιμοποιήθηκαν, μαζί με τις παραμέτρους της υαλοποίησης. Εφεξής το σύστημα αυτό θα αναφέρεται ως Glass@SWy\_x για συντομία, όπου x το %κβ περιεχόμενο σε άργιλο. Το σύστημα αυτό ήταν το πρώτο στο οποίο η υαλοποίηση πραγματοποιήθηκε επιτυχώς και μάλιστα σε μια σχετικά χαμηλή θερμοκρασία. Το ποσοστό της αργίλου που χρησιμοποιήθηκε αυξήθηκε σταδιακά ξεκινώντας από 9%κβ και φτάνοντας έως και 50%κβ. Στις υάλους του συστήματος αυτού μετρήθηκαν η πυκνότητα, η χημική ανθεκτικότητα καθώς και τα

φάσματα υπερύθρου και Raman. Στα συστήματα που ακολούθησαν, στη θέση του SWy-2, χρησιμοποιήθηκε ο μπεντονίτης Zenith-N, της εταιρίας S&B Βιομηχανικά Ορυκτά.

**Πίνακας 3-7:** Κατά βάρος (%κβ) αναλογίες αργίλων και πρόδρομης υάλου που χρησιμοποιήθηκαν κατά την υαλοποίηση μοντμοριλλονίτη SWy-2.

Κωδ. δείγματος	κβ αναλογία 0.33Na <sub>2</sub> O·0.67B <sub>2</sub> O <sub>3</sub> / SWy-2	Χωνευτήριο	Θερμοκρασία / Χρόνος Τήξης	Μέθοδος Ψύξης
Glass@SWy_9	91 / 9	Νικελίου	1000(°C) / 30(min)	Splat quenching
Glass@SWy_17	83 / 17	- II -	- II -	- II -
Glass@SWy_23	77 / 23	- II -	- II -	- II -
Glass@SWy_29	71 / 29	- II -	- II -	- II -
Glass@SWy_33	67 / 33	- II -	- II -	- II -
Glass@SWy_50	50 / 50	- II -	- II -	- II -

### 3.3.1.2 Υαλοποίηση Zenith-N, Zenith-N\_Cu<sup>2+</sup> και Zenith-N\_Pb<sup>2+</sup>

Στον **Πίνακα 3-8** παρουσιάζονται οι κατά βάρος (κβ) αναλογίες μοντμοριλλονίτη Zenith-N και πρόδρομης βορικής υάλου (0.33Na<sub>2</sub>O·0.67B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) που χρησιμοποιήθηκαν, μαζί με τις παραμέτρους της υαλοποίησης, για την παρασκευή υάλων κατάλληλου σχήματος (κυλινδρικού). Οι υάλιοι κυλινδρικού σχήματος ήταν απαραίτητες για την πραγματοποίηση μετρήσεων δилаτομετρίας. Σε όλες τις υάλους του **Πίνακα 3-8** η ψύξη πραγματοποιήθηκε με την χύτευση τήγματος σε προθερμαινόμενο καλούπι. Την ψύξη

**Πίνακας 3-8:** Κατά βάρος (%κβ) αναλογίες αργίλων και πρόδρομης υάλου που χρησιμοποιήθηκαν για την παρασκευή υάλων κυλινδρικού σχήματος.

Κωδ. δείγματος	κβ αναλογία 0.33Na <sub>2</sub> O·0.67B <sub>2</sub> O <sub>3</sub> / Zenith-N	Χωνευτήριο	Θερμοκρασία / Χρόνος Τήξης
Glass@Zenith_0b	100 / 0	Πορσελάνης	940(°C) / 40(min)
Glass@Zenith_9b	91 / 9	- II -	- II -
Glass@Zenith_17b	83 / 17	- II -	950(°C) / 40(min)
Glass@Zenith_23b	77 / 23	- II -	- II -
Glass@Zenith_29b	71 / 29	- II -	- II -
Glass@Zenith_33b	67 / 33	- II -	- II -

ακολούθησε ανόπτηση για μια ώρα σε κατάλληλη θερμοκρασία (300-350°C) και αργή ψύξη στη θερμοκρασία περιβάλλοντος μέσα στον φούρνο. Εφεξής το σύστημα αυτό θα αναφέρεται ως Glass@Zenith\_xb για συντομία.

Στην συνέχεια πραγματοποιήθηκε η υαλοποίηση μοντιμοριλλονίτη Zenith-N και Zenith-N που έχει προσροφήσει ιόντα χαλκού (Zenith-N\_Cu<sup>2+</sup>) ή ιόντα μολύβδου (Zenith-N\_Pb<sup>2+</sup>) [3]. Οι κατά βάρος (κβ) αναλογίες αργίλου και πρόδρομης βορικής υάλου (0.30Li<sub>2</sub>O·0.70B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) που χρησιμοποιήθηκαν, καθώς και οι παράμετροι της υαλοποίησης δίνονται στον **Πίνακα 3-9**. Εφεξής τα συστήματα αυτά θα αναφέρονται ως Glass@Zenith\_x, Glass@ZenithCu\_x και Glass@ZenithPb\_x για συντομία, όπου x το %κβ περιεχόμενο σε άργιλο και άργιλο που έχει προσροφήσει ιόντα χαλκού ή μολύβδου αντίστοιχα. Οι ύαλοι αυτές παρασκευάστηκαν για να εξεταστεί η δυνατότητα ακινητοποίησης και σταθεροποίησης των ιόντων χαλκού και μολύβδου στις υάλους αυτές

**Πίνακας 3-9:** Κατά βάρος (%κβ) αναλογίες αργίλων και πρόδρομης υάλου που χρησιμοποιήθηκαν κατά την υαλοποίηση αργίλων και αργίλων που έχουν προσροφήσει ιόντα Cu<sup>2+</sup> ή Pb<sup>2+</sup>.

Κωδ. δείγματος	κβ αναλογία 0.30Li <sub>2</sub> O·0.70B <sub>2</sub> O <sub>3</sub> / Zenith-N	Χωνευτήρι	Θερμοκρασία / Χρόνος Τήξης
Glass@Zenith_5	95 / 5	Πλατίνας	1000(°C) / 60(min)
Glass@Zenith_30	70 / 30	- II -	- II -
Glass@Zenith_60	40 /60	- II -	- II -
Κωδ. δείγματος	κβ αναλογία 0.30Li <sub>2</sub> O·0.70B <sub>2</sub> O <sub>3</sub> / Zenith-N_Cu <sup>2+</sup>	Χωνευτήρι	Θερμοκρασία / Χρόνος Τήξης
Glass@ZenithCu_5	95 / 5	Πλατίνας	1000(°C) / 60(min)
Glass@ZenithCu_30	70 / 30	- II -	- II -
Glass@ZenithCu_60	40 /60	- II -	- II -
Κωδ. δείγματος	κβ αναλογία 0.30Li <sub>2</sub> O·0.70B <sub>2</sub> O <sub>3</sub> / Zenith-N_Pb <sup>2+</sup>	Χωνευτήρι	Θερμοκρασία / Χρόνος Τήξης
Glass@ZenithPb_5	95 / 5	Πλατίνας	1000(°C) / 60(min)
Glass@ZenithPb_30	70 / 30	- II -	- II -
Glass@ZenithPb_60	40 /60	- II -	- II -

αλλά και για να εντοπιστούν τυχόν διαφορές στα τρία αυτά συστήματα. Η χρήση της βορικής υάλου λιθίου προτιμήθηκε σε σχέση με την βορική υάλου νατρίου που είχε χρησιμοποιηθεί πρωτίτερα (Πίνακες 3-7 και 3-8) διότι τα πειράματα χημικής ανθεκτικότητας έδειξαν πως έχει καλύτερη χημική ανθεκτικότητα (βλέπε **τομέα 6.3.3**).

Σε όλες τις υάλους του Πίνακα 3-9 η ψύξη πραγματοποιήθηκε με την χύτευση τήγματος σε προθερμαινόμενο καλούπι. Την ψύξη ακολούθησε ανόπτηση για μια ώρα σε κατάλληλη θερμοκρασία (300-350°C) και αργή ψύξη στη θερμοκρασία περιβάλλοντος μέσα στον φούρνο.

### 3.3.2 Υαλοποίηση περλίτη (perlite) μετά από την προσρόφιση ιόντων $\text{Cu}^{2+}$ , $\text{Pb}^{2+}$

Στη συνέχεια πραγματοποιήθηκε η υαλοποίηση περλίτη που έχει προσροφήσει ιόντα χαλκού ( $\text{Perlite\_Cu}^{2+}$ ) ή ιόντα μολύβδου ( $\text{Perlite\_Pb}^{2+}$ ) [3]. Οι κατά βάρος (κβ) αναλογίες περλίτη και πρόδρομης βορικής υάλου ( $0.30\text{Li}_2\text{O}\cdot 0.70\text{B}_2\text{O}_3$ ) που χρησιμοποιήθηκαν, καθώς και οι παράμετροι της υαλοποίησης δίνονται στον Πίνακα 3-10. Εφεξής τα συστήματα αυτά θα αναφέρονται ως  $\text{Glass@PerliteCu}_x$  και  $\text{Glass@PerlitePb}_x$  για συντομία, όπου x το %κβ περιεχόμενο σε περλίτη που έχει προσροφήσει ιόντα χαλκού ή μολύβδου αντίστοιχα. Οι υάλοι αυτές παρασκευάστηκαν

**Πίνακας 3-10:** Κατά βάρος (%κβ) αναλογίες περλίτη και πρόδρομης υάλου που χρησιμοποιήθηκαν κατά την υαλοποίηση περλίτη που έχει προσροφήσει ιόντα  $\text{Cu}^{2+}$  ή  $\text{Pb}^{2+}$ .

Κωδ. δείγματος	κβ αναλογία $0.30\text{Li}_2\text{O}\cdot 0.70\text{B}_2\text{O}_3 /$ $\text{Perlite\_Cu}^{2+}$	Χωνευτήρι	Θερμοκρασία / Χρόνος Τήξης
<b>Glass@PerliteCu_5</b>	95 / 5	Πλατίνας	1000(°C) / 60(min)
<b>Glass@PerliteCu_30</b>	70 / 30	- Π -	- Π -
<b>Glass@PerliteCu_60</b>	40 / 60	- Π -	- Π -
Κωδ. δείγματος	κβ αναλογία $0.30\text{Li}_2\text{O}\cdot 0.70\text{B}_2\text{O}_3 /$ $\text{Perlite\_Pb}^{2+}$	Χωνευτήρι	Θερμοκρασία / Χρόνος Τήξης
<b>Glass@PerlitePb_5</b>	95 / 5	Πλατίνας	1000(°C) / 60(min)
<b>Glass@PerlitePb_30</b>	70 / 30	- Π -	- Π -
<b>Glass@PerlitePb_60</b>	40 / 60	- Π -	- Π -



για να εξεταστεί η δυνατότητα ακινητοποίησης και σταθεροποίησης των ιόντων χαλκού και μολύβδου στις υάλους αυτές αλλά και για να εντοπιστούν τυχόν διαφορές ανάμεσα στα δυο αυτά συστήματα.

Σε όλες τις υάλους του **Πίνακα 3-10** η ψύξη πραγματοποιήθηκε με τη χύτευση τήγματος σε προθερμαινόμενο καλούπι. Την ψύξη ακολούθησε ανόπτηση για μια ώρα σε κατάλληλη θερμοκρασία (300-350°C) και αργή ψύξη στην θερμοκρασία περιβάλλοντος μέσα στον φούρνο.

### 3.4 Παρασκευή υάλων αναφοράς (Glass@Me<sup>2+</sup>\_x)

Οι υάλιοι αναφοράς παρασκευάστηκαν με σκοπό τη σύγκριση της διαλυτότητας των βαρέων μετάλλων από τα υαλοποιημένα συστήματα και της διαλυτότητας των βαρέων μετάλλων από την αρχική βορική ύαλο. Έτσι οι υάλιοι αυτές αποτελούνται από την αρχική βορική ύαλο (LiBglass) και τα βαρέα μέταλλα (Cu<sup>2+</sup> και Pb<sup>2+</sup>). Η περιεκτικότητα σε βαρέα μέταλλα έχει προκύψει από την ανάγκη σύγκρισης με τις υάλους Glass@Zenith\_Cu και Glass@Zenith\_Pb και δίνεται στον **Πίνακα 3-11**. Στην 4<sup>η</sup> στήλη του πίνακα αυτού δίνεται και η ύαλος, την οποία προσομοιάζει η ύαλος αναφοράς.

**Πίνακας 3-11:** Συστάσεις των υάλων αναφοράς Glass@Cu\_x και Glass@Pb\_x, όπου x η περιεκτικότητα σε mgCu<sup>2+</sup> και mgPb<sup>2+</sup> ανά g ύαλου.

Ύαλος αναφοράς	Χημική σύσταση		%κβ	Ύαλος
<b>Κωδ. δείγματος</b>	<b>LiBglass (g)</b>	<b>CuO (g)</b>	<b>Cu<sup>2+</sup></b>	<b>Κωδ. δείγματος</b>
<b>Glass@Cu_3</b>	4.9862	0.0138	0.3	Glass@ZenithCu_5
<b>Glass@Cu_16</b>	4.9172	0.0828	1.6	Glass@ZenithCu_30
<b>Glass@Cu1_33</b>	4.8344	0.1656	3.3	Glass@ZenithCu_60
<b>Κωδ. Δείγματος</b>	<b>LiBglass (g)</b>	<b>PbO (g)</b>	<b>Pb<sup>2+</sup></b>	<b>Κωδ. δείγματος</b>
<b>Glass@Pb_4</b>	4.9804	0.0196	0.4	Glass@ZenithPb_5
<b>Glass@Pb_23</b>	4.8826	0.1174	2.3	Glass@ZenithPb_30
<b>Glass@Pb_47</b>	4.7651	0.2349	4.7	Glass@ZenithPb_60

Όλες οι ύαλοι παρασκευάστηκαν μετά από προσεκτική ζύγιση και ομογενοποίηση των αρχικών συστατικών. Ακολούθησε τοποθέτηση σε χωνευτήρι πλατίνας και στην συνέχεια τήξη του μείγματος στους 1000°C για 1 ώρα. Τέλος πραγματοποιήθηκε η ψύξη με την μέθοδο της συμπίεσης τήγματος ανάμεσα σε 2 μεταλλικές πλάκες.

## **3.5 Τεχνικές χαρακτηρισμού που χρησιμοποιήθηκαν**

### ***3.5.1 Φασματοσκοπίες Υπερύθρου, Raman και Mössbauer***

Για την καταγραφή των φασμάτων Raman χρησιμοποιήθηκε φασματοφωτόμετρο micro-Raman Renishaw 1000 με ενσωματωμένο οπτικό μικροσκόπιο Leica και πηγή λέιζερ στα 532nm. Για όλες τις υάλους που μετρήθηκαν η ένταση της ακτινοβολίας λέιζερ ήταν στα 60mW.

Για την καταγραφή των φασμάτων υπερύθρου χρησιμοποιήθηκε το φασματόμετρο υπερύθρου (Fourier-transform: FT) της Perkin-Elmer Spectrum GX. Η καταγραφή των φάσματος έγινε με την τεχνική της απορρόφησης δισκίων KBr, για κάθε φάσμα πραγματοποιήθηκαν 32 σαρώσεις και η διακριτική ικανότητα ήταν  $4\text{cm}^{-1}$ .

Η καταγραφή των φασμάτων  $^{57}\text{Fe}$  Mossbauer πραγματοποιήθηκε σε θερμοκρασία δωματίου χρησιμοποιώντας μια πηγή  $^{57}\text{Co}(\text{Rh})$ . Σκοπός της ήταν ο προσδιορισμός του σθένους των ιόντων σιδήρου στις φωσφορικές υάλους σιδήρου και κασσιτέρου. Το φασματόμετρο ήταν διορθωμένο με τη χρήση απορροφητή  $\alpha\text{-Fe}$ , ενώ όλες οι τιμές ισομερούς μετατόπισης είναι μετατοπισμένες με αναφορά τον Fe.

### ***3.5.2 EDS, XRD και DTA ανάλυση***

Η χημική ανάλυση των υάλων έγινε με το σύστημα στοιχειακής μικρο-ανάλυσης διαχεόμενης ενέργειας (Energy Dispersive Spectrometry – EDS) της εταιρίας OXFORD

Instruments του ηλεκτρονικού μικροσκοπίου σάρωσης (Scanning Electron Microscope – SEM) JEOL JSM-5600 (μονάδα οριζόντιων δικτύων Πανεπιστημίου Ιωαννίνων).

Η περίθλαση ακτίνων-X (XRD) πραγματοποιήθηκε στη μονάδα περίθλασης ακτίνων-X κόνεως του οριζοντίου δικτύου του Πανεπιστημίου Ιωαννίνων, με το περιθλασίμετρο D8 Advanced της εταιρίας Bruker, που χρησιμοποιεί πηγή ακτινοβολίας Cu K<sub>a</sub> (40kV, 40mA, λ=1.54178Å) και δευτερεύουσα μονοχρωματική από κρύσταλλο γραφίτη. Τα ακτινογραφήματα συλλέχθηκαν σε γωνίες 2θ από 2° έως 78° με βήμα 0.1° και χρόνο 2s ανά βήμα.

Η διαφορική θερμική ανάλυση (DTA), πραγματοποιήθηκε με το μηχάνημα Pyris Diamond TG/DTA της εταιρίας Perkin Elmer σε ατμοσφαιρικό αέρα με ρυθμό θέρμανσης 5°C/min. Ως υλικό αναφοράς χρησιμοποιήθηκε αλούμινα καθαρότητας 99.999%.

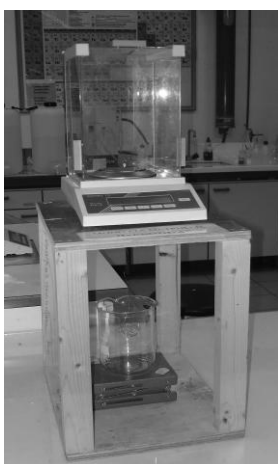
### **3.5.3 Διαστολομετρία (DIL) και Θερμομηχανική ανάλυση (TMA)**

Για τη μέτρηση της θερμικής διαστολής των υάλων Glass@Zenith\_xb χρησιμοποιήθηκε το διατόμετρο της εταιρίας Netzsch DIL402C. Το μήκος των δειγμάτων ήταν περίπου 2cm και μετρήθηκε με τη χρήση μικρομέτρου ακριβείας 0.05mm. Τα δείγματα θερμάνθηκαν από της 25°C της 400°C με ρυθμό θέρμανσης 5°C/min. Σε όλα τα δείγματα εφαρμόστηκε μικρό φορτίο, των 30N, για να βοηθήσει στην καλύτερη επαφή του δείγματος με την ράβδο αλουμινίου, που χρησιμεύει στην συγκράτηση του δείγματος και στην μέτρηση της διαστολής του.

Για τη μέτρηση της θερμικής διαστολής των υάλων Glass@PerliteCu\_x και Glass@PerlitePb\_x χρησιμοποιήθηκε ο θερμομηχανικός αναλυτής της εταιρίας Setaram Setsoft ThermoMechanical Analyzer. Το μήκος των δειγμάτων ήταν περίπου 2cm και μετρήθηκε με την χρήση μικρομέτρου ακριβείας 0.05mm. Τα δείγματα θερμάνθηκαν από της 25°C της 400°C με ρυθμό θέρμανσης 5°C/min. Σε όλα τα δείγματα εφαρμόστηκε μικρό φορτίο, των 5g, για να βοηθήσει στην καλύτερη επαφή του δείγματος με τη ράβδο αλουμινίου, που χρησιμεύει στη συγκράτηση του δείγματος και στη μέτρηση της διαστολής του.

### 3.5.4 Πυκνότητα και Χημική Ανθεκτικότητα

Η μέτρηση της πυκνότητας πραγματοποιήθηκε με τη μέθοδο του Αρχιμήδη. Για τις μετρήσεις χρησιμοποιήθηκε η πειραματική διάταξη της **Εικόνας 2.4**, η οποία περιλαμβάνει ένα ζυγό ακριβείας ( $\pm 0.0001\text{g}$ ), ένα γυάλινο δοχείο όγκου 1l, ένα λεπτό μεταλλικό σύρμα, ένα συρμάτινο καλαθάκι μικρού βάρους, μία βάση στήριξης για το γυάλινο δοχείο και μια βάση στήριξης για τον ζυγό.



**Εικόνα 3.4:** Πειραματική διάταξη για τη μέτρηση της πυκνότητας.

Η μέτρηση της χημικής ανθεκτικότητας πραγματοποιήθηκε με τη βοήθεια της πειραματικής διάταξης της **Εικόνας 3.5**, η οποία περιλαμβάνει δυο θερμαινόμενους αναδευτήρες, δυο λουτρά ελαίου, τέσσερις βάσεις στήριξης και τέσσερις ψυκτήρες.



**Εικόνα 3.5:** Πειραματική διάταξη για τη μέτρηση της χημικής ανθεκτικότητας.

Η πειραματική διαδικασία για τη μέτρηση της χημικής ανθεκτικότητας περιλαμβάνει τα εξής βήματα. Αρχικά μετράται το βάρος και η επιφάνεια της υάλου. Στη συνέχεια, η υάλος τοποθετείται μέσα σε 100ml απεσταγμένο νερό, σε σφαιρική φιάλη. Έπειτα, η σφαιρική που περιέχει την υπό μελέτη υάλος τοποθετείται σε λουτρό ελαίου, στους 90°C. Τέλος, μετράται το βάρος της υάλου σε διάφορους χρόνους και υπολογίζεται η χημική ανθεκτικότητα από τη σχέση (3.1):

$$\log D_R = \log \frac{\Delta W}{S * t} \quad (3.1)$$

όπου  $\Delta W$  = απώλεια βάρους σε g

S = επιφάνεια του δοκιμίου σε cm<sup>2</sup>

t = χρονικό διάστημα σε min

### **3.5.5 Μελέτη της διαλυτότητας των βαρέων μετάλλων κατά τη διαλυτοποίηση της υάλου συναρτήσει της θερμοκρασίας και του pH**

Τα υαλοποιημένα συστήματα που περιέχουν τα ιόντα βαρέων μετάλλων Cu<sup>2+</sup> και Pb<sup>2+</sup> μελετώνται φυσικοχημικά συναρτήσει της θερμοκρασίας (25 και 90°C) και του pH (pH=2 και 7).

Η φυσικοχημική μελέτη ανθεκτικότητας περιλαμβάνει την τοποθέτηση σε δίλιμη σφαιρική φιάλη των 50ml, 50mg υάλου σε 50ml υπέρ-καθαρού νερού και ρυθμιστικό διάλυμα 10mM (buffer, 10mM MES-HEPES). Κατ' αυτόν τον τρόπο, η συγκέντρωση της υάλου στο διάλυμα είναι 1gr/L (50mg υάλου/50ml υπέρ-καθαρού νερού). Στη συνέχεια, ρυθμίζεται το pH στην τιμή 7.0 (ή 2.0 αντίστοιχα), με χρήση διαλυμάτων οξέος (5N HNO<sub>3</sub>) και βάσεως (5N NaOH). Η σφαιρική φιάλη τοποθετείται σε στατώ και εν συνεχεία στον θερμαινόμενο αναδευτήρα μέσα σε λουτρό ελαίου (silica oil), σε σταθερές θερμοκρασίες (90<sup>0</sup>C ή 25<sup>0</sup>C) υπό συνεχή ανάδευση. Στον κεντρικό λαιμό της σφαιρικής φιάλης τοποθετείται Reflux, μέσα από το οποίο επανακυκλοφορεί νερό από την παροχή του δικτύου, ώστε να υγροποιούνται οι υδρατμοί που σχηματίζονται από την εξάτμιση του δείγματος λόγω της υψηλής θερμοκρασίας ελαχιστοποιώντας έτσι τις απώλειες στον αρχικό όγκο του δείγματος. Ο διαγώνιος και πιο μικρός λαιμός της σφαιρικής φιάλης χρησιμοποιείται ως θέση λήψης των προς μέτρηση δειγμάτων. Σ' αυτόν τοποθετείται γυάλινο πώμα προς αποφυγή εξάτμισης του δείγματος.

Η πειραματική πορεία παρακολουθείται κατά την πάροδο του χρόνου, με τη συλλογή δειγμάτων όγκου 100μl βυθίζοντας την πιπέτα των 1000μl μέσα στη σφαιρική φιάλη. Τα δείγματα τοποθετούνται σε πλαστικούς δοκιμαστικούς σωλήνες των 1ml (tubes). Σε όλα τα δείγματα προστίθενται 5μl πυκνό HNO<sub>3</sub> 65%v/v ώστε το pH τους να παραμένει <2. Στη συνέχεια τα δείγματα μετρώνται στην ατομική απορρόφηση ή στην αναδιαλυτική βολταμετρία για την ανίχνευση της συγκέντρωσης των μετάλλων (B, Cu, Pb) που έχουν διαρρεύσει προς το υδατικό διάλυμα κατά τη διάλυση των υαλοποιημένων συστημάτων συναρτήσει του χρόνου. Προκειμένου οι μετρούμενες συγκεντρώσεις των μετάλλων να βρίσκονται εντός των ορίων ανίχνευσης των οργάνων, τα προς μέτρηση δείγματα υφίστανται την κατάλληλη αραιώση εφόσον χρειάζεται. Το πείραμα της κινητικής συναρτήσει της θερμοκρασίας λαμβάνει χώρα έως ότου η ύαλος διαλυθεί εντελώς μέσα στο υδατικό διάλυμα.

### 3.5.6 Ατομική απορρόφηση και αναδιαλυτική βολταμετρία

Ανάλογα με την συγκέντρωση των ιόντων βαρέων μετάλλων στα υδατικά διαλύματα των πειραμάτων διαλυτότητας χρησιμοποιήθηκαν δυο διαφορετικές τεχνικές ανίχνευσης: η ατομική απορρόφηση, η οποία έχει όριο ανίχνευσης τα μερικά ppm και η αναδιαλυτική βολταμετρία, η οποία έχει όριο ανίχνευσης τα μερικά ppb.

Για τις μετρήσεις ατομικής φασματοσκοπίας χρησιμοποιήθηκε ένα φασματοφωτόμετρο Analyst-700 της Perkin Elmer που έφερε τις ακόλουθες λυχνίες [3]:

- (Al-Ca-Cu-Fe-Mg-Si-Zn): P/N N305-0157
- (Pb) : P/N N305-0218

Για την ανάλυση των δειγμάτων χρησιμοποιήθηκε η τεχνική της ατομοποίησης με φλόγα (Αέρια). Το όριο ανίχνευσης εξαρτάται από το είδος του προσδιοριζόμενου στοιχείου και είναι της τάξης μερικών ppm όπως φαίνεται στον **Πίνακα 3.12**.

**Πίνακας 3.12:** Όρια Ανίχνευσης Φασματομέτρου Ατομικής Απορρόφησης AAS – Analyst 700 Perkin Elmer.

Στοιχείο	AAS Φλόγα ppm
Cu	2
Pb	10

Η ανοδική αναδιαλυτική βολταμετρία (Anodic Stripping Voltammetry, ASV) είναι μία από τις πιο ευαίσθητες τεχνικές για την ποσοτική ανάλυση μετάλλων [3]. Από το 1990 έχει ενταχθεί στο πρωτόκολλο των Standard Methods (κωδ. 3130). Στην παρούσα διατριβή εφαρμόστηκε για την μέτρηση των συγκεντρώσεων των βαρέων μετάλλων  $Pb^{2+}$  και  $Cu^{2+}$  σε συγκεντρώσεις ppb.

Η βασική αρχή της μεθόδου περιλαμβάνει δύο στάδια [3]:

**α)** Το στάδιο της ηλεκτρολυτικής **προσυγκέντρωσης** και **αναγωγής** των μεταλλικών ιόντων. Αυτό γίνεται σε μια σταγόνα μεταλλικού υδραργύρου στην οποία εφαρμόζεται κατάλληλο δυναμικό (αρνητικό για κατιόντα μετάλλων).

**β)** Το στάδιο της «**απόπλυσης**» (**stripping step**) κατά το οποίο τα μέταλλα που έχουν προσυγκεντρωθεί στην σταγόνα υδραργύρου «αποπλύνονται» δηλαδή αφαιρούνται από την σταγόνα. Αυτό επιτυγχάνεται εφαρμόζοντας **οξειδωτικό δυναμικό** το οποίο αναγκάζει τα προσυγκεντρωθέντα μέταλλα να απελευθερώσουν ηλεκτρόνια στο διάλυμα καθώς οξειδώνονται.



Το ρεύμα των παραγόμενων ηλεκτρονίων επιτρέπει την απαρίθμηση των μεταλλικών ατόμων που οξειδώνονται επιτρέποντας έτσι μια ακριβή ποσοτική μέτρηση των μεταλλικών ιόντων που υπήρχαν αρχικά στο διάλυμα.

### **3.5.7 Ανάλυση φασματικών ταινιών σε συνιστώσες κορυφές**

Η ανάλυση των φασματικών ταινιών σε συνιστώσες ταινίες πραγματοποιήθηκε με το πρόγραμμα WinSpec 2.09 των εργαστηρίων ηλεκτρονικής φασματοσκοπίας LISE (Facultes Universitaires Notre-Dame de la Paix, Namur, Belgium).





## **ΜΕΡΟΣ Γ: ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ ΚΑΙ ΣΥΖΗΤΗΣΗ**



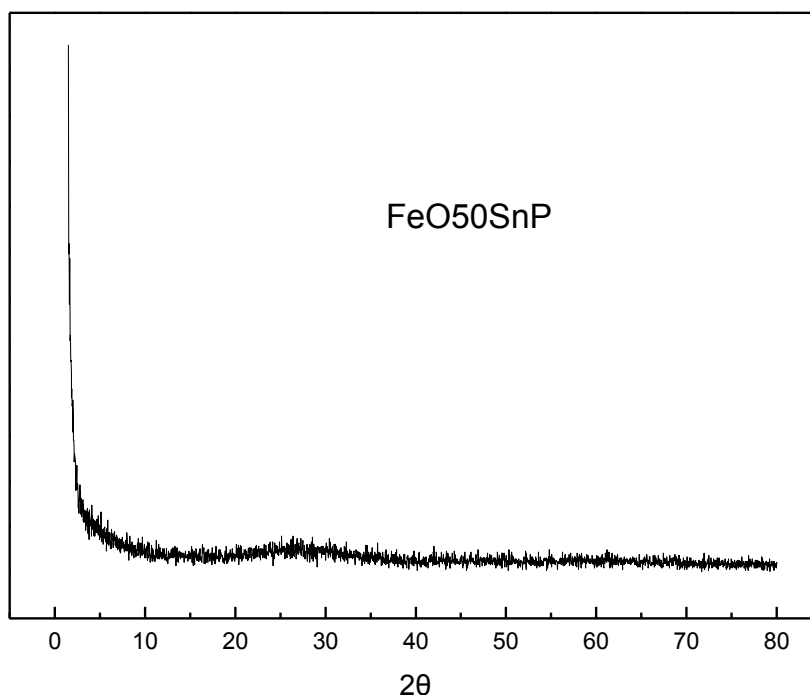
## Κεφάλαιο 4

# Μελέτη δομής και ιδιοτήτων των υάλων του συστήματος SnO-FeO-P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>

Στο κεφάλαιο αυτό περιλαμβάνονται τα πειραματικά δεδομένα που αφορούν το τριαδικό σύστημα SnO-FeO-P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>. Το σύστημα αυτό παρουσιάζει την ιδιαιτερότητα να εμφανίζεται ο σίδηρος μόνο ως δισθενής (Fe<sup>2+</sup>) στην υαλώδη δομή σε αντίθεση με τα περισσότερα συστήματα φωσφορικών υάλων όπου εμφανίζεται και με τα δυο γνωστά σθένη (Fe<sup>3+</sup>, Fe<sup>2+</sup>). Το σύστημα αυτό κρίθηκε ακατάλληλο για την παγίδευσή ή την υαλοποίηση αργιλοπυριτικών ορυκτών, καθώς παρουσιάζει μικρή χημική ανθεκτικότητα.

### 4.1 Περίθλαση ακτίνων-X και στοιχειακή ανάλυση

Η μελέτη με περίθλαση ακτίνων-X έδειξε πως όλες οι παρασκευασθέντες συστάσεις υάλων έχουν διαγράμματα που δεν εμφανίζουν κρυσταλλικές ανακλάσεις. Στην **Εικόνα 4.1** δείχνεται ένα αντιπροσωπευτικό ακτινογράφημα περίθλασης ακτίνων-X ενός δείγματος που παρασκευάστηκε, το οποίο δεν παρουσιάζει καμία χαρακτηριστική κορυφή ανάκλασης από κρυσταλλογραφικά επίπεδα του πλέγματος, αλλά αντίθετα παρουσιάζει μια ευρεία περιοχή αυξημένης έντασης κοντά στις 25° που είναι συνήθης στα φάσματα των άμορφων υλικών. Η χημική σύσταση των παρασκευασθέντων υάλων σύμφωνα με τα αποτελέσματα της στοιχειακής ανάλυσης EDS για κάθε ομάδα συστάσεων δίνεται στους **Πίνακες 4-1** και **4-2**.



**Εικόνα 4.1:** Ακτινογράφημα περίθλασης ακτίνων-X, σκόνης της υάλου FeO50SnP.

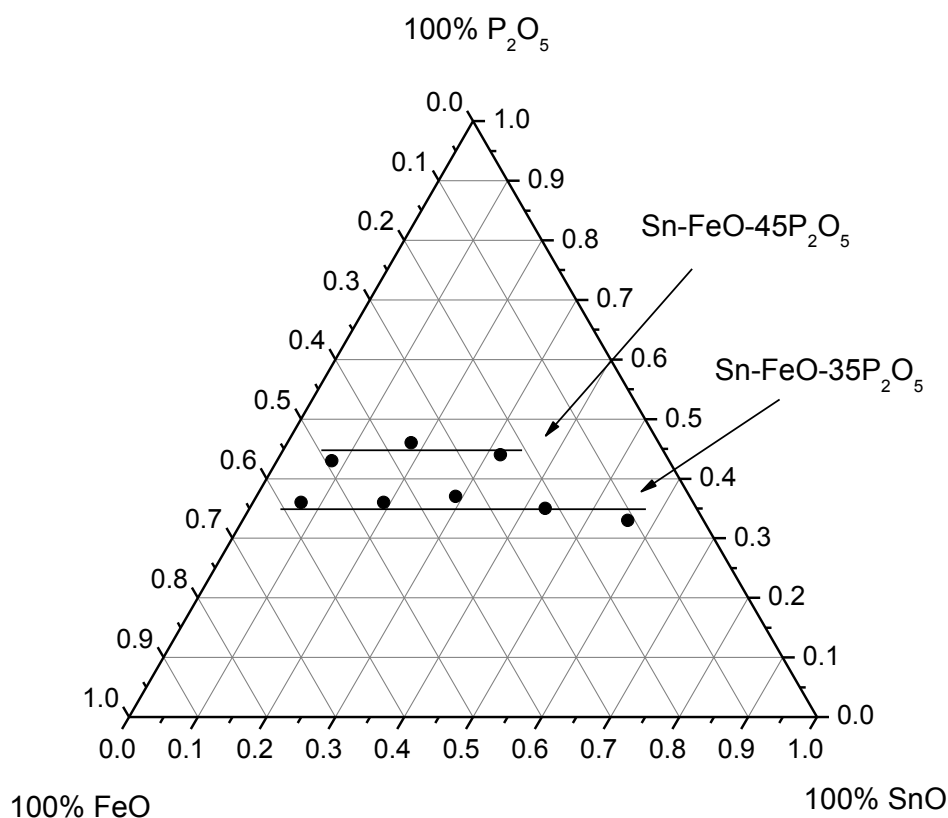
**Πίνακας 4-1:** Χημική ανάλυση των φωσφορικών υάλων SnO-FeO-45P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>.

Κωδ. δείγματος	Ονομαστική σύσταση υάλων (% mol)			Σύσταση υάλων από EDS ανάλυση (% mol)		
	FeO	SnO	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	FeO	SnO	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>
Fe10Sn50	18	36	46	19	39	42
Fe10SnP_b	18	27	55	21	32	47
Fe10SnP	18	27	55	24	32	44
Fe20SnP	33	17	50	36	18	46
Fe30SnP	46	08	46	49	08	43

**Πίνακας 4-2:** Χημική ανάλυση των φωσφορικών υάλων SnO-FeO-35P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>.

Κωδ. δείγματος	Ονομαστική σύσταση υάλων (% mol)			Σύσταση υάλων από EDS ανάλυση (% mol)		
	FeO	SnO	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	FeO	SnO	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>
SnP33	-	67	33	-	70	30
FeO10SnP	10	50	40	11	56	33
FeO20SnP	20	40	40	22	43	35
FeO30SnP	30	30	40	34	29	37
FeO40SnP	40	20	40	45	19	36
FeO50SnP	50	10	40	57	7	36
FeO50SnP_b	50	10	40	57	8	35

Στην **Εικόνα 4.2** παρουσιάζεται το τριαδικό διάγραμμα του συστήματος FeO-SnO-P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>. Με μαύρες κουκίδες σημειώνονται οι συστάσεις που έχουν παρασκευαστεί (όπως αυτές υπολογίστηκαν από τα αποτελέσματα της ανάλυσης EDS). Παρατηρούμε ότι τα δείγματα των υάλων μπορούν να ταξινομηθούν σε δυο οικογένειες υάλων. Η πρώτη με περιεχόμενο σε P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> ≈ 45 mol% και η δεύτερη με περιεχόμενο σε P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> ≈ 35 mol%, με χαρακτηριστικό γνώρισμα την αυξομείωση των ποσοστών των άλλων δυο οξειδίων, SnO και FeO.



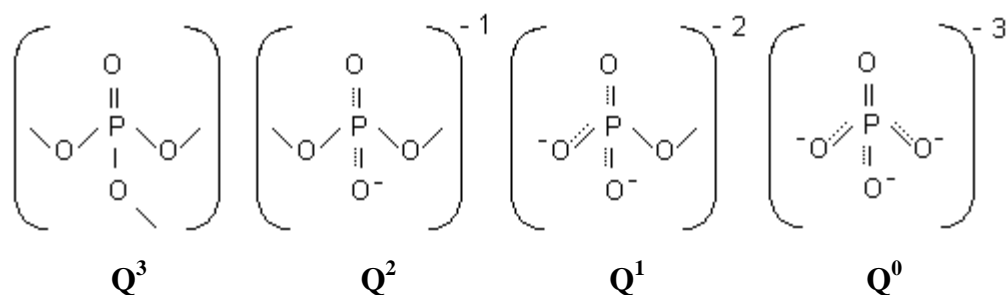
**Εικόνα 4.2:** Τριγωνικό διάγραμμα του συστήματος SnO-FeO-P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, με μαύρες κουκίδες σημειώνονται οι συστάσεις των υάλων που έχουν παρασκευαστεί.

## 4.2 Μελέτη δομής

Οι δυο ομάδες υάλων του τριαδικού συστήματος SnO-FeO-P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> που παρασκευάστηκαν όπως περιγράφηκε στον **τομέα 3.2.1**, μελετήθηκαν με τη βοήθεια των

φασματοσκοπιών Mössbauer, υπερύθρου (IR) και Raman. Πιο κάτω ακολουθεί ανάλυση των αποτελεσμάτων ξεχωριστά για κάθε φασματοσκοπία. Στο τέλος του **τομέα 4.2** παρουσιάζεται μια σύνοψη όλων των αποτελεσμάτων.

Πριν από την δομική ανάλυση των υάλων αυτών είναι συνετό να παρουσιαστούν σύντομα οι δομικές μονάδες των φωσφορικών υάλων σε συνάρτηση με το περιεχόμενο σε υαλοτροποποιητή. Οι τετραεδρικές δομικές μονάδες των φωσφορικών υάλων χαρακτηρίζονται από τον αριθμό των γεφυρωμένων οξυγόνων (i) και συμβολίζονται με  $Q^i$ . Στην **Εικόνα 4.3** παρουσιάζονται οι τετραεδρικές δομικές μονάδες ( $Q^i$ ). Οι μονάδες αυτές έχουν κάποιες ιδιαίτερες ονομασίες ανάλογα με το ποσοστό του υαλοτροποποιητή που χρειάζεται για να σχηματιστούν. Έτσι, η φωσφορική μονάδα  $Q^0$ , η οποία σχηματίζεται για περιεκτικότητα σε υαλοτροποποιητή ( $x\% \text{mol FeO}$  ή  $\text{SnO} = 0.75$ ), ονομάζεται ορθοφωσφορική μονάδα. Η φωσφορική μονάδα  $Q^1$ , η οποία σχηματίζεται για περιεκτικότητα σε υαλοτροποποιητή ( $x\% \text{mol FeO}$  ή  $\text{SnO} = 0.067$ ), ονομάζεται πυροφωσφορική μονάδα και ουσιαστικά αποτελείται από 2 φωσφορικές μονάδες  $Q^0$  που συνδέονται μέσω μιας γέφυρας P-O-P. Η φωσφορική μονάδα  $Q^2$ , η οποία σχηματίζεται για περιεκτικότητα σε υαλοτροποποιητή ( $x\% \text{mol FeO}$  ή  $\text{SnO} = 0.5$ ), ονομάζεται μεταφωσφορική μονάδα. Οι φωσφορικές μονάδες  $Q^2$  συνδέονται μεταξύ τους μέσω 2 γεφυρών P-O-P, και έτσι σχηματίζουν τις μεταφωσφορικές αλυσίδες. Οι φωσφορικές μονάδες  $Q^3$  και  $Q^4$  δεν έχουν κάποια ιδιαίτερη ονομασία.

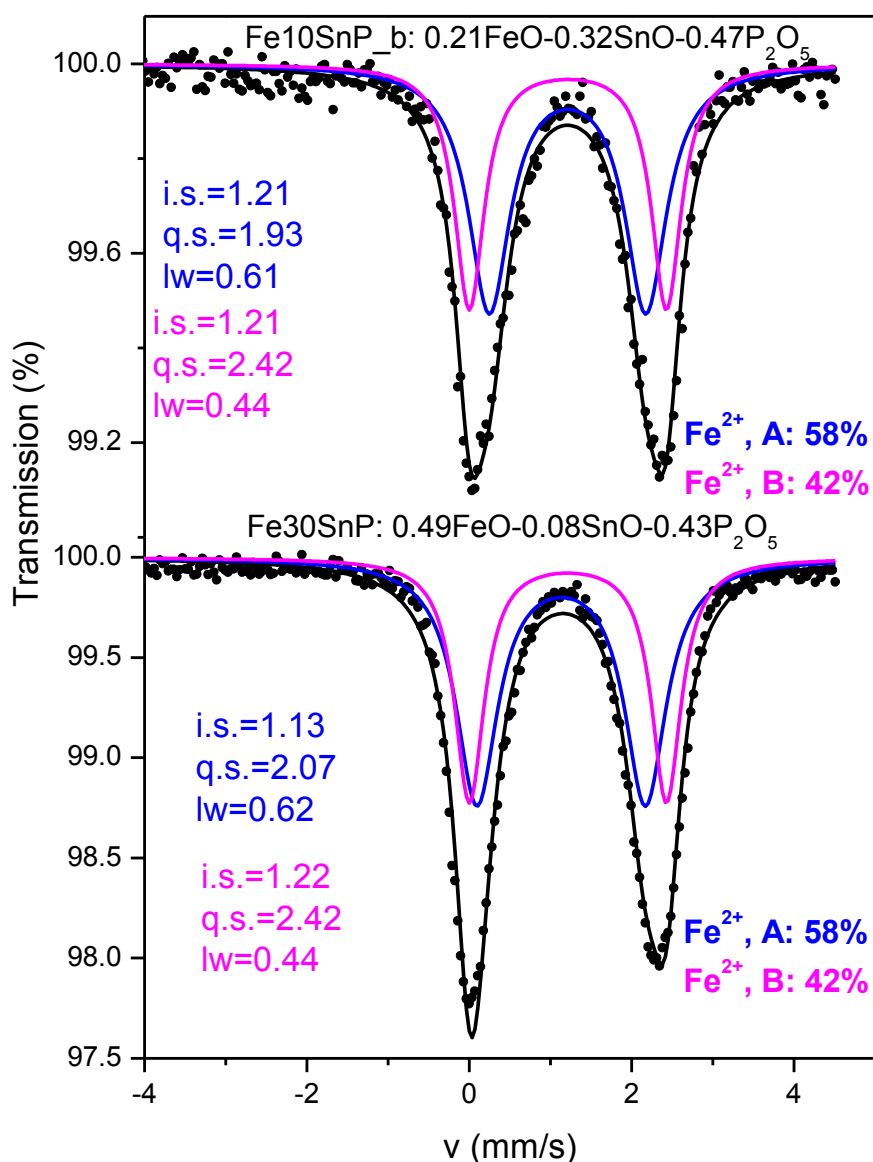


**Εικόνα 4.3:** Φωσφορικά τετράεδρα, αύξηση του ποσοστού του υαλοτροποποιητή έχει ως αποτέλεσμα την μείωση του αριθμού των γεφυρωμένων οξυγόνων.

#### 4.2.1 Φασματοσκοπική μελέτη Mössbauer

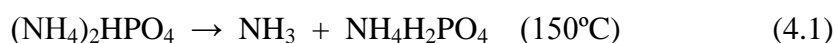
Τα φάσματα  $^{57}\text{Fe}$  Mössbauer σε θερμοκρασία περιβάλλοντος επιλεγμένων υάλων του συστήματος  $\text{SnO-FeO-P}_2\text{O}_5$  παρουσιάζονται στην **Εικόνα 4.4**. Αν και συνήθως ο

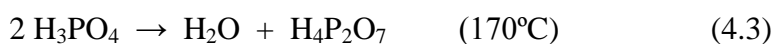
σίδηρος στις φωσφορικές υάλους βρίσκεται με δυο σθένη, ως δισθενής και τρισθενής [55, 57, 62, 83], σε αυτό το σύστημα παρουσιάζεται μόνο ως δισθενής, κάτι που οφείλεται



**Εικόνα 4.4:** Φάσματα Mössbauer των υάλων  $0.21\text{FeO}-0.32\text{SnO}-0.47\text{P}_2\text{O}_5$  και  $0.49\text{FeO}-0.08\text{SnO}-0.43\text{P}_2\text{O}_5$ .

στον τρόπο παρασκευής. Η ιδιαιτερότητα που παρουσιάζει ο τρόπος παρασκευής σε αυτή την εργασία είναι ο μικρός χρόνος παραμονής στον φούρνο και η αναγωγική ατμόσφαιρα, η οποία δημιουργείται με την προσθήκη του ενεργού άνθρακα και με την απομάκρυνση από τα τήγματα αμμωνίας. Η τελευταία παράγεται από την διάσπαση του φωσφορικού αμμωνίου ( $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ ). Η διάσπαση αυτή δίνεται από τις πιο κάτω αντιδράσεις [94]:





Από τις τιμές της ισομερούς μετατόπισης (**Πίνακας 4-3**), γίνεται φανερό πως ο σίδηρος που υπάρχει στις υάλους αυτές είναι δισθενής, Fe(II), και καταλαμβάνει δυο διαφορετικές θέσεις στο πλέγμα, Α και Β. Η ύπαρξη δύο θέσεων για δισθενή σίδηρο σε φωσφορικές υάλους δεν έχει παρατηρηθεί έως τώρα. Στις υάλους που παρασκευάστηκαν, η ύπαρξη των δύο θέσεων μπορεί να συνδέεται με την ύπαρξη διαφορετικού ανιοντικού περιβάλλοντος για τα ιόντα  $\text{Fe}^{2+}$ . Από τη βιβλιογραφία, οι τιμές της ισομερούς μετατόπισης και της τετραπολικής αλληλεπίδρασης καθώς και του ημιεύρους HWHM (0,44mm/s) συνηγορούν σε μια οκταεδρική γεωμετρία των ιόντων  $\text{Fe}^{2+}$  με όχι ιδιαίτερο βαθμό παραμόρφωσης. Στον **Πίνακα 4-3** δίνονται οι υπέρλεπτες παράμετροι των φασμάτων Mössbauer: η ισομερής μετατόπιση ( $\delta$ ) και τετραπολική αλληλεπίδραση ( $\Delta$ ). Στην ομάδα των υάλων SnO-FeO-35P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> θεωρείται ότι ο σίδηρος είναι 100% δισθενής εφόσον η διαδικασία παρασκευής καθώς και τα αρχικά αντιδραστήρια είναι ίδια με αυτά των υάλων της ομάδας SnO-FeO-45P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>.

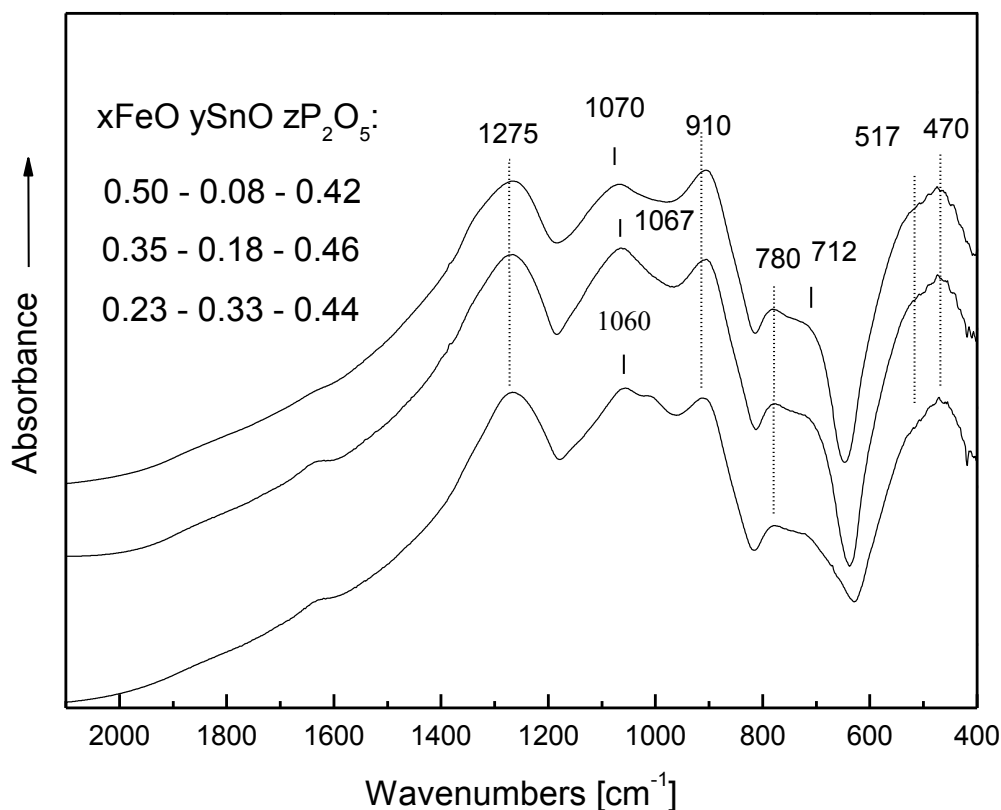
**Πίνακας 4-3:** Υπέρλεπτες παράμετροι των φασμάτων Mössbauer των υάλων SnO-FeO-P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>.

Δείγμα	Θέση	Σθένος	$\delta$ (mm/s)	$\Delta$ (mm/s)	Περιοχή (%)
Fe10SnP_b	A	$\text{Fe}^{2+}(\text{S}=2)$	1.21	1.93	58
	B	$\text{Fe}^{2+}(\text{S}=2)$	1.21	2.42	42
Fe20SnP	A	$\text{Fe}^{2+}(\text{S}=2)$	1.22	2.00	-
	B	$\text{Fe}^{2+}(\text{S}=2)$	1.25	2.54	-
Fe30SnP	A	$\text{Fe}^{2+}(\text{S}=2)$	1.13	2.07	58
	B	$\text{Fe}^{2+}(\text{S}=2)$	1.22	2.42	42

#### 4.2.2 Φασματοσκοπική μελέτη μέσου υπερύθρου (Mid-IR)

Στην **Εικόνα 4.5**, δείχνονται τα φάσματα υπερύθρου των τριαδικών υάλων  $x\text{SnO}-y\text{FeO}-z\text{P}_2\text{O}_5$  ( $x=0.23-0.50$ ,  $y=0.08-0.33$ ,  $z \approx 0.45$ ). Παρατηρείται ότι, σε γενικές γραμμές, οι φωσφορικές υάλους (με  $\sim 45\%$ mol σε πεντοξείδιο του φωσφόρου) παρουσιάζουν παρόμοια φάσματα απορρόφησης. Εμφανίζουν τρεις κύριες κορυφές στις υψηλές συχνότητες με μέγιστο στους  $1275\text{cm}^{-1}$ , στους  $1060-1070\text{cm}^{-1}$  και στους  $910\text{cm}^{-1}$ .





**Εικόνα 4.5:** Φάσματα υπερύθρου (IR) των υάλων του συστήματος SnO-FeO-45P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>.

Η κορυφή στους 1275cm<sup>-1</sup> θα μπορούσε να αποδοθεί στις ασύμμετρες δονήσεις έκτασης του δεσμού P=O,  $\nu_{as}(P=O)$  [95, 96]. Στην ίδια περιοχή εμφανίζονται και οι ασύμμετρες εκτάσεις,  $\nu_{as}(PO_2^-)$ , των μεταφωσφορικών αλυσίδων που αποτελούνται από φωσφορικές μονάδες Q<sup>2</sup> [55, 97, 98], αφού η ύπαρξη δύο αγεφύρωτων οξυγόνων ανά φωσφορικό τετράεδρο προκαλεί τον απεντοπισμό του αρνητικού φορτίου του διπλού δεσμού (P=O), το οποίο μοιράζεται ανάμεσά τους. Η κορυφή κοντά στους 1070cm<sup>-1</sup> αποδίδεται στις ασύμμετρες δονήσεις των δεσμών P-O<sup>-</sup> που βρίσκονται στα άκρα των φωσφορικών αλυσίδων. Οι αλυσίδες αυτές, με αύξηση του περιεχομένου υαλοτροποποιητή στην ύαλο καταλήγουν να αποτελούνται από δύο μόνο φωσφορικά τετράεδρα και μετασχηματίζονται σε πυροφωσφορικές μονάδες Q<sup>1</sup>, των οποίων οι ασύμμετρες δονήσεις έκτασης,  $\nu_{as}(PO_3^{2-})$ , παρουσιάζουν ταινίες απορρόφησης στην ίδια περίπου συχνότητα (1080cm<sup>-1</sup>, [25]). Η κορυφή στους 910cm<sup>-1</sup> οφείλεται στις ασύμμετρες δονήσεις έκτασης των γεφυρών P-O-P [99],  $\nu_{as}(P-O-P)$ , των δομικών μονάδων Q<sup>2</sup>. Επίσης οι φωσφορικές ύαλοι σιδήρου-κασσιτέρου παρουσιάζουν και κάποιες ασθενέστερες κορυφές στους 780cm<sup>-1</sup>, στους 712cm<sup>-1</sup>, στους 517cm<sup>-1</sup> και στους 470 cm<sup>-1</sup>. Οι κορυφές στους 780cm<sup>-1</sup> και στους 712cm<sup>-1</sup> προέρχονται από τις συμμετρικές

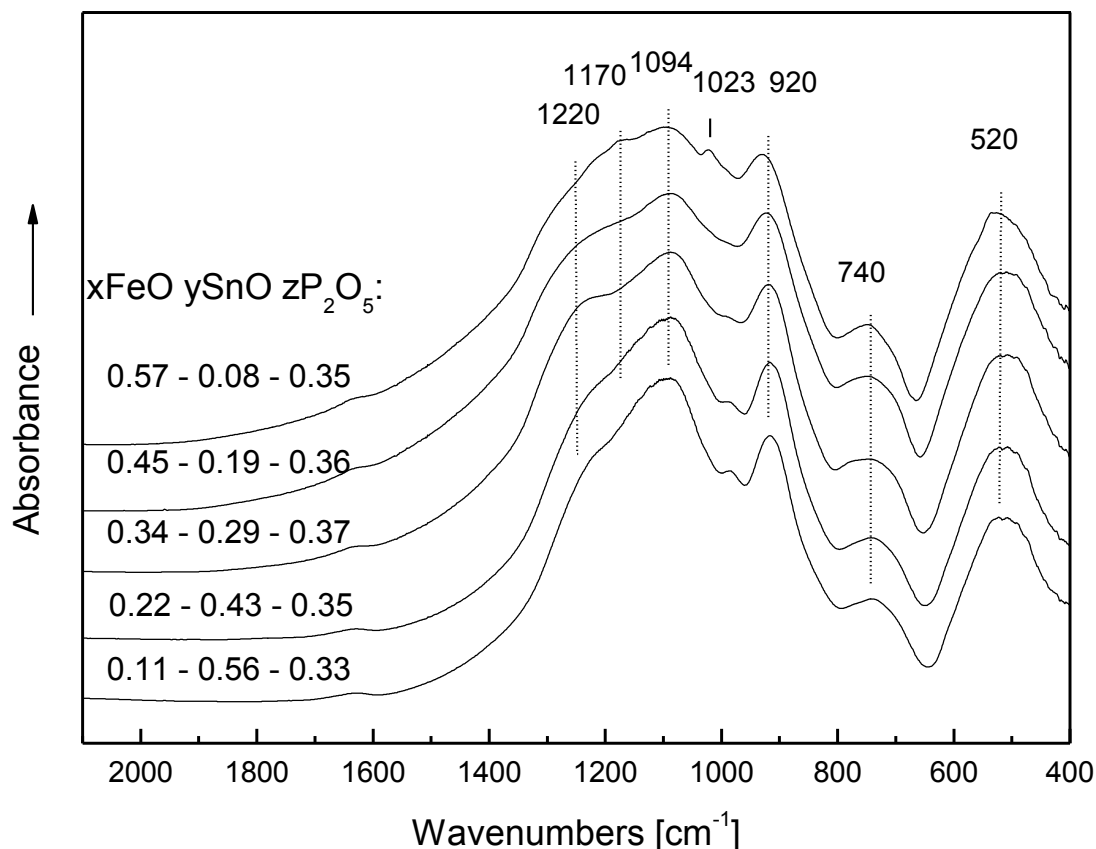
δονήσεις έκτασης των γεφυρών P-O-P [95, 100],  $\nu_s(\text{P-O-P})$ , των δομικών μονάδων  $Q^2$ . Οι κορυφές στους  $517\text{cm}^{-1}$  και στους  $470\text{cm}^{-1}$  προέρχονται από τις δονήσεις παραμόρφωσης του φωσφορικού πλέγματος.

Στις τριαδικές αυτές υάλους, αντικαθιστάται το οξείδιο του κασσιτέρου με όλο και περισσότερο οξείδιο του σιδήρου, και παρόλα, αυτά δεν παρατηρείται κάποια αξιοσημείωτη αλλαγή στη δομή και στον βαθμό τροποποίησης των υάλων σύμφωνα με τα φάσματα υπερύθρου. Το ίδιο φαινόμενο έχει παρατηρηθεί και στις τριαδικές φωσφορικές υάλους χαλκού – ψευδαργύρου [97]. Πιθανή εξήγηση για αυτή την ομοιομορφία που παρουσιάζουν τα φάσματα των τριαδικών υάλων αποτελεί η δράση του οξειδίου του σιδήρου και του οξειδίου του κασσιτέρου κατά τον ίδιο τρόπο, σε ότι αφορά τον βαθμό τροποποίησης του φωσφορικού πλέγματος. Το αποτέλεσμα αυτό είναι σε συμφωνία με τα αποτελέσματα της φασματοσκοπίας Mössbauer (βλέπε **τομέα 4.2.1**): Καθώς ο σίδηρος εμφανίζεται στις υάλους αυτές ως δισθενής αναμένεται να τροποποιεί τις υάλους κατά τον ίδιο τρόπο με τον κασσίτερο.

Στην **Εικόνα 4.6** δείχνονται τα φάσματα υπερύθρου των φωσφορικών υάλων  $x\text{SnO}-y\text{FeO}-z\text{P}_2\text{O}_5$  ( $x=0.11-0.57$ ,  $y=0.08-0.56$ ,  $z\approx 0.35$ ) με περίπου σταθερό περιεχόμενο σε  $\text{P}_2\text{O}_5$  (~35% mol). Παρατηρείται ότι, σε γενικές γραμμές, οι φωσφορικές υάλους, με περίπου 35% κατά mol οξείδιο του φωσφόρου, που περιέχουν σίδηρο και κασσίτερο, παρουσιάζουν παρόμοια φάσματα απορρόφησης. Εμφανίζουν μία ευρεία περιοχή απορρόφησης στην περιοχή  $800-1400\text{cm}^{-1}$  που χαρακτηρίζεται από τρεις κορυφές στους  $1220\text{cm}^{-1}$ , στους  $1094\text{cm}^{-1}$  και περίπου στους  $920\text{cm}^{-1}$ .

Σύμφωνα με όσα αναφέρθηκαν παραπάνω για τις τριαδικές υάλους  $\text{SnO}-\text{FeO}-45\text{P}_2\text{O}_5$  (**Εικόνα 4.5**), η κορυφή στους  $1220\text{cm}^{-1}$ , αποδίδεται στις ασύμμετρες εκτάσεις της ( $\text{O-P-O}$ ) ομάδας ατόμων,  $\nu_{as}(\text{PO}_2^-)$ , των φωσφορικών δομικών μονάδων  $Q^2$  [95, 96]. Στην απορρόφηση στους  $1094\text{cm}^{-1}$  εκτός των ασύμμετρων δονήσεων των δεσμών P-O<sup>-</sup> που βρίσκονται στα άκρα των φωσφορικών αλυσίδων ( μέγιστο για μεγαλύτερο περιεχόμενο σε  $\text{P}_2\text{O}_5$  στους  $1070\text{cm}^{-1}$ ) αναμένεται να συνεισφέρουν και οι δονήσεις των δεσμών P-O<sup>-</sup>,  $\nu_{as}(\text{PO}_3^{2-})$ , των  $Q^1$  πυροφωσφορικών μονάδων ( $\text{P}_2\text{O}_7^{4-}$ ) [101], δικαιολογώντας τη σχετική μετατόπιση του μεγίστου και την αύξηση της σχετικής έντασης της συγκεκριμένης ταινίας απορρόφησης. Ομοίως, η κορυφή στους  $925\text{cm}^{-1}$  οφείλεται στις ασύμμετρες δονήσεις έκτασης των γεφυρών P-O-P [99],  $\nu_{as}(\text{P-O-P})$ , των μονάδων  $Q^2$  και  $Q^1$ . Επίσης οι φωσφορικές υάλους σιδήρου-κασσιτέρου της **Εικόνας 4.6** παρουσιάζουν και δυο ασθενέστερες κορυφές στους  $740\text{cm}^{-1}$  και στους  $520\text{cm}^{-1}$ . Η

κορυφή στους  $740\text{cm}^{-1}$  αποδίδεται στις συμμετρικές δονήσεις έκτασης των γεφυρών P-O-P [95, 100],  $\nu_s(\text{P-O-P})$ , των φωσφορικών αλυσίδων αλλά και των πυροφωσφορικών μονάδων  $Q^1$  ενώ η κορυφή στους  $520\text{cm}^{-1}$  αποδίδεται σε δονήσεις παραμόρφωσης του φωσφορικού πλέγματος .



**Εικόνα 4.6:** Φάσματα υπερύθρου (IR) των υάλων του συστήματος  $\text{SnO-FeO-35P}_2\text{O}_5$ .

Στα φάσματα των υάλων με 57% mol και 45% mol FeO, παρατηρούνται οι ίδιες κορυφές με αυτές που υπάρχουν και στα υπόλοιπα φάσματα καθώς και την ενίσχυση της απορρόφησης κοντά στους  $1170\text{cm}^{-1}$ . Η απορρόφηση αυτή είναι πιθανό να οφείλεται στις συμμετρικές δονήσεις,  $\nu_s(\text{PO}_2^-)$ , των φωσφορικών δομικών μονάδων  $Q^2$ . Παράλληλα η αύξηση της απορρόφησης κοντά στους  $1000\text{cm}^{-1}$  μπορεί να αποδοθεί στην ύπαρξη απομονωμένων τετραεδρικών μονάδων  $Q^0$  των οποίων η ασύμμετρη δόνηση έκτασης  $\nu_{as}(\text{PO}_4^{3-})$  απορροφά σε αυτή την περιοχή. Η αλληλοεπικάλυψη των ταινιών απορρόφησης των διαφόρων δονήσεων συντελεί στο να μην διακρίνονται καθαρά ξεχωριστές κορυφές σε αυτά τα φάσματα παρά μια ευρεία ταινία απορρόφησης από τα  $1400\text{cm}^{-1}$  έως τα  $800\text{cm}^{-1}$ . Επίσης η αύξηση του εύρους των ταινιών φαίνεται να

ενισχύεται με την παρουσία του σιδήρου, γεγονός ενδεικτικό του ότι ο σίδηρος δημιουργεί μια ευρύτερη κατανομή στα μήκη δεσμών και στις γωνίες στις ίδιες τετραεδρικές μονάδες  $Q^n$  σε σχέση με τον κασσίτερο.

Συγκρίνοντας τα φάσματα υπερύθρου των δυο ομάδων υάλων στο τριαδικό σύστημα των φωσφορικών υάλων σιδήρου – κασσιτέρου συμπεραίνουμε ότι οι υάλιοι που περιέχουν λιγότερο πεντοξείδιο του φωσφόρου (περίπου 35% κατά mol) εμφανίζουν περισσότερο τροποποιημένη δομή. Εμφανίζουν δε όλες τις χαρακτηριστικές κορυφές που οφείλονται στις πυρομονάδες. Από την άλλη πλευρά οι υάλιοι που περιέχουν περισσότερο οξείδιο του φωσφόρου (περίπου 45% κατά mol) αποτελούνται κυρίως από αλυσίδες των  $Q^2$  φωσφορικών δομικών μονάδων. Τα αποτελέσματα αυτά συμφωνούν με τα όσα είναι γνωστά έως σήμερα για την δομή των φωσφορικών υάλων [102].

Στον Πίνακα 4-4 συνοψίζεται η απόδοση των ταινιών απορρόφησης των φασμάτων υπερύθρου των φωσφορικών υάλων σιδήρου – κασσιτέρου.

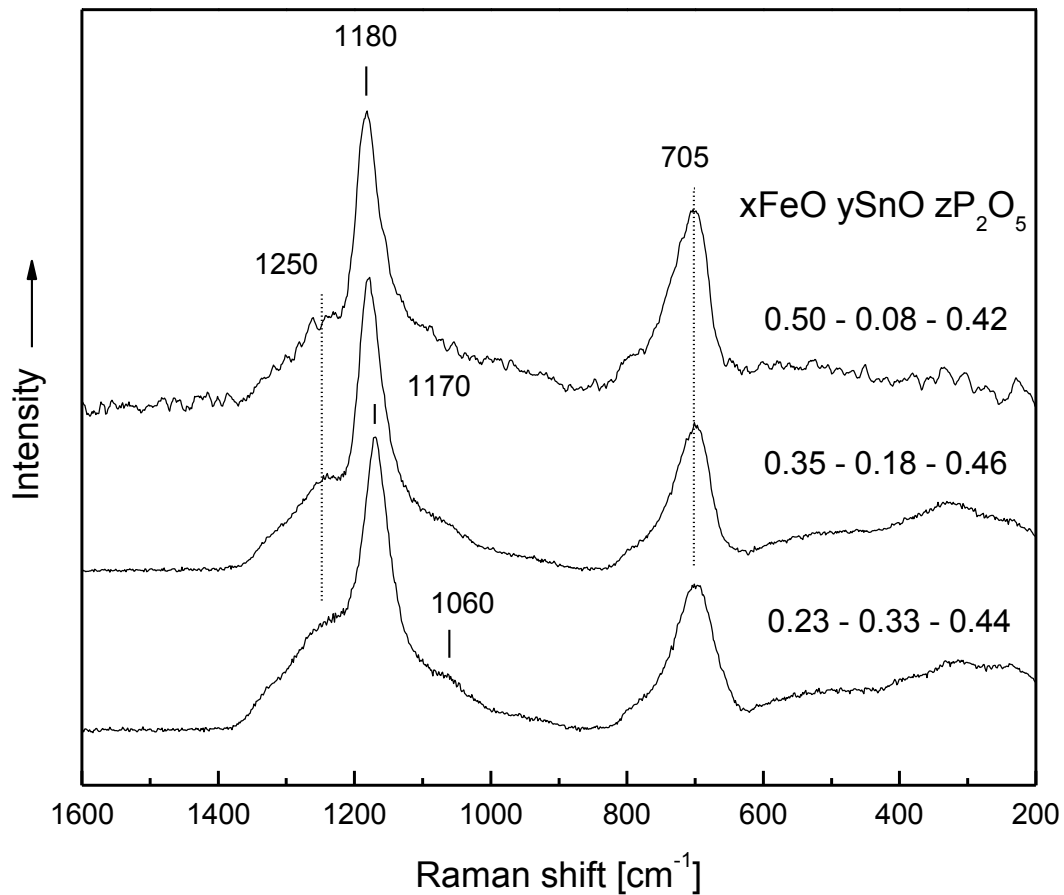
**Πίνακας 4-4:** Απόδοση των ταινιών απορρόφησης των φασμάτων υπερύθρου των φωσφορικών υάλων σιδήρου – κασσιτέρου.

Είδος δόνησης	Φωσφορικές μονάδες	Κυματάριθμος ( $cm^{-1}$ )
<b>Υάλιοι SnO-FeO-45P<sub>2</sub>O<sub>5</sub></b>		
Δονήσεις παραμόρφωσης του φωσφορικού πλέγματος.	$Q^2$ και $Q^1$	475 και 517
Συμμετρικές δονήσεις έκτασης των γεφυρών (P-O-P), $\nu_s(P-O-P)$ .	$Q^1$ και $Q^2$	712 και 780
Ασύμμετρες δονήσεις έκτασης των γεφυρών (P-O-P), $\nu_{as}(P-O-P)$ .	$Q^2$	910
Ασύμμετρες δονήσεις έκτασης, $\nu_{as}(PO_3^{-2})$ .	τερματικά $Q^2$	1070
Ασύμμετρες δονήσεις έκτασης, $\nu_{as}(P=O)$ ή ασύμμετρες δονήσεις έκτασης, $\nu_{as}(PO_2^-)$ .	$Q^3$ ή $Q^2$	1275
<b>Υάλιοι SnO-FeO-35P<sub>2</sub>O<sub>5</sub></b>		
Είδος δόνησης	Φωσφορικές μονάδες	Κυματάριθμος ( $cm^{-1}$ )
Δονήσεις παραμόρφωσης του φωσφορικού πλέγματος.	κυρίως $Q^1$	520
Συμμετρικές δονήσεις έκτασης των γεφυρών (P-O-P), $\nu_s(P-O-P)$ .	$Q^1$ και $Q^2$	740

Ασύμμετρες δονήσεις έκτασης των γεφυρών (P-O-P), $\nu_{as}(P-O-P)$ .	$Q^1$ και $Q^2$	925
Ασύμμετρες δονήσεις έκτασης, $\nu_{as}(PO_3^{2-})$ ή ασύμμετρες δονήσεις έκτασης, $\nu_{as}(PO_2^-)$ .	τερματικά $Q^2$ ή $Q^1$	1094
Ασύμμετρες δονήσεις έκτασης, $\nu_{as}(PO_2^-)$ .	$Q^2$	1220

#### 4.2.3 Φασματοσκοπική μελέτη Raman

Τα φάσματα Raman των υάλων  $xSnO-yFe_2O_3-zP_2O_5$ , για  $z \approx 0.45$  (στοιχειομετρία ~μεταφωσφορική), παρουσιάζονται στην **Εικόνα 4.7**. Τα κυριότερα χαρακτηριστικά των φασμάτων αποτελούν δυο κύριες κορυφές στους περίπου  $1180cm^{-1}$  και στους  $705cm^{-1}$  ενώ είναι εμφανείς και δυο ώμοι στους  $1250cm^{-1}$  και στους  $1060cm^{-1}$ . Η κορυφή στους  $1180cm^{-1}$  με  $1170cm^{-1}$  οφείλεται στις συμμετρικές δονήσεις έκτασης, των αγεφύρωτων

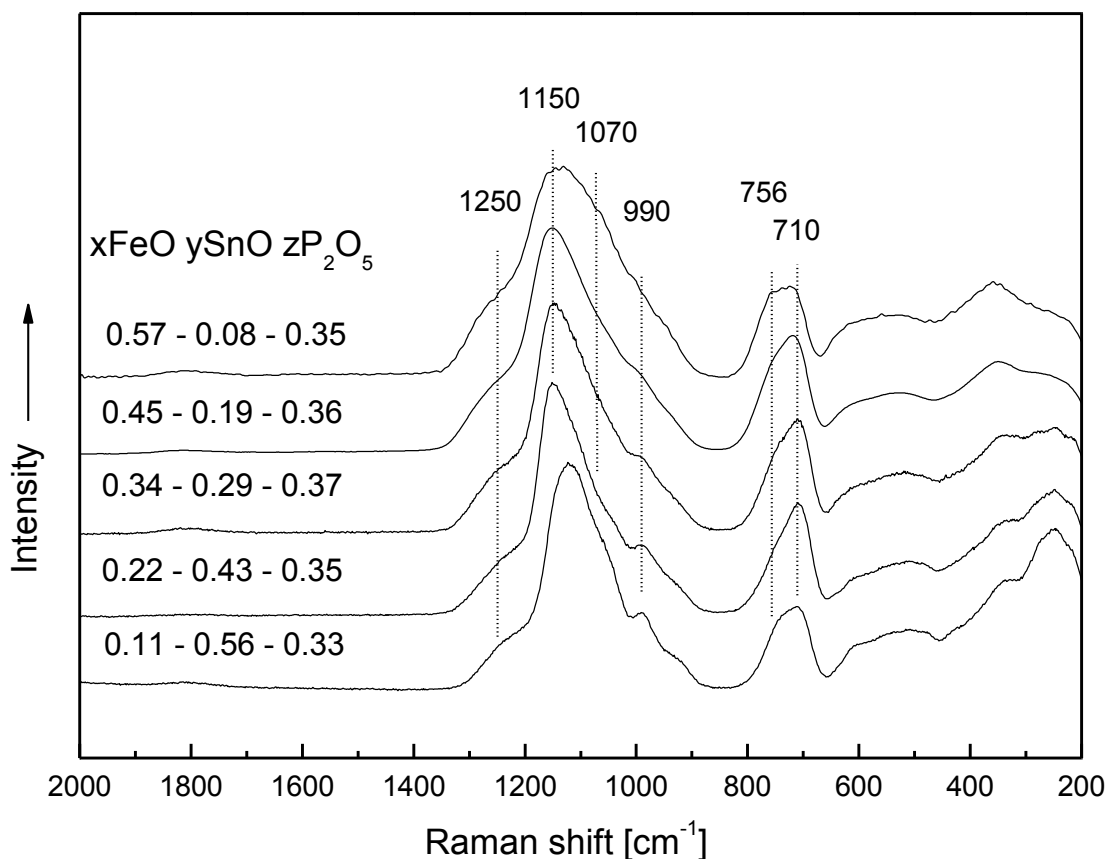


**Εικόνα 4.7:** Φάσματα Raman της ομάδας υάλων  $SnO-FeO-45P_2O_5$ .

ατόμων οξυγόνου σε κάθε φωσφορικό τετράεδρο  $Q^2$  ( $P\text{O}_2\text{O}_2^-$ ),  $\nu_s(\text{PO}_2^-)$ , [102, 103], ενώ η κορυφή στους  $705\text{cm}^{-1}$  οφείλεται, σε δονήσεις γεφυρών P-O-P,  $\nu_s(\text{P-O-P})$ , μεταξύ γειτονικών  $Q^2$  φωσφορικών τετραέδρων αντίστοιχα [62, 83, 102, 103]. Η κορυφή που βρίσκεται στους περίπου  $1170\text{cm}^{-1}$  παρουσιάζει μια μικρή μετατόπιση προς υψηλότερες συχνότητες καθώς αυξάνει το ποσοστό του οξειδίου του σιδήρου σε βάρος του οξειδίου του φωσφόρου, (από  $1170\text{cm}^{-1}$  στους  $1180\text{cm}^{-1}$  για 32% και 50%mol FeO αντίστοιχα). Όσον αφορά στους ώμους που βρίσκονται αριστερά και δεξιά της κύριας κορυφής, ο ώμος στους περίπου  $1250\text{cm}^{-1}$  μπορεί να αποδοθεί στη δόνηση έκτασης τύπου P=O, που υποδηλώνει την ύπαρξη μονάδων  $Q^3$  ή στις ασύμμετρες δονήσεις έκτασης των  $Q^2$  φωσφορικών μονάδων,  $\nu_{as}(\text{PO}_2^-)$  [83, 102, 103], ενώ ο πολύ ασθενής ώμος στους  $1060\text{cm}^{-1}$  μπορεί να αποδοθεί στις συμμετρικές δονήσεις έκτασης  $\nu_s(\text{PO}_3^{2-})$  των πυροφωσφορικών μονάδων  $\text{P}_2\text{O}_7^{4-}$  ( $Q^1$ ) [83, 101-103]. Συμπερασματικά, η παρουσία των δυο κύριων κορυφών στους  $1180\text{cm}^{-1}$  και στους  $705\text{cm}^{-1}$  υποδηλώνει πως οι ύαλοι αποτελούνται σχεδόν αποκλειστικά από  $Q^2$  δομικές μονάδες και ανεξάρτητα από τις μεταβολές στις τιμές του x (FeO) και y (SnO) βρισκόμαστε πολύ κοντά σε μια μεταφωσφορική δομή.

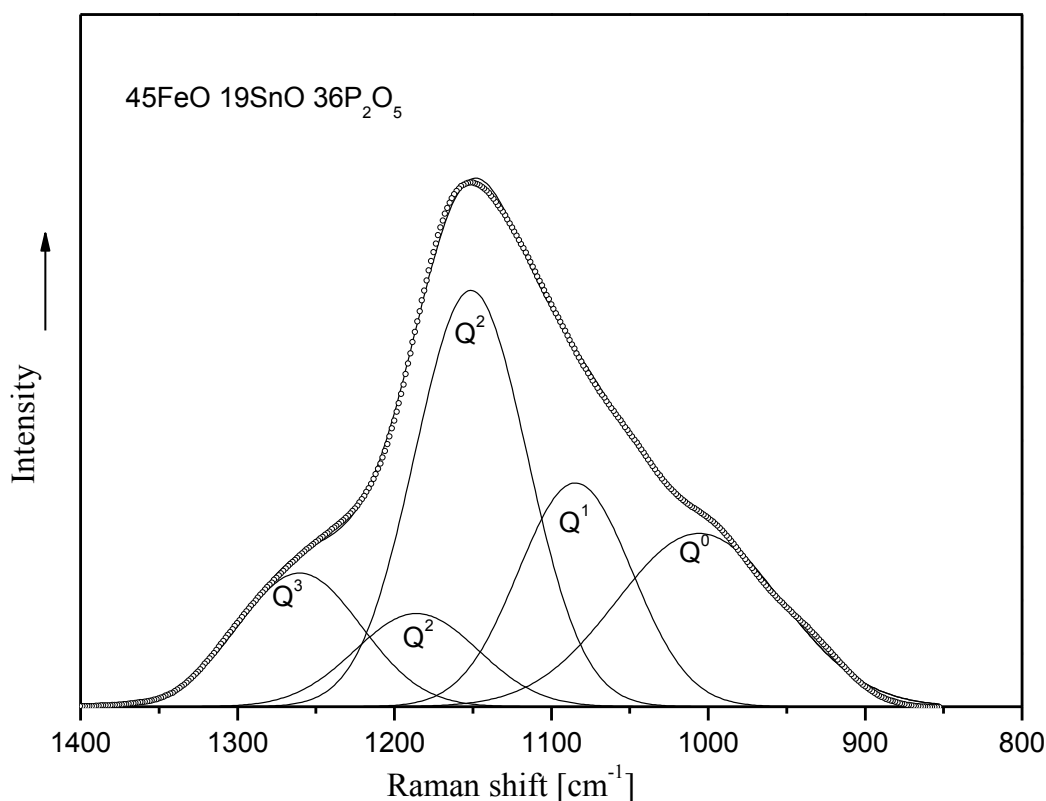
Τα φάσματα Raman των υάλων  $x\text{SnO}-y\text{Fe}_2\text{O}_3-z\text{P}_2\text{O}_5$  για  $z\approx 0.35$  (στοιχειομετρία ~πυροφωσφορική) παρουσιάζονται στην **Εικόνα 4.8**. Σε σχέση με τα φάσματα των υάλων για  $z\approx 0.45$ , τα φάσματα που δείχνονται στην **Εικόνα 4.8** παρουσιάζουν ένα μεγαλύτερο βαθμό τροποποίησης του φωσφορικού δικτυώματος που γίνεται εμφανής από την αρκετά ευρεία και ασύμμετρη προς τις χαμηλές συχνότητες κύρια ταινία όλων των φασμάτων, που πιθανότατα υποδηλώνει την ύπαρξη ταινιών στους  $1070\text{cm}^{-1}$  και  $990\text{cm}^{-1}$ , στα φάσματα των υάλων με  $y>45\%$ . Στα φάσματα Raman των υάλων με μικρότερο περιεχόμενο σε σίδηρο ( $y=11-45\%$ ), οι κορυφές διακρίνονται καθαρότερα. Οι κορυφές στις περιοχές συχνοτήτων  $1070\text{cm}^{-1}$  και  $990\text{cm}^{-1}$  αποδίδονται σε συμμετρικές δονήσεις έκτασης  $\nu_s(\text{PO}_2^-)$  των φωσφορικών μονάδων  $Q^2$ , [83, 101-103] και στις δονήσεις των δεσμών P-O<sup>-</sup>,  $\nu_s(\text{PO}_3^{2-})$  των πυροφωσφορικών μονάδων  $Q^1$ , αντίστοιχα. Η κορυφή στα περίπου  $1150\text{cm}^{-1}$  οφείλεται στις ασύμμετρες δονήσεις έκτασης των  $Q^2$  φωσφορικών μονάδων,  $\nu_{as}(\text{PO}_2^-)$  [83, 101, 102]. Ο ώμος που παρατηρείται στους  $1250\text{cm}^{-1}$  σε όλα τα φάσματα, μπορεί αν αποδοθεί στην δόνηση έκτασης τύπου P=O, που υποδηλώνει την ύπαρξη μονάδων  $Q^3$  ή στις ασύμμετρες δονήσεις έκτασης των  $Q^2$  φωσφορικών μονάδων,  $\nu_{as}(\text{PO}_2^-)$  [83, 102, 103]. Η ασθενής κορυφή στους  $945\text{cm}^{-1}$  μπορεί να αποδοθεί στις συμμετρικές δονήσεις έκτασης των φωσφορικών μονάδων  $Q^0$ ,  $\nu_s(\text{PO}_4^{3-})$  [83, 101-103]. Σε

συμφωνία με τις παραπάνω αποδόσεις κορυφών είναι η εμφάνιση στην περιοχή συχνοτήτων  $600-800\text{cm}^{-1}$ , δύο κορυφών που σύμφωνα με την βιβλιογραφία έχουν προέλευση τις συμμετρικές δονήσεις έκτασης των γεφυρών P-O-P,  $\nu_s(\text{P-O-P})$  γειτονικών τετραέδρων  $Q^2$  ( $710\text{cm}^{-1}$ , [102, 103]) και  $Q^1$  ( $756\text{cm}^{-1}$ , [62, 83, 102, 103]) αντίστοιχα.



**Εικόνα 4.8:** Φάσματα Raman της ομάδας υάλων  $\text{SnO-FeO-35P}_2\text{O}_5$ .

Στην **Εικόνα 4.9**, δείχνεται ένα αντιπροσωπευτικό παράδειγμα ανάλυσης του φάσματος Raman των υάλων (εδώ η ύαλος  $45\text{FeO}19\text{SnO } 36\text{P}_2\text{O}_5$ ) σε συνιστώσες ταινίες στην περιοχή όπου και εμφανίζονται οι συμμετρικές δονήσεις έκτασης των δεσμών P-O<sup>-</sup> των τετραεδρικών φωσφορικών μονάδων  $Q^n$  ( $n=0-3$ ). Η ανάλυση είναι ενδεικτική της κατανομής των φωσφορικών τετραέδρων στην υαλώδη δομή, σε πλήρη συμφωνία με τις αποδόσεις των φασμάτων στις **Εικόνες 4.7** και **4.8**. Η ταυτοποίηση κάθε συνιστώσας ταινίας του φάσματος στην **Εικόνα 4.9**, έγινε με βάση τη συχνότητα του κάθε μεγίστου στο φάσμα.



**Εικόνα 4.9:** Ανάλυση του φάσματος Raman της υάλου 45FeO-19SnO-36P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> σε συνιστώσες στην περιοχή υψηλών συχνοτήτων.

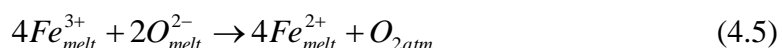
#### 4.2.4 Σύνοψη των δομικών χαρακτηριστικών των υάλων SnO-FeO-P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>

Στις τριαδικές φωσφορικές υάλους με σίδηρο και κασσίτερο ως υαλοτροποποιητές, ο σίδηρος εμφανίζεται ως 100% δισθενής. Το αποτέλεσμα αυτό επιβεβαιώνεται μέσω της φασματοσκοπίας Mössbauer, όπου ο σίδηρος παρουσιάζει τιμές της ισομερούς μετατόπισης περίπου στα 1.2mm/s, χαρακτηριστικές τιμές για τον δισθενή σίδηρο (αντίστοιχα ο τρισθενής σίδηρος παρουσιάζει τιμές της ισομερούς μετατόπισης κοντά στα 0.4mm/s [83]). Το γεγονός αυτό έχει ως άμεσο αποτέλεσμα μικρές μόνο μεταβολές στο βαθμό τροποποίησης του φωσφορικού υαλώδους δικτυώματος παράλλη την πολύ μεγάλη μεταβολή στις σχετικές συγκεντρώσεις σιδήρου και κασσιτέρου στις υάλους που μελετήθηκαν. Στα φάσματα IR και Raman τόσο των υάλων σε πυροφωσφορική ( $z \approx 0.35$ ) όσο και των υάλων σε μεταφωσφορική ( $z \approx 0.45$ ) στοιχειομετρία δεν παρατηρείται κάποια σημαντική αλλαγή στον βαθμό τροποποίησης όταν αυξάνει το ποσοστό του σιδήρου σε βάρος του κασσιτέρου. Αυτό το φαινόμενο μπορεί να εξηγηθεί μόνο εάν υποθέσουμε πως τα ιόντα του σιδήρου τα οποία έχουν το ίδιο σθένος με τα



ίοντα του κασσιτέρου (+2), έχουν την τάση να δημιουργούν παρόμοιες δομικές φωσφορικές τετραεδρικές μονάδες.

Εύγλωττα, η παρουσία μόνο δισθενών ιόντων σιδήρου μπορεί να ερμηνευτεί ως αποτέλεσμα της διαδικασίας παρασκευής που χρησιμοποιήθηκε. Συγκεκριμένα στο αρχικό αντιδραστήριο ( $\text{FeCl}_3$ ), ο σίδηρος είναι τρισθενής και καθώς η τήξη των αρχικών αντιδραστηρίων πραγματοποιήθηκε σε αναγωγική ατμόσφαιρα έλαβε χώρα η αναγωγή του τρισθενούς σιδήρου σε δισθενή, σύμφωνα με την πιο κάτω αντίδραση:



Η αναγωγική ατμόσφαιρα ευνοήθηκε από την ύπαρξη ποσότητας άνθρακα στο τήγμα που δρα ως αναστολέας οξειδωσης αλλά και αμμωνίας που παράγεται κατά την τήξη του αντιδραστηρίου που χρησιμοποιήθηκε ως πηγή φωσφόρου ( $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ ).

Οι τριαδικές φωσφορικές υάλτοι με περιεκτικότητα περίπου 45% mol πεντοξείδιο του φωσφόρου παρουσιάζουν χαρακτηριστικά φάσματα των μεταφωσφορικών συστάσεων τόσο στην μελέτη τους με φασματοσκοπία υπερύθρου όσο και με φασματοσκοπία Raman. Για τις τριαδικές φωσφορικές υάλτους με περιεκτικότητα περίπου 35% mol πεντοξείδιο του φωσφόρου μπορούμε να συμπεράνουμε πως παρουσιάζουν χαρακτηριστικά φάσματα των πυροφωσφορικών συστάσεων. Γεγονός αναμενόμενο καθώς η μείωση της περιεκτικότητας σε  $\text{P}_2\text{O}_5$  συνοδεύεται από αύξηση της περιεκτικότητας σε υαλοτροποποιητές ( $\text{FeO}$  και  $\text{SnO}$ ), και συνεπώς οδηγεί σε μια περισσότερο τροποποιημένη δομή. Αποτέλεσμα της ύπαρξης μόνο δισθενούς σιδήρου ( $\text{Fe}^{2+}$ ) είναι και γενικά η φτωχή χημική ανθεκτικότητα των υάλων που παρασκευάστηκαν.

### 4.3 Μελέτη ιδιοτήτων

Για τις δυο ομάδες υάλων του τριαδικού συστήματος  $\text{SnO-FeO-P}_2\text{O}_5$  πραγματοποιήθηκαν μετρήσεις θερμικής διαφορικής ανάλυσης (DTA), από τις οποίες εξήχθησαν συμπεράσματα για την θερμοκρασία υαλώδους μετάβασης των υάλων αυτών. Επίσης μετρήθηκαν οι πυκνότητες και υπολογίστηκαν οι μοριακοί όγκοι κάθε σύστασης. Τα αποτελέσματα αυτά παρουσιάζονται στη συνέχεια.

### 4.3.1 Χημική ανθεκτικότητα

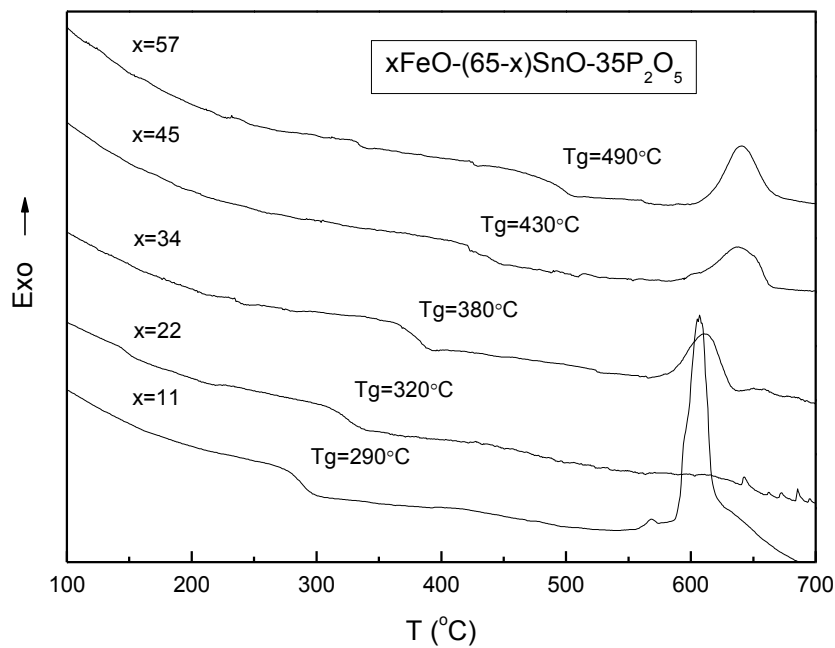
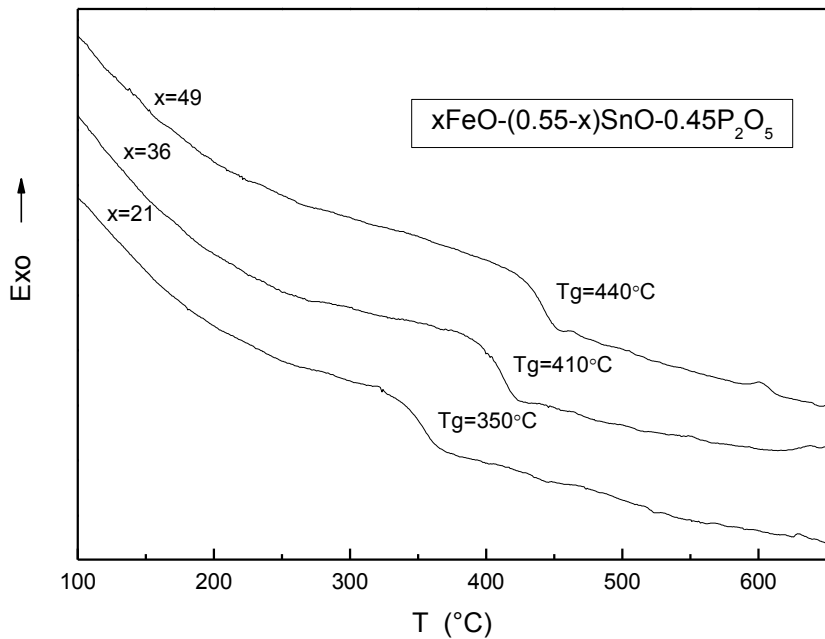
Όπως αναφέρθηκε και στον **τομέα 1.3.4**, οι φωσφορικές υάλους παρουσιάζουν ιδιαίτερα φτωχή χημική ανθεκτικότητα. Η προσθήκη οξειδίου του σιδήρου στις υάλους αυτές βελτιώνει αισθητά την χημική τους ανθεκτικότητα, αλλά για να είναι ικανοποιητικά τα αποτελέσματα αυτά θα πρέπει να φτάσουμε σε ένα περιεχόμενο σε  $\text{FeO} \approx 50\%$ . Χαρακτηριστικά αναφέρουμε πως δείγμα της υάλου SnP33, η οποία δεν περιέχει  $\text{FeO}$ , διαλύθηκε πλήρως σε υδατικό διάλυμα στους  $25^\circ\text{C}$ , μέσα σε 1 ημέρα. Η υάλος Fe10SnP\_b, η οποία περιέχει 21mol%  $\text{FeO}$ , διαλύθηκε πλήρως σε υδατικό διάλυμα στους  $25^\circ\text{C}$ , μέσα σε 1.5 ημέρες. Στις τριαδικές υάλους  $\text{FeO-SnO-P}_2\text{O}_5$  δεν πραγματοποιήθηκε συστηματική μελέτη της χημικής ανθεκτικότητας, αφενός γιατί τα πρώτα αποτελέσματα δεν ήταν καλά και αφετέρου γιατί στην συνέχεια η μελέτη επικεντρώθηκε στις βορικές υάλους.

### 4.3.2 Θερμοκρασία υαλώδους μετάβασης

Στην **Εικόνα 4.10** παρατίθενται οι καμπύλες της διαφορικής θερμικής ανάλυσης των φωσφορικών υάλων σιδήρου – κασιτέρου,  $\text{FeO-SnO-45P}_2\text{O}_5$  και  $\text{FeO-SnO-35P}_2\text{O}_5$ . Με εξέταση των καμπυλών αυτών μπορεί να υπολογιστεί η θερμοκρασία υαλώδους μετάβασης ( $T_g$ ) των υάλων. Για ευκολότερη παρατήρηση, η θερμοκρασία υαλώδους μετάβασης της κάθε υάλου αναγράφεται πάνω από την αντίστοιχη καμπύλη διαφορικής θερμικής ανάλυσης.

Και στα δυο συστήματα, αύξηση του ποσοστού του οξειδίου του σιδήρου έχει ως αποτέλεσμα την αύξηση της θερμοκρασίας υαλώδους μετάβασης. Η αύξηση αυτή οφείλεται καθαρά στην αύξηση του οξειδίου του σιδήρου στη σύσταση των υάλων, καθώς από τη φασματοσκοπία απορρόφησης της υπέρυθρης ακτινοβολίας και τη φασματοσκοπία Raman φαίνεται οι υάλους αυτές να έχουν την ίδια δομή, να αποτελούνται δηλαδή από τις ίδιες φωσφορικές δομικές μονάδες.

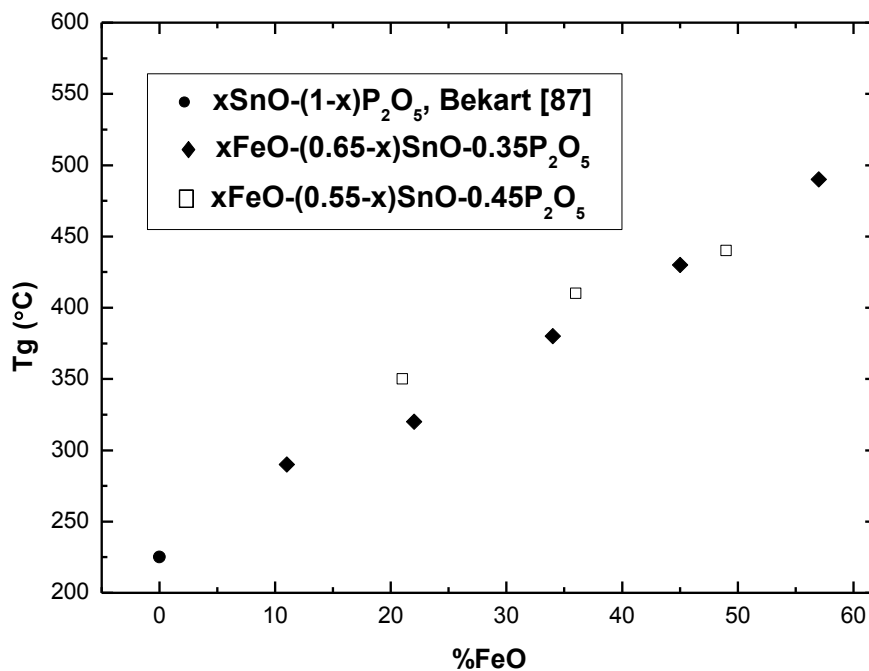
Στην **Εικόνα 4.11** παραθέτονται την θερμοκρασίας υαλώδους μετάβασης ( $T_g$ ) σαν συνάρτηση της περιεκτικότητας των υάλων σε  $\text{FeO}$  (%mol). Είναι φανερό πως με την αύξηση του  $\text{FeO}$ , η θερμοκρασία υαλώδους μετάβασης αυξάνει σχεδόν γραμμικά και για τις δυο ομάδες υάλων του συστήματος  $\text{FeO-SnO-P}_2\text{O}_5$ . Τα αποτελέσματα αυτά είναι σε συμφωνία με τις τιμές των δυαδικών φωσφορικών υάλων κασιτέρου,  $x\text{SnO-(1-x)P}_2\text{O}_5$ ,



**Εικόνα 4.10:** Καμπύλες διαφορικής θερμικής ανάλυσης των φωσφορικών υάλων  $x\text{FeO}-(0.55-x)\text{SnO}-0.45\text{P}_2\text{O}_5$  (επάνω) και  $x\text{FeO}-(0.65-x)\text{SnO}-0.35\text{P}_2\text{O}_5$  (κάτω).

που υπάρχουν σε δημοσιευμένες επιστημονικές εργασίες [87]. Στην **Εικόνα 4.11**, μαζί με τις τιμές της θερμοκρασίας υαλώδους μετάβασης που έχουν μετρηθεί στα πλαίσια της εργασίας αυτής, δίνεται και η τιμή της θερμοκρασίας υαλώδους μετάβασης των φωσφορικών υάλων κασσιτέρου,  $x\text{SnO}-(1-x)\text{P}_2\text{O}_5$ , για  $x=0.40$  έως  $0.60$ , όπως αναφέρεται από τον Bekaert [87]. Η τιμή αυτή είναι σε συμφωνία με τα αποτελέσματα της διατριβής

και εντάσσεται αρμονικά στη σχεδόν γραμμική αύξηση της θερμοκρασίας υαλώδους μετάβασης με την αύξηση του FeO στο σύστημα FeO-SnO-P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>.



**Εικόνα 4.11:** Θερμοκρασίες υαλώδους μετάβασης ( $T_g$ ) σαν συνάρτηση του (%FeO).

#### 4.3.3 Πυκνότητες και μοριακοί όγκοι των παρασκευασθέντων υάλων

Η πυκνότητα, είναι μια σημαντική ιδιότητα, σε ότι αφορά στη μελέτη των υάλων, καθώς οι μεταβολές της μπορούν να συνδεθούν με τις μεταβολές στη δομή μίας υάλου. Περισσότερο όμως, έγκυρες πληροφορίες για τις δομικές μεταβολές σε μια υάλου παρέχει ο μοριακός όγκος, ο οποίος είναι περισσότερο ευαίσθητος στις δομικές αλλαγές, καθώς εμπεριέχει και μια συνεισφορά από το μοριακό βάρος της υάλου. Πιο κάτω δίνεται ο τύπος μέσω του οποίου υπολογίζεται ο μοριακός όγκος, καθώς και ένα παράδειγμα υπολογισμού του. Στη συνέχεια παρουσιάζονται οι γραφικές παραστάσεις της πυκνότητας και του μοριακού όγκου για όλα τα συστήματα των υάλων ξεχωριστά.

Ο μοριακός όγκος ( $V_m$ ) ορίζεται ως το μοριακό βάρος της υάλου ως προς την πυκνότητά της και υπολογίζεται από τον πιο κάτω τύπο:

$$V_m = \frac{M.W. [g / mole]}{d [g / cm^3]} \quad (4.6),$$

όπου M.W. είναι το μοριακό βάρος της υάλου και d η πυκνότητά της.

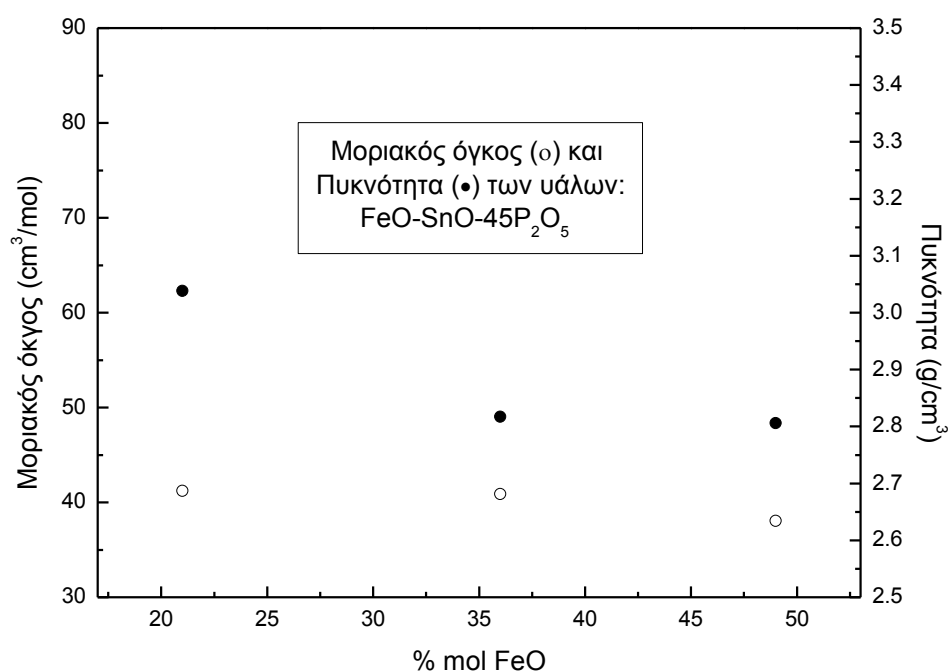
Ο μοριακός όγκος, εφόσον είναι κανονικοποιημένος ως προς τα ατομικά βάρη των ατόμων που συμμετέχουν στη δομή των υάλων, θεωρείται καλύτερο μέσο ανίχνευσης των δομικών αλλαγών[23]. Ακολουθεί ένα παράδειγμα υπολογισμού του μοριακού όγκου για την υάλο FeO<sub>20</sub>SnO (22FeO-43SnO-35P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>). Αρχικά υπολογίζεται το μοριακό βάρος (M.W.) της υάλου:

$$\begin{aligned} M.W. &= 0.22 * M.W.(FeO) + 0.43 * M.W.(SnO) + 0.35 * M.W.(P_2O_5) \\ M.W. &= 0.22 * 71.85(g/mol) + 0.43 * 134.69(g/mol) + 0.35 * 141.94(g/mol) \\ M.W. &= 123.40g/mol \end{aligned}$$

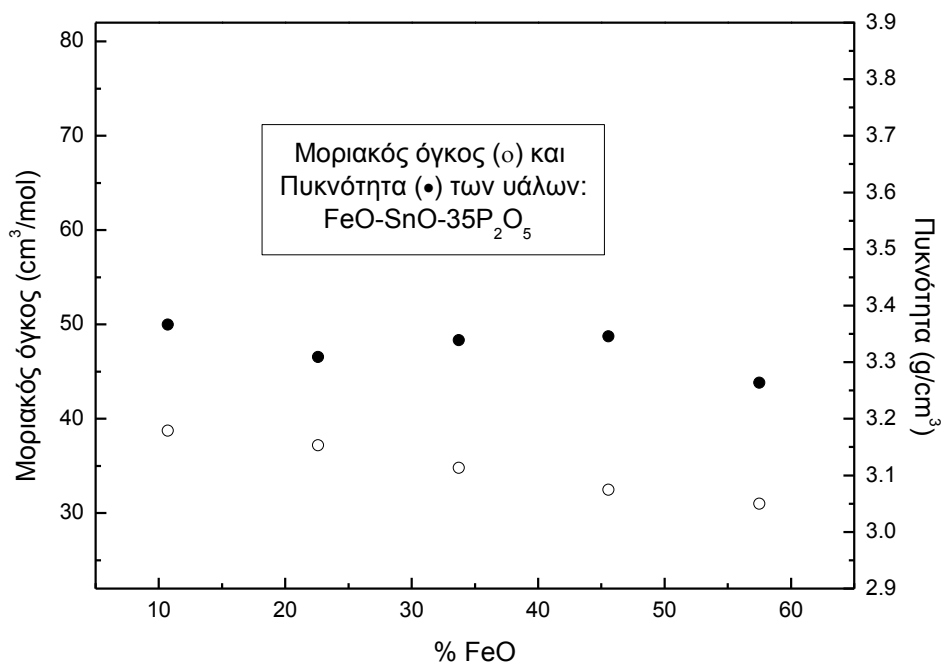
Στη συνέχεια αντικαθίσταται στον τύπο του μοριακού όγκου το μοριακό βάρος και η πυκνότητα:

$$V_m = \frac{M.W.[g/mole]}{d[g/cm^3]} = \frac{123.40g/mol}{3.31g/cm^3} = 37.28cm^3/mol$$

Στις **Εικόνες 4.12** και **4.13** παρουσιάζονται οι πυκνότητες και οι μοριακοί όγκοι των φωσφορικών υάλων σιδήρου – κασσιτέρου, FeO-SnO-45P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> και FeO-SnO-35P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, οι οποίες υπολογίστηκαν όπως και στο πιο πάνω παράδειγμα.



**Εικόνα 4.12:** Μοριακός όγκος και πυκνότητα των υάλων FeO-SnO-45P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>.

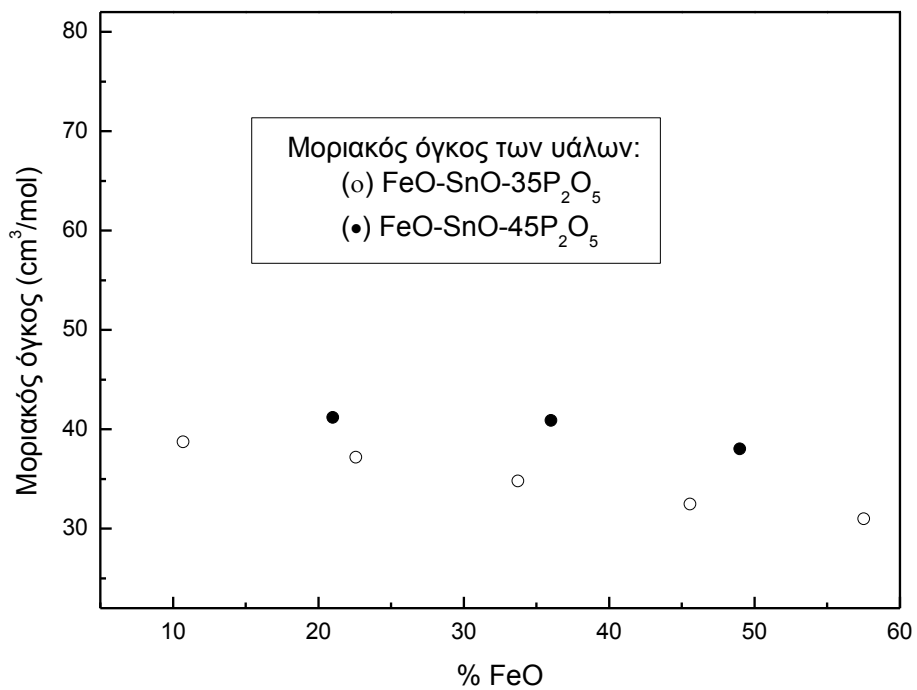


**Εικόνα 3.12:** Μοριακός όγκος και πυκνότητα των υάλων FeO-SnO-35P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>.

Στην **Εικόνα 4.12**, φαίνεται καθαρά η μείωση της πυκνότητας με την αύξηση του ποσοστού του FeO, γεγονός που μπορεί να αποδοθεί στην αντικατάσταση των ατόμων κασσιτέρου από τα ελαφρύτερα άτομα του σιδήρου. Όσον αφορά στον μοριακό όγκο, αυτός φαίνεται να μειώνεται ελαφρώς με την αύξηση του ποσοστού του FeO. Η μείωση αυτή, έστω και σε μικρό βαθμό, πιθανώς να υποδηλώνει πως η προσθήκη σιδήρου στις φωσφορικές υάλους δημιουργεί μια περισσότερο συμπαγή δομή.

Παρατηρώντας την **Εικόνα 4.13**, φαίνεται ότι η πυκνότητα των υάλων FeO-SnO-45P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> παρουσιάζει μια πτωτική τάση καθώς αυξάνεται το FeO όπως επίσης και ο μοριακός τους όγκος. Τα αποτελέσματα αυτά είναι σε συμφωνία με τα αντίστοιχα για τις υάλους της ομάδας FeO-SnO-45P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>.

Στην **Εικόνα 4.14** γίνεται σύγκριση των μοριακών όγκων συναρτήσει της περιεκτικότητας σε FeO στις υάλους FeO-SnO-45P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> και FeO-SnO-45P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>. Παρατηρείται ότι οι υάλιοι που περιέχουν μεγαλύτερο συνολικό ποσοστό υαλοτροποποιητών (στη συγκεκριμένη περίπτωση 65%mol έναντι 55%mol) παρουσιάζουν μικρότερο μοριακό όγκο, δηλαδή αποτελούνται από μια περισσότερο συνεκτική δομή.



**Εικόνα 4.14:** Μοριακός όγκος των υάλων FeO-SnO-35P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> και FeO-SnO-45P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>.





## Κεφάλαιο 5

# Μελέτη δομής υαλοποιημένων συστημάτων

Στο κεφάλαιο αυτό περιλαμβάνονται τα αποτελέσματα της φασματοσκοπικής μελέτης των συστημάτων που υαλοποιήθηκαν. Επιχειρείται μέσω της φασματοσκοπίας υπερύθρου και της φασματοσκοπίας Raman να κατανοηθεί η δομή των υάλων και των αλλαγών που επιφέρει στο βορικό πλέγμα της πρόδρομου υάλου η προσθήκη των αργιλοπυριτικών ορυκτών. Αρχικά παρουσιάζεται μια βιβλιογραφική ανασκόπηση της δομής των βορικών υάλων, ξεκινώντας από το άμορφο  $B_2O_3$  και τις δυαδικές υάλους  $xLi_2O \cdot (1-x)B_2O_3$  και  $xNa_2O \cdot (1-x)B_2O_3$  και στην συνέχεια παρουσιάζονται αντίστοιχα στοιχεία για την δομή των πυριτικών υάλων, ξεκινώντας από το άμορφο  $SiO_2$  και συνεχίζοντας με τις δυαδικές υάλους  $xNa_2O \cdot (1-x)SiO_2$ . Με βάση τα γνωστά δομικά χαρακτηριστικά των βορικών και πυριτικών υάλων στην συνέχεια παρουσιάζονται και αναλύονται τα φάσματα Raman και υπερύθρου των συστημάτων που υαλοποιήθηκαν. Κύριο κριτήριο της ανάλυσης αυτής είναι η επίδραση της προσθήκης των αργιλοπυριτικών ορυκτών ως οξειδίων πρώτων υλών, καθώς η αρχική δομή τους καταστρέφεται εξαιτίας της τήξης των συστατικών. Πρέπει να σημειωθεί ότι οι βορικές υάλοι νατρίου και λιθίου και οι πυριτικές υάλοι νατρίου, τα φάσματα των οποίων δίνονται στις **Εικόνες 4.1, 4.3 και 4.5** έχουν παρασκευαστεί στο εργαστήριο Κεραμικών και Σύνθετων Υλικών στα πλαίσια των φοιτητικών εργαστηρίων ή διπλωματικών εργασιών.

## 5.1 Η δομή των βορικών υάλων $xM_2O \cdot (1-x)B_2O_3$ , όπου $M = Li$ και $Na$

Στην περισσότερο γνωστή του δημοσίευση [104], ο Zachariasen πρότεινε το μοντέλο του συνεχούς και τυχαία συνδεδεμένου πλέγματος (continuous random network) για τη δομή του άμορφου  $B_2O_3$ . Στο μοντέλο αυτό, το άμορφο βορικό πλέγμα αποτελείται από τυχαία συνδεδεμένα μεταξύ τους τρίγωνα βορίου – οξυγόνου,  $BO_3$ . Οι τριγωνικές αυτές μονάδες, στις οποίες το άτομο του βορίου καταλαμβάνει το κέντρο του τριγώνου ενώ τα άτομα του οξυγόνου καταλαμβάνουν τις ακμές του, συνδέονται μεταξύ τους κατά ακμή, δηλαδή μέσω γεφυρών οξυγόνου, και σχηματίζουν κατά αυτόν τον τρόπο ένα συνεχόμενο τυχαίο δίκτυο. Το μοντέλο αυτό επιβεβαιώθηκε μέσω πειραμάτων περίθλασης ακτίνων-X από τους Warren et al. [105].

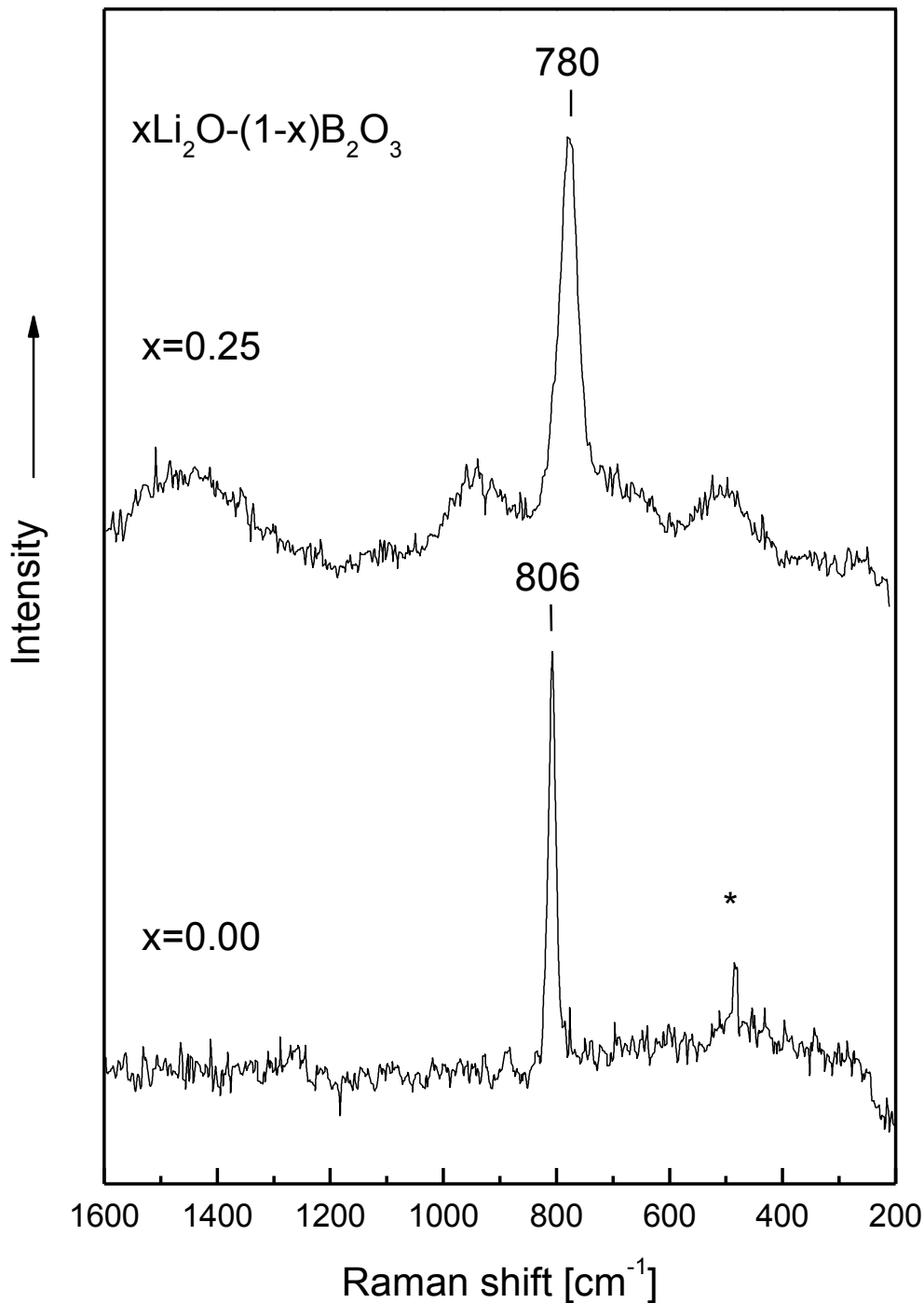
Αργότερα και βασιζόμενοι στα αποτελέσματα της φασματοσκοπίας Raman οι Goubeau και Keller [106] πρότειναν ότι η δομή του άμορφου  $B_2O_3$  αποτελείται από μεγαλύτερες δομικές μονάδες. Το φάσμα Raman του άμορφου  $B_2O_3$  (**Εικόνα 5.1**) παρουσιάζει μια οξεία ταινία στους  $806\text{cm}^{-1}$ , η οποία έχει ημιεύρος (FWHM = Full width at half-maximum)  $15\text{cm}^{-1}$ , τιμή πολύ μικρή όταν αναφερόμαστε σε ένα άμορφο υλικό. Ένα άλλο εξαιρετικά ενδιαφέρον στοιχείο που προέκυψε από τη μελέτη αυτή και που οδήγησε στην απόδοση της ταινίας αυτής στη δόνηση αναπνοής του βοροξολικού δακτυλίου (boroxol ring) ήταν ο υψηλός βαθμός πόλωσης που παρουσίασε η ταινία αυτή ( $HH/VH \approx 28$ ), γεγονός που υποδηλώνει πως οι δεσμοί των ατόμων του βοροξολικού δακτυλίου βρίσκονται στο ίδιο επίπεδο.

Μεταγενέστερες μελέτες ακτίνων-X [107] και NMR [108, 109] του άμορφου  $B_2O_3$  έδωσαν αποτελέσματα συμβατά με την ύπαρξη βοροξολικών δακτυλίων. Μάλιστα, σύμφωνα με τους Johnson et al. [110], το ποσοστό των ατόμων βορίου που συμμετέχουν σε βοροξολικούς δακτυλίους αντιστοιχεί στο 60% του συνόλου, ενώ το υπόλοιπο 40% των ατόμων βορίου ανήκουν σε τριγωνικές βορικές μονάδες οι οποίες σχηματίζουν τυχαίες γέφυρες.

### 5.1.1 Φασματοσκοπική μελέτη Raman

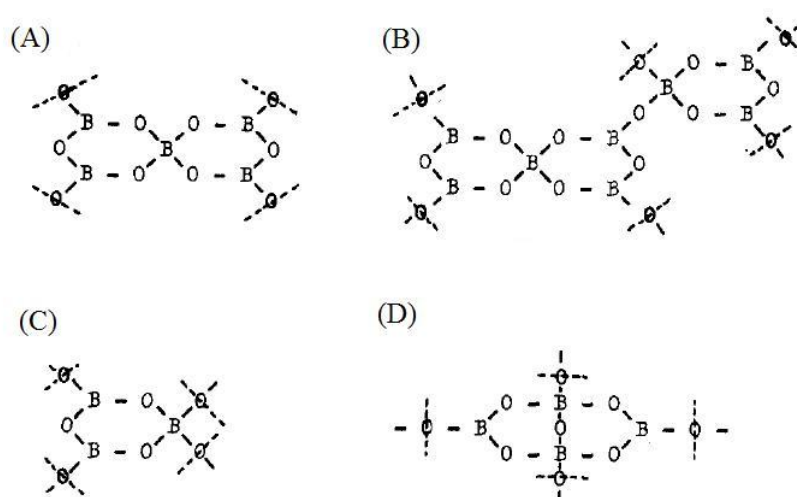
Όπως αναφέρθηκε και πιο πάνω, το άμορφο  $B_2O_3$  αποτελείται από τυχαία προσανατολισμένους βοροξολικούς δακτυλίους ( $B_3O_3$ ) αλληλοσυνδεδεμένους από γέφυρες B-O-B. Είναι γνωστό ότι το φάσμα Raman του άμορφου  $B_2O_3$ , εμφανίζει μια

οξεία ταινία στους  $806\text{cm}^{-1}$ . Η ταινία αυτή αποδίδεται στη δόνηση αναπνοής του βοροξολικού δακτυλίου και σχετίζεται περισσότερο με τη κίνηση των ατόμων οξυγόνου παρά των ατόμων βορίου [111].



**Εικόνα 5.1:** Φάσματα RAMAN των βορικών υάλων λιθίου  $x\text{Li}_2\text{O} \cdot (1-x)\text{B}_2\text{O}_3$  (\*: μη πραγματική κορυφή).

Σύμφωνα με τις πρωτοποριακές εργασίες των Krogh-Moe [112, 113] και Bray και O'Keefe [114], η προσθήκη αλκαλικών οξειδίων στις βορικές υάλους επιφέρει σημαντικές δομικές αλλαγές, οι οποίες μπορούν να παρακολουθηθούν και μέσω της φασματοσκοπίας Raman [115]. Σε μια σειρά επιστημονικών άρθρων [89, 90, 116] η ερευνητική ομάδα Kamitsos, Karakassides και Chyssikos έχει αναλύσει τις αλλαγές αυτές. Με την αύξησή του  $\text{Li}_2\text{O}$  ( $0 < x < 0.25$ ), η ταινία στους  $806\text{cm}^{-1}$  μειώνεται σε ένταση ενώ παράλληλα μια νέα ταινία εμφανίζεται η οποία αυξάνει σε ένταση. Η ταινία αυτή βρίσκεται στους  $780\text{cm}^{-1}$  και έχει αποδοθεί σε εξαμελείς δακτυλίους με ένα ή περισσότερα άτομα βορίου, τα οποία βρίσκονται σε τετραεδρική συμμετρία [117]. Στην Εικόνα 4.1 δείχνεται το φάσμα Raman της υάλου  $0.25\text{Li}_2\text{O}\cdot 0.75\text{B}_2\text{O}_3$ . Σε υψηλότερα ποσοστά υαλοτροποποιητή (για  $x > 0.25$ ), η ταινία στους  $806\text{cm}^{-1}$  εξαφανίζεται, ενώ η ταινία στους  $780\text{cm}^{-1}$  μετατοπίζεται ελαφρώς σε χαμηλότερες συχνότητες [92]. Οι ταινίες που αναπτύσσονται στις φασματικές περιοχές  $900\text{-}1000\text{cm}^{-1}$ ,  $400\text{-}550\text{cm}^{-1}$  και κοντά στους  $650\text{cm}^{-1}$  έχουν αποδοθεί στην ύπαρξη πενταβορικών (Εικόνα 5.2, A), τριβορικών (Εικόνα 5.2, C) και τετραβορικών μονάδων (Εικόνα 5.2, B). Το κοινό χαρακτηριστικό των μονάδων αυτών είναι η απουσία αγεφύρωτων οξυγόνων και η συνύπαρξη τριγωνικών και τετραεδρικών ατόμων βορίου σε ισχυρά ομοιοπολικούς πλεγματοσχηματισμούς. Η ασύμμετρη ταινία στην περιοχή υψηλών συχνοτήτων  $1300\text{-}1500\text{cm}^{-1}$ , η οποία αυξάνει σε ένταση με την αύξηση του ποσοστού του υαλοτροποποιητή, μπορεί να αποδοθεί σε δονήσεις έκτασης των δεσμών B-O<sup>-</sup>, δηλαδή στην παρουσία αγεφύρωτων οξυγόνων στην βορική ύαλο [118].



**Εικόνα 5.2:** Δομικές μονάδες για τις βορικές υάλους αλκαλίων [115]: (A) πενταβορική μονάδα, (B) τετραβορική μονάδα, (C) τριβορική μονάδα και (D) διβορική μονάδα (οι διακεκομμένες γραμμές υποδηλώνουν γεφυρωμένα άτομα οξυγόνου).

Αντίστοιχα είναι και τα αποτελέσματα που προκύπτουν από την φασματοσκοπική ανάλυση των βορικών υάλων νατρίου [92, 119]. Ενώ εκτενής ανάλυση των φασμάτων Raman των βορικών υάλων για μεγαλύτερα ποσοστά υαλοτροποποιητή έχει πραγματοποιηθεί από τους Kamitsos et al. [90, 120] και τους Chryssikos et al. [121].

### 5.1.2 Φασματοσκοπική μελέτη μέσου υπερύθρου (Mid-IR)

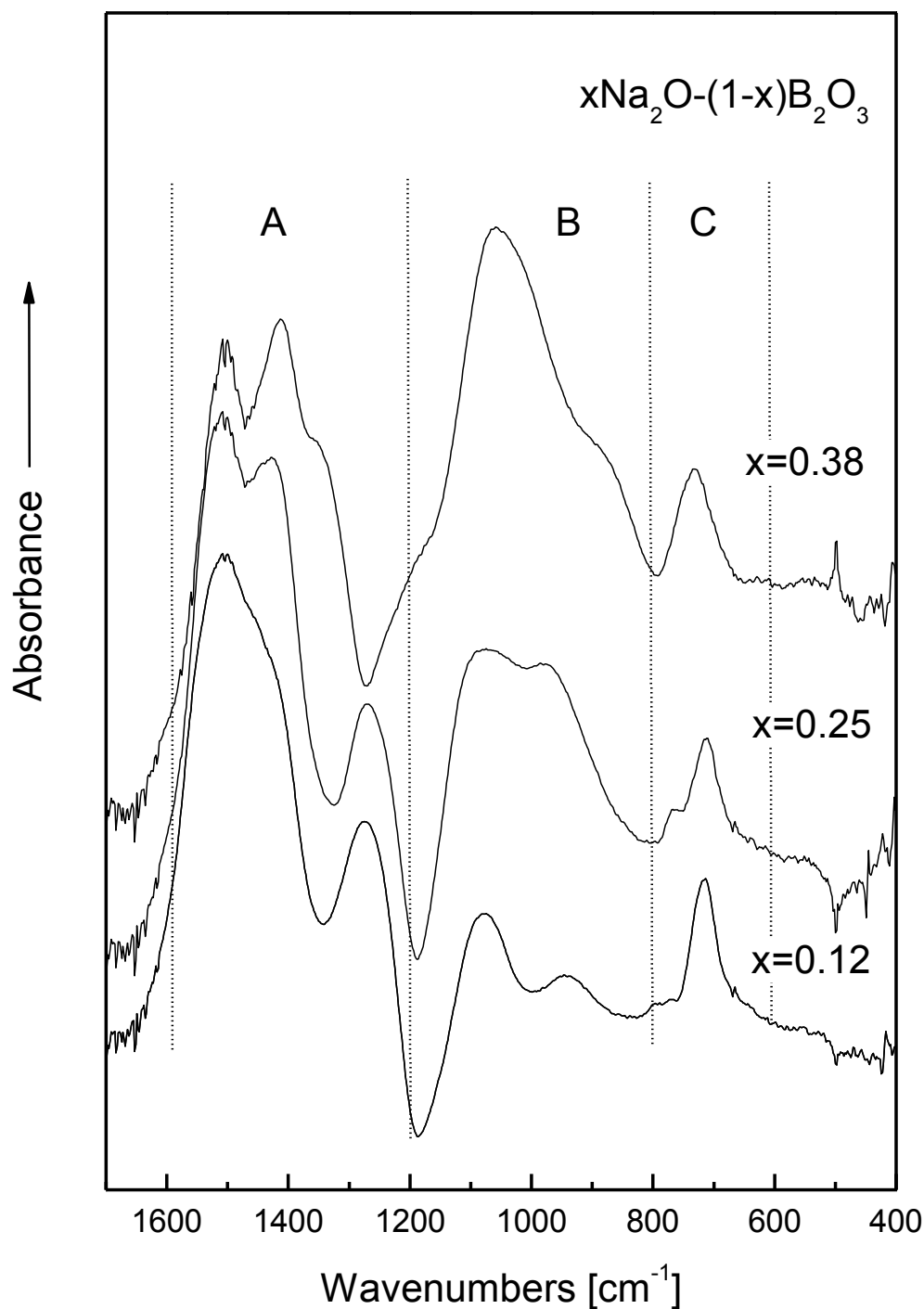
Περισσότερες πληροφορίες για τη δομή των βορικών υάλων αλκαλίων μπορούν να αντληθούν από τα φάσματα μέσου υπερύθρου, καθώς στην συγκεκριμένη περιοχή συχνοτήτων ( $4000-400\text{cm}^{-1}$ ) εμφανίζονται δονήσεις βορικών μονάδων, οι οποίες βάσει των κανόνων επιλογής, είναι ανενεργές στο Raman [122]. Στη βιβλιογραφία υπάρχουν αρκετές μελέτες, οι οποίες αφορούν την ανάλυση δομής των βορικών υάλων μέσω της φασματοσκοπίας υπερύθρου [89, 119, 123-134]. Στην **Εικόνα 5.3** δείχνονται αντιπροσωπευτικά φάσματα υπερύθρου των βορικών υάλων νατρίου, που έχουν προκύψει από την ανάλυση Kramers-Kronig των φασμάτων ανακλαστικότητας, για να εξεταστούν οι δομικές μεταβολές που επιφέρει η προσθήκη του οξειδίου του νατρίου ( $\text{Na}_2\text{O}$ : υαλοτροποποιητής) στη δομή των βορικών υάλων.

Παρατηρώντας τα φάσματα της **Εικόνας 5.3** γίνεται φανερό πως η προσθήκη του οξειδίου του νατρίου επιφέρει σημαντικές αλλαγές στη δομή των βορικών υάλων. Τα φάσματα υπερύθρου των βορικών υάλων είναι περισσότερο σύνθετα από τα αντίστοιχα φάσματα Raman (**Εικόνα 5.1**), εξαιτίας της παρουσίας ενός μεγάλου αριθμού επικαλυπτόμενων ταινιών απορρόφησης με μεγάλο εύρος. Παρ' όλα, αυτά είναι δυνατόν στα φάσματα αυτά να διακριθούν τρεις περιοχές που οφείλονται σε δονήσεις διαφορετικών δομικών μονάδων [112, 120]:

A)  $1200-1600\text{cm}^{-1}$ : στη φασματική αυτή περιοχή, απορροφούν οι δονήσεις έκτασης του δεσμού B-O σε τριγωνικές βορικές μονάδες  $\text{BO}_3$ .

B)  $800-1200\text{cm}^{-1}$ : στη φασματική αυτή περιοχή, απορροφούν οι δονήσεις έκτασης του δεσμού B-O σε τετραεδρικές βορικές μονάδες  $\text{BO}_4$  και

C)  $600-800\text{cm}^{-1}$ : στη φασματική αυτή περιοχή, απορροφούν οι δονήσεις κάμψης του βορικού πλέγματος (γέφυρες B-O-B, τριγωνικές  $\text{BO}_3$  και τετραεδρικές  $\text{BO}_4$  βορικές μονάδες).



**Εικόνα 5.3:** Φάσματα του συντελεστή απορρόφησης των υάλων  $x\text{Na}_2\text{O} \cdot (1-x)\text{B}_2\text{O}_3$ .

Η σημαντικότερη μεταβολή των χαρακτηριστικών των φασμάτων υπερόθρου παρατηρείται στην περιοχή συχνοτήτων  $800-1200\text{cm}^{-1}$ , στην οποία η προσθήκη οξειδίου του νατρίου αρχικά έχει ως αποτέλεσμα την εμφάνιση αριθμού ταινιών, οι οποίες αλληλοεπικαλύπτονται και δημιουργούν μια ευρεία ζώνη απορρόφησης. Στην ζώνη αυτή για το άμορφο  $\text{B}_2\text{O}_3$ , το οποίο αποτελείται αποκλειστικά από βοροξολικούς δακτυλίους

και ανεξάρτητα τριγωνικά βόρια, δεν παρατηρείται απορρόφηση· όσο δε αυξάνει το περιεχόμενο σε  $\text{Na}_2\text{O}$ , εμφανίζονται και αυξάνουν σε ένταση νέες ταινίες απορρόφησης. Η αύξηση αυτή συνεχίζεται για περιεχόμενο σε  $\text{Na}_2\text{O}$  έως  $x \approx 0.40$ . Η συμπεριφορά αυτή υποδηλώνει αρχικά τη δημιουργία ομάδων, οι οποίες περιέχουν βορικά τετράεδρα ( $\text{BO}_4^-$ ). Εν συνεχεία και με την περαιτέρω αύξηση του περιεχομένου σε  $\text{Na}_2\text{O}$  ( $x > 0.40$ ) η σχετική ένταση των ταινιών απορρόφησης της περιοχής αυτής μειώνεται εκ νέου υποδηλώνοντας τη διάλυσή των βορικών τετραέδρων και τη δημιουργία ομάδων, οι οποίες περιέχουν μη-γεφυρωμένα οξυγόνα. Τα αποτελέσματα αυτά είναι σε συμφωνία και με τα αποτελέσματα της φασματοσκοπίας NMR [135].

Περισσότερες πληροφορίες για τη δομική ανάλυση των βορικών υάλων νατρίου, βρίσκονται στις εργασίες [92, 123-125] ενώ για τη δομική ανάλυση των βορικών υάλων λιθίου στις εργασίες [119, 124-126, 129]. Επίσης, εκτενής ανάλυση των φασμάτων υπερύθρου των βορικών υάλων για μεγαλύτερα ποσοστά υαλοτροποποιητή έχει πραγματοποιηθεί από τους Irion et al. [126] και Kamitsos et al. [116, 120].

## 5.2 Η δομή των πυριτικών υάλων $x\text{M}_2\text{O} \cdot (1-x)\text{SiO}_2$ , όπου $\text{M}=\text{Li} \ \& \ \text{Na}$

Η δομή περιορισμένης έκτασης (short-range order) της υάλου  $\text{SiO}_2$  αποτελείται από πυριτικά τετράεδρα ( $\text{SiO}_4$ ), στα οποία το άτομο του πυριτίου βρίσκεται στο κέντρο, ενώ τα άτομα του οξυγόνου καταλαμβάνουν τις ακμές τους. Όσον αφορά όμως στη δομή ενδιάμεσης έκτασης, οι απόψεις των ερευνητών πάνω στο θέμα ποικίλουν. Ο Zachariasen [104] στο μοντέλο που ανέπτυξε για τη δομή των υάλων δεν προέβλεψε την ύπαρξη ενδιάμεσων δομών, παρά μόνο την τυχαία σύνδεση στον χώρο των πυριτικών τετραέδρων. Με βάση το μοντέλο αυτό, οι Bell et al. [136-140] υπολόγισαν τα φάσματα Raman, υπερύθρου και σκέδασης νετρονίων του υαλώδους  $\text{SiO}_2$  και άλλων σχετικών υάλων (όπως  $\text{GeO}_2$ ,  $\text{BeF}_2$ ). Παρά τις παρατηρούμενες διαφορές κυρίως στην περιοχή χαμηλών συχνοτήτων, η γενική συμφωνία θεωρητικών και πειραματικών φασμάτων ενισχύει, σε γενικές γραμμές, την ορθότητα του μοντέλου. Η ύπαρξη βεβαίως των διαφορών δείχνει ότι το μοντέλο του Zachariasen δεν περιγράφει πιστά όλες τις παραμέτρους της δομής του υαλώδους  $\text{SiO}_2$ .

Πριν από τον Zachariassen, ο Lebedev [141] είχε υποθέσει την ύπαρξη στη δομή του υαλώδους SiO<sub>2</sub> μικροκρυσταλλιτών χριστοβαλίτη. Παρόλο που δεν υπάρχουν άμεσες ενδείξεις για την ύπαρξή τους, η υπόθεση αυτή υιοθετήθηκε και σε άλλες ερευνητικές εργασίες [142-144]. Άλλοι ερευνητές δεν υποστηρίζουν την ύπαρξη μικροκρυσταλλιτών στο υαλώδες δίκτυο του SiO<sub>2</sub>, αλλά υποστηρίζουν πως η δομή του υαλώδους SiO<sub>2</sub> μοιάζει με αυτή του χριστοβαλίτη (γνωστή κρυσταλλική φάση του SiO<sub>2</sub>) [145-147], ενώ άλλοι υποστηρίζουν πως η δομή του υαλώδους SiO<sub>2</sub> μοιάζει με αυτή του τριδυμίτη [148, 149]. Σε κάθε περίπτωση, η βασική διαφορά μεταξύ των κρυσταλλικών φάσεων και του υαλώδους SiO<sub>2</sub> είναι η γωνία του δεσμού Si-O-Si. Στις κρυσταλλικές φάσεις η γωνία αυτή είναι καθορισμένη (144° για τον χαλαζία, 146° για τον χριστοβαλίτη και 148° για τον τριδυμίτη [150]), ενώ για το υαλώδες SiO<sub>2</sub> λαμβάνει τιμές μεταξύ 120° με 180° με πιθανότερη την 144° [151].

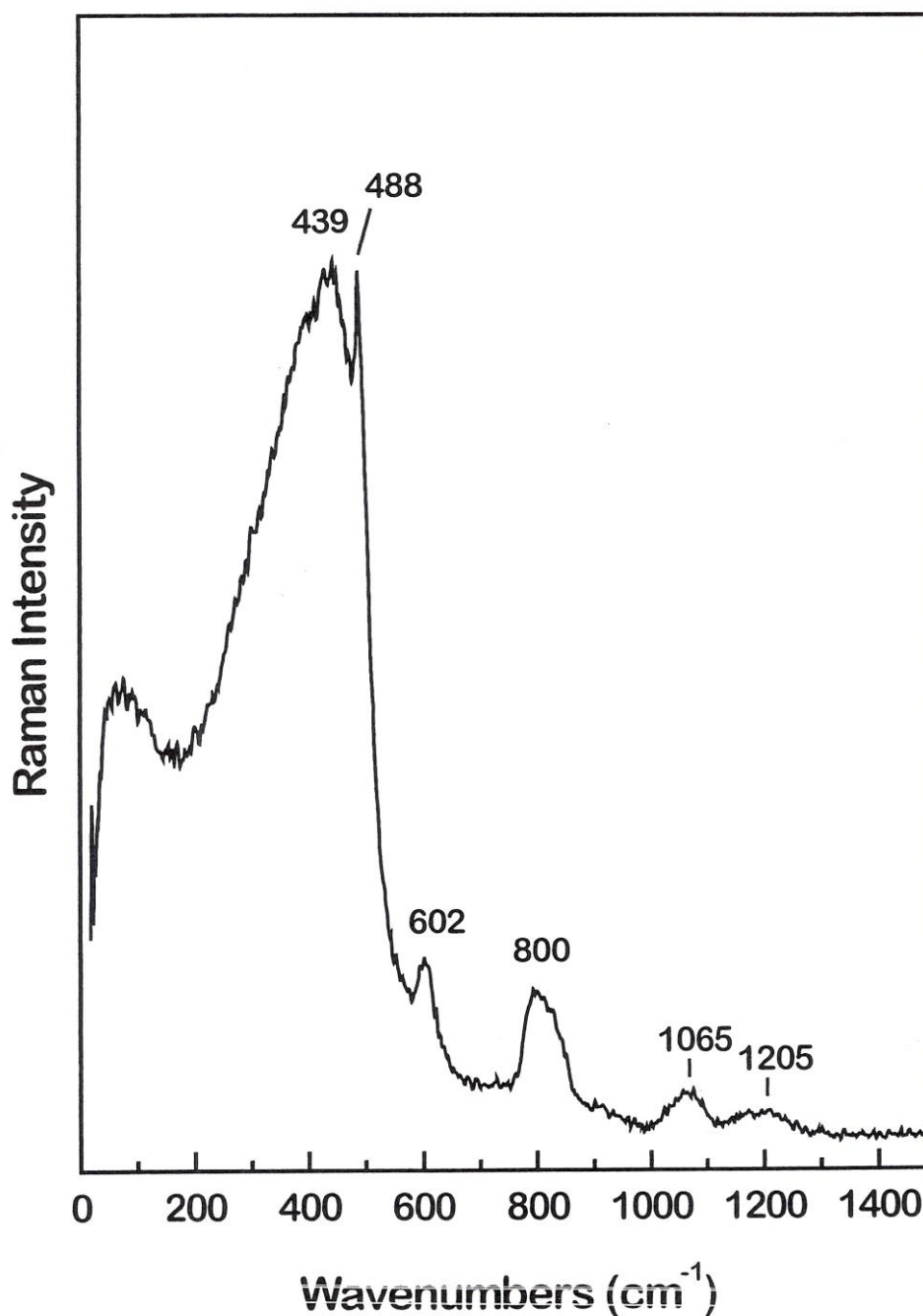
Για να μπορέσουν να εξηγήσουν τα φάσματα Raman του υαλώδους SiO<sub>2</sub>, τα οποία παρουσιάζουν δυο στενές κορυφές (488cm<sup>-1</sup> και 602cm<sup>-1</sup>), ασυνήθιστα στενές για να αποδοθούν σε δονήσεις του υαλώδους πλέγματος, αρκετοί επιστήμονες υπέθεσαν την ύπαρξη τριμελών και τετραμελών δακτυλίων στη δομή του υαλώδους SiO<sub>2</sub> [152-159]. Την υπόθεση αυτή ενισχύουν και πιο πρόσφατες εργασίες μοριακής δυναμικής [160-164].

### **5.2.1 Φασματοσκοπική μελέτη Raman**

Το φάσμα Raman του υαλώδους SiO<sub>2</sub> παρουσιάζει μια ευρεία και ασύμμετρη ταινία κοντά στους 439cm<sup>-1</sup>, η οποία συνοδεύεται από μια οξεία ταινία στους 488cm<sup>-1</sup> και δυο ταινίες κοντά στους 600cm<sup>-1</sup> και στους 800cm<sup>-1</sup>. Επίσης, στην περιοχή υψηλών συχνοτήτων του φάσματος εμφανίζονται δυο ασθενείς ταινίες κοντά στους 1065cm<sup>-1</sup> και στους 1205cm<sup>-1</sup>.

Η ευρεία ταινία κοντά στους 439cm<sup>-1</sup> έχει αποδοθεί στη συμμετρική δόνηση έκτασης ( $\nu_s$ ) των γεφυρών Si-O-Si, σε πενταμελείς [165] ή εξαμελείς δακτυλίους [166]. Η συχνότητα της δόνησης εξαρτάται από τη γωνία του δεσμού Si-O-Si, το μήκος του δεσμού Si-O [167, 168], καθώς και από τη συνεκτικότητα του υαλώδους πλέγματος [158]. Αποτελέσματα μελετών Raman σε αλουμινο-πυριτικά υλικά με τετραμελείς, πενταμελείς και εξαμελείς δακτυλίους TO<sub>4</sub> (T=Si ή Al) δείχνουν ότι η συχνότητα  $\nu_s(T-O-T)$  αυξάνει με τη μείωση του μεγέθους του δακτυλίου [158]. Το μεγάλο εύρος της ταινίας αυτής αποδίδεται συνήθως στη διασπορά τιμών της γωνίας Si-O-Si.





**Εικόνα 5.4:** Φάσμα Raman του υαλώδους SiO<sub>2</sub> [169].

Οι ταινίες στους 488cm<sup>-1</sup> και στους 600cm<sup>-1</sup> αναφέρονται στην βιβλιογραφία ως ατέλειες D<sub>1</sub> και D<sub>2</sub>, καθώς οι πρώτες ερμηνείες των φασμάτων Raman του υαλώδους SiO<sub>2</sub> απέδιδαν τις ταινίες αυτές σε ατέλειες του υαλώδους πυριτικού πλέγματος [170-173]. Πρόσφατες εργασίες αποδίδουν τις ταινίες αυτές στις δονήσεις αναπνοής τετραμελών και τριμελών δακτυλίων αντίστοιχα [162, 174-177]. Η ταινία στους 800cm<sup>-1</sup> έχει αποδοθεί στη συμμετρική δόνηση των ατόμων πυριτίου των γεφυρών Si-O-Si [178] με μικρή μόνο συνεισφορά από τα άτομα οξυγόνου [167, 179]. Η άποψη αυτή ενισχύεται

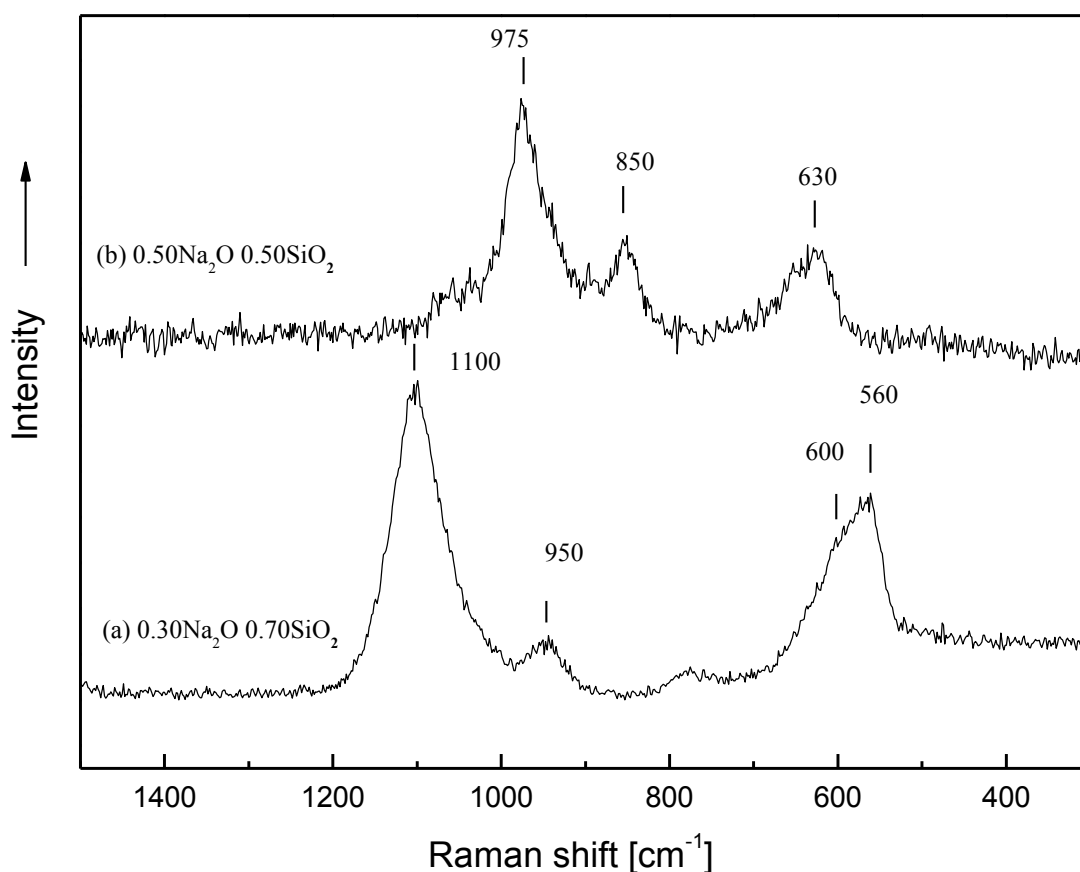
και από τα φάσματα Raman υάλων  $\text{SiO}_2$  στα οποία έλαβε χώρα ισοτοπική αντικατάσταση, όπου παρατηρείται ισχυρή μετατόπιση κατά την αντικατάσταση  $^{28}\text{Si}$  από  $^{30}\text{Si}$  [180] σε αντίθεση με την αντικατάσταση  $^{16}\text{O}$  από  $^{18}\text{O}$  [181].

Οι δυο ασθενείς ταινίες κοντά στους  $1065\text{cm}^{-1}$  και στους  $1205\text{cm}^{-1}$  στην περιοχή υψηλών συχνοτήτων του φάσματος αποδίδονται από πολλούς ερευνητές στις ασύμμετρες δονήσεις έκτασης των γεφυρών Si-O-Si. Συγκεκριμένα, οι Galeener και Lucovsky [182] πρότειναν ότι οι δυο ταινίες οφείλονται στην εγκάρσια (TO,  $1065\text{cm}^{-1}$ ) και τη διαμήκη (LO,  $1205\text{cm}^{-1}$ ) συνιστώσα της ασύμμετρης δόνησης  $\nu_{\text{as}}(\text{Si-O-Si})$ . Οι McMillan et al. [178, 183] πρότειναν την απόδοση των ταινιών αυτών σε διαφορετικούς τρόπους δόνησης (έκτασης) του δεσμού Si-O, οι οποίοι δεν υποδηλώνουν απαραίτητα δυο διαφορετικές δομικές μονάδες. Στήριξαν δε, την άποψη αυτή στο γεγονός ότι τα φάσματα Raman των  $\alpha$ - και  $\beta$ -χαλαζία [184-186] (μορφές οι οποίες δεν παρουσιάζουν διαφορετικές δομικές μονάδες) εμφανίζουν διακριτές ομάδες ταινιών υψηλής συχνότητας. Διαφορετική ερμηνεία προτάθηκε από τους Gaskell και Johnson [187] και αργότερα υποστηρίχθηκε και από άλλους ερευνητές [188, 189]. Συγκεκριμένα, εδείχθη ότι η ασύμμετρη δόνηση έκτασης (AS) των γεφυρών Si-O-Si, στην οποία το άτομο οξυγόνου κινείται παράλληλα με τη διεύθυνση Si-Si, δημιουργεί δυο τρόπους δόνησης. Στον πρώτο από αυτούς ( $\text{AS}_1$ ), τα γειτονικά άτομα οξυγόνου εκτελούν την ασύμμετρη δόνηση έκτασης σε φάση, ενώ στον δεύτερο ( $\text{AS}_2$ ) κινούνται  $180^\circ$  εκτός φάσης. Η ταινία στους  $1065\text{cm}^{-1}$  αποδόθηκε στην ασύμμετρη δόνηση έκτασης των γεφυρών Si-O-Si, στην οποία τα γειτονικά άτομα οξυγόνου κινούνται σε φάση. Η ταινία στους  $1205\text{cm}^{-1}$  αποδόθηκε στην ασύμμετρη δόνηση έκτασης των γεφυρών Si-O-Si, στην οποία τα γειτονικά άτομα οξυγόνου κινούνται  $180^\circ$  εκτός φάσης [188, 189].

Περνώντας τώρα στα φάσματα Raman των δυαδικών υάλων  $x\text{Na}_2\text{O} \cdot (1-x)\text{SiO}_2$ , δυο αντιπροσωπευτικά των οποίων δείχνονται στην **Εικόνα 5.5**, παρατηρείται ότι με την αύξηση του περιεχόμενου σε αλκάλιο - υαλοτροποποιητή ( $\text{Na}_2\text{O}$ ), τα φάσματα αυτά διαφέρουν σημαντικά από το φάσμα της μητρικής υάλου  $\text{SiO}_2$ . Οι φασματικές αυτές διαφορές συνεπάγονται δομικές διαφορές, οι οποίες αναφέρονται παρακάτω.

Συγκεκριμένα στην βιβλιογραφία, στην περιοχή υψηλών συχνοτήτων με προσθήκη  $\text{Na}_2\text{O}$  εμφανίζεται μια νέα ταινία κοντά στους  $1100\text{cm}^{-1}$  ( $x=0.10$ ) η ένταση της οποίας αυξάνει καθώς αυξάνει η συγκέντρωση σε αλκάλιο και γίνεται μέγιστη για  $x \approx 0.33$  (κοντά στην διπυριτική σύσταση:  $x=0.33$ ). Περαιτέρω αύξηση του περιεχομένου σε

αλκάλιο έχει ως αποτέλεσμα τη μείωση της σχετικής έντασης της ταινίας αυτής και τη μετατόπιση του μεγίστου της κοντά στους  $1070\text{cm}^{-1}$  ( $x=0.45$ ). Η ταινία αυτή παρουσιάζει έναν ώμο κοντά στους  $1150\text{cm}^{-1}$ , ο οποίος μειώνεται σε ένταση με την αύξηση του περιεχομένου σε αλκάλιο και τελικά, εξαφανίζεται για αλκαλικά περιεχόμενα  $x \geq 0.30$ . Στις υάλους με περιεχόμενο σε αλκάλιο  $x \geq 0.25$  εμφανίζεται μια νέα ταινία κοντά στους  $950\text{cm}^{-1}$  (**Εικόνα 5.5a**), η ένταση της οποίας αυξάνει με την αύξηση του περιεχομένου σε αλκάλιο και γίνεται μια από τις κύριες ταινίες του φάσματος καθώς προσεγγίζεται η μεταπυριτική σύσταση,  $x=0.50$ . Το φάσμα της υάλου  $0.50\text{Na}_2\text{O} \cdot 0.50\text{SiO}_2$  εμφανίζει και μια ασθενή ταινία κοντά στους  $850\text{cm}^{-1}$  (**Εικόνα 5.5b**).



**Εικόνα 5.5:** Φάσματα Raman των υάλων  $x\text{Na}_2\text{O} \cdot (1-x)\text{SiO}_2$ .

Εξίσου σημαντικές είναι και οι φασματοσκοπικές αλλαγές που παρατηρούνται στην περιοχή συχνοτήτων  $300-800\text{cm}^{-1}$ . Η πολύ έντονη και ευρεία ταινία κοντά στους  $440\text{cm}^{-1}$ , χαρακτηριστική του φάσματος της μητρικής υάλου  $\text{SiO}_2$  (**Εικόνα 5.4**), ελαττώνεται σε ένταση με την αύξηση του ποσοστού του αλκαλίου – υαλοτροποποιητή και εξαφανίζεται για  $x=0.30$  (**Εικόνα 5.5**). Παρόμοια συμπεριφορά παρουσιάζουν και οι

υπόλοιπες ταινίες του φάσματος που χαρακτηρίζουν το υαλώδες SiO<sub>2</sub> (δηλαδή οι ταινίες κοντά στους 490, 600, και 800cm<sup>-1</sup>). Αντίθετα, η προσθήκη Na<sub>2</sub>O προκαλεί την εμφάνιση ενός ώμου κοντά στους 520cm<sup>-1</sup>, του οποίου η ένταση και η συχνότητα αυξάνονται με την αύξηση του x, και ενός ώμου κοντά στους 590cm<sup>-1</sup>. Με την αύξηση του x, οι δυο αυτοί ώμοι συγχωνεύονται και δημιουργούν την ασύμμετρη ταινία στους 630cm<sup>-1</sup> για x=0.50. Τέλος, η ταινία κοντά στους 800cm<sup>-1</sup> μειώνεται σε ένταση και συχνότητα και μετατρέπεται τελικά σε μια ασθενή ταινία κοντά στους 750cm<sup>-1</sup> για x=0.50.

Μια εκτενής μελέτη των πυριτικών υάλων μέσω της φασματοσκοπίας Raman έχει πραγματοποιηθεί από τους Brawer και White [190, 191], Furukawa et al. [192]. Η απόδοση των ταινιών των φασμάτων Raman σε συγκεκριμένες δονήσεις των δεσμών στις πυριτικές υάλους νατρίου πραγματοποιείται λαμβάνοντας υπόψη τα αντίστοιχα φάσματα των κρυσταλλικών ενώσεων και τον βαθμό τροποποίησης του πυριτικού πλέγματος. Επίσης οι Dupree et al. έχουν δημοσιεύσει μια εργασία [193], στην οποία χρησιμοποιώντας την τεχνική πυρηνικού μαγνητικού συντονισμού (NMR) αποκαλύπτουν την τροποποιητική δράση του Na<sub>2</sub>O στις πυριτικές υάλους. Σύμφωνα λοιπόν με την εργασία αυτή για περιεχόμενο σε Na<sub>2</sub>O, 0<x<0.33, στην ύαλο κυριαρχούν στην δομή μονάδες Q<sup>4</sup> και Q<sup>3</sup>. Για x=0.33 η ύαλος αποτελείται αποκλειστικά από μονάδες Q<sup>3</sup>, για 0.33<x<0.50 η ύαλος αποτελείται από μονάδες Q<sup>3</sup> και Q<sup>2</sup> και τέλος για x=0.50 η ύαλος αποτελείται αποκλειστικά από μονάδες Q<sup>2</sup> (όπου Q<sup>n</sup> είναι τα πυριτικά τετράεδρα που περιέχουν n γεφυρωμένα άτομα οξυγόνου).

Σύμφωνα με τις προαναφερθείσες αλλά και άλλες μελέτες Raman που έχουν πραγματοποιηθεί σε πυριτικές υάλους αλκαλίων και αλκαλικών γαιών [190-192, 194-200], οι ταινίες στη φασματική περιοχή 800-1300cm<sup>-1</sup> έχουν αποδοθεί στις συμμετρικές δονήσεις των πυριτικών τετραέδρων SiO<sub>4</sub>, όπου η θέση της κορυφής κάθε ταινίας εξαρτάται από τον αριθμό των μη γεφυρωμένων οξυγόνων (NBOs) που υπάρχουν σε κάθε τετράεδρο. Συγκεκριμένα, οι ταινίες κοντά στους 1100cm<sup>-1</sup> έχουν αποδοθεί στις συμμετρικές εκτάσεις του δεσμού Si-O<sup>-</sup> πυριτικών τετραέδρων που περιέχουν ένα μη-γεφυρωμένο άτομο οξυγόνου (SiO<sub>3</sub>O<sup>-</sup>: Q<sup>3</sup>). Οι ταινίες που εμφανίζονται κοντά στους 970cm<sup>-1</sup> έχουν αποδοθεί στις συμμετρικές εκτάσεις του δεσμού Si-O<sup>-</sup> πυριτικών τετραέδρων που περιέχουν δυο μη-γεφυρωμένα άτομα οξυγόνου (SiO<sub>2</sub>O<sub>2</sub><sup>2-</sup>: Q<sup>2</sup>). Οι ταινίες κοντά στους 900cm<sup>-1</sup> και 850cm<sup>-1</sup> έχουν αποδοθεί στις συμμετρικές εκτάσεις του δεσμού Si-O<sup>-</sup> πυριτικών τετραέδρων που περιέχουν τρία ή τέσσερα μη-γεφυρωμένα άτομα οξυγόνου (SiO<sub>3</sub><sup>3-</sup>: Q<sup>1</sup> και SiO<sub>4</sub><sup>4-</sup>: Q<sup>0</sup>).

Θεωρητικές μελέτες [192, 198] έχουν δείξει ότι στην περιοχή χαμηλών συχνοτήτων ( $450-750\text{cm}^{-1}$ ) εμφανίζονται οι ταινίες Raman που συνδέονται με τις συμμετρικές μη-εντοπισμένες δονήσεις των γεφυρών Si-O-Si των  $Q^n$  πυριτικών δομικών μονάδων. Η ακριβής συχνότητα της δόνησης των γεφυρών αυτών εξαρτάται από το βαθμό αποπολυμερισμού του πυριτικού πλέγματος. Έτσι, στην πυριτική ύαλο  $\text{SiO}_2$ , της οποίας η δομή του υαλώδους πλέγματος περιέχει γέφυρες μόνο μεταξύ των μονάδων  $Q^4$ , η δόνηση αυτή εμφανίζεται κοντά στους  $440\text{cm}^{-1}$ . Στη διπυριτική σύσταση ( $x=0.33$ ), ο πυριτικός σκελετός περιέχει γέφυρες  $Q^3-Q^3$  και η δόνηση αυτή εμφανίζεται κοντά στους  $560\text{cm}^{-1}$ . Στη μεταπυριτική σύσταση ( $x=0.50$  / γέφυρες κυρίως  $Q^2-Q^2$ ), η δόνηση αυτή εμφανίζεται κοντά στους  $620\text{cm}^{-1}$ . Τέλος, στην πυροπυριτική στοιχειομετρία ( $x=0.60$ ), η δομή της υάλου αποτελείται κυρίως από γέφυρες  $Q^1-Q^1$  και η δόνηση αυτή εμφανίζεται κοντά στους  $700\text{cm}^{-1}$ .

Συνοψίζοντας λοιπόν, για μικρό περιεχόμενο σε αλκάλιο ( $x = 0.10 - 0.15$ ) η δομή των πυριτικών υάλων αποτελείται από εξαμελείς, πενταμελείς και τετραμελείς δακτυλίους καθώς εμφανίζονται οι χαρακτηριστικές κορυφές της καθαρής πυριτικής υάλου που αποδίδονται στους δακτυλίους αυτούς: στους  $439\text{cm}^{-1}$ , στους  $488\text{cm}^{-1}$ , στους  $600\text{cm}^{-1}$  και στους  $800\text{cm}^{-1}$ . Επίσης αποτελείται από δομικές μονάδες  $Q^3$  καθώς εμφανίζεται η χαρακτηριστική κορυφή στους  $920\text{cm}^{-1}$  η οποία αποδίδεται στην δόνηση των ατόμων  $\text{Si-O}^-$  που βρίσκονται σε πυριτικά τετράεδρα που περιέχουν ένα μη-γεφυρωμένο άτομο οξυγόνου.

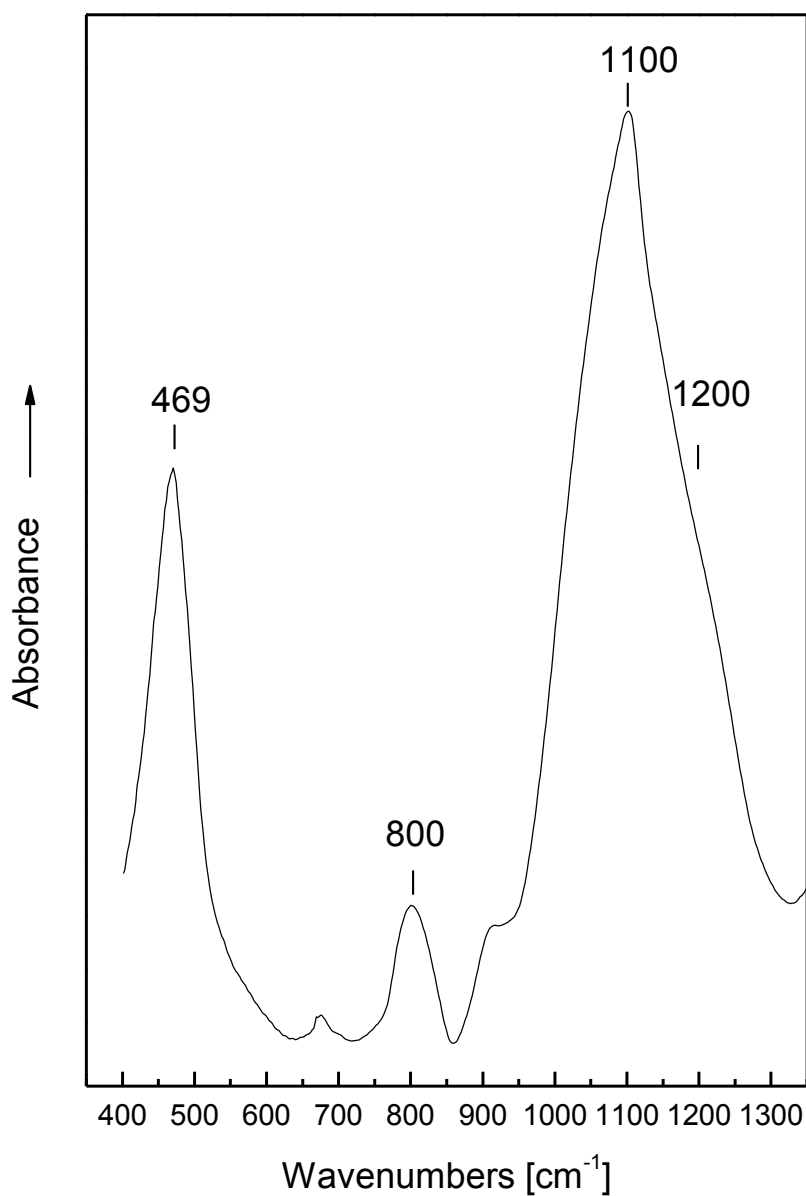
Αυξανόμενου του ποσοστού του αλκαλίου ( $0.15 < x \leq 0.33$ ), η δομή των πυριτικών υάλων φαίνεται να αποτελείται κυρίως από δομικές μονάδες  $Q^3$ , καθώς όλες οι ταινίες που οφείλονται στους δακτυλίους εξαφανίζονται για  $x=0.25$  ενώ η ταινία στους  $920\text{cm}^{-1}$ , χαρακτηριστική του σχηματισμού NBOs, κυριαρχεί στα φάσματα Raman. Την ερμηνεία αυτή ενισχύει και η παρουσία της ταινίας κοντά στους  $560\text{cm}^{-1}$ , για  $x = 0.33$ , η οποία αποδίδεται στις δονήσεις των γεφυρών οξυγόνου που σχηματίζονται ανάμεσα στις μονάδες  $Q^3-Q^3$ .

Για μεγαλύτερα περιεχόμενα σε αλκάλιο ( $x \geq 0.33$ ), η δομή των πυριτικών υάλων φαίνεται να τροποποιείται περισσότερο καθώς στα φάσματα Raman εμφανίζονται οι ταινίες που οφείλονται στις δονήσεις των δομικών μονάδων  $Q^2$ . Συγκεκριμένα η ταινία στους  $950\text{cm}^{-1}$  οφείλεται στις ασύμμετρες εκτάσεις του δεσμού  $\text{Si-O}^-$  που βρίσκεται σε πυριτικά τετράεδρα που περιέχουν δυο μη-γεφυρωμένα άτομα οξυγόνου ( $\text{SiO}_2\text{O}_2^{2-}$ :  $Q^2$ ).

Αντίστοιχα, η ταινία στους περίπου  $600\text{cm}^{-1}$  οφείλεται στις συμμετρικές μη-εντοπισμένες δονήσεις των γεφυρών Si-O-Si των  $Q^2$  πυριτικών δομικών μονάδων.

### 5.2.2 Φασματοσκοπική μελέτη μέσου υπερύθρου (Mid-IR)

Στην **Εικόνα 5.6** παρουσιάζεται το φάσμα υπερύθρου (IR) του υαλώδους  $\text{SiO}_2$ . Στο φάσμα αυτό διακρίνεται μια έντονη ταινία κοντά στους  $470\text{cm}^{-1}$ , μια ασθενέστερη ταινία κοντά στους  $800\text{cm}^{-1}$  και η κύρια ταινία κοντά στους  $1100\text{cm}^{-1}$ , η οποία συνοδεύεται και από έναν ώμο κοντά στους  $1200\text{cm}^{-1}$ .



**Εικόνα 5.6:** Φάσμα υπερύθρου (IR) του υαλώδους  $\text{SiO}_2$ .

Η ταινία κοντά στους  $470\text{cm}^{-1}$  αποδίδεται στην παλινδρομική κάμψη του ατόμου οξυγόνου σε άξονα σχεδόν κάθετο στο επίπεδο Si-O-Si. Η ταινία κοντά στους  $800\text{cm}^{-1}$  αποδίδεται στη δόνηση κάμψης του ατόμου οξυγόνου κατά μήκος της ευθείας που διχοτομεί τον δεσμό Si-O-Si [201, 202]. Όσον αφορά στην περιοχή υψηλών συχνοτήτων (ταινία κοντά στους  $1100\text{cm}^{-1}$  και ώμος κοντά στους  $1200\text{cm}^{-1}$ ), η απόδοση στην διεθνή βιβλιογραφία γίνεται με δυο διαφορετικούς τρόπους.

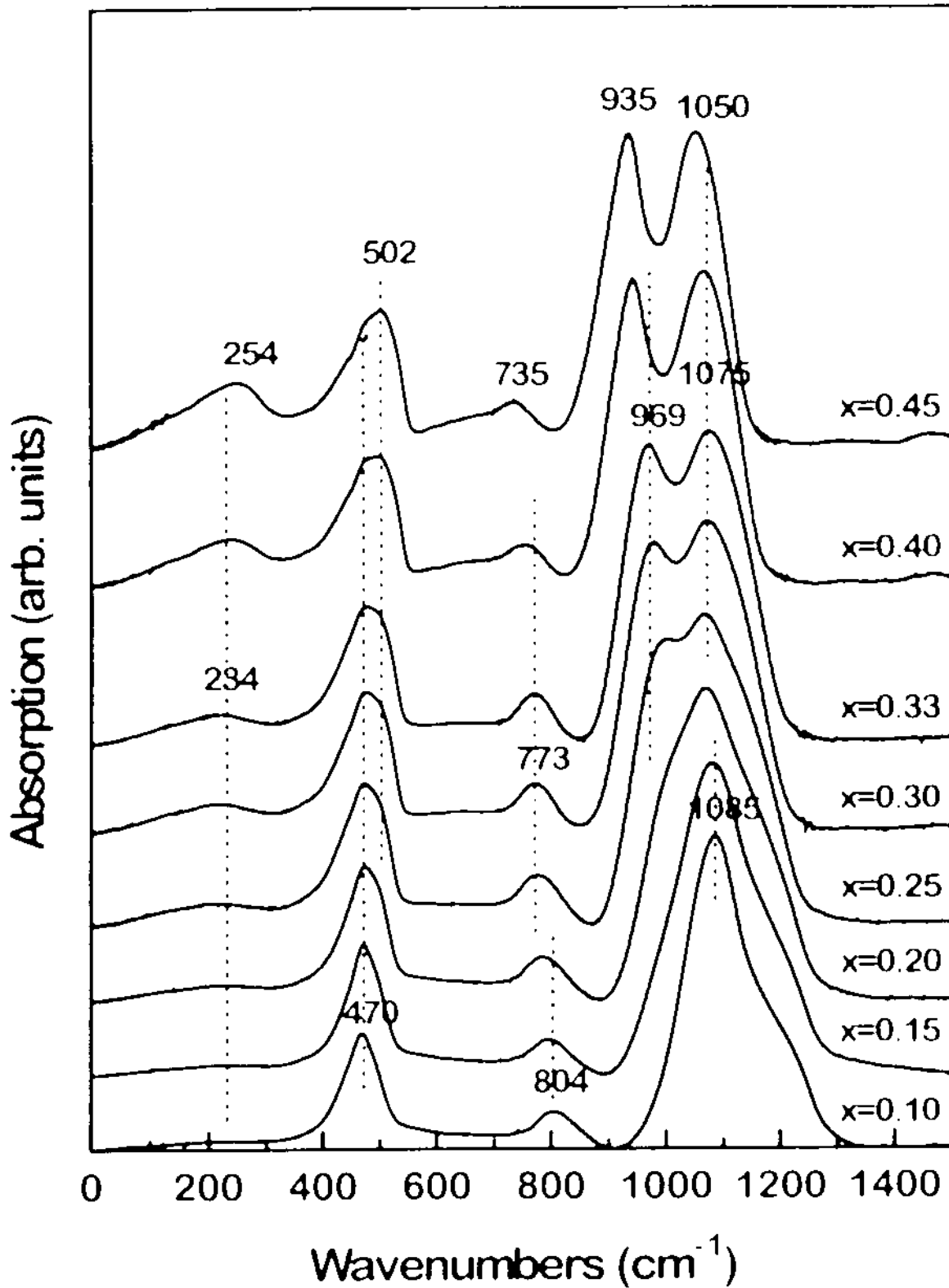
Κάποιοι ερευνητές αποδίδουν τον ώμο κοντά στους  $1200\text{cm}^{-1}$  στη διαμήκη (LO) συνιστώσα της ασύμμετρης δόνησης έκτασης των γεφυρών Si-O-Si [203, 204] και την ισχυρή ταινία απορρόφησης κοντά στους  $1100\text{cm}^{-1}$  στην αντίστοιχη εγκάρσια (TO) συνιστώσα [205]. Άλλοι ερευνητές αποδίδουν τις απορροφήσεις αυτές στην εγκάρσια συνιστώσα της δόνησης  $AS_1$  (ταινία κοντά στους  $1100\text{cm}^{-1}$ ) και στην εγκάρσια συνιστώσα της δόνησης  $AS_2$  (ώμος κοντά στους  $1200\text{cm}^{-1}$ ) [188, 189, 206]. Οι δονήσεις  $AS_1$  και  $AS_2$ , όπως αναφέρθηκε και στην προηγούμενη παράγραφο, είναι οι ασύμμετρες δονήσεις έκτασης των γεφυρών Si-O-Si, όπου τα γειτονικά άτομα οξυγόνου κινούνται σε φάση ( $AS_1$ ) και  $180^\circ$  εκτός φάσης ( $AS_2$ ).

Περνώντας τώρα στα φάσματα του συντελεστή απορρόφησης των δυαδικών υάλων  $x\text{Na}_2\text{O} \cdot (1-x)\text{SiO}_2$ , τα οποία δίνονται στην **Εικόνα 5.7**, παρατηρείται ότι με την αύξηση του περιεχόμενου σε αλκάλιο - υαλοτροποποιητή ( $\text{Na}_2\text{O}$ ), τα φάσματα αυτά διαφέρουν σημαντικά από το φάσμα της μητρικής υάλου  $\text{SiO}_2$ . Οι φασματικές αυτές διαφορές συνεπάγονται δομικές διαφορές οι οποίες αναφέρονται στη συνέχεια.

Συγκεκριμένα στην περιοχή υψηλών συχνοτήτων εμφανίζεται μια νέα ταινία στην περιοχή  $930\text{-}980\text{cm}^{-1}$ . Η ένταση της οποίας αυξάνεται με την αύξηση του περιεχομένου σε αλκάλιο ενώ η συχνότητα της μειώνεται. Στη διπυριτική σύσταση ( $x=0.33$ ) η κορυφή της ταινίας αυτής βρίσκεται κοντά στους  $970\text{cm}^{-1}$  ενώ για  $x=0.45$  η κορυφή μετατοπίζεται στους  $935\text{cm}^{-1}$ . Η κύρια ταινία απορρόφησης της πυριτικής υάλου  $\text{SiO}_2$  από τους  $1100\text{cm}^{-1}$  μετατοπίζεται σε χαμηλότερες συχνότητες (για  $x=0.10$  και  $0.15$ , απορροφά στους  $1085\text{cm}^{-1}$ , για  $x=0.20$  έως  $0.40$  απορροφά κοντά στους  $1075\text{cm}^{-1}$ , και για  $x=0.45$  απορροφά στους  $1050\text{cm}^{-1}$ ). Τέλος, ο ώμος κοντά στους  $1200\text{cm}^{-1}$  εμφανίζεται μόνον για πολύ μικρά περιεχόμενα σε αλκάλιο,  $x=0.10$  και  $0.15$ .

Στην περιοχή συχνοτήτων  $700\text{-}850\text{cm}^{-1}$  η απορρόφηση της υάλου  $\text{SiO}_2$  από τους  $800\text{cm}^{-1}$  μετατοπίζεται σε χαμηλότερες συχνότητες και εμφανίζει μέγιστο για  $x=0.33$  κοντά  $770\text{cm}^{-1}$  και για  $x=0.45$  κοντά στους  $735\text{cm}^{-1}$ . Τέλος στην περιοχή χαμηλών συχνοτήτων εμφανίζεται ένας ώμος κοντά στους  $500\text{cm}^{-1}$  ( $x=0.20$ ), η ένταση του οποίου

αυξάνει με την αύξηση του περιεχομένου σε αλκάλιο και τελικά για  $x=0.45$  ο ώμος αυτός μετατρέπεται στην κύρια κορυφή της ταινίας απορρόφησης στην περιοχή αυτή.



Εικόνα 5.7: Φάσματα του συντελεστή απορρόφησης των υάλων  $x\text{Na}_2\text{O} \cdot (1-x)\text{SiO}_2$  [169].

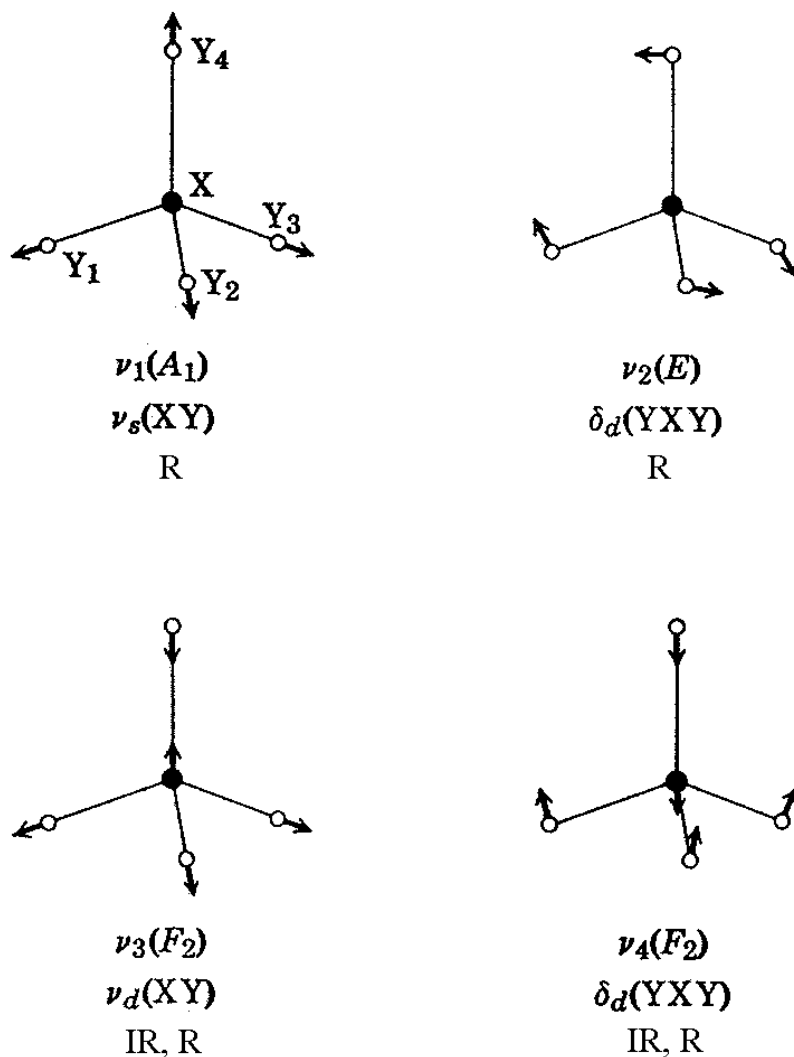


Η απόδοση των ταινιών απορρόφησης στα φάσματα υπέρυθρου των πυριτικών υάλων μπορεί να γίνει κατ' αντιστοιχία με εκείνη που πραγματοποιήθηκε στα φάσματα Raman των ίδιων υάλων [207-209]. Η προσθήκη του οξειδίου του αλκαλίου επιφέρει την τροποποίηση του πυριτικού πλέγματος και τη δημιουργία αγεφύρωτων ατόμων οξυγόνου. Στη διπυριτική σύσταση ( $x=0.33$ ) αντιστοιχεί ένα αγεφύρωτο άτομο οξυγόνου ανά πυριτικό τετράεδρο και στο πυριτικό πλέγμα κυριαρχούν οι δομικές μονάδες  $Q^3$ . Συνεπώς η ταινία στους  $1075\text{cm}^{-1}$  μπορεί να αποδοθεί στην ασύμμετρη δόνηση έκτασης των δεσμών  $\text{Si-O}^-$  των τετραέδρων  $Q^3$  και η ταινία κοντά στους  $770\text{cm}^{-1}$  μπορεί να αποδοθεί στις δονήσεις κάμψης των γεφυρών  $\text{Si-O-Si}$  των ίδιων μονάδων.

Αντίστοιχα στη σύσταση  $x=0.45$ , η οποία βρίσκεται πολύ κοντά στη μεταπυριτική σύσταση ( $x=0.50$ ), σε κάθε πυριτικό τετράεδρο αντιστοιχούν περίπου (λίγο λιγότερο) δύο αγεφύρωτα άτομα οξυγόνου και στο πυριτικό πλέγμα κυριαρχούν οι δομικές μονάδες  $Q^2$ . Συνεπώς η ταινία κοντά στους  $935\text{cm}^{-1}$  μπορεί να αποδοθεί στην ασύμμετρη δόνηση έκτασης των δεσμών  $\text{Si-O}^-$  των τετραέδρων  $Q^2$  και η ταινία κοντά στους  $735\text{cm}^{-1}$  μπορεί να αποδοθεί στις δονήσεις κάμψης των γεφυρών  $\text{Si-O-Si}$  των ίδιων μονάδων. Η ταινία που εμφανίζεται στις χαμηλές συχνότητες (κοντά στους  $500\text{cm}^{-1}$ ) μπορεί να αποδοθεί στην παλινδρομική δόνηση κάμψης των γεφυρών  $\text{Si-O-Si}$  των δομικών μονάδων  $Q^n$ .

Εναλλακτικά η απόδοση των ταινιών απορρόφησης στο υπέρυθρο των φασμάτων των πυριτικών υάλων μπορεί να γίνει λαμβάνοντας υπόψη τη συμμετρία του πυριτικού τετραέδρου και το πως αυτή μεταβάλλεται με την αύξηση της τροποποίησης [210]. Η θεωρία ομάδων προβλέπει ότι ένα κανονικό τετράεδρο  $\text{XY}_4$  (όπως το  $Q^4$  ή  $Q^0$ ) έχει τέσσερεις θεμελιώδεις τρόπους δόνησης,  $\nu_1$ ,  $\nu_2$ ,  $\nu_3$  και  $\nu_4$  [122], οι οποίοι παρουσιάζονται στην **Εικόνα 5.8**. (Η δόνηση  $\nu_1$  είναι η συμμετρική δόνηση έκτασης ενός τετραέδρου (π.χ.  $\text{SiO}_2$ ) και η δόνηση  $\nu_3$  είναι η ασύμμετρη δόνηση έκτασης του ίδιου τετραέδρου. Οι δονήσεις  $\nu_2$  και  $\nu_4$  αναφέρονται στις δονήσεις κάμψης ενός τετραέδρου.) Από τις δονήσεις αυτές στο υπέρυθρο είναι ενεργές μόνο οι δονήσεις  $F_2$ , οι οποίες είναι τριπλά εκφυλισμένες. Στο υαλώδες  $\text{SiO}_2$ , το οποίο αποτελείται από τα κανονικά τετράεδρα  $Q^4$ , η ταινία στους  $1100\text{cm}^{-1}$  (**Εικόνα 5.6**) αποδίδεται στην ασύμμετρη δόνηση έκτασης  $\nu_{\text{as}}(\text{Si-O})$ , ενώ η ταινία στους  $470\text{cm}^{-1}$  αποδίδεται στη δόνηση κάμψης  $\nu_{\text{d}}(\text{O-Si-O})$ .

Η προθήκη υαλοτροποποιητή στην πυριτική ύαλο έχει ως συνέπεια τη δημιουργία πυριτικών τετραέδρων με αγεφύρωτα άτομα οξυγόνου. Είναι γνωστό πως το μήκος του δεσμού  $\text{Si-O}^-$  δεν είναι ίδιο με το μήκος του δεσμού  $\text{Si-O}$  ( $\text{O}^-$ = γεφυρωμένο άτομο οξυγόνου). Άρα με τη δημιουργία αγεφύρωτων ατόμων οξυγόνου τα πυριτικά τετράεδρα δεν έχουν πλέον την ίδια συμμετρία και δεν ανήκουν στην ομάδα σημείου  $T_d$ . Τα



**Εικόνα 5.8:** Κανονικοί τρόποι δόνησης της τετραεδρικής μονάδας  $XY_4$ , συμμετρίας  $T_d$  (R=δόνηση ενεργή στο Raman, IR=δόνηση ενεργή στο υπέρυθρο).

πυριτικά τετράεδρα  $Q^3$ , τα οποία αντιστοιχούν στην διπυριτική σύσταση ( $x=0.33$ ), ανήκουν στην ομάδα σημείου  $C_{3v}$ , ενώ τα πυριτικά τετράεδρα  $Q^2$ , τα οποία αντιστοιχούν στην μεταπυριτική σύσταση ( $x=0.50$ ), ανήκουν στην ομάδα σημείου  $C_{2v}$ . Η αλλαγή αυτή της συμμετρίας έχει ως αποτέλεσμα τη μερική άρση του εκφυλισμού των δονήσεων  $F_2$  ( $\nu_3, \nu_4$ ) στη διπυριτική σύσταση και τη δημιουργία δυο νέων δονήσεων, όπως φαίνεται στον **Πίνακα 5-1**. Η εμφάνιση της ταινίας κοντά στους  $970\text{cm}^{-1}$  και η παρουσία της κύριας ταινίας στους  $1075\text{cm}^{-1}$  στη διπυριτική σύσταση, είναι σε συμφωνία με την θεώρηση αυτή. Αντίστοιχα στη μεταπυριτική σύσταση η περαιτέρω αλλαγή της συμμετρίας έχει ως αποτέλεσμα την πλήρη άρση του εκφυλισμού των δονήσεων  $F_2$  ( $\nu_3, \nu_4$ ) και τη δημιουργία τριών νέων ταινιών απορρόφησης.

**Πίνακας 5-1:** Πίνακας συσχετισμού των ομάδων συμμετρίας σημείου και των τρόπων δόνησής τους (R=δόνηση ενεργή στο Raman, IR=δόνηση ενεργή στο υπέρυθρο).

Δόνηση	T <sub>d</sub>	C <sub>3v</sub>	C <sub>2v</sub>
v <sub>1</sub>	A <sub>1</sub> (R)	A <sub>1</sub> (R, IR)	A <sub>1</sub> (R, IR)
v <sub>2</sub>	E (R)	E (R, IR)	A <sub>1</sub> (R, IR) + A <sub>2</sub> (R)
v <sub>3</sub> , v <sub>4</sub>	T <sub>2</sub> (R, IR)	A <sub>1</sub> (R, IR) + E (R, IR)	A <sub>1</sub> (R, IR) + B <sub>1</sub> (R, IR) + B <sub>2</sub> (R, IR)

### 5.3 Μελέτη δομής του υαλοποιημένου συστήματος Glass@SWy<sub>x</sub>

Το υαλοποιημένο σύστημα Glass@SWy<sub>x</sub> (όπου x είναι το %κβ περιεχόμενο αργίλου στις πρώτες ύλες) αποτελείται από την αρχική βορική ύαλο νατρίου (NaBglass: 0.33Na<sub>2</sub>O·0.67B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) και από τις υάλους που προήλθαν από την υαλοποίηση διαφορετικών ποσοτήτων αργίλου – μοντοριλλονίτη SWy-2 – με την βοήθεια της υάλου NaBglass. Αναλυτικά η αναλογία βορικής υάλου και μοντοριλλονίτη στις αρχικές πρώτες ύλες δίνονται στον **Πίνακα 3-7**, ενώ η χημική σύσταση σε %mol δίνεται στον **Πίνακα 5-2**. Οι τιμές του **Πίνακα 5-2** έχουν προκύψει ύστερα από τον συνυπολογισμό της χημικής σύστασης του μοντοριλλονίτη SWy-2, η οποία δίνεται πιο κάτω στο κείμενο (βλέπε **τομέα 5.3.1**).

**Πίνακας 5-2:** Συστάσεις των υάλων Glass@SWy<sub>x</sub> που παρασκευάστηκαν, σε %mol\*.

Κωδ. δείγματος	Na <sub>2</sub> O	B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	MgO	CaO	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	FeO
NaBglass	33.00	67.00	-	-	-	-	-	-
Glass@SWy <sub>9</sub>	30.13	60.84	6.84	1.26	0.48	0.19	0.14	0.03
Glass@SWy <sub>17</sub>	27.74	55.72	12.53	2.30	0.88	0.36	0.25	0.05
Glass@SWy <sub>23</sub>	25.72	51.39	17.33	3.18	1.22	0.49	0.35	0.07
Glass@SWy <sub>29</sub>	23.99	47.68	21.44	3.94	1.51	0.61	0.43	0.09
Glass@SWy <sub>33</sub>	22.50	44.48	25.00	4.59	1.76	0.71	0.50	0.11
Glass@SWy <sub>50</sub>	17.28	33.29	37.42	6.87	2.64	1.07	0.75	0.16

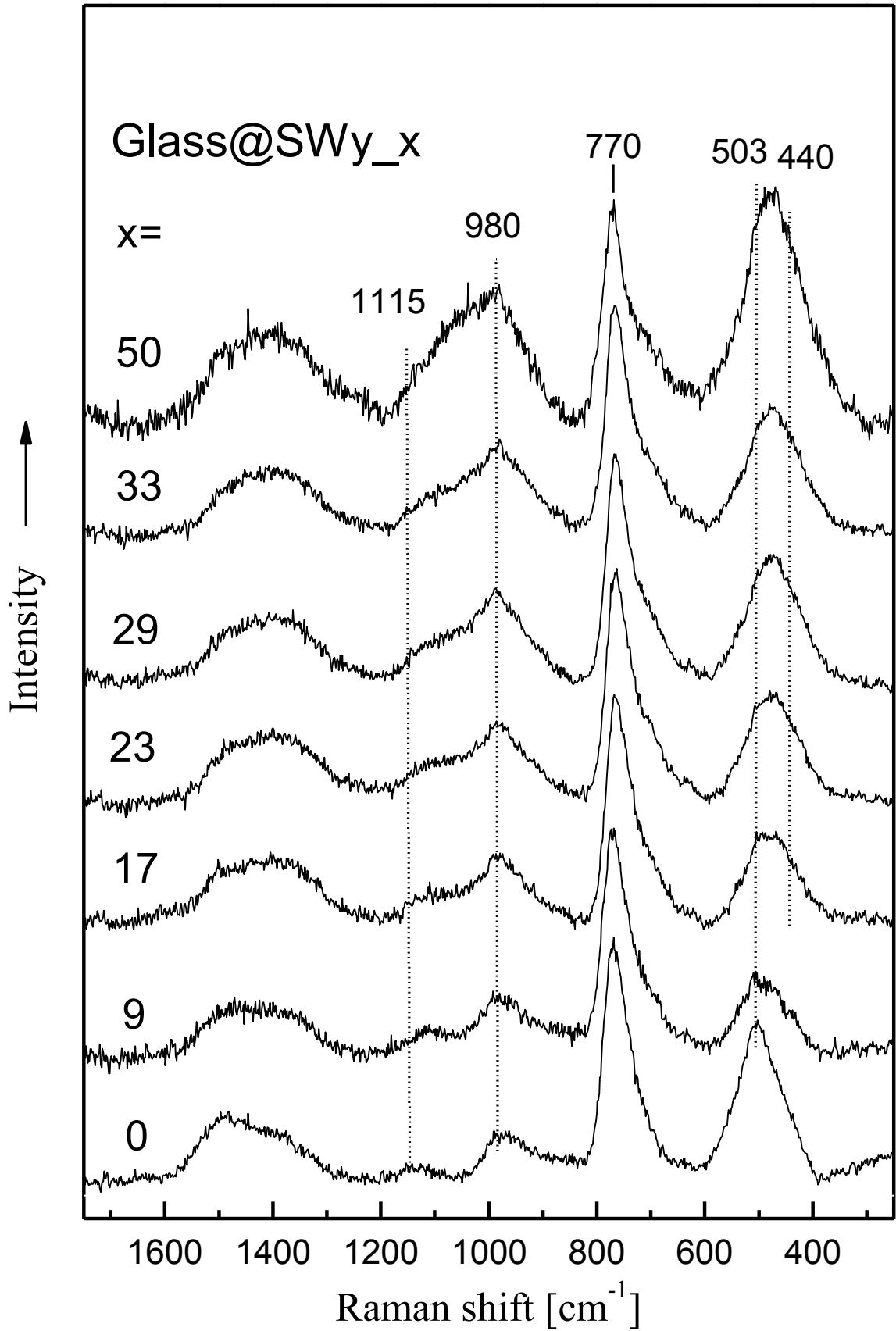
\* έχουν παραληφτεί τα στοιχεία με πάρα πολύ μικρή συγκέντρωση - κάτω από 0.2%

### 5.3.1 Φασματοσκοπική μελέτη Raman

Στην **Εικόνα 5.9** δίνονται τα φάσματα Raman των υάλων της σειράς Glass@SWy\_x ( $0 \leq x \leq 50$ ). Το φάσμα Raman της υάλου NaBglass παρουσιάζει χαρακτηριστικές ταινίες που αντιστοιχούν σε δονήσεις βοροξολικών δακτυλίων που φέρουν και τετραεδρικά βόρια (βλέπε **τομέα 5.1.1**). Αναφέρεται εν συντομία ότι η ασύμμετρη ταινία στην περιοχή  $1300-1550\text{cm}^{-1}$  αποδίδεται στις δονήσεις έκτασης των δεσμών B-O<sup>-</sup> [118], οι ταινίες με κορυφές στους  $1115\text{cm}^{-1}$  και  $980\text{cm}^{-1}$  συνδέονται με την ύπαρξη διβορικών μονάδων [92] (**Εικόνα 5.2, D**), η σχετικά οξεία ταινία κοντά στους  $770\text{cm}^{-1}$  αποδίδεται στην δόνηση αναπνοής των εξαμελών δακτυλίων με ένα ή δύο τετράεδρα B $\text{O}_4^-$  [117] και τέλος η ταινία στις χαμηλές συχνότητες με κορυφή κοντά στους  $500\text{cm}^{-1}$  αποδίδεται στις δονήσεις βορικών μονάδων που φέρουν ένα ή δύο τετράεδρα δύο τετράεδρα B $\text{O}_4^-$  [92].

Με την σταδιακή προσθήκη της αργίλου στις πρώτες ύλες παρατηρείται ότι: α) η ένταση της ασύμμετρης ταινίας στην περιοχή  $1300-1550\text{cm}^{-1}$  αυξάνει στην περιοχή συχνοτήτων  $1200-1450\text{cm}^{-1}$ , β) στην περιοχή  $840-1190\text{cm}^{-1}$  εμφανίζονται νέες ταινίες οι οποίες επικαλύπτουν τις ταινίες με κορυφές στους  $1115\text{cm}^{-1}$  και  $980\text{cm}^{-1}$  και δημιουργούν τελικά για προσθήκη 50%κβ SWy-2 μια ευρεία ασύμμετρη ταινία στην περιοχή αυτή (**Εικόνα 5.9**, Glass@SWy\_50), γ) η ταινία στους  $770\text{cm}^{-1}$  παραμένει σε όλα τα φάσματα, αλλά η σχετική έντασή της φαίνεται να μειώνεται, δ) τέλος η συχνότητα της ταινίας με κορυφή κοντά στους  $500\text{cm}^{-1}$  μετατοπίζεται σε χαμηλότερες συχνότητες και η έντασή της αρχικά μειώνεται σε σχέση με την ένταση της ταινίας στους  $770\text{cm}^{-1}$  και στην συνέχεια αυξάνει με την συνεισφορά μιας νέας ταινίας με πιθανή κορυφή κοντά στους  $440\text{cm}^{-1}$ .

Όσον αφορά στην ταινία στην περιοχή  $1300-1550\text{cm}^{-1}$  μπορεί να θεωρηθεί ότι αφορά αποκλειστικά τις δονήσεις έκτασης των δεσμών B-O<sup>-</sup> καθότι είναι γνωστό πως οι πυριτικές ύαλοι αλκαλίων [190, 192, 194, 195, 197, 199, 211-214] και οι αλουμινοπυριτικές ύαλοι [178, 183, 191, 215-217] δεν σκεδάζουν στην περιοχή αυτή. Το γεγονός πως η ταινία αυτή ενισχύεται σε ένταση στην περιοχή συχνοτήτων  $1200 - 1450\text{cm}^{-1}$  πιθανώς υποδηλώνει τη μείωση της τροποποίησης του βορικού πλέγματος. Σε αυτό το συμπέρασμα μπορούμε να φτάσουμε από την παρατήρηση των φασμάτων Raman [92] βορικών υάλων νατρίου που περιέχουν μικρότερα ποσοστά υαλοτροποποιητή από την αρχική βορική ύαλο νατρίου ( $0.33\text{Na}_2\text{O}-0.67\text{B}_2\text{O}_3$ ), τα φάσματα αυτά όπως δημοσιεύτηκαν στην διδακτορική διατριβή του κ. Καρακασίδη Μιχαήλ δίνονται στην



Εικόνα 5.9: Φάσματα Raman των υάλων του συστήματος Glass@SWy<sub>x</sub>, για 0 ≤ x ≤ 50.

**Εικόνα Β.1** του **Παραρτήματος Β** . Αν και δεν υπάρχουν μελέτες που να αποδίδουν τις μεταβολές στα φάσματα Raman των βορικών υάλων σε συνάρτηση του βαθμού τροποποίησης του βορικού πλέγματος μπορεί να θεωρηθεί ότι η περιοχή αυτή για υψηλό περιεχόμενο σε άργιλο μοιάζει περισσότερο με αυτή της υάλου  $0.25\text{Na}_2\text{O}-0.75\text{B}_2\text{O}_3$  παρά με εκείνη της υάλου  $0.33\text{Na}_2\text{O}-0.67\text{B}_2\text{O}_3$ . Η παρατήρηση αυτή φαίνεται λογική εάν ληφθεί υπόψη η χημική σύσταση της αργίλου που προστέθηκε στην βορική ύαλο. Ο μοντμοριλλονίτης SWy-2 έχει μια τυπική χημική σύσταση (%κβ) [93] που σε (%mol) αντιστοιχεί:  $\text{SiO}_2$ : 74.37,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ : 13.66,  $\text{TiO}_2$ : 0.08,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ : 1.49,  $\text{FeO}$ : 0.32,  $\text{MnO}$ : 0.006,  $\text{MgO}$ : 5.24,  $\text{CaO}$ : 2.13,  $\text{Na}_2\text{O}$ : 1.75,  $\text{K}_2\text{O}$ : 0.40,  $\text{F}$ : 0.41,  $\text{P}_2\text{O}_5$ : 0.03,  $\text{S}$ : 0.11. Άρα με την προσθήκη της αργίλου στη βορική ύαλο προσθέτονται κυρίως οξείδια – υαλοσχηματιστές (%mol  $\text{SiO}_2$  + %mol  $\text{Al}_2\text{O}_3$  = 88) και μόλις 12% κατά mol οξείδια υαλοτροποποιητές.

Αυτό το επιχείρημα μπορεί να θεωρηθεί σωστό ακόμα και αν θεωρήσουμε ότι τα κατιόντα των τροποποιητών έχουν τον ίδιο βαθμό προτίμησης σε όλους τους υαλοσχηματιστές της υάλου που σχηματίζεται. Πάντως είναι γνωστό πως η οπτική βασικότητα αυξάνει στην σειρά  $\text{B}_2\text{O}_3 < \text{SiO}_2 < \text{Al}_2\text{O}_3$ . Σύμφωνα με προηγούμενες μελέτες NMR [218] όταν τα τρία αυτά οξείδια υαλοσχηματιστών συνυπάρχουν το  $\text{Al}_2\text{O}_3$  και το  $\text{SiO}_2$  αντιδρούν εκλεκτικά πρώτο και δεύτερο αντίστοιχα με τα κατιόντα μετάλλων των τροποποιητών. Επομένως μόνο μέρος των τροποποιητικών κατιόντων θα αντιδράσουν με τις βορικές μονάδες και θα τις τροποποιήσει. Συνέπεια των ανωτέρω είναι ένας μικρότερος βαθμός τροποποίησης για τις βορικές μονάδες του υαλώδους πλέγματος καθώς και μικρότερος αριθμός κατιόντων τροποποιητών υπάρχουν στα υαλοποιημένα συστήματα με την προσθήκη της αργίλου αλλά και μέρος αυτών δεσμεύεται για την τροποποίηση των πυριτικών και αργιλικών μονάδων.

Στην περιοχή  $840-1190\text{cm}^{-1}$  οι νέες ταινίες οι οποίες εμφανίζονται δεν διακρίνονται καθαρά. Παρόλα αυτά είναι γνωστό πως σε αυτή την περιοχή εκτός από τις ταινίες στους  $1115\text{cm}^{-1}$  και στους  $980\text{cm}^{-1}$ , που οφείλονται στις βορικές μονάδες, σκεδάζουν και τα πυριτικά τετράεδρα. Συγκεκριμένα, τα πυριτικά τετράεδρα τα οποία έχουν στο περιβάλλον τους άτομα αργιλίου:  $\equiv\text{Si}(\text{OAl})$ ,  $=\text{Si}(\text{OAl})_2$  και  $-\text{Si}(\text{OAl})_3$  σκεδάζουν στους  $1120\text{cm}^{-1}$ , στους  $1000\text{cm}^{-1}$  και στους  $935\text{cm}^{-1}$  αντίστοιχα [183, 194, 216], ενώ τα πυριτικά τετράεδρα τα οποία έχουν αγεφύρωτα άτομα οξυγόνου:  $\text{SiO}_3\text{O}^-$ ,  $\text{SiO}_2\text{O}^-_2$  και  $\text{SiOO}^-_3$  σκεδάζουν στους  $1100\text{cm}^{-1}$ , στους  $950\text{cm}^{-1}$  και στους  $900\text{cm}^{-1}$  αντίστοιχα [32, 190-192, 194-199]. Είναι, επίσης, γνωστό πως η παρουσία αργιλίου και μαγνησίου στις πυριτικές υάλους έχει ως αποτέλεσμα την αύξηση του πλάτους των ταινιών που οφείλονται στη σκέδαση των πυριτικών τετραέδρων [191]. Συνεπώς οι

ταινίες της περιοχής αυτής μπορούν να αποδοθούν στις δονήσεις διβορικών μονάδων ( $1115\text{cm}^{-1}$  και  $980\text{cm}^{-1}$ ) και στις δονήσεις των πυριτικών τετραέδρων (ολόκληρη η περιοχή  $840-1190\text{cm}^{-1}$ ).

Η οξεία ταινία κοντά στους  $770\text{cm}^{-1}$  αποδίδεται στη δόνηση αναπνοής των εξαμελών δακτυλίων με ένα ή δύο τετράεδρα  $\text{B}\text{O}_4^-$  [117]. Η ύπαρξή της ακόμα και στην ύαλο που περιέχει 50%κβ σε άργιλο υποδηλώνει, πως παρόλο που η χημική σύσταση των υάλων έχει αλλάξει σημαντικά, τα άτομα του βορίου συνεχίζουν να προτιμούν τον σχηματισμό εξαμελών δακτυλίων.

Τέλος, η μείωση της έντασης της ταινίας με κορυφή κοντά στους  $500\text{cm}^{-1}$  είναι λογική εάν θεωρηθεί ότι με την προσθήκη της αργίλου μειώνεται ο βαθμός τροποποίησης των υάλων και συνεπώς μειώνεται και ο αριθμός των βορικών τετραέδρων  $\text{B}\text{O}_4^-$ . Με την περαιτέρω αύξηση του ποσοστού της αργίλου παρατηρείται η διεύρυνση της ταινίας αυτής και η ενίσχυσή της στην πλευρά των χαμηλών συχνοτήτων. Η ενίσχυσή αυτή οφείλεται στην ανάπτυξη μιας νέας ταινίας με κορυφή κοντά στους  $440\text{cm}^{-1}$ . Ο McMillan [183] αποδίδει την ταινία αυτή στις δονήσεις των γεφυρών Si-O-Si. Υποθέτει, επίσης, πως η ταινία στους  $490\text{cm}^{-1}$  η οποία εμφανίζεται στις αλουμινοπυριτικές υάλους νατρίου, τις οποίες μελέτησε, υποδηλώνει την ύπαρξη γεφυρών Si-O-Al. Στις γέφυρες αυτές θα μπορούσαν να αποδοθούν και τα φασματικά χαρακτηριστικά στην περιοχή  $400-600\text{cm}^{-1}$ , για τις υάλους με υψηλό περιεχόμενο σε άργιλο (**Εικόνα 5.9**,  $x = 33$  και  $50$ ) καθώς η συνολική περιεκτικότητα σε άργιλο έχει αυξηθεί αρκετά και η ταινία κοντά στους  $500\text{cm}^{-1}$  είναι αρκετά ασύμμετρη γεγονός που υποδηλώνει μια πιθανή αλληλεπικάλυψη με ταινία στους  $490\text{cm}^{-1}$ . Επίσης, οι Furukawa και White [219], οι οποίοι μελέτησαν μέσω της φασματοσκοπίας Raman, τις βοριοπυριτικές υάλους, αναφέρουν πως η ταινία κοντά στους  $475\text{cm}^{-1}$ , η οποία παρουσιάζεται στα φάσματα των υάλων αυτών, πιθανώς να οφείλεται στις δονήσεις κάμψης (bending) ή αιώρησης (rocking) των γεφυρών B-O-B, B-O-Si και Si-O-Si.

Συνοψίζοντας λοιπόν, τα φάσματα Raman των υάλων Glass@SWy\_x (**Εικόνα 5.9**) χαρακτηρίζονται από ταινίες που οφείλονται αποκλειστικά στις δονήσεις βορικών μονάδων (περιοχή  $1300-1550\text{cm}^{-1}$  και οξεία ταινία στους  $770\text{cm}^{-1}$ ), από μια περιοχή συχνοτήτων στην οποία οι ταινίες που την απαρτίζουν οφείλονται σχεδόν αποκλειστικά στις δονήσεις αργιλοπυριτικών μονάδων (περιοχή  $840-1190\text{cm}^{-1}$ ), και από ταινίες που οφείλονται σε δονήσεις μεταξύ βορικών, πυριτικών και αργλικών μονάδων (περιοχή  $300-600\text{cm}^{-1}$ ). Με βάση τα φασματικά χαρακτηριστικά της **Εικόνας 5.9** συμπεραίνουμε

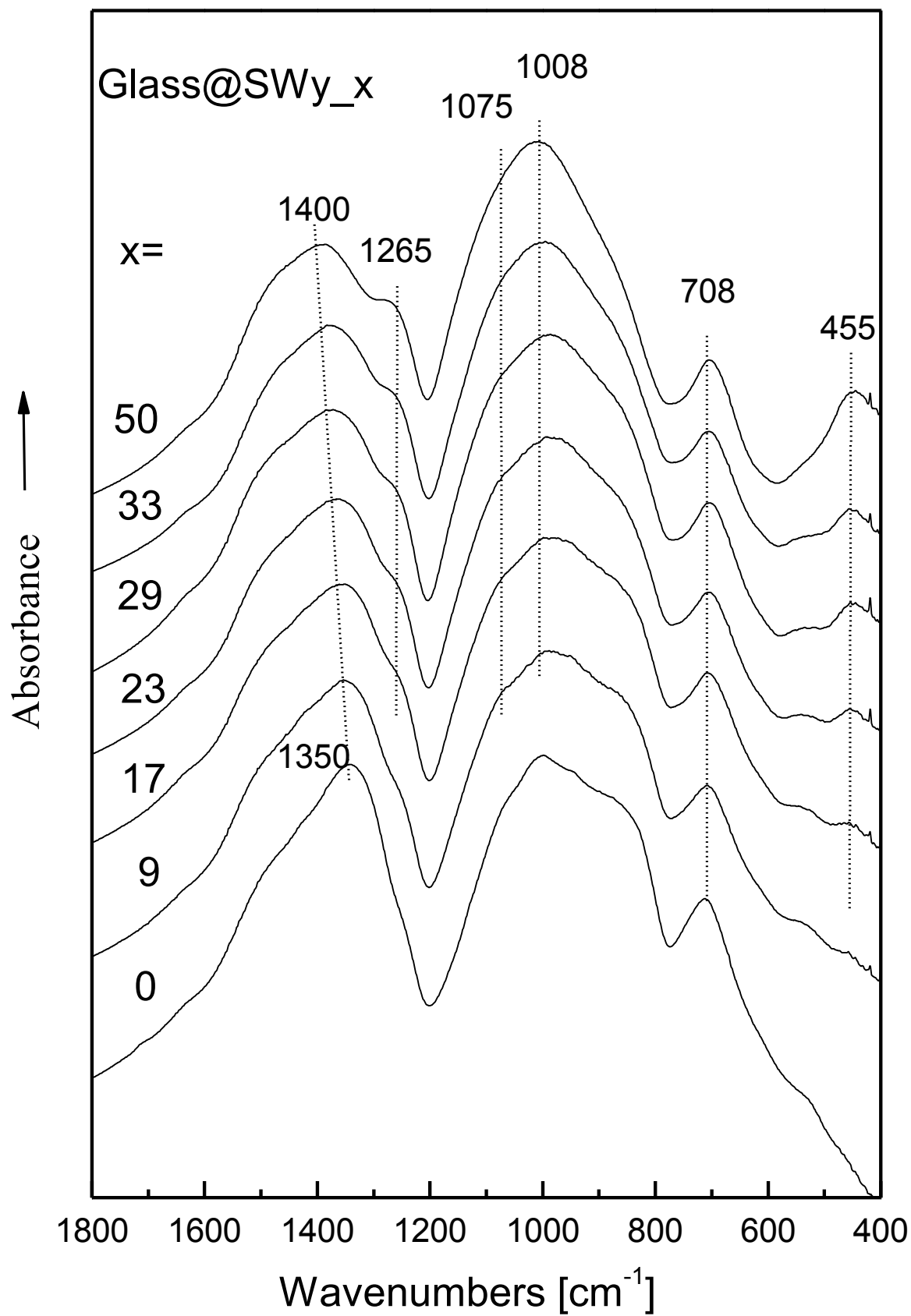
ότι ο βαθμός τροποποίησης του βορικού δικτυώματος μειώνεται σε κάποιο βαθμό πλην όμως διατηρεί τα κύρια δομικά χαρακτηριστικά του που είναι ο μεγάλος αριθμός τετραεδρικών βορίων ( $\text{BO}_4$ ) και η ύπαρξη βοροξολικών δακτυλίων με δυο βορικά τετράεδρα. Η μείωση του αριθμού των αγεφύρωτων οξυγόνων  $\text{B-O}^-$  (μείωση της σκέδασης στην περιοχή  $1300\text{-}1550\text{cm}^{-1}$ ) ουσιαστικά ενισχύει την τρισδιαστατικότητα του υαλώδους πλέγματος. Η παράλληλη μείωση της ταινίας στους  $500\text{cm}^{-1}$  που οφείλεται σε δονήσεις κάμψης των βορικών μονάδων είναι μάλλον αποτέλεσμα της δημιουργίας γεφυρών  $\text{B-O-Si}$  ή  $\text{B-O-Al}$  που ελαττώνουν τον αριθμό των γεφυρών  $\text{B-O-B}$  και επομένως την ένταση της ταινίας στους  $500\text{cm}^{-1}$  αλλά παράλληλα αυξάνουν την συνεκτικότητα του υαλώδους πλέγματος. Όσον αφορά στην αύξηση του  $\text{SiO}_2$  και του  $\text{Al}_2\text{O}_3$  στις υάλους, παρατηρείται πως στην περιοχή  $840\text{-}1190\text{cm}^{-1}$  δημιουργούνται και ενισχύονται σε ένταση ταινίες οι οποίες οφείλονται στις δονήσεις πυριτικών τετραέδρων, ενώ στις χαμηλές συχνότητες φαίνεται η δημιουργία πυριτικών γεφυρών (εμφάνιση ταινίας κοντά στους  $440\text{cm}^{-1}$ ). Το υαλώδες πλέγμα των υάλων που προέκυψαν με την προσθήκη αργίλων φαίνεται να αποτελείται από διακριτές βορικές μονάδες αλλά και από μεικτές γέφυρες  $\text{B-O-Si}$  ή  $\text{B-O-Al}$ .

### **5.3.2 Φασματοσκοπική μελέτη μέσου υπερύθρου (Mid-IR)**

Στην **Εικόνα 5.10** δίνονται τα φάσματα απορρόφησης των υάλων  $\text{Glass@SWy}_x$  ( $0 \leq x \leq 50$ ). Ξεκινώντας από τη βορική ύαλο  $\text{Glass@SWy}_0$  (ή  $\text{NaBglass}$ ), στην οποία δεν έχει προστεθεί άργιλος, παρατηρούνται οι χαρακτηριστικές περιοχές απορρόφησης που οφείλονται στις βορικές μονάδες (βλέπε **τομέα 5.1.2**). Αναφέρεται εν συντομία πως στην περιοχή  $1200\text{-}1600\text{cm}^{-1}$  απορροφούν οι δονήσεις έκτασης του δεσμού  $\text{B-O}$  ή  $\text{B-O}^-$  σε τριγωνικές βορικές μονάδες  $\text{BO}_3$ , στην περιοχή  $780\text{-}1200\text{cm}^{-1}$  απορροφούν οι δονήσεις έκτασης του δεσμού  $\text{B-O}$  σε τετραεδρικές βορικές μονάδες  $\text{BO}_4^-$  και στην περιοχή  $600\text{-}780\text{cm}^{-1}$  απορροφούν οι δονήσεις κάμψης του βορικού πλέγματος.

Με την προσθήκη της αργίλου παρατηρείται πως στην περιοχή  $1200\text{-}1600\text{cm}^{-1}$  η κύρια κορυφή μετατοπίζεται από τους  $1350\text{cm}^{-1}$  στους  $1400\text{cm}^{-1}$  και παράλληλα μειώνεται η σχετική έντασή της σε σχέση με την ένταση των τετραέδρων  $\text{BO}_4^-$ . Ταυτόχρονα, στους  $1265\text{cm}^{-1}$ , εμφανίζεται ένας ώμος, η ένταση του οποίου αυξάνει. Στην περιοχή  $780\text{-}1200\text{cm}^{-1}$  παρατηρείται αύξηση της απορρόφησης και συγκεκριμένα η αύξηση αυτή εντοπίζεται στις υψηλές συχνότητες. Η ταινία απορρόφησης της περιοχής





Εικόνα 5.10: Φάσματα απορρόφησης των υάλων Glass@SWy\_x, για  $0 \leq x \leq 50$ .

στους  $600-780\text{cm}^{-1}$  δεν εμφανίζει αξιοσημείωτες μεταβολές. Τέλος, στις χαμηλές συχνότητες παρατηρείται η εμφάνιση μιας νέας ταινίας απορρόφησης με κορυφή κοντά στους  $455\text{cm}^{-1}$ , η οποία γίνεται περισσότερο έντονη με την αύξηση του ποσοστού της αργίλου.

Αναλυτικά μπορεί να θεωρηθεί ότι η ταινία απορρόφησης στην περιοχή  $1200-1600\text{cm}^{-1}$  αφορά αποκλειστικά στις δονήσεις έκτασης των δεσμών B-O και B-O<sup>-</sup> που βρίσκονται σε τριγωνικές βορικές μονάδες BO<sub>3</sub> ή BO<sub>2</sub>O<sup>-</sup>, καθώς είναι γνωστό πως οι πυριτικές ύαλοι αλκαλίων δεν εμφανίζουν ταινίες απορρόφησης στην περιοχή αυτή (βλέπε **Εικόνα 5.7**). Το γεγονός πως η ταινία αυτή μειώνεται σε ένταση και εμφανίζει έναν ώμο κοντά στους  $1265\text{cm}^{-1}$ , όσο αυξάνει το ποσοστό της αργίλου, πιθανώς υποδηλώνει τη μείωση της τροποποίησης του βορικού πλέγματος. Σε αυτό το συμπέρασμα μπορούμε να φτάσουμε από την παρατήρηση των φασμάτων υπερύθρου [92] βορικών υάλων νατρίου που περιέχουν μικρότερα ποσοστά υαλοτροποποιητή από την αρχική βορική ύαλο νατρίου ( $0.33\text{Na}_2\text{O}-0.67\text{B}_2\text{O}_3$ ), τα φάσματα αυτά όπως δημοσιεύτηκαν στην διδακτορική διατριβή του κ. Καρακασίδη Μιχαήλ δίνονται στην **Εικόνα Β.2** του **Παραρτήματος Β**. Η ταινία στους  $1265\text{cm}^{-1}$  της οποίας η απορρόφηση αυξάνει με την προσθήκη της αργίλου είναι χαρακτηριστική της ύπαρξης βοροξολικών δακτυλίων. Η δημιουργία είτε βορικών τετραέδρων BO<sub>4</sub> ή αγεφύρωτων B-O<sup>-</sup> που αποτελούν μέλη του δακτυλίου έχει ως αποτέλεσμα την εξαφάνιση της απορρόφησης στο φάσμα του υπερύθρου. Συνεπώς φαίνεται ότι η προσθήκη της αργίλου προκαλεί μείωση του βαθμού τροποποίησης του βορικού πλέγματος. (Συγκρίνοντας τα φάσματα με αυτά της βιβλιογραφίας συμπεραίνουμε ότι η μείωση αναλογεί σε μεταβολή από 5 έως 7 mol% τροποποιητού.) Η παρατήρηση αυτή είναι σε συμφωνία με τα αποτελέσματα της φασματοσκοπίας Raman που σχολιάστηκαν προηγουμένως (βλέπε **τομέα 5.3.1**).

Στην περιοχή  $780-1200\text{cm}^{-1}$ , η αυξημένη ένταση στις υψηλές συχνότητες απορρόφησης  $900-1200\text{cm}^{-1}$  μπορεί να αποδοθεί στην εμφάνιση και την ανάπτυξη ταινιών απορρόφησης στους  $1075\text{cm}^{-1}$  και στους  $1008\text{cm}^{-1}$ . Οι ταινίες αυτές εμφανίζονται στις πυριτικές υάλους νατρίου, με περιεχόμενο σε νάτριο  $x=0.30$  (βλέπε **Εικόνα 5.7**), και αποδίδονται στις ασύμμετρες δονήσεις έκτασης των δεσμών Si-O<sup>-</sup> των τετραέδρων Q<sup>3</sup>. Παράλληλα, στην περιοχή αυτή, απορροφούν και οι δονήσεις έκτασης του δεσμού B-O σε τετραεδρικές βορικές μονάδες BO<sub>4</sub><sup>-</sup>. Πάντως είναι δύσκολο λόγω της επικάλυψης των ταινιών να διερευνήσουμε περαιτέρω την πιθανή ύπαρξη ή συνεισφορά στην συνολική απορρόφηση από τις μονάδες αυτές.

Η διατήρηση της απορρόφησης στην περιοχή  $600-780\text{cm}^{-1}$  ακόμα και για υψηλά ποσοστά αργίλου ( $x = 50$ ) υποδηλώνει τη διατήρηση του βορικού πλέγματος, καθώς η ταινία αυτή αποδίδεται στις δονήσεις κάμψης των γεφυρών B-O-B. Παράλληλα, η αύξηση της απορρόφησης με κορυφή στους  $455\text{cm}^{-1}$  υποδηλώνει τη δημιουργία ενός πυριτικού δικτυώματος, καθώς είναι γνωστό πως στην περιοχή αυτή εμφανίζονται οι δονήσεις των γεφυρών Si-O-Si [134, 201, 202].

Συνοψίζοντας λοιπόν, φαίνεται ότι τα αποτελέσματα από την ανάλυση των φασμάτων υπερύθρου των υάλων Glass@SWy\_x συμφωνούν με αυτά της φασματοσκοπίας Raman (βλέπε **τομέα 5.3.1**). Και εδώ φαίνεται, ότι παρόλο που με την προσθήκη της αργίλου η σύσταση των υάλων αλλάζει δραματικά (**Πίνακας 5-2**), το βορικό πλέγμα δεν μεταβάλλεται αισθητά, παρουσιάζει όμως μειωμένο βαθμό τροποποίησης. Από την άλλη μεριά η αύξηση του περιεχομένου  $\text{SiO}_2$  και  $\text{Al}_2\text{O}_3$  στις υάλους παρατείνεται ότι δημιουργεί ένα καλά αναγνωρίσιμο αλουμινοπυριτικό πλέγμα που αποτελείται από πυριτικά τετράεδρα  $\text{Q}^3$  συνδεδεμένα είτε μεταξύ τους είτε με τετράεδρα  $\text{AlO}_4$  ή βορικές μονάδες. Επιπλέον, οι φασματοσκοπίες Raman και υπερύθρου, έδειξαν ότι ο μοντοριλλονίτης SWy-2 έχει αφομοιωθεί στη δομή της βορικής υάλου νατρίου.

## 5.4 Μελέτη δομής των υαλοποιημένων συστημάτων

### Glass@Zenith\_x, Glass@ZenithCu\_x και Glass@ZenithPb\_x

Τα συστήματα Glass@Zenith\_x, Glass@ZenithCu\_x και Glass@ZenithPb\_x έχουν προκύψει από την αρχική βορική υάλο λιθίου (LiBglass:  $0.30\text{Li}_2\text{O}-0.70\text{B}_2\text{O}_3$ ) και την άργιλο Zenith (γενικός τύπος:  $[\text{Na}_{0.63}\text{K}_{0.07}\text{Ca}_{0.11}][\text{Si}_{7.75}\text{Al}_{0.25}]\{\text{Al}_{3.21}\text{Mg}_{0.09}\text{Fe}^{3+}_{0.02}\text{Ti}_{0.05}\}\text{O}_{20}(\text{OH})_4$ ) πριν και μετά την προσρόφηση ιόντων χαλκού ή μολύβδου αντίστοιχα, μετά από υαλοποίηση. Αναλυτικά η αναλογία LiBglass και Zenith, ZenithCu και ZenithPb δίνονται στον **Πίνακα 3-9** και η σύσταση σε % κατά mol δίνεται στον **Πίνακα 5-3**. Οι τιμές του **Πίνακα 5-3** έχουν προκύψει ύστερα από τον συνυπολογισμό της χημικής σύστασης της αργίλου Zenith. Θεωρείται ότι οι υάλτοι Glass@ZenithCu\_x και Glass@ZenithPb\_x έχουν την ίδια βασική σύσταση με τις υάλους Glass@Zenith\_x.

**Πίνακας 5-3:** Συστάσεις των υάλων Glass@Zenith\_x που παρασκευάστηκαν, σε %mol\*.

Κωδ. δείγματος	Li <sub>2</sub> O	B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	MgO	CaO	Na <sub>2</sub> O
LiBGlass	30	70	-	-	-	-	-	-
Zenith	-	-	67.65	10.38	2.27	7.90	7.39	2.78
Glass@Zenith_5	28.67	66.89	3.00	0.46	0.10	0.35	0.32	0.12
Glass@Zenith_30	21.77	50.80	18.56	2.85	0.62	2.17	2.03	0.76
Glass@Zenith_60	12.91	30.13	38.53	5.91	1.30	4.50	4.21	1.59

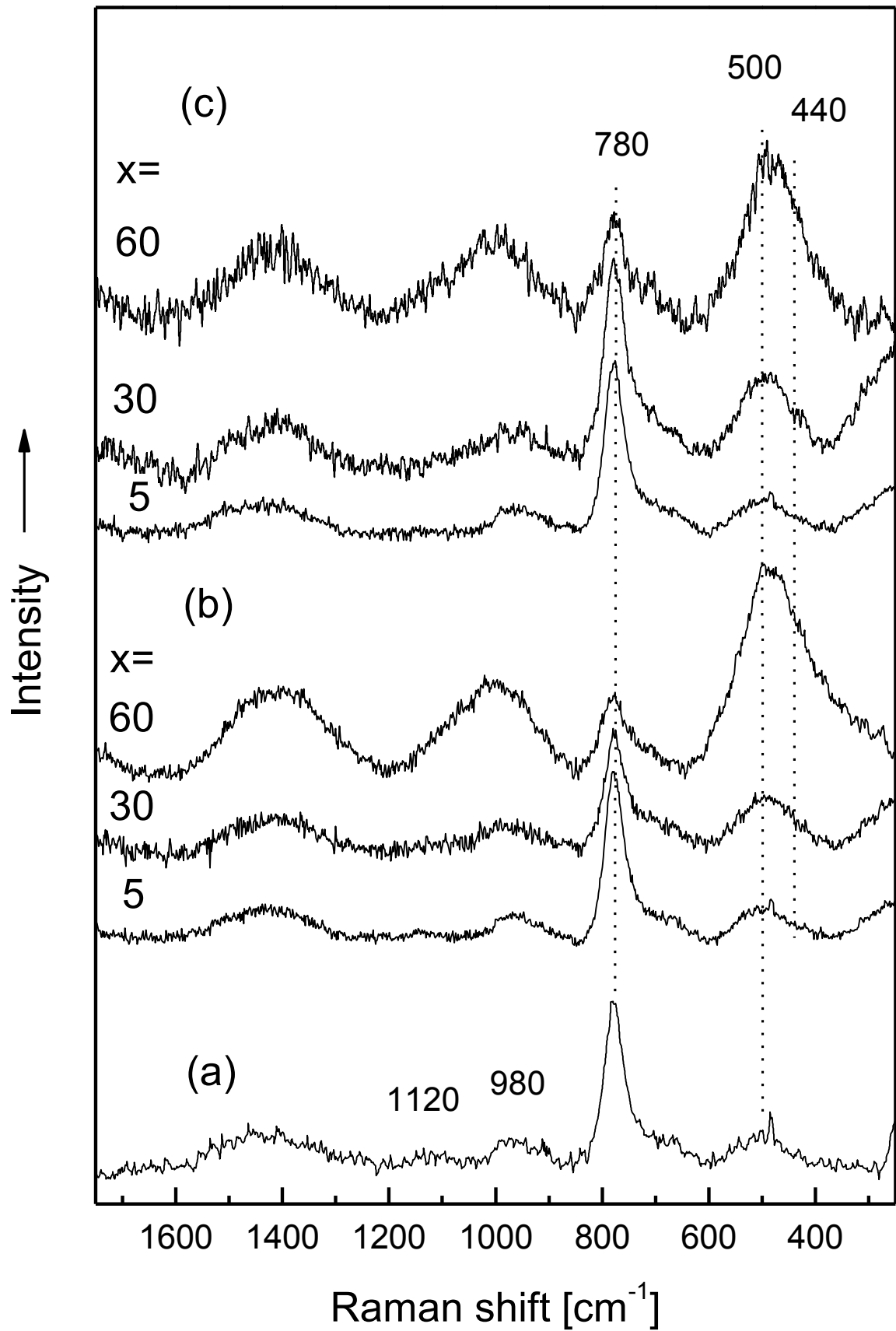
\* έχουν παραληφτεί τα στοιχεία με πάρα πολύ μικρή συγκέντρωση - κάτω από 0.5%

#### 5.4.1 Φασματοσκοπική μελέτη Raman

Στην **Εικόνα 5.11** δίνονται τα φάσματα Raman των υάλων Glass@ZenithCu\_x και Glass@ZenithPb\_x, όπου x το %κβ περιεχόμενο σε άργιλο που έχει προσροφήσει ιόντα χαλκού και μολύβδου αντίστοιχα, καθώς και της αρχικής υάλου LiBglass: 0.30Li<sub>2</sub>O-0.70B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

Μετά από σύγκριση του φάσματος Raman της αρχικής βορικής υάλου λιθίου (**Εικόνα 5.11a**) με εκείνο της αρχικής βορικής υάλου νατρίου (**Εικόνα 5.9, x=0**) διαπιστώνεται ότι δεν παρουσιάζουν διαφορές και τα φάσμα χαρακτηρίζεται από τις ταινίες των βορικών μονάδων (**βλέπε τομέα 5.1.1**). Όπως αναφέρθηκε προηγουμένως η ασύμμετρη ταινία στην περιοχή 1300-1550cm<sup>-1</sup> αποδίδεται στις δονήσεις έκτασης των δεσμών B-O<sup>-</sup> [118], οι ταινίες με κορυφές στους 1120cm<sup>-1</sup> και 980cm<sup>-1</sup> συνδέονται με την ύπαρξη διβορικών μονάδων [92], η σχετικά οξεία ταινία κοντά στους 780cm<sup>-1</sup> αποδίδεται στην δόνηση αναπνοής των εξαμελών δακτυλίων με ένα ή δύο τετράεδρα BΘ<sub>4</sub><sup>-</sup> [117] και τέλος η ταινία στις χαμηλές συχνότητες με κορυφή κοντά στους 500cm<sup>-1</sup> αποδίδεται στις δονήσεις γεφυρών μεταξύ βορικών μονάδων που φέρουν ένα ή δύο τετράεδρα BΘ<sub>4</sub><sup>-</sup> [92].

Με την προσθήκη της αργίλου παρατηρείται πως η ένταση της ασύμμετρης ταινίας στην περιοχή 1300-1550cm<sup>-1</sup> αυξάνει στην περιοχή συχνοτήτων 1200-1450cm<sup>-1</sup>. Στην περιοχή 840-1190cm<sup>-1</sup> εμφανίζονται νέες ταινίες, οι οποίες για υψηλά ποσοστά προστιθέμενης αργίλου (60%), δημιουργούν τελικά μια μεγάλου εύρους ασύμμετρη ταινία. Η ταινία στους 780cm<sup>-1</sup> παραμένει σε όλα τα φάσματα, αλλά η έντασή της φαίνεται να μειώνεται, ειδικά για τα υψηλά ποσοστά σε άργιλο. Τέλος, η ένταση της ταινίας με κορυφή κοντά στους 500cm<sup>-1</sup> αυξάνει με τη συνεισφορά μιας νέας ταινίας με πιθανή κορυφή κοντά στους 440cm<sup>-1</sup>.

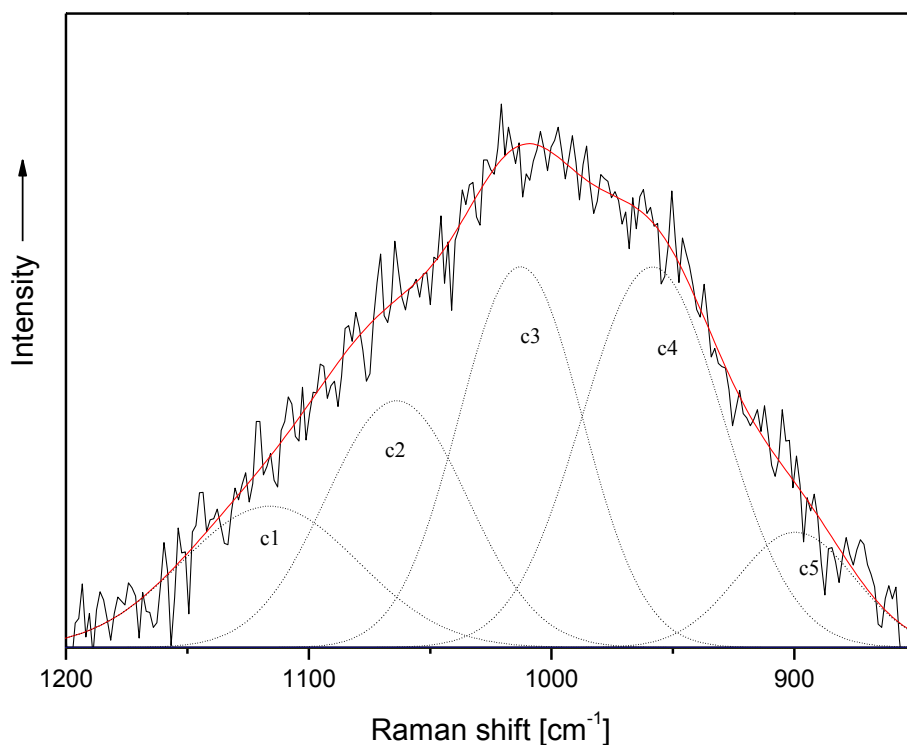


Εικόνα 5.11: Φάσματα Raman των υάλων: (a) LiBglass, (b) Glass@ZenithCu<sub>x</sub> και (c) Glass@ZenithPb<sub>x</sub>.

Η ερμηνεία των διαφορών αυτών είναι ίδια με αυτή που δόθηκε για τις υάλους Glass@SWy\_x (βλέπε τομέα 5.3.1). Οι ταινίες στη φασματική περιοχή 1300-1550cm<sup>-1</sup> οφείλονται αποκλειστικά στις δονήσεις έκτασης των δεσμών B-O<sup>-</sup>, καθότι οι πυριτικές υάλοι αλκαλίων και οι αλουμινοπυριτικές υάλοι δεν σκεδάζουν στην περιοχή αυτή. Το γεγονός πως η ταινία αυτή ενισχύεται σε ένταση στην περιοχή συχνοτήτων 1200-1450cm<sup>-1</sup> μπορεί να υποδηλώνει: α) Τη σχετική μείωση των δονήσεων των βορικών δακτυλίων με BØ<sub>4</sub> τετράεδρα που συνεπάγεται μικρότερο αριθμό BO<sub>4</sub> τετραέδρων (συγκρίνοντας με την ένταση της ταινίας στους 780cm<sup>-1</sup>). b) Την σχετική αύξηση των NBOs των βορικών μονάδων. Γενικά η αύξηση των NBOs είναι ενδεικτική του μεγαλύτερου βαθμού τροποποίησης μιας βορικής υάλου. Είναι πάντως σημαντικό να διακρίνουμε αν πραγματικά μειώνεται ο αριθμός των τετραέδρων BO<sub>4</sub> με παράλληλη μελέτη των φασμάτων υπερύθρου. Οι δυο αυτές μονάδες BØ<sub>4</sub> και NBOs είναι ουσιαστικά βορικές μονάδες με τον ίδιο βαθμό τροποποίησης (ένα αρνητικό φορτίο / βόριο). Η δημιουργία NBOs μπορεί να κατανοηθεί καθώς σε σχέση με τα τετράεδρα (BO<sub>4</sub>) μπορούν να αυξήσουν το αρνητικό φορτίο έως και -3, γεγονός που δεν μπορεί να συμβεί στα βορικά τετράεδρα (αρνητικό φορτίο έως -1).

Η παραδοχή (α) φαίνεται να είναι πιο λογική αν αναλογιστούμε και ότι όπως ήδη αναφέρθηκε ο αριθμός των διαθέσιμων τροποποιητικών κατιόντων είναι μικρότερος λόγω και της προσθήκης των πυριτικών και των αλουμινοπυριτικών μονάδων. Από την άλλη μεριά πάντως η πιθανή δημιουργία γεφυρών B-O-Si και B-O-Al θα κατέστρεφε σε μεγάλο βαθμό τους βοροξολικούς δακτυλίους και πιθανών ευνοεί την δημιουργία μονάδων B-O<sup>-</sup> σε βάρος των τετραέδρων BO<sub>4</sub><sup>-</sup> που δεν εμφανίζονται ως απομονωμένες μονάδες.

Η ανάπτυξη της ταινίας στην περιοχή 840-1190cm<sup>-1</sup> οφείλεται στα πυριτικά τετράεδρα τα οποία έχουν στο περιβάλλον τους άτομα αργιλίου: ≡Si(OAl), =Si(OAl)<sub>2</sub> και -Si(OAl)<sub>3</sub> (σκεδάζουν στους 1120cm<sup>-1</sup>, στους 1000cm<sup>-1</sup> και στους 935cm<sup>-1</sup>) ή έχουν αγεφύρωτα οξυγόνα: SiØ<sub>3</sub>O<sup>-</sup>, SiØ<sub>2</sub>O<sup>-</sup><sub>2</sub> και SiØO<sup>-</sup><sub>3</sub> (σκεδάζουν στους 1100cm<sup>-1</sup>, στους 950cm<sup>-1</sup> και στους 900cm<sup>-1</sup>). Για να κατανοηθεί περισσότερο σε ποιες δονήσεις οφείλεται η ευρεία ταινία στην περιοχή 840-1190cm<sup>-1</sup> πραγματοποιήθηκε ανάλυση της ταινίας αυτής, για την υάλο Glass@ZenithCu\_60, σε 5 συνιστώσες κορυφές (Εικόνα 5.12). Οι κορυφές c1, c2 και c3 οφείλονται στις δονήσεις των πυριτικών τετραέδρων με ένα ή δύο αγεφύρωτα άτομα οξυγόνου, Q<sup>3</sup> και Q<sup>2</sup> αντίστοιχα, ενώ οι κορυφές c4 και c5 οφείλονται στις δονήσεις των διβορικών μονάδων [92], οι οποίες υπάρχουν και στο φάσμα τις αρχικής υάλου LiBglass.



**Εικόνα 5.12:** Ανάλυση σε συνιστώσες κορυφές της ταινίας Raman στην περιοχή 840-1190 $\text{cm}^{-1}$  της υάλου Glass@ZenithCu\_60.

Η οξεία ταινία κοντά στους  $780\text{cm}^{-1}$  αποδίδεται στη δόνηση αναπνοής των εξαμελών δακτυλίων με ένα ή δύο τετράεδρα  $\text{B}\text{O}_4^-$ . Τέλος, η διεύρυνση της ταινίας με κορυφή κοντά στους  $500\text{cm}^{-1}$  και η ενίσχυσή της στην πλευρά των χαμηλών συχνοτήτων οφείλεται στην ανάπτυξη μιας νέας ταινίας με κορυφή κοντά στους  $440\text{cm}^{-1}$ . Οι McMillan et al. [183] αποδίδουν την ταινία αυτή στις δονήσεις των γεφυρών Si-O-Si. Υποθέτουν, επίσης, την ύπαρξη μίας ταινίας κοντά στους  $490\text{cm}^{-1}$ , η οποία υποδηλώνει την ύπαρξη συνδέσεων Si-O-Al, ενώ οι Furukawa και White [219] υποθέτουν πως στην περιοχή αυτή εμφανίζονται και οι γέφυρες B-O-Si.

Η παρουσία των κατιόντων  $\text{Pb}^{2+}$  και  $\text{Cu}^{2+}$  δεν φαίνεται να επηρεάζει τα φάσματα καθώς ουσιαστικά αντικαθιστά ανάλογες συγκεντρώσεις τροποποιητικών κατιόντων του ενδοστρωματικού χώρου της αργίλου ( $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{Ca}^+$ ) και λογικά οι μικρές διαφοροποιήσεις που προκαλούν στον βορικό σκελετό δεν μπορούν να παρατηρηθούν.

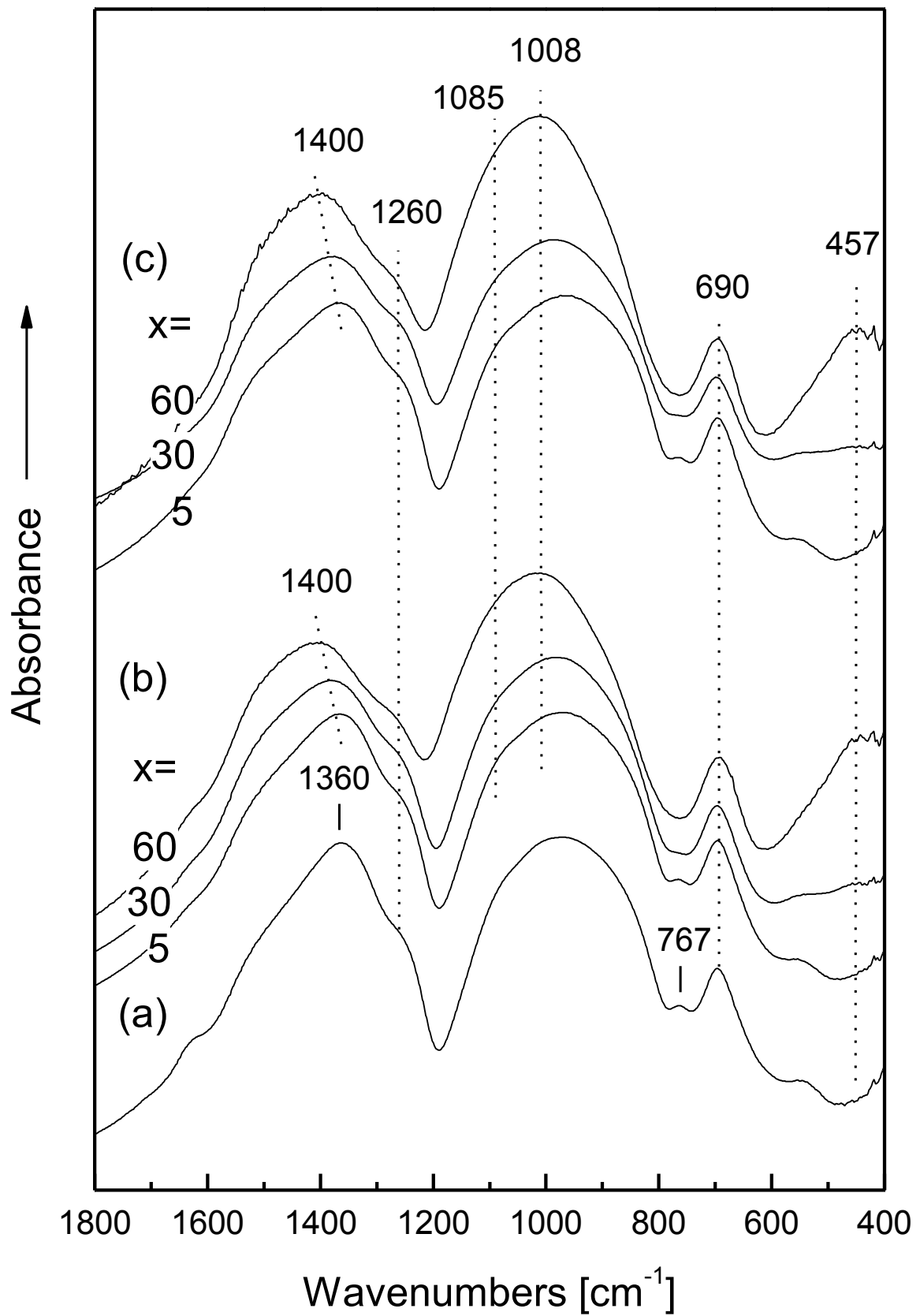
#### 5.4.2 Φασματοσκοπική μελέτη μέσου υπερύθρου (Mid-IR)

Στην **Εικόνα 5.13** παρουσιάζονται τα φάσματα απορρόφησης των υάλων Glass@ZenithCu\_x και Glass@ZenithPb\_x καθώς και της υάλου αναφοράς LiBglass: 0.30Li<sub>2</sub>O·0.70B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Τα φάσματα των υάλων Glass@Zenith\_x έχουν παραληφθεί καθώς δεν παρουσιάζουν διαφορές σε σχέση με αυτά των υάλων Glass@ZenithCu\_x και Glass@ZenithPb\_x.

Παρατηρείται ότι τα φάσματα των υάλων που περιέχουν 5%κβ άργιλο (x=5) διαφέρουν ελάχιστα από το φάσμα της μητρικής βορικής υάλου (**Εικόνα 5.13 a**). Με την προσθήκη μεγαλύτερου ποσοστού αργίλου (x=30, 60), παρατηρείται ότι, στην περιοχή απορρόφησης 1200-1600cm<sup>-1</sup>, η κύρια κορυφή μετατοπίζεται από τους 1360cm<sup>-1</sup> στους 1400cm<sup>-1</sup> με παράλληλη μείωση της έντασής της, ενώ η ένταση του ώμου στους 1260cm<sup>-1</sup> φαίνεται να μην σημειώνει σημαντική μεταβολή. Στην περιοχή 780-1200cm<sup>-1</sup> αυξάνεται η απορρόφηση και συγκεκριμένα η αύξηση αυτή είναι έντονη στις υψηλές συχνότητες. Η ένταση της ταινίας απορρόφησης στους 700cm<sup>-1</sup> δεν μεταβάλλεται αλλά παρατηρείται ότι εξαφανίζεται η μικρής έντασης κορυφή στους 767cm<sup>-1</sup>. Στην συχνότητα αυτή εμφανίζονται οι δονήσεις γεφυρών B-O-B των διβορικών δακτυλίων και των πενταβορικών μονάδων. Η εξαφάνιση της κορυφής αυτής με αύξηση του περιεχομένου σε Zenith υποδηλώνει την μείωση του βαθμού τροποποίησης του βορικού πλέγματος που οφείλεται σε τετραεδρικές δομές. Τέλος, στις χαμηλές συχνότητες παρατηρείται η εμφάνιση μιας νέας ταινίας απορρόφησης με κορυφή κοντά στους 457cm<sup>-1</sup>, η οποία γίνεται περισσότερο έντονη με την αύξηση του ποσοστού της περιεχομένης αργίλου.

Και εδώ ισχύουν οι παρατηρήσεις που διατυπώθηκαν στον **τομέα 5.3.2** για τις βορικές υάλους νατρίου. Η ταινία απορρόφησης στην περιοχή 1200-1600cm<sup>-1</sup> αφορά στις δονήσεις έκτασης των δεσμών B-O που βρίσκονται σε τριγωνικές βορικές μονάδες BO<sub>3</sub>. Τα φάσματα υπερύθρου εμφανίζουν μια παρόμοια συμπεριφορά με την αύξηση του περιεχομένου σε άργιλο (x), με αυτή που παρατηρείται στο Κεφ. 4.3.2 για τα φάσματα των υάλων Glass@SWy\_x (0 ≤ x ≤ 50). Συγκεκριμένα στην περιοχή 780-1200cm<sup>-1</sup>, η αύξηση της απορρόφησης στις υψηλές συχνότητες, 950-1200cm<sup>-1</sup>, αποδίδεται στην εμφάνιση και την ανάπτυξη νέων ταινιών στους 1085cm<sup>-1</sup> και στους 1008cm<sup>-1</sup>. Οι ταινίες αυτές εμφανίζονται στις πυριτικές υάλους και αποδίδονται στις ασύμμετρες δονήσεις έκτασης των δεσμών Si-O<sup>-</sup> των τετραέδρων Q<sup>3</sup>. Παράλληλα, στην περιοχή αυτή, απορροφούν και οι δονήσεις έκτασης του δεσμού B-O σε τετραεδρικές βορικές μονάδες





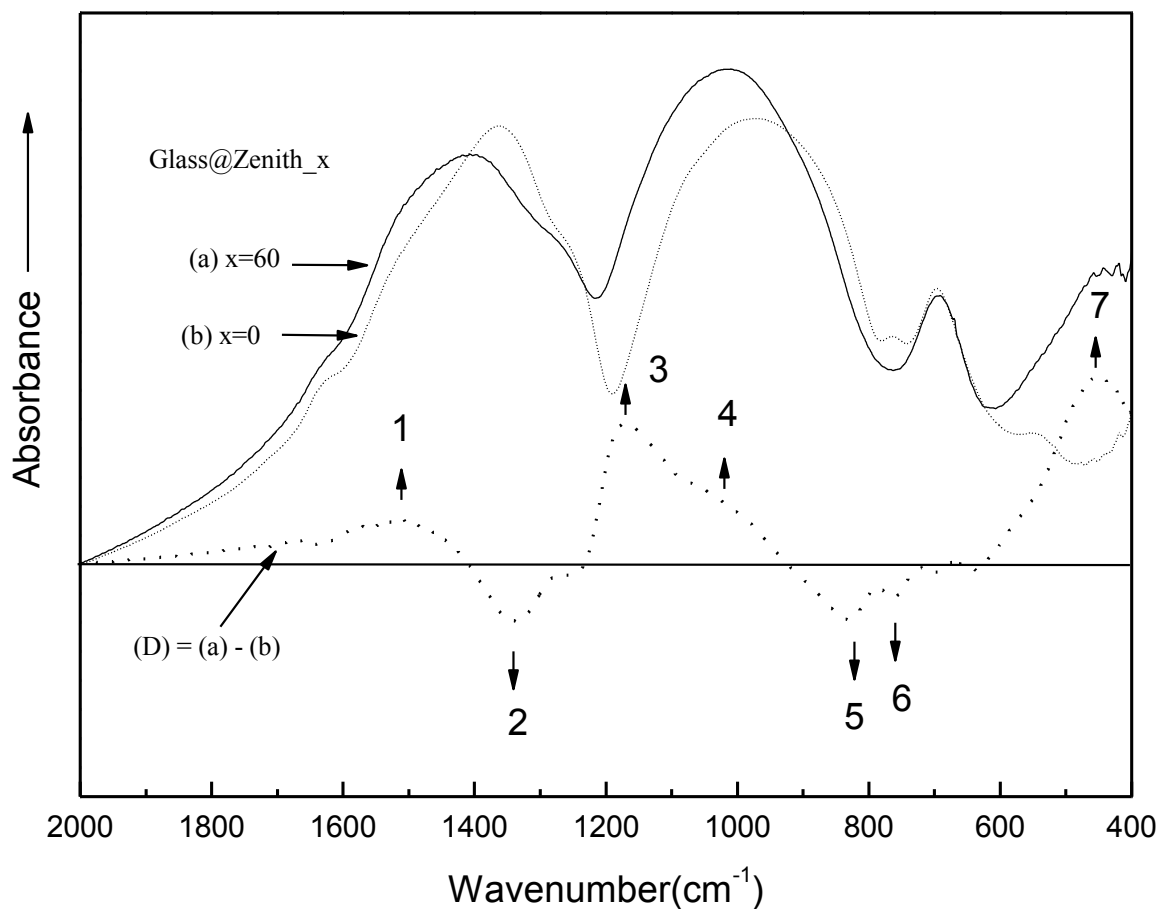
**Εικόνα 5.13:** Φάσματα απορρόφησης των υάλων: (a) LiBglass, (b) Glass@ZenithCu<sub>x</sub> και (c) Glass@ZenithPb<sub>x</sub>.

$\text{BO}_4$ , αν και η εξαφάνιση της κορυφής στους  $767\text{cm}^{-1}$  με την αύξηση του  $x$  δεν ενισχύει την πιθανότητα αύξησης ή έστω διατήρησής τους στη δομή των υάλων. (Η ταινία αυτή εμφανίζεται στα φάσματα των βορικών υάλων με αύξηση του % περιεχομένου σε αλκάλιο από  $\approx 15\%$  έως  $33\%$  και υποδηλώνει δακτυλίους με  $\text{BO}_4$  τετράεδρα.) Η διατήρηση της ταινίας απορρόφησης στην περιοχή  $600\text{-}780\text{cm}^{-1}$ , ακόμα και σε υψηλά ποσοστά αργίλου ( $x=60$ ), υποδηλώνει πάντως τη σχετική διατήρηση ενός βορικού πλέγματος, καθώς η ταινία αυτή αποδίδεται στις δονήσεις κάμψης μεταξύ βορικών μονάδων. Επίσης από την ανάπτυξη της ταινίας απορρόφησης με κορυφή στους  $457\text{cm}^{-1}$ , συμπεραίνεται η δημιουργία ενός πυριτικού δικτύωματος, καθώς η ταινία αυτή αποδίδεται στις δονήσεις των γεφυρών  $\text{Si-O-Si}$ .

Σε μια προσπάθεια για την καλύτερη κατανόηση των μεταβολών που παρατηρούνται στα φάσματα υπερύθρου των υάλων  $\text{Glass@Zenith}_x$  με αύξηση του περιεχομένου σε άργιλο ( $x$ ) δημιουργήθηκε το φάσμα διαφοράς των φασμάτων υπερύθρου των υάλων  $\text{Glass@Zenith}_{60}$  και  $\text{Glass@Zenith}_0$  (Εικόνα 5.14). Η αφαίρεση των φασμάτων έγινε αφού πρώτα τα φάσματα κανονικοποιήθηκαν ως προς τις εντάσεις τους στη συχνότητα  $700\text{cm}^{-1}$  και θεωρώντας την απορρόφηση μηδενική και για τα δυο φάσματα σε συχνότητες μεγαλύτερες των  $2000\text{cm}^{-1}$ . Αποτέλεσμα της αφαίρεσης ήταν η εμφάνιση θετικών και αρνητικών απορροφήσεων (διακρίνονται στις συχνότητες που καθορίζονται με τους αριθμούς 1 έως 7) που αντιστοιχούν σε ανάπτυξη (θετικές) και μείωση (αρνητικές) της απορρόφησης στο φάσμα της υάλου  $\text{Glass@Zenith}_{60}$ . Αναλυτικά παρατηρούμε:

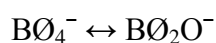
- 1) Αύξηση της απορρόφησης στις συχνότητες κοντά στους  $1500\text{cm}^{-1}$ . Η αύξηση αυτή οφείλεται αποκλειστικά στην αύξηση των δονήσεων βορικών μονάδων που φέρουν αγεφύρωτα οξυγόνα  $\text{B-O}^-$  (τριγωνικές βορικές μονάδες  $\text{BO}_2\text{O}^-$ ).
- 2) Μείωση της απορρόφησης κοντά στους  $1320\text{cm}^{-1}$ . Η μείωση αυτή αντιστοιχεί σε ελάττωση του αριθμού των τριγωνικών βορικών μονάδων  $\text{BO}_3$  που συνδέονται με τετράεδρα  $\text{BO}_4^-$ . Συνέπεια της συμπεριφοράς αυτής είναι η έμμεση πληροφορία για τη μείωση του αριθμού των τετραεδρικών βορίων.
- 3-4) Αύξηση της απορρόφησης στην περιοχή συχνοτήτων από τους  $1200\text{cm}^{-1}$  έως τους  $980\text{cm}^{-1}$ . Η αύξηση αυτή μπορεί να αποδοθεί στην αύξηση του αριθμού των τετραεδρικών μονάδων  $\text{SiO}_4$  ή  $\text{Si(Al)O}_4$  (δονήσεις μονάδων  $\text{Q}^3$  και  $\text{Q}^2$ ).
- 5) Μείωση της απορρόφησης στους  $850\text{cm}^{-1}$ . Πιθανή εξήγηση της μείωσης αυτής είναι η μείωση του αριθμού των βορικών μονάδων  $\text{BO}_4$ .

- 6) Μείωση της απορρόφησης στους  $760\text{cm}^{-1}$  λόγω της ελάττωσης του αριθμού των τετραεδρικών βορίων και επομένως και των γεφυρών  $\text{B}^{\text{III}}\text{-O-B}^{\text{IV}}$  που υπάρχουν στο πλέγμα. Η μείωση των γεφυρών αυτών μπορεί να οφείλεται και στην δημιουργία γεφυρών  $\text{Si-O-B}$  ή  $\text{B-O-Al}$ .
- 7) Αύξηση της απορρόφησης στους  $450\text{cm}^{-1}$ . Η αύξηση αυτή οφείλεται στην αύξηση των γεφυρών  $\text{Si-O-Si}$ .



**Εικόνα 5.14:** Φάσματα απορρόφησης των υάλων: (a) Glass@Zenith<sub>60</sub>, (b) Glass@Zenith<sub>0</sub> και η αφαίρεση αυτών των φασμάτων (D).

Συμπερασματικά με βάση τα αποτελέσματα της αφαίρεσης των δυο φασμάτων, εμφανίζεται μια εικόνα υαλώδους δομής με τα εξής χαρακτηριστικά: Το βορικό δικτύωμα εμφανίζει αποπολυμερισμό μέσω της δημιουργίας δεσμών  $\text{B-O}^-$ , ενώ η ισορροπία μεταξύ των τριγωνικών και των τετραεδρικών μονάδων μετατοπίζεται προς τα δεξιά:



Το γεγονός αυτό από μόνο του οδηγεί σε μια αναμενόμενη μικρότερη χημική ανθεκτικότητα για τις υάλους με μέγιστη συγκέντρωση σε άργιλο. Όμως παράλληλα το φάσμα (D) είναι ενδεικτικό της δημιουργίας ενός πυριτικού ή αλουμινοπυριτικού πλέγματος που χαρακτηρίζεται από τις γέφυρες Si-O-Si ή Si-O-Al. Αυτή η υαλώδης δομή είναι πολύ σταθερή, καθώς, οι απορροφήσεις σε συχνότητες  $> 1000\text{cm}^{-1}$  υποδεικνύουν δονήσεις πυριτικών μονάδων που φέρουν 1 ή 2 αγεφύρωτα οξυγόνα και αντίστοιχα έχουν 3 ή 2 γέφυρες / τετράεδρο. Συνεπώς η υαλώδης δομή, της υάλου που περιέχει 60%κβ Zenith, σχηματίζεται και από μεγάλο αριθμό γεφυρών Si-O-Si ή Si-O-Al που είναι ιδιαίτερα ανθεκτικές στην υδρόλυση.

Συνοψίζοντας, λοιπόν, φαίνεται ότι τα αποτελέσματα της φασματοσκοπίας υπερύθρου των υάλων Glass@ZenithCu\_x και Glass@ZenithPb\_x συμφωνούν με τα αποτελέσματα της φασματοσκοπίας Raman (βλέπε τομέα 5.4.1). Παρόλο που με την προσθήκη της αργίλου η σύσταση των υάλων μεταβάλλεται (βλέπε Πίνακα 5-3), το βορικό πλέγμα συνεχίζει να διατηρείται ως μέρος της υαλώδους δομής των υάλων, με σχετική όμως τροποποίησή του. Όσον αφορά στην αύξηση των ποσοστών SiO<sub>2</sub> και Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> στις υάλους και εδώ παρατηρείται η δημιουργία και η ενίσχυση σε ένταση ταινιών, οι οποίες οφείλονται στις δονήσεις πυριτικών και αλουμινοπυριτικών τετραέδρων, ενώ στις χαμηλές συχνότητες φαίνεται επίσης χαρακτηριστικά η δημιουργία πυριτικών γεφυρών Si-O-Si. Επιπλέον, η μελέτη της δομής των συστημάτων βορική ύαλος λιθίου – μοντμοριλλονίτης Zenith-N, με ή χωρίς προσρόφηση Cu<sup>2+</sup> ή Pb<sup>2+</sup> στην άργιλο, έδειξε ότι ο μοντμοριλλονίτης έχει αφομοιωθεί στη δομή της υάλου.

## 5.5 Μελέτη δομής των υαλοποιημένων συστημάτων

### Glass@PerliteCu\_x και Glass@PerlitePb\_x

Τα υαλοποιημένα συστήματα Glass@PerliteCu\_x και Glass@PerlitePb\_x έχουν προκύψει από την υαλοποίηση της αρχικής βορικής υάλου λιθίου (LiBglass: 0.30Li<sub>2</sub>O-0.70B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) και του ορυκτού περλίτη (χημική ανάλυση %κβ: SiO<sub>2</sub>: 73.80, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>: 12.40, TiO<sub>2</sub>: 0.16, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>: 1.25, MgO: 0.21, CaO: 1.70, Na<sub>2</sub>O: 2.99, K<sub>2</sub>O: 4.18[220]) που έχει προσροφήσει ιόντα χαλκού ή μολύβδου αντίστοιχα. Αναλυτικά η αναλογία LiBglass και

Perlite\_Cu / Perlite\_Pb δίνονται στον **Πίνακα 3-10** και η χημική σύσταση σε % κατά mol δίνεται στον **Πίνακα 5-4**. Οι τιμές του **Πίνακα 5-4** έχουν προκύψει ύστερα από τον συνυπολογισμό της χημικής σύστασης του περλίτη. Θεωρείται ότι οι υάλιοι Glass@PerliteCu\_x και Glass@PerlitePb\_x έχουν την ίδια σύσταση, χωρίς να λαμβάνεται υπόψη το προσροφημένο κατιόν.

**Πίνακας 5-4:** Συστάσεις των υάλων Glass@PerliteCu\_x που παρασκευάστηκαν, σε %mol\*.

Κωδ. δείγματος	Li <sub>2</sub> O	B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Na <sub>2</sub> O	K <sub>2</sub> O	CaO	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
LiBglass	30	70	-	-	-	-	-	-
Perlite	-	-	82.56	8.17	3.24	2.98	2.04	0.53
Glass@PerliteCu_5	28.66	66.87	3.68	0.36	0.14	0.13	0.09	0.02
Glass@PerliteCu_30	21.73	50.71	22.75	2.25	0.89	0.82	0.56	0.14
Glass@PerliteCu_60	12.87	30.02	41.15	4.67	1.85	1.70	1.16	0.30

\* έχουν παραληφτεί τα στοιχεία με πάρα πολύ μικρή συγκέντρωση - κάτω από 0.2%.

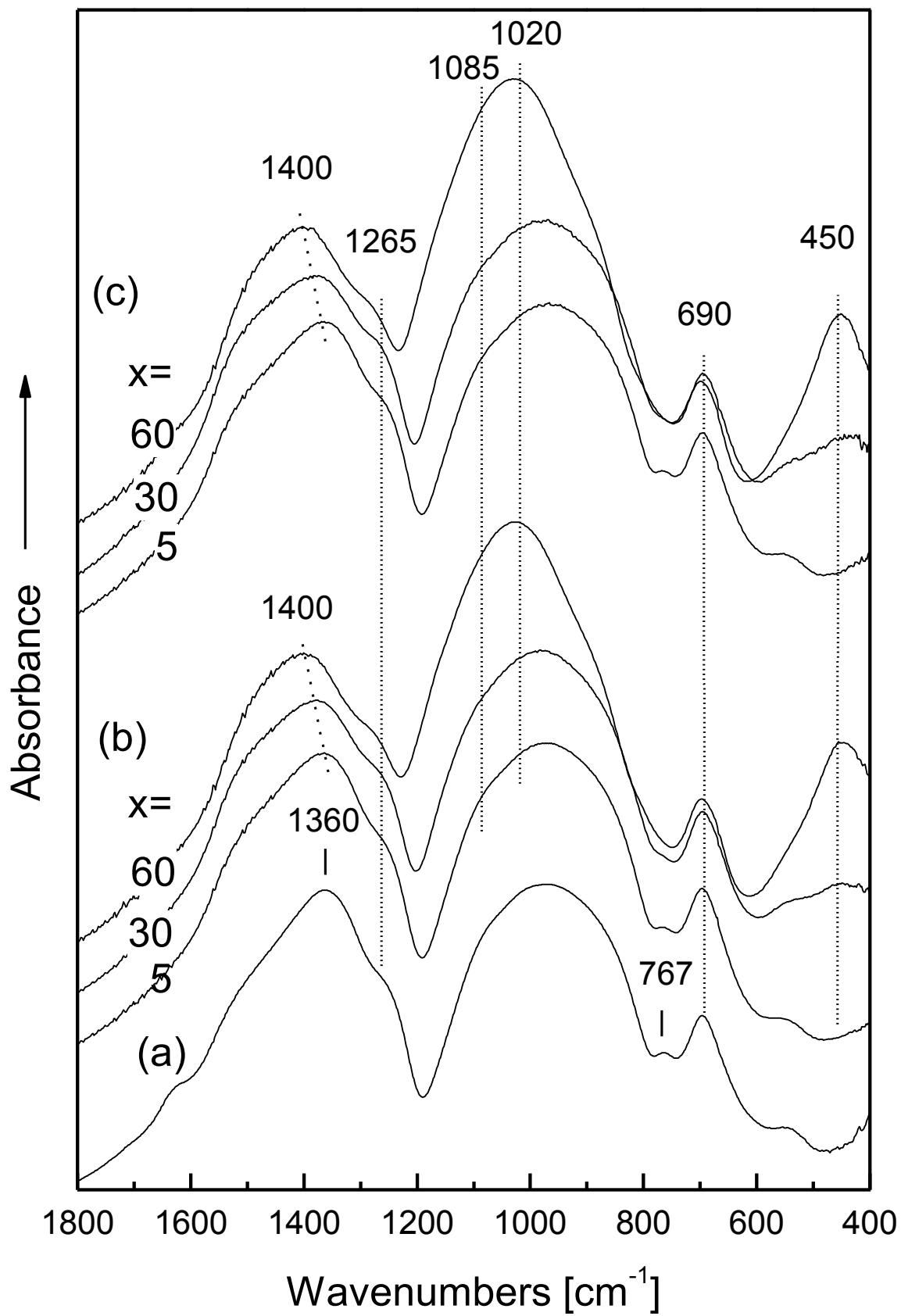
### 5.5.1 Φασματοσκοπική μελέτη Raman

Η φασματοσκοπική μελέτη Raman των υάλων Glass@PerliteCu\_x και Glass@PerlitePb\_x δεν ήταν δυνατόν να πραγματοποιηθεί εξαιτίας της πολύ χαμηλής ποιότητας των φασμάτων Raman που ελήφθησαν.

### 5.5.2 Φασματοσκοπική μελέτη μέσου υπέρυθρου (Mid-IR)

Στην **Εικόνα 5.15**, παρουσιάζονται τα φάσματα απορρόφησης των υάλων Glass@PerliteCu\_x και Glass@PerlitePb\_x καθώς και της αρχικής υάλου LiBglass: 0.30Li<sub>2</sub>O-0.70B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

Παρατηρείται ότι τα φάσματα των υάλων που περιέχουν μόλις 5%κβ περλίτη (x=5) διαφέρουν ελάχιστα από το φάσμα της μητρικής βορικής υάλου (**Εικόνα 5.15 a**). Με την προσθήκη μεγαλύτερου ποσοστού περλίτη (x = 30, 60), στην περιοχή 1200 - 1600cm<sup>-1</sup>, η κύρια κορυφή μετατοπίζεται από τους 1360cm<sup>-1</sup> στους 1400cm<sup>-1</sup>, ενώ παράλληλα μειώνεται η έντασή της. Ταυτόχρονα δε, η ένταση του ώμου στους 1265cm<sup>-1</sup> αυξάνει. Στην περιοχή 780-1200cm<sup>-1</sup>, αυξάνεται η απορρόφηση και συγκεκριμένα η



Εικόνα 5.15: Φάσματα απορρόφησης των: (a) LiBglass, (b) Glass@PerliteCu<sub>x</sub> και (c) Glass@PerlitePb<sub>x</sub>.

αύξηση αυτή είναι έντονη στις υψηλές συχνότητες. Η απορρόφηση της περιοχής στους  $600-780\text{cm}^{-1}$  παραμένει σχεδόν σταθερή σε σχέση με την απορρόφηση των ταινιών στους  $1200-1600\text{cm}^{-1}$  αλλά συγκριτικά με την περιοχή  $780-1200\text{cm}^{-1}$  εμφανίζει μικρότερη ένταση. Τέλος, στις χαμηλές συχνότητες παρατηρείται η εμφάνιση μιας νέας ταινίας απορρόφησης με κορυφή κοντά στους  $450\text{cm}^{-1}$ , η οποία γίνεται περισσότερο έντονη με την αύξηση της περιεχόμενης αργίλου.

Και στην περίπτωση των υάλων Glass@PerliteM<sup>2+</sup>\_x ισχύουν οι αποδόσεις των φασματικών χαρακτηριστικών που διατυπώθηκαν στους **τομείς 5.3.2** (Glass@SWy\_x) και **5.4.2** (Glass@Zenith\_x). Η ταινία απορρόφησης στην περιοχή  $1200-1600\text{cm}^{-1}$  οφείλεται στις δονήσεις έκτασης των δεσμών B-O που βρίσκονται σε τριγωνικές βορικές μονάδες με γεφυρωμένα ή αγεφύρωτα οξυγόνα ( $\text{B}\text{O}_3$  ή  $\text{B}\text{O}_2\text{O}^-$ ). Η μετατόπιση του μεγίστου της ταινίας αυτής, υποδηλώνει τη μεταβολή στον αριθμό των ταλαντωτών  $\text{B}\text{O}_3$  ή  $\text{B}\text{O}_2\text{O}^-$ . Με βάση όσα αναφέρθηκαν προηγουμένως τα “πλέγματα” των υάλων με τη μεγαλύτερη περιεκτικότητα σε άργιλο / περλίτη αποτελούνται από μεγαλύτερο σχετικό αριθμό μονάδων  $\text{B}\text{O}_2\text{O}^-$ . Στην περιοχή  $780-1200\text{cm}^{-1}$ , η αυξημένη ένταση της απορρόφησης στο τμήμα  $950-1200\text{cm}^{-1}$ , αποδίδεται στην εμφάνιση και την ανάπτυξη νέων ταινιών στους  $1085\text{cm}^{-1}$  και στους  $1020\text{cm}^{-1}$ . Οι ταινίες αυτές εμφανίζονται και στις πυριτικές υάλους και αποδίδονται στις ασύμμετρες δονήσεις έκτασης των δεσμών Si-O<sup>-</sup> των τετραέδρων Q<sup>3</sup>. Παράλληλα, στην περιοχή αυτή απορροφούν και οι δονήσεις έκτασης του δεσμού B-O των τετραεδρικών βορικών μονάδων  $\text{BO}_4$ , γεγονός που υποδηλώνει την συνύπαρξη πυριτικών και βορικών τετραέδρων. Η διατήρηση της απορρόφησης στους  $690\text{cm}^{-1}$ , ακόμα και σε υψηλά ποσοστά αργίλου (x=60), υποδηλώνει τη διατήρηση του βορικού πλέγματος, καθώς η ταινία αυτή αποδίδεται στις δονήσεις κάμψης των βορικών γεφυρών B-O-B. Παράλληλα η εμφάνιση της ταινίας απορρόφησης στους  $450\text{cm}^{-1}$  είναι ενδεικτική της δημιουργίας ενός πυριτικού δικτυώματος, καθώς η ταινία αυτή αποδίδεται στις δονήσεις των γεφυρών Si-O-Si.

Συνοψίζοντας λοιπόν, από την ανάλυση των φασμάτων υπερύθρου των υάλων Glass@PerliteCu\_x και Glass@PerlitePb\_x συμπεραίνεται πως, παρόλο που με την προσθήκη του περλίτη η σύσταση των υάλων αλλάζει δραματικά (**βλέπε Πίνακα 5-4**), το βορικό πλέγμα συνεχίζει να διατηρείται (διατήρηση της ταινίας απορρόφησης στους  $690\text{cm}^{-1}$ ), παρουσιάζει όμως διαφορετική τροποποίηση (περιοχή  $1200-1600\text{cm}^{-1}$ : μεταβολή του κύριου μεγίστου σε μεγαλύτερη συχνότητα). Όσον αφορά στην αύξηση της περιεκτικότητας των υάλων σε  $\text{SiO}_2$  και  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , παρατηρείτε ότι αυτό έχει ως αποτέλεσμα τη δημιουργία και τη σχετική ενίσχυση σε ένταση ταινιών οι οποίες οφείλονται στις

δονήσεις πυριτικών τετραέδρων (ταινίες στους  $1085\text{cm}^{-1}$  και στους  $1020\text{cm}^{-1}$ ), ενώ είναι ανιχνεύσιμη και η δημιουργία πυριτικών γεφυρών (εμφάνιση ταινίας κοντά στους  $450\text{cm}^{-1}$ ). Επιπλέον, η μελέτη της δομής των συστημάτων βορική ύαλος λιθίου με προσθήκη περλίτη που έχει προσρόφιση  $\text{Cu}^{2+}$  ή  $\text{Pb}^{2+}$ , έδειξε ότι ο περλίτης έχει αφομοιωθεί στη δομή της υάλου.



## Κεφάλαιο 6

# Μελέτη φυσικών και χημικών ιδιοτήτων υαλοποιημένων συστημάτων

Στο κεφάλαιο αυτό περιλαμβάνονται τα πειραματικά αποτελέσματα που αφορούν τις φυσικές και χημικές ιδιότητες των υάλων που παρασκευάστηκαν. Αρχικά, παρουσιάζονται τα αποτελέσματα της διαφορικής θερμικής ανάλυσης και ακολουθεί η μελέτη της εξάρτησης των τιμών της πυκνότητας και του συντελεστή θερμικής διαστολής από το περιεχόμενο σε αργιλοπυριτικά ορυκτά. Στη συνέχεια εξετάζεται η χημική ανθεκτικότητα των υάλων που παρασκευάστηκαν.

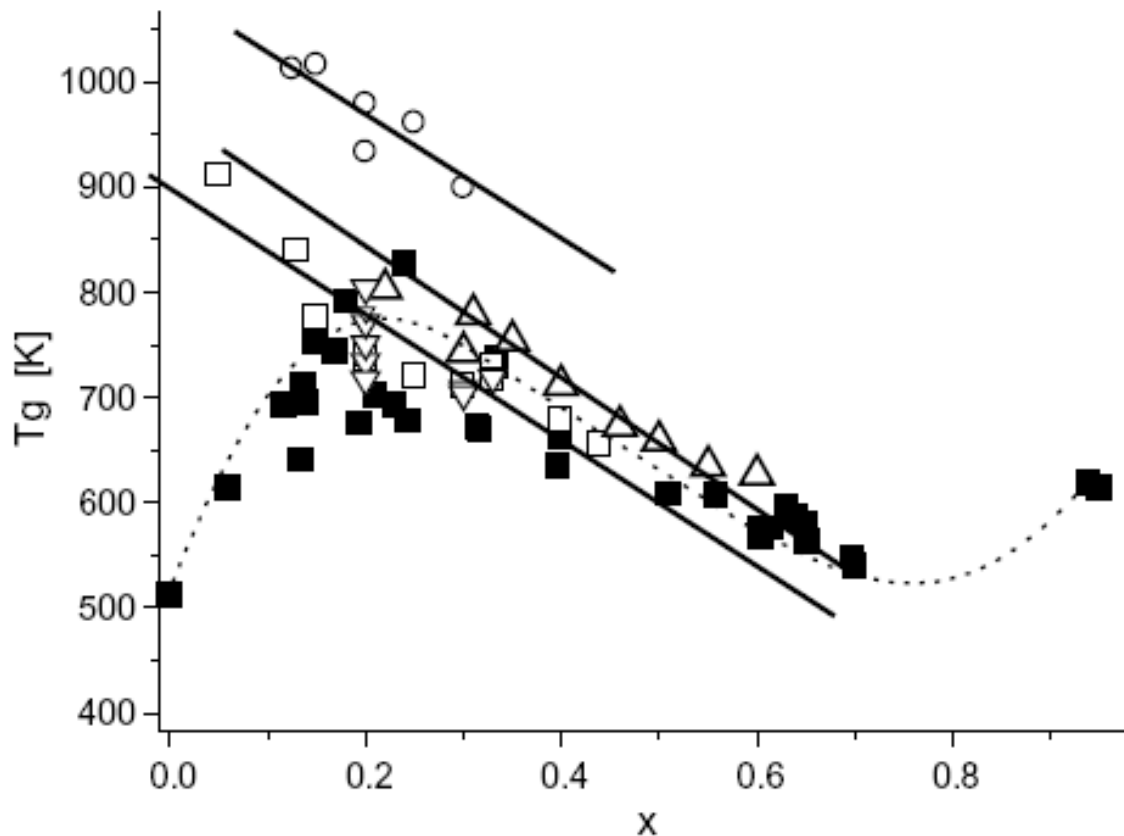
### 6.1 Θερμοκρασία υαλώδους μετάβασης

Η θερμοκρασία υαλώδους μετάβασης ( $T_g$ ) είναι ένα εξαιρετικά κρίσιμο μέγεθος όσον αφορά στην παρασκευή και την κατεργασία των υάλων. Χαμηλές τιμές της θερμοκρασίας υαλώδους μετάβασης συνεπάγονται χαμηλές θερμοκρασίες παρασκευής και κατεργασίας των υάλων, καθώς και ουσιαστικά χαμηλό κόστος παραγωγής και ευκολία μορφοποίησης.

Παράλληλα όμως η  $T_g$  συνδέεται με την ατομική δομή των υάλων και είναι ιδιαίτερα ευαίσθητη στην τροποποίηση του υαλώδους δικτυώματος στις βορικές υάλους. Μεταβολές στην  $T_g$  είναι επομένως αναμενόμενο να αντιστοιχούν σε δομικές μεταβολές και η μελέτη της συμπεριφοράς της μπορεί να οδηγήσει στην κατανόηση των ιδιοτήτων των υάλων που μελετήθηκαν.

### 6.1.1 Θερμοκρασία υαλώδους μετάβασης βορικών και πυριτικών υάλων

Στην **Εικόνα 6.1** παρουσιάζεται η εξάρτηση της θερμοκρασίας υαλώδους μετάβασης ( $T_g$ ) σε συνάρτηση με το περιεχόμενο ( $x$ ) τροποποιητή μερικών βορικών και πυριτικών υάλων, όπως δημοσιεύτηκε από τους Avramov et al. [221].



**Εικόνα 6.1:** Θερμοκρασία υαλώδους μετάβασης μερικών βορικών και πυριτικών υάλων σε εξάρτηση με το περιεχόμενο ( $x$ ) σε υαλοτροποποιητή. (■ βορικές ύαλοι:  $xM_2O \cdot (1-x)B_2O_3$ ,  $M = Li, Na, K, Ba$  και  $Pb$ , ○ αλουμινοπυριτικές ύαλοι αλκαλίων:  $x(Na_2O + MgO) \cdot (1-x)(Al_2O_3 + SiO_2)$ , Δ πυριτικές ύαλοι μολύβδου:  $xPbO \cdot (1-x)SiO_2$ , □ πυριτικές ύαλοι νατρίου:  $xNa_2O \cdot (1-x)SiO_2$  και ▽ πυριτικές ύαλοι λιθίου, καλίου, ρουβιδίου και καισίου:  $xM_2O \cdot (1-x)SiO_2$ ,  $M = Li, K, Rb$  και  $Cs$ ).

Όπως φαίνεται στις πυριτικές ύαλους μολύβδου ( $xPbO \cdot (1-x)SiO_2$ ), νατρίου ( $xNa_2O \cdot (1-x)SiO_2$ ), λιθίου, καλίου, ρουβιδίου και καισίου ( $xM_2O \cdot (1-x)SiO_2$ ,  $M = Li, K, Rb$  και  $Cs$ ), η θερμοκρασία υαλώδους μετάβασης μειώνεται σχεδόν γραμμικά με την αύξηση του περιεχομένου υαλοτροποποιητή. Έτσι στις πυριτικές ύαλους νατρίου,

$x\text{Na}_2\text{O}\cdot(1-x)\text{SiO}_2$ , για περιεκτικότητα σε υαλοτροποποιητή,  $x = 0.01$  έως  $0.6$  (mol), η θερμοκρασία υαλώδους μετάβασης δίνεται από την πιο κάτω σχέση:

$$T_g(x) = (895 - 626x) \pm 5\% \text{ [K]} \quad (6.1)$$

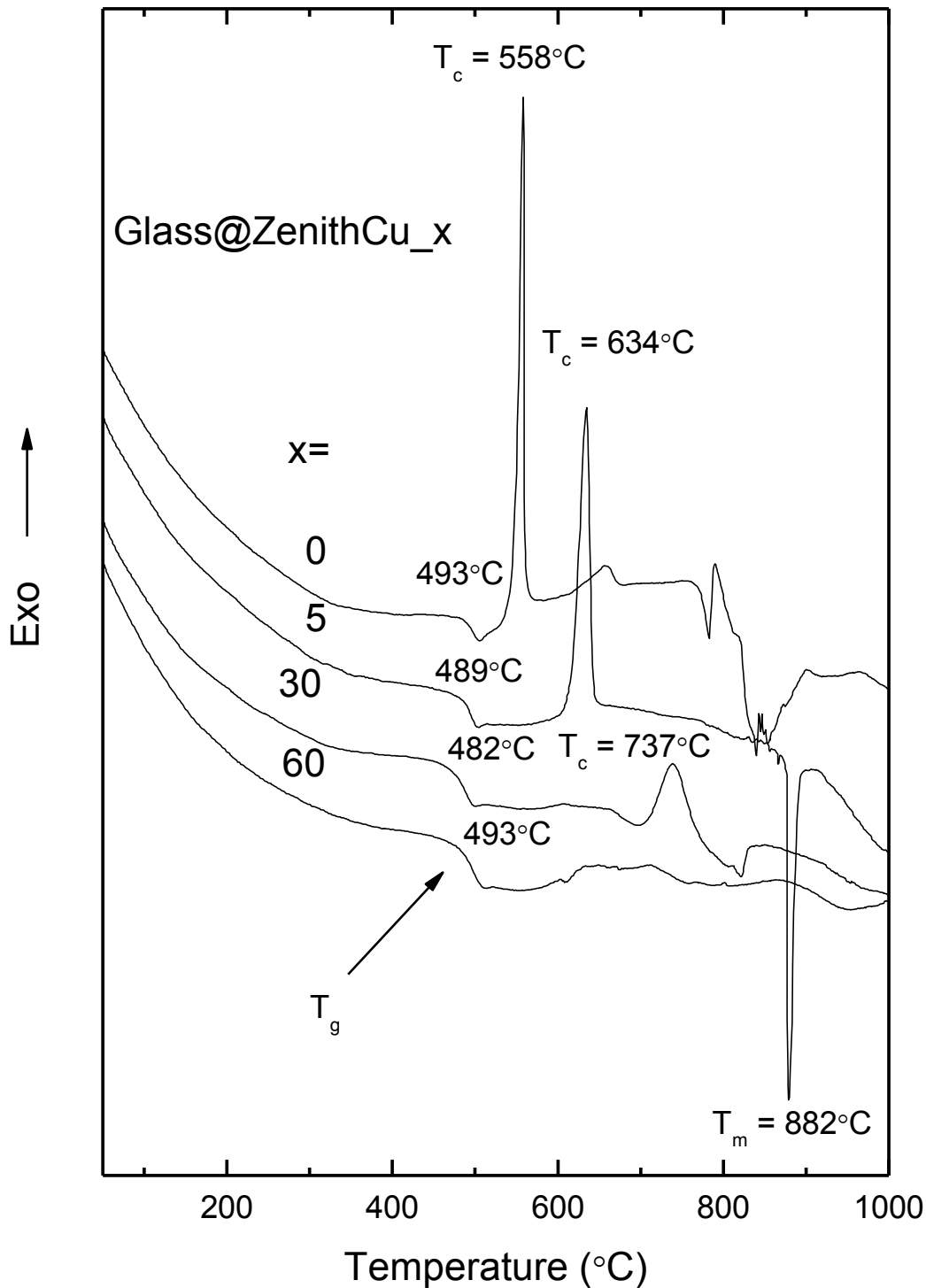
Η εξήγηση στο φαινόμενο αυτό συνδέεται με το γεγονός πως η ιξώδης ροή (viscous flow) ελέγχεται από την κίνηση των πυριτικών τετραέδρων, η οποία πραγματοποιείται ευκότερα με την αύξηση του περιεχομένου υαλοτροποποιητή, καθώς σπάνε οι γέφυρες Si-O-Si.

Στις βορικές υάλους από την άλλη, η εξάρτηση της θερμοκρασίας υαλώδους μετάβασης από την περιεκτικότητα σε υαλοτροποποιητή είναι περισσότερο πολύπλοκη. Η θερμοκρασία υαλώδους μετάβασης με την αύξηση του ποσοστού του υαλοτροποποιητή αρχικά αυξάνει, παρουσιάζει μέγιστο για  $x \approx 0.3$  και στη συνέχεια μειώνεται. Η συμπεριφορά αυτή οφείλεται στην επίδραση που έχει η προσθήκη του υαλοτροποποιητή στον αριθμό σύνταξης του βορίου και, συνεπώς, στις υπάρχουσες βορικές δομικές μονάδες. Όπως είναι γνωστό, η προσθήκη υαλοτροποποιητή στις βορικές υάλους, αρχικά αλλάζει τον αριθμό σύνταξης (CN) του βορίου από τρία (3) σε τέσσερα (4) και, στη συνέχεια, για  $x > 0.3$  από τέσσερα (4) σε τρία (3) [22]. Η αλλαγή αυτή έχει ως συνέπεια τη δημιουργία βορικών τετραέδρων, ο αριθμός των οποίων αυξάνει με την αύξηση του  $x$ , παρουσιάζει μέγιστο για  $x \approx 0.3$  και στη συνέχεια μειώνεται. Η αρχική αύξηση επομένως της θερμοκρασίας υαλώδους μετάβασης στις βορικές υάλους με αύξηση του περιεχομένου σε υαλοτροποποιητή φαίνεται να συνδέεται με τον σχηματισμό βορικών τετραεδρικών μονάδων ( $\text{BO}_4$ ) σε βάρος των βορικών τριγωνικών μονάδων ( $\text{BO}_3$ ). Παράλληλα η μείωση της  $T_g$  για τιμές  $x > 0.3$  συνδέεται με τη δημιουργία του δεσμού B-O<sup>-</sup> τριγωνικών βορίων που είναι οι βορικές μονάδες που ευνοούνται πλέον στη νέα αλλαγή του αριθμού σύνταξης. Οι μονάδες αυτές (τριγωνικές βορικές με 1, 2 ή και 3 αγεφύρωτα οξυγόνα) μέσω της δημιουργίας τους, αποπολυμερίζουν το ομοιοπολικό βορικό δικτύωμα και επομένως μειώνουν εκ νέου την  $T_g$ .

### **6.1.2 Θερμοκρασία υαλώδους μετάβασης υαλοποιημένων συστημάτων**

Στην **Εικόνα 6.2**, παρατίθενται ενδεικτικά οι καμπύλες της διαφορικής θερμικής ανάλυσης (DTA) των υάλων Glass@ZenithCu<sub>x</sub>. Οι καμπύλες αυτές παρουσιάζουν χαρακτηριστικές μεταβολές, οι οποίες αποδίδονται: α) στη θερμοκρασία υαλώδους μετάβασης ( $T_g$ : αλλαγή της κλίσης της καμπύλης, η οποία δείχνεται με βέλος στην

**Εικόνα 6.2)**, β) στην κρυστάλλωση ( $T_c$ : εξώθερμη κορυφή) και γ) στην τήξη ( $T_m$ : ενδόθερμη κορυφή). Οι τιμές των χαρακτηριστικών θερμοκρασιών ( $T_g$ ,  $T_c$  και  $T_m$ ) καθώς και η θερμοκρασιακή διαφορά  $T_c - T_g$  όλων των συστημάτων που παρασκευάστηκαν και μελετήθηκαν μέσω της διαφορικής θερμικής ανάλυσης δίνονται στον **Πίνακα 6-1**, οι αντίστοιχες καμπύλες δίνονται στο **Παράρτημα Γ (Εικόνες Γ.1 έως Γ.4)**.



**Εικόνα 6.2:** Καμπύλες διαφορικής θερμικής ανάλυσης των υάλων Glass@ZenithCu<sub>x</sub>.

**Πίνακας 6-1:** Τιμές των χαρακτηριστικών θερμοκρασιών ( $T_g$ ,  $T_c$  και  $T_m$ ) των παρασκευασθέντων υάλων.

Κωδ. δείγματος	κβ αναλογία $0.30Li_2O \cdot 0.70B_2O_3$ / Zenith-N	$T_g$ (°C)	$T_c$ (°C)	$T_m$ (°C)	$T_c - T_g$ (°C)
LiBglass	100 / 0	493	558(657)	845 (782)	65
Glass@Zenith_5	95 / 5	489	627	830-860	138
Glass@Zenith_30	70 / 30	482	742	-	260
Glass@Zenith_60	40 / 60	493	-	-	-
Κωδ. δείγματος	κβ αναλογία $0.30Li_2O \cdot 0.70B_2O_3$ / Zenith-N_Cu <sup>2+</sup>	$T_g$ (°C)	$T_c$ (°C)	$T_m$ (°C)	$T_c - T_g$ (°C)
Glass@ZenithCu_5	95 / 5	489	634	882	145
Glass@ZenithCu_30	70 / 30	482	737	-	255
Glass@ZenithCu_60	40 / 60	492	-	-	-
Κωδ. δείγματος	κβ αναλογία $0.30Li_2O \cdot 0.70B_2O_3$ / Zenith-N_Pb <sup>2+</sup>	$T_g$ (°C)	$T_c$ (°C)	$T_m$ (°C)	$T_c - T_g$ (°C)
Glass@ZenithPb_5	95 / 5	489	634	830-875	145
Glass@ZenithPb_30	70 / 30	482	734	-	252
Glass@ZenithPb_60	40 / 60	492	-	-	-
Κωδ. δείγματος	κβ αναλογία $0.30Li_2O \cdot 0.70B_2O_3$ / Perlite_Cu <sup>2+</sup>	$T_g$ (°C)	$T_c$ (°C)	$T_m$ (°C)	$T_c - T_g$ (°C)
Glass@PerliteCu_5	95 / 5	493	624	830-880	131
Glass@PerliteCu_30	70 / 30	485	712	820	227
Glass@PerliteCu_60	40 / 60	474	-	-	-
Κωδ. δείγματος	κβ αναλογία $0.30Li_2O \cdot 0.70B_2O_3$ / Perlite_Pb <sup>2+</sup>	$T_g$ (°C)	$T_c$ (°C)	$T_m$ (°C)	$T_c - T_g$ (°C)
Glass@PerlitePb_5	95 / 5	490	636	890	146
Glass@PerlitePb_30	70 / 30	485	744	824	259
Glass@PerlitePb_60	40 / 60	480	-	-	-

Από τις καμπύλες της διαφορικής θερμικής ανάλυσης, αλλά και από τις τιμές των χαρακτηριστικών θερμοκρασιών που δίνονται στον **Πίνακα 6-1**, παρατηρούμε πως σε

όλα τα συστήματα η επίδραση των αργιλοπυριτικών ορυκτών (Zenith-N και Περλίτης) έχει παρόμοια αποτελέσματα. Με την αύξηση της περιεκτικότητας σε αργιλοπυριτικό ορυκτό η θερμοκρασία υαλώδους μετάβασης παραμένει σχεδόν αμετάβλητη, ενώ αντίθετα η θερμοκρασία κρυστάλλωσης αυξάνει σημαντικά. Επίσης, η ένταση της εξώθερμης κορυφής που υποδηλώνει τη θερμοκρασία κρυστάλλωσης, μειώνεται με την αύξηση της περιεκτικότητας σε αργιλοπυριτικά ορυκτά και το πλάτος της αυξάνεται. Όμως για περιεκτικότητα σε αργιλοπυριτικά ορυκτά 60%κβ ( $x=60$ ), η κορυφή αυτή δεν εμφανίζεται. Τέλος, η ενδόθερμη κορυφή, η οποία υποδηλώνει τη θερμοκρασία τήξης, εμφανίζεται σε υψηλότερες θερμοκρασίες για περιεκτικότητα σε αργιλοπυριτικά ορυκτά 5%κβ, ενώ για υψηλότερες περιεκτικότητες, 30 και 60%κβ, δεν είναι διακριτή.

Επίσης, η θερμοκρασιακή διαφορά ( $T_c-T_g$ ) αυξάνει με την αύξηση της περιεκτικότητας σε αργιλοπυριτικά ορυκτά, γεγονός που υποδηλώνει την αύξηση της ικανότητας σχηματισμού υάλου. Είναι γνωστό πως η ικανότητα σχηματισμού υάλου (Glass Forming Ability - GFA) συνδέεται με το θερμοκρασιακό εύρος της υπέρψυκτης περιοχής ( $T_c-T_g$ ): Όσο μεγαλύτερο είναι το θερμοκρασιακό εύρος της περιοχής αυτής, τόσο μεγαλύτερη είναι η ικανότητα σχηματισμού υάλου [222-224].

Συνοψίζοντας λοιπόν όσον αφορά την θερμική συμπεριφορά των παρασκευασθέντων υάλων, υποδεικνύεται ότι η προσθήκη των αργιλοπυριτικών ορυκτών στην βορική ύαλο λιθίου έχει θετική επίδραση στην ικανότητα σχηματισμού υάλου και δεν επηρεάζει σε σημαντικό βαθμό τις κρίσιμες για την παραγωγή και επεξεργασία θερμοκρασίες,  $T_m$  και  $T_g$ . Επίσης η διατήρηση της θερμοκρασίας υαλώδους μετάβασης περίπου στην ίδια τιμή ( $\pm 5^\circ\text{C}$ ) υποδηλώνει ότι η υαλώδης δομή διατηρεί την ίδια ικανότητα ιξώδους ροής γεγονός που μπορεί να οφείλεται στην κοινή επίδραση των βορικών και αλουμινοπυριτικών μονάδων. Περισσότερες μονάδες  $\text{B-O}^-$  οδηγούν σε μείωση της  $T_g$ , από την άλλη όμως οι γέφυρες  $\text{Si-O-Si}$  και  $\text{Si-O-Al}$  οδηγούν σε αύξηση της  $T_g$ . Αν και η συμπεριφορά αυτή χρήζει λεπτομερέστερης μελέτης, σε αυτή τη φάση μπορεί να ειπωθεί ότι η  $T_g$  διατηρείται σχεδόν σταθερή λόγω της συν-επίδρασης στη δομή των δημιουργούμενων βορικών και πυριτικών μονάδων που τείνουν σε μείωση ή αύξηση της  $T_g$  αντίστοιχα.

## 6.2 Πυκνότητα - Συντελεστής θερμικής διαστολής

Ο συντελεστής θερμικής διαστολής, όπως και η πυκνότητα, είναι δυο πολύ σημαντικές ιδιότητες των υάλων καθώς άμεσα ή έμμεσα επηρεάζουν όλες τις εμπορικές εφαρμογές των υάλων και πολλές φορές περιορίζουν τη χρησιμότητα συγκεκριμένων υάλων. Η κατανόηση των ιδιοτήτων αυτών συνδέεται με την ατομική δομή των υάλων και είναι ουσιώδης, καθώς μπορεί να οδηγήσει στη δημιουργία υάλων με συγκεκριμένες ιδιότητες.

### 6.2.1 Πυκνότητα βορικών και πυριτικών υάλων

Στις πυριτικές υάλους, η προσθήκη αλκαλικών ιόντων (υαλοτροποποιητών) έχει ως αποτέλεσμα την αύξηση της πυκνότητας των υάλων αυτών [225]. Η αύξηση αυτή οφείλεται στη δημιουργία μιας περισσότερο συμπαγούς δομής εξαιτίας της εισαγωγής στο υαλώδες δίκτυο νέων ατόμων, τα οποία καλύπτουν τα ανοίγματα της δομής. Η πυκνότητα για το υαλώδες οξείδιο του πυριτίου ( $v\text{-SiO}_2$ ) είναι  $2.20\text{g/cm}^3$  και αυξάνει με την προσθήκη οξειδίων υαλοτροποποιητών ακολουθώντας τη σειρά  $\text{Li} < \text{Na} < \text{K} < \text{Rb} < \text{Cs}$  [23].

Στις βορικές υάλους από την άλλη, η πυκνότητα, όπως και άλλες ιδιότητες των υάλων αυτών, δεν ακολουθεί γραμμική συμπεριφορά. Αρχικά, η προσθήκη αλκαλικών ιόντων (υαλοτροποποιητών) έχει ως αποτέλεσμα την αύξηση της πυκνότητας, και στη συνέχεια, τη μείωσή της. Η συμπεριφορά αυτή οφείλεται στον σχηματισμό βορικών τετραεδρικών μονάδων σε βάρος των βορικών τριγωνικών μονάδων και στη συνέχεια, στη δημιουργία εκ νέου τριγωνικών βορικών μονάδων σε βάρος των τετραεδρικών. Είναι λογικό, ότι όταν εισάγονται στις βορικές υάλους τετραεδρικές μονάδες (περισσότερες συνδέσεις ανά άτομο βορίου) οι υάλοι αυτές να εμφανίζουν υψηλότερη πυκνότητα.

Στις βοριο-πυριτικές υάλους σταθερής περιεκτικότητας σε αλκάλιο η τιμή της πυκνότητας σε σχέση με την περιεκτικότητα σε βόριο εμφανίζει αρχικά μια αύξηση και στη συνέχεια μειώνεται [226]. Η συμπεριφορά αυτή εξηγείται αν ληφθεί υπόψη πως μια αλκαλική πυριτική υάλος (χωρίς βόριο) έχει δεδομένη πυκνότητα και περιέχει ένα δεδομένο αριθμό αγεφύρωτων οξυγόνων. Με την προσθήκη μικρού ποσοστού  $\text{B}_2\text{O}_3$ , μέρος των αγεφύρωτων οξυγόνων ( $\text{Si-O}^\ominus$ ) θα μετατραπούν σε γεφυρωμένα για να

επιτρέψουν τον μετασχηματισμό των τριγωνικών βορικών μονάδων ( $B\text{O}_3$ ) σε βορικά τετράεδρα ( $B\text{O}_4$ ). Με την προσθήκη μεγαλύτερου ποσοστού  $B_2\text{O}_3$ , τα αγεφύρωτα οξυγόνα αρχίζουν να εκλείπουν και η πυκνότητα αυξάνει. Σε συγκεκριμένη περιεκτικότητα σε  $B_2\text{O}_3$  (όπου ο λόγος οξυγόνο προς βόριο-πυρίτιο είναι 2) δεν υπάρχουν πλέον αγεφύρωτα οξυγόνα και η προσθήκη επιπλέον ποσότητας  $B_2\text{O}_3$  έχει ως αποτέλεσμα τα άτομα του βορίου να παραμένουν ως τριγωνικές βορικές μονάδες. Η σύνδεση των βορίων μέσω τριών δεσμών (τριγωνικές βορικές μονάδες) αντί των τεσσάρων (τετραεδρικές βορικές μονάδες) έχει ως αποτέλεσμα μια “χαλάρωση” της δομής και τη μείωση της πυκνότητας [226].

### **6.2.2 Συντελεστής θερμικής διαστολής βορικών και πυριτικών υάλων**

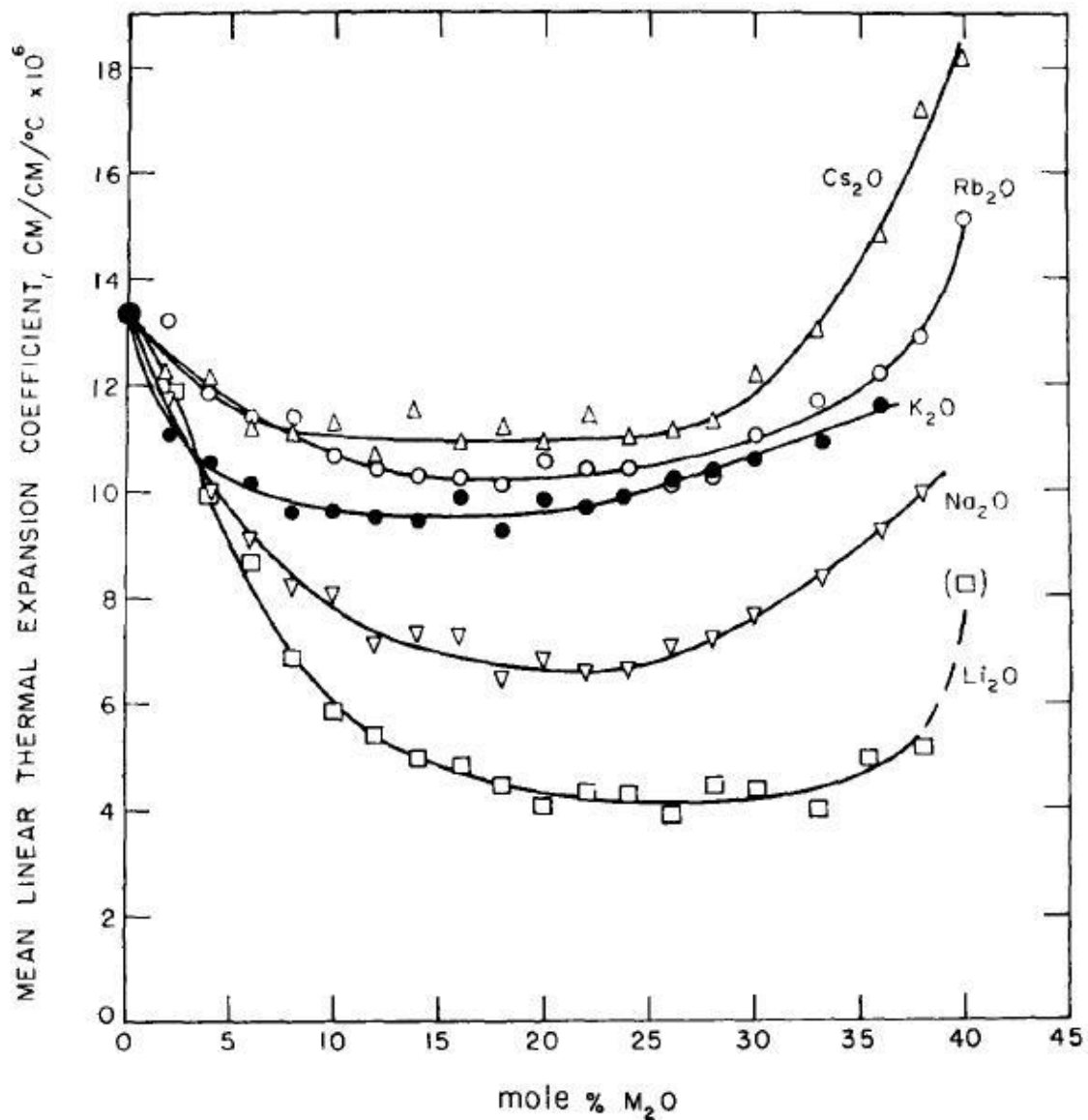
Η θερμική διαστολή των υάλων, όπως και άλλων υλικών, είναι ανάλογη της αύξησης της θερμοκρασίας. Αντίστοιχα, μείωση της θερμοκρασίας επιφέρει τη συρρίκνωση των υάλων. Το μέγεθος της διαστολής ή της συρρίκνωσης για δεδομένη αύξηση ή μείωση της θερμοκρασίας εξαρτάται από τη σύσταση των υάλων.

Ο όγκος ενός υλικού αυξάνει με την αύξηση της θερμοκρασίας εξαιτίας της αύξησης του εύρους των δονήσεων των ατόμων. Η αύξηση αυτή συνδέεται με την αύξηση των ενδοατομικών αποστάσεων και με την αύξηση των γωνιών των δεσμών. Στις υάλους, το φαινόμενο αυτό είναι υπεύθυνο για το σχεδόν ευθύγραμμο τμήμα των καμπύλων θερμικής διαστολής, το οποίο εκτείνεται έως τη χαμηλότερη θερμοκρασία ανόπτησης και καθορίζει το τέλος της περιοχής της ελαστικής συμπεριφοράς [227].

Το υαλώδες οξείδιο του πυριτίου ( $v\text{-SiO}_2$ ) εμφανίζει αρνητικό συντελεστή θερμικής διαστολής σε ένα περιορισμένο εύρος θερμοκρασιών [23]. Ο αρνητικός συντελεστής της θερμικής διαστολής θεωρείται ότι προέρχεται από τη δυνατότητα του πυριτικού πλέγματος να απορροφά τη διαστολή του πλέγματος μέσω κάμψης των δεσμών στα ανοίγματα της δομής. Η προσθήκη αλκαλικών ιόντων στο οξείδιο του πυριτίου “γεμίζει” τα ανοίγματα, εμποδίζοντας τις κάμψεις των δεσμών και συνεπώς έχει ως αποτέλεσμα την αύξηση του συντελεστή θερμικής διαστολής. Ο συντελεστής θερμικής διαστολής των διαδικών πυριτικών υάλων αλκαλίων αυξάνει με την αύξηση της περιεκτικότητας σε αλκάλιο, ενώ για την ίδια περιεκτικότητα σε αλκάλιο αυξάνει κατά τη σειρά  $K > Na > Li$  [228].



Στις βορικές υάλους αλκαλίων με την αύξηση της περιεκτικότητας σε αλκάλιο – υαλοτροποποιητή ο συντελεστής θερμικής διαστολής αρχικά μειώνεται και στη συνέχεια αυξάνεται. Στην **Εικόνα 6.3**, δίνεται ο συντελεστής θερμικής διαστολής συναρτήσει της περιεκτικότητας σε αλκάλιο (mole%  $M_2O$ ) για το θερμοκρασιακό εύρος 25 έως  $-196$  °C, όπως δημοσιεύτηκε από τους Uhlmann και Shaw [229]. Στην εργασία τους, οι Uhlmann και Shaw υποστηρίζουν πως οι μεταβολές στον συντελεστή θερμικής διαστολής συνδέονται με τις μεταβολές της δομής των βορικών υάλων. Έτσι, το ευρύ ελάχιστο στις τιμές του συντελεστή θερμικής διαστολής (**Εικόνα 6.3**) πιθανώς να οφείλεται στον ανταγωνισμό δυο φαινομένων: του σχηματισμού βορικών τετραέδρων, ο οποίος τείνει να



**Εικόνα 6.3:** Συντελεστής θερμικής διαστολής βορικών υάλων αλκαλίων σαν συνάρτηση της περιεκτικότητας σε αλκάλιο [229].

μειώσει τον συντελεστή της θερμικής διαστολής και της εισαγωγής στο πλέγμα κατιόντων – υαλοτροποποιητών, η οποία τείνει να αυξήσει τον συντελεστή θερμικής διαστολής. Με τη μείωση του σχηματισμού νέων τετραεδρικών βορικών μονάδων (σε περιεκτικότητα κοντά στο 30% mole  $M_2O$ ), η επίδραση της προσθήκης των κατιόντων φαίνεται να υπερισχύει και ο συντελεστής θερμικής διαστολής αυξάνεται. Η επίδραση αυτή πιθανώς ενισχύεται και από την εισαγωγή σημαντικού αριθμού αγεφύρωτων οξυγόνων. Το μέγεθος του κατιόντος – υαλοτροποποιητή επηρεάζει και αυτό τον συντελεστή θερμικής διαστολής. Φαίνεται πως όσο μεγαλύτερο είναι το κατιόν, τόσο μεγαλύτερη επίδραση έχει στον συντελεστή της θερμικής διαστολής. Η επίδραση αυτή πιθανώς να συνδέεται με το “γέμισμα” των ανοιγμάτων του βορικού πλέγματος.

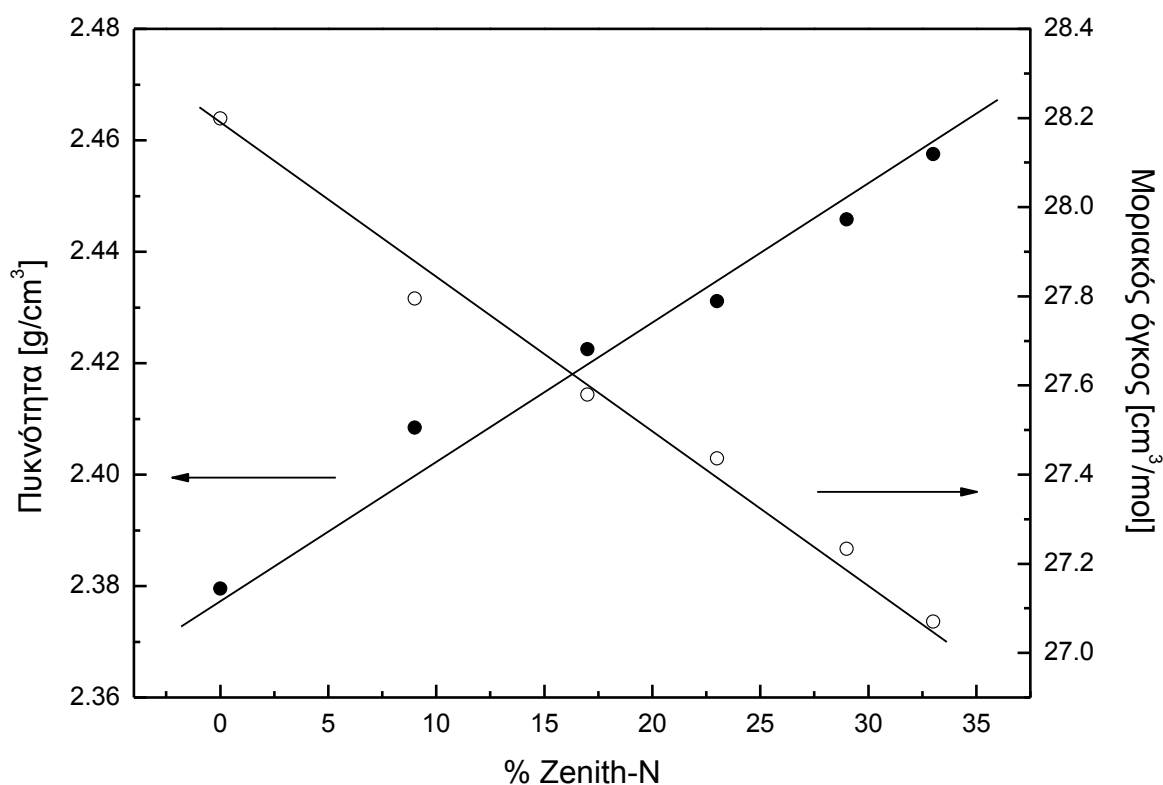
Σε μεταγενέστερη εργασία, ο Shelby [80] συνδέει την παρατηρούμενη συμπεριφορά του συντελεστή θερμικής διαστολής με τις δομικές μεταβολές που συμβαίνουν στις αλκαλικές βορικές υάλους, έτσι όπως αυτές έχουν παρουσιαστεί στην εργασία του Griscom [230]. Στην εργασία αυτή παρουσιάζονται οι τιμές του συντελεστή θερμικής διαστολής συναρτήσει της περιεκτικότητας σε αλκάλιο για το θερμοκρασιακό εύρος 100 έως 200 °C. Οι τιμές αυτές παρουσιάζουν ελάχιστο για περιεκτικότητα σε αλκάλιο περίπου 20%mol. Στην περιεκτικότητα αυτή, συμβαίνουν αρκετές μεταβολές: εξαφανίζονται οι βοροξολικοί δακτύλιοι, εμφανίζονται οι διβορικές μονάδες και η συγκέντρωση των τετραεδρικών μονάδων παρουσιάζει μέγιστο. Οι μεταβολές αυτές μπορούν να συνδεθούν με το παρατηρούμενο ελάχιστο του συντελεστή θερμικής διαστολής. Δομικές μελέτες με Raman και IR [89, 119] έχουν δείξει ότι η δομή των βορικών υάλων αλκαλίων εξαρτάται σε μεγάλο βαθμό από το είδος του κατιόντος οδηγώντας στο σχηματισμό πολύ διαφορετικών υαλωδών πλεγμάτων. Το γεγονός αυτό φαίνεται ότι δημιουργεί τις παρατηρούμενες διαφορές στην εξάρτηση του συντελεστή θερμικής διαστολής από το %mol του τροποποιητή ανάμεσα στις διαφορετικές υάλους αλκαλίων (**Εικόνα 6.3**).

### **6.2.3 Πυκνότητα – Συντελεστής θερμικής διαστολής υαλοποιημένων συστημάτων**

Στην **Εικόνα 6.4** παρουσιάζονται οι τιμές της πυκνότητας και του μοριακού όγκου των υάλων Glass@Zenith\_xb συναρτήσει της %κβ περιεκτικότητας σε μονιμοριλλονίτη. Είναι εμφανής η σχεδόν γραμμική αύξηση της πυκνότητας με την αύξηση της %κβ

περιεκτικότητας σε άργιλο. Η αύξηση αυτή μπορεί να αποδοθεί στην εισαγωγή στο υαλώδες δικτύωμα βαρύτερων ατόμων, όπως αυτών του πυριτίου και του αλουμινίου αλλά επίσης και στη δημιουργία ενός συνεκτικότερου υαλώδους δικτυώματος λόγω της παρουσίας των οξειδίων  $\text{SiO}_2$  και  $\text{Al}_2\text{O}_3$ . Το δεύτερο συνάγεται και από την συμπεριφορά του μοριακού όγκου των υάλων αυτών, ο οποίος μειώνεται με την αύξηση της περιεκτικότητας σε άργιλο.

Στους Πίνακες 6-2 και 6-3 δίνονται οι τιμές της πυκνότητας των βορικών υάλων λιθίου που έχουν παρασκευαστεί με την προσθήκη αργίλου και αργίλου που έχει προσροφήσει ιόντα χαλκού ή μολύβδου (Glass@Zenith\_x, Glass@ZenithCu\_x και Glass@ZenithPb\_x) και με την προσθήκη περλίτη που έχει προσροφήσει ιόντα χαλκού ή μολύβδου (Glass@PerliteCu\_x και Glass@PerlitePb\_x), αντίστοιχα. Και σε αυτά τα συστήματα οι τιμές της πυκνότητας αυξάνουν με την αύξηση της περιεκτικότητας σε αργιλοπυριτικά ορυκτά. Η αύξηση αυτή είναι αναμενόμενη αν λάβουμε υπόψη την εισαγωγή στην υαλώδη δομή βαρύτερων ατόμων, κυρίως πυριτίου και αλουμινίου, που προέρχονται από τα αργιλοπυριτικά ορυκτά.



**Εικόνα 6.4:** Πυκνότητες των υάλων Glass@SWy\_x συναρτήσει της %κβ περιεκτικότητας σε μοντμοριλλονίτη.

**Πίνακας 6-2:** Πυκνότητες των βορικών υάλων λιθίου που έχουν παρασκευαστεί με την προσθήκη μοντμοριλλονίτη και μοντμοριλλονίτη που έχει προσροφήσει ιόντα χαλκού ή μολύβδου.

Κωδ. δείγματος	d (g/cm <sup>3</sup> )	Κωδ. δείγματος	d (g/cm <sup>3</sup> )	Κωδ. δείγματος	d (g/cm <sup>3</sup> )
Glass@Zenith_5	2.24	Glass@ZenithCu_5	2.24	Glass@ZenithPb_5	2.25
Glass@Zenith_30	2.31	Glass@ZenithCu_30	2.34	Glass@ZenithPb_30	2.35
Glass@Zenith_60	2.41	Glass@ZenithCu_60	2.39	Glass@ZenithPb_60	2.46

**Πίνακας 6-3:** Πυκνότητες των βορικών υάλων λιθίου που έχουν παρασκευαστεί με την προσθήκη περλίτη που έχει προσροφήσει ιόντα χαλκού ή μολύβδου.

Κωδ. δείγματος	d (g/cm <sup>3</sup> )	Κωδ. δείγματος	d (g/cm <sup>3</sup> )
Glass@PerliteCu_5	2.30	Glass@PerlitePb_5	2.26
Glass@PerliteCu_30	2.35	Glass@PerlitePb_30	2.32
Glass@PerliteCu_60	2.42	Glass@PerlitePb_60	2.39

Στην **Εικόνα 6.5** παρουσιάζονται οι καμπύλες της θερμικής διαστολής σαν συνάρτηση της θερμοκρασίας των υάλων Glass@PerliteCu\_x και Glass@PerlitePb\_x. Από τις καμπύλες αυτές χρησιμοποιώντας την σχέση:

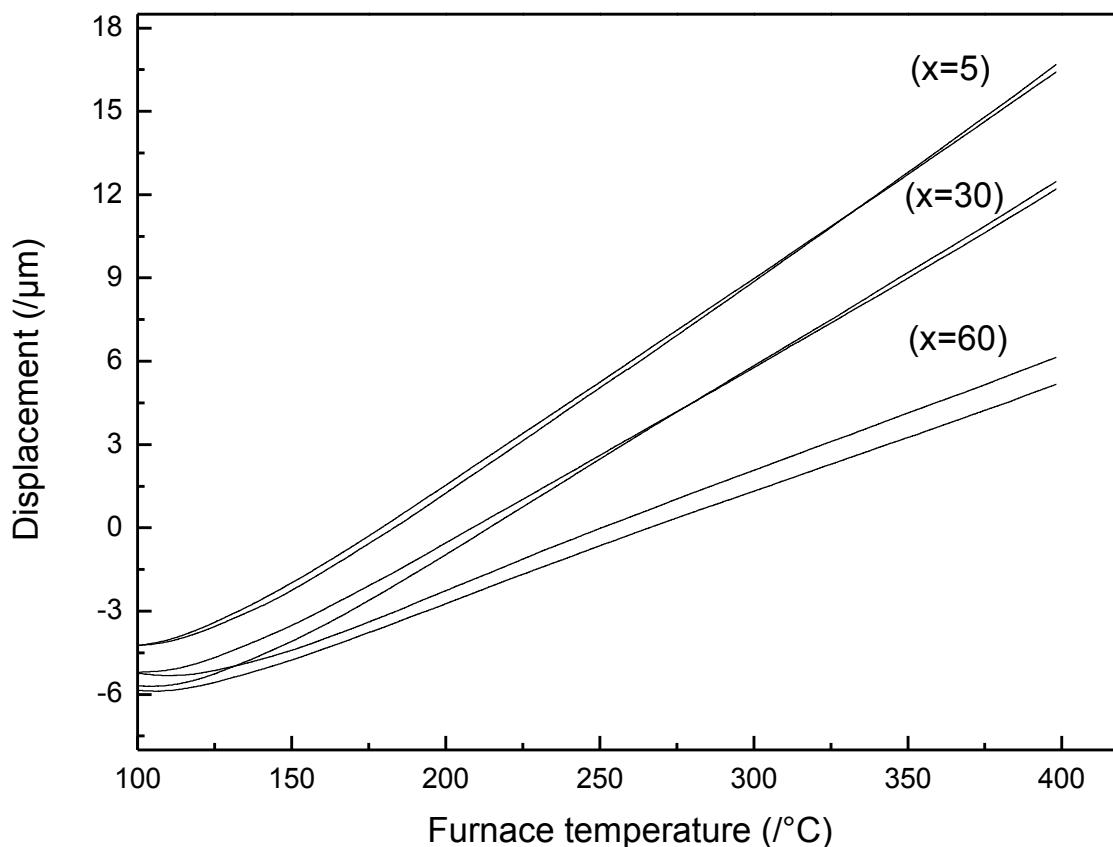
$$a = \left( \frac{\Delta L}{L_0} \cdot \frac{1}{\Delta T} \right) \cdot 10^{-6} \quad (6.2),$$

όπου  $L_0$  = το αρχικό μήκος του δοκιμίου

$\Delta L$  = η αύξηση του μήκους με την αύξηση της θερμοκρασίας κατά  $\Delta T$

υπολογίστηκαν οι συντελεστές θερμικής διαστολής των υάλων αυτών, οι οποίοι δίνονται στον **Πίνακα 6-4**. Στον **Πίνακα 6-4** δίνονται και οι συντελεστές της θερμικής διαστολής των υάλων Glass@Zenith\_xb, που υπολογίστηκαν από τις καμπύλες διαστολής των πειραμάτων διλατομετρίας (οι καμπύλες αυτές δίνονται στο **Παράρτημα Γ, Εικόνα Γ.5**). Από τις τιμές αυτές παρατηρείται πως η αύξηση της περιεκτικότητας σε περλίτη ή άργιλο αντίστοιχα έχει ως αποτέλεσμα τη μείωση του συντελεστή θερμικής διαστολής των υάλων αυτών. Επίσης τα συστήματα Glass@PerliteCu\_x και Glass@PerlitePb\_x παρουσιάζουν χαμηλότερο συντελεστή θερμικής διαστολής σε σχέση με το σύστημα Glass@Zenith\_xb. Πιο συγκεκριμένα, η ύαλος Glass@Zenith\_33b, η οποία περιέχει

33%κβ άργιλο και είναι συγκρίσιμη με τις υάλους Glass@PerliteCu\_30 και Glass@PerlitePb\_30, έχει συντελεστή θερμικής διαστολής 5.43, ενώ οι τελευταίες έχουν συντελεστή θερμικής διαστολής 3.23 και 3.42 αντίστοιχα.



**Εικόνα 6.5:** Καμπύλες θερμικής διαστολής των υάλων Glass@PerliteCu\_x και Glass@PerlitePb\_x σαν συνάρτηση της θερμοκρασίας.

**Πίνακας 6-4:** Συντελεστής θερμικής διαστολής των υάλων Glass@Zenith\_xb, Glass@PerliteCu\_x και Glass@PerlitePb\_x, στην θερμοκρασιακή περιοχή 150-400°C.

Κωδ. δείγματος	$\alpha \cdot 10^{-6}$ (150-400°C)	Κωδ. δείγματος	$\alpha \cdot 10^{-6}$ (150-400°C)
Glass@Zenith_0b	7.42	Glass@PerliteCu_5	3.80
Glass@Zenith_9b	6.85	Glass@PerlitePb_5	3.89
Glass@Zenith_17b	6.60	Glass@PerliteCu_30	3.23
Glass@Zenith_23b	6.44	Glass@PerlitePb_30	3.42
Glass@Zenith_29b	5.90	Glass@PerliteCu_60	2.04
Glass@Zenith_33b	5.43	Glass@PerlitePb_60	2.18

Τα αποτελέσματα αυτά μπορούν να εξηγηθούν με βάση τα όσα είναι γνωστά για τον συντελεστή θερμικής διαστολής των βορικών και των πυριτικών υάλων. Οι πυριτικές υάλτοι σε γενικές γραμμές εμφανίζουν χαμηλότερο συντελεστή θερμικής διαστολής από τις βορικές υάλτους, αυτός είναι και ο λόγος που η προσθήκη των αργιλοπυριτικών ορυκτών στην αρχική βορική υάλτο έχει ως αποτέλεσμα τη μείωση του συντελεστή της θερμικής διαστολής. Ο λόγος που οι πυριτικές υάλτοι εμφανίζουν μικρότερο συντελεστή θερμικής διαστολής από τις βορικές υάλτους σχετίζεται με την δομή των υάλτων αυτών. Στις πυριτικές υάλτους, η βασική δομική μονάδα είναι το πυριτικό τετράεδρο, ενώ στις βορικές υάλτους, η βασική δομική μονάδα είναι τα τριγωνικά βόρια. Εφόσον λοιπόν στις πυριτικές υάλτους έχουμε 4 συνδέσεις σε κάθε δομική μονάδα σε αντίθεση με τις βορικές υάλτους, όπου έχουμε 3 συνδέσεις ανά δομική μονάδα, περιμένουμε οι πυριτικές υάλτοι να έχουν μια περισσότερο συνεκτική δομή, η οποία επηρεάζεται λιγότερο από την μεταβολή της θερμοκρασίας.

Η διαφορά στο συντελεστή θερμικής διαστολής που παρουσιάζουν τα συστήματα Glass@Zenith\_xb και Glass@PerliteCu\_x (ή Glass@PerlitePb\_x) οφείλεται στην ύπαρξη του οξειδίου του νατρίου ή του οξειδίου του λιθίου αντίστοιχα ως κύριο τροποποιητικό κατιόν (βλέπε Πίνακες 5-2 και 5-4). Η χρήση του οξειδίου του λιθίου ως τροποποιητικό κατιόν σε σχέση με τα υπόλοιπα αλκάλια δίνει τον χαμηλότερο συντελεστή θερμικής διαστολής στις πυριτικές και στις βορικές υάλτους. Έτσι λοιπόν οι υάλτοι του συστήματος Glass@Zenith\_xb, που περιέχουν ως κύριο τροποποιητικό κατιόν το  $\text{Na}^{2+}$ , παρουσιάζουν υψηλότερο συντελεστή θερμικής διαστολής από τις υάλτους των συστημάτων Glass@PerliteCu\_x και Glass@PerlitePb\_x, που περιέχουν ως κύριο τροποποιητικό κατιόν το  $\text{Li}^{2+}$ .

### 6.3 Χημική Ανθεκτικότητα

Η χημική ανθεκτικότητα, είναι μια κρίσιμη ιδιότητα των υάλτων, είτε πρόκειται για υάλτους που χρησιμοποιούνται στην καθημερινότητα, όπως ποτήρια, μπουκάλια ή κάποια διακοσμητικά οικιακά είδη, είτε πρόκειται για τεχνολογικά προηγμένες υάλτους, όπως ίνες, φακούς και εργαστηριακά σκεύη. Στην πρώτη περίπτωση, η χημική ανθεκτικότητα

μπορεί να είναι απλά θέμα αισθητικής καθώς οι θαμπές επιφάνειες δεν κολακεύουν τα γυάλινα σκεύη. Στην δεύτερη όμως περίπτωση, η χημική ανθεκτικότητα καθορίζει τη λειτουργικότητα των υάλων αυτών και, επομένως, και τη χρησιμότητά τους. Αν και υπάρχει πληθώρα πειραματικών διαδικασιών για τη μελέτη της χημικής ανθεκτικότητας των υάλων, η περισσότερο χρησιμοποιούμενη διαδικασία είναι αυτή που περιγράφεται στους **τομείς 1.3.4 και 3.5.4**. Στον τομέα αυτό, αρχικά παρουσιάζεται η χημική ανθεκτικότητα των βορικών και των πυριτικών υάλων και στη συνέχεια, ακολουθούν τα πειραματικά αποτελέσματα για τα υαλοποιημένα συστήματα καθώς και μια συζήτηση πάνω στα αποτελέσματα αυτά.

### **6.3.1 Χημική ανθεκτικότητα πυριτικών υάλων**

Οι πυριτικές ύαλοι παρουσιάζουν πολύ καλή χημική ανθεκτικότητα καθώς είναι σχεδόν απρόσβλητες από την υγρασία που υπάρχει στην ατμόσφαιρα. Από πειράματα χημικής διαλυτότητας, έχει βρεθεί πως η διαλυτότητα των πυριτικών υάλων σε υδατικά διαλύματα εξαρτάται από τη σύσταση των υάλων καθώς και από τις πειραματικές παραμέτρους: λόγος επιφάνειας υάλου προς τον όγκο του διαλύματος, pH / θερμοκρασία διαλύματος, είδος διαλύματος και συχνότητα ανανέωσης του [225].

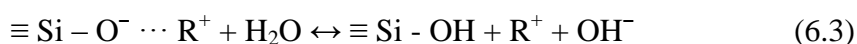
Είναι γνωστό πως οι πυριτικές ύαλοι αλκαλίων εμφανίζουν χαμηλότερη χημική ανθεκτικότητα από το καθαρό υαλώδες οξείδιο του πυριτίου. Αύξηση της περιεκτικότητας σε αλκάλια μειώνει τη χημική ανθεκτικότητα των πυριτικών υάλων. Επίσης, σημαντικό ρόλο στη χημική ανθεκτικότητα των αλκαλικών πυριτικών ιόντων παίζει και το μέγεθος των αλκαλικών κατιόντων: καθώς όσο μικρότερο είναι το αλκαλικό κατιόν, τόσο μικρότερη είναι η μείωση της χημικής ανθεκτικότητας [231].

Ο μηχανισμός των αντιδράσεων που συμβαίνουν όταν μια πυριτική ύαλος έρχεται σε επαφή με ένα υδατικό διάλυμα περιλαμβάνει τη διάλυση των αλκαλικών ιόντων στο διάλυμα και τον σχηματισμό ενός επιφανειακού στρώματος ελλειμματικού σε αλκάλια. Ο σχηματισμός αυτού του στρώματος, συνήθως, έχει ως αποτέλεσμα τη μείωση του ρυθμού διάλυσης των αλκαλικών ιόντων, καθώς λειτουργεί σαν ένα φράγμα μέσω του οποίου τα αλκαλικά ιόντα πρέπει να διαχυθούν προτού διαλυθούν στο διάλυμα. Πειράματα περίθλασης ακτίνων-X έχουν δείξει πως το πλούσιο σε πυρίτιο στρώμα που σχηματίζεται κατά τη διαδικασία της διάβρωσης είναι περισσότερο κοντά στο υαλώδες οξείδιο του πυριτίου παρά σε κάποια ένυδρη δομή του οξειδίου του πυριτίου [232]. Το πάχος και η

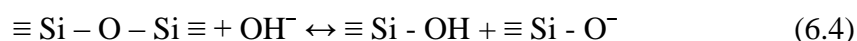
συνοχή του πλούσιου σε πυρίτιο στρώματος εξαρτάται από τη σύσταση των υάλων και για υάλους ίδιας σύστασης εξαρτάται από τις παραμέτρους του πειράματος. Κάτω από τις ίδιες πειραματικές συνθήκες, λεπτότερο στρώμα θα δημιουργηθεί σε μια ύαλο που παρουσιάζει φτωχή χημική ανθεκτικότητα σε σχέση με μια ύαλο που παρουσιάζει καλή χημική ανθεκτικότητα.

Σύμφωνα με τον Charles [233] η διάβρωση των αλκαλικών πυριτικών υάλων από υδατικά διαλύματα μπορεί να περιγραφεί με τρεις χημικές αντιδράσεις:

- (i) Εισχώρηση ενός ‘‘πρωτονίου’’ από το υδατικό διάλυμα στην ύαλο και η διάλυση ενός αλκαλίου (R) στο διάλυμα:



- (ii) Διάρρηξη πυριτικής γέφυρας από το υδροξύλιο:



- (iii) Αντίδραση του μη-γεφυρωμένου οξυγόνου με ένα μόριο νερού δίνει ένα υδροξύλιο, το οποίο μπορεί να επαναλάβει την αντίδραση 5.4 εκ νέου:



Αύξηση της χημικής ανθεκτικότητας των πυριτικών υάλων μπορεί να πραγματοποιηθεί με τη δημιουργία ενός επιφανειακού στρώματος με μειωμένη περιεκτικότητα σε αλκάλια. Το στρώμα αυτό μπορεί να δημιουργηθεί με τη θέρμανση των υάλων αυτών σε περιβάλλον διοξειδίου του θείου (SO<sub>2</sub>) [234] ή με την επιφανειακή εφαρμογή χημικών ενώσεων στις υάλους, οι οποίες σε υψηλές θερμοκρασίες (≈650°C) διαχέονται στο επιφανειακό στρώμα των υάλων και αντιδρούν με τα αλκάλια, σχηματίζοντας ενώσεις όπως το θειικό νάτριο (Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>) [235]. Τα θειικά άλατα, στη συνέχεια, μπορούν να απομακρυνθούν αφήνοντας έτσι ένα επιφανειακό στρώμα φτωχό σε αλκάλια.

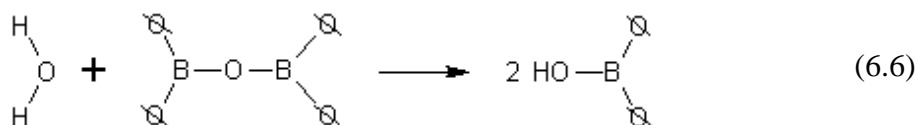
### 6.3.2 Χημική ανθεκτικότητα βορικών υάλων

Οι βορικές ύαλοι παρουσιάζουν σε γενικές γραμμές φτωχή χημική ανθεκτικότητα καθώς προσβάλλονται πολύ εύκολα από την υγρασία που υπάρχει στην ατμόσφαιρα [236]. Ανάλογα με τη σύσταση, οι βορικές ύαλοι μπορούν να παρουσιάσουν μια βελτίωση ή εξασθένηση της χημικής τους ανθεκτικότητας. Έχει παρατηρηθεί πως οι αλκαλικές βορικές ύαλοι παρουσιάζουν μια αύξηση της χημικής ανθεκτικότητας με την αύξηση της περιεκτικότητας σε αλκάλιο, η οποία μεγιστοποιείται για περιεκτικότητα

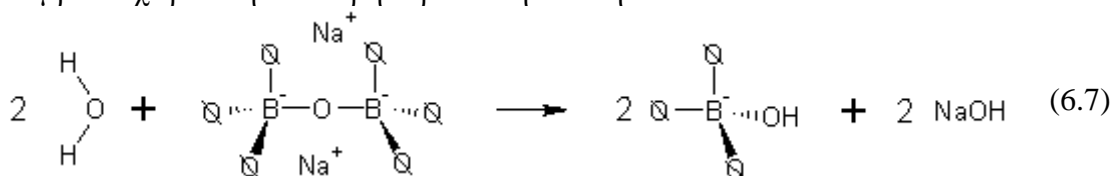


30% mol σε οξείδιο αλκαλίου [237] και στη συνέχεια μειώνεται εκ νέου. Η συμπεριφορά αυτή έχει συνδεθεί με τον σχηματισμό των βορικών τετραεδρικών μονάδων,  $\text{BO}_4$ , καθώς η συγκέντρωση των μονάδων αυτών ακολουθεί την ίδια τάση: δηλαδή, αυξάνει με την αύξηση της περιεκτικότητας σε αλκάλιο, παρουσιάζει ένα μέγιστο για περιεκτικότητα  $\approx 30\%$  mol και στη συνέχεια μειώνεται εκ νέου. Παρόλα αυτά, η χημική ανθεκτικότητα των βορικών υάλων υστερεί σημαντικά από αυτή των πυριτικών υάλων. Ενδεικτικά, η χημική ανθεκτικότητα των βορικών υάλων με διβορική στοιχειομετρία είναι τρεις (3) με τέσσερις (4) τάξεις μεγέθους χαμηλότερη από τη χημική ανθεκτικότητα μιας κοινής πυριτικής υάλου.

Η χαμηλή χημική ανθεκτικότητα των βορικών υάλων οφείλεται στον  $sp^2$  υβριδισμό του βορίου. Τα τριγωνικά άτομα του βορίου που έχουν  $sp^2$  υβριδισμό έχουν ένα ελεύθερο ζεύγος ηλεκτρονίων το οποίο κινείται σε διεύθυνση κάθετη με αυτή του επιπέδου  $\text{BO}_3$ . Το ζεύγος αυτό των ηλεκτρονίων μπορεί να προσβληθεί εύκολα από τα μόρια του νερού, όπως φαίνεται στην πιο κάτω αντίδραση (όπου  $\emptyset$  είναι ένα γεφυρωμένο άτομο οξυγόνου):



Στην περίπτωση των τετραεδρικών βορίων, ο υβριδισμός του βορίου αλλάζει από  $sp^2$  σε  $sp^3$  και η προσβολή των δεσμών B-O από τα μόρια του νερού είναι πιο δύσκολη, καθώς δεν υπάρχει πια το ζεύγος των ελευθέρων ηλεκτρονίων. Η αντίδραση υδρόλυσης που λαμβάνει χώρα στην δεύτερη περίπτωση είναι η πιο κάτω:



Στην περίπτωση αυτή ο μηχανισμός υδρόλυσης συμπεριλαμβάνει και την απομάκρυνση κατιόντων  $\text{Na}^+$  από την υάλου.

Από πειράματα χημικής ανθεκτικότητας βορικών υάλων [237, 238] έχει παρατηρηθεί πως η μεταβολή του βάρους των βορικών υάλων είναι ανάλογη του χρόνου. Αυτή η γραμμική σχέση υποδηλώνει πως η αντίδραση διάλυσης των βορικών υάλων είναι μια αντίδραση πρώτης τάξης, η οποία δεν ελέγχεται από φαινόμενα διάχυσης, όπως συμβαίνει στις πυριτικές υάλους. Έτσι η απώλεια μάζας ανά μονάδα επιφάνειας (Q) μπορεί να εκφραστεί σαν συνάρτηση του ρυθμού διάλυσης ( $D_r$ ) και του χρόνου (t):

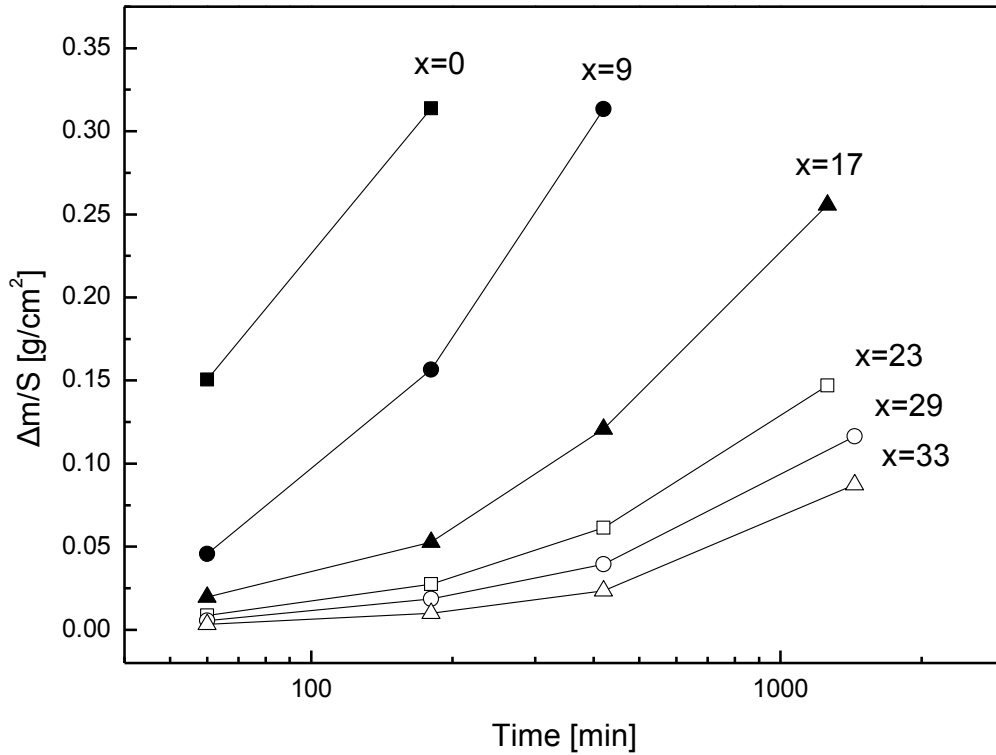
$$Q = D_f \cdot t, \quad (6.8)$$

όπου ο ρυθμός διάλυσης εξαρτάται από την θερμοκρασία και τη σύσταση των υάλων. Επίσης έχει παρατηρηθεί, ότι αύξηση του pH του υδατικού διαλύματος μειώνει τον ρυθμό διάλυσης και συνεπώς αυξάνει τη χημική ανθεκτικότητα στις βορικές υάλους.

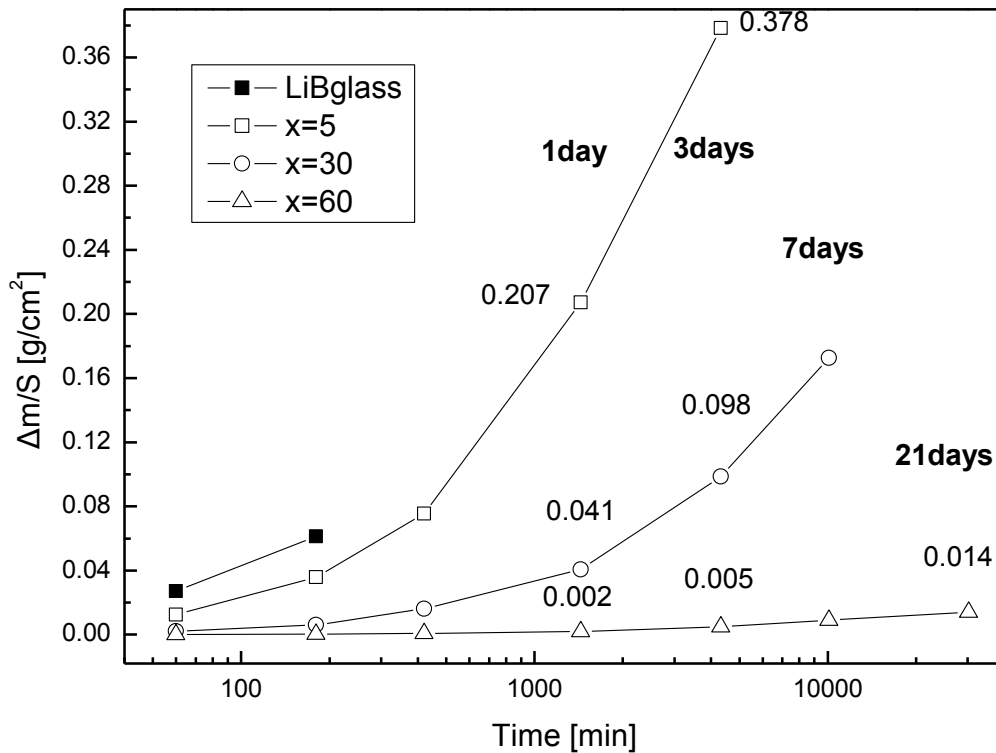
### **6.3.3 Χημική ανθεκτικότητα υαλοποιημένων συστημάτων**

Στην **Εικόνα 6.6** δίνεται η απώλεια μάζας ανά επιφάνεια συναρτήσει του χρόνου των υάλων Glass@SWy\_x, όπως μετρήθηκε από τα πειράματα χημικής ανθεκτικότητας σε απιονισμένο νερό στους 90°C. Για λόγους ευκρίνειας οι τιμές του χρόνου δίνονται σε λογαριθμική κλίμακα. Παρατηρείται πως η απώλεια μάζας ανά επιφάνεια αυξάνει με την αύξηση του χρόνου έκθεσης, ενώ μειώνεται με την αύξηση της περιεκτικότητας σε άργιλο (SWy-2) στην αρχική σύσταση των υάλων. Η αύξηση της απώλειας μάζας ανά επιφάνεια με την αύξηση του χρόνου έκθεσης οφείλεται στη συνεχή διάλυση των βορικών μονάδων και των αλκαλικών ιόντων στο υδατικό διάλυμα, όπως περιγράφηκε στον **τομέα 6.3.2**. Από την άλλη, η μείωση της απώλειας μάζας ανά επιφάνεια με την αύξηση του περιεχομένου σε άργιλο πιθανώς να οφείλεται στον σχηματισμό πυριτικών τετραέδρων και γεφυρών Si-O-B ή Si-O-Si (όπως φάνηκε από τη φασματοσκοπική ανάλυση υπερύθρου και Raman: **τομέας 5.3**). Τα πυριτικά τετράεδρα και οι γέφυρες Si-O-B ή Si-O-Si διαλύονται δυσκολότερα και επομένως αυξάνουν τη συνολική χημική ανθεκτικότητα των υάλων αυτών.

Στην **Εικόνα 6.7**, δίνεται η απώλεια μάζας ανά επιφάνεια συναρτήσει του χρόνου των υάλων Glass@Zenith\_x, όπως μετρήθηκε από τα πειράματα χημικής ανθεκτικότητας σε απιονισμένο νερό στους 90°C. Και σε αυτή την περίπτωση παρατηρείται ότι η απώλεια μάζας ανά επιφάνεια αυξάνει με την αύξηση του χρόνου έκθεσης, ενώ μειώνεται με την αύξηση του περιεχομένου σε άργιλο (Zenith-N) στην αρχική σύσταση των υάλων. Η μείωση της απώλειας μάζας ανά επιφάνεια με την αύξηση του περιεχομένου σε άργιλο (Zenith) υποθέτουμε πως οφείλεται στον σχηματισμό πυριτικών τετραέδρων και γεφυρών Si-O-B ή Si-O-Si (όπως φάνηκε από τη φασματοσκοπική ανάλυση υπερύθρου και Raman: **τομέας 5.4**). Με προσεκτική παρατήρηση των τιμών της απώλειας μάζας ανά επιφάνεια για τους χρόνους έκθεσης μια και τρεις ημέρες διαπιστώνεται ότι η μείωση της απώλειας μάζας είναι κοντά στις δυο τάξεις μεγέθους. Τέτοια μείωση δικαιολογείται



**Εικόνα 6.6:** Απώλεια μάζας ανά επιφάνεια των υάλων Glass@SWy<sub>x</sub>, όπου x η περιεκτικότητα σε μοντμοριλλονίτη SWy-2, σαν συνάρτηση του χρόνου όπως μετρήθηκε από τα πειράματα χημικής ανθεκτικότητας στους 90°C.



**Εικόνα 6.7:** Απώλεια μάζας ανά επιφάνεια των υάλων Glass@Zenith<sub>x</sub>, όπου x η περιεκτικότητα σε Zenith, σαν συνάρτηση του χρόνου όπως μετρήθηκε από τα πειράματα χημικής ανθεκτικότητας στους 90°C.

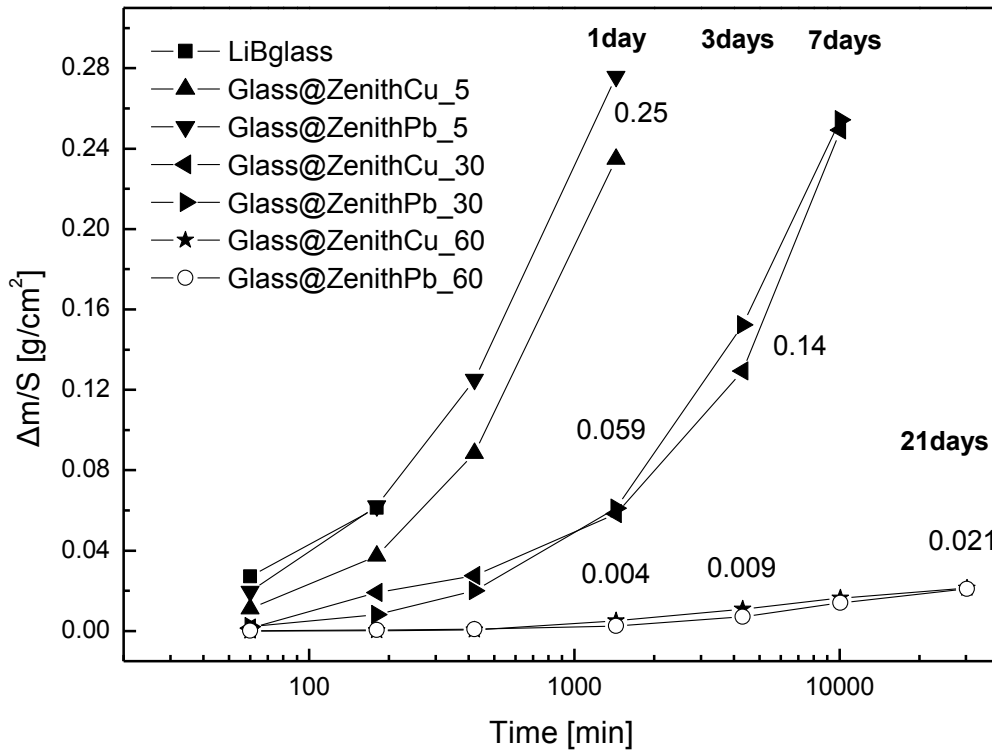
από την αυξημένη περιεκτικότητα σε άργιλο,  $x=60$ , για την ύαλο με τη μικρότερη απώλεια μάζας

Το μέγεθος της βελτίωσης της χημικής ανθεκτικότητας των υάλων αυτών, μπορεί να γίνει ευκολότερα αντιληπτό, αν συγκριθεί η απώλεια μάζας ανά επιφάνεια για την ύαλο Glass@Zenith<sub>60</sub> μετά από 21 ημέρες έκθεσης σε απιονισμένο νερό στους 90°C σε σχέση με την απώλεια μάζας ανά επιφάνεια για την αρχική βορική ύαλο LiBglass (30Li<sub>2</sub>O·70B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) μετά από 1 ώρα έκθεσης σε απιονισμένο νερό στους 90°C. Στην πρώτη περίπτωση, η απώλεια μάζας ανά επιφάνεια είναι 0.014g/cm<sup>2</sup>, ενώ στην δεύτερη είναι 0.027g/cm<sup>2</sup>. **Η ύαλος που περιέχει 60%κβ Zenith εμφανίζει μικρότερη απώλεια μάζας ανά επιφάνεια στις 21 ημέρες έκθεσης σε σχέση με την απώλεια μάζας ανά επιφάνεια της αρχικής υάλου σε μια ώρα έκθεσης.**

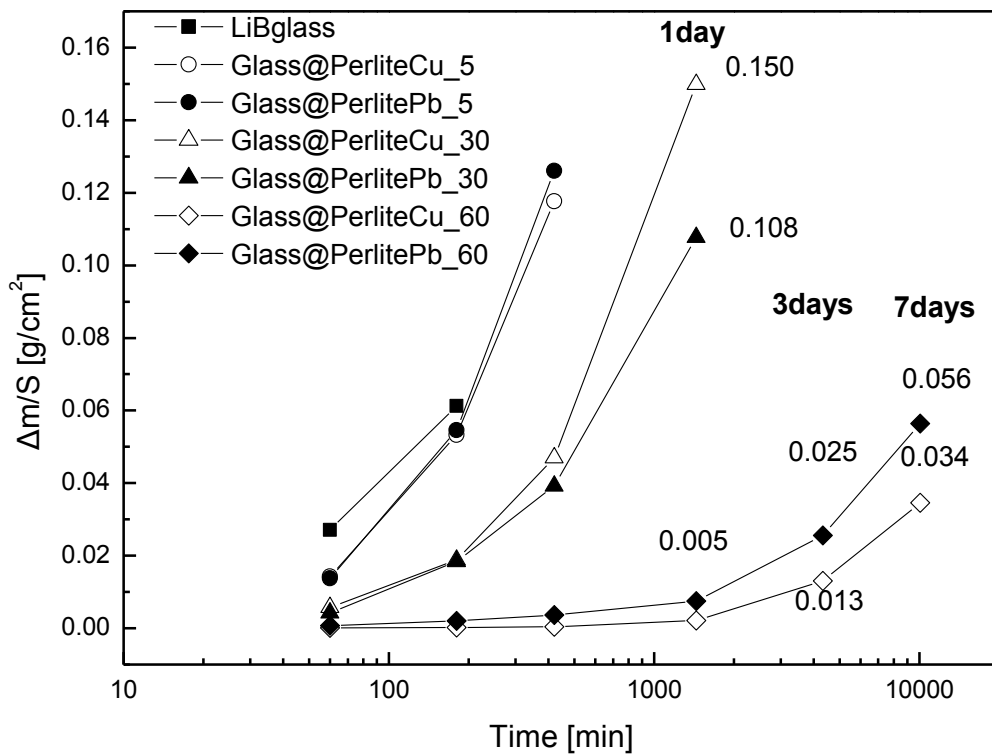
Στις **Εικόνες 6.8** και **6.9** δίνεται η απώλεια μάζας ανά επιφάνεια συναρτήσει του χρόνου των υάλων Glass@ZenithCu<sub>x</sub> / Glass@ZenithPb<sub>x</sub> και Glass@PerliteCu<sub>x</sub> / Glass@PerlitePb<sub>x</sub>, όπως μετρήθηκε από τα πειράματα χημικής ανθεκτικότητας σε απιονισμένο νερό στους 90°C. Και εδώ παρατηρείται ότι η απώλεια μάζας ανά επιφάνεια αυξάνει με την αύξηση του χρόνου έκθεσης, ενώ μειώνεται με την αύξηση της περιεκτικότητας σε αργιλοπυριτικά ορυκτά (Zenith-N και Perlite) στην αρχική σύσταση των υάλων. Συγκρίνοντας τις τιμές των δυο συστημάτων παρατηρείται ότι, σε γενικές γραμμές, το υαλοποιημένο σύστημα με την προσθήκη του περλίτη (**Εικόνα 6.9**) εμφανίζει ελαφρώς μεγαλύτερες τιμές απώλειας μάζας ανά επιφάνεια σε σχέση με το υαλοποιημένο σύστημα με την προσθήκη του Zenith (**Εικόνα 6.8**).

Η διαφορά αυτή ανάμεσα στα δυο συστήματα πιθανώς να σχετίζεται με την διαφορετική σύσταση των δυο ορυκτών (βλέπε **Πίνακες 5-3** και **5-4**). Ο περλίτης περιέχει περίπου 9% κατά mol οξειδία υαλοτροποποιητές (Na<sub>2</sub>O, K<sub>2</sub>O, CaO, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, MgO) σε αντίθεση με την άργιλο Zenith-N η οποία περιέχει περίπου 23% κατά mol οξειδία υαλοτροποποιητές (Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, MgO, CaO, Na<sub>2</sub>O, K<sub>2</sub>O). Η διαφορά αυτή σε υαλοτροποποιητές έχει ως αποτέλεσμα τη μικρότερη τροποποίηση του βορικού πλέγματος στην περίπτωση της προσθήκης περλίτη σε σχέση με την άργιλο Zenith-N. Η μικρότερη αυτή τροποποίηση έχει ως αποτέλεσμα την ύπαρξη περισσότερων τριγωνικών βορικών μονάδων στα υαλοποιημένα συστήματα με την προσθήκη περλίτη και, συνεπώς, τη μεγαλύτερη διαλυτότητα των υάλων αυτών.

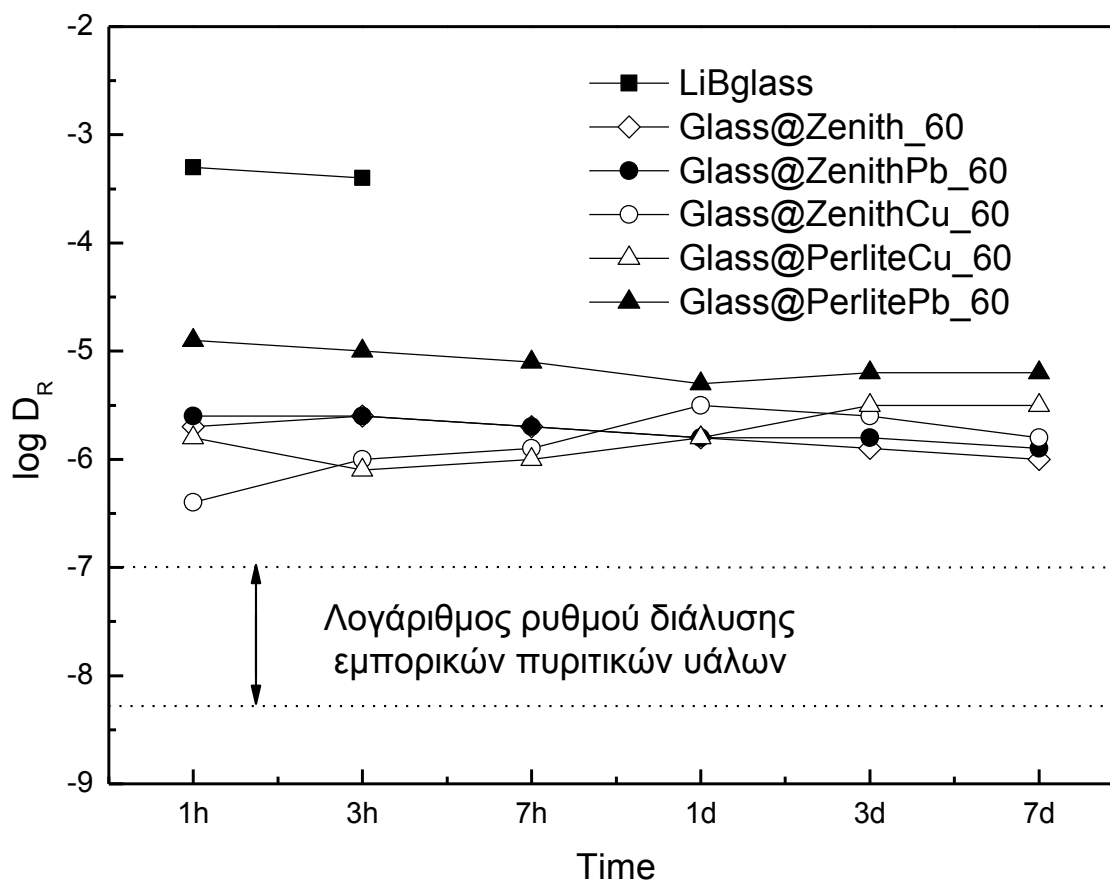
Για μια πληρέστερη εικόνα της χημικής ανθεκτικότητας των υάλων που παρασκευάστηκαν, ακολούθως γίνεται σύγκριση της χημικής τους ανθεκτικότητας με τη χημική ανθεκτικότητα κοινών πυριτικών υάλων που χρησιμοποιούνται ως υαλοπίνακες



**Εικόνα 6.8:** Απώλεια μάζας ανά επιφάνεια των υάλων Glass@ZenithCu\_x και Glass@ZenithPb\_x σαν συνάρτηση του χρόνου όπως μετρήθηκε από τα πειράματα χημικής ανθεκτικότητας στους 90°C.



**Εικόνα 6.9:** Απώλεια μάζας ανά επιφάνεια των υάλων Glass@PerliteCu\_x και Glass@PerlitePb\_x σαν συνάρτηση του χρόνου όπως μετρήθηκε από τα πειράματα χημικής ανθεκτικότητας στους 90°C.



**Εικόνα 6.10:** Λογάριθμος του ρυθμού διάλυσης των υάλων που παρασκευάστηκαν και των κοινών πυριτικών υάλων, όπως μετρήθηκε στην 1 ώρα (1h), στις 3 και τις 7 ώρες (3h/7h), στην 1 μέρα (1d) και στις 3 και τις 7 ημέρες (3d/7d).

παραθύρων. Στην **Εικόνα 6.10** παρουσιάζεται ο λογάριθμος του ρυθμού διάλυσης της αρχικής βορικής υάλου, των υάλων με την μεγαλύτερη περιεκτικότητα σε αργιλοπυριτικά ορυκτά (μεγαλύτερη χημική ανθεκτικότητα) καθώς και το εύρος του λογαρίθμου του ρυθμού διάλυσης των κοινών πυριτικών υάλων [25], συναρτήσεως του χρόνου. Είναι προφανής η σημαντική αύξηση της χημικής ανθεκτικότητας των υάλων με τη μεγαλύτερη περιεκτικότητα σε αργιλοπυριτικά ορυκτά, η οποία είναι περίπου τρεις τάξεις μεγέθους μεγαλύτερη από τη χημική ανθεκτικότητα της αρχικής βορικής υάλου.

Συγκρίνοντας τη χημική ανθεκτικότητα των υάλων που παρασκευάστηκαν με τη χημική ανθεκτικότητα των κοινών πυριτικών υάλων φαίνεται ότι οι παρασκευασθείσες υάλου αν και παρουσιάζουν πολύ καλή χημική ανθεκτικότητα υστερούν σε σχέση με τις πυριτικές υάλους. Να σημειωθεί όμως ότι οι υάλου αυτές περιέχουν περίπου 40%mol SiO<sub>2</sub> (βλέπε **Πίνακες 5-3** και **5-4**) σε αντίθεση με τις κοινές πυριτικές υάλους, οι οποίες συνήθως περιέχουν περίπου 73% κατά mole SiO<sub>2</sub> [227]. Επίσης μια σημαντική διαφορά

των υάλων που παρασκευάστηκαν με τις κοινές πυριτικές υάλους είναι η θερμοκρασία παρασκευής. Οι κοινές πυριτικές υάλι παρασκευάζονται σε θερμοκρασίες κοντά στους 1350 με 1600°C ενώ οι παρασκευασθείσες υάλι της παρούσας εργασίας παρασκευάστηκαν στους 1000°C. Προσθήκη μεγαλύτερων ποσοτήτων μπεντονίτη, ίσως θα μπορούσε να δώσει καλύτερα αποτελέσματα χημικής ανθεκτικότητας, όμως αυτό είναι αντικείμενο περαιτέρω μελέτης. Συνοψίζοντας, λοιπόν, αποφαίνεται ότι ο συνδυασμός χημικής ανθεκτικότητας και θερμοκρασίας παρασκευής των υαλοποιημένων συστημάτων είναι ικανοποιητικός για την ανάπτυξη μήτρων αποθήκευσης βαρέων μετάλλων.

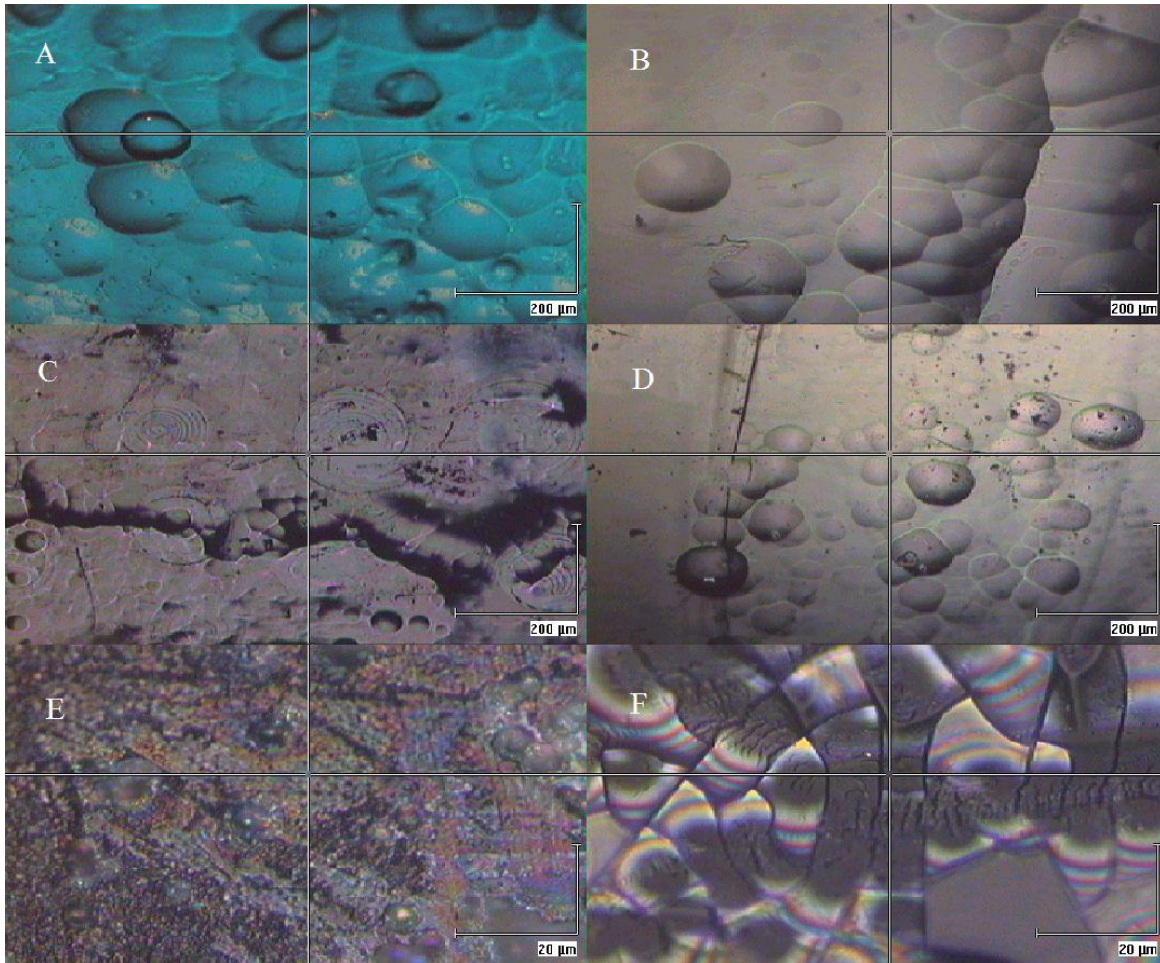
## 6.4 Μελέτη διαβρωμένων επιφανειών

Στην παράγραφο αυτή αρχικά παρουσιάζονται επιλεγμένες φωτογραφίες από οπτικό μικροσκόπιο των υάλων Glass@PerliteCu\_x και Glass@PerlitePb\_x, μετά από τα πειράματα χημικής ανθεκτικότητας και για διάφορους χρόνους έκθεσης και διαφορετικές μεγεθύνσεις. Στη συνέχεια, παρουσιάζονται τα φάσματα υπερύθρου των επιφανειακών διαβρωμένων στρωμάτων των υάλων. Τέλος, πραγματοποιείται μια προσπάθεια συσχέτισης της μορφολογίας των επιφανειών και των αποτελεσμάτων της φασματοσκοπίας υπερύθρου με πιθανούς μηχανισμούς διάβρωσης καθώς και με την σύσταση των υάλων.

### 6.4.1 Φωτογραφίες διαβρωμένων επιφανειών

Στην **Εικόνα 6.11**, παρουσιάζονται φωτογραφίες από την επιφάνεια των υάλων Glass@PerliteCu\_x και Glass@PerlitePb\_x μετά από έκθεση 7 ωρών σε απιονισμένο νερό στους 90°C σε διαφορετικές μεγεθύνσεις, για την λεπτομερέστερη καταγραφή της μορφολογίας. Παρατηρείται ότι οι διαβρωμένες επιφάνειες των υάλων που περιέχουν 5 και 30% κβ περλίτη (**Εικόνα 6.11**: A, B, C και D) είναι καθαρές από προϊόντα διάβρωσης και εμφανίζουν κάποια μορφολογικά χαρακτηριστικά όπως φυσαλίδες ή δίνες. Τα χαρακτηριστικά αυτά, που εμφανίζονται σε κάποιες περιοχές των υάλων, μπορούν να συνδεθούν με περιοχές που η σύσταση των υάλων διαφέρει ελάχιστα ως προς το πυρίτιο,

το βόριο ή τους υαλοτροποποιητές. Έτσι, περιοχές οι οποίες περιέχουν περισσότερο πυρίτιο σε σχέση με τις γειτονικές τους, θα διαλυθούν δυσκολότερα, εξαιτίας της αυξημένης χημικής ανθεκτικότητας των δεσμών Si-O-Si. Αντίστοιχα, περιοχές οι οποίες περιέχουν ελαφρώς μεγαλύτερα ποσοστά υαλοτροποποιητών και συνεπώς περισσότερα τετραεδρικά βόρια θα διαλυθούν δυσκολότερα, εξαιτίας της αυξημένης χημικής ανθεκτικότητας των τετραεδρικών βορίων σε σχέση με τα τριγωνικά.



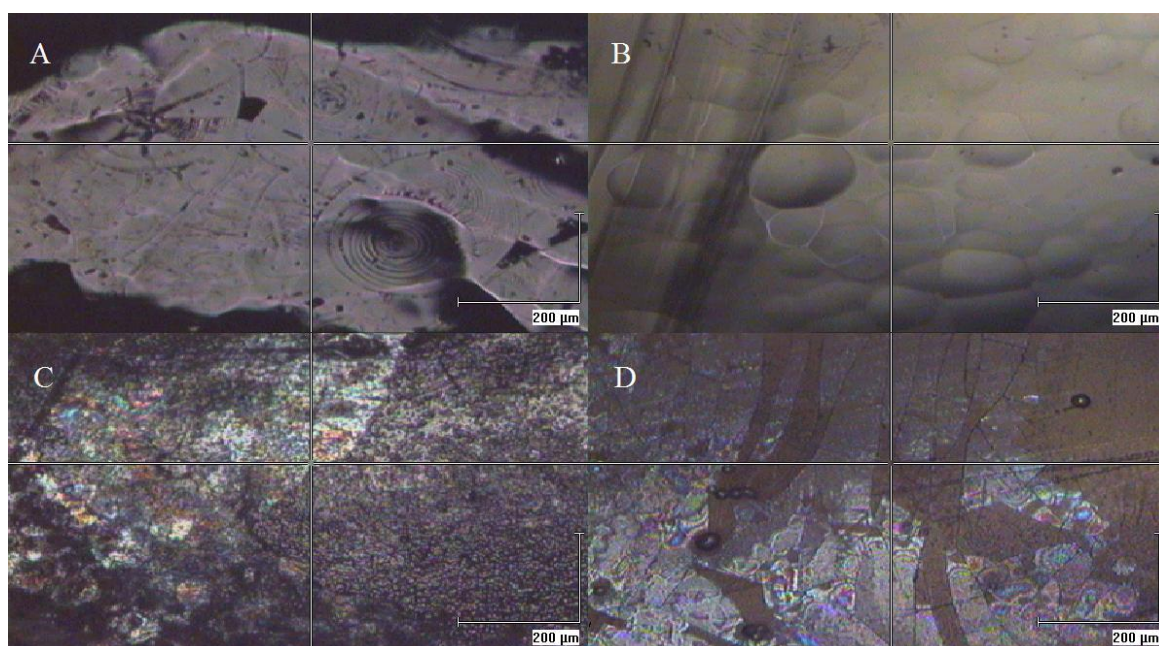
**Εικόνα 6.11:** Οπτικές φωτογραφίες των υάλων: A) Glass@PerliteCu\_5, B) Glass@PerlitePb\_5, C) Glass@PerliteCu\_30, D) Glass@PerlitePb\_30, E) Glass@PerliteCu\_60 και F) Glass@PerlitePb\_60, μετά από έκθεση 7 ωρών σε απιονισμένο νερό στους 90°C σε διαφορετικές μεγεθύνσεις.

Περνώντας τώρα στις υάλους που περιέχουν 60% κβ περλίτη (**Εικόνα 6.11:** E και F) παρατηρούμε πως οι διαβρωμένες επιφάνειες των υάλων αυτών δεν είναι καθαρές και καλύπτονται από προϊόντα διάβρωσης. Εξαιτίας των προϊόντων διάβρωσης η ύαλος Glass@PerliteCu\_60 (**Εικόνα 6.11:** E) εμφανίζει μια θαμπή και τραχιά επιφάνεια ενώ τα



προϊόντα διάβρωσης της υάλου Glass@PerlitePb\_60 (Εικόνα 6.11: F) φαίνεται να έχουν δημιουργήσει ένα στρώμα το οποίο περιέχει πολλές ρωγματώσεις. Η διαφορά ανάμεσα στις υάλους που περιέχουν 5 και 30% κβ περλίτη σε σχέση με τις υάλους που περιέχουν 60% κβ περλίτη πιθανώς να οφείλεται στη διαφορετική περιεκτικότητα σε οξείδιο του πυριτίου. Οι υάλοι της δεύτερης περίπτωσης περιέχουν περίπου 40%mol SiO<sub>2</sub>, ποσοστό ικανό για να σχηματίσει ένα πυριτικό δίκτυο, το οποίο παρόλο που το βορικό δίκτυο θα διαλύεται θα είναι δυσδιάλυτο και θα παρεμποδίζει την περαιτέρω διάβρωση της υάλου.

Στην Εικόνα 6.12 παρουσιάζονται οι οπτικές φωτογραφίες των υάλων Glass@PerliteCu\_x και Glass@PerlitePb\_x μετά από έκθεση 24 ωρών σε απιονισμένο νερό στους 90°C. Οι εικόνες των υάλων Glass@PerliteCu\_5 και Glass@PerlitePb\_5 δεν εμφανίζονται, καθώς οι υάλοι αυτές μετά από έκθεση 7 ωρών σε απιονισμένο νερό στους 90°C είχαν ήδη χάσει το 30% του αρχικού τους βάρους και συνεπώς επιλέχθηκε να μην συνεχιστούν τα πειράματα της χημικής ανθεκτικότητας για τις υάλους αυτές.



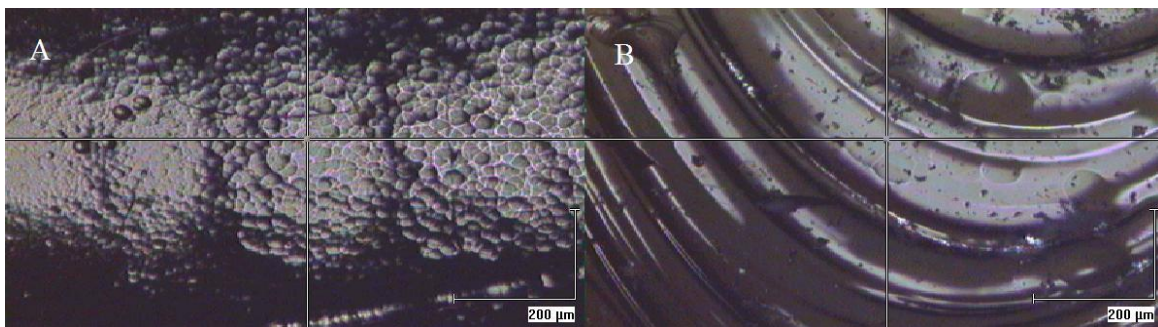
**Εικόνα 6.12:** Οπτικές φωτογραφίες των υάλων: A) Glass@PerliteCu\_30, B) Glass@PerlitePb\_30, C) Glass@PerliteCu\_60 και D) Glass@PerlitePb\_60 μετά από έκθεση 24 ωρών σε απιονισμένο νερό στους 90°C.

Και εδώ παρατηρείται ότι οι διαβρωμένες επιφάνειες των υάλων που περιέχουν 30% κβ περλίτη (Εικόνα 6.12: A και B) είναι καθαρές από προϊόντα διάβρωσης και εμφανίζουν κάποια μορφολογικά χαρακτηριστικά, όπως φυσαλίδες ή δίνες. Ενώ οι

διαβρωμένες επιφάνειες των υάλων που περιέχουν 60% κβ περλίτη (**Εικόνα 6.12**: C και D) δεν είναι καθαρές και καλύπτονται από προϊόντα διάβρωσης.

Σημαντικές διαφορές ανάμεσα στις επιφάνειες των υάλων για έκθεση 7 και 24 ωρών, **Εικόνες 6.11** και **6.12** αντίστοιχα, δεν υπάρχουν. Εξάιρεση αποτελεί η ύαλος Glass@PerlitePb\_60 (**Εικόνα 6.11**: F και **Εικόνα 6.12**: D), στην οποία για έκθεση 24 ωρών το επιφανειακό στρώμα του διαβρωμένου υλικού σε κάποια σημεία έχει αποκολληθεί, αφήνοντας έτσι εκτεθειμένες στο διαβρωτικό μέσο νέες επιφάνειες και επιτρέποντας την περαιτέρω διάβρωση. Το συμπέρασμα αυτό συμφωνεί και με τα συγκεντρωτικά αποτελέσματα του λογαρίθμου του ρυθμού διάλυσης της **Εικόνας 6.10**, όπου η ύαλος Glass@PerlitePb\_60 εμφανίζει τη μικρότερη χημική ανθεκτικότητα σε σχέση με τις υπόλοιπες υάλους που περιέχουν 60% κβ αργιλοπυριτικό ορυκτό.

Στην **Εικόνα 6.13** παρουσιάζονται οι οπτικές φωτογραφίες των υάλων Glass@PerliteCu\_60 και Glass@PerlitePb\_60 μετά από έκθεση 7 ημερών σε απιονισμένο νερό στους 90°C. Παρατηρείτε ότι οι επιφάνειες των υάλων αυτών είναι απαλλαγμένες από προϊόντα διάβρωσης, σε αντίθεση με τις επιφάνειες αυτές για έκθεση 7 και 24 ωρών. Αυτό οφείλεται στην εκτεταμένη επιφανειακή διάβρωση των υάλων αυτών, η οποία οδήγησε στη δημιουργία ενός σαθρού επιφανειακού στρώματος προϊόντων διάβρωσης. Το στρώμα αυτό κατά τη διαδικασία της μέτρησης της απώλειας μάζας (ξέπλυμα με απιονισμένο νερό και ακετόνη, ξήρανση για 10 λεπτά στους 90°C) διαλύθηκε και απομακρύνθηκε αφήνοντας έτσι μια καθαρή επιφάνεια. Και στις δυο υάλους της **Εικόνας 6.13** παρατηρούμε κάποια μορφολογικά χαρακτηριστικά, όπως οπές και χαραγές.



**Εικόνα 6.13:** Οπτικές φωτογραφίες των υάλων: A) Glass@PerliteCu\_60 και B) Glass@PerlitePb\_60 μετά από έκθεση 7 ημερών σε απιονισμένο νερό στους 90°C.

Οι οπές που εμφανίζει η επιφάνεια της υάλου Glass@PerliteCu\_60 θα μπορούσαν να υποδηλώνουν μια επιλεκτική διάβρωση περιοχών με μικρότερη χημική ανθεκτικότητα.

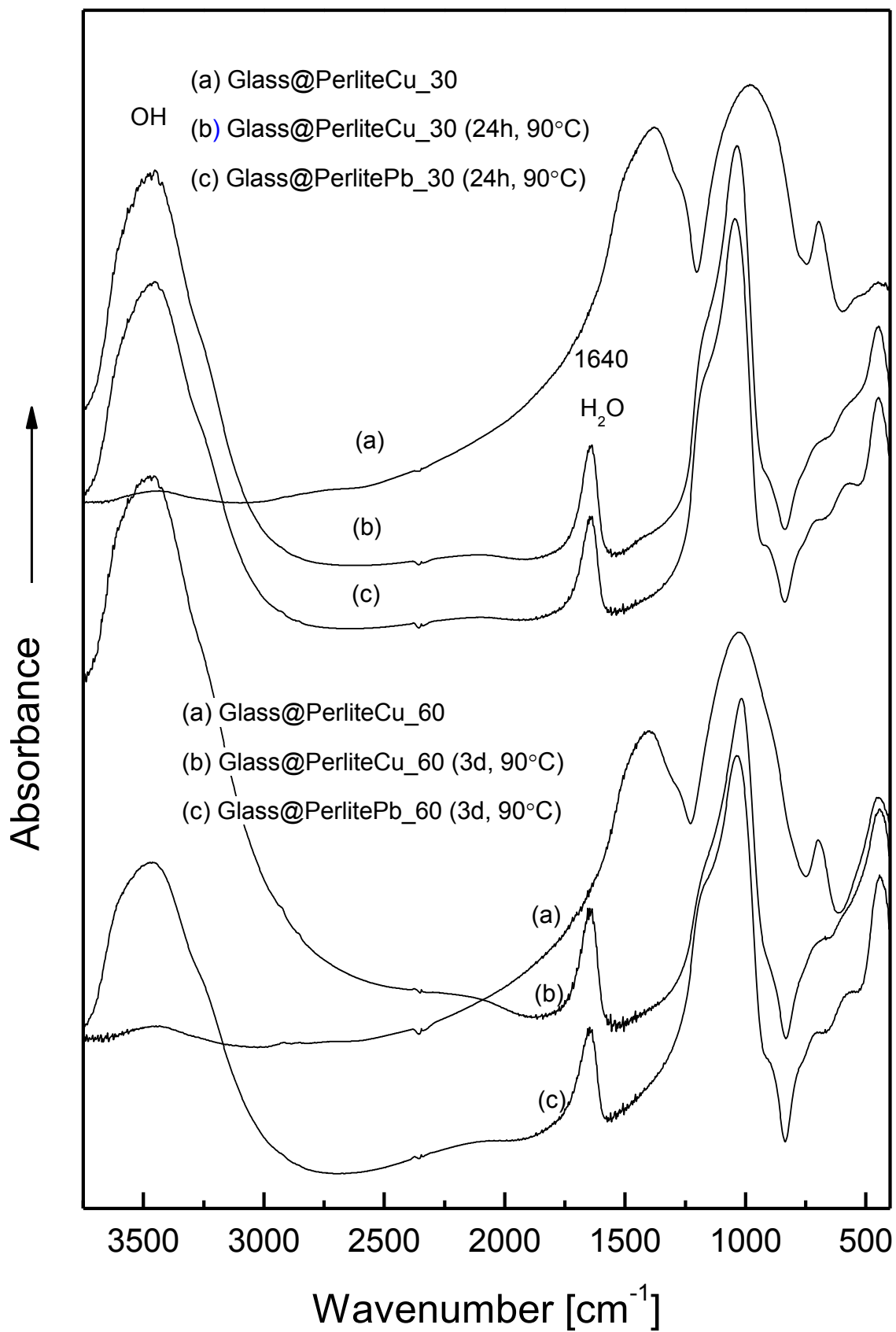
Οι περιοχές αυτές (με τη μικρότερη χημική ανθεκτικότητα) στην ύαλο Glass@PerliteCu\_60, φαίνεται να καταλαμβάνουν μικρότερο όγκο σε σχέση με τις περιοχές με τη μεγαλύτερη χημική ανθεκτικότητα, οι οποίες καταλαμβάνουν μεγαλύτερο όγκο, σχηματίζοντας ένα συνεχές δίκτυο, το οποίο παρεμποδίζει την περεταίρω διάλυση. Αντίθετα στις υάλους που περιέχουν 5 και 30% κβ περλίτη, οι περιοχές με τη μεγαλύτερη χημική ανθεκτικότητα καταλαμβάνουν μικρό όγκο, χωρίς να σχηματίζουν κάποιο δίκτυο και συνεπώς μειώνοντας τον ρυθμό διάλυσης μόνο τοπικά, ενώ στο σύνολό της η ύαλος διαλύεται με ταχείς ρυθμούς.

#### **6.4.2 Φάσματα υπερύθρου επιφανειακών προϊόντων διάβρωσης**

Τα φάσματα υπερύθρου των επιφανειακών προϊόντων διάβρωσης πάρθηκαν από τα σαθρά επιφανειακά στρώματα προϊόντων διάβρωσης, που συλλέχτηκαν κατά την μέτρηση της απώλειας μάζας των υάλων Glass@PerliteCu\_x και Glass@PerlitePb\_x. Για τις υάλους Glass@PerliteCu\_5 και Glass@PerlitePb\_5 δεν ήταν δυνατή η συλλογή τέτοιων προϊόντων καθώς οι διαβρωμένες επιφάνειες των υάλων δεν περιείχαν κανένα υπόλειμμα διαβρωμένων προϊόντων. Το γεγονός αυτό υποδηλώνει πως τα προϊόντα διάβρωσης των υάλων αυτών δεν είχαν καμία συνεκτικότητα με την ύαλο και η διάλυσή τους στο νερό γινόταν ταχύτατα.

Στην **Εικόνα 6.14** παρουσιάζονται τα φάσματα υπερύθρου των υάλων Glass@PerliteCu\_30 και Glass@PerliteCu\_60 (αντίστοιχα είναι και τα φάσματα υπερύθρου των υάλων Glass@PerlitePb\_30 και Glass@PerlitePb\_60, τα οποία δίνονται στην **Εικόνα 5.14**), και τα φάσματα υπερύθρου των προϊόντων διάβρωσης των υάλων αυτών μετά από συγκεκριμένο χρονικό διάστημα έκθεσης σε απιονισμένο νερό στους 90°C. Τα φάσματα υπερύθρου των προϊόντων διάβρωσης των υάλων αυτών μετά από διαφορετικό χρόνο έκθεσης μοιάζουν με αυτά της **Εικόνας 6.14** και για αυτό δεν παρατίθενται εδώ.

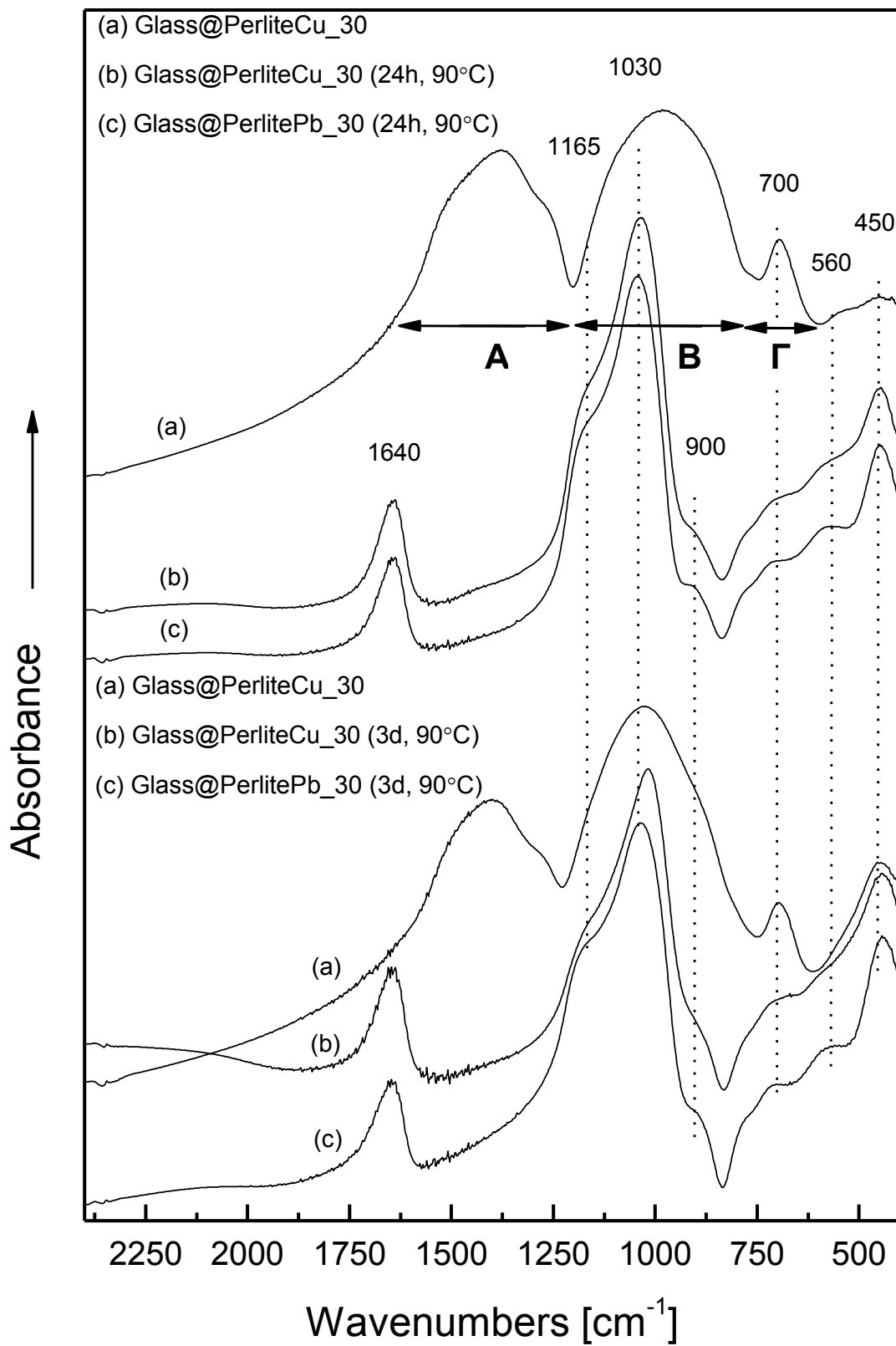
Παρατηρείται ότι στις υψηλές συχνότητες τα φάσματα υπερύθρου των προϊόντων διάβρωσης εμφανίζουν έντονη απορρόφηση στην περιοχή όπου απορροφούν τα υδροξείδια, 3800-3000cm<sup>-1</sup> [203]. Ο McDonald [239] σε μια εργασία του, όπου εξετάζει την επιφανειακή ενεργότητα (surface functionality) της πυριτίας μέσω τις φασματοσκοπίας υπερύθρου, αποδίδει τις απορροφήσεις κοντά στους 3500cm<sup>-1</sup> στις ομάδες Si-OH ή σε μόρια νερού τα οποία συνδέονται με δεσμούς υδρογόνου με τις



**Εικόνα 6.14:** Φάσματα υπερόθρου των υάλων Glass@PerliteCu<sub>30</sub> και Glass@PerliteCu<sub>60</sub> και των προϊόντων διάβρωσης των υάλων αυτών μετά από συγκεκριμένο χρονικό διάστημα έκθεσης σε απιονισμένο νερό στους 90°C.

ομάδες Si-OH ή με άλλα μόρια νερού και τις απορροφήσεις κοντά στους  $3400\text{cm}^{-1}$  στα μόρια του νερού που συνδέονται με δεσμούς υδρογόνου με άλλα μόρια νερού και με τις ομάδες Si-OH. Ο Little [240] από την άλλη προσδιορίζει τις απορροφήσεις της ομάδας Si-OH στην περιοχή  $3680\text{-}3650\text{cm}^{-1}$  και τις απορροφήσεις των μορίων νερού ή / και των ομάδων Si-OH στους  $3420$  και στους  $3200\text{cm}^{-1}$ . Στα φάσματα απορρόφησης των προϊόντων διάβρωσης των υαλοποιημένων συστημάτων (**Εικόνα 6.14**), η ταινία απορρόφησης στις υψηλές συχνότητες είναι αρκετά ευρεία και ασύμμετρη, γεγονός που λειτουργεί ανασταλτικά στο να καθορίσουμε με βεβαιότητα περιοχές απορρόφησης οι οποίες οφείλονται σε μόρια νερού ή σε υδροξείδια που συνδέονται με άτομα πυριτίου (Si-OH).

Στην **Εικόνα 6.14β** παρουσιάζονται τα φάσματα υπερύθρου της **Εικόνας 6.14**, σε μικρότερο εύρος κυματαριθμών ( $2400\text{-}400\text{cm}^{-1}$ ), για την καλύτερη παρατήρηση της περιοχής των χαμηλών συχνοτήτων. Παρατηρούμε πως οι χαρακτηριστικές περιοχές απορρόφησης, οι οποίες οφείλονται στο βορικό πλέγμα (A, B και Γ: βλέπε **τομέα 5.12**) δεν εμφανίζονται στα φάσματα απορρόφησης των διαβρωμένων προϊόντων. Η παρατήρηση αυτή μας οδηγεί στο συμπέρασμα πως το σαθρό επιφανειακό διαβρωμένο στρώμα των υάλων έχει δημιουργηθεί μετά από τη διάλυση στο νερό του βορικού πλέγματος. Επιπλέον στα φάσματα απορρόφησης των διαβρωμένων προϊόντων εμφανίζεται μια νέα ταινία απορρόφησης στους  $1640\text{cm}^{-1}$ , η οποία αποδίδεται στις δονήσεις κάμψης των μορίων του νερού [241]. Η ύπαρξη της ταινίας αυτής, παρόλο που τα προϊόντα της διάβρωσης έχουν υποστεί ξήρανση στους  $90^\circ\text{C}$  για 15 λεπτά υποδηλώνει πως το νερό έχει εισχωρήσει στο διαβρωμένο στρώμα και πιθανώς μπορεί να συνδέεται ασθενώς με τα προϊόντα της διάβρωσης. Τέλος στην περιοχή από τους  $1250\text{cm}^{-1}$  έως τους  $400\text{cm}^{-1}$  εμφανίζονται οι ταινίες απορρόφησης που οφείλονται στο εναπομείναν / διαβρωμένο πυριτικό πλέγμα. Πιο συγκεκριμένα, οι ταινίες στους  $1030\text{cm}^{-1}$  και τους  $1165\text{cm}^{-1}$  οφείλονται στις δονήσεις έκτασης των πυριτικών τετραέδρων, ο ώμος κοντά στους  $900\text{cm}^{-1}$  πιθανώς να δημιουργείται από μια ασθενή κορυφή απορρόφησης της συμμετρικής δόνησης έκτασης του δεσμού Si-OH [203, 242], η ταινία στους  $450\text{cm}^{-1}$  οφείλεται στις δονήσεις κάμψης του πυριτικού πλέγματος [134, 201, 202].



**Εικόνα 6.14β:** Φάσματα υπερόθρου των υάλων Glass@PerliteCu\_30 και Glass@PerliteCu\_60 και των προϊόντων διάβρωσης των υάλων αυτών μετά από συγκεκριμένο χρονικό διάστημα έκθεσης σε απιονισμένο νερό στους 90°C.

Συμπερασματικά συνδυάζοντας τα αποτελέσματα από την οπτική μελέτη των διαβρωμένων επιφανειών και από τα φάσματα απορρόφησης των επιφανειακών προϊόντων διάβρωσης υποδεικνύεται ότι, σε όλες τις υάλους το βορικό πλέγμα είναι αυτό που διαλύεται ευκολότερα. Όσο αυξάνει η περιεκτικότητα σε πυρίτιο η χημική ανθεκτικότητα των υάλων αυξάνει καθώς η διάλυση του βορικού πλέγματος γίνεται με μικρότερο ρυθμό εξαιτίας της δημιουργίας επιφανειακού στρώματος προϊόντων διάβρωσης. Ειδικότερα για τις υάλους με περιεκτικότητα 60% κβ περλίτη, το στρώμα αυτό είναι περισσότερο συνεκτικό και η διάβρωση προχωράει με ακόμα μικρότερο ρυθμό.





## Κεφάλαιο 7

# Διαλυτότητα βαρέων μετάλλων

Όπως αναφέρθηκε και στην εισαγωγή, σκοπός της παρούσας μελέτης είναι η ανάπτυξη και μελέτη υάλων για την αδρανοποίηση βαρέων μετάλλων. Για να επιβεβαιωθεί η αποτελεσματικότητα των υαλοποιημένων συστημάτων ως προς αυτόν τον σκοπό θα πρέπει να εξεταστεί η διαλυτότητα των βαρέων μετάλλων σε διαφορετικές συνθήκες από σχετικά ήπιες έως και πολύ έντονες. Στο κεφάλαιο αυτό παρουσιάζονται και αναλύονται τα αποτελέσματα της χημικής διαλυτότητας των βαρέων μετάλλων για τα δυο διαφορετικά συστήματα: βορική ύαλος / Zenith-N και βορική ύαλος / περλίτης, συναρτήσει της θερμοκρασίας και του pH του υδατικού διαλύματος.

### 7.1 Διαλυτότητα βαρέων μετάλλων συναρτήσει της θερμοκρασίας

Είναι γνωστό πως με την αύξηση της θερμοκρασίας του υδατικού διαλύματος στα πειράματα χημικής ανθεκτικότητας αυξάνει ο ρυθμός διάλυσης των υάλων [225], συνεπώς θα αυξάνει και η διαλυτότητα των βαρέων μετάλλων. Για τη μελέτη της διαλυτότητας των βαρέων μετάλλων συναρτήσει της θερμοκρασίας, επιλέχθηκαν δυο ακραίες θερμοκρασίες: 90°C (θερμοκρασία πειραμάτων χημικής ανθεκτικότητας) και 25°C (θερμοκρασία περιβάλλοντος).

### 7.1.1 Διαλυτότητα ιόντων $Cu^{2+}$ και $Pb^{2+}$ που περιέχονται στα συστήματα *Glass@ZenithCu\_x* και *Glass@ZenithPb\_x*

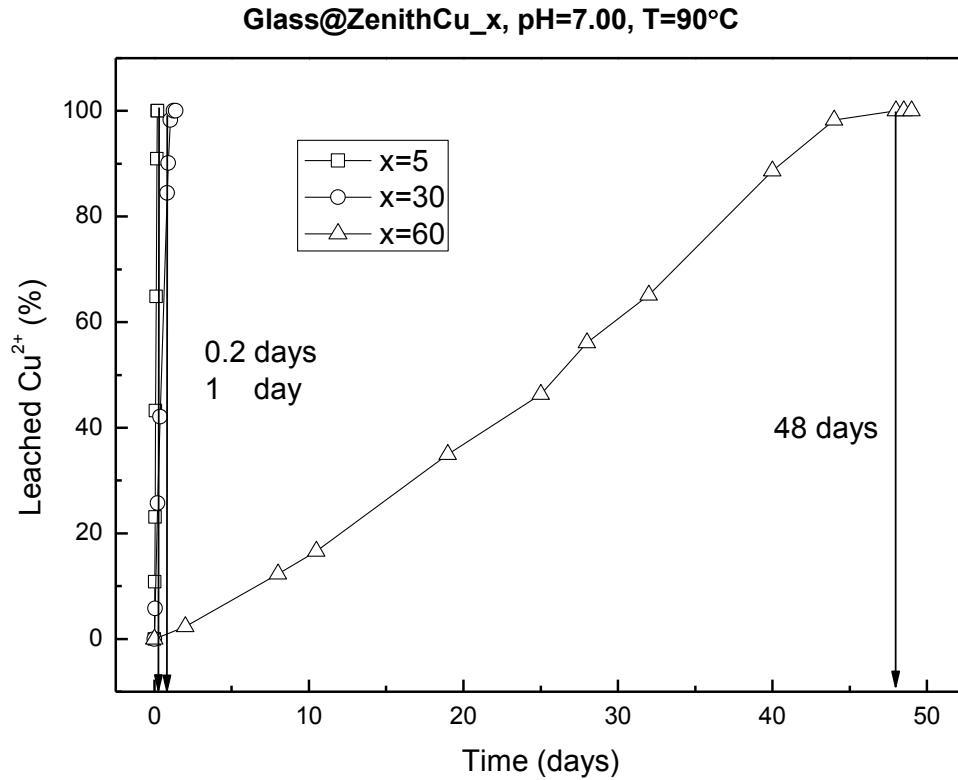
Στον Πίνακα 7-1 δίνονται οι αρχικές συγκεντρώσεις των ιόντων χαλκού και μολύβδου στις υάλους *Glass@ZenithCu\_x* και *Glass@ZenithPb\_x*, όπως υπολογίστηκαν λαμβάνοντας υπόψη την περιεκτικότητα των αργίλων σε ιόντα χαλκού και μολύβδου αντίστοιχα ( $44.1\text{mg } Cu^{2+} / \text{g Zenith}$  και  $72.68\text{mg } Pb^{2+} / \text{g Zenith}$ ).

**Πίνακας 7-1:** Αρχικές συγκεντρώσεις των ιόντων χαλκού και μολύβδου στις υάλους *Glass@ZenithCu\_x* και *Glass@ZenithPb\_x*.

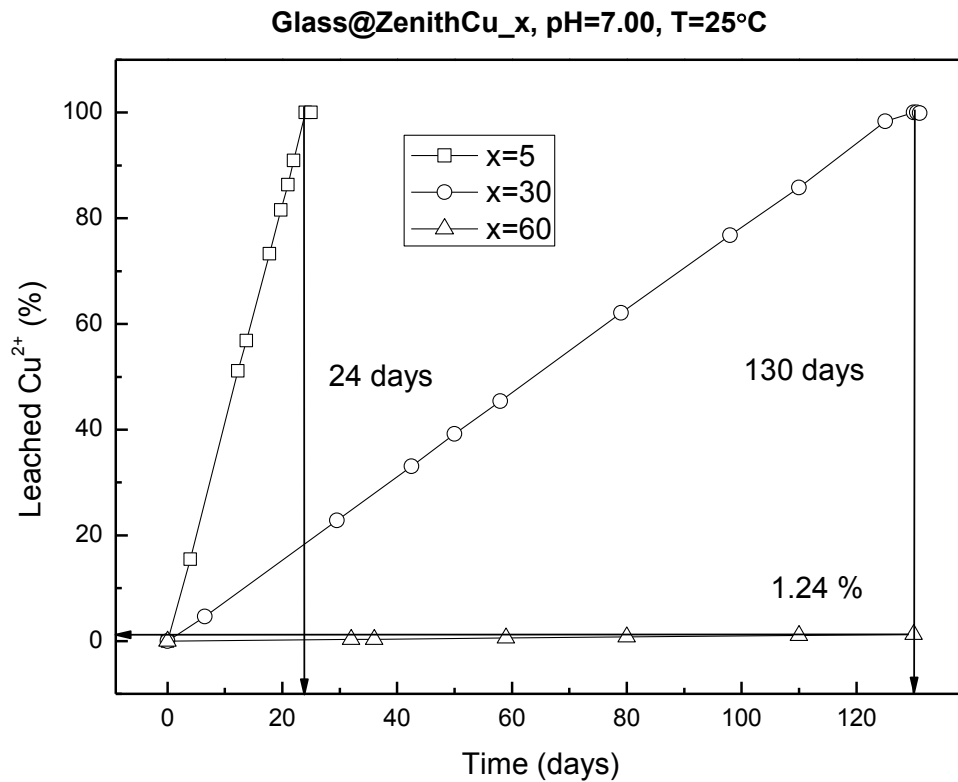
Κωδ. δείγματος	Συγκ. $Cu^{2+}$ [mg] / g υάλου	Κωδ. δείγματος	Συγκ. $Pb^{2+}$ [mg] / g υάλου
Glass@ZenithCu_5	2.2	Glass@ZenithPb_5	3.6
Glass@ZenithCu_30	13.2	Glass@ZenithPb_30	21.8
Glass@ZenithCu_60	26.5	Glass@ZenithPb_60	43.6

Στην Εικόνα 7.1, παρουσιάζεται η διαλυτότητα των ιόντων χαλκού όπως ανιχνεύτηκε κατά την έκθεση των υάλων *Glass@ZenithCu\_x* σε υδατικό διάλυμα θερμοκρασίας  $90^{\circ}\text{C}$  και  $\text{pH}=7$ . Παρατηρείται πως: (α) στην ύαλο με τη μικρότερη περιεκτικότητα σε άργιλο, το σύνολο των ιόντων χαλκού έχει διαρρεύσει στο υδατικό διάλυμα σε περίπου 5 ώρες. (β) Στην ύαλο που περιέχει 30%κβ άργιλο, το σύνολο των ιόντων χαλκού έχει διαρρεύσει στο υδατικό διάλυμα σε περίπου 1 ημέρα. (γ) Στην ύαλο που περιέχει 60%κβ άργιλο, το σύνολο των ιόντων χαλκού έχει διαρρεύσει στο υδατικό διάλυμα σε περίπου 48 ημέρες.

Στην Εικόνα 7.2, παρουσιάζεται η διαλυτότητα των ιόντων χαλκού όπως ανιχνεύτηκε κατά την έκθεση των υάλων *Glass@ZenithCu\_x* σε υδατικό διάλυμα θερμοκρασίας  $25^{\circ}\text{C}$  και  $\text{pH}=7$ . Παρατηρείται πως: (α) στην ύαλο με τη μικρότερη περιεκτικότητα σε άργιλο, το σύνολο των ιόντων χαλκού έχει διαρρεύσει στο υδατικό διάλυμα σε 24 μέρες. (β) Στην ύαλο που περιέχει 30%κβ άργιλο, το σύνολο των ιόντων χαλκού έχει διαρρεύσει στο υδατικό διάλυμα σε περίπου 130 μέρες. (γ) Στην ύαλο που περιέχει 60%κβ άργιλο, για χρονική διάρκεια πειράματος 130 ημερών έχουν διαρρεύσει στο διάλυμα μόλις το 1.3% των ιόντων χαλκού, δηλαδή 0.33mg.



**Εικόνα 7.1:** Συγκέντρωση ιόντων χαλκού όπως ανιχνεύτηκε κατά την έκθεση των υάλων Glass@ZenithCu\_x σε υδατικό διάλυμα θερμοκρασίας 90°C και pH=7.



**Εικόνα 7.2:** Συγκέντρωση ιόντων χαλκού όπως ανιχνεύτηκε κατά την έκθεση των υάλων Glass@ZenithCu\_x σε υδατικό διάλυμα θερμοκρασίας 25°C και pH=7.

Τα πειράματα διαλυτότητας  $Pb^{2+}$  έδωσαν παρόμοια αποτελέσματα με αυτά του  $Cu^{2+}$ . Για τον λόγο αυτό, παρουσιάζονται μόνο επιλεγμένα αποτελέσματα στον **Πίνακα 7-2**, οι αντίστοιχες γραφικές παραστάσεις δίνονται στο **Παράρτημα Δ, Εικόνα Δ.1** και **Εικόνα Δ.2**. Σε αυτόν τον πίνακα δίνονται συγκεντρωτικά οι πειραματικές συνθήκες, θερμοκρασία (T), pH, χρόνος (t) και τα ποσοστά των ιόντων χαλκού ( $\%Cu^{2+}$ ) και μολύβδου ( $\%Pb^{2+}$ ) που έχουν διαλυθεί στα υδατικά διαλύματα για τις υάλους Glass@ZenithM<sup>2+</sup>\_x. Από την παρατήρηση των αποτελεσμάτων αυτών, είναι εμφανές (όπως άλλωστε αναμένεται) πως η διαλυτοποίηση των ιόντων χαλκού ή μολύβδου πραγματοποιείται ταχύτερα όταν τα πειράματα πραγματοποιούνται στους 90°C σε σχέση με τα πειράματα που πραγματοποιούνται σε θερμοκρασία περιβάλλοντος (25°C). Επίσης, η αύξηση του ποσοστού της αργίλου στις υάλους έχει ως αποτέλεσμα τη μείωση του ρυθμού διάλυσης των ιόντων χαλκού ή μολύβδου.

**Πίνακας 7-2:** Πειραματικές συνθήκες: θερμοκρασία (T), pH, χρόνος (t) και ποσοστά των ιόντων χαλκού ( $\%Cu^{2+}$ ) και μολύβδου ( $\%Pb^{2+}$ ) που έχουν διαλυτοποιηθεί στα υδατικά διαλύματα.

Κωδ. δείγματος	T (°C) / pH	t (days)	$\%Cu^{2+}$	Κωδ. δείγματος	T (°C) / pH	t (days)	$\%Pb^{2+}$
Glass@ZenithCu_5	25 / 7.0	24	100	Glass@ZenithPb_5	25 / 7.0	23	100
Glass@ZenithCu_30	25 / 7.0	130	100	Glass@ZenithPb_30	25 / 7.0	119	100
Glass@ZenithCu_60	25 / 7.0	130	1.24	Glass@ZenithPb_60	25 / 7.0	130	1.10
Κωδ. δείγματος	T (°C) / pH	t (days)	$\%Cu^{2+}$	Κωδ. δείγματος	T (°C) / pH	t (days)	$\%Pb^{2+}$
Glass@ZenithCu_5	90 / 7.0	0.18	100	Glass@ZenithPb_5	90 / 7.0	0.16	100
Glass@ZenithCu_30	90 / 7.0	1.25	100	Glass@ZenithPb_30	90 / 7.0	0.66	100
Glass@ZenithCu_60	90 / 7.0	48	100	Glass@ZenithPb_60	90 / 7.0	33.2	100

Τέλος, φαίνεται ότι ο χρόνος πλήρους διαλυτοποίησης των βαρέων μετάλλων αυξάνει από 0.18 ημέρες (ύαλος αναφοράς) σε 48 ημέρες (ύαλος Glass@ZenithCu\_60) για τις υάλους που εκτέθηκαν σε υδατικά διαλύματα στους 90°C. Στα αντίστοιχα πειράματα που πραγματοποιήθηκαν σε θερμοκρασία περιβάλλοντος, σε χρονική περίοδο 130 ημερών έχει διαρρεύσει στο υδατικό διάλυμα μόλις το 1.24% των ιόντων χαλκού για την ύαλο Glass@ZenithCu\_60 (βλέπε **Πίνακα 7-2**). Η σημαντική αυτή βελτίωση της χημικής ανθεκτικότητας αλλά και της ικανότητας των υάλων αυτών να εγκλωβίζουν τα βαρέα μέταλλα σχετίζεται με την εισαγωγή στο βορικό πλέγμα πυριτικών τετραέδρων και

με τη δημιουργία γεφυρών Si-O-Si, όπως φαίνεται από τη δομική ανάλυση που προηγήθηκε (βλέπε **τομέα 5.4**).

### **7.1.2 Διαλυτότητα ιόντων $Cu^{2+}$ και $Pb^{2+}$ που περιέχονται στα συστήματα *Glass@PerliteCu\_x* και *Glass@PerlitePb\_x***

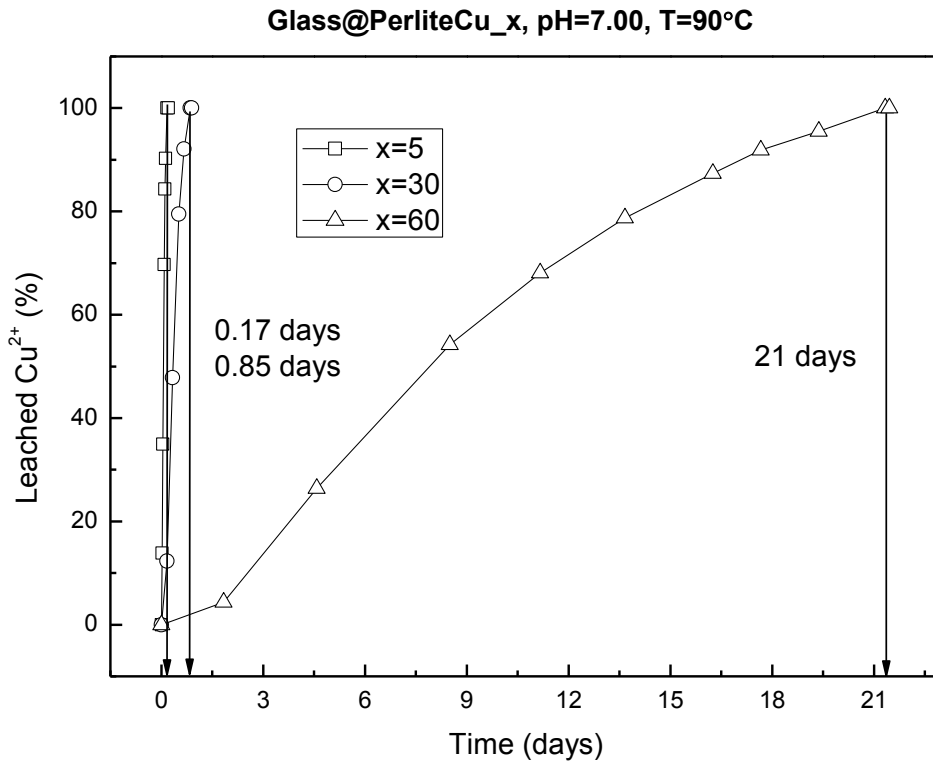
Στον **Πίνακα 7-3** δίνονται οι αρχικές συγκεντρώσεις των ιόντων χαλκού και μολύβδου στις υάλους *Glass@PerliteCu\_x* και *Glass@PerlitePb\_x*, όπως υπολογίστηκαν λαμβάνοντας υπόψη την περιεκτικότητα του περλίτη σε ιόντα χαλκού και μολύβδου αντίστοιχα ( 74.2mg  $Cu^{2+}$  / g Perlite και 49.96mg  $Pb^{2+}$  / g Perlite).

**Πίνακας 7-3:** Αρχικές συγκεντρώσεις των ιόντων χαλκού και μολύβδου στις υάλους *Glass@PerliteCu\_x* και *Glass@PerlitePb\_x*.

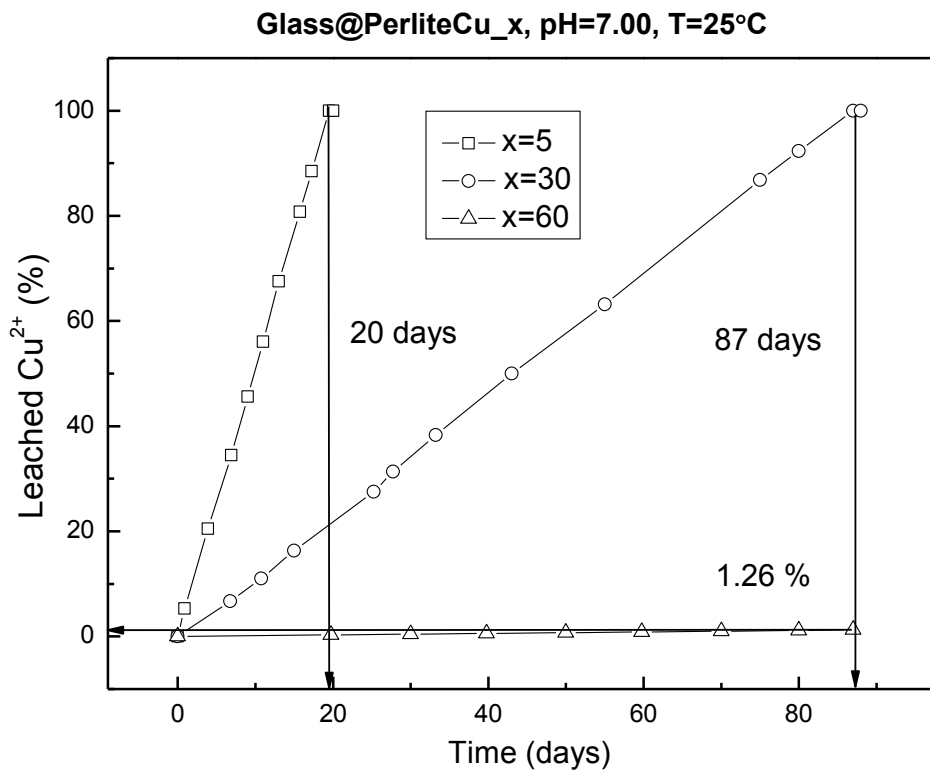
<b>Κωδ. δείγματος</b>	<b>Συγκ. <math>Cu^{2+}</math> [mg] / g υάλου</b>	<b>Κωδ. δείγματος</b>	<b>Συγκ. <math>Pb^{2+}</math> [mg] / g υάλου</b>
Glass@PerliteCu_5	3.7	Glass@PerlitePb_5	2.5
Glass@PerliteCu_30	22.3	Glass@PerlitePb_30	15.0
Glass@PerliteCu_60	44.5	Glass@PerlitePb_60	30.0

Στην **Εικόνα 7.3**, παρουσιάζεται η διαλυτότητα των ιόντων χαλκού όπως ανιχνεύτηκε κατά την έκθεση των υάλων *Glass@PerliteCu\_x* σε υδατικό διάλυμα θερμοκρασίας 90°C και pH=7. Παρατηρείται ότι: (α) στην ύαλο με τη μικρότερη περιεκτικότητα σε περλίτη, το σύνολο των ιόντων χαλκού έχει διαρρεύσει στο υδατικό διάλυμα σε περίπου 4 ώρες, (β) στην ύαλο που περιέχει 30%κβ περλίτη, το σύνολο των ιόντων χαλκού έχει διαρρεύσει στο υδατικό διάλυμα σε περίπου 20 ώρες ενώ (γ) στην ύαλο που περιέχει 60%κβ περλίτη, το σύνολο των ιόντων χαλκού έχει διαρρεύσει στο υδατικό διάλυμα σε περίπου 21 ημέρες.

Στην **Εικόνα 7.4**, παρουσιάζεται η διαλυτότητα των ιόντων χαλκού όπως ανιχνεύτηκε κατά την έκθεση των υάλων *Glass@PerliteCu\_x* σε υδατικό διάλυμα θερμοκρασίας 25°C και pH=7. Παρατηρείται ότι: (α) στην ύαλο με τη μικρότερη περιεκτικότητα σε περλίτη, το σύνολο των ιόντων χαλκού έχει διαρρεύσει στο υδατικό διάλυμα σε 20 ημέρες, (β) στην ύαλο που περιέχει 30%κβ περλίτη, το σύνολο των ιόντων χαλκού έχει διαρρεύσει στο υδατικό διάλυμα σε περίπου 87 ημέρες, ενώ (γ) στην ύαλο



**Εικόνα 7.3:** Συγκέντρωση ιόντων χαλκού όπως ανιχνεύτηκε κατά την έκθεση των υάλων Glass@PerliteCu\_x σε υδατικό διάλυμα θερμοκρασίας 90°C και pH=7.



**Εικόνα 7.4:** Συγκέντρωση ιόντων χαλκού όπως ανιχνεύτηκε κατά την έκθεση των υάλων Glass@PerliteCu\_x σε υδατικό διάλυμα θερμοκρασίας 25°C και pH=7.

που περιέχει 60%κβ περλίτη, για χρονική διάρκεια πειράματος 87 ημερών έχουν διαρρεύσει στο διάλυμα μόλις το 1.26% των ιόντων χαλκού, δηλαδή 0.56mg.

Τα πειράματα διαλυτότητας  $Pb^{2+}$  έδωσαν παρόμοια αποτελέσματα με αυτά του  $Cu^{2+}$ . Για τον λόγο αυτό, παρουσιάζονται μόνο τα σημαντικότερα αποτελέσματα στον **Πίνακα 7-4**. (Οι αντίστοιχες γραφικές παραστάσεις δίνονται στο **Παράρτημα Δ, Εικόνα Δ.3** και **Εικόνα Δ.4**.) Σε αυτόν τον πίνακα, δίνονται συγκεντρωτικά οι πειραματικές συνθήκες, θερμοκρασία (T), pH, χρόνος (t) και τα ποσοστά των ιόντων χαλκού ( $\%Cu^{2+}$ ) και μολύβδου ( $\%Pb^{2+}$ ) που έχουν διαλυθεί στα υδατικά διαλύματα για τις υάλους Glass@PerliteM<sup>2+</sup>\_x. Από την παρατήρηση των τιμών διαπιστώνεται πως οι τάσεις είναι ίδιες με αυτές στις υάλους Glass@ZenithM<sup>2+</sup>\_x. Συγκεκριμένα, η διαλυτοποίηση των ιόντων χαλκού ή μολύβδου πραγματοποιείται ταχύτερα όταν τα πειράματα πραγματοποιούνται στους 90°C (όπως αναμενόταν) σε σχέση με τα πειράματα που πραγματοποιούνται σε θερμοκρασία περιβάλλοντος (25°C). Επίσης, η αύξηση του ποσοστού του αργιλοπυριτικού ορυκτού (περλίτη) στις υάλους έχει ως αποτέλεσμα τη μείωση του ρυθμού διάλυτοποίησης των ιόντων χαλκού ή μολύβδου.

**Πίνακας 7-4:** Πειραματικές συνθήκες: θερμοκρασία (T), pH, χρόνος (t) και ποσοστά των ιόντων χαλκού ( $\%Cu^{2+}$ ) και μολύβδου ( $\%Pb^{2+}$ ) που έχουν διαλυτοποιηθεί στα υδατικά διαλύματα.

Κωδ. δείγματος	T (°C) / pH	t (days)	$\%Cu^{2+}$	Κωδ. δείγματος	T (°C) / pH	t (days)	$\%Pb^{2+}$
Glass@PerliteCu_5	25 / 7.0	20	100	Glass@PerlitePb_5	25 / 7.0	18	100
Glass@PerliteCu_30	25 / 7.0	87	100	Glass@PerlitePb_30	25 / 7.0	73	100
Glass@PerliteCu_60	25 / 7.0	87	1.26	Glass@PerlitePb_60	25 / 7.0	75	1.63
Κωδ. δείγματος	T (°C) / pH	t (days)	$\%Cu^{2+}$	Κωδ. δείγματος	T (°C) / pH	t (days)	$\%Pb^{2+}$
Glass@PerliteCu_5	90 / 7.0	0.17	100	Glass@PerlitePb_5	90 / 7.0	0.17	100
Glass@PerliteCu_30	90 / 7.0	0.85	100	Glass@PerlitePb_30	90 / 7.0	0.81	100
Glass@PerliteCu_60	90 / 7.0	21.3	100	Glass@PerlitePb_60	90 / 7.0	10.4	100

Συγκρίνοντας τα αποτελέσματα για τα δυο συστήματα Glass@ZenithM<sup>2+</sup>\_x (**Πίνακας 7-2**) και Glass@PerliteM<sup>2+</sup>\_x (**Πίνακας 7-4**) φαίνεται ότι στο δεύτερο σύστημα η πλήρης διάλυση των ιόντων χαλκού ή μολύβδου πραγματοποιείται σε μικρότερο χρόνο, συνεπώς η διαλυτότητα των ιόντων χαλκού ή μολύβδου είναι μεγαλύτερη. Το αποτέλεσμα αυτό είναι σε συμφωνία και με τα αποτελέσματα των πειραμάτων της χημικής ανθεκτικότητας που παρουσιάστηκαν στον **τομέα 6.3.3**, όπου

διαπιστώθηκε ότι ο ρυθμός διάλυσης των υάλων Glass@PerliteM<sup>2+</sup>\_x είναι μεγαλύτερος από τον ρυθμό διάλυσης των υάλων Glass@ZenithM<sup>2+</sup>\_x.

Ένα άλλο συμπέρασμα, το οποίο εξάγεται από την παρατήρηση των αποτελεσμάτων που παρουσιάζονται στους Πίνακες 7-2 και 7-4, είναι πως τα ιόντα μολύβδου διαλύονται γρηγορότερα στο υδατικό διάλυμα. Το αποτέλεσμα αυτό είναι σε συμφωνία με αυτά της χημικής ανθεκτικότητας (τομέας 6.3.3), όπου οι υάλιοι που περιέχουν μόλυβδο παρουσιάζουν μεγαλύτερο ρυθμό διάλυσης σε σχέση με τις υάλους που περιέχουν χαλκό. Το γεγονός αυτό θα μπορούσε να συνδέεται με το μεγαλύτερο μέγεθος των ιόντων μολύβδου, το οποίο δημιουργεί μεγαλύτερα ανοίγματα στη δομή των υάλων και με αυτό τον τρόπο επιτρέπει την ευκολότερη διείσδυση των μορίων του νερού και συνεπώς την ευκολότερη διαλυτότητα.

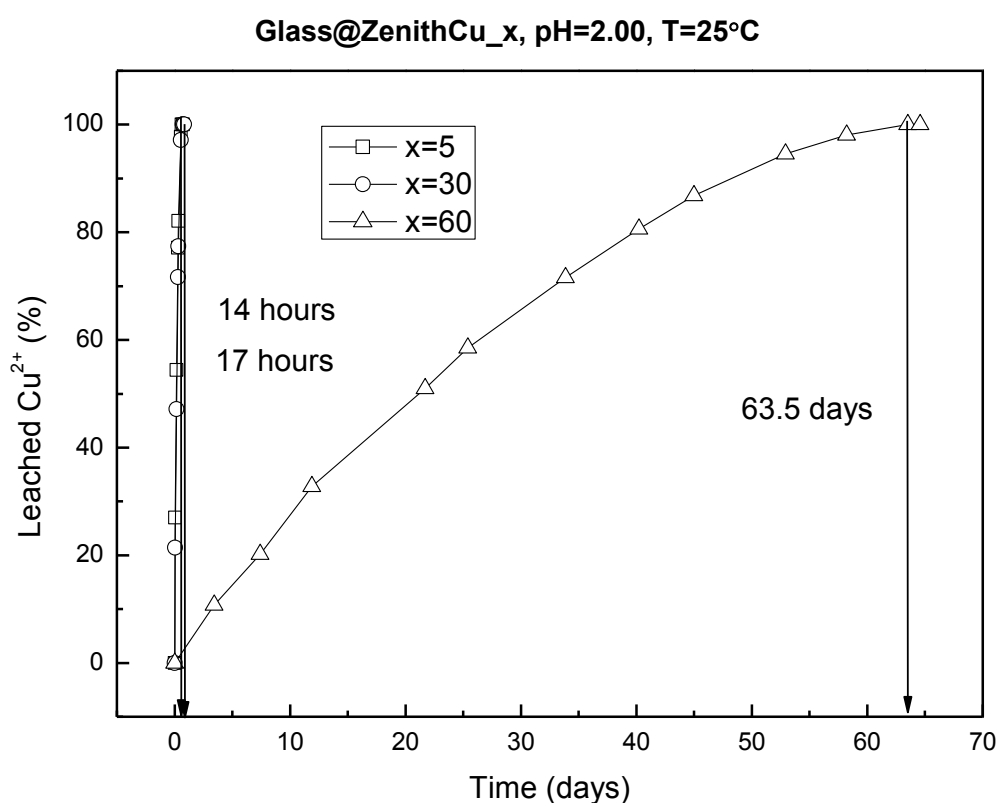
## 7.2 Διαλυτότητα βαρέων μετάλλων συναρτήσει του pH

Είναι γνωστή η εξάρτηση της διαλυτότητας των υάλων από το pH των υδατικών διαλυμάτων που χρησιμοποιούνται στα πειράματα χημικής ανθεκτικότητας. Οι El-Shamy et al [243] αναφέρουν πως η χημική ανθεκτικότητα των πυριτικών υάλων εξαρτάται από το pH των υδατικών διαλυμάτων. Συγκεκριμένα, για pH μικρότερα του 9, ο ρυθμός διάλυσης των αλκαλικών ιόντων είναι σταθερός και ανεξάρτητος του pH. Για pH μεγαλύτερα του 9, ο ρυθμός διάλυσης των αλκαλικών ιόντων μειώνεται με την αύξηση του pH ενώ η διάλυση του πυριτίου αυξάνει με την αύξηση του pH. Στις βορικές υάλους έχει παρατηρηθεί μια αντίθετη εξάρτηση του ρυθμού διάλυσης από το pH. Οι Veléz et al [237] αναφέρουν πως η χημική ανθεκτικότητα των βορικών υάλων αυξάνει με την με την αύξηση του pH. Αποδίδουν δε, την διαφορετική συμπεριφορά των βορικών και των πυριτικών υάλων στα διαφορετικά φαινόμενα που λαμβάνουν χώρα κατά τη διάλυση των υάλων αυτών.



### 7.2.1 Διαλυτότητα ιόντων $\text{Cu}^{2+}$ και $\text{Pb}^{2+}$ που περιέχονται στα συστήματα $\text{Glass@ZenithCu}_x$ και $\text{Glass@ZenithPb}_x$

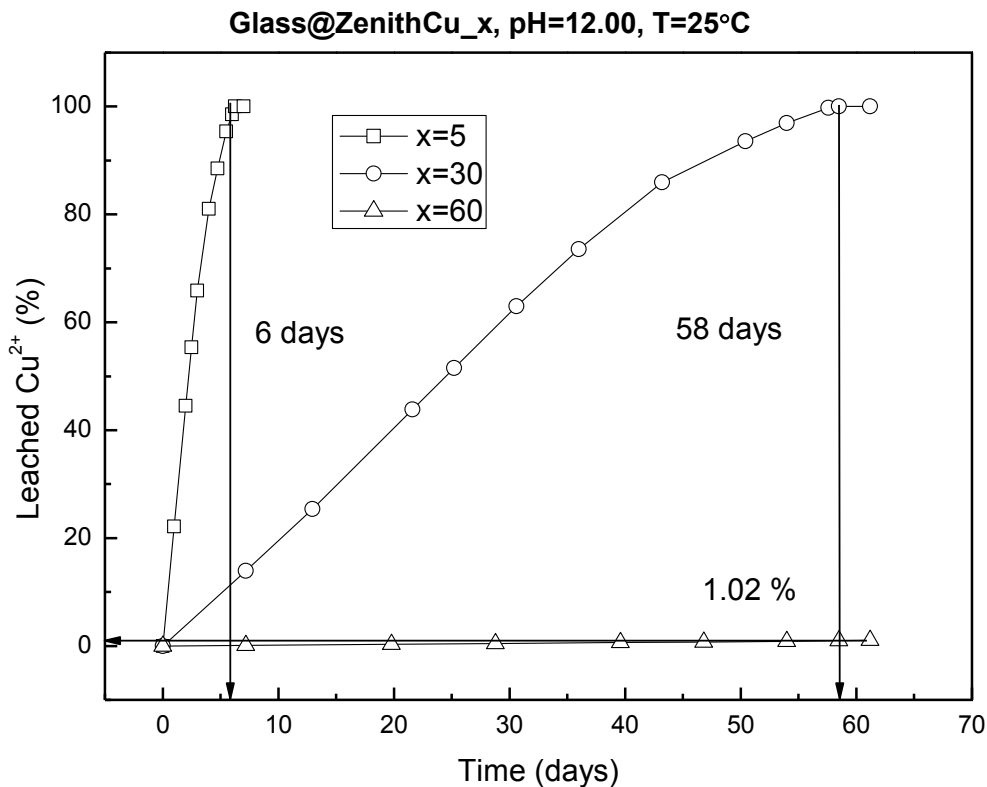
Στην **Εικόνα 7.5**, παρουσιάζεται η διαλυτότητα των ιόντων χαλκού, όπως ανιχνεύτηκε κατά την έκθεση των υάλων  $\text{Glass@ZenithCu}_x$  σε υδατικό διάλυμα θερμοκρασίας  $25^\circ\text{C}$  και  $\text{pH}=2$ . Παρατηρείται ότι: (α) στην ύαλο με τη μικρότερη περιεκτικότητα σε άργιλο, το σύνολο των ιόντων χαλκού έχει διαρρεύσει στο υδατικό διάλυμα σε περίπου 14 ώρες. (β) Στην ύαλο που περιέχει 30%κβ άργιλο, το σύνολο των ιόντων χαλκού έχει διαρρεύσει στο υδατικό διάλυμα σε περίπου 17 ώρες, ενώ (γ) στην ύαλο που περιέχει 60%κβ άργιλο, το σύνολο των ιόντων χαλκού έχει διαρρεύσει στο υδατικό διάλυμα σε περίπου 63 ημέρες.



**Εικόνα 7.5:** Συγκέντρωση ιόντων χαλκού όπως ανιχνεύτηκε κατά την έκθεση των υάλων  $\text{Glass@ZenithCu}_x$  σε υδατικό διάλυμα θερμοκρασίας  $25^\circ\text{C}$  και  $\text{pH}=2$ .

Στην **Εικόνα 7.6**, παρουσιάζεται η διαλυτότητα των ιόντων χαλκού όπως ανιχνεύτηκε κατά την έκθεση των υάλων  $\text{Glass@ZenithCu}_x$  σε υδατικό διάλυμα θερμοκρασίας  $25^\circ\text{C}$  και  $\text{pH}=12$ . Παρατηρείται ότι: (α) στην ύαλο με τη μικρότερη

περιεκτικότητα σε άργιλο, το σύνολο των ιόντων χαλκού έχει διαρρεύσει στο υδατικό διάλυμα σε 6 ημέρες, (β) στην ύαλο που περιέχει 30%κβ άργιλο, το σύνολο των ιόντων χαλκού έχει διαρρεύσει στο υδατικό διάλυμα σε περίπου 58 ημέρες ενώ (γ) στην ύαλο που περιέχει 60%κβ άργιλο, για χρονική διάρκεια πειράματος 60 ημερών έχουν διαρρεύσει στο διάλυμα μόλις το 1.02% των ιόντων χαλκού, δηλαδή 0.27mg.



**Εικόνα 7.6:** Συγκέντρωση ιόντων χαλκού όπως ανιχνεύτηκε κατά την έκθεση των υάλων Glass@ZenithCu\_x σε υδατικό διάλυμα θερμοκρασίας 25°C και pH=12.

Στον **Πίνακα 7-5** δίνονται συγκεντρωτικά οι πειραματικές συνθήκες, θερμοκρασία (T), pH, χρόνος (t) και τα ποσοστά των ιόντων χαλκού (%Cu<sup>2+</sup>) και μολύβδου (%Pb<sup>2+</sup>) που έχουν διαλυθεί στα υδατικά διαλύματα για τις υάλους Glass@ZenithM<sup>2+</sup>\_x. Τα πειράματα διαλυτότητας Pb<sup>2+</sup> σε σχέση με το pH του διαλύματος έδωσαν παρόμοια αποτελέσματα με αυτά του Cu<sup>2+</sup>. Για τον λόγο αυτό, παρουσιάζονται μόνο τα σημαντικότερα αποτελέσματα στον **Πίνακα 7-5**, ενώ οι αντίστοιχες γραφικές παραστάσεις δίνονται στο **Παράρτημα Δ, Εικόνα Δ.5** και **Εικόνα Δ.6**. Από την παρατήρηση των αποτελεσμάτων αυτών είναι γίνεται φανερό πως η διαλυτοποίηση των ιόντων χαλκού ή μολύβδου πραγματοποιείται ταχύτερα σε όξινο pH (pH=2.0). Σε βασικό pH (pH=12.0) η διαλυτοποίηση των ιόντων χαλκού ή μολύβδου πραγματοποιείται με ενδιάμεσο ρυθμό και σε ουδέτερο pH (pH=7.0) η διαλυτοποίηση

των ιόντων χαλκού ή μολύβδου παρουσιάζει τον μικρότερο ρυθμό. Τα αποτελέσματα αυτά σχετίζονται με τους μηχανισμούς διάλυσης των υάλων που συμβαίνουν σε κάθε διάλυμα. Τέλος, σε κάθε περίπτωση, η αύξηση της περιεκτικότητας σε άργιλο στις υάλους έχει ως αποτέλεσμα την μείωση του ρυθμού διαλυτοποίησης των ιόντων χαλκού ή μολύβδου.

**Πίνακας 7-5:** Πειραματικές συνθήκες: θερμοκρασία (T), pH, χρόνος (t) και ποσοστά των ιόντων χαλκού (%Cu<sup>2+</sup>) και μολύβδου (%Pb<sup>2+</sup>) που έχουν διαλυτοποιηθεί στα υδατικά διαλύματα.

Κωδ. δείγματος	T (°C) / pH	t (days)	%Cu <sup>2+</sup>	Κωδ. δείγματος	T (°C) / pH	t (days)	%Pb <sup>2+</sup>
Glass@ZenithCu_5	25 / 2.0	0.62	100	Glass@ZenithPb_5	25 / 2.0	0.56	100
Glass@ZenithCu_30	25 / 2.0	0.71	100	Glass@ZenithPb_30	25 / 2.0	0.60	100
Glass@ZenithCu_60	25 / 2.0	63.5	100	Glass@ZenithPb_60	25 / 2.0	62	100
Κωδ. δείγματος	T (°C) / pH	t (days)	%Cu <sup>2+</sup>	Κωδ. δείγματος	T (°C) / pH	t (days)	%Pb <sup>2+</sup>
Glass@ZenithCu_5	25 / 7.0	24	100	Glass@ZenithPb_5	25 / 7.0	23	100
Glass@ZenithCu_30	25 / 7.0	130	100	Glass@ZenithPb_30	25 / 7.0	119	100
Glass@ZenithCu_60	25 / 7.0	59	0.57	Glass@ZenithPb_60	25 / 7.0	65	0.69
Κωδ. δείγματος	T (°C) / pH	t (days)	%Cu <sup>2+</sup>	Κωδ. δείγματος	T (°C) / pH	t (days)	%Pb <sup>2+</sup>
Glass@ZenithCu_5	25 / 12	6	100	Glass@ZenithPb_5	25 / 12	4.5	100
Glass@ZenithCu_30	25 / 12	58	100	Glass@ZenithPb_30	25 / 12	56	100
Glass@ZenithCu_60	25 / 12	60	1.02	Glass@ZenithPb_60	25 / 12	60	0.91

### 7.2.2 Διαλυτότητα ιόντων Cu<sup>2+</sup> και Pb<sup>2+</sup> που περιέχονται στα συστήματα Glass@PerliteCu\_x και Glass@PerlitePb\_x

Οι γραφικές παραστάσεις της διαλυτότητας των ιόντων χαλκού και μολύβδου κατά την έκθεση των υάλων Glass@PerliteM<sup>2+</sup>\_x σε υδατικά διαλύματα διαφορετικού pH (2.0, 7.0 και 12.0) είναι παρόμοιες με εκείνες των υάλων Glass@ZenithM<sup>2+</sup>\_x, που παρουσιάστηκαν στον **τομέα 7.2.1** (βλέπε **Παράρτημα Δ, Εικόνες Δ.7 έως Εικόνα Δ.10**). Στον **Πίνακα 7-6** δίνονται συγκεντρωτικά οι πειραματικές συνθήκες, θερμοκρασία (T), pH, χρόνος (t) και τα ποσοστά των ιόντων χαλκού (%Cu<sup>2+</sup>) και μολύβδου (%Pb<sup>2+</sup>) που έχουν διαλυθεί στα υδατικά διαλύματα για τις υάλους Glass@PerliteM<sup>2+</sup>\_x. Από την

παρατήρηση των αποτελεσμάτων αυτών είναι φανερό ότι όπως και με το σύστημα που περιέχει μοντμοριλλονίτη έτσι και με το σύστημα που περιέχει περλίτη η διαλυτοποίηση των ιόντων χαλκού ή μολύβδου πραγματοποιείται ταχύτερα σε όξινο pH (pH=2.0). Σε βασικό pH (pH=12.0) η διαλυτοποίηση των ιόντων χαλκού ή μολύβδου πραγματοποιείται με ενδιάμεσο ρυθμό και σε ουδέτερο pH (pH=7.0) η διαλυτοποίηση των ιόντων χαλκού ή μολύβδου παρουσιάζει τον μικρότερο ρυθμό.

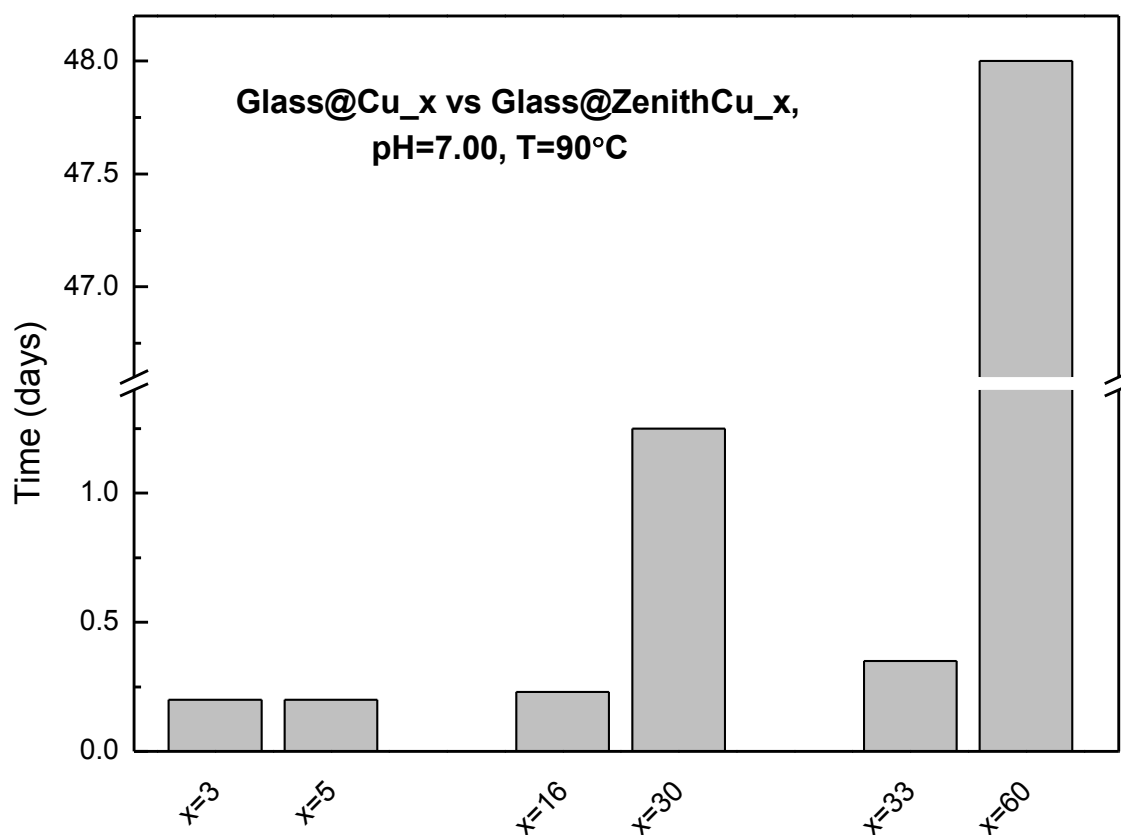
**Πίνακας 7-6:** Πειραματικές συνθήκες: θερμοκρασία (T), pH, χρόνος (t) και ποσοστά των ιόντων χαλκού (%Cu<sup>2+</sup>) και μολύβδου (%Pb<sup>2+</sup>) που έχουν διαλυτοποιηθεί στα υδατικά διαλύματα.

Κωδ. δείγματος	T (°C) / pH	t (days)	%Cu <sup>2+</sup>	Κωδ. δείγματος	T (°C) / pH	t (days)	%Pb <sup>2+</sup>
Glass@PerliteCu_5	25 / 2.0	0.58	100	Glass@PerlitePb_5	25 / 2.0	0.57	100
Glass@PerliteCu_30	25 / 2.0	0.67	100	Glass@PerlitePb_30	25 / 2.0	0.59	100
Glass@PerliteCu_60	25 / 2.0	51	100	Glass@PerlitePb_60	25 / 2.0	36	100
Κωδ. δείγματος	T (°C) / pH	t (days)	%Cu <sup>2+</sup>	Κωδ. δείγματος	T (°C) / pH	t (days)	%Pb <sup>2+</sup>
Glass@PerliteCu_5	25 / 7.0	20	100	Glass@PerlitePb_5	25 / 7.0	18	100
Glass@PerliteCu_30	25 / 7.0	87	100	Glass@PerlitePb_30	25 / 7.0	73	100
Glass@PerliteCu_60	25 / 7.0	87	1.26	Glass@PerlitePb_60	25 / 7.0	75	1.63
Κωδ. δείγματος	T (°C) / pH	t (days)	%Cu <sup>2+</sup>	Κωδ. δείγματος	T (°C) / pH	t (days)	%Pb <sup>2+</sup>
Glass@PerliteCu_5	25 / 12	6	100	Glass@PerlitePb_5	25 / 12	4.5	100
Glass@PerliteCu_30	25 / 12	48	100	Glass@PerlitePb_30	25 / 12	47	100
Glass@PerliteCu_60	25 / 12	50	2.25	Glass@PerlitePb_60	25 / 12	50	2.83

Συγκρίνοντας τα αποτελέσματα αυτά, με εκείνα των υάλων Glass@ZenithM<sup>2+</sup>\_x παρατηρείται ότι όπως και στα πειράματα διαλυτότητας Cu<sup>2+</sup>, Pb<sup>2+</sup> συναρτήσει της θερμοκρασίας (**τομέας 7.1**), έτσι και στην παρούσα περίπτωση, η πλήρης διάλυση των ιόντων χαλκού ή μολύβδου στις υάλους Glass@PerliteM<sup>2+</sup>\_x πραγματοποιείται σε μικρότερο χρόνο, συνεπώς η διαλυτότητα των ιόντων χαλκού ή μολύβδου είναι μεγαλύτερη. Το αποτέλεσμα αυτό είναι σε συμφωνία με τα αποτελέσματα των πειραμάτων της χημικής ανθεκτικότητας που παρουσιάστηκαν στον **τομέα 6.3.3**. Επίσης και εδώ η διαλυτότητα των ιόντων μολύβδου πραγματοποιείται με ταχύτερο ρυθμό σε σχέση με την διαλυτότητα των ιόντων χαλκού, ανεξαρτήτως pH και περιεκτικότητας σε περλίτη.

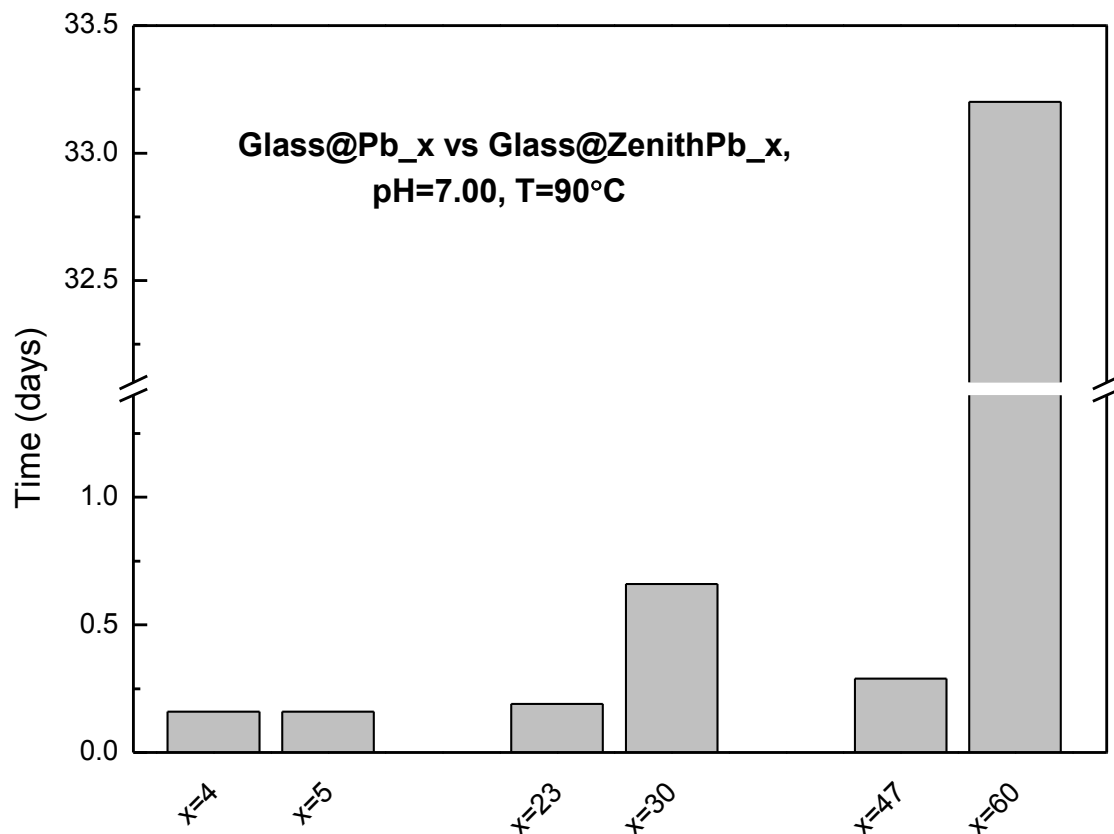
## 7.2 Διαλυτότητα βαρέων μετάλλων από την αρχική βορική ύαλο

Για να υπάρξει ένα μέτρο σύγκρισης σχετικά με την βελτίωση της δυνατότητας εγκλωβισμού των βαρέων μετάλλων με την αύξηση του περιεχομένου σε αργιλοπυριτικό ορυκτό, παρασκευάστηκαν τα συστήματα υάλων Glass@Cu\_x, όπου το x αντιστοιχεί στην περιεκτικότητα σε Cu<sup>2+</sup> σε mg ανά g υάλου και παίρνει τις τιμές 3, 16 και 33 και Glass@Pb\_x όπου το x αντιστοιχεί στην περιεκτικότητα σε Pb<sup>2+</sup> σε mg ανά g υάλου και παίρνει τις τιμές 4, 23 και 47 (τομέας 3.4). Οι ύαλοι αυτές έχουν την ίδια περιεκτικότητα σε βαρέα μέταλλα με τις υάλους Glass@ZenithCu\_x και Glass@ZenithPb\_x αλλά δεν περιέχουν καθόλου άργιλο. Στην **Εικόνα 7.7** παρουσιάζεται ο χρόνος της πλήρους διάλυσης των ιόντων Cu<sup>2+</sup> από τις υάλους Glass@Cu\_x (x=3, 16 και 33) και Glass@ZenithCu\_x (x=5, 30 και 60). Παρατηρούμε ότι ο χρόνος αυτός: (α) δεν μεταβάλλεται με την προσθήκη 5%κβ μοντμοριλλονίτη (x=5), (β) αυξάνει πάνω από 5 φορές με την προσθήκη 30%κβ μοντμοριλλονίτη (x=30) και (γ) αυξάνει πάνω από 200 φορές με την προσθήκη 60%κβ μοντμοριλλονίτη (x=60).



**Εικόνα 7.7:** Συγκριτική παρουσίαση της διαλυτότητας των βαρέων μετάλλων στις υάλους αναφοράς Glass@Cu\_x και στις υάλους Glass@ZenithCu\_x σε υδατικό διάλυμα θερμοκρασίας 90°C και pH=7.

Στην **Εικόνα 7.8** παρουσιάζεται ο χρόνος της πλήρους διάλυσης των ιόντων  $Pb^{2+}$  από τις υάλους Glass@Pb\_x (x=4, 23 και 47) και Glass@ZenithPb\_x (x=5, 30 και 60). Παρατηρούμε ότι ο χρόνος αυτός: (α) δεν μεταβάλλεται με την προσθήκη 5%κβ μοντμοριλλονίτη (x=5), (β) αυξάνει πάνω από 3 φορές με την προσθήκη 30%κβ μοντμοριλλονίτη (x=30) και (γ) αυξάνει πάνω από 110 φορές με την προσθήκη 60%κβ μοντμοριλλονίτη (x=60).



**Εικόνα 7.8:** Συγκριτική παρουσίαση της διαλυτότητας των βαρέων μετάλλων στις υάλους αναφοράς Glass@Pb\_x και στις υάλους Glass@ZenithPb\_x σε υδατικό διάλυμα θερμοκρασίας 90°C και pH=7.

Από τα αποτελέσματα που παρουσιάζονται στις **Εικόνες 7.7** και **7.8** γίνεται φανερό το μέγεθος της βελτίωσης της ικανότητας εγκλωβισμού και ακινητοποίησης των υάλων που περιέχουν μοντμοριλλονίτη Zenith-N. Η βελτίωση αυτή αυξάνει με την αύξηση της περιεκτικότητας σε Zenith-N και είναι εντυπωσιακή, για περιεκτικότητα σε Zenith-N 60%κβ (x=60), όπου ξεπερνά τις 200 και τις 100 φορές για τα ιόντα χαλκού και μολύβδου αντίστοιχα.

## **ΜΕΡΟΣ Δ: ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ**





## Κεφάλαιο 8

### Σύνοψη - Συμπεράσματα

Στην παρούσα εργασία πραγματοποιήθηκε η παρασκευή και η μελέτη νέων υάλων για την ακινητοποίηση – παγίδευση βαρέων μετάλλων, τα οποία είναι προσροφημένα σε αργιλοπυριτικά ορυκτά. Τα συστήματα αργιλοπυριτικά ορυκτά – βαρέα μέταλλα υαλοποιήθηκαν με τη βοήθεια βορικών υάλων και στη συνέχεια αξιολογήθηκαν οι ιδιότητές τους και η ικανότητά τους να συγκρατούν στη δομή τους τα βαρέα μέταλλα.

Αρχικά παρασκευάστηκαν και μελετήθηκαν, για πρώτη φορά στην παρούσα εργασία, επιλεγμένες συστάσεις στο τριαδικό σύστημα  $\text{FeO-SnO-P}_2\text{O}_5$ . Η δομή των υάλων αυτών μελετήθηκε μέσω των φασματοσκοπιών Mössbauer, IR και Raman. Επίσης μετρήθηκαν και αξιολογήθηκαν η πυκνότητα, ο μοριακός όγκος, η θερμοκρασία υαλώδους μετάβασης και η χημική ανθεκτικότητα των υάλων αυτών.

Στη συνέχεια, μετά από βιβλιογραφική έρευνα, επιλέχθηκε να παρασκευαστούν 2 βορικές ύαλοι ( $\text{NaBglass: } 0.33\text{Na}_2\text{O}\cdot 0.67\text{B}_2\text{O}_3$  και  $\text{LiBglass: } 0.30\text{Li}_2\text{O}\cdot 0.70\text{B}_2\text{O}_3$ ), για να χρησιμοποιηθούν στην υαλοποίηση αργιλοπυριτικών ορυκτών (των μπεντονιτών SWy-2 και Zenith-N) και αργιλοπυριτικών ορυκτών που φέρουν προσροφημένα βαρέα μέταλλα (των μπεντονιτών:  $\text{Zenith\_Cu}^{2+}$  και  $\text{Zenith\_Pb}^{2+}$  και των περλιτών:  $\text{Perlite\_Cu}^{2+}$  και  $\text{Perlite\_Pb}^{2+}$ ). Τα αργιλοπυριτικά ορυκτά χρησιμοποιήθηκαν σε διαφορετικές περιεκτικότητες, από 0 έως 60%κβ, έτσι ώστε να είναι δυνατή η ανίχνευση διαφορών στη δομή και στις ιδιότητές τους αλλά και για να παρασκευαστούν ύαλοι με υψηλή χημική ανθεκτικότητα.

Η δομή των βορικών υάλων, καθώς και των υαλοποιημένων συστημάτων: βορικές ύαλοι – αργιλοπυριτικά ορυκτά μελετήθηκε μέσω των φασματοσκοπιών IR και Raman. Ακολούθησε μέτρηση και αξιολόγηση των ιδιοτήτων τους (θερμοκρασία υαλώδους μετάβασης,  $T_g$ , πυκνότητα,  $d$ , και συντελεστής θερμικής διαστολής, CTE). Ιδιαίτερη προσοχή δόθηκε στην μελέτη της χημικής ανθεκτικότητας των υάλων αυτών (ρυθμός διάλυσης υάλων). Τον προσδιορισμό του ρυθμού διάλυσης των υάλων σε υδατικό διάλυμα, στους 90°C, ακολούθησε μελέτη των διαβρωμένων επιφανειών με οπτική μικροσκοπία και η φασματοσκοπική μελέτη των προϊόντων διάβρωσης. Τέλος τα

συστήματα βορικές ύαλοι – αργιλοπυριτικά ορυκτά – βαρέα μέταλλα αξιολογήθηκαν επιπροσθέτως και στην ικανότητά τους να ακινητοποιούν τα βαρέα μέταλλα στη δομή τους. Η αξιολόγηση αυτή πραγματοποιήθηκε καταγράφοντας την διαλυτότητα των βαρών μετάλλων σε υδατικά διαλύματα θερμοκρασίας: 25°C και 90°C και pH: 2, 7 και 12.

Για να υπάρξει ένα μέτρο σύγκρισης στην ικανότητα των υαλοποιημένων συστημάτων βορικές ύαλοι – αργιλοπυριτικά ορυκτά – βαρέα μέταλλα ( $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Pb}^{2+}$ ) να ακινητοποιούν τα βαρέα μέταλλα στη δομή τους παρασκευάστηκαν και τα συστήματα: βορική ύαλος –  $\text{Cu}^{2+}$  και βορική ύαλος –  $\text{Pb}^{2+}$ . Τα συστήματα αυτά αξιολογήθηκαν ως προς την ικανότητά τους να ακινητοποιούν τα βαρέα μέταλλα στη δομή τους και τα αποτελέσματα παρουσιάστηκαν συγκριτικά με εκείνα των υαλοποιημένων συστημάτων βορικές ύαλοι – αργιλοπυριτικά ορυκτά – βαρέα μέταλλα.

Από τη δομική μελέτη των φωσφορικών υάλων σιδήρου – κασσιτέρου προέκυψαν τα εξής ενδιαφέροντα αποτελέσματα: (α) ο σίδηρος εμφανίζεται στην ύαλο ως 100% δισθενής, το φαινόμενο αυτό δεν έχει παρατηρηθεί από άλλους ερευνητές, (β) η τροποποίηση της δομής των υάλων αυτών εξαρτάται αποκλειστικά από την αναλογία υαλοτροποποιητών ( $\text{FeO}$  και  $\text{SnO}$ ) και υαλοσχηματιστή ( $\text{P}_2\text{O}_5$ ) και δεν επηρεάζεται από την αναλογία  $\text{FeO}$  και  $\text{SnO}$ , οι ύαλοι με περιεκτικότητα σε  $\text{P}_2\text{O}_5 \approx 45\% \text{ mol}$  εμφανίζουν χαρακτηριστική μεταφωσφορική δομή και οι ύαλοι με περιεκτικότητα σε  $\text{P}_2\text{O}_5 \approx 35\% \text{ mol}$  εμφανίζουν δομή που μοιάζει στην πυροφωσφορική αλλά περιέχει στοιχεία και από την μεταφωσφορική και (γ) το εύρος των φασματικών γραμμών φαίνεται να εξαρτάται από το περιεχόμενο σε  $\text{FeO}$  και συγκεκριμένα να αυξάνει με την αύξηση του  $\text{FeO}$ .

Οι ιδιότητες των φωσφορικών υάλων σιδήρου – κασσιτέρου φαίνεται να επηρεάζονται σημαντικά από την περιεκτικότητα των υάλων αυτών σε  $\text{FeO}$ . Συγκεκριμένα η πυκνότητα και ο μοριακός όγκος μειώνονται με την αύξηση του περιεχομένου σε  $\text{FeO}$ . Η μείωση της πυκνότητας αποδίδεται στην αντικατάσταση των ατόμων του  $\text{Sn}$  από τα μικρότερα άτομα του  $\text{Fe}$  ενώ η μείωση του μοριακού όγκου πιθανώς να υποδηλώνει την δημιουργία μιας συνεκτικότερης δομής με την αύξηση του περιεχομένου σε  $\text{FeO}$ . Αντίθετα η θερμοκρασία υαλώδους μετάβασης και η χημική ανθεκτικότητα αυξάνουν με την αύξηση του  $\text{FeO}$ . Η αύξηση της θερμοκρασίας υαλώδους μετάβασης πιθανώς να σχετίζεται με την δημιουργία ενός συνεκτικότερου πλέγματος, όπως φαίνεται και από τη μείωση του μοριακού όγκου. Η αύξηση της χημικής ανθεκτικότητας στις φωσφορικές ύαλους που περιέχουν σίδηρο αποδίδεται στην

αντικατάσταση των εύκολα υδατοδιαλυτών δεσμών P-O-P από τους χημικά σταθερούς δεσμούς Fe-O-P. Αν και η χημική ανθεκτικότητα αυξάνει με την αύξηση της περιεκτικότητας σε FeO, η αύξηση αυτή είναι ικανοποιητική μόνο για μεγάλες περιεκτικότητες σε FeO, όπου η θερμοκρασία υαλώδους μετάβασης και συνεπώς και η θερμοκρασία παρασκευής είναι αρκετά υψηλές.

Από τη δομική μελέτη των υαλοποιημένων συστημάτων: βορικές ύαλοι – αργιλοπυριτικά ορυκτά προέκυψαν τα εξής: (α) Τα αργιλοπυριτικά ορυκτά αποδομούνται και συμμετέχουν στην υαλώδη δομή ως οξεία, (β) Στα φάσματα IR και Raman, των υαλοποιημένων συστημάτων με μεγάλη περιεκτικότητα σε αργιλοπυριτικά ορυκτά, εμφανίζονται χαρακτηριστικές ταινίες που οφείλονται στο βορικό πλέγμα αλλά και στα πυριτικά τετράεδρα και τις γέφυρες Si-O-Si. Η ύπαρξη αυτών των χαρακτηριστικών ταινιών υποδηλώνει πως στις υάλους αυτές συνυπάρχουν μια βορική και μια πυριτική δομή. (γ) Η περιεκτικότητα των υάλων αυτών σε  $\text{Cu}^{2+}$  ή  $\text{Pb}^{2+}$  δεν επηρεάζει εμφανώς τα φάσματα Raman και IR, αυτό πιθανώς να οφείλεται στη μικρή περιεκτικότητα των ιόντων αυτών, έως 5%κβ, στις υάλους που περιέχουν 60%κβ μπεντονίτη Zenith ή περλίτη.

Η μελέτη των ιδιοτήτων των υαλοποιημένων συστημάτων έδωσε πολύ ενδιαφέροντα αποτελέσματα. Η πυκνότητα των υαλοποιημένων συστημάτων αυξάνει με την αύξηση της περιεκτικότητας σε αργιλοπυριτικά ορυκτά. Ο μοριακός όγκος στο σύστημα βορική ύαλος – μπεντονίτη SWy-2 μειώνεται με την αύξηση της περιεκτικότητας σε μπεντονίτη, γεγονός που υποδηλώνει την δημιουργία μιας συνεκτικότερης δομής. Ο συντελεστής θερμικής διαστολής μειώνεται με την αύξηση της περιεκτικότητας σε Zenith ή περλίτη, όπως επίσης και με την χρησιμοποίηση βορικής υάλου λιθίου αντί της βορικής υάλου νατρίου. Η μείωση του συντελεστή θερμικής διαστολής πιθανώς να σχετίζεται με τη δημιουργία συνεκτικότερης δομής.

Το περισσότερο ενδιαφέρον στη μελέτη των ιδιοτήτων παρουσιάζει η θερμοκρασία υαλώδους μετάβασης. Η θερμοκρασία αυτή παραμένει σχεδόν αμετάβλητη με την αύξηση της περιεκτικότητας σε αργιλοπυριτικά ορυκτά των υαλοποιημένων συστημάτων. Η συμπεριφορά αυτή μπορεί να εξηγηθεί αν ληφθεί υπόψη η δομή των υάλων αυτών και η περιεκτικότητά τους σε υαλοτροποποιητές και υαλοσχηματιστές. Μια πιθανή εξήγηση είναι πως με την προσθήκη των αργιλοπυριτικών ορυκτών η τροποποίηση του βορικού πλέγματος μειώνεται, γεγονός το οποίο θα οδηγούσε στην μείωση της θερμοκρασίας υαλώδους μετάβασης εάν δεν αυξανόταν ταυτόχρονα η περιεκτικότητα σε  $\text{SiO}_2$ . Η αύξηση σε  $\text{SiO}_2$  τείνει να αυξήσει τη θερμοκρασία υαλώδους

μετάβασης και έτσι με την επίδραση των δυο αυτών αντιθετικών παραμέτρων, η θερμοκρασία υαλώδους μετάβασης παραμένει σταθερή

Τη δομική μελέτη και τη μελέτη των ιδιοτήτων των υαλοποιημένων συστημάτων, ακολούθησε ο προσδιορισμός, η αξιολόγηση και η μελέτη της χημικής ανθεκτικότητας των υάλων αυτών. Η αξιολόγηση της χημικής ανθεκτικότητας πραγματοποιήθηκε μέσω του προσδιορισμού του ρυθμού διάλυσης των υάλων, της οπτικής παρατήρησης των διαβρωμένων επιφανειών και της φασματοσκοπικής μελέτης των προϊόντων διάβρωσης. Από τις τιμές του ρυθμού διάλυσης των υαλοποιημένων συστημάτων, παρατηρείται μια σημαντική αύξηση της χημικής ανθεκτικότητας με την αύξηση του περιεχομένου σε μπεντονίτες ή περλίτη. Η αύξηση αυτή φτάνει και τις 100 φορές όταν συγκρίνουμε τις υάλους που περιέχουν 60%κβ Zenith-N με αυτές που περιέχουν μόλις 5%κβ Zenith-N.

Σύγκριση των τιμών του ρυθμού διάλυσης για τα συστήματα βορική ύαλος – Zenith-N και βορική ύαλος – περλίτης, δείχνει πως το σύστημα με το Zenith είναι ελαφρώς καλύτερο από αυτό με τον περλίτη. Η συμπεριφορά αυτή μπορεί να οφείλεται στην χημική σύσταση του περλίτη, ο οποίος περιέχει λιγότερα οξείδια που μπορούν να δράσουν ως υαλοτροποποιητές και συνεπώς το υαλοποιημένο σύστημα βορική ύαλος – περλίτης θα είναι λιγότερο τροποποιημένο από το υαλοποιημένο σύστημα βορική ύαλος – Zenith-N. Μικρότερη τροποποίηση στις βορικές υάλους έχει ως συνέπεια και μικρότερη χημική ανθεκτικότητα, υποθέτουμε πως και στα υαλοποιημένα συστήματα, τα οποία περιέχουν μεγάλο ποσοστό σε  $B_2O_3$ , συμβαίνει το ίδιο.

Σύγκριση των τιμών του ρυθμού διάλυσης για τα συστήματα βορική ύαλος – αργιλοπυριτικό ορυκτό –  $Cu^{2+}$  και συστήματα βορική ύαλος – αργιλοπυριτικό ορυκτό –  $Pb^{2+}$ , δείχνει πως το σύστημα που περιέχει μόλυβδο είναι ελαφρώς χειρότερο από αυτό που περιέχει χαλκό. Η συμπεριφορά αυτή πιθανώς να οφείλεται στο διαφορετικό τρόπο δράσης των ιόντων αυτών στα υαλοποιημένα συστήματα και χρήζει περαιτέρω μελέτης και διερεύνησης.

Από τη μελέτη των διαβρωμένων επιφανειών των υαλοποιημένων συστημάτων βορική ύαλος – περλίτης – βαρέα μέταλλα διαπιστώθηκε πως για μικρή περιεκτικότητα σε περλίτη (5%κβ) η διάλυση των υάλων στο υδατικό διάλυμα δεν αφήνει κατάλοιπα στην επιφάνεια. Με την αύξηση της περιεκτικότητας σε περλίτη (30%κβ) παρατηρείται η δημιουργία στην επιφάνεια των υάλων ενός σαθρού στρώματος προϊόντων διάβρωσης, το οποίο μπορεί να απομακρυνθεί εύκολα από την υάλο. Ενώ για τη μεγαλύτερη περιεκτικότητα σε περλίτη (60%κβ), παρατηρείται η δημιουργία στην επιφάνεια της υάλου ενός συνεκτικού στρώματος προϊόντων διάβρωσης, το οποίο μπορεί να

απομακρυνθεί από την ύαλο μόνο μετά από εκτεταμένη διάβρωση. Τα αποτελέσματα αυτά πιθανώς σχετίζονται με την αύξηση της περιεκτικότητας σε SiO<sub>2</sub> των υάλων αυτών, καθώς είναι γνωστό πως οι δεσμοί Si-O-Si εμφανίζουν υψηλή χημική ανθεκτικότητα.

Τα φάσματα απορρόφησης των διαβρωμένων επιφανειακών προϊόντων των υαλοποιημένων συστημάτων είναι αποκαλυπτικά για το συμβαίνει κατά τη διαδικασία της διάλυσης. Τα φάσματα αυτά εμφανίζουν απορροφήσεις που αποδίδονται σε πυριτικές μονάδες και δεν εμφανίζουν καθόλου απορροφήσεις που θα μπορούσαν να οφείλονται σε βορικές μονάδες. Τα αποτελέσματα αυτά είναι ανεξάρτητα από την περιεκτικότητα σε περλίτη (30 ή 60%κβ) και τη χρονική διάρκεια της έκθεσης στο υδατικό διάλυμα. Η συμπεριφορά αυτή οδηγεί στο συμπέρασμα πως οι βορικές μονάδες διαλύονται ταχύτατα, ενώ αντίθετα οι πυριτικές παραμένουν στην επιφάνεια των υάλων σχηματίζοντας ένα προστατευτικό στρώμα.

Αν συνδυάσουμε τα αποτελέσματα της οπτικής μικροσκοπίας και της φασματοσκοπίας υπερύθρου για τις διαβρωμένες επιφάνειες καταλήγουμε στο εξής ενδιαφέρον συμπέρασμα: Οι βορικές μονάδες διαλύονται ταχύτατα στο υδατικό διάλυμα (90°C), αυτός είναι και ο λόγος που τα υαλοποιημένα συστήματα με περιεκτικότητα σε περλίτη 5%κβ δεν εμφανίζουν κάποια επιφανειακά προϊόντα διάβρωσης. Με την αύξηση της περιεκτικότητας σε SiO<sub>2</sub> (30%κβ περλίτης) στην επιφάνεια των υάλων σχηματίζεται ένα επιφανειακό στρώμα, το οποίο όμως δεν έχει συνοχή και διαλύεται εύκολα. Με την περαιτέρω αύξηση της περιεκτικότητας σε SiO<sub>2</sub> (60%κβ περλίτης) το επιφανειακό στρώμα που σχηματίζεται είναι περισσότερο ανθεκτικό, πιθανώς γιατί έχει μεγαλύτερη συνεκτικότητα, εξαιτίας της αυξημένης περιεκτικότητας σε SiO<sub>2</sub>.

Στα υαλοποιημένα συστήματα βορική ύαλος – αργιλοπυριτικά ορυκτά – βαρέα μέταλλα μελετήθηκε και η ικανότητα ακινητοποίησης / σταθεροποίησης των βαρέων μετάλλων στην υαλώδη δομή μέσω πειραμάτων διαλυτότητας των βαρέων μετάλλων. Τα αποτελέσματα των πειραμάτων αυτών είναι σε γενική συμφωνία με τα αποτελέσματα των πειραμάτων της χημικής ανθεκτικότητας. Έτσι, η διαλυτότητα των βαρέων μετάλλων είναι μικρότερη στο σύστημα βορική ύαλος – Zenith σε σχέση με το σύστημα βορική ύαλος – περλίτης. Είναι αναμενόμενο οι ύαλοι που παρουσιάζουν μεγαλύτερη χημική ανθεκτικότητα (σύστημα βορική ύαλος – Zenith) να εγκλωβίζουν αποτελεσματικότερα τα βαρέα μέταλλα. Επίσης η ικανότητα των υαλοποιημένων συστημάτων να εγκλωβίζουν – ακινητοποιήσουν τα βαρέα μέταλλα ακολουθεί τη σειρά: Cu<sup>2+</sup> > Pb<sup>2+</sup>. Και σε αυτή τη περίπτωση τα αποτελέσματα συμφωνούν με εκείνα της χημικής ανθεκτικότητας, καθώς

τα υαλοποιημένα συστήματα που περιείχαν Pb εμφάνισαν ελαφρώς χειρότερη χημική ανθεκτικότητα από τα συστήματα που περιείχαν Cu.

Η σύγκριση των αποτελεσμάτων της διαλυτότητας των βαρέων μετάλλων από τα υαλοποιημένα συστήματα βορική ύαλος – Zenith-N – βαρέα μέταλλα και από τις υάλους αναφοράς βορική ύαλος – βαρέα μέταλλα έδωσε εντυπωσιακά αποτελέσματα. Η αύξηση της ικανότητας ακινητοποίησης – εγκλωβισμού των βαρέων μετάλλων με την προσθήκη 60%κβ Zenith ήταν πάνω από 200 φορές για τα ιόντα του χαλκού και πάνω από 100 φορές για τα ιόντα του μολύβδου.

Τα αποτελέσματα από την παρούσα εργασία είναι αρκετά ικανοποιητικά, όσον αφορά στην ακινητοποίηση – τον εγκλωβισμό των βαρέων μετάλλων. Παρόλα αυτά, η έρευνα μπορεί να συνεχιστεί

- Στη μελέτη της ικανότητας ακινητοποίησης άλλων βαρέων μετάλλων, πέρα από τον χαλκό και το μολύβδο.
- Στη μελέτη του μηχανισμού διάβρωσης των υαλοποιημένων συστημάτων.
- Στον προσδιορισμό μιας σύστασης με καλύτερη χημική ανθεκτικότητα και με καλύτερη ικανότητα ακινητοποίησης των βαρέων μετάλλων.

## Περίληψη

Στην παρούσα εργασία πραγματοποιήθηκε η παρασκευή και η μελέτη νέων υάλων για την ακινητοποίηση – παγίδευση βαρέων μετάλλων, τα οποία είναι προσροφημένα σε αργιλοπυριτικά ορυκτά (περλίτη και μπεντονίτη Zenith-N). Τα συστήματα αργιλοπυριτικά ορυκτά – βαρέα μέταλλα υαλοποιήθηκαν με τη βοήθεια βορικών υάλων και στη συνέχεια αξιολογήθηκαν οι ιδιότητές τους και η ικανότητά τους να συγκρατούν στη δομή τους τα βαρέα μέταλλα.

Η μελέτη της δομής των υαλοποιημένων συστημάτων, καθώς και πρόδρομων υάλων που αξιολογήθηκαν ως προς τη δυνατότητα χρησιμοποίησης στην υαλοποίηση των αργιλοπυριτικών ορυκτών, πραγματοποιήθηκε μέσω των δονητικών φασματοσκοπικών μεθόδων IR και Raman. Οι ιδιότητες των πρόδρομων υάλων και των υαλοποιημένων συστημάτων που μελετήθηκαν και στη συνέχεια συσχετίστηκαν με τη δομή τους περιλαμβάνουν την πυκνότητα, το μοριακό όγκο, τη θερμοκρασία υαλώδους μετάβασης, το συντελεστή θερμικής διαστολής, τη χημική ανθεκτικότητα και τη διαλυτότητα των βαρέων μετάλλων από τα υαλοποιημένα συστήματα.

Τα αποτελέσματα της μελέτης αυτής είναι ιδιαίτερα ενθαρρυντικά, καθώς πραγματοποιήθηκε η υαλοποίηση αργιλοπυριτικών ορυκτών, με τη συμβολή μιας διβορικής υάλου, σε περιεκτικότητα στα αρχικά αντιδραστήρια έως 60%κβ σε θερμοκρασίες έως 1000°C. Τα υαλοποιημένα συστήματα με τη μεγαλύτερη περιεκτικότητα σε αργιλοπυριτικά ορυκτά (60%κβ) εμφάνισαν πολύ καλή χημική ανθεκτικότητα και αύξησαν την ικανότητα της πρόδρομης βορικής υάλου να συγκρατεί στη δομή της τα βαρέα μέταλλα έως και 200 φορές. Τα αποτελέσματα αυτά συνδέονται άμεσα με τη δομή των υαλοποιημένων συστημάτων και με την δημιουργία γεφυρών Si-O-Si στη δομή τους, όπως καταδεικνύουν τα φασματοσκοπικά δεδομένα.

## Abstract

This study deals with the preparation and the investigation of new glasses designed for the immobilization of heavy metals entrapped in aluminosilicate minerals (perlite and bentonite). The aluminosilicate minerals were used to adsorb heavy metal ions (copper and lead). Then they were glassified by incorporation within a borate glass. Finally, the properties and the ability of the final glasses to retain in their structure the heavy metals were evaluated.

The structural study of the glassified samples and the precursor glasses was accomplished by the use of infrared spectroscopy and Raman spectroscopy. The properties of the glassified samples and the precursor glasses that were investigated in this work include density, molecular volume, glass transition temperature, thermal expansion coefficient, chemical durability, and leachability of heavy metals from the glassified samples. These properties were then related with the structure of the resulted glasses.

The results yielded from this work were quite encouraging. Particularly, glassification of aluminosilicate minerals bearing heavy metals was achieved by incorporation within a diborate glass. The amount of aluminosilicate minerals added in the reagents batch was up to 60 %w/w whereas the melting temperature did not exceed 1000°C. The glassified samples that embodied 60%w/w aluminosilicate minerals exhibited an excellent chemical durability whereas they displayed a high ability to retain heavy metals in their structure. In especially, their heavy metal retaining ability was 200 times greater than that of the precursor diborate glass. These results are directly associated with the structure of the glassified samples, especially with the formation of Si-O-Si bridges, as it was demonstrated by the structural analysis.



## **ΜΕΡΟΣ Ε: ΠΑΡΑΡΤΗΜΑΤΑ**

## Παράρτημα Α: Υαλοποίηση πραγματικών αποβλήτων

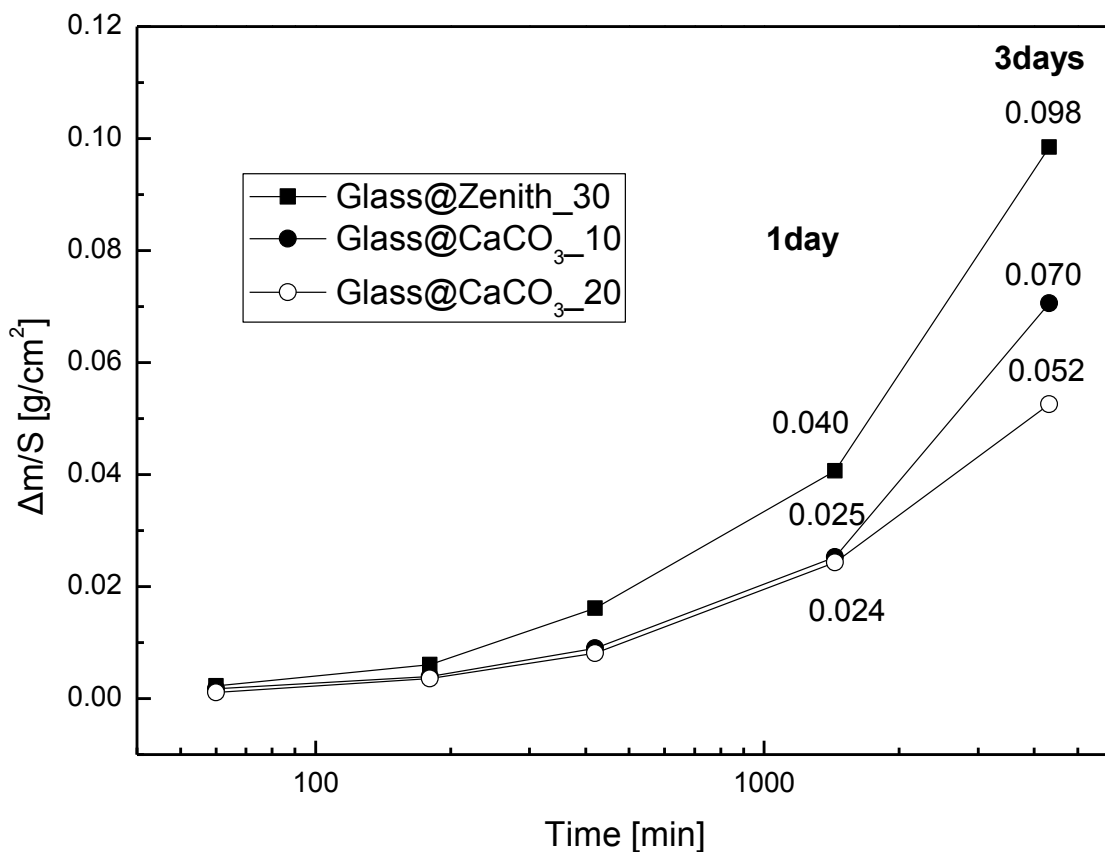
Αφού ολοκληρώθηκε η παρασκευή και η μελέτη των υαλοποιημένων συστημάτων, βορικές ύαλοι – αργιλοπυριτικά ορυκτά, πραγματοποιήθηκε η υαλοποίηση πραγματικών αποβλήτων. Ως μήτρα για την υαλοποίηση χρησιμοποιήθηκε η ύαλος Glass@Zenith\_30, η οποία παρασκευάστηκε όπως περιγράφεται στην παράγραφο 3.3.1.2, ενώ το πραγματικό απόβλητο είναι μαρμαρόσκονη, κύριας χημικής σύστασης CaCO<sub>3</sub>, η οποία περιέχει ιχνοστοιχεία βαρέων μετάλλων.

Η υαλοποίηση της μαρμαρόσκονης πραγματοποιήθηκε μετά από την ανάμειξη και την ομογενοποίηση των αρχικών αντιδραστηρίων (LiBglass, Zenith και μαρμαρόσκονη) σε μύλο από αχάτι, στην συνέχεια τη τοποθέτηση των αντιδραστηρίων σε χωνευτήρι πλατίνας για να πραγματοποιηθεί η τήξη τους σε θερμοκρασία 1000°C. Μετά από παραμονή των αντιδραστηρίων στους 1000°C για 20min ακολούθησε η ψύξη του τήγματος με τη μέθοδο της συμπίεσης τήγματος ανάμεσα σε δυο μεταλλικές πλάκες. Η σύσταση των υάλων που παρασκευάστηκαν δίνεται στον **Πίνακα Α-1**.

**Πίνακας Α-1:** Σύσταση (g) υαλοποιημένων συστημάτων που περιέχουν πραγματικά απόβλητα.

Κωδ. δείγματος	Σύσταση (g)		
	0.30Li <sub>2</sub> O·0.70B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Zenith-N	Μαρμαρόσκονη
Glass@CaCO <sub>3</sub> _10	3.5	1.5	0.5
Glass@CaCO <sub>3</sub> _20	2.5	1.07	0.71

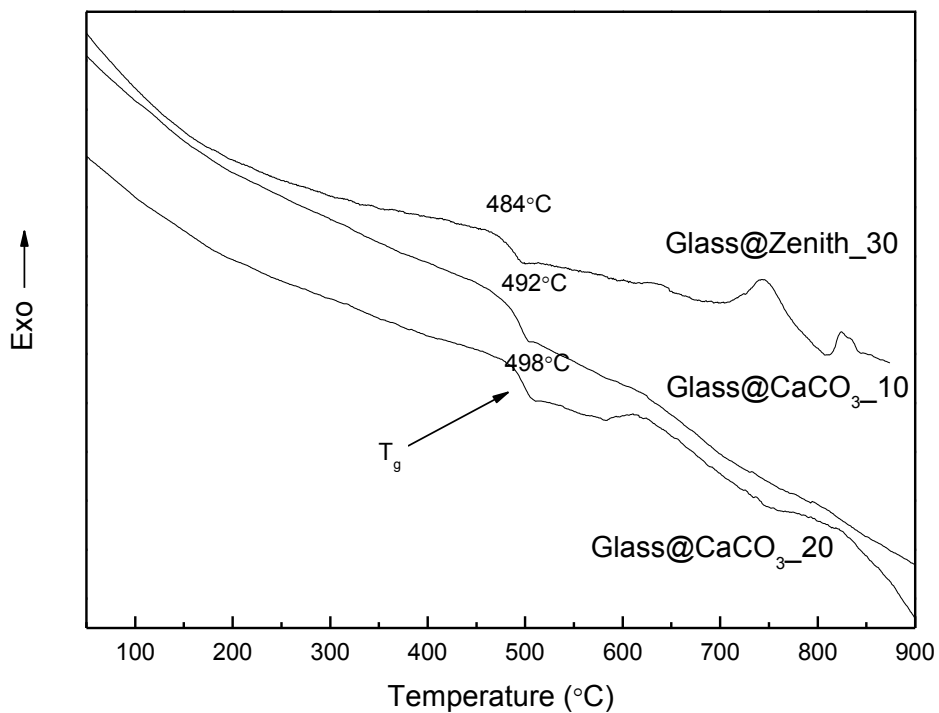
Η επιλογή των συγκεκριμένων συστάσεων έγινε ώστε να διερευνηθεί πιλοτικά η επίδραση της προσθήκης 10 και 20% μαρμαρόσκονης στην ύαλο Glass@Zenith\_30. Από τη διαδικασία της παρασκευής παρατηρήθηκε πως η προσθήκη της μαρμαρόσκονης, σε ποσοστό 10 και 20% δεν φαίνεται να επιδρά στην ικανότητα σχηματισμού υάλου της σύστασης Glass@Zenith\_30 αλλά ούτε και να αυξάνει αισθητά τη θερμοκρασία παρασκευής. Στην Εικόνα Α.1 δίνεται η απώλεια μάζας ανά επιφάνεια συναρτήσει του χρόνου των υάλων αυτών καθώς και της ύαλου Glass@Zenith\_30, όπως μετρήθηκε από τα πειράματα χημικής ανθεκτικότητας σε απιονισμένο νερό στους 90°C. Για λόγους ευκρίνειας οι τιμές του χρόνου δίνονται σε λογαριθμική κλίμακα.



**Εικόνα Α.1:** Απώλεια μάζας ανά επιφάνεια των υάλων Glass@CaCO<sub>3</sub><sub>x</sub>, όπου x η περιεκτικότητα σε μαρμαρόσκονη (CaCO<sub>3</sub>), και Glass@Zenith\_30, σαν συνάρτηση του χρόνου όπως μετρήθηκε από τα πειράματα χημικής ανθεκτικότητας στους 90°C.

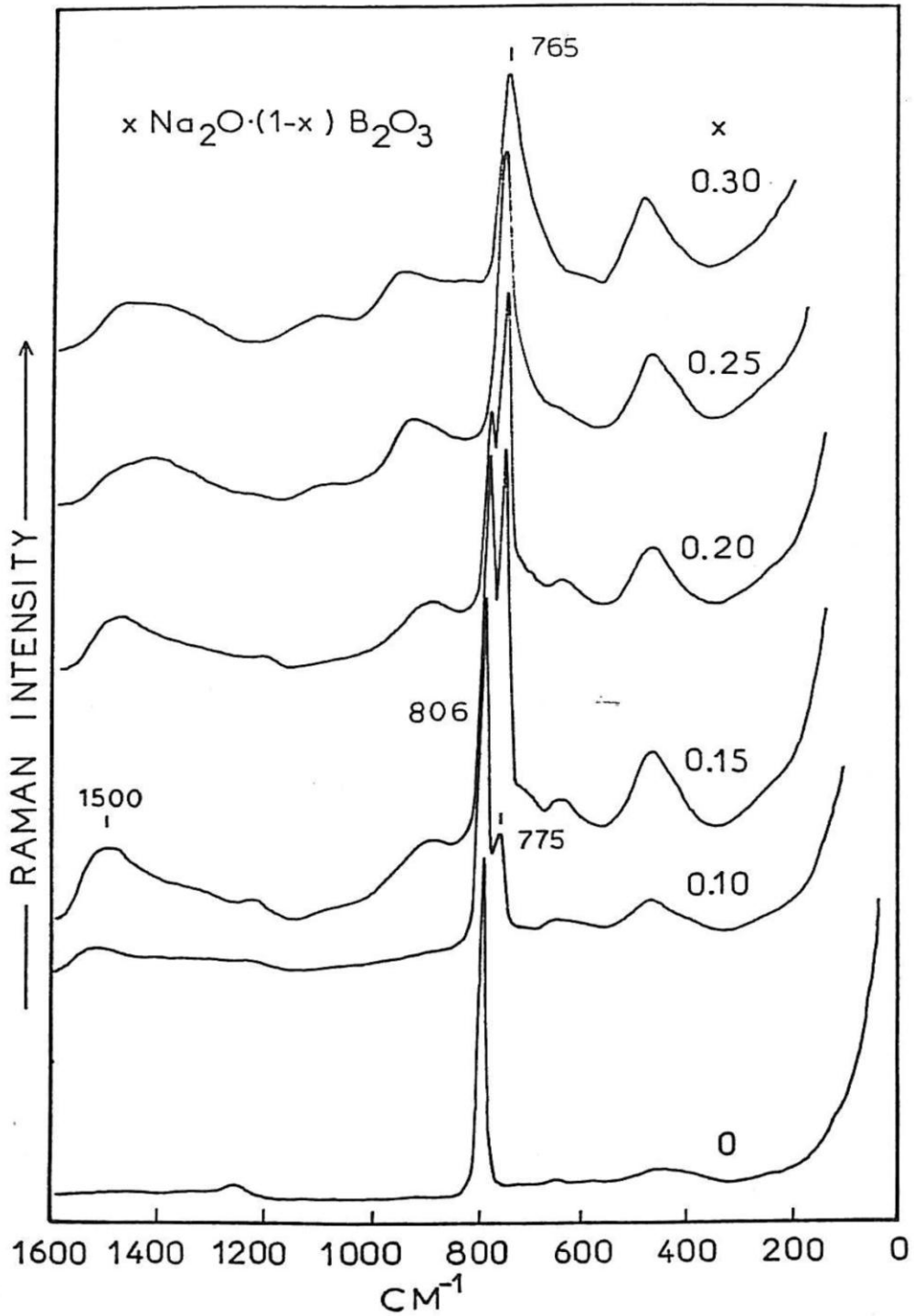
Παρατηρείται πως η απώλεια μάζας ανά επιφάνεια αυξάνει με την αύξηση του χρόνου έκθεσης, ενώ μειώνεται με την αύξηση της περιεκτικότητας σε μαρμαρόσκονη (CaCO<sub>3</sub>) στην αρχική σύσταση των υάλων. Η αύξηση της απώλειας μάζας ανά επιφάνεια με την αύξηση του χρόνου έκθεσης οφείλεται στη συνεχή διάλυση των βορικών μονάδων και των αλκαλικών ιόντων στο υδατικό διάλυμα. Ενώ η προσθήκη της μαρμαρόσκονης φαίνεται να επιδρά θετικά στην χημική ανθεκτικότητα των τελικών προϊόντων.

Στην **Εικόνα Α.2** δίνονται οι καμπύλες διαφορικής θερμικής ανάλυσης των υάλων Glass@CaCO<sub>3</sub><sub>x</sub>, καθώς και της υάλου Glass@Zenith\_30. Από τις καμπύλες αυτές, είναι δυνατόν να δούμε πως η προσθήκη μαρμαρόσκονης επιφέρει μια μικρή αύξηση στην θερμοκρασία υαλώδους μετάβασης, περίπου 7°C κατά την προσθήκη 10% μαρμαρόσκονης. Όσον αφορά τη θερμοκρασία κρυστάλλωσης δεν μπορούμε να αξιολογήσουμε τη μεταβολή της, καθώς οι εξώθερμες κορυφές των υάλων αυτών είναι χαμηλής έντασης, ενώ στην ύαλο Glass@CaCO<sub>3</sub>\_10 δεν παρατηρείται καμία εξώθερμη κορυφή.

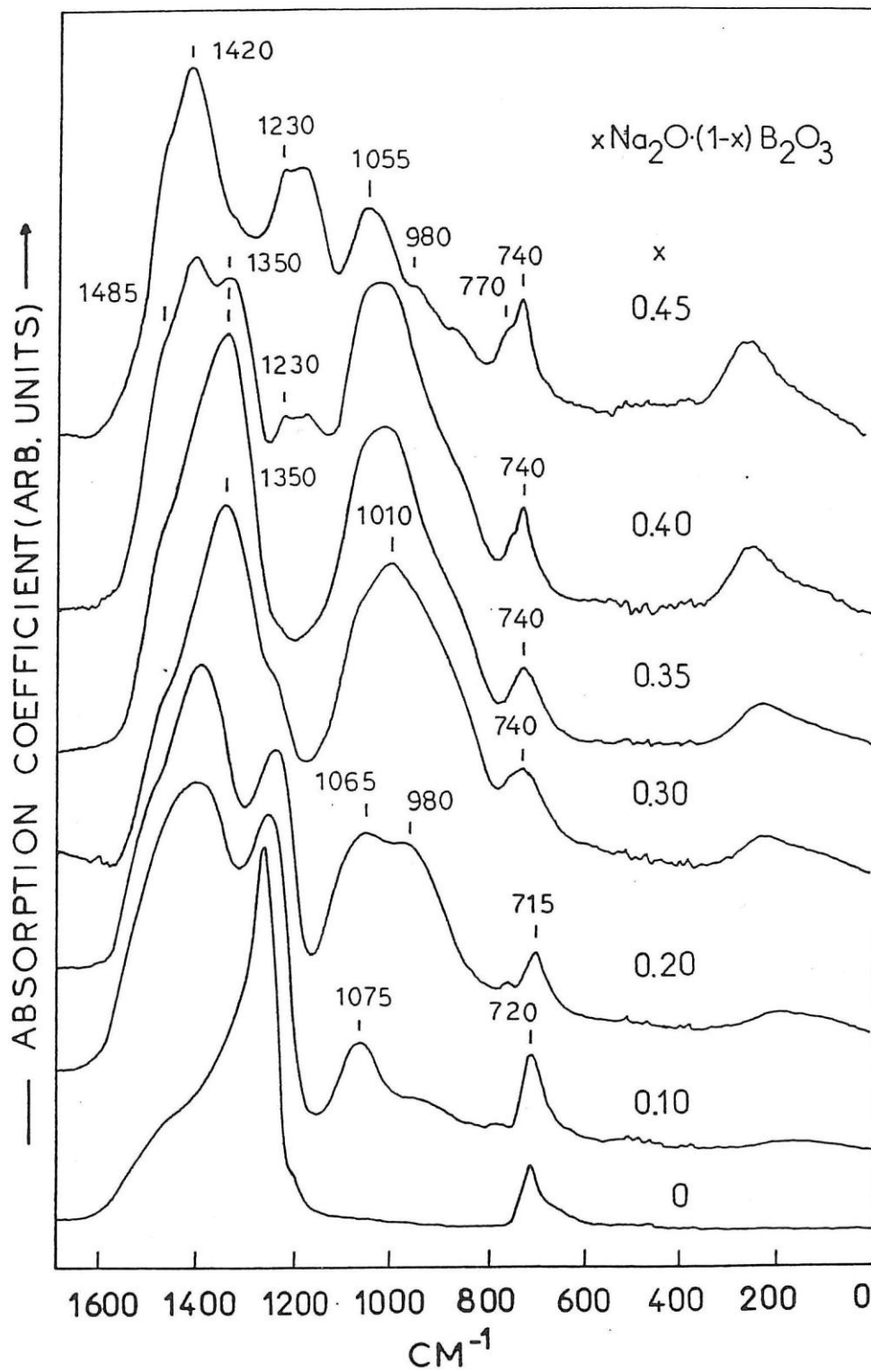


**Εικόνα Α.2:** Καμπύλες διαφορικής θερμικής ανάλυσης των υάλων Glass@CaCO<sub>3</sub>-x , όπου x είναι η περιεκτικότητα σε μαρμαρόσκονη (CaCO<sub>3</sub>), και της υάλου Glass@Zenith\_30, σαν συνάρτηση της θερμοκρασίας.

Παράρτημα Β: Φασματοσκοπικά βιβλιογραφικά δεδομένα

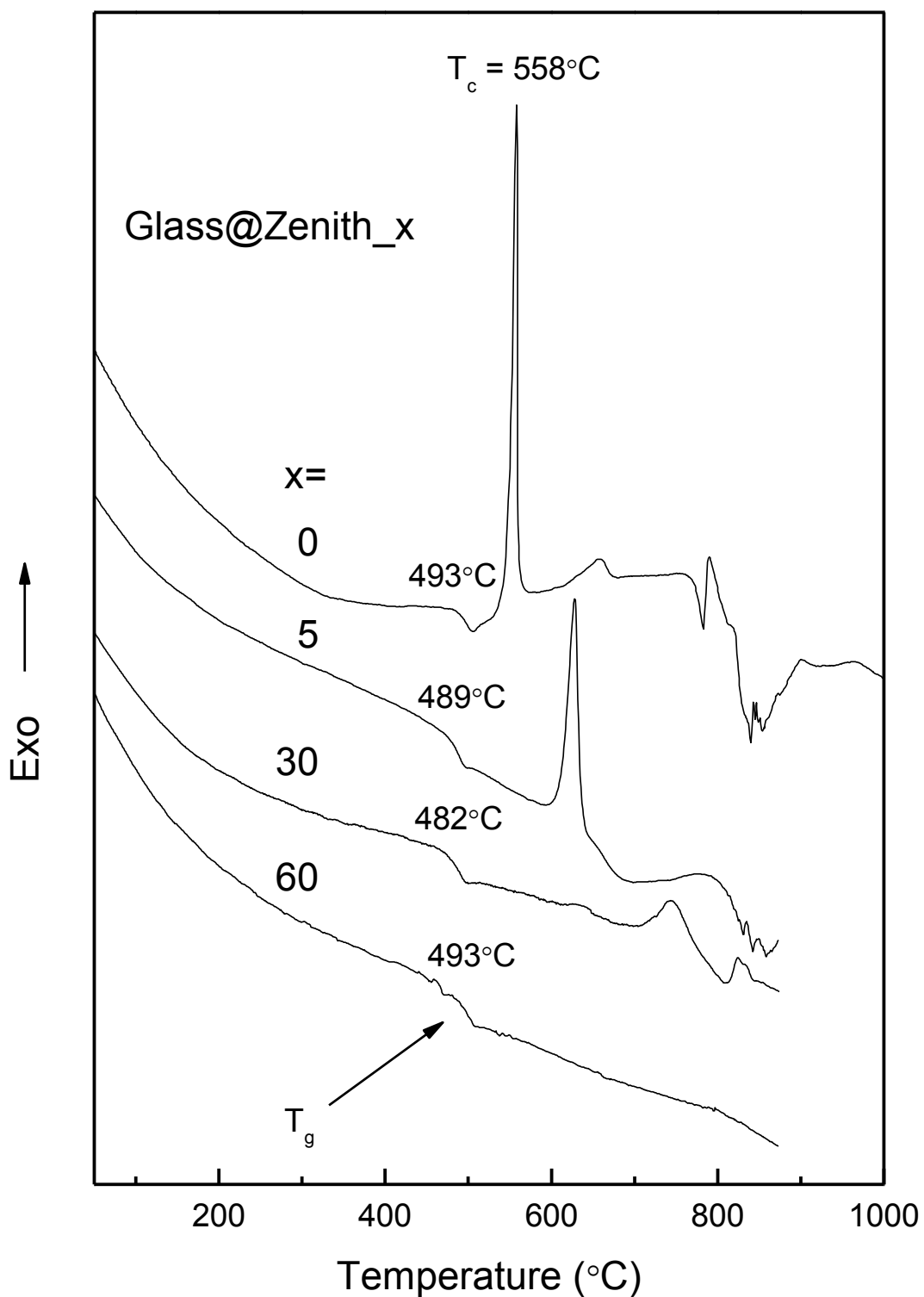


Εικόνα Β.1: Φάσματα Raman των υάλων  $x\text{Na}_2\text{O} \cdot (1-x)\text{B}_2\text{O}_3$  για  $0 \leq x \leq 0.30$  [92].

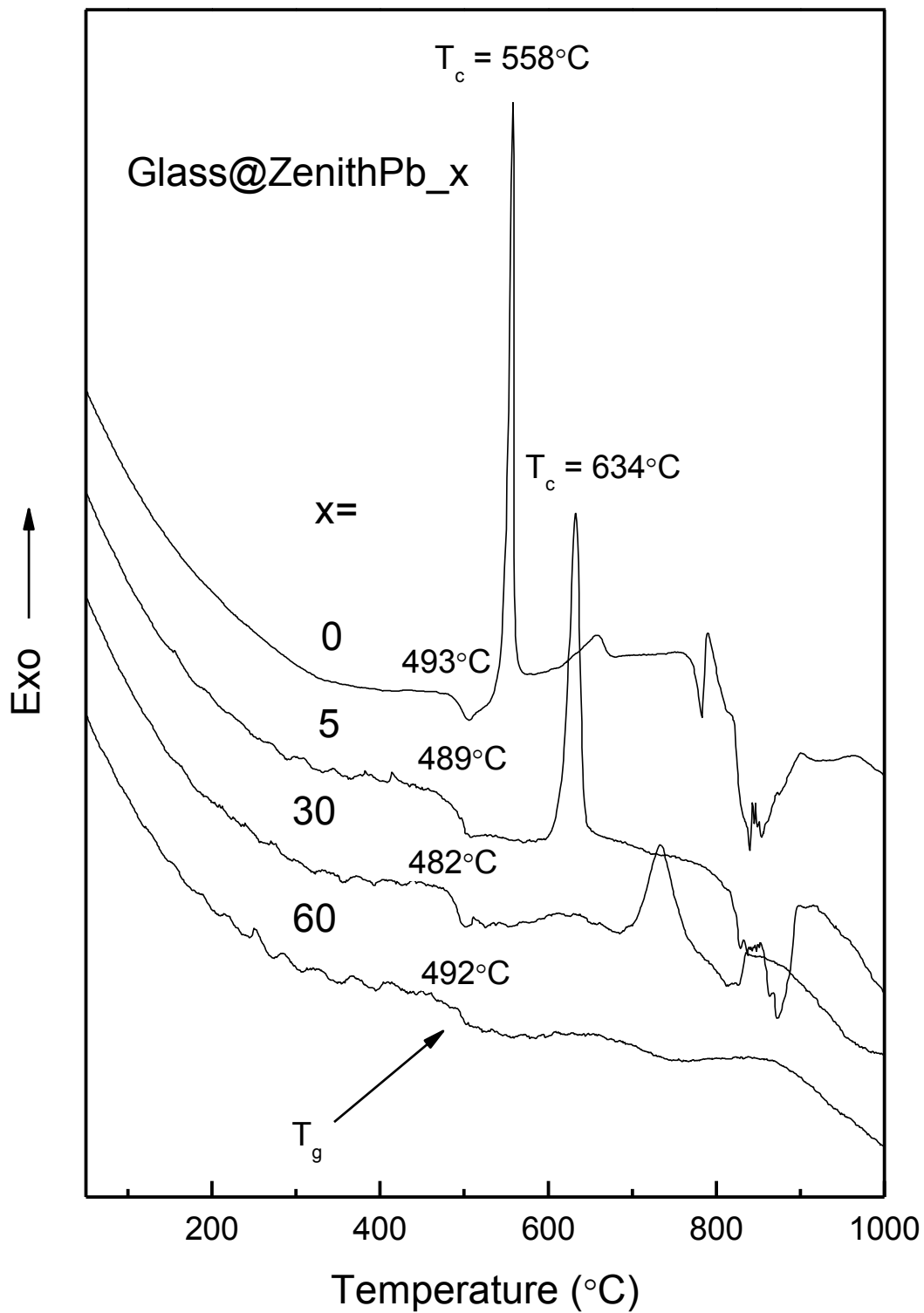


Εικόνα Β.2: Φάσματα υπέρυθρου των υάλων  $x\text{Na}_2\text{O} \cdot (1-x)\text{B}_2\text{O}_3$  για  $0 \leq x \leq 0.30$  [92].

Παράρτημα Γ: Επιπλέον πειραματικά δεδομένα από το 6<sup>ο</sup> Κεφάλαιο

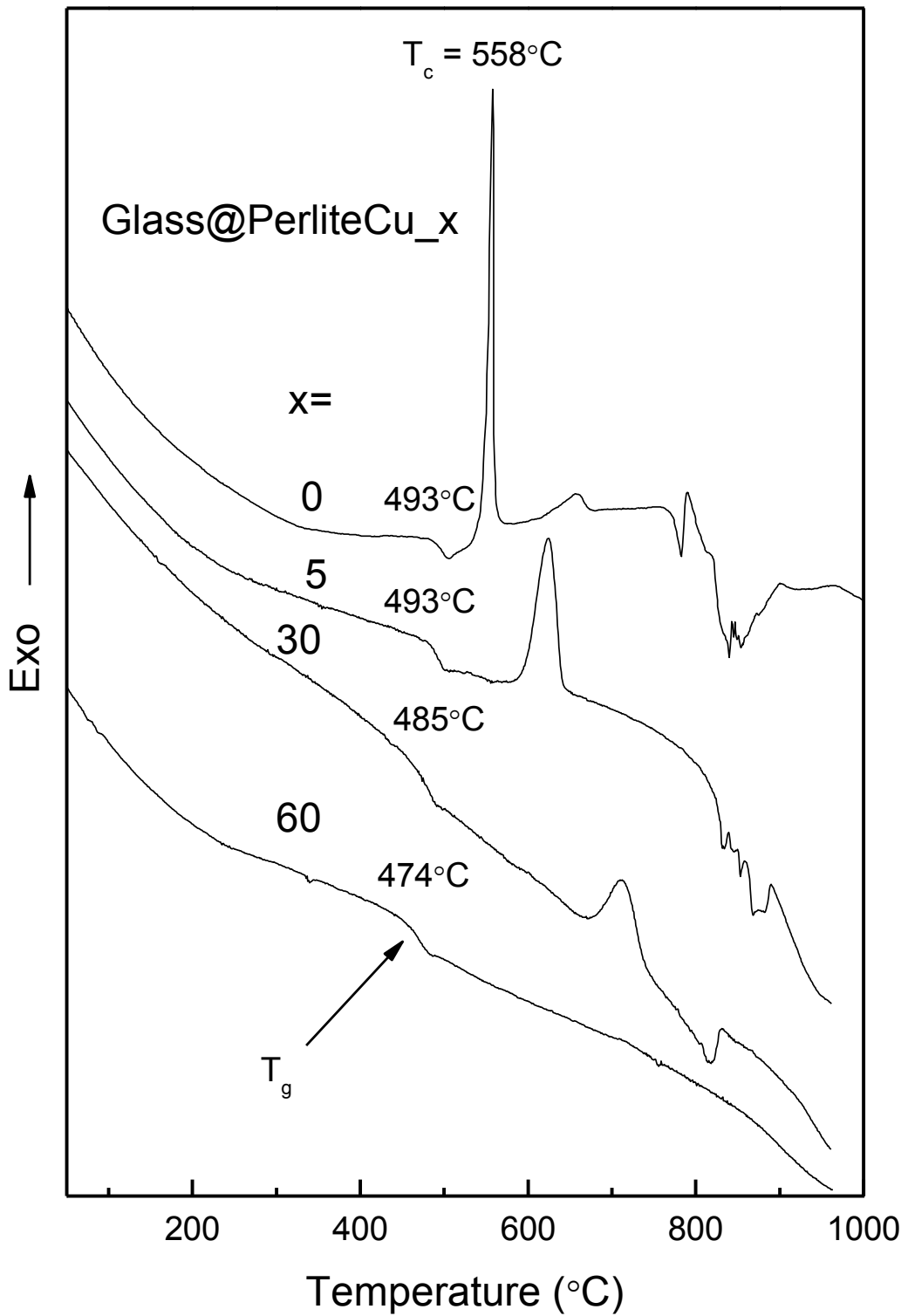


Εικόνα Γ.1: Καμπύλες διαφορικής θερμικής ανάλυσης των υάλων Glass@Zenith\_x.

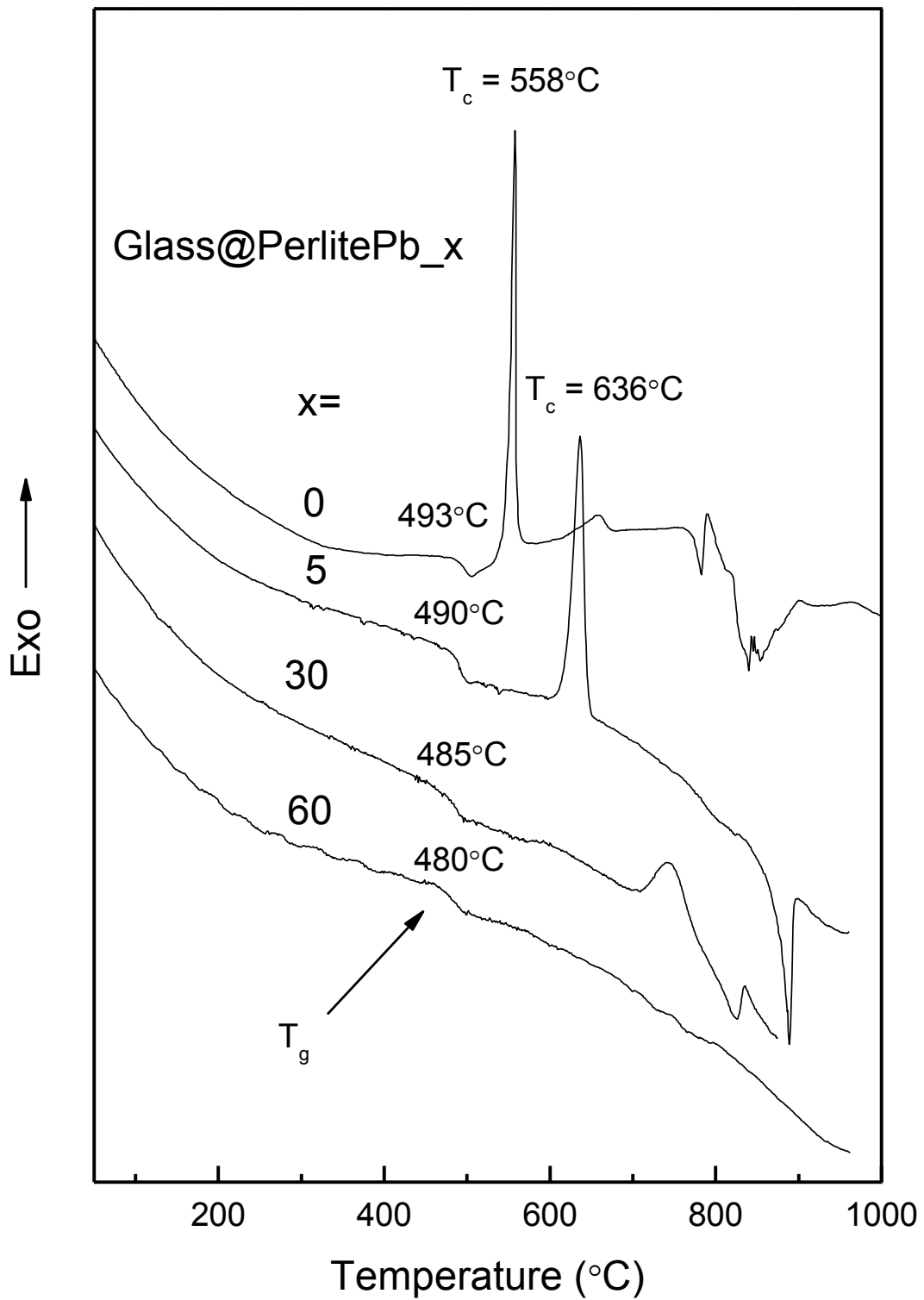


Εικόνα Γ.2: Καμπύλες διαφορικής θερμικής ανάλυσης των υάλων Glass@ZenithPb<sub>x</sub>.

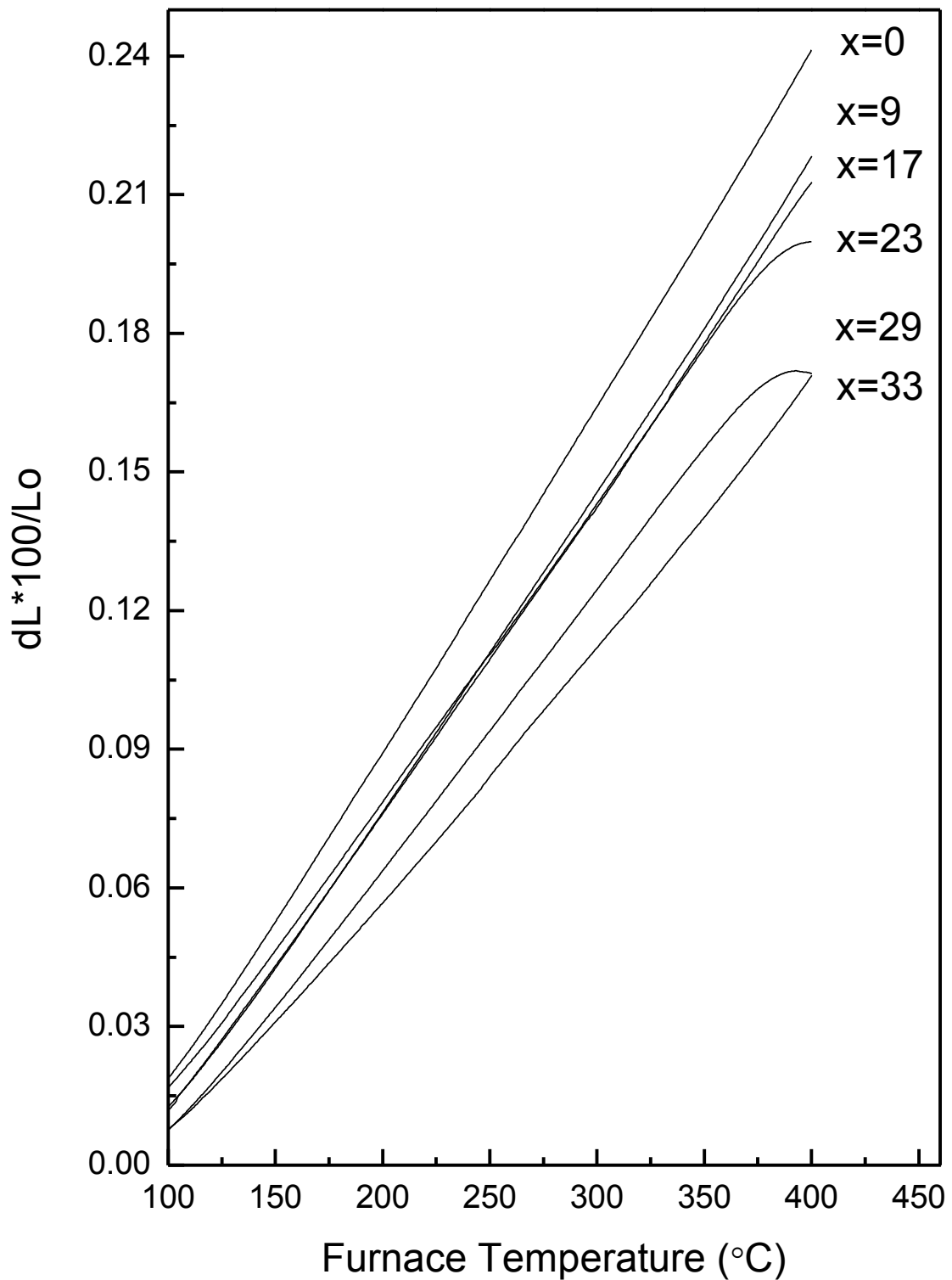




Εικόνα Γ.3: Καμπύλες διαφορικής θερμικής ανάλυσης των υάλων Glass@PerliteCu<sub>x</sub>.

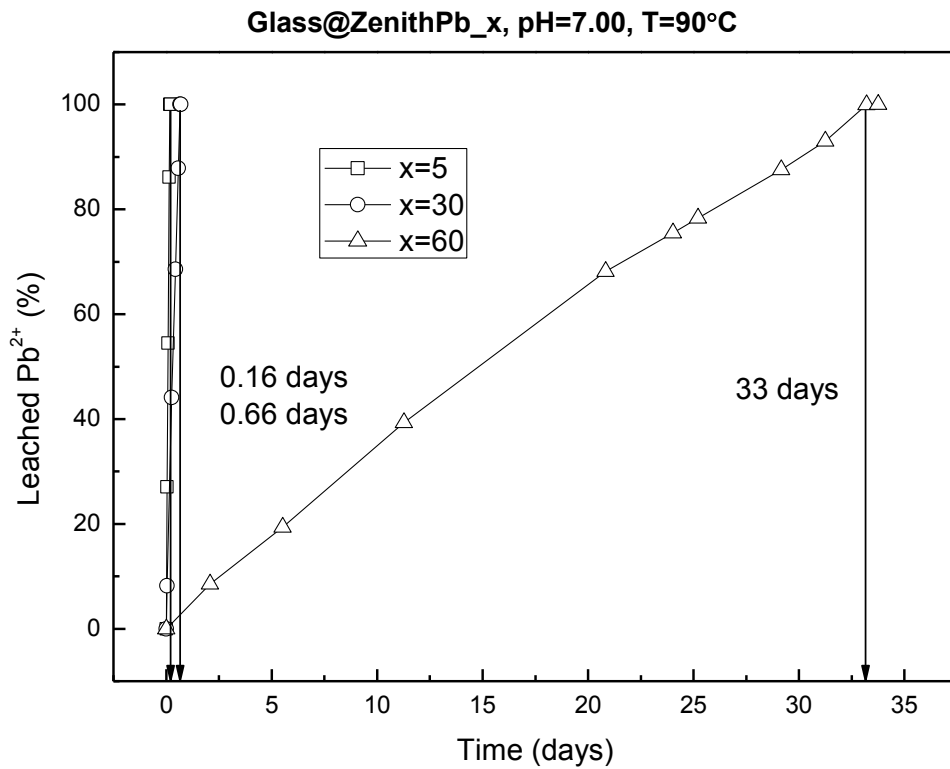


Εικόνα Γ.4: Καμπύλες διαφορικής θερμικής ανάλυσης των υάλων Glass@ZenithCu\_x.

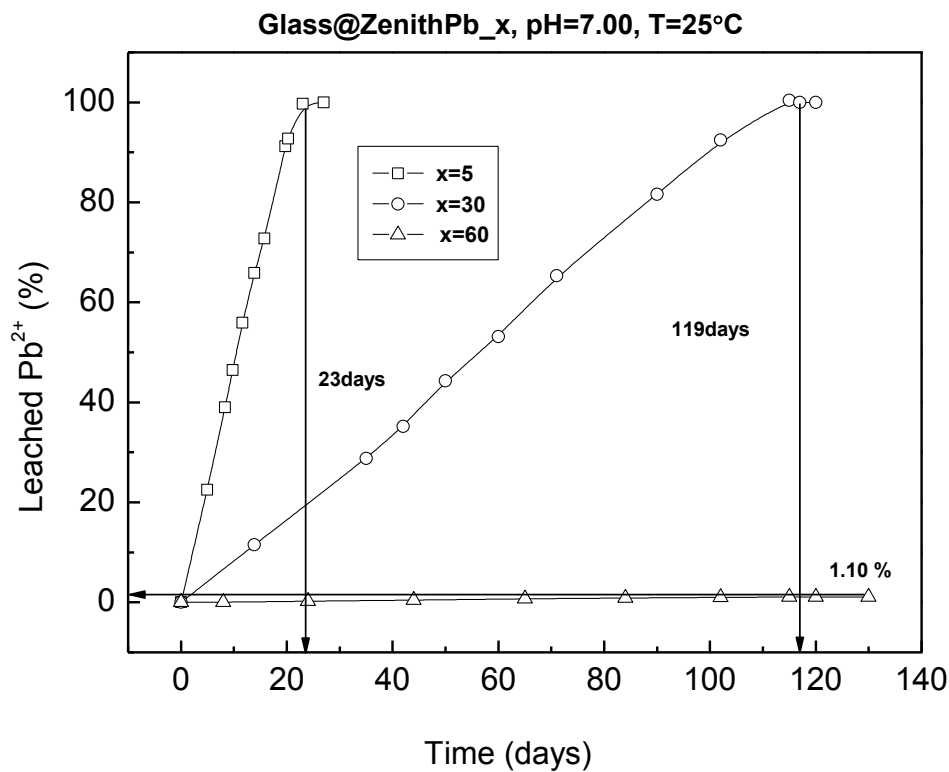


**Εικόνα Γ.5:** Καμπύλες θερμικής διαστολής των υάλων Glass@Zenith\_xb σαν συνάρτηση της θερμοκρασίας.

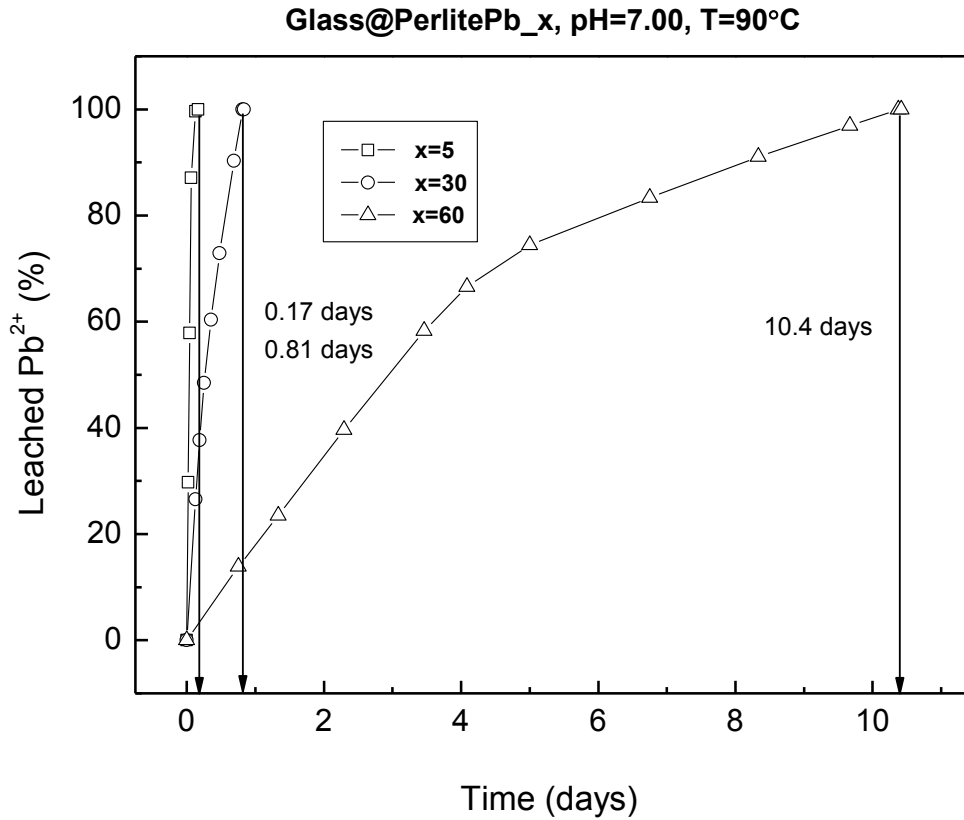
**Παράρτημα Δ:** Επιπλέον πειραματικά δεδομένα από το 7<sup>ο</sup> Κεφάλαιο



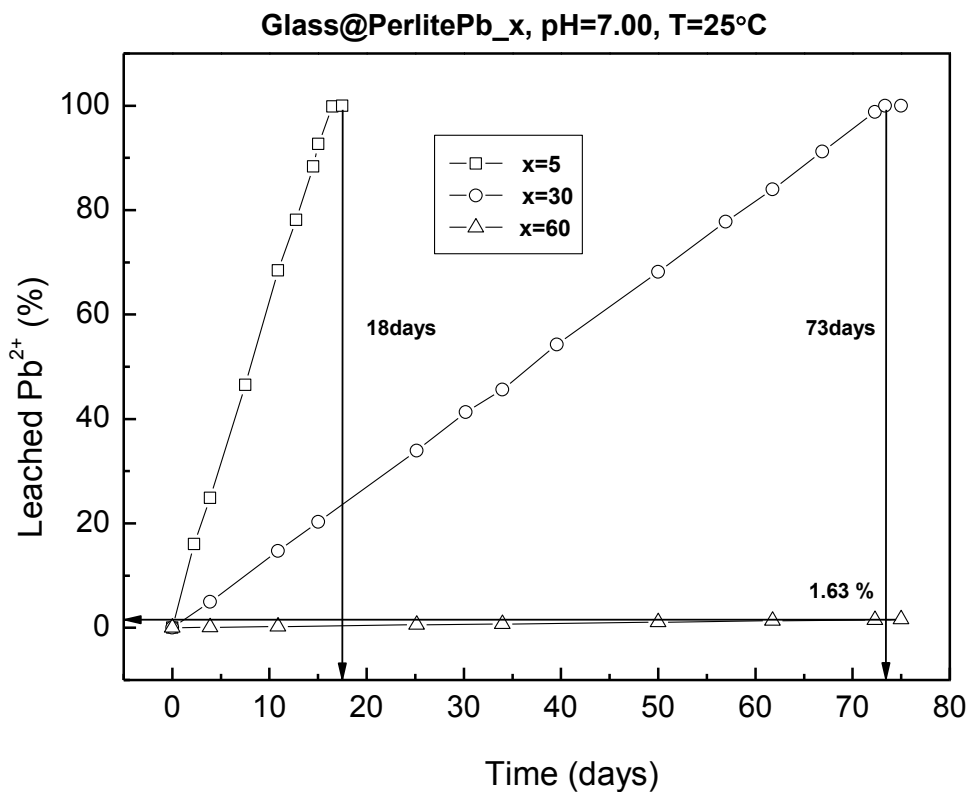
**Εικόνα Δ.1:** Συγκέντρωση ιόντων μολύβδου όπως ανιχνεύτηκε κατά την έκθεση των υάλων Glass@ZenithPb\_x σε υδατικό διάλυμα θερμοκρασίας 90°C και pH=7.



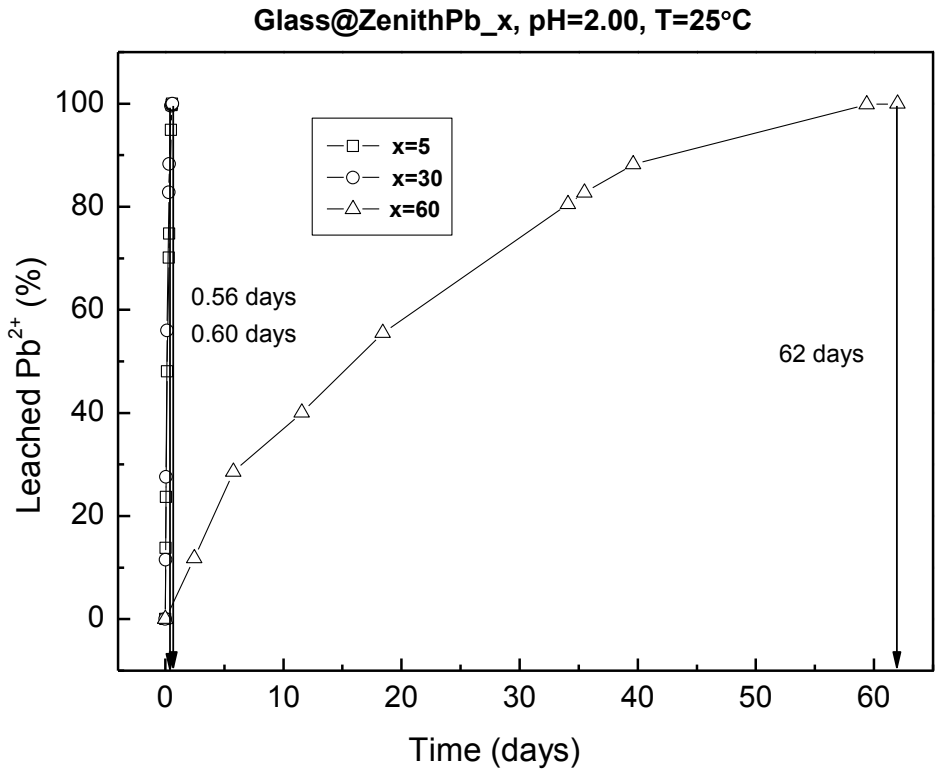
**Εικόνα Δ.2:** Συγκέντρωση ιόντων μολύβδου όπως ανιχνεύτηκε κατά την έκθεση των υάλων Glass@ZenithPb\_x σε υδατικό διάλυμα θερμοκρασίας 25°C και pH=7.



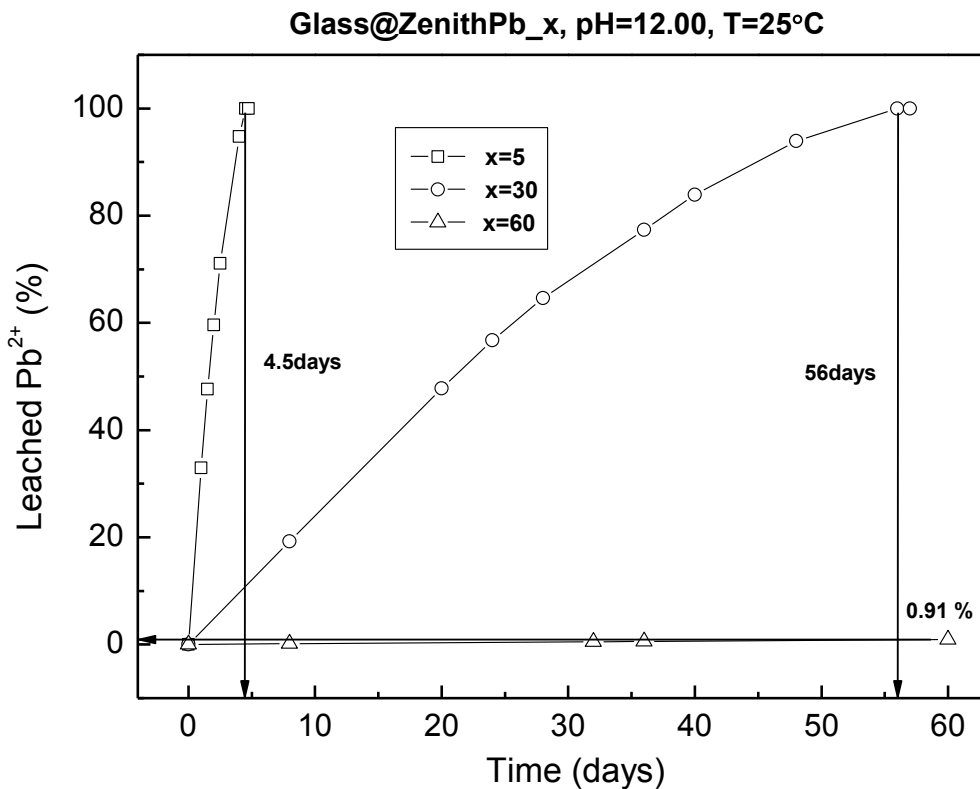
**Εικόνα Δ.3:** Συγκέντρωση ιόντων μολύβδου όπως ανιχνεύτηκε κατά την έκθεση των υάλων Glass@PerlitePb\_x σε υδατικό διάλυμα θερμοκρασίας 90°C και pH=7.



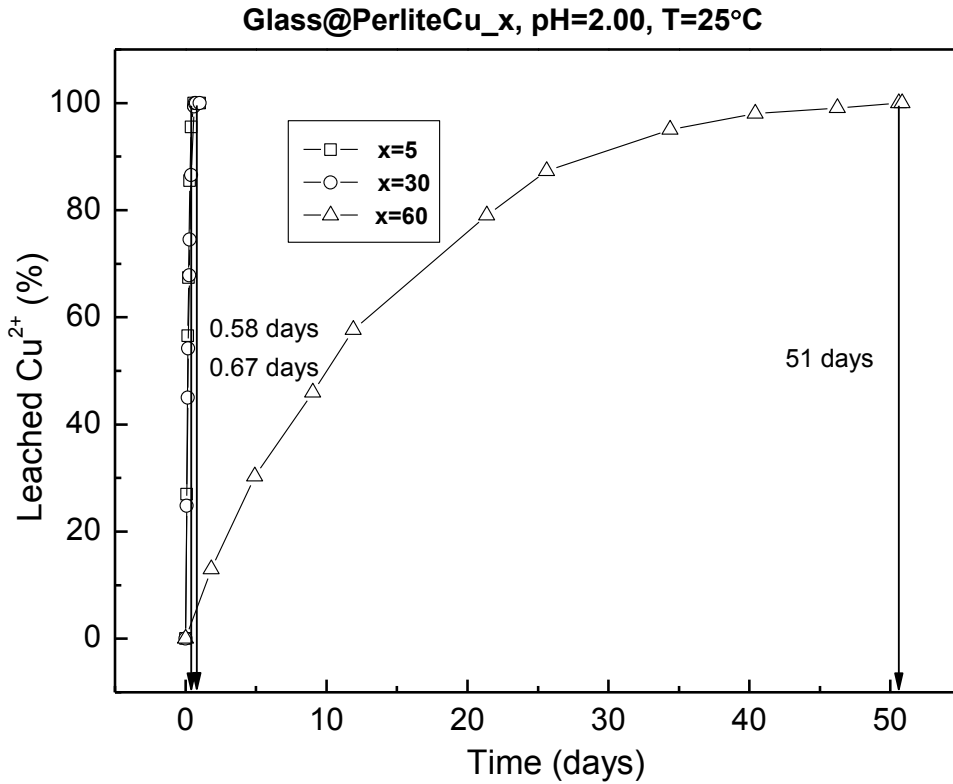
**Εικόνα Δ.4:** Συγκέντρωση ιόντων μολύβδου όπως ανιχνεύτηκε κατά την έκθεση των υάλων Glass@PerlitePb\_x σε υδατικό διάλυμα θερμοκρασίας 25°C και pH=7.



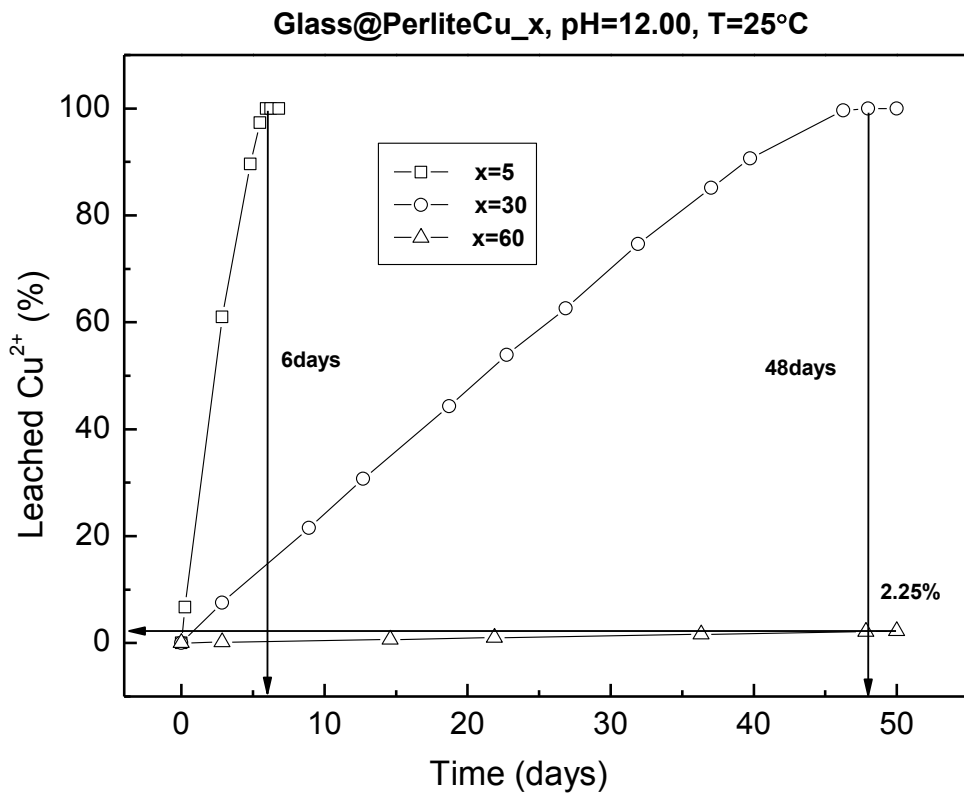
**Εικόνα Α.5:** Συγκέντρωση ιόντων μολύβδου όπως ανιχνεύτηκε κατά την έκθεση των υάλων Glass@ZenithPb\_x σε υδατικό διάλυμα θερμοκρασίας 25°C και pH=2.



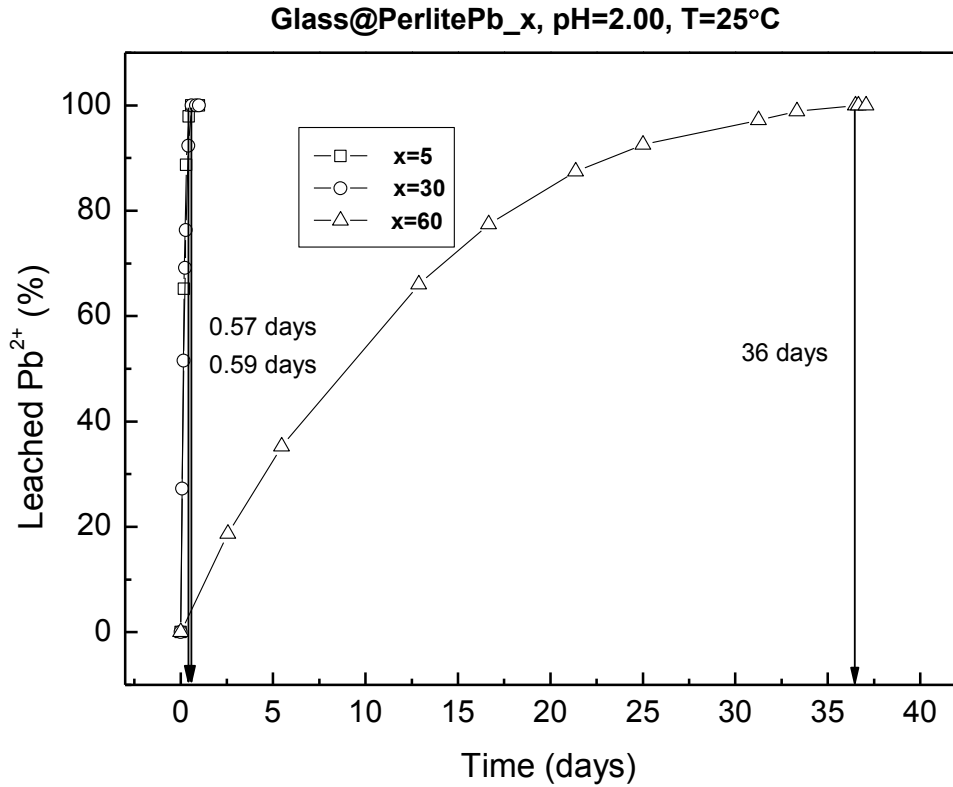
**Εικόνα Α.6:** Συγκέντρωση ιόντων μολύβδου όπως ανιχνεύτηκε κατά την έκθεση των υάλων Glass@ZenithPb\_x σε υδατικό διάλυμα θερμοκρασίας 25°C και pH=12.



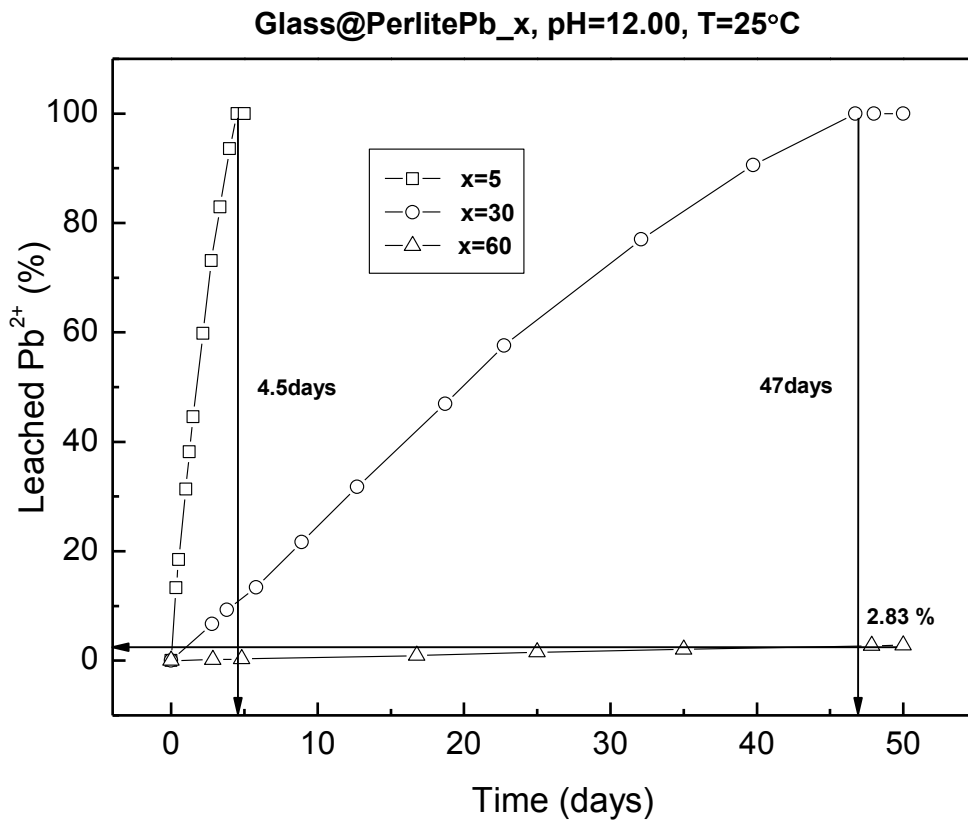
**Εικόνα Δ.7:** Συγκέντρωση ιόντων χαλκού όπως ανιχνεύτηκε κατά την έκθεση των υάλων Glass@PerliteCu\_x σε υδατικό διάλυμα θερμοκρασίας 25°C και pH=2.



**Εικόνα Δ.8:** Συγκέντρωση ιόντων χαλκού όπως ανιχνεύτηκε κατά την έκθεση των υάλων Glass@PerliteCu\_x σε υδατικό διάλυμα θερμοκρασίας 25°C και pH=12.



**Εικόνα Δ.9:** Συγκέντρωση ιόντων μολύβδου όπως ανιχνεύτηκε κατά την έκθεση των υάλων Glass@PerlitePb\_x σε υδατικό διάλυμα θερμοκρασίας 25°C και pH=2.



**Εικόνα Δ.10:** Συγκέντρωση ιόντων μολύβδου όπως ανιχνεύτηκε κατά την έκθεση των υάλων Glass@PerlitePb\_x σε υδατικό διάλυμα θερμοκρασίας 25°C και pH=12.



## Βιβλιογραφία

1. [http://girismata.skai.gr/default.asp?pid=2&vid=239&rid=8&cid=.](http://girismata.skai.gr/default.asp?pid=2&vid=239&rid=8&cid=)
2. [http://www.e-tipos.com/newsitem?id=63908.](http://www.e-tipos.com/newsitem?id=63908)
3. Παπαδάς, Ι., *Ανάπτυξη και μελέτη φυσικοχημικών ιδιοτήτων τροποποιημένων αργίλων ως προσροφητικών βαρέων μετάλλων από υγρά λύματα*, in *Διαχείριση Περιβάλλοντος και Φυσικών Πόρων*. 2009: Αγρίνιο.
4. Barrer R.M., *Zeolites and Clay Minerals as Sorbents and Molecular Sieves*. 1978: Academic Press.
5. Zamzow, M.J., et al., *Removal of heavy metals and other cations from wastewater using zeolites*. *Separation Science and Technology*, 1990. **25**(13-15): p. 1555-1569.
6. Huang, C.P. and O.J. Hao, *Removal of some heavy metals by mordenite*. *Environmental Technology Letters*, 1989. **10**(10): p. 863-874.
7. Bailey, S.E., et al., *A review of potentially low-cost sorbents for heavy metals*. *Water Research*, 1999. **33**(11): p. 2469-2479.
8. *S&B Βιομηχανικά Ορυκτά*: <http://www.sandb.com/gr/>.
9. <http://www.lenntech.Com/heavy.Metals.htm>.
10. Schnoor, J.L., *Environmental Modeling: Fate and Transport of Pollutants in Water, Air, and Soil*. 1996, New York: Wiley.
11. *ΦΕΚ Β 641/07.08.1991*.
12. Διαμάντη, Ε., *Ανάπτυξη και αξιολόγηση υάλων χαμηλών θερμοκρασιών μετάβασης για την αδρανοποίηση βαρέων μετάλλων*, in *Μηχανικών Επιστήμης Υλικών*. 2009, Πανεπιστήμιο Ιωαννίνων: Ιωάννινα.
13. <http://webmineral.com/data/Montmorillonite.shtml>.
14. *Μεταλλευτικό Μουσείο Μήλου*: <http://www.milosminingmuseum.com/index.php>.
15. <http://www.perlite.net/>.
16. Κατερινόπουλος Α. and Σταματάκης Μ., *Εφαρμοσμένη Πετρολογία Βιομηχανικά Ορυκτά*. 2004, Αθήνα: Έκδοση Πανεπιστημίου Αθηνών - Τμήμα Γεωλογίας.
17. Ciullo, P.A. and A.C. Peter, *The industrial minerals*, in *Industrial Minerals and Their Uses*. 1996, William Andrew Publishing: Park Ridge, NJ. p. 17-82.
18. Kogel, J.E., et al., *Industrial Minerals & Rocks: Commodities, Markets, and Uses*. Society for Mining, Metallurgy, and Exploration, 2006.
19. <http://en.wikipedia.org/wiki/Perlite>.
20. Κοντού Ε., Κοτζαμάνη Δ., and Λαμπρόπουλος Β., *Γυαλί, τεχνολογία, διάβρωση και συντήρηση*. 1995, Αθήνα. 352.
21. Ropp, R.C., *Inorganic Polymeric Glasses*. 1992: Elsevier.
22. Rao, K.J., *Structural Chemistry of Glasses*. 2002: Elsevier.
23. Shelby, J.E., *Introduction to Glass Science and Technology*. 1997, Cambridge: The Royal Society of Chemistry.
24. Φτίκος, Χ.Π., *Επιστήμη και Τεχνική των Κεραμικών*. 2005: Πανεπιστημιακές Εκδόσεις Ε.Μ.Π.
25. Reis, S.T., M. Karabulut, and D.E. Day, *Chemical durability and structure of zinc-iron phosphate glasses*. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 2001. **292**(1-3): p. 150-157.
26. *Recycling and reuse of material found on Superfund sites*. EPA Handbook, EPA/625/R-94/004. 1994.

27. Temimi, M., et al., *The Use of Fly-ASH in the Clay Products Stabilized With Cement and Like, Obtained Through Extrusion*, in *Studies in Environmental Science*. 1991, Elsevier. p. 451-458.
28. Ali, M.T. and W.F. Chang, *Strength properties of cement-stabilized municipal solid waste incinerator ash masonry bricks*. *ACI Materials Journal*, 1994. **91**(3): p. 256-263.
29. Malolepszy, J., et al., *The Granulated Founory Slag as a Valuable Raw Material in the Concrete and Lime-Sand Brick Prowction*, in *Studies in Environmental Science*. 1991, Elsevier. p. 475-478.
30. *Potential reuse of petroleum contaminated soil - A directory of permitted recycling facilities*. U.S. EPA Rep. No. 600R-92/096, 1992.
31. Faase, R.W.M., et al., *Power Concrete*, in *Studies in Environmental Science*. 1991, Elsevier. p. 415-424.
32. Wainwright, P.J., P. Robery, and H.A.v.d.S.a.T.G.A. J.J.J.M. Goumans, *Production and Properties of Sintered Incinerator Residues as Aggregate for Concrete*, in *Studies in Environmental Science*. 1991, Elsevier. p. 425-432.
33. Colthup, N.B., L.H. Daly, and S.E. Wiberley, *Introduction to Infrared and Raman Spectroscopy*. Third Edn. 1990, Boston: Academic Press
34. Μπάκας, Θ., *Φασματοσκοπία Mössbauer*, in *Φασματοχημικές, Φασματοσκοπικές και Βιοχημικές μέθοδοι στην Βιοανόργανη Χημεία*. 1999, Πανεπιστήμιο Ιωαννίνων: Ιωάννινα.
35. Χαραλαμπίκης, Μ., *EU Report, Assessment of the dietary exposure to arsenic, cadmium, lead and mercury of the population of EU Member States*, in *TA NEA*. 28/04/2004.
36. Clemens, J.A. and C.M. Griffiths, *Chapter 5*, in *Hazardous Waste Management Handbook*. 1985, Butterworths: London.
37. Lothenbach, B., G. Furrer, and R. Schulin, *Immobilization of heavy metals by polynuclear aluminium and montmorillonite compounds*. *Environmental Science and Technology*, 1997. **31**(5): p. 1452-1462.
38. Wiles, C.C., *Section 7.8*, in *Standard Handbook of Hazardous Waste Treatment and Disposal*, H.M. Freeman, Editor. 1989, McGraw Hill: New York.
39. Manahan, S.E., *Hazardous Waste Chemistry, Toxicology and Treatment*. 1990, Michigan: Lewis.
40. Faust, S.D. and O.M. Aly, *Chemistry of Water Treatment*. 1983, Boston: Butterworth.
41. McBride, M.B., *Environmental Chemistry of Soils*. 1994, New York: Oxford University Press.
42. Sheng, G., S. Xu, and S.A. Boyd, *A dual function organoclay sorbent for lead and chlorobenzene*. *Soil Science Society of America Journal*, 1999. **63**(1): p. 73-78.
43. Mercier, L. and C. Detellier, *Preparation, Characterization, and Applications as Heavy Metals Sorbents of Covalently Grafted Thiol Functionalities on the Interlamellar Surface of Montmorillonite*. *Environmental Science & Technology*, 2002. **29**(5): p. 1318-1323.
44. Mercier, L. and T.J. Pinnavaia, *Heavy metal ion adsorbents formed by the grafting of a thiol functionality to mesoporous silica molecular sieves: Factors affecting Hg(II) uptake*. *Environmental Science and Technology*, 1998. **32**(18): p. 2749-2754.
45. Mercier, L. and T.J. Pinnavaia, *A functionalized porous clay heterostructure for heavy metal ion (Hg<sup>2+</sup>) trapping*. *Microporous and Mesoporous Materials*, 1998. **20**(1-3): p. 101-106.

46. Stathi, P., et al., *Physicochemical study of novel organoclays as heavy metal ion adsorbents for environmental remediation*. Journal of Colloid and Interface Science, 2007. **316**(2): p. 298-309.
47. Chick, L.A. and G.F. Piepel, *Statistically designed optimization of a glass composition*. Journal of the American Ceramic Society, 1984. **67**(11): p. 763-768.
48. Goldman, D.S., *Melt foaming, foam stability and redox in nuclear waste vitrification*. Journal of Non-Crystalline Solids, 1986. **84**(1-3): p. 292-298.
49. Piepel, G.F., G.B. Mellinger, and M.A.H. Reimus, *A statistical approach for characterizing chemical durability within a waste glass compositional region*. Waste Management, 1989. **9**(1): p. 3-11.
50. Vernaz, E.Y. and J.L. Dussossoy, *Current state of knowledge of nuclear waste glass corrosion mechanisms: the case of R7T7 glass*. Applied Geochemistry, 1992. **7**(Supplement 1): p. 13-22.
51. Matzke, H. and E. Vernaz, *Thermal and physicochemical properties important for the long term behavior of nuclear waste glasses*. Journal of Nuclear Materials, 1993. **201**(C): p. 295-309.
52. Samuneva, B., et al., *Processes of gel formation and glass formation in the borosilicate systems*. Journal of Materials Science Letters, 1994. **13**(20): p. 1484-1486.
53. Mesko, M.G., D.E. Day, and B.C. Bunker, in *Science and Technology for Disposal of Radioactive Tank Wastes*, W.W. Schulz and N.J. Lombardo, Editors. 1997, Plenum Press: NY. p. p.379.
54. Marasinghe, G.K., et al., *Properties and structure of vitrified iron phosphate nuclear wasteforms*. Journal of Non-Crystalline Solids, 2000. **263-264**: p. 146-154.
55. Karabulut, M., et al., *Local environment of iron and uranium ions in vitrified iron phosphate glasses studied by Fe K and U LIII-edge x-ray absorptions fine structure spectroscopy*. Journal of Materials Research, 2000. **15**(9): p. 1972-1984.
56. Mesko, M.G. and D.E. Day, *Immobilization of spent nuclear fuel in iron phosphate glass*. Journal of Nuclear Materials, 1999. **273**(1): p. 27-36.
57. Ray, C.S., et al., *Effect of melting temperature and time on iron valence and crystallization of iron phosphate glasses*. Journal of Non-Crystalline Solids, 1999. **249**(1): p. 1-16.
58. Donald, I.W., B.L. Metcalfe, and R.N.J. Taylor, *The immobilization of high level radioactive wastes using ceramics and glasses*. Journal of Materials Science, 1997. **32**(22): p. 5851-5887.
59. Key, W.S. and J.C. Miller, *Phosphate glass for photonics*. Advanced Photonics at Ornl Rev., 1994. **27**(3): p. 12.
60. Fang, X., et al., *Properties of mixed Na<sub>2</sub>O and K<sub>2</sub>O iron phosphate glasses*. Journal of Non-Crystalline Solids, 2000. **263-264**: p. 293-298.
61. Yu, X., et al., *Properties and structure of sodium-iron phosphate glasses*. Journal of Non-Crystalline Solids, 1997. **215**(1): p. 21-31.
62. Mogus-Milankovic, A., et al., *Structural study of iron phosphate glasses*. Physics and Chemistry of Glasses, 1997. **38**(2): p. 74-78.
63. Mogus-Milankovic, A., et al., *Crystallisation of iron phosphate glasses*. Physics and Chemistry of Glasses, 1998. **39**(2): p. 70-75.
64. Duce, J.F. and J.J. Videau, *Physical and chemical characterizations of sodium borophosphate glasses*. Materials Letters, 1992. **13**(4-5): p. 271-274.

65. Videau, J.J., J.F. DuceL, and M. Couzi, *A structural approach to (1-x)NaPO<sub>3</sub>xNa<sub>2</sub>B<sub>4</sub>O<sub>7</sub> glasses. The correlation of structure with physical and chemical properties*. Phys. Chem. Glasses, 1994. **35**(6): p. 253-257.
66. Youssef, N.H., et al., *Investigation of the physico-chemical properties of calcium borophosphate glasses. Effect of the substitution of sodium for calcium*. Materials Letters, 2000. **44**(5): p. 269-274.
67. Aitken(Erwin NY), B.G., et al., *Non-lead sealing glasses*. 1993, Corning Incorporated (Corning, NY): United States.
68. Brow, R.K. and D.R. Tallant, *Structural design of sealing glasses*. Journal of Non-Crystalline Solids, 1997. **222**: p. 396-406.
69. Mogus-Milankovic, A., et al., *Structure of sodium phosphate glasses containing Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and/or Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Part I*. Journal of Non-Crystalline Solids, 2001. **289**(1-3): p. 204-213.
70. Brow, R.K., R.J. Kirkpatrick, and G.L. Turner, *Nature of Alumina in Phosphate Glass: II, Structure of Sodium Aluminophosphate Glass*. J. Am. Ceram. Soc., 1993. **76**(4): p. 919-928.
71. Tick, P.A., *Water durable glasses with ultra low melting temperature*. Phys. Chem. Glasses, 1984. **25**(6): p. 149-154.
72. Zhao, H., W. Zhou, and D. Zhu, *New high-density and low-melting glasses in the PbO-PbBr<sub>2</sub>-PbF<sub>2</sub>-P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> system*. Journal of Non-Crystalline Solids, 1999. **249**(1): p. 23-28.
73. Zhu, D., W. Zhou, and H. Zhao, *Glass formation in the PbBr<sub>2</sub>-PbCl<sub>2</sub>-PbF<sub>2</sub>-PbO-P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> system*. Journal of Non-Crystalline Solids, 2000. **270**(1-3): p. 278-282.
74. Niida, H., et al., *Preparation and structure of organic-inorganic hybrid precursors for new type low-melting glasses*. Journal of Non-Crystalline Solids, 2002. **306**(3): p. 292-299.
75. Shih, P.Y., S.W. Yung, and T.S. Chin, *Thermal and corrosion behavior of P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-Na<sub>2</sub>O-CuO glasses*. Journal of Non-Crystalline Solids, 1998. **224**(2): p. 143-152.
76. Nakai, M., et al., *Preparation and characterization of SnO-based glasses as anode materials for lithium secondary batteries*. Nippon Seramikkusu Kyokai Gakujutsu Ronbunshi/Journal of the Ceramic Society of Japan, 2001. **109**(1276): p. 1010-1016.
77. Morinaga, K. and S. Fujino, *Preparation and properties of SnO-SnCl<sub>2</sub>-P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> glass*. Journal of Non-Crystalline Solids, 2001. **282**(1): p. 118-124.
78. Hayashi, A., et al., *Structure and properties of glasses in the system Li<sub>2</sub>O-SnO-B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>*. Comptes Rendus Chimie, 2002. **5**(11): p. 751-757.
79. Hayashi, A., et al., *Structural investigation of SnO-B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> glasses by solid-state NMR and X-ray photoelectron spectroscopy*. Journal of Non-Crystalline Solids, 2002. **306**(3): p. 227-237.
80. Shelby, J.E., *Thermal expansion of alkali borate glasses*. Journal of the American Ceramic Society, 1983. **66**(3): p. 225-227.
81. Zahra, A.M., C.Y. Zahra, and B. Piriou, *DSC and Raman studies of lead borate and lead silicate glasses*. Journal of Non-Crystalline Solids, 1993. **155**(1): p. 45-55.
82. Sales, B.C. and L.A. Boatner, *Lead phosphate glass as a stable medium for the immobilization and disposal of high-level nuclear waste*. Materials Letters, 1984. **2**(4 PART B): p. 301-304.
83. Reis, S.T., M. Karabulut, and D.E. Day, *Structural features and properties of lead-iron-phosphate nuclear wastefoms*. Journal of Nuclear Materials, 2002. **304**(2-3): p. 87-95.

84. Sales, B.C. and L.A. Boatner, *Lead-iron phosphate glass: A stable storage medium for high-level nuclear waste*. Science, 1984. **226**(4670): p. 45-48.
85. Sales, B.C. and L.A. Boatner, *Physical and chemical characteristics of lead-iron phosphate nuclear waste glasses*. Journal of Non-Crystalline Solids, 1986. **79**(1-2): p. 83-116.
86. Takebe, H., et al., *Preparation and properties of transparent SnO-P2O5 glasses*. Journal of Physics and Chemistry of Solids, 2007. **68**(5-6): p. 983-986.
87. Bekaert, E., et al., *Structure and properties of x SnO-(100-x) P2O5 glasses*. Comptes Rendus Chimie, 2004. **7**(3-4): p. 377-382.
88. Kamitsos, E.I., G.D. Chryssikos, and M.A. Karakassides, *Glass transition phenomena and cation vibrations in alkali borate glasses*. Physics and Chemistry of Glasses, 1988. **29**(3): p. 121-126.
89. Kamitsos, E.I., G.D. Chryssikos, and M.A. Karakassides, *New insights into the structure of alkali borate glasses*. Journal of Non-Crystalline Solids, 1990. **123**(1-3): p. 283-285.
90. Kamitsos, E.I. and M.A. Karakassides, *Structural studies of binary and pseudo binary sodium borate glasses of high sodium content*. Physics and Chemistry of Glasses, 1989. **30**(1): p. 19-26.
91. Kamitsos, E.I., M.A. Karakassides, and G.D. Chryssikos, *Cation - network interactions in binary alkali metal borate glasses. A far-infrared study*. Journal of Physical Chemistry, 1987. **91**(22): p. 5807-5813.
92. Καρακασίδης, Μ.Α., *Φασματοσκοπικές μελέτες Raman και υπερύθρου βορικών υάλων αλκαλίων*, in *Τμήμα Χημείας*. 1990, Εθνικό και Καποδιστριακό Πανεπιστήμιο Αθηνών: Αθήνα.
93. <http://www.clays.org/SOURCE%20CLAYS/SCdata.html>.
94. Liodakis, S., D. Vorisis, and I.P. Agiovlasis. *The retardancy effect of (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>HPO<sub>4</sub> and (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> on six dominant Mediterranean forest species*. in *2006 1<sup>st</sup> International Symposium on Environment Identities and Mediterranean Area, ISEIM*. 2006.
95. Hudgens, J.J. and S.W. Martin, *Glass transition and infrared spectra of low-alkali, anhydrous lithium phosphate glasses*. Journal of the American Ceramic Society, 1993. **76**(7): p. 1691-1696.
96. Moustafa, Y.M., et al., *Structure and electric conduction of Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> glasses*. Physica B: Condensed Matter, 2004. **353**(1-2): p. 82-91.
97. Bruni, S., F. Cariati, and D. Narducci, *Infrared specular reflection spectra of copper-zinc phosphate glasses*. Vibrational Spectroscopy, 1994. **7**(2): p. 169-173.
98. Metwalli, E. and R.K. Brow, *Modifier effects on the properties and structures of aluminophosphate glasses*. Journal of Non-Crystalline Solids, 2001. **289**(1-3): p. 113-122.
99. Efimov, A.M., *IR fundamental spectra and structure of pyrophosphate glasses along the 2ZnO-P2O5-2Me2O-P2O5 join (Me being Na and Li)*. Journal of Non-Crystalline Solids, 1997. **209**(3): p. 209-226.
100. Exarhos, G.J., P.J. Miller, and W.M. Risen Jr, *Interionic vibrations and glass transitions in ionic oxide metaphosphate glasses*. The Journal of Chemical Physics, 1974: p. 4145-4155.
101. Saranti, A., I. Koutselas, and M.A. Karakassides, *Bioactive glasses in the system CaO-B2O3-P2O5: Preparation, structural study and in vitro evaluation*. Journal of Non-Crystalline Solids, 2006. **352**(5): p. 390-398.
102. Brow, R.K., *Review: the structure of simple phosphate glasses*. Journal of Non-Crystalline Solids, 2000. **263**: p. 1-28.

103. Karakassides, M.A., A. Saranti, and I. Koutselas, *Preparation and structural study of binary phosphate glasses with high calcium and/or magnesium content*. Journal of Non-Crystalline Solids, 2004. **347**(1-3): p. 69-79.
104. Zachariassen, W.H., *The atomic arrangement in glass*. Journal of the American Chemical Society, 1932. **54**(10): p. 3841-3851.
105. Warren, B.E., H. Krutter, and O. Morningstar, *Fourier analysis of x-ray patterns of vitreous SiO<sub>2</sub> and B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>*. J. Am. Ceram. Soc., 1936. **19**(7): p. 202-206.
106. Goubeau, J. and H. Keller, *Raman-spectren und struktur von boroxol-verbindungen*. Z. Anorg. Allg. Chem., 1953. **272**(5-6): p. 303-312.
107. Mozzi, R.L. and B.E. Warren, *The structure of vitreous boron oxide*. J. Appl. Crystallogr., 1970. **3**(4): p. 251-257.
108. Bray, P.J., et al., *B<sup>10</sup> NMR studies of the structure of borate glasses*. Journal of Non-Crystalline Solids, 1980. **38-39**(PART 1): p. 93-98.
109. Jellison G.E. Jr., et al., *Determinations of structure and bonding in vitreous B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> by means of <sup>10</sup>B, <sup>11</sup>B, and <sup>17</sup>O NMR*. J. Chem. Phys., 1977. **66**(2): p. 802-812.
110. Johnson, P.A.V., A.C. Wright, and R.N. Sinclair, *A neutron diffraction investigation of the structure of vitreous boron trioxide*. Journal of Non-Crystalline Solids, 1982. **50**(3): p. 281-311.
111. Windisch Jr, C.F. and W.M. Risen Jr, *Vibrational spectra of oxygen- and boron-isotopically substituted B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> glasses*. Journal of Non-Crystalline Solids, 1982. **48**(2-3): p. 307-323.
112. Krogh-Moe, J., *Interpretation of the infra-red spectra of boron oxide and alkali borate glasses*. Phys. Chem. Glasses, 1965. **6**(2): p. 46-54.
113. Krogh-Moe, J., *New evidence on boron coordination in alkali borate glasses*. Phys. Chem. Glasses, 1962. **3**(1): p. 1-6.
114. Bray, P.J. and J.G. O'Keefe, *Nuclear magnetic resonance investigation of the structure of alkali borate glasses*. Phys. Chem. Glasses, 1963. **4**(2): p. 37-46.
115. Konijnendijk, W.L. and J.M. Stevels, *The structure of borate glasses studied by Raman scattering*. Journal of Non-Crystalline Solids, 1975. **18**(3): p. 307-331.
116. Kamitsos, E.I., M.A. Karakassides, and G.D. Chryssikos, *A vibrational study of lithium sulfate based fast ionic conducting borate glasses*. Journal of Physical Chemistry, 1986. **90**(19): p. 4528-4533.
117. Bril, T.W., *Raman spectroscopy of crystalline and vitreous borates*. Philips Res Rep Suppl, 1976(2).
118. Furukawa, T. and W.B. White, *Raman spectroscopic investigation of the structure and crystallization of binary alkali germanate glasses*. Journal of Materials Science, 1980. **15**(7): p. 1648-1662.
119. Kamitsos, E.I. and G.D. Chryssikos, *Borate glass structure by Raman and infrared spectroscopies*. Journal of Molecular Structure, 1991. **247**: p. 1-16.
120. Kamitsos, E.I., M.A. Karakassides, and G.D. Chryssikos, *Vibrational study of lithium borate glasses with high Li<sub>2</sub>O content*. Physics and Chemistry of Glasses, 1987. **28**(5): p. 203-209.
121. Chryssikos, G.D., et al., *On the structure of alkali borate glasses approaching the orthoborate composition*. Materials Science and Engineering B, 1990. **7**(1-2): p. 1-4.
122. Nakamoto K., *Infrared and Raman Spectra of Inorganic and Coordination Compounds*. 1978, New York: John Wiley.
123. Anderson, S., R.L. Bohon, and D.D. Kimpton, *Infrared Spectra and Atomic Arrangement in Fused Boron Oxide and Soda Borate Glasses*. J. Am. Ceram. Soc., 1955. **38**: p. 370-375.

124. Chekhovskii, V.G., *Interpretation of the IR spectra of alkali borate glasses*. The Soviet journal of glass physics and chemistry, 1985. **11**(1): p. 19-26.
125. Efimov, A.M., *Vibrational spectra, related properties, and structure of inorganic glasses*. Journal of Non-Crystalline Solids, 1999. **253**(1-3): p. 95-118.
126. Irion, M., et al., *An infrared and Raman study of new ionic-conductor lithium glasses*. Journal of Solid State Chemistry, 1980. **31**(3): p. 285-294.
127. Jellyman, P.E. and J.P. Procter, *Infra-red Reflection Spectra of Glasses*. J. Soc. Glass Technol, 1955. **39**: p. 173.
128. Kamitsos, E.I., *Infrared studies of borate glasses*. Physics and Chemistry of Glasses, 2003. **44**(2): p. 79-87.
129. Kamitsos, E.I., et al., *Infrared reflectance spectra of lithium borate glasses*. Journal of Non-Crystalline Solids, 1990. **126**(1-2): p. 52-67.
130. Kolesova, V.A., *Vibrational spectra and the structure of alkali borate glasses*. The Soviet journal of glass physics and chemistry, 1986. **12**(1): p. 1-8.
131. Parsons, J.L. and M.E. Milberg, *Vibrational spectra of vitreous B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>·xH<sub>2</sub>O*. J. Am. Ceram. Soc., 1960. **43**(6): p. 326-330.
132. Quan, J.T. and C.E. Adams, *The infrared spectra of rubidium borates of varying composition*. Journal of Physical Chemistry, 1966. **70**(2): p. 340-346.
133. Selvaraj, U. and K.J. Rao, *Infrared spectroscopic study of mixed-alkali effect in borate glasses*. Spectrochimica Acta Part A: Molecular Spectroscopy, 1984. **40**(11-12): p. 1081-1085.
134. Tenney, A.S. and J. Wong, *Vibrational spectra of vapor-deposited binary borosilicate glasses*. The Journal of Chemical Physics, 1972. **56**(11): p. 5516-5523.
135. Yun, Y.H. and P.J. Bray, *B<sub>11</sub> nuclear magnetic resonance studies of Li<sub>2</sub>O-B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> glasses of high Li<sub>2</sub>O content*. Journal of Non-Crystalline Solids, 1981. **44**(2-3): p. 227-237.
136. Bell, R.J. and P. Dean, *Properties of vitreous silica: Analysis of random network models*. Nature, 1966. **212**(5068): p. 1354-1356.
137. Bell, R.J., P. Dean, and D.C. Hibbins-Butler, *Localization of normal modes in vitreous silica, germania and beryllium fluoride*. Journal of Physics C: Solid State Physics, 1970. **3**(10): p. 2111-2118.
138. Bell, R.J., P. Dean, and D.C. Hibbins-Butler, *Normal mode assignments in vitreous silica, germania and beryllium fluoride*. Journal of Physics C: Solid State Physics, 1971. **4**(10): p. 1214-1220.
139. Bell, R.J. and D.C. Hibbins-Butler, *Infrared activity of normal modes in vitreous silica, germania and beryllium fluoride*. Journal of Physics C: Solid State Physics, 1976. **9**(7): p. 1171-1175.
140. Bell, R.J. and D.C. Hibbins-Butler, *Raman scattering by normal modes in vitreous silica, germania and beryllium fluoride*. Journal of Physics C: Solid State Physics, 1976. **9**(15): p. 2955-2959.
141. Lebedev, A.A., *On the polymorphism and annealing of a glass*. Tr. Gos. Opt. Inst., 1921. **2**(10): p. 1-20.
142. Evstropiev, K.S. and E.A. Porai-Koshits, *Discussion on the modern state of the crystallite hypothesis of glass structure*. Journal of Non-Crystalline Solids, 1972. **11**(2): p. 170-172.
143. Phillips, J.C., *Microscopic origin of anomalously narrow Raman lines in network glasses*. Journal of Non-Crystalline Solids, 1984. **63**(3): p. 347-355.
144. Rieck, G.D. and J.M. Stevels, *The influence of some metal ions on the devitrification of glasses*. J. Soc. Glass Technol., 1951. **35**: p. 292.

145. Mozzi, R.L. and B.E. Warren, *Structure of vitreous silica*. Journal of Applied Crystallography, 1969. **2**(pt 4): p. 164-172.
146. Randall, J.T., H.P. Rooksby, and B.S. Cooper, *X-ray diffraction and the structure of vitreous solids-I*. Z. Kristallogr., 1930. **75**: p. 196-214.
147. Richet, P., et al., *Thermodynamic properties of quartz, cristobalite and amorphous SiO<sub>2</sub>: drop calorimetry measurements between 1000 and 1800 K and a review from 0 to 2000 K*. Geochimica et Cosmochimica Acta, 1982. **46**(12): p. 2639-2658.
148. Konnert, J.H. and J. Karle, *The computation of radial distribution functions of glassy materials*. Acta Crystallogr. A, 1973. **29**: p. 702-710.
149. Konnert, J.H., J. Karle, and G.A. Ferguson, *Crystallin, ordering in silica and germania glasses*. Science, 1973. **179**(4069): p. 177-179.
150. Konnert, J.H. and D.E. Appleman, *The crystal structure of low tridymite*. Acta Cryst., 1978. **B34**: p. 391-403.
151. Geisinger, K.L., G.V. Gibbs, and A. Navrotsky, *A molecular orbital study of bond length and angle variations in framework structures*. Physics and Chemistry of Minerals, 1985. **11**(6): p. 266-283.
152. Brinker, C.J., et al., *NMR confirmation of strained "defects" in amorphous silica*. Journal of Non-Crystalline Solids, 1988. **99**(2-3): p. 418-428.
153. Brinker, C.J., et al., *Sol-gel transition in simple silicates: III. Structural studies during densification*. Journal of Non-Crystalline Solids, 1986. **82**(1-3): p. 117-126.
154. Dean, P., *A possible ring structure in vitreous silica*. Nature, 1966. **210**(5033): p. 257-259.
155. Galeener, F.L., *Planar rings in vitreous silica*. Journal of Non-Crystalline Solids, 1982. **49**(1-3): p. 53-62.
156. Galeener, F.L., et al., *Vibrational decoupling of rings in amorphous solids*. Physical Review Letters, 1984. **53**(25): p. 2429-2432.
157. King, S.V., *Ring configurations in a random network model of vitreous silica [8]*. Nature, 1967. **213**(5081): p. 1112-1113.
158. Sharma, S.K., J.F. Mammone, and M.F. Nicol, *Raman investigation of ring configurations in vitreous silica*. Nature, 1981. **292**(5819): p. 140-141.
159. Revesz, A.G. and G.E. Walrafen, *Structural interpretations for some Raman lines from vitreous silica*. Journal of Non-Crystalline Solids, 1983. **54**(3): p. 323-333.
160. Du, J. and A.N. Cormack, *The medium range structure of sodium silicate glasses: a molecular dynamics simulation*. Journal of Non-Crystalline Solids, 2004. **349**: p. 66-79.
161. Rino, J.P., et al., *Structure of rings in vitreous SiO<sub>2</sub>*. Physical Review B, 1993. **47**(6): p. 3053-3062.
162. Pasquarello, A. and R. Car, *Identification of raman defect lines as signatures of ring structures in vitreous silica*. Physical Review Letters, 1998. **80**(23): p. 5145-5147.
163. Humbert, B., et al., *Origin of the Raman bands, D1 and D2, in high surface area and vitreous silicas*. Journal of Non-Crystalline Solids, 1992. **143**: p. 75-83.
164. Umari, P. and A. Pasquarello, *Modeling of the Raman spectrum of vitreous silica: concentration of small ring structures*. Physica B: Condensed Matter, 2002. **316-317**: p. 572-574.
165. Tallant, D.R., et al. *Raman spectra of rings in silicate materials*. in *Materials Research Society Symposia Proceedings*. 1986.



166. Mukherjee, S.P. and S.K. Sharma, *Structural studies of gels and gel-glasses in the SiO<sub>2</sub>- GeO<sub>2</sub> system using vibrational spectroscopy*. Journal of the American Ceramic Society, 1986. **69**: p. 806-810.
167. Laughlin, R.B. and J.D. Joannopoulos, *Phonons in amorphous silica*. Physical Review B, 1977. **16**(6): p. 2942-2952.
168. Sen, P.N. and M.F. Thorpe, *Phonons in AX<sub>2</sub> glasses: From molecular to band-like modes*. Physical Review B, 1977. **15**(8): p. 4030-4038.
169. Καπουτσής, Ι.Α., *Σύνθεση και φασματοσκοπική μελέτη άμορφων υλικών τεχνολογικής σημασίας*, in *Τμήμα Χημείας*. 1998, Εθνικό και Καποδιστριακό Πανεπιστήμιο Αθηνών: Αθήνα.
170. Lucovsky, G., *Spectroscopic evidence for valence-alternation-pair defect states in vitreous SiO<sub>2</sub>*. Philosophical Magazine B: Physics of Condensed Matter; Statistical Mechanics, Electronic, Optical and Magnetic Properties, 1979. **39**(6): p. 513-530.
171. Stolen, R.H., J.T. Krause, and C.R. Kurkjian, *Raman scattering and far infra-red absorption in neutron compacted silica*. Discussions of the Faraday Society, 1970. **50**: p. 103-107.
172. Stolen, R.H. and G.E. Walrafen, *Water and its relation to broken bond defects in fused silica*. The Journal of Chemical Physics, 1976. **64**(6): p. 2623-2631.
173. Bates, J.B., R.W. Hendricks, and L.B. Shaffer, *Neutron irradiation effects and structure of noncrystalline SiO<sub>2</sub>*. The Journal of Chemical Physics, 1974. **61**(10): p. 4163-4176.
174. Barrio, R.A., et al., *Regular ring dynamics in AX<sub>2</sub> tetrahedral glasses*. Physical Review B, 1993. **48**(21): p. 15672-15689.
175. Geissberger, A.E. and F.L. Galeener, *Raman studies of vitreous SiO<sub>2</sub> versus fictive temperature*. Physical Review B, 1983. **28**(6): p. 3266-3271.
176. Rahmani, A., M. Benoit, and C. Benoit, *Signature of small rings in the Raman spectra of normal and compressed amorphous silica: A combined classical and ab initio study*. Physical Review B - Condensed Matter and Materials Physics, 2003. **68**(18): p. 1842021-18420212.
177. Umari, P., X. Gonze, and A. Pasquarello, *Concentration of small ring structures in vitreous silica from a first-principles analysis of the Raman spectrum*. Physical Review Letters, 2003. **90**(2): p. 027401/1-027401/4.
178. McMillan, P. and B. Piriou, *The structures and vibrational spectra of crystals and glasses in the silica-alumina system*. Journal of Non-Crystalline Solids, 1982. **53**(3): p. 279-298.
179. Piriou, B. and P. McMillan, *Ordre et spectroscopie vibrationnelle de silicates*. Bulletin de Mineralogie, 1983. **106**(1-2): p. 23-32.
180. Galeener, F.L. and A.E. Geissberger, *Vibrational dynamics in 30Si-substituted vitreous SiO<sub>2</sub>*. Physical Review B, 1983. **27**(10): p. 6199-6204.
181. Galeener, F.L. and J.C. Mikkelsen Jr, *Vibrational dynamics in 18O-substituted vitreous SiO<sub>2</sub>*. Physical Review B, 1981. **23**(10): p. 5527-5530.
182. Galeener, F.L. and G. Lucovsky, *Longitudinal optical vibrations in glasses: GeO<sub>2</sub> and SiO<sub>2</sub>*. Physical Review Letters, 1976. **37**(22): p. 1474-1478.
183. McMillan, P., B. Piriou, and A. Navrotsky, *A Raman spectroscopic study of glasses along the joins silica-calcium aluminate, silica-sodium aluminate, and silica-potassium aluminate*. Geochimica et Cosmochimica Acta, 1982. **46**(11): p. 2021-2037.
184. Bates, J.B., *Dynamics of β-quartz structures of vitreous SiO<sub>2</sub> and BeF<sub>2</sub>*. The Journal of Chemical Physics, 1972. **56**(5): p. 1910-1917.

185. Bates, J.B. and A.S. Quist, *Polarized raman spectra of  $\beta$ -quartz*. The Journal of Chemical Physics, 1972. **56**(4): p. 1528-1533.
186. Etchepare, J., M. Merian, and L. Smetankine, *Vibrational normal modes of SiO<sub>2</sub>. I.  $\alpha$  and  $\beta$  quartz*. The Journal of Chemical Physics, 1974. **60**(5): p. 1873-1876.
187. Gaskell, P.H. and D.W. Johnson, *The optical constants of quartz, vitreous silica and neutron-irradiated vitreous silica : (II) Analysis of the infrared spectrum of vitreous silica*. Journal of Non-Crystalline Solids, 1976. **20**(2): p. 171-191.
188. Pai, P.G., et al., *Infrared spectroscopic study of SiO<sub>x</sub> films produced by plasma enhanced chemical vapor deposition*. J. Vac. Sci. Technol. A, 1986. **4**(3): p. 689-694.
189. Kirk, C.T., *Quantitative analysis of the effect of disorder-induced mode coupling on infrared absorption in silica*. Physical Review B, 1988. **38**(2): p. 1255-1273.
190. Brawer, S.A. and W.B. White, *Raman spectroscopic investigation of the structure of silicate glasses. I. The binary alkali silicates*. The Journal of Chemical Physics, 1975. **63**(6): p. 2421-2432.
191. Brawer, S.A. and W.B. White, *Raman spectroscopic investigation of the structure of silicate glasses (II). Soda-alkaline earth-alumina ternary and quaternary glasses*. Journal of Non-Crystalline Solids, 1977. **23**(2): p. 261-278.
192. Furukawa, T., K.E. Fox, and W.B. White, *Raman spectroscopic investigation of the structure of silicate glasses. III. Raman intensities and structural units in sodium silicate glasses*. The Journal of Chemical Physics, 1981. **75**(7): p. 3226-3237.
193. Dupree, R., et al., *The structure of soda-silica glasses: A mas NMR study*. Journal of Non-Crystalline Solids, 1984. **68**(2-3): p. 399-410.
194. Mysen, B.O., D. Virgo, and C.M. Scarfe, *Relations between the anionic structure and viscosity of silicate melts-a Raman spectroscopic study* American Mineralogist, 1980. **65**(7-8): p. 690-710.
195. McMillan, P., *A Raman spectroscopic study of glasses in the system CaO-MgO-SiO<sub>2</sub>*. American Mineralogist, 1984. **69**(7-8): p. 645-659.
196. Virgo, D., B.O. Mysen, and I. Kushiro, *Anionic constitution of 1-atmosphere silicate melts: Implications for the structure of igneous melts*. Science, 1980. **208**(4450): p. 1371-1373.
197. McMillan, P. and B. Piriou, *Raman spectroscopic studies of silicate and related glass structure: a review*. Bulletin de Mineralogie, 1983. **106**(1-2): p. 57-75.
198. Furukawa, T. and W.B. White, *Vibrational spectra and glass structure*. Journal of Non-Crystalline Solids, 1980. **38-39**(Part 1): p. 87-92.
199. Mysen, B.O. and J.D. Frantz, *Raman spectroscopy of silicate melts at magmatic temperatures: Na<sub>2</sub>O-SiO<sub>2</sub>, K<sub>2</sub>O-SiO<sub>2</sub> and Li<sub>2</sub>O-SiO<sub>2</sub> binary compositions in the temperature range 25-1475°C*. Chemical Geology, 1992. **96**(3-4): p. 321-332.
200. Umesaki, N., et al., *Raman spectroscopic study of alkali silicate glasses and melts*. Journal of Non-Crystalline Solids, 1996. **205-207**(1): p. 225-230.
201. Galeener, F.L., *Band limits and the vibrational spectra of tetrahedral glasses*. Physical Review B, 1979. **19**(8): p. 4292-4297.
202. Almeida, R.M., T.A. Guiton, and C.G. Pantano, *Characterization of silica gels by infrared reflection spectroscopy*. Journal of Non-Crystalline Solids, 1990. **121**(1-3): p. 193-197.
203. Bertoluzza, A., et al., *Raman and infrared spectra on silica gel evolving toward glass*. Journal of Non-Crystalline Solids, 1982. **48**(1): p. 117-128.
204. Almeida, R.M. and C.G. Pantano, *Structural investigation of silica gel films by infrared spectroscopy*. Journal of Applied Physics, 1990. **68**(8): p. 4225-4232.

205. Galeener, F.L., A.J. Leadbetter, and M.W. Stringfellow, *Comparison of the neutron, Raman, and infrared vibrational spectra of vitreous SiO<sub>2</sub>, GeO<sub>2</sub>, and BeF<sub>2</sub>*. Physical Review B, 1983. **27**(2): p. 1052-1078.
206. Lucovsky, G., C.K. Wong, and W.B. Pollard, *Vibrational properties of glasses: Intermediate range order*. Journal of Non-Crystalline Solids, 1983. **59-60**(Part 2): p. 839-846.
207. Domine, F. and B. Piriou, *Study of sodium silicate melt and glass by infrared reflectance spectroscopy*. Journal of Non-Crystalline Solids, 1983. **55**(1): p. 125-130.
208. Furukawa, T., S.A. Brawer, and W.B. White, *The structure of lead silicate glasses determined by vibrational spectroscopy*. Journal of Materials Science, 1978. **13**(2): p. 268-282.
209. Merzbacher, C.I. and W.B. White, *Structure of Na in aluminosilicate glasses: A far-infrared reflectance spectroscopic study*. Am. Mineral., 1988. **73**: p. 1089-1094.
210. Sanders, D.M., W.B. Person, and L.L. Hench, *Quantitative analysis of glass structure with the use of infrared reflection spectra*. Applied Spectroscopy, 1974. **21**(3): p. 247-255.
211. Matson, D.W., S.K. Sharma, and J.A. Philpotts, *The structure of high-silica alkali-silicate glasses. A Raman spectroscopic investigation*. Journal of Non-Crystalline Solids, 1983. **58**(2-3): p. 323-352.
212. McMillan, P., *Structural studies of silicate glasses and melts-applications and limitations of Raman spectroscopy*. American Mineralogist, 1984. **69**(7-8): p. 622-644.
213. Verweij, H., *Raman study of the structure of alkali germanosilicate glasses (I): Sodium and potassium metagermanosilicate glasses*. Journal of Non-Crystalline Solids, 1979. **33**(1): p. 41-53.
214. Verweij, H., *Raman study of the structure of alkali germanosilicate glasses II. Lithium, sodium and potassium digermanosilicate glasses*. Journal of Non-Crystalline Solids, 1979. **33**(1): p. 55-69.
215. McKeown, D.A., F.L. Galeener, and G.E. Brown Jr, *Raman studies of Al coordination in silica-rich sodium aluminosilicate glasses and some related minerals*. Journal of Non-Crystalline Solids, 1984. **68**(2-3): p. 361-378.
216. Mysen, B.O., D. Virgo, and F.A. Seifert, *Relationships between properties and structure of aluminosilicate melts*. American Mineralogist, 1985. **70**(1-2): p. 88-105.
217. Seifert, F.A., B.O. Mysen, and D. Virgo, *Three-dimensional network structure of quenched melts (glass) in the systems SiO<sub>2</sub>-NaAlO<sub>2</sub>, SiO<sub>2</sub>-CaAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> and SiO<sub>2</sub>-MgAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>*. American Mineralogist, 1982. **67**(7-8): p. 696-717.
218. Yamashita, H., et al., *Nuclear magnetic resonance studies of alkaline earth phosphosilicate and aluminoborosilicate glasses*. Journal of Non-Crystalline Solids, 2000. **270**(1-3): p. 48-59.
219. Furukawa, T. and W.B. White, *Raman Spectroscopy of Heat-Treated B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub> Glasses*. Journal of the American Ceramic Society, 1981. **64**(8): p. 443-447.
220. Herskovitch, D. and I.J. Lin, *Upgrading of raw perlite by a dry magnetic technique*. Magnetic and Electrical Separation, 1996. **7**(3): p. 145-161.
221. Avramov, I., T. Vassilev, and I. Penkov, *The glass transition temperature of silicate and borate glasses*. Journal of Non-Crystalline Solids, 2005. **351**(6-7): p. 472-476.

222. Inoue, A., T. Zhang, and T. Masumoto, *Glass-forming ability of alloys*. Journal of Non-Crystalline Solids, 1993. **156-158**(Part 2): p. 473-480.
223. Prasad, S.V.G.V.A., M. Srinivasa Reddy, and N. Veeraiah, *Nickel ion-A structural probe in BaO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> glass system by means of dielectric, spectroscopic and magnetic studies*. Journal of Physics and Chemistry of Solids, 2006. **67**(12): p. 2478-2488.
224. Turnbull, D., *Under what conditions can a glass be formed*. Contemporary Physics, 1969. **10**(5): p. 473-488.
225. Paul, A., *Chemistry of Glasses*. 1990, London New York: Chapman and Hall.
226. Biscoe, J. and B.E. Warren, *X-ray diffraction study of soda-boric oxide glass*. J. Am. Ceram. Soc., 1938. **21**(8): p. 287-293.
227. Holloway, D.G., *The Physical Properties of Glass*. 1973.
228. Shermer, H.F., *Thermal expansion of binary alkali silicate glasses*. J Res Nat Bur Stand, 1956. **57**: p. 97-101.
229. Uhlmann, D.R. and R.R. Shaw, *The thermal expansion of alkali borate glasses and the boric oxide anomaly*. Journal of Non-Crystalline Solids, 1969. **1**(5): p. 347-359.
230. Griscom, D.L., *Borate glass structure*. Borate Glasses: Structure, Properties, and Applications, 1978: p. 11-149.
231. Paul, A., *Chemical durability of glasses; a thermodynamic approach*. Journal of Materials Science, 1977. **12**(11): p. 2246-2268.
232. Gokularathnam, C.V., R.W. Gould, and L.L. Hench, *Effect of "water" on the structure of vitreous silica*. Physics and Chemistry of Glasses, 1975. **16**(1): p. 13-16.
233. Charles, R.J., *Static fatigue of glass. i*. Journal of Applied Physics, 1958. **29**(11): p. 1549-1553.
234. Williams, H.S. and W.A. Weyl, *Surface dealcalization of finished glassware*. Glass Ind, 1945. **26**: p. 290-292.
235. Persson, H.R., *Improvement of the chemical durability of soda-lime-silica glass bottles by treating with various agents*. Glass Technol., 1962. **3**(1): p. 17-35.
236. Donald, I.W., et al., *The preparation and properties of some lithium borate based glasses*. Journal of Materials Science, 1994. **29**(24): p. 6379-6396.
237. Velez, M.H., H.L. Tuller, and D.R. Uhlmann, *Chemical durability of lithium borate glasses*. Journal of Non-Crystalline Solids, 1982. **49**(1-3): p. 351-362.
238. Zhang, Z., K. Hirao, and N. Soga, *Water corrosion behavior of densified glass. II. Borate glasses*. Journal of Non-Crystalline Solids, 1991. **135**(1): p. 62-66.
239. McDonald, R.S., *Surface functionality of amorphous silica by infrared spectroscopy*. Journal of Physical Chemistry, 1958. **62**(10): p. 1168-1178.
240. Little, L.H., *Infrared spectra of adsorbed species*. 1966, London-New York: Academic Press.
241. Gonzalez-Oliver, C.J.R., P.F. James, and H. Rawson, *Silica and silica-titania glasses prepared by the sol-gel process*. Journal of Non-Crystalline Solids, 1982. **48**(1): p. 129-152.
242. Orcel, G., J. Phalippou, and L.L. Hench, *Structural changes of silica xerogels during low temperature dehydration*. Journal of Non-Crystalline Solids, 1986. **88**(1): p. 114-130.
243. El-Shamy, T.M., J. Lewins, and R.W. Douglas, *Dependence on the pH of the decomposition of glasses by aqueous solutions*. Glass Technology, 1972. **13**(3): p. 81-87.

## Δημοσιεύσεις – Παρουσιάσεις σε συνέδρια

### Δημοσιευμένες Εργασίες σε Διεθνή Περιοδικά

**Influence of Montmorillonite Clay on Structure and Properties of Sodium Borate Glasses**, E. Diamanti, A. Lekatou, T. Matikas and M.A. Karakassides, *Advanced Materials Research* 39-40 (2008) 57-60.

**Structure, chemical durability and physical properties of sodium borate glasses incorporating commercial bentonite**, E. Diamanti, A. Lekatou and M.A. Karakassides (υπό δημοσίευση στο περιοδικό *Journal of non-Crystalline Solids*).

**Heavy Metals Sequestration in novel B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>Li<sub>2</sub>O-Clay Glass Composites, Physicochemical Properties**, I.T. Papadas, E. Diamanti, A. Lekatou, M.A. Karakassides and Y. Deligiannakis (υπό δημοσίευση στο περιοδικό *Applied Materials and Interface Sci.*).

**Development of highly durable Li<sub>2</sub>O·B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> glasses, incorporating commercial bentonite and perlite, for heavy metal entrapment applications**. E. Diamanti, I.T. Papadas, A. Lekatou, Y. Deligiannakis and M.A. Karakassides (υπό δημοσίευση στο περιοδικό *Physics and Chemistry of glasses*)

### Παρουσιάσεις και Συμμετοχές του επιστημονικού έργου σε Συνέδρια

**Development of new glasses of low glass transition temperature for heavy metal entrapment**, M.A. Karakassides, E. Diamanti, I. Sanakis and A. Lekatou, *The materials Tr-Conference of: The 3rd International Symposium on Advanced Ceramics (ISAC-3)*, 11-15/12/2006, Singapore

**Επίδραση της προσθήκης αργιλοπυριτικών ορυκτών στην δομή και τις ιδιότητες των βορικών υάλων**, Ε. Διαμάντη, Α. Γεωργούλας, Α. Λεκάτου, Θ. Ματίκας και Μ.Α. Καρακασίδης, 23<sup>o</sup> Πανελλήνιο Συνέδριο Φυσικής Στερεάς Κατάστασης και Επιστήμης Υλικών, 23-26 Σεπτεμβρίου 2007, Αθήνα. (ιδία συμμετοχή και παρουσίαση αφίσας, δημοσίευση σε βιβλίο πρακτικών).

**Influence of Montmorillonite Clay on Structure and Properties of Sodium Borate Glasses**, E. Diamanti, A. Lekatou, T. Matikas and M.A. Karakassides, *The 9<sup>th</sup> ESG Conference*, 22-26/06/2008, Trencin-Slovak. (ιδία συμμετοχή και παρουσίαση αφίσας, δημοσίευση σε βιβλίο πρακτικών).

**Structural and Simulation Comparative Study of MgO-P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> and (FeO.Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)-P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> Glasses Chemical Durability**, I. Koutselas, E. Diamanti, M.A. Karakassides and S. Agathopoulos, The 9<sup>th</sup> ESG Conference, 22-26/06/2008, Trencin-Slovak.

**Structure, chemical durability and physical properties of sodium borate glasses incorporating commercial bentonite**, M.A. Karakassides, E. Diamanti and A. Lekatou, 15<sup>th</sup> International Symposium on Metastable, Amorphous and Nanostructured Materials, 6<sup>th</sup>-10<sup>th</sup> July, 2008, Buenos Aires, Argentina. (παρουσίαση αφίσας και δημοσίευση σε βιβλίο πρακτικών).

**Υαλοποίηση φυλλόμορφων αργιλοπυριτικών ορυκτών που φέρουν προσροφημένα βαρέα μέταλλα: Χαρακτηρισμός και αξιολόγηση χημικής ανθεκτικότητας**  
Ε. Διαμάντη, Ι. Παπαδάς, Α. Λεκάτου, Ι. Δεληγιαννάκης, Μ.Α. Καρακασίδης, 5<sup>o</sup>  
Πανελλήνιο Συνέδριο Κεραμικών, 22-23 Οκτωβρίου 2009, Αθήνα. (ιδία συμμετοχή και παρουσίαση, δημοσίευση σε βιβλίο πρακτικών).