

ΕΘΝΙΚΟ ΜΕΤΣΟΒΙΟ ΠΟΛΥΤΕΧΝΕΙΟ Σχολή Μηχανικών Μεταλλείων – Μεταλλουργών Τομέας Μεταλλουργίας και Τεχνολογίας Υλικών

ΑΦΡΩΔΗ ΘΕΡΜΟΜΟΝΩΤΙΚΑ ΑΝΟΡΓΑΝΑ ΠΟΛΥΜΕΡΗ ΥΛΙΚΑ ΑΠΟ ΠΕΡΛΙΤΗ

Διπλωματική Εργασία της Βάου Βασιλικής

Επιβλέπων : Επικ. Καθ. Δημήτριος Πάνιας

Αθήνα Φεβρουἁριος 2010

Ευχαριστίες

Η παρούσα διπλωματική εργασία πραγματοποιήθηκε από Σεπτέμβριο 2009 έως Φεβρουάριο 2010 στο εργαστήριο Μεταλλουργίας της σχολής Μηχανικών Μεταλλείων Μεταλλουργών του Εθνικού Μετσόβιου Πολυτεχνείου. Επιβλέπων ήταν ο Επίκουρος Καθηγητής κος Δημήτριος Πάνιας, ενώ στην τριμελή συμβουλευτική επιτροπή συμμετείχαν επιπλέον η καθηγήτρια κα Θεοδώρα Περράκη και ο Καθηγητής κος Ιωάννης Πασπαλιάρης.

Αρχικά θέλω να ευχαριστήσω τον επιβλέποντα καθηγητή μου κο Δημήτριο Πάνια για την επιστημονική κατεύθυνση και την υποστήριξη που μου παρείχε καθώς επίσης και για το ενδιαφέρον και την αμέριστη συμπαράσταση του σε όλα τα στάδια της εργασίας αυτής. Επίσης θα ήθελα να ευχαριστήσω όλους όσους με βοήθησαν ,έμμεσα ή άμεσα στην εκπόνηση της εργασίας αυτής. Ειδικότερα, θα ήθελα να ευχαριστήσω, από το προσωπικό του εργαστηρίου μεταλλουργίας του Εθνικού Μετσοβίου Πολυτεχνείου, τους: Μήτση Ελένη, Βαξεβανίδου Κατερίνα, Γρέγου Μαρία, Ντούνη Ηλιάννα, Ουσταδάκη Πασχάλη, Πέππα Αντώνη και την Χριστίνα Καπράλου.

Τέλος θα ήθελα να ευχαριστήσω για την συνολική στήριξη και βοήθεια την υποψήφια Διδάκτορα κυρία Ιωάννα Γιαννοπούλου και την κυρία Τάνια Οικονομάκου, μηχανικό της εταιρείας S&B Βιομηχανικά Ορυκτά Α.Ε.

Σύνοψη

Στόχος της παρούσας διπλωματικής εργασίας αποτελεί η παραγωγή ενός αφρώδους ανόργανου πολυμερούς υλικού από υπέρλεπτο απόρριμμα περλίτη, για να υποκαταστήσει τα υπάρχοντα θερμομονωτικά υλικά. Το υλικό αυτό εκτός από άριστες θερμομονωτικές ιδιότητες θα παρουσιάζει βελτιωμένες ιδιότητες ως προς την πυριαντοχή (100% άκαυστο) και την ανώτατη θερμοκρασία λειτουργίας. Επιπλέον, θα είναι περιβαλλοντικά φιλικό επειδή θα παράγεται μέσω της τεχνολογίας του γεωπολυμερισμού σε θερμοκρασίες πολύ χαμηλότερες των 100°C καταναλώνοντας πολύ μικρά ποσά ενέργειας και χρησιμοποιώντας ως στερεές πρώτες ύλες βιομηχανικά απορρίμματα.

Η πειραματική διαδικασία, περιλάμβανε κατ' αρχήν φυσικοχημικό χαρακτηρισμό του υπέρλεπτου περλίτη, που χρησιμοποιήθηκε ως πρώτη ύλη για την παραγωγή των γεωπολυμερών, μέσω χημικής ανάλυσης, ορυκτολογικής ανάλυσης, κοκκομετρικής ανάλυσης και μελέτης διαλυτότητας του περλίτη σε διαλύματα καυστικού νατρίου. Στην συνέχεια έγινε σύνθεση αφρωδών ανόργανων πολυμερών από πολτούς με διαφορετική % κ.β. σύσταση σε αφροποιητικό μέσο (υδατικό διάλυμα 30% κβ H₂O₂) και στα τελικά δοκίμια μελετήθηκαν οι θερμικές τους ιδιότητες, η φαινόμενη πυκνότητα τους, ο όγκος των κυψελίδων τους και η μίκρο- και μάκρο-δομή τους. Στο αφρώδες ανόργανο πολυμερές υλικό με τις καλύτερες ιδιότητες έγιναν θερμικές κατεργασίες στη περιοχή 100° – 800°C για να εξακριβωθεί η μεταβολή των θερμοφυσικών του ιδιοτήτων.

Το αφρώδες ανόργανο πολυμερές υλικό που παρήχθει στα πλαίσια αυτής της διπλωματικής εργασίας εμφάνισε άριστες θερμικές ιδιότητες (λ=0.03 W/m.K, e=14.4 W.s^{1/2}/(m².K)) που συγκρίνονται άμεσα με αυτές των καλύτερων εμπορικών μονωτικών υλικών και οι οποίες διατηρήθηκαν και σε υψηλές θερμοκρασίες έως 600°C. Μειονέκτημα του είναι η μεγάλη του πυκνότητα (ρ=287.67 kg/m³) σε σχέση με τα ανταγωνιστικά εμπορικά προϊόντα που οφείλεται αποκλειστικά στον αναποτελεσματικό μηχανισμό αφροποίησης που χρησιμοποιήθηκε.

Περίληψη

Στην παρούσα Διπλωματική εργασία έγινε προσπάθεια σύνθεσης ενός αφρώδους ανόργανου πολυμερούς με σκοπό να χρησιμοποιηθεί ως θερμομονωτικό. Μελετήθηκε η μεταβολή των θερμικών ιδιοτήτων του συναρτήσει του πορώδους. Ακολούθησε η επιλογή του υλικού με τα καλύτερα θερμικά χαρακτηριστικά και η έκθεση του σε υψηλές θερμοκρασίες, με σκοπό την παρατήρηση των μακροσκοπικών μεταβολών και των μεταβολών των θερμικών του ιδιοτήτων.

Τα ανόργανα πολυμερή που μελετήθηκαν, βασίζονται στο υπέρλεπτο απόρριμμα του περλίτη που προκύπτει κατά την θραύση του πετρώματος κατά την βιομηχανική διαδικασία παραγωγής διογκωμένου περλίτη της εταιρείας «S&B Βιομηχανικά Ορυκτά». Ο γεωπολυμερισμός αποτελεί νέο επιστημονικό πεδίο τεχνολογικής ανάπτυξης για την αξιοποίηση στερεών βιομηχανικών αποβλήτων και παραπροϊόντων όπως το λεπτομερές απόρριμμα του περλίτη. Τα παραγόμενα υλικά ονομάζονται ανόργανα πολυμερή (ή γεωπολυμερή) και παρουσιάζουν φυσικές, μηχανικές και θερμικές ιδιότητες οι οποίες τα καθιστούν ανταγωνιστικά στον τομέα των κατασκευών και δομικών υλικών. Ειδικές διεργασίες όπως η αφροποίηση επιτρέπουν την περαιτέρω βελτίωση των ιδιοτήτων των υλικών αυτών, αλλά και την χρήση τους σε μεγαλύτερο εύρος εφαρμογών. Το ολοένα αυξανόμενο ενδιαφέρον για την αξιοποίηση και διαχείριση των βιομηχανικών αποβλήτων, καθώς και η ολοένα αυστηρότερη περιβαλλοντική νομοθεσία, έδωσε μεγάλη ώθηση στην επιστήμη και τεχνολογία του γεωπολυμερισμού.

Ο κύριος πειραματικός όγκος της Διπλωματικής αυτής εργασίας μπορεί να διαιρεθεί σε δύο στάδια: α) την σύνθεση αφρωδών ανόργανων πολυμερών από περλίτη και β) την μελέτη της επίδρασης της θερμικής κατεργασίας στις θερμοφυσικές ιδιότητες του ανόργανου πολυμερούς υλικού. Κατά την σύνθεση των αφρωδών ανόργανων πολυμερών έγινε μελέτη της φαινόμενης και πραγματικής πυκνότητας των υλικών, του % όγκου των πόρων και μετρήθηκαν οι θερμικές ιδιότητες λ, e και υπολογίστηκαν τα Cp και α συναρτήσει του μεταβαλλόμενου πορώδους. Εικόνες μικροδομής λήφθηκαν μέσω ηλεκτρονικής μικροσκοπίας σάρωσης. Η αφροποίηση έγινε με την προσθήκη διαλύματος H₂O₂ στον αρχικό πολτό και η αυξομείωση του πορώδους έγινε μέσω μεταβολής του % κατά βάρους ποσοστού του αφροποιητικού στην αρχική πάστα. Μετά από την επιλογή της αρχικής σύστασης που έδινε ανόργανο πολυμερές με τα καλύτερα θερμομονωτικά χαρακτηριστικά έγινε θερμική κατεργασία διάρκειας μίας ώρας σε θερμοκρασίες 100, 200, 400, 600, 700 και 800°C και μελετήθηκε η φαινόμενη πυκνότητα και τα θερμικά χαρακτηριστικά (λ,e,Cp,a) σε συνδυασμό με τις μορφολογικές μεταβολές και μεταβολές βάρους των δοκιμίων.

Το αφρώδες ανόργανο θερμομονωτικό υλικό που συντέθηκε κατά το πρώτο στάδιο χαρακτηριζόταν από πολύ καλές θερμομονωτικές ιδιότητες (συντελεστή θερμικής αγωγιμότητας λ=0.03 W/m.K και συντελεστή θερμικής αδράνειας σε διάχυση e=14.4 W.s^{1/2} /(m².K), ειδική θερμότητα Cp= 226.16 J/Kg.K, θερμική διαχυτότητα a= 5.9*10⁻⁷ m²/s). Το υλικό παρουσιάζει μικρή ροή θερμότητας στην μονάδα του χρόνου μέσα από την μονάδα του όγκου του (λ), μικρή ταχύτητα διάδοσης της ενέργειας μέσα από την μάζα του κατά την διάρκεια της μεταβολής της θερμοκρασίας του (α) και χαμηλή απορρόφηση θερμικής ενέργειας από το περιβάλλον, κάτω από μεταβατικές συνθήκες όπως σε θερμικό αιφνιδιασμό (e). Μειονεκτούσε ως προς την μεγάλη του πυκνότητα (ρ= 287.67 Kg/m³). Μετά τις θερμικές κατεργασίες οι έλεγχοι φανερώνουν πολύ περιορισμένες αλλαγές στις θερμικές ιδιότητες για κατεργασίες μιας ώρας μέχρι και τους 600°C. Παρατηρήθηκε ακόμα μείωση της φαινόμενης πυκνότητας (23% με 24% μετά από κατεργασία μέχρι τους 600° σε σχέση με το μη θερμικά κατεργασμένο υλικό) και μικρή συρρίκνωση των δοκιμίων, χωρίς παραμόρφωση, λόγω απομάκρυνσης φυσικά και χημικά ροφημένου νερού από το ανόργανο πολυμερές. Από τα αποτελέσματα αυτά κρίθηκε η θερμοκρασία των 600°C ως η μέγιστη θερμοκρασία λειτουργίας του παραχθέντος θερμομονωτικού.

Γενικά, το ανόργανο πολυμερές που παρήχθει παρουσίασε καλές θερμομονωτικές ιδιότητες και αντοχή σε υψηλές θερμοκρασίες. Υστερεί από τα εμπορικά θερμομονωτικά ως προς το ειδικό βάρος. Περαιτέρω έρευνα ως προς τον έλεγχο ανάπτυξης των κυψελίδων – πόρων ή και αντικατάσταση της υπέρλεπτης πρώτης ύλης από διογκωμένο προϊόν, ενδέχεται να οδηγήσει σε μείωση του ειδικού βάρος του τελικού προϊόντος.

Summary

The aim of this diploma thesis was the synthesis of a foamed inorganic polymer to be used as a thermal insulator. The emerging technology of geopolymerization was used for the synthesis of this material utilizing as a solid raw material the ultrafine perlite by-product produced during the mechanical treatment of mined perlite. The thesis was focused mainly on the study of the thermal characteristics of the foamed geopolymers in relation to their degree of foaming that was measured as the % cell volume. In addition, the thermal stability of their thermophysical properties was determined in the temperature region $100^{\circ} - 800^{\circ}$ C.

The experimental part of this thesis was divided into two sections; a) The synthesis of foamed inorganic polymers using fine perlite as raw material and b) the study of the effect of thermal treatment in the thermo-physical properties of the inorganic polymer. The inorganic polymers were produced through the geopolymerization technology utilizing ultrafine perlite as a solid raw material and 8M sodium hydroxide solution as a strong alkaline aqueous phase. The foaming of inorganic polymers was achieved by the addition of appropriate amounts of 30% w/w aqueous solution of H₂O₂ into the viscous paste produced by the mixing of perlite with the strong alkaline aqueous phase. Then, the paste was cured at 35°C in order for the H₂O₂ to be decomposed producing gaseous O₂ which acts as the real foaming agent creating closed cells in the geopolymeric matrix. The produced inorganic polymers were, characterized for their apparent density, % cell volume, thermal conductivity λ , thermal effusivity e , thermal diffusivity a and specific heat capacity Cp.

The foamed inorganic polymer that demonstrated the optimum thermal characteristics was subjected to thermal treatment for 1h at several temperatures in the region in-between 100° and 800°C. After the thermal

treatments, the thermo-physical properties of treated materials were determined and their macro- and micro- structure were studied.

The foamed inorganic polymeric material produced had excellent thermal properties (λ =0.03 W/m.K , e=14.4 W.s^{1/2}/(m².K) , Cp=226.14 J/kg.K and a=5.9*10⁻⁷m²/s) which were directly comparable with the corresponding ones of the existing commercial thermal insulation materials. On the other hand, the material was disadvantageous as far as the apparent density was concerned (ρ = 287.67 kg/m³). This was attributed to the ineffective and uncontrolled foaming mechanism that was used within the frame of this work. The results of the thermal treatment revealed very limited changes in the thermal properties of the material for temperatures up to 600°C. Macroscopically, shrinkage but no deformation of the specimens was noted. In addition a weight loss was noticed, attributed to the loss of physically and chemically bonded water of the material, resulting to substantial decrease in the apparent density of materials. The maximum temperature of use for the foamed inorganic polymeric material produced in this work was set at 600°C.

Generally, the foamed inorganic polymer that was produced demonstrated excellent thermal insulating properties and satisfactory performance in high temperatures. The material has the disadvantage of the considerable apparent density but further improvement may be achieved through research on the optimization of the cell volume development, and/or the substitution of the ultrafine perlite with expanded perlite.

Περιεχόμενα

Κεφάλαια

Σελίδες

Κεφάλαιο 1 Εισαγωγή 1
Κεφάλαιο 2 Θεωρητικό μέρος 4
2.1 Γενικά περί ανόργανων πυριτικών πολυμερών
2.1.1 Βασική δομική μονάδα πυριτικών ορυκτών και ανόργανων
πολυμερών4
2.1.2 Μηχανισμός πολυμερισμού ανόργανων πολυμερών7
2.1.3 Ανάλυση των σταδίων του πολυμερισμού
2.1.4 Εφαρμογές γεωπολυμερών10
2.2 Περλίτης12
2.2.1 Γενικά12
2.2.2 Χαρακτηριστικά του περλίτη και πετρολογική του προἑλευση12
2.2.3 Η χημεία του περλίτη και ιδιότητές του14
2.2.4 Βιομηχανική εκμετάλλευση του περλίτη15
2.2.5 Ιδιότητες και χρήσεις18
2.3 Θερμομόνωση και Θερμομονωτικά υλικά
2.3.1 Γενικἑς ἑννοιες20
2.3.2 Μηχανισμοί μετάδοσης της θερμότητας21
2.3.3 Θερμικοἱ συντελεστἑς θερμομονωτικών υλικών
2.3.4 Μονωτικά υλικά25

Κεφάλαιο 3. Πειραματικό Μέρος	34
3.1 Γενικά	34
3.2 Φυσικοχημικός Χαρακτηρισμός Περλίτη	34
3.2.1 Πειραματικά αποτελέσματα	35
3.3 Αρχές λειτουργίας των χρησιμοποιούμενων οργάνων	43

3.3.1 XRF (X-RAY Fluorescence)43
3.3.2 XRD (X-RAY Diffraction)44
3.3.3 Laser Particle Size Analyzer Mastersizer45
3.3.4 Ηλεκτρονική Μικροσκοπία Σάρωσης46
3.3.5 Thermal Conductivity Analyser47
3.4 Σύνθεση αφρωδών ανοργάνων πολυμερών
3.4.1 Εισαγωγή49
3.4.2 Διαδικασία Σύνθεσης Ανόργανων Πολυμερών
3.4.3 Υπολογισμός φαινόμενων και πραγματικών πυκνοτήτων52
3.4.4 Μακροσκοπική και Μικροσκοπική παρατήρηση των δειγμάτων57
3.4.5 Μελἑτη θερμικών ιδιοτἡτων δοκιμἰων73
3.4.6 Ανακεφαλαίωση81
3.5 Επίδραση Θερμικής κατεργασίας στις θερμοφυσικές
ιδιότητες των αφρωδών ανόργανων πολυμερών
3.5.1 Γενικά83
3.5.2 Πειραματική διαδικασία θερμικών κατεργασιών
3.5.3 Μεταβολή βάρους, πάχους και διαμἑτρου δἰσκων μετά από
την θερμική κατεργασία84
3.5.4 Μεταβολή της φαινόμενης πυκνότητας των δοκιμίων μετά
την θερμική κατεργασία86
3.5.5 Μακροσκοπική παρατήρηση των μεταβολών
μετά την θερμική κατεργασία87
3.5.6 Μεταβολή θερμικών ιδιοτήτων μετά από την θερμική κατεργασία93
3.5.7 Ανακεφαλαίωση99
Κεφάλαιο 4 : Συμπεράσματα100
Βιβλιογραφικές αναφορές106

Κεφάλαιο 1 : Εισαγωγή

Καταστροφικές πυρκαγιές, όπως αυτές που συνέβησαν στην Γαλλία μεταξύ του 1970 και 1973, υπήρξαν η αφορμή εξέλιξης υλικών άκαυστων και μεγάλης αντοχής σε υψηλές θερμοκρασίες για την επένδυση των σπιτιών και σηράγγων. Η διεθνής επιστημονική κοινότητα στράφηκε στην ανάπτυξη ανόργανων πολυμερών υλικών, τα οποία είναι ανθεκτικά στην φωτιά και την υψηλή θερμοκρασία, για την παραγωγή δομικών στοιχείων κτιρίων και σηράγγων.

Η παρασκευή ανόργανων αργιλοπυριτικών υλικών άμορφης έως ημικρυσταλλικής δομής από πρώτες ύλες πλούσιες σε αλουμίνιο και πυρίτιο (υπό συνθήκες που προσεγγίζουν τις υδροθερμικές συνθήκες παραγωγής ορισμένων αργιλοπυριτικών ορυκτών) υπήρξε το θεμέλιο για την δημιουργία άκαυστων υλικών των λεγόμενων γεωπολυμερών. Πρώτη ύλη μπορούν να αποτελέσουν φυσικά ορυκτά, βιομηχανικά παραπροϊόντα και απόβλητα.

Η οργανική φύση των θερμομονωτικών που επικράτησαν στην αγορά, τα καθιστούν καύσιμο ύλη για την φωτιά και πηγή μόλυνσης του περιβάλλοντος σε περίπτωση πυρκαγιάς, έχουν όμως μικρό ειδικό βάρος με αποτέλεσμα να μην επιβαρύνουν την κατασκευή. Τα ανόργανα πολυμερή υλικά είναι άκαυστα, αντέχουν σε υψηλές και πολύ χαμηλές θερμοκρασίες, έχουν χαμηλούς συντελεστές θερμικής αγωγιμότητας και έχουν μεγάλο χρόνο ζωής. Ακόμα, τα ανόργανα πολυμερή παρουσιάζουν αντοχή σε διαβρωτικά περιβάλλοντα και σε διαδοχικούς κύκλους ψύξης - θέρμανσης καθώς και καλές μηχανικές ιδιότητες. Η παραγωγή ανόργανων πολυμερών, γίνεται κατά κανόνα με περιορισμένες δαπάνες ενέργειας σε σχέση με άλλες βιομηχανίες θερμομονωτικών, καθώς δεν είναι αναγκαίες υψηλές θερμοκρασίες για την παραγωγή τους. Ακόμα δίνουν την δυνατότητα εκμετάλλευσης παραπροϊόντων από άλλες βιομηχανικές εκμεταλλεύσεις, μειώνοντας την παραγωγή παραπροϊόντων προς απόρριψη και δεν απαιτούν δημιουργία νέας εκμετάλλευσης για εξόρυξη πρώτων υλών. Άρα η παραγωγή τους μπορεί να περιγραφεί ως περιβαλλοντικά φιλική και οικονομική.

Η Διπλωματική αυτή Εργασία έχει σαν σκοπό την εκμετάλλευση της τεχνολογίας παραγωγής ανόργανων πολυμερών για την παρασκευή ενός θερμομονωτικού αφρώδους ανόργανου πολυμερούς υλικού, με θερμικά χαρακτηριστικά αντίστοιχα με τα θερμομονωτικά υλικά του εμπορίου, χρησιμοποιώντας ως πρώτη ύλη το υπέρλεπτο απόρριμμα που προκύπτει από την θραύση του περλίτη.

Το αντικείμενο της είναι ο πειραματικός προσδιορισμός της σύστασης του πολτού που παράγει το τελικό προϊόν με τις καλύτερες θερμικές ιδιότητες και η μελέτη της συμπεριφοράς του υλικού και της μεταβολής των θερμικών ιδιοτήτων του μετά από έκθεση σε υψηλές θερμοκρασίες.

Η σύνθεση του αφρώδους θερμομονωτικού ανόργανου πολυμερούς υλικού από περλίτη γίνεται σε τρία στάδια:

 τον φυσικοχημικό χαρακτηρισμό της πρώτης ύλης του περλίτη με την χρήση μεθόδων XRF (χημική ανάλυση), XRD (ορυκτολογική ανάλυση), LPSA (κοκκομετρική ανάλυση), SEM (παρατήρηση μορφολογίας των κόκκων) και την μελέτη διαλυτότητας του περλίτη σε διάλυμα NaOH με χαμηλές θερμοκρασίες.

την σύνθεση αφρώδους ανόργανου πολυμερούς υλικού από περλίτη, όπου μελετήθηκε η επίδραση της προσθήκης του H₂O₂ (που χρησιμοποιήθηκε ως αφροποιητικό) στις θερμικές ιδιότητες , την μάκρο και μίκρο - δομή (οπτικά και με SEM αντίστοιχα) και την φαινόμενη πυκνότητα του τελικού προϊόντος.

3. την μελέτη της επίδρασης της θερμικής κατεργασίας στις θερμοφυσικές ιδιότητες του αφρώδους ανόργανου πολυμερούς που παρασκευάστηκε. Στο στάδιο αυτό μελετήθηκαν τα θερμικά χαρακτηριστικά, οι μακροσκοπικές μεταβολές και η μεταβολή της φαινόμενης πυκνότητας του υλικού μετά από διάφορες θερμικές κατεργασίες.

Βάση των πειραματικών αποτελεσμάτων προσδιορίστηκε η σύσταση αρχικού πολτού που δίνει το ανόργανο πολυμερές με τις καλύτερες θερμικές ιδιότητες. Κατόπιν

μελετήθηκε η συμπεριφορά του επιλεχθέντος ανόργανου πολυμερούς μετά από έκθεσή του σε υψηλές θερμοκρασίες. Τέλος έγινε σύγκριση του με τα κυριότερα θερμομονωτικά υλικά του εμπορίου.

Από ἀποψη δομής η εργασία αυτή διαιρείται σε δύο μέρη, το θεωρητικό και το πειραματικό. Το θεωρητικό μέρος περιλαμβάνει στοιχεία βιβλιογραφίας σχετικά με τον γεωπολυμερισμό, τον περλίτη, την θερμομόνωση και τα εμπορικά θερμομονωτικά. Το πειραματικό μέρος περιλαμβάνει τον πλήρη φυσικοχημικό χαρακτηρισμό της πρώτης ύλης του περλίτη, μια αναφορά του μηχανικού εξοπλισμού που χρησιμοποιήθηκε και της πειραματικής διαδικασία που ακολουθήθηκε κατά την τέλεση των πειραμάτων. Τέλος παρουσιάζονται οι αναλύσεις και οι μετρήσεις που πραγματοποιήθηκαν και ο σχολιασμός τους. Ξεχωριστά παρατίθενται τα συμπεράσματα στα οποία γίνεται σύγκριση των ιδιοτήτων του εν λόγω αφρώδους θερμομονωτικού ανόργανου πολυμερούς με τις ιδιότητες άλλων ευρείας κυκλοφορίας θερμομονωτικών.

Κεφάλαιο 2. Θεωρητικό μέρος

2.1 Γενικά περί ανόργανων πυριτικών πολυμερών.

Η έννοια της «γεωπολυμερικής χημείας» εφευρέθηκε και καθιερώθηκε το 1979 με την δημιουργία του μη κερδοσκοπικού επιστημονικού οργανισμού "Institut de Recherche sur les Géopolymères" [26]. Η «γεωπολυμερική χημεία» ξεκίνησε από την παρατήρηση πως παρεμφερείς υδροθερμικές συνθήκες είναι αναγκαίες για την σύνθεση κάποιων οργανικών υλικών και κάποιων πυριτικών ορυκτών. Με βάση την παρατήρηση αυτή προχώρησε η παραγωγή άμορφων έως ημικρυσταλλικών, τρισδιάστατων αργιλοπυριτικών υλικών, των γεωπολυμερών.

Η δημιουργία των γεωπολυμερών υλικών (ή ανόργανων πολυμερών υλικών) ήταν αποτέλεσμα έρευνας για την ανάπτυξη πυριάντοχων, μη αναφλέξιμων και ανθεκτικών σε υψηλές θερμοκρασίες υλικών για χρήση τους στην παραγωγή δομικών στοιχείων κτιρίων και σηράγγων. Τέτοια υλικά προσφέρουν προστασία των μεταλλικών και μη στοιχείων των κατασκευών σε περίπτωση πυρκαγιάς και έχουν μεγάλο χρόνο ζωής, ενώ παράγονται με μικρή σπατάλη ενέργειας, σε θερμοκρασίες κατά κανόνα μικρότερες από 100°C.

2.1.1 Βασική δομική μονάδα πυριτικών ορυκτών και ανόργανων πολυμερών.

Η διεργασία σύνθεσης των γεωπολυμερών και ανόργανων πολυμερών υλικών βασίστηκε στην φυσική διεργασία της γεωσύνθεσης πυριτικών πετρωμάτων. Έχει λοιπόν ενδιαφέρον να εξεταστεί πως δομούνται τα πυριτικά ορυκτά. Το βασικό δομικό στοιχείο των πυριτικών ορυκτών και των γεωπολυμερών είναι το τετράεδρο πυριτίου, το οποίο αποτελείται από ένα ιόν πυριτίου σε κεντρική θέση, που περιστοιχίζεται από τέσσερα ιόντα οξυγόνου σχηματίζοντας έτσι ένα τετράεδρο.

Ο δεσμός μεταξύ οξυγόνου και πυριτίου είναι πολύ ισχυρός και ενδιάμεσος μεταξύ ιοντικού και ομοιοπολικού δεσμού. Τα τετράεδρα μπορούν να είναι ασύνδετα μεταξύ

τους ή να συνδυάζονται σε ποικιλία σχηματισμών. Το πυρίτιο έχει ατομικό αριθμό δεκατέσσερα (14) . Αυτό σημαίνει πως ο πυρήνας του αποτελείται από 14 πρωτόνια, 14 νετρόνια και γύρω από αυτόν κινούνται 14 ηλεκτρόνια. Τα τέσσερα κινούνται στον εξωτερικό φλοιό και είναι αυτά που το πυρίτιο μπορεί να χάσει όταν συνδεθεί με άλλα στοιχεία. Για τον λόγο αυτόν λέγεται τετρασθενές. Το οξυγόνο έχει ατομικό αριθμό 8, στον εξωτερικό φλοιό του κινούνται 6 ηλεκτρόνια και για την συμπλήρωση της εξωτερικής του στοιβάδας ,τείνει να πάρει 2 ηλεκτρόνια και άρα είναι δισθενές. Για τα επιτευχθεί σύνδεση μεταξύ πυριτίου και οξυγόνου, το πυρίτιο αποβάλλει τέσσερα ηλεκτρόνια από την στοιβάδα Μ για να μεταβεί σε πιο σταθερή μορφή δηλαδή σε εξωτερική στοιβάδα L με 8 ηλεκτρόνια. Το οξυγόνο θα πρέπει να προσλάβει δύο ηλεκτρόνια για να μεταβεί σε πιο σταθερή μορφή, δηλαδή να συμπληρώσει 8 ηλεκτρόνια στην εξωτερική του στοιβάδα. Το πυρίτιο δίνει λοιπόν τα ηλεκτρόνιά του σε τέσσερα άτομα οξυγόνου και γίνεται σταθερό. Κάθε ένα άτομο οξυγόνου για να γίνει και αυτό σταθερό χρειάζεται να προσλάβει άλλο ένα ηλεκτρόνιο από ένα άλλο άτομο πυριτίου. Έτσι δημιουργείται μια σταθερή επαναλαμβανόμενη ένωση Si-O-Si με αποτέλεσμα τον σχηματισμό «γεφυρών» οξυγόνου που ενώνουν τα άτομα του пирітіои. [12]



Εικόνα 2.1 Τετράεδρα πυριτίου και βασικές δομές στις οποίες μπορούν να διαταχθούν.

Η δυνατότητα των τετραέδρων πυριτίου να σχηματίσουν, ορυκτά αποτελούμενα από πυριτικές αλυσίδες (αλυσσοπυριτικά), φύλλα (φυλλοπυριτικά), δακτύλιους (κυκλοπυριτικά) και τρισδιάστατες δομές (τεκτοπυριτικά) είναι από μόνη της ένδειξη της δυνατότητας της ένωσης Si-O να παράγει διάφορες κρυσταλλικές δομές. Ειδικά για την παραγωγή τρισδιάστατων πλεγμάτων στα πυριτικά υλικά (τεκτοπυριτικά) η ύπαρξη Al είναι ιδιαίτερα σημαντική. Το μέγεθος του ιόντος αλουμινίου του επιτρέπει να εισέρχεται σε θέσεις τετραεδρικές και οκταεδρικές και η ιδιότητα αυτή συνεισφέρει σημαντικά στην ποικιλία των πυριτικών δομών, καθώς το τρισθενές Al, υποκαθιστά το τετρασθενές Si [13]. Η αναλογία μεταξύ των ιόντων αλουμινίου και πυριτίου οδηγεί στον σχηματισμό διαφορετικών αλυσίδων. Πιο συγκεκριμένα για λόγο Si:Al 1:1 έχουμε P.S. Poly(sialate)

για λόγο Si:Al 2:1 έχουμε την P.S.S. Poly(sialate-siloxo)

για λόγο Si:Al 3:1 έχουμε την παραγωγή P.S.D.S. Poly(sialate-disiloxo)

Τα ανόργανα πολυμερή, δομούνται από τετράεδρα SiO₄, AlO₄ τα οποία συνδέονται σε εναλλαγή με κοινά τα οξυγόνα. Τα κενά της δομής συμπληρώνονται από θετικά ιόντα (Na⁺,K⁺,Ca⁺⁺) που συμπληρώνουν το θετικό φορτίο που είναι αναγκαίο για την επίτευξη ηλεκτρικής ουδετερότητας στο δίκτυο. [10]

2.1.2 Μηχανισμός πολυμερισμού ανόργανων πολυμερών

Η χημική αντίδραση που συμβαίνει μεταξύ ενός στερεού υλικού πλουσίου σε πυρίτιο και αργίλιο και ισχυρών αλκαλικών διαλυμάτων έχει σαν αποτέλεσμα τον σχηματισμό τρισδιάστατων πολυμερών δομών. Οι δομές αυτές αποτελούνται από μακρομοριακές αλυσίδες. Κατά την ανάπτυξη της, η ανόργανη πολυμερής δομή συνδέει με χημικό τρόπο τους αδιάλυτους κόκκους του στερεού καθιστώντας το τελικό υλικό που προκύπτει συμπαγές. Η διαδικασία ολοκλήρωσης του πολυμερισμού περιλαμβάνει την διάλυση πυριτίου και αργιλίου από τη στερεή αργιλοπυριτική πρώτη ύλη στο ισχυρά αλκαλικό υδατικό περιβάλλον, τον σχηματισμό ολιγομερών χημικών ειδών, την

πολυσυμπύκνωση ολιγομερών προς σχηματισμό τρισδιάστατου αργιλοπυριτικού πλέγματος και τελικά την δέσμευση ενεργών επιφανειακών θέσεων των αδιάλυτων κόκκων με αποτέλεσμα την σύνδεση μεταξύ τους και με τον συνδέτη. Το τελευταίο αυτό στάδιο έχει σαν αποτέλεσμα την δημιουργία ενός τελικού συμπαγούς υλικού. Η διαδικασία ολοκληρώνεται σε σχετικά χαμηλές θερμοκρασίες (μέχρι 100° συνήθως) κάνοντας την παραγωγή τους ενεργειακά συμφέρουσα.

Ο μηχανισμός του σχηματισμού ανόργανων πολυμερών δεν είναι μέχρι σήμερα απόλυτα γνωστός. Βιβλιογραφικά διαχωρίζεται σε τέσσερα στάδια τα οποία επικαλύπτονται χρονικά μεταξύ τους και αυτό το γεγονός δυσχεραίνει την ανεξάρτητη μελέτη των.

2.1.3 Ανάλυση των σταδίων του πολυμερισμού

Κατά την ἐκθεση αργιλοπυριτικού υλικού σε υδατικό περιβάλλον, τα μόρια νερού αντιδρούν με τα επιφανειακά ιόντα των οξειδίων του SiO₂ και Al₂O₃ παράγοντας επιφανειακά υδροξυλιομένες θέσεις (Silanol, Aluminol).

Σε ισχυρά αλκαλικό περιβάλλον λαμβάνει χώρα χημική αντίδραση μεταξύ των επιφανειακά υδροξυλιομένων θέσεων και των υδροξυλίων της υδατικής φάσης με συνέπεια την διάλυση AI και Si και την μεταφορά τους στην υγρή φάση με μορφή μονοπυρηνικών υδρόξυ-συμπλόκων. Η διάλυση πυριτίου και αργιλίου από το στερεό στην υδατική φάση, περιγράφεται από την χημική εξίσωση:

$(SiO_{2r}AI_2O_3) + 2MOH + 5H_2O \rightarrow Si(OH)_4 + 2AI(OH)_4^- + 2M^+$ (2.1)

Όπου Μ είναι Νάτριο ή Κάλιο.

Σημαντικός παράγοντας για την ευκολότερη διάλυση του στερεού στην υδατική φάση αποτελεί το μέγεθος κόκκων του στερεού. [11]

Με την σταδιακή αύξηση της συγκέντρωσης πυριτίου και αργιλίου στην υδατική φάση, τα μονοπυρηνικά υδρόξυ-συμπλοκα ,που παρήχθησαν κατά την διάλυση, σχηματίζουν μεταξύ τους πρόδρομα χημικά είδη τα οποία είναι (ανόργανα) ολιγομερή και αποτελούνται από δεσμούς Si-O-Si και Si-O-Al. Οι χημικές αντιδράσεις που λαμβάνουν χώρα είναι:

$$\begin{aligned} Si(OH)_{4} + Si(OH)_{4} &\rightarrow (OH)_{3}Si - O - Si(OH)_{3} + H_{2}O \end{aligned} (2.2) \\ Si(OH)_{4} + 2AI(OH)_{4.} &\rightarrow (OH)_{3}Si - O - AI(-)(OH)_{3} + H_{2}O \end{aligned} (2.3) \\ 2Si(OH)_{4} + 2AI(OH)_{4.} &\rightarrow (OH)_{3}Si - O - AI(-)(OH)_{2} - O - Si(OH)_{3} + 2H_{2}O \end{aligned} (2.4) \end{aligned}$$

Ο σχηματισμός τρισδιάστατου αργιλοπυριτικού δικτύου επιτυγχάνεται μέσω πολυσυμπύκνωσης των ολιγομερών χημικών ειδών. Η πολυσυμπύκνωση ευνοείται από την αύξηση της συγκέντρωσης των ολιγομερών στην υδατική φάση του συστήματος. Κατά την σύνδεση των ολιγομερών αποβάλλονται μόρια νερού και παράγεται τρισδιάστατο δίκτυο αποτελούμενο κυρίως από τετράεδρα SiO₄ και AlO₄ εναλλασσόμενων μεταξύ τους ,τα όποια συνδέονται μέσω κοινών ιόντων οξυγόνου. Η διεργασία αυτή αποκαλείται «πολυμερισμός». Τα ολιγομερή χημικά είδη μπορούν να αντιδράσουν σε κάθε υδροξυλιομένη θέση, σχηματίζοντας μακρομοριακές αλυσίδες οι οποίες εξελίσσονται σε δίκτυα. Κατά τον σχηματισμό του δικτύου συμβαίνει υποκατάσταση των ατόμων πυριτίου από άτομα αλουμινίου με αποτέλεσμα την δημιουργία πλεονάσματος αρνητικού φορτίου στις θέσεις των ιόντων αλουμινίου, το οποίο εξισορροπείται με την ρόφηση θετικών ιόντων που υπάρχουν εν διαλύσει στην υδατική φάση, όπως (Na⁺, K⁺,Li⁺) (Ca⁺⁺, Ba⁺⁺,H₃O⁺, NH⁴⁺).

$$n [(OH)_{3}-Si-O-Al^{(-)}-(OH)_{3}] < --> (-Si-O-Al^{(-)}-)n + 3nH_{2}O$$
(2.6)
$$| | O O$$

Η σύνδεση των παραγόμενων στην υδατική φάση πλεγμάτων με τους αδιάλυτους κόκκους του στερεού οδηγεί στην παραγωγή της τελικής πολυμερούς δομής. Η διαδικασία σύνδεσης ξεκινάει με την «συνάντηση» αλυσίδων ή δακτυλίων του αναπτυσσόμενου δικτύου με τις ενεργές επιφανειακές θέσεις (Silanol, Aluminol) των αδιάλυτων κόκκων και την σύνδεση τους με δεσμούς του τύπου >Si-O-Si, >Al-O-Si.

Όπου Τ είναι πυρίτιο ή αργίλιο

Σταδιακά ο βαθμός πολυμερισμού αυξάνεται και το ελεύθερο νερό αποβάλλεται (στάδιο ωρίμανσης πολυμερούς) σχηματίζοντας σκληρό και συμπαγές τελικό προϊόν.[8],[11]

2.1.4 Εφαρμογές γεωπολυμερών

Το αργιλοπυριτικό γεωπολυμερές άμορφο δίκτυο είναι ουσιαστικά υπεύθυνο για την ανάπτυξη των εξαιρετικών μηχανικών και θερμικών ιδιοτήτων που παρουσιάζουν τα γεωπολυμερή. Та υλικά αυτά χαρακτηρίζονται апо υψηλή μηχανική αντοχή, σταθερότητα και ανθεκτικότητα σε όξινα υδατικά περιβάλλοντα και χαμηλή φαινόμενη πυκνότητα. Επίσης χαρακτηρίζονται από χαμηλή θερμική διαστολή σε θερμοκρασίες μέχρι 800°C. Οι ιδιότητες αυτές τα καθιστούν κατάλληλα για χρήση σε ένα πλήθος βιομηχανικών εφαρμογών και ιδίως στον τομέα των κατασκευών [8]. Αυτή η νέα γενιά υλικών είτε χρησιμοποιείται μόνη της ,είτε με την προσθήκη πληρωτικού υλικού ή ενίσχυσης (ίνες). Η χρήση τους εκτείνεται από την αυτοκινητοβιομηχανία και την αεροπορική βιομηχανία, μέχρι τα χυτήρια μη σιδηρούχων κραμάτων και την μεταλλουργική βιομηχανία και την βιομηχανία πλαστικών. Μερικές από τις εφαρμογές αυτών των υλικών στην βιομηχανία είναι οι ακόλουθες:

Στην αποθήκευση τοξικών ή χημικών ή ραδιενεργών αποβλήτων. Αυτή γίνεται σε ανόθευτα πολυμερή υλικά τα οποία σταθεροποιούν τις επικίνδυνες ρυπογόνες ουσίες δεσμεύοντάς τες μέσα στο πλέγμα τους. Λόγω της μεγάλης διάρκειας και σταθερότητας της δομής του πλέγματος τις «εγκιβωτίζει» με χημικό τρόπο. Άλλα χαρακτηριστικά των γεωπολυμερών που ευνοούν την χρήση τους σε αυτές τις εφαρμογές είναι η χαμηλή υδροπερατότητά τους, η εξαιρετική αντοχή τους σε διαδοχικούς κύκλους θέρμανσης- ψύξης και η υψηλή τους αντίσταση σε όξινη προσβολή.[11]

Στην παρασκευή ειδικών κονιαμάτων, καλουπιών χύτευσης και
θερμοπλαστικών χρησιμοποιούνται ανόργανα πολυμερή εμπλουτισμένα με
πληρωτικά υλικά.

 Στην βιομηχανία αλουμινίου, για την παρασκευή καλουπιών και εργαλείων χρησιμοποιούνται ενισχυμένα ανόργανα πολυμερή.[10]

 Στην αεροπορική βιομηχανία και αυτοκινητοβιομηχανία και στις εγκαταστάσεις εργοστασίων πυρηνικής ενέργειας χρησιμοποιούνται ως επενδύσεις πυροπροστασίας.

Σε περισσότερο θεωρητικό επίπεδο η μελέτη τους δίνει στοιχεία για τις μεθόδους παραγωγής δομικών υλικών αρχαίων πολιτισμών που χρησιμοποιούσαν για πρώτη ύλη ηφαιστειακές τέφρες και φυσικές ποζολάνες σύμφωνα με την διεργασία της γεωσύνθεσης.

Στην γλυπτική για την δημιουργία ελαφροβαρών διακοσμητικών
εσωτερικού χώρου με χύτευση σε τύπους με χαμηλό κόστος παραγωγής.[11]

2.2 Περλίτης

2.2.1 Γενικά

Το μεγαλύτερο μέρος του στερεού φλοιού και του μανδύα της γης αποτελείται από πυριτικά ορυκτά. Οι κυριότερες ομάδες πυριτικών ορυκτών είναι οι ολιβίνες, οι πυρόξενοι, οι αμφίβολοι ,οι μαρμαρυγίες, τα αργιλικά ορυκτά, οι άστριοι και ορυκτά του διοξειδίου του πυριτίου (SiO₂). Τέτοια ορυκτά είναι φυσικά στερεά κρυσταλλικά σώματα τα οποία εμφανίζουν δεδομένη εσωτερική διάταξη των δομικών τους συστατικών (ατόμων, ιόντων ή μορίων). Επομένως έχουν δεδομένη χημική σύσταση η οποία ελάχιστα μπορεί να μεταβληθεί εξ' αιτίας ενδόμησης άλλων στοιχείων στο πλέγμα του [1]. Τα ορυκτά αποτελούν δομικές μονάδες των πετρωμάτων και αποτελούν τις βασικές πρώτες ύλες με ποικιλία εφαρμογών. Ένα πέτρωμα με εκτεταμένη χρήση αποτελεί ο περλίτης [2].

2.2.2 Χαρακτηριστικά του περλίτη και πετρολογική του προέλευση

Ο περλίτης είναι ένα υαλώδες, όξινο, ηφαιστειακό πέτρωμα το οποίο συχνά περιέχει κρυστάλλους ορυκτών όπως ο χαλαζίας, αστρίοι, βιοτίτη, πλαγιόκλαστα, ορθόκλαστα και κεροστίλβη [3],[4]. Ο περλίτης σχηματίζεται κατά την άνοδο του μάγματος στην επιφάνεια του φλοιού. Η απότομη στερεοποίηση του μάγματος έχει σαν αποτέλεσμα την δημιουργία ηφαιστειακών γυαλιών όπως ο οψιδιανός και η κίσσηρις [2]. Το νερό που περιέχει ο περλίτης προέρχεται από μια δευτερογενή ενυδάτωση του οψιδιανού. Για τον σχηματισμό του περλίτη, ένα θαλάσσιο περιβάλλον περιλαμβάνει τις κατάλληλες συνθήκες καθώς το νερό συμβάλλει στην ταχύτητα ψύξης της υάλου και ταυτόχρονα είναι διαθέσιμο για να προκαλέσει την δευτερογενή ενυδάτωση του οψιδιανού [3]. Ο περλίτης απαντάται στην Ελλάδα στα νησιά Μήλο, Κω, Νίσυρο, Λέσβο και Αντίπαρο [3]. Ο ιστός του περλίτη χαρακτηρίζεται από την διαστάσεις μπορούν να είναι από ένα χιλιοστό μέχρι αρκετά εκατοστά. Τα σφαιρίδια μοιάζουν με

μαργαριτάρια-πέρλες (pearls). Λόγω του σχήματος και τις μαργαριταρώδους λάμψης τους δίνουν στο πέτρωμα το όνομα περλίτης.[4]



Εικόνα 2.2 Απεικόνιση περλιτικού ιστού όπου φαίνεται η διάταξη του υαλώδους υλικού με συγκεντρικά σφαιρίδια

Ο εμπορικός όρος περλίτης, περιλαμβάνει κάθε ηφαιστειακό πέτρωμα που διογκώνεται με αύξηση του όγκου του δέκα έως είκοσι φορές όταν θερμανθεί πολύ γρήγορα σε θερμοκρασίες που κυμαίνονται από 750° έως 1000° βαθμούς Κελσίου ανάλογα με το είδος του περλίτη [4],[3]. Η μεγάλη ταχύτητα της θέρμανσης ευνοεί την στιγμιαία πύρωση χωρίς την τήξη και συρρίκνωση.

Ο κοκκώδης περλίτης αποτελεί την πιο συμπαγή μορφή περλίτη .Το χρώμα του είναι κίτρινο έως γκρι και η εμφάνιση του ζαχαρώδης. Το είδος αυτό του περλίτη είναι εμπορικά ικανοποιητικός από άποψη άλεσης, ταξινόμησης και διόγκωσης με σημαντικότερο κοίτασμα στον Ελλαδικό χώρο αυτό της Μήλου.



Εικόνα 2.3 Χαρακτηριστική εικόνα (από αριστερά προς δεξιά) ακατέργαστου, διογκωμένου και υπέρλεπτου περλίτη

2.2.3 Η χημεία του περλίτη και ιδιότητές του

Ο περλίτης παρουσιάζει πολύ μικρές διακυμάνσεις στην χημική του σύσταση. Μια αντιπροσωπευτική χημική σύσταση κοκκώδους περλίτη που απαντάται στο κοίτασμα της Μήλου, παρουσιάζει αυξημένο ποσοστό διοξειδίου του πυριτίου (70-73%), οξείδιο του αλουμινίου (14-15%) και μικρότερα ποσοστά οξειδίων του καλίου (2-5%), του νατρίου (2-4%) και νερό (2-5%). Το νερό αυτό, είναι συνδεδεμένο ενδοκρυσταλλικά μέσα στον περλίτη [4]. Στον παρακάτω πίνακα 2.1 δίνονται οι ιδιότητες αυτές:

Φυσικές και χημικές ιδιότητες αδιόγκωτου περλίτη		
Χρώμα	Λευκό	
Ικανότητα ροής	Καλή	
Συντελεστής διάθλασης	1.4	
Απορροφητικότητα σε λάδι	50-100 gms oil/gm	
Απώλεια σκληρότητας στην		
πύρωση	2.0% max	
(για 1 ώρα στους 982.2°C)		
Πυκνότητα	2340 kg/m ³	
Υγρασία	%<1	

Πίνακας 2.1 Φυσικές και χημικές ιδιότητες αδιόγκωτου περλίτη

/	<u> </u>
Υδατοαπορροφητικότητα	% σε βάρος 200-600%
Ρυθμός απορρόφησης	αμεσα- αυτόματα

Αφρώδη	θερμομο	νωτικά ανα	όργανα	πολυμερή	υλικά από	Περλίτη

Ικανότητα ανάφλεξης

Χημική αδράνεια pH

Ο περλίτης λόγω της χημικής αδράνειας που τον χαρακτηρίζει δεν αποτελεί υλικό επικίνδυνο για τον ανθρώπινο οργανισμό και το περιβάλλον. Παρ' όλα αυτά το υπέρλεπτο απόρριμμα που προκύπτει από την παραγωγική του διαδικασία μπορεί να χαρακτηριστεί ως ερεθιστικό για τα ανθρώπινα μάτια και το αναπνευστικό σύστημα. Για τον λόγο αυτό απομακρύνεται μέσω ειδικών συστημάτων υγρών κονιοσυλλεκτών από την παραγωγική διαδικασία. Ειδικά στην περίπτωση των κοιτασμάτων περλίτη της νήσου Μήλου, τα υγρά απόβλητα από τους κονιοσυλλέκτες απορρίπτονται στην θάλασσα σε μικρή απόσταση από την ακτή για να αποφεύγεται έμφραξη των αγωγών. Έτσι φτάνουν στις αμμουδιές όπου ξηραίνονται και με τον αέρα τα υπέρλεπτα σωματίδια ελευθερώνονται στην ατμόσφαιρα. Τα μικρότερα από αυτά καλούνται αιωρούμενα σωματίδια (μεγέθη από 1 μόριο έως 500 μm) και έχουν την δυνατότητα να παραμένουν σε αιώρηση για εβδομάδες. Η εισπνοή αιωρούμενων σωματιδίων και κυρίως εκείνων με μέγεθος μικρότερο από 10 μm μπορεί να οδηγήσει σε σοβαρές ασθένειες του αναπνευστικού με αποτέλεσμα να είναι απαραίτητη η εξεύρεση μιας λύσης για την επεξεργασία του απορρίματος.[15],[5]

Μη αναφλέξιμος-άκαυστος

πολύ καλή

Ουδέτερο

2.2.4 Βιομηχανική εκμετάλλευση του περλίτη

Η συστηματική έρευνα για τον περλίτη άρχισε στην Αμερική από το 1941. Οι πρώτες προδιαγραφές για τις χρήσεις του περλίτη θεσπίστηκαν με την ίδρυση του ινστιτούτου τυποποίησης προϊόντων του περλίτη ,το 1949, οπότε και ξεκίνησε η αναζήτηση νέων εφαρμογών. Σήμερα ο περλίτης χρησιμοποιείται σε περισσότερες από μια εφαρμογές [3]. Εξάγεται από το έδαφος σε επιφανειακές εκμεταλλεύσεις και στην συνέχεια αποθηκεύεται σε σωρούς απ' όπου τροφοδοτείται σε σιαγωνωτό θραυστήρα προς

πρωτογενή θραύση μέχρι το μέγεθός του να φτάσει κατά προσέγγιση τα 1.6 εκατοστά του μέτρου. Από το σημείο αυτό ο περλίτης υφίσταται ξήρανση, ταξινόμηση και δευτερογενή θραύση. Το υπερμέγεθος της δευτερογενούς θραύσης ανατροφοδοτείται στον πρωτογενή θραυστήρα και το υπόλοιπο αποθηκεύεται πριν την αποστολή του σε εγκαταστάσεις διόγκωσης. Οι μεγάλες ποσότητες λεπτομερών, που παράγονται καθ' όλη την διάρκεια της διαδικασίας απομονώνονται μέσω αερο-ταξινόμησης σε διάφορα στάδια της παραγωγής. Το λεπτομερές απόρριμμα που συλλέγεται από αυτήν την διεργασία αποτελεί την πρώτη ύλη που χρησιμοποιήθηκε για την παραγωγή των αφρωδών ανόργανων πολυμερών υλικών στην παρούσα εργασία.

Το παραγόμενο απόρριμμα, λόγω της χημικής του αδράνειας, αποτίθονταν στην θάλασσα μέχρι προσφάτως. Η καινούργια όμως, αυστηρότερη νομοθεσία προστασίας του περιβάλλοντος αποτελεί επιπρόσθετη πίεση προς τις βιομηχανίες για την ελαχιστοποίηση των απορριμμάτων τους και κίνητρο για την εξεύρεση οικονομικά βιώσιμης λύσης εκμετάλλευσης της, απορριπτόμενης πρώτης ύλης.

Για την ολοκλήρωση της διόγκωσης το πέτρωμα είτε προθερμαίνεται στους 430°C, είτε τροφοδοτείται απευθείας στην κάμινο στο εσωτερικό της οποίας η θερμοκρασία μπορεί να ποικίλει από τους 760°C μέχρι και τους 980°C. Η προθέρμανση μειώνει τον όγκο των παραγόμενων κατά την διόγκωση λεπτομερών, οδηγώντας σε ευκολότερα ελεγχόμενη ομοιογένεια πυκνότητας στο τελικό προϊόν. Στις υψηλές θερμοκρασίας της καμίνου ο περλίτης αρχίζει να υφίσταται μαλάκυνση και μεταβαίνει σε μια πλαστική κατάσταση όπου, το εγκλωβισμένο στο υλικό κρυσταλλικό νερό ελευθερώνεται σαν ατμός. Το φαινόμενο αυτό είναι υπεύθυνο για την αύξηση του όγκου του περλίτη ο οποίος μπορεί να διογκωθεί από τέσσερις μέχρι και είκοσι φορές σε σχέση με το αρχικό του μέγεθος. Τελικά μυζητικό σύστημα ροφά τα ελαφριά πλέον περλιτικά σώματίδια έξω από την κάμινο και τα μεταφέρει μέσα σε κυκλώνα όπου ταξινομούνται βάση μεγέθους ενώ ταυτόχρονα, η λεπτομερής σκόνη απομακρύνεται από τα απαέρια της διαδικασίας με την χρήση σακόφιλτρων ή αποκονιωτών. Μετά την διόγκωση, το

προϊόν του περλίτη ταξινομείται και αποθηκεύεται μέχρι την μεταφορά του προς κατανάλωση. Στο Διάγραμμα 2.1 απεικονίζεται η ροή της παραγωγικής διαδικασίας.



Από τις βιομηχανικά παραγόμενες κοκκομετρίες περλίτη οι λεπτομερέστερες με το μικρότερο φαινόμενο βάρος χρησιμοποιούνται για εφαρμογές κρυογενικής μόνωσης, οι μέσου μεγέθους βρίσκουν εφαρμογή σε οικοδομικές μονώσεις ενώ για εφαρμογές στην φυτοκομία χρησιμοποιούνται οι μεγαλύτερου μεγέθους κοκκομετρίες. Διαφορετικά εύρη των παραπάνω παραμέτρων, δηλαδή της κοκκομετρίας και του

φαινόμενου βάρους διαχωρίζουν τον διογκωμένο περλίτη σε κατηγορίες, όπως φαίνεται στον παρακάτω Πίνακα 2.2.

Ονομασία	Κοκκομετρία mm	Φαινόμενο βάρος Kg/m ³	Κὑριες Χρἡσεις
	0-4.0	100 120	Οικοδομή-
	0 1.0	100 120	Μονώσεις
	0.2.5	2.5 95-115	Οικοδομή-
	0-2.5		Μονώσεις
	0_1 5	50.60	Κρυογενική
	0-1.5	50-00	Μόνωση
ΠΕΡΛΟΜΙΝ C	0.1	45-55	Κρυογενική
	0-1		Μόνωση
PERLOFLOR	1.0-5.0	105-130	Γεωργία

Πίνακας 2.2 Πίνακας εμπορικών κοκκομετριών διογκωμένου περλίτη της Μήλου [4]

Γενικά ο βαθμός διόγκωσης του περλίτη εξαρτάται από τον χρόνο πύρωσης της πρώτης ύλης ο οποίος εξαρτάται από την θερμοκρασία του κλιβάνου και την ποιότητα του περλίτη.

2.2.5 Ιδιότητες και χρήσεις

Ο περλίτης χρησιμοποιείται σε ποικιλία εφαρμογών καλύπτοντας ανάγκες στον κατασκευαστικό, βιομηχανικό και στον τομέα της φυτοκομίας. Το εύρος της χρήσης του είναι ενδεικτικό των εξαιρετικών του τεχνικών ιδιοτήτων μερικές από τις οποίες είναι η χημική του αδράνεια, οι άριστες μονωτικές του ιδιότητες, η αντοχή του στις υψηλές θερμοκρασίες και στις μεταβολές της θερμοκρασίας. Ακόμα δεν καίγεται και δεν προσβάλλεται από μύκητες ενώ εμφανίζει ανθεκτικότητα στα περισσότερα οξέα και αλκάλια [3],[4].

Το 75% περίπου της παγκόσμιας παραγωγής του περλίτη χρησιμοποιείται ως μονωτικό υλικό σε κατασκευές. Οι άριστες μονωτικές ιδιότητες του διογκωμένου περλίτη σε συνδυασμό με το μικρό του ειδικό βάρος τον έχει καταστήσει σαν ένα από τα πιο ευρέως χρησιμοποιούμενα μονωτικά ελευθέρας ροής για την πλήρωση κοιλοτήτων. Συμπληρώνει τους πόρους του μπετόν προσδίδοντας θερμική μόνωση, βελτιώνει την ηχομόνωση και την αντοχή σε περίπτωση πυρκαγιάς ενώ παρουσιάζει ανθεκτικότητα σε σήψη και τερμίτες. Η πιο συνήθης χρήση του είναι σαν υποδαπέδια ελευθέρας ροής μόνωση, ή σε μίξη με τσιμέντο πορτλαντ και νερό προς παραγωγή περλομπετού. Το περλομπετό είναι άριστο μονωτικό και ελαφρύ δομικό υλικό το οποίο εκτός από ελαφροβαρές και μονωτικό είναι και πυριάντοχο, ανθεκτικό στην θλίψη και έχει μεγάλη διάρκεια ζωής ενώ μπορεί να χρησιμοποιηθεί ακόμα και για εσωτερική κάλυψη καμινάδων και για τις μονώσεις οροφής και υποδαπέδιες.[3],[4]

Με ανάμιξη διογκωμένου περλίτη ειδικής κοκκομετρίας, συνδετικών κονιών, τσιμέντου και υδρασβεστίου παράγονται περλοεπιχρίσματα τα οποία είναι θερμομονωτικά, πυροπροστατευτικά, ελαφρά και ατμοπερατά και χρησιμοποιούνται σε εφαρμογές όπως οι μονώσεις κλιβάνων και ψυκτικών θαλάμων. [4]

Στην βιομηχανία ο περλίτης μπορεί να χρησιμοποιηθεί σε ποικιλία εφαρμογών. Μερικές από αυτές είναι στην παραγωγή υψηλής απόδοσης πληρωτικών υλικών, πλαστικών, χρωμάτων και κονιών για γεωθερμικά φρέατα. Ακόμα χρησιμοποιείται σαν ενδιάμεσο διηθητικό φίλτρο κατά τον διαχωρισμό υγρού από στερεό σε βιομηχανίες μπύρας, κρασιού, νερού, ζάχαρης, συστήματα καθαρισμού νερού, χημικών και φαρμάκων καθώς και σαν λειαντικός παράγοντας σε σαπούνια, καθαριστικά και βερνίκια. Οι ιδιότητες του περλίτη να αντέχει σε υψηλές θερμοκρασίες και να παρέχει θερμική μόνωση τον κάνουν κατάλληλο για ποικίλες εφαρμογές στα χυτήρια μετάλλων καθώς και στην βιομηχανία των πυρίμαχων. Είναι δυνατή η χρήση του και για μόνωση χαμηλών θερμοκρασιών και κρυογονικών δοχείων καθώς εμποδίζει την μετάδοση της θερμότητας και διατηρεί τα υγρά και τα αέρια σε χαμηλές θερμοκρασίες. Ποικίλες είναι και οι εφαρμογές που βρίσκει ο διογκωμένος περλίτης στην φυτοκομία λόγω του

χαμηλού του ειδικού βάρους, του ουδέτερου του pH, του υψηλού πορώδους του καθώς και της ανθεκτικότητας του σε οξέα, βάσεις και μύκητες.[3],[4]

2.3 Θερμομόνωση και Θερμομονωτικά υλικά

2.3.1 Γενικές έννοιες

Ένας καλά μονωμένος χώρος 100 τετραγωνικών μέτρων, για 5 μήνες θέρμανσης (1500 ώρες λειτουργίας) και εύρος θερμοκρασιακής μεταβολής από –5 μέχρι 10°C, χρειάζεται 1.024 € για την κάλυψη των εξόδων αγοράς πετρελαίου. Η ενέργεια που είναι αναγκαία για την θέρμανση των σπιτιών αποτελεί μια από τις μεγαλύτερες πηγές εξόδων και ταυτόχρονα παραγωγής διοξειδίου του άνθρακα και επιβάρυνσης της ατμόσφαιρας με ρύπους. Συνεπώς, η σωστή θερμική μόνωση των σπιτιών είναι εξαιρετικά σημαντική τόσο από οικονομική όσο και περιβαλλοντική σκοπιά.

Το ανθρώπινο σώμα χρειάζεται μια περίπου σταθερή θερμοκρασία περιβάλλοντος ίση με 17° C για να επιτύχει θερμική άνεση, για να επιτευχθούν δηλαδή συνθήκες τέτοιες ώστε οι ρυθμιστικές ενέργειες που χρειάζεται να κάνει ο οργανισμός να γίνονται με την μικρότερη δαπάνη ενέργειας. Για θερμοκρασίες περιβάλλοντος χώρου μεγαλύτερες από 17° C ο οργανισμός αποβάλλει την περίσσεια θερμότητας, που μεταφέρεται σε αυτόν, ξανά στο περιβάλλον. Το ποσό της ενέργειας που δαπανάται για την αύξηση της θερμοκρασίας περιβάλλοντος πάνω από τους 17°C αποτελεί ποσό ενέργειας που καταναλώνεται άσκοπα επιβαρύνοντας τον άνθρωπο αλλά και το περιβάλλον. Όταν οι συνθήκες θερμικής άνεσης επιτευχθούν, η διατήρησή τους εξαρτάται από το ισοζύγιο των απωλειών και των εισροών της θερμότητας στο σύστημα κτίριο-περιβάλλον. Η μεταφορά της θερμότητας εντός του συστήματος εξαρτάται από: τη μετάδοση θερμότητας με αγωγή μέσα από το κέλυφος του κτιρίου, την διέλευση αέρα μέσα από αυτό από τον εξαερισμό, την επίδραση του τεχνητού φωτισμού ή άλλων ηλεκτρικών συσκευών, της ηλιακής ενέργειας και του αριθμού των δραστηριοτήτων των ενοίκων του. Είναι φανερό λοιπόν ότι σωστή θερμομόνωση των κτηρίων μπορεί να μειώσει αισθητά τόσο τις απώλειες θερμότητας προς το περιβάλλον (ή την εισροή αυτής κατά

τους καλοκαιρινούς μήνες) όσο και να συμβάλλει στην διατήρηση σε επιθυμητά επίπεδα της θερμοκρασίας του κτηριακού κελύφους. Αξίζει να αναφερθεί ότι οι απώλειες θερμότητας ενός κτηρίου είναι 62% λόγω ελλειπούς μόνωσης των οροφών δαπέδων και τοίχων, με το μεγαλύτερο ποσοστό των απωλειών να συνδέεται με την ελλειπή μόνωση οροφής (30%) ενώ οι απώλειες λόγω αερισμού και των παραθύρων αποτελούν σημαντικά μικρότερο ποσοστό. Το γεγονός αυτό ενθαρρύνει ιδιαίτερα την επιδίωξη χρήσης δομικών θερμομονωτικών οροφής, τοίχων και δαπέδων για τον περιορισμό της έντασης και της διάρκειας της ροής θερμότητας.[31]

Όμως η οικονομία σε ενέργεια και η μείωση των ρύπων δεν αποτελούν τα μόνα οφέλη που η θερμομόνωση προσφέρει. Σημαντικά είναι και τα οφέλη που προσφέρει στην διατήρηση της υγείας των κτηρίων και την μείωση δαπανών συντήρησής τους. Για παράδειγμα, η αποφυγή μεγάλων συστολών και διαστολών των δομικών στοιχείων λόγω μεγάλων μεταβολών της θερμοκρασίας και ο περιορισμός του ενδεχομένου συμπύκνωσης των διαχεομένων υδρατμών στο εσωτερικό των δομικών στοιχείων, ωφελεί την μακροζωία του κτηρίου. Ακόμα η εξασφάλιση της επιθυμητής θερμοκρασίας του χώρου και η αποφυγή της διαβροχής του λόγω επιφανειακής συμπύκνωσης των υδρατμών στην εξωτερική επιφάνεια των δομικών στοιχείων συμβάλλει ιδιαίτερα στην διατήρηση συνθηκών υγείας και της θερμικής άνεσης των ενοίκων.[18]

2.3.2 Μηχανισμοί μετάδοσης της θερμότητας

Η μετάδοση της θερμότητας γίνεται από περιοχές υψηλότερων θερμοκρασιών σε περιοχές χαμηλότερων θερμοκρασιών με τρείς μηχανισμούς :

Με αγωγή, όπου η διάδοση της θερμότητας γίνεται από μόριο σε μόριο εντός ενός στερεού σώματος ή δύο στερεών που βρίσκονται σε απόλυτη επαφή μεταξύ τους ή σε ακίνητα υγρά και αέρια.

 Με συναγωγή, όπου η διάδοση της ενέργειας γίνεται από την επιφάνεια ενός στερεού σώματος στην μάζα ενός ρευστού και αντίστροφα ενώ παράλληλα παρατηρείται σχετική κίνηση των μορίων του ρευστού ως προς το στερεό. Η σχετική κίνηση αυτή μπορεί να είναι φυσική εφ' όσον δημιουργείται εξ' αιτίας της διαφοράς πυκνότητας στην μάζα του ρευστού, ή εξαναγκασμένη αν η κίνηση του ρευστού επιβάλλεται μηχανικά από εξωτερικούς παράγοντες.

 Και με ακτινοβολία οπότε και η θερμότητα μεταφέρεται μέσω κυμάτων μεγάλου μήκους χωρίς την μεσολάβηση ύλης. Η φύση του μηχανισμού αυτού διάδοσης περιλαμβάνει μία μετατροπή θερμικής ενέργειας σε ηλεκτρομαγνητική και έπειτα ξανά σε θερμική.[24]

Ο ένας μηχανισμός σπάνια συναντάται ανεξάρτητα από τον άλλον. Συνδυάζονται μεταξύ τους και αλληλοεπηρεάζονται. Συχνά όμως η επίδραση της ταυτόχρονης παρουσίας των τριών τρόπων μετάδοσης θερμότητας συγχωνεύεται στην μελέτη μόνο εκείνου που μπορεί με καλή προσέγγιση να θεωρηθεί σαν κυρίαρχος τρόπος μετάδοσης. Λόγου χάριν σε ένα μονωτικό με κλειστό πορώδες ,η μετάδοση της θερμότητας γίνεται λόγω αγωγής μέσω του αερίου μέσου και του στερεού. Το κλειστό πορώδες , εμποδίζει την κίνηση του αέρα με αποτέλεσμα να εμποδίζεται η μετάδοση θερμότητας μέσω συναγωγής [16],[18].

Γενικά ως θερμομόνωση μπορούμε να ορίσουμε το σύνολο των κατασκευαστικών μέτρων που λαμβάνονται για να περιοριστεί η μεταδιδόμενη θερμική ισχύς (είτε ως θερμικές απώλειες είτε ως θερμικά κέρδη). Η μείωση της μεταδιδόμενης θερμικής ισχύος που επιτυγχάνεται με τα κατασκευαστικά μέτρα και επομένως η μικρότερη κατανάλωση ενέργειας για την αναπλήρωσή της, οδηγεί στην εξοικονόμηση ενέργειας.[24]

2.3.3 Θερμικοί συντελεστές θερμομονωτικών υλικών.

1.Συντελεστής θερμικής αγωγιμότητας

Η θερμική ενέργεια που μεταφέρεται με διάφορους τρόπους ανά μονάδα χρόνου ορίζεται ως μεταδιδόμενη θερμική ισχύς ή με τους συναφείς όρους θερμορροή και ρυθμός μετάδοσης θερμότητας και συμβολίζεται με **q**⁷σε (kcal/h) ή (W).

Το μέγεθος της θερμορροής **q**², για μετάδοση της θερμότητας με απλή αγωγή, υπολογίζεται από το **νόμο του Fourier** και την εξίσωση:

$$q' = \lambda^* S^* (\Delta \theta / d)$$

(2.8)

d το πάχος του τοιχώματος,

s το εμβαδόν,

όπου:

Δθη διαφορά θερμοκρασίας και

λ [W/(mK)] ο συντελεστής θερμικής αγωγιμότητας, ο οποίος χαρακτηρίζει το υλικό από άποψη θερμικής συμπεριφοράς.

Ο συντελεστής λ εκφράζει την θερμική ισχύ που ρέει μέσα σε ένα υλικό ανά μονάδα επιφανείας του υλικού, όταν ανά μονάδα πάχους έχουμε θερμοκρασιακή πτώση ίση με ένα βαθμό Κέλβιν κατά την κατεύθυνση ροής της θερμότητας. Όσο χαμηλότερος είναι ο συντελεστής λ για ένα θερμομονωτικό υλικό, τόσο μικρότερη είναι η θερμοροή και κατ' επέκταση τόσο καλύτερη η θερμομονωτική του ικανότητα.

Γενικά, τα θερμομονωτικά υλικά οφείλουν την ιδιότητα της θερμικής αντίστασης στον αέρα που περιέχεται μέσα τους. Ο αέρας θεωρείται «κακός αγωγός» της θερμότητας, δηλαδή, έχει χαμηλό συντελεστή θερμικής αγωγιμότητας λ. Τα θερμομονωτικά υλικά επιτυγχάνουν το σκοπό τους, ακριβώς επειδή διαθέτουν, στην «πορώδη» μάζα τους, πολλούς μικρούς θύλακες ακίνητου αέρα, εγκλωβισμένου σε κυψέλες ή μέσα σε ένα πλέγμα ινών. Παράγοντες που μπορούν να επηρεάσουν το μέτρο του συντελεστή σε ένα θερμομονωτικό υλικό εκτός από τη δομή του υλικού είναι η πίεση και η υγρασία. Ακόμα ο λ αποτελεί συνάρτηση της θερμοκρασίας αν και στις περισσότερες εφαρμογές μπορεί να θεωρηθεί με σταθερή τιμή. [16],[24]

2. Ἀλλα χρἡσιμα μεγἑθη[6]:

• Συντελεστής θερμικής Διαχυτότητας (a, diffusivity)

Στην ανάλυση μεταφοράς θερμότητας, ο συντελεστής θερμικής διαχυτότητας α (m²/s) είναι ο λόγος του συντελεστή θερμικής αγωγιμότητας προς την ογκομετρική θερμοχωρητικότητα.

a = λ / (ρ * c_p) = (αγομένη θερμότητα/αποθηκευμένη θερμότητα) (2.9)

όπου:

λ : θερμική αγωγιμότητα (W/(m·K))

р: пикvотηта (kg / m³)

*C_p***: ειδική θερμότητα (J/(kg·K))**

Υλικά με υψηλή θερμική διαχυτότητα (diffusivity) προσαρμόζουν γρήγορα τη θερμοκρασία τους με εκείνη του περιβάλλοντος χώρου τους, επειδή απάγουν θερμότητα γρήγορα σε σύγκριση με την θερμοχωρητικοτητα τους.

Συντελεστής θερμικής Αδράνειας σε διάχυση (e, effusivity)

Στην Θερμοδυναμική ο συντελεστής e (effusivity) ενός υλικού ορίζεται ως η τετραγωνική ρίζα του γινομένου της θερμικής αγωγιμότητας επί την ογκομετρική θερμοχωρητικότητα του υλικού.

$$e = (\lambda * \rho * C_p) \frac{1}{2}$$
 (2.10)
όπου:

ρ: πυκνότητα (kg/m³) **C**_p: ειδική θερμοτητα (J/(kg·K))

Η effusivity είναι ένα μέτρο της ευκολίας με την οποία η θερμότητα μεταφέρεται μεταξύ ενός υλικού και του περιβάλλοντός του σε μη μόνιμη κατάσταση. Μικρός συντελεστής θερμικής αδράνειας σε διάχυση συνεπάγεται υλικό με καλή αντοχή σε θερμικούς αιφνιδιασμούς.

2.3.4 Μονωτικά υλικά

Με την ευρεία έννοια μονωτικά υλικά ορίζονται τα υλικά εκείνα τα οποία προστατεύουν το ανθρώπινο περιβάλλον από ανεπιθύμητες επιδράσεις όπως οι αντιραδιενεργές ασπίδες, οι ηλεκτρικές μονώσεις, οι ηχομονώσεις και οι θερμομονώσεις. Η παρούσα εργασία περιορίζεται στην μελέτη των θερμομονωτικών υλικών.

Σήμερα κυκλοφορούν στην αγορά μεγάλο πλήθος θερμομονωτικών υλικών που προτιμούνται για διάφορες χρήσεις και χαρακτηρίζονται κατά περίπτωση από διαφορετικές ιδιότητες. Συναντώνται ως προκατασκευασμένα σε ποικιλία σχημάτων ή χύμα για πλήρωση χώρων ή σε μορφή κονιαμάτων. Ακόμα μπορούν να διαιρεθούν σε μονωτικά κατοικιών και επαγγελματικών χώρων και σε δομικά μονωτικά (πλίνθοι, πυρότουβλα, πλακίδια). Μετά το 1970 η μεγάλη αύξηση στην ζήτηση των μονωτικών υλικών που σημειώθηκε λόγω της αλλαγής της νομοθεσίας, οδήγησε στην παραγωγή συνθετικών οργανικών αφρών οι οποίοι ανταγωνίζονται τα ορυκτά μονωτικά υλικά. Το πλεονέκτημα των συνθετικών μονωτικών είναι το χαμηλό κόστος έναντι των ορυκτών. Μειονεκτούν όμως σε τρεις βασικούς τομείς: την πυραντίσταση, την συμπεριφορά σε υψηλές θερμοκρασίες και πολύ χαμηλές θερμοκρασίες και στην διάρκεια ζωής τους. Μερικά ορυκτά μονωτικά είναι οι βερμικουλίτες, ο περλίτης και ο αμίαντος. Ξεχωριστά αναφέρονται οι ορυκτοβάμβακες οι οποίοι αποτελούνται από βιομηχανικά νημάτα που
παράγονται από γυαλί, σκωρίες ή άλλα πετρώματα και υφαίνονται μεταξύ τους ή δένονται σε στρώσεις προς παραγωγή ενός θερμομονωτικού υφάσματος.[3]

Τα κυριότερα οργανικά θερμομονωτικά ευρείας κυκλοφορίας είναι η διογκωμένη πολυστερίνη, η αφρώδης εξηλλασμένη πολυστερίνη και ο αφρός πολυουρεθάνης [18].



Διογκωμένη πολυστερίνη

Εικόνα 2.4

Ο αφρός πολυστερίνης παράγεται από διόγκωση πολυμερισμένου στυρολίου. Αποτελείται από 1.5 έως 2% πολυστερίνη και 98 με 98.5% αέρα εγκλωβισμένο μέσα σε μεγάλο αριθμό κυψελίδων, ανάλογα με την πυκνότητα. Στο εμπόριο συναντάται σε πλάκες για εφαρμογές σε τοίχους, τοιχία, πλάκες σκυροδέματος και υπόγεια. Χρησιμοποιείται πολύ στα κτίρια για θερμομόνωση δωματίων, τοίχων και δαπέδων. Η διογκωμένη πολυστερίνη έχει καλή θερμομονωτική ικανότητα λ (0.029-0.041 W/m.K). Παρουσιάζει καλή αντοχή στη διάχυση υδρατμών και στην απορρόφηση υγρασίας. Έχει καλές ιδιότητες αντοχής στον εφελκυσμό και στη συμπίεση. Το θερμοκρασιακό εύρος χρήσης κυμαίνεται από -70°C ως 90°C. Είναι εύφλεκτο υλικό και κατατάσσεται στις κατηγορίες πυραντοχής B1 και B2. Η διογκωμένη πολυστερίνη προσβάλλεται από έντομα, τρωκτικά και ποικιλία χημικών διαλυτών (κετόνες, βενζόλιο, βενζίνη κ.ά.) και δεν προτείνεται για παράλληλη χρήση με ασφαλτόπανα. Είναι ευαίσθητη στην ηλιακή

ακτινοβολία, και σε εκτεταμένη έκθεση στον ήλιο αλλάζει το χρώμα της σε ελαφρώς κιτρινωπό, σκληραίνεται και θρυμματίζεται. Ιδιαίτερο πλεονέκτημα της διογκωμένης πολυστερίνης είναι η ευκολία τοποθέτησής της. Δεν παρουσιάζει ηχοαπορροφητικές ιδιότητες και επομένως δεν χρησιμοποιείται για ηχομόνωση.



Αφρώδης εξηλασμένη πολυστερίνη (DOW)

Εικόνα 2.5

Η αφρώδης εξηλασμένη πολυστερίνη, έχει όμοια σύσταση με την διογκωμένη πολυστερίνη, αλλά διαφορετική μέθοδο επεξεργασίας. Για την παραγωγή της χρησιμοποιείται ως πρώτη ύλη η πολυστερίνη, το CO₂ ως προωθητικό αέριο σε ποσοστό από 3 ως 7%, στοιχεία αύξησης της πυραντοχής σε ποσοστό από 1 ως 6% και ως βοηθητικές ύλες ταλκ και χρωστικές ουσίες, που δίνουν το χαρακτηριστικό για κάθε εταιρεία χρώμα στο τελικό προϊόν. Παράγεται σε μορφή πλακών, διαφορετικής πυκνότητας ανάλογα με την εφαρμογή, με επίπεδη ή ανάγλυφη επιφάνεια, για την επίτευξη καλύτερης πρόσφυσης του κονιάματος του επιχρίσματος. Ακόμη παράγονται πλάκες με επικάλυψη τσιμεντοκονίας ή ψηφίδας, στη μία τους πλευρά, για χρήση στα δώματα. Έχει καλές θερμομονωτικές ιδιότητες με συντελεστή λ που κυμαίνεται από 0.025 έως 0.035 W/(mK). Η μικρή τιμή λ οφείλεται κατά κύριο λόγο στο μίγμα των αερίων που κατέχουν περίπου το 95% του όγκου του υλικού. Το θερμοκρασιακό εύρος χρήσης της είναι από -60⁰ C έως 75⁰ C. Παρουσιάζει μεγάλη αντοχή στον

εφελκυσμό (0.30 ως 0.35 N/mm²) και στη συμπίεση, στην αυξημένη αντίσταση στη διάχυση υδρατμών και στην απορρόφηση νερού. Η απορροφητικότητα φθάνει το 0,1 με 0.2% του όγκου του υλικού. Για την αποφυγή της προσβολής της από την ηλιακή ακτινοβολία και από έντομα και τρωκτικά τοποθετείται μέσα σε δομικά στοιχεία ή επικαλύπτεται με επίχρισμα. Η προστασία της από την ηλιακή ακτινοβολία επιτυγχάνεται επίσης με επικάλυψη με τσιμεντοσανίδες, πλάκες ορυκτών ινών και ψευδομωσαϊκού, γυψοσανίδες ή ξηρή χαλικόστρωση. Είναι εύφλεκτο υλικό και κατατάσσεται στις B1 και B2 κατηγορίες πυριαντοχής.



Αφρός πολυουρεθάνης

Εικόνα 2.6

Ο αφρός πολυουρεθάνης είναι σκληροποιημένος αφρός, του οποίου οι πόροι είναι κυλινδρικές, σφαιρικές και καμπύλες επιφάνειες. Χρησιμοποιείται σε μορφή σκληρών πλακών και μορφοποιημένων κομματιών από αφρό, σε συνδυασμό φύλλων αλουμινίου. Είναι το θερμομονωτικό υλικό με τον μικρότερο συντελεστή θερμικής αγωγιμότητας λ=0.02 W/(m.K). Η αντοχή σε εφελκυσμό κυμαίνεται από 0.20 έως 0.30 N/mm² και χαρακτηρίζεται από εξαιρετικά μικρή απορρόφηση υγρασίας, δηλαδή είναι αδιάβροχο υλικό, λόγω της κλειστής δομής των κυψελίδων του. Το θερμοκρασιακό εύρος χρήσης είναι από –50 ⁰C έως 120 ⁰C. Δεν παρέχει ικανοποιητική πυραντοχή και κατατάσσεται στις B1 και B2 κατηγορίες. Ο αφρός πολυουρεθάνης

επηρεάζεται από την ηλιακή ακτινοβολία, οι επιφανειακές κυψέλες αδυνατίζουν και το υλικό θρυμματίζεται. Έχει πολύ καλές συγκολλητικές ιδιότητες, αφού προσκολλάται στα περισσότερα οικοδομικά υλικά για αυτό και συχνά παρασκευάζεται επί τόπου στα έργα με εκτόξευση με ψεκασμό. Το υλικό δεν χρησιμοποιείται ως ηχομονωτικό υλικό.

Τα κυριότερα ανόργανα θερμομονωτικά είναι τα παρακάτω:



<u>Υαλοβάμβακας</u>

Εικόνα 2.7

Τα βασικά συστατικά του είναι το διοξείδιο του πυριτίου, ο δολομίτης, ο ασβεστόλιθος, η ανθρακική σόδα και αλουμίνα. Ο υαλοβάμβακας προέρχεται από ορυκτές πρώτες ύλες, ανήκει στα ανόργανα ινώδη υλικά. Ο υαλοβάμβακας συναντάται σε μορφή παπλώματος, σε ρολά με ή χωρίς επένδυση αλουμινίου, με ενισχυμένο μεταλλικό πλέγμα. Ο υαλοβάμβακας πρέπει να προστατεύεται από τη διείσδυση υγρασίας. Παρουσιάζει καλή συμπεριφορά στην πυρκαγιά καθώς ανήκει στις A1, A2 και B1 κατηγορίες πυραντοχής, η οποία μειώνεται από τα υλικά που προστίθενται για την βελτίωση της συνοχής του (ρητίνες φαινοφορμαλδεΰδης, σιλικονόνες ή ορυκτέλαια). Διαθέτει ανθεκτικότητα για ένα μεγάλο εύρος θερμοκρασιών από –100°C έως 500° C , αντοχή στον εφελκυσμό (0.005 N/mm²) και όριο θραύσης (0.005-0.015 N/mm²).

για δάπεδα και δώματα με ισχυρές φορτίσεις. Δεν προσβάλλεται από έντομα και τρωκτικά ούτε από χημικές ενώσεις με εξαίρεση το υδροχλωρικό οξύ.



<u>Πετροβάμβακας</u>

Εικόνα 2.8

Ο πετροβάμβακας είναι ινώδους μορφής, καθώς αποτελείται από μια μάζα εξαιρετικά λεπτών ινών (διάμετρου < 4 ή 5μm) και παρασκευάζεται από μίγμα πετρωμάτων, όπως βασάλτη, μεταβασάλτη, διαβάση, αμφιβολίτη, ασβεστόλιθο, δολομίτη και βωξίτη. Στο εμπόριο συναντάται σε πάπλωμα χωρίς επένδυση ή επένδυση μεταλλικού πλέγματος ή σκληρών πλακών, καθώς και σε μορφή κοχυλιών. Ο πετροβάμβακας έχει υψηλή πυκνότητα (30 kg/m³) και ιδιαίτερα καλό συντελεστή θερμικής αγωγιμότητας που κυμαίνεται από 0.033 ως 0.045 W/(mK). Η υψηλή θερμομονωτική ικανότητά του επηρεάζεται σημαντικά από την υγρασία, και πρέπει να ληφθούν μέτρα προστασίας από την υγρασία με την προσθήκη οργανικών ενώσεων του πυριτίου, με την τοποθέτηση επικάλυψης φύλλων αλουμινίου ή γύψου. Ο πετροβάμβακας διαθέτει μεγάλη αντοχή σε υψηλές θερμοκρασίες (750° C), λόγω των πρώτων υλών από τις οποίες παρασκευάζεται. Γι' αυτό βρίσκει εφαρμογή σε βιομηχανικές εγκαταστάσεις, στη μόνωση λεβήτων, σε πόρτες πυρασφαλείας, σε κατασκευές που αφορούν στην πυρασφάλεια σε πλοία, καθώς και στην τεχνολογία του εξαερισμού (αγωγοί εξαερισμού). Έχει πολύ καλή συμπεριφορά στην πυρκαγιά, καθώς ανήκει στις A1, A2 και B1 κατηγορίες πυραντοχής. Εμφανίζει μικρή αντοχή στον εφελκυσμό (0,005N/mm²) και χαμηλό όριο θραύσης. Παρουσιάζει χαμηλό βαθμό απορρόφησης του ήχου σε σχέση με τον υαλοβάμβακα στις χαμηλές συχνότητες, αλλά στις υψηλές συχνότητες η ικανότητα της σε ηχομόνωση είναι πολύ ικανοποιητική. Δεν προσβάλλεται από έντομα και τρωκτικά ούτε και από χημικές ενώσεις. Ο πίνακας 2.3 περιλαμβάνει αυτές τις ιδιότητες.

Πίνακας 2.3

Βασικών ιδιοτήτων των πιο ευρέως χρησιμοποιούμενων θερμομονωτικών υλικών

ΠΙΝΑΚΑΣ ΒΑΣΙΚΩΝ ΙΔΙΟΤΗΤΩΝ ΘΕΡΜΟΜΟΝΩΤΙΚΩΝ ΥΛΙΚΩΝ							
A/A	ΥΛΙΚΟ		YAAOBAMBAKAΣ FIBRUS GLASS	rietpobambaka 2 mineral Faber	EEHAAEMENH NOAYETEPINH – DOW	ΔΙΟΓΚΟΜΕΝΗ ΠΟΛΥΣΤΕΡΙΝΗ	ΑΦΡΟΣ ΠΛΥΟΥΡΕΘΑΝΗΣ
1	Пикvо́тηта [kg/m³]	ελάχιστο	13	30	20	8	30
		μέγιστο	100	180	80	50	80
2	Συντελεστής Θερμικής Αγωγιμότητας λ [W/mK]	ελάχιστο	0,030	0,033	0,025	0,029	0,020
		μέγιστο	0,045	0,045	0,035	0,041	0,027
3	Εὐρος χρήσης (°C)	ελάχιστο	-100	-100	-60	-80	-50
		μέγιστο	500	750	75	80	120
4	Κατηγορία πυρ (*)	A1, A2 ,B1	A1, A2 ,B2	B1, B2	B1, B2	B1, B2	
5	Αντοχή στον εφελκυσμό [N/mm2]	ελάχιστο	0,005	-	0,30	0,15	-
		μέγιστο	0,005	-	0,35	0,52	-
6	Όριο θραύσης [N/mm²]	ελἁχιστο	0,00500	0,00012	-	0,09000	-
		μέγιστο	0,00500	0,00500	-	0,22000	-
7	Πρόσθετα προστασίας από βιολογικούς παράγοντες	-	'OXI	'OXI	'OXI	'OXI	NAI

- (*) Κατηγορίες πυριαντοχής:
- Α1= ἀκαυστο, μη αναφλἑξιμο
- Α2= αναφλέγονται για χρόνο μέχρι 20 δευτερόλεπτα
- B1= υλικά που αντιστέκονται στην φωτιά
- **B2= κανονικά υλικά**
- Β3= εὑφλεκτα υλικά

Άλλα θερμομονωτικά είναι:

<u>Αφρώδες γυαλί</u>



Εικόνα 2.9

Είναι υψηλών προδιαγραφών υλικό ορυκτής προέλευσης με κυψελωτή δομή και για εξειδικευμένες εφαρμογές. Τα βασικά συστατικά του είναι φυσικά, όπως άμμος, δολομίτης και ανθρακικό νάτριο. Με θερμική επεξεργασία και με προσθήκη μικρών ποσοτήτων άνθρακα στερεοποιείται σε μπλοκ. Κατά τη διαδικασία δημιουργίας αφρού το μονωτικό υλικό αποκτάει κλειστή κυψελοειδή μορφή με σύνθεση εγκλωβισμένων αερίων 99% CO₂ και 0,5% H₂S. Η βασική εφαρμογή του αφρώδους γυαλιού είναι η θερμομόνωση, αλλά χρησιμοποιείται και σε βιομηχανικές και τεχνικές εφαρμογές, όπως υψηλής θερμοκρασίας μόνωση και μόνωση σωλήνων. Είναι σχετικά καλό θερμομονωτικό με συντελεστή θερμικής αγωγιμότητας που κυμαίνεται από λ=0.038 έως 0.063 W/(m.K). Η αντοχή σε εφελκυσμό κυμαίνεται από 0.24 έως 0.28 N/ mm² και ο συντελεστή αντίστασης στη διάχυση υδρατμών έχει παρά πολύ μεγάλη τιμή, σχεδον άπειρη (μηδενική απορρόφηση υγρασίας), δηλαδή είναι αδιάβροχο υλικό. Το θερμοκρασιακό εύρος χρήσης είναι από –260⁰C έως 430⁰C. Έχει αρίστη πυραντοχή (άκαυστο) και κατατάσσεται στην Α1 κατηγορία πυραντοχής.

<u>Περλίτης</u>



Εικόνα 2.10

Στην ευρύτερη οικογένεια διογκωμένων ανόργανων πορωδών υλικών, το γνωστότερο είναι ο περλίτης. Ο περλίτης μπορεί να χρησιμοποιηθεί σαν χύδην υλικό με πυκνότητα που κυμαίνεται από 50 μέχρι 800 kg/m³ ή σε μίξη με τσιμέντο πορτλαντ και νερό προς παραγωγή περλομπετού.

Ο διογκωμένος χύμα περλίτης είναι σχετικά καλό θερμομονωτικό με συντελεστή θερμικής αγωγιμότητας που κυμαίνεται από λ= 0.038 έως 0.063 W/(m.K). Η αντοχή σε εφελκυσμό κυμαίνεται από 0.24 έως 0.28 N/mm². Το θερμοκρασιακό εύρος χρήσης είναι από –273 ⁰C έως 750 ⁰C. Έχει αρίστη πυραντοχή (Α1 κατηγορία πυραντοχής) και χρησιμοποιείται κυρίως στη θερμομόνωση κτιρίων και δωμάτων και στην ηχοπροστασία δαπέδων.

Το περλομπετό αποτελεί άριστο μονωτικό και ελαφρύ δομικό υλικό το οποίο εκτός από ελαφροβαρές και μονωτικό είναι και πυριάντοχο, ανθεκτικό στην θλίψη και σε βάθος χρόνου ενώ μπορεί να χρησιμοποιηθεί ακόμα και για εσωτερική κάλυψη καμινάδων και για τις μονώσεις οροφής και υποδαπέδιες. Προτιμάται σε περίπτωση που επιδιώκεται ταυτόχρονη θερμομόνωση και εξοικονόμηση βάρους στα επιχρίσματα των οικοδομών [4],[18].

Κεφάλαιο 3. Πειραματικό Μέρος

3.1 Γενικά

Ο στόχος της εργασίας αυτής είναι η εκμετάλλευση της τεχνολογίας παραγωγής ανόργανων πολυμερών για την παρασκευή ενός θερμομονωτικού από το υπέρλεπτο απόρριμμα του περλίτη. Ο υπέρλεπτος περλίτης αποτελεί απόρριμμα αξιοσημείωτου όγκου το οποίο η εταιρεία παραγωγής προϊόντων περλίτη S&B Βιομηχανικά Ορυκτά διέθεσε σαν μέρος της προσπάθειας, επαναχρησιμοποίησης των απορριμμάτων και μη απόρριψής τους στο περιβάλλον.

Το σύνολο των πειραματικών δοκιμών που τελέστηκαν στα πλαίσια αυτής της εργασίας μπορούν να χωριστούν σε τρείς πειραματικές σειρές. Η πρώτη πειραματική σειρά περιλαμβάνει μελέτη των χαρακτηριστικών του απορρίμματος υπέρλεπτου περλίτη που χρησιμοποιήθηκε σαν πρώτη ύλη για την παραγωγή των αφρωδών ανόργανων πολυμερών. Με βάση τα αποτελέσματα ορίστηκε ένα περίγραμμα παραγωγής του αφρώδους πολυμερούς. Κατά την δεύτερη πειραματική σειρά έγινε σύνθεση αφρωδών ανόργανων πολυμερών με μεταβαλλόμενο ποσοστό υπεροξειδίου του υδρογόνου και εξετάστηκε η μεταβολή των θερμικών ιδιοτήτων του υλικού με σκοπό την επιλογή της σύνθεσης με τις πιο επιθυμητές θερμικές ιδιότητες για την τρίτη πειραματική σειρά. Στην τρίτη σειρά πειραμάτων μελετάται η μεταβολή των θερμικών ιδιοτήτων και της δομής δοκιμίων του αφρώδους ανόργανου πολυμερούς μετά από θερμική κατεργασία σε υψηλές θερμοκρασίες με σκοπό την προσομοίωση της μεταβολής των ιδιοτήτων του υλικού σε περίπτωση ἑκθεσης σε συνθήκες πυρκαγιάς.

3.2 Φυσικοχημικός Χαρακτηρισμός Περλίτη

Για την παραγωγή ανόργανου πολυμερούς θερμομονωτικού χρησιμοποιήθηκε ως πρώτη ύλη Si-Al το υπέρλεπτο απόρριμμα που προκύπτει από το βιομηχανικό στάδιο της θραύσης του περλίτη. Για την αξιολόγηση των χαρακτηριστικών του απορρίμματος

εκτελέστηκε μια σειρά πειραμάτων για την εξακρίβωση των χαρακτηριστικών του υλικού. Μέσω των ελέγχων διαπιστώθηκε η ακριβής χημική σύσταση της πρώτης ύλης, η μορφολογία και το μέγεθος των κόκκων της σκόνης του υπέρλεπτου περλίτη και η διαλυτότητα, που παρουσίαζε το Si και το Al της πρώτης ύλης, σε πυκνό διάλυμα καυστικού νατρίου.

Η τελευταία εξακρίβωση βοήθησε στην επιλογή διαλύματος καυστικού νατρίου, το οποίο θα προσφέρει την μέγιστη διάλυση Si και Al. Τα δύο αυτά συστατικά εν διαλύσει στην υδατική φάση του πολτού θα αποτελέσουν την πρώτη ύλη σχηματισμού των ανόργανων πολυμερικών αλυσίδων και επομένως είναι σημαντική η επιλογή κατάλληλης συγκέντρωση NaOH, που θα οδηγήσει στην μέγιστη δυνατή διαλυμένη ποσότητα Si και Al στον πολτό.

3.2.1 Πειραματικά αποτελέσματα

Μελέτη χημικής σύστασης απορρίμματος περλίτη:

Από τα αποτελέσματα φθορισμού ακτίνων χ συμπεραίνεται ότι η χημική σύσταση της σκόνης του υπέρλεπτου περλίτη αποτελείται κυρίως από διοξείδιο του πυριτίου (SiO₂~72.60%) και οξείδιο του αλουμινίου (Al₂O₃~14.00%), ενώ περιέχει και μικρότερα ποσοστά K₂O (5.025%), Na₂O (3.45%), CaO (2.129%), Fe₂O₃ (2.028%) και MgO(1.322%). Τα μεγάλα ποσοστά πυριτίου και αργιλίου καθώς και η ύπαρξη καλίου και νατρίου, αποτελούν παράγοντες ευνοϊκούς για την δημιουργία ανόργανου πολυμερούς δικτύου χωρίς την προσθήκη εν διαλύσει πυριτίου στην αρχική υδατική φάση.

Μελέτη κοκκομετρίας κόκκων απορρίματος περλίτη:

Η διάλυση του πυριτίου και του αλουμινίου εξαρτάται κατά ένα μεγάλο βαθμό από το μέγεθος της επιφανείας της πρώτης ύλης που βρίσκεται σε επαφή με την ισχυρά αλκαλική υδατική φάση. Όσο μικρότερο είναι το μέγεθος των κόκκων της σκόνης του

υπέρλεπτου περλίτη, τόσο μεγαλύτερη είναι η ειδική επιφάνεια της σκόνης και ευνοείται ο πολυμερισμός. Για να ληφθεί μια εικόνα του μεγέθους των κόκκων της πρώτης ύλης, έγινε κοκκομετρική ανάλυση στο δείγμα με το Laser Particle size Analyser. Ο έλεγχος έγινε με την προσθήκη αντικροκιδωτικού παράγοντα Darvac και με κρούση των συσσωματωμάτων που σχηματιζόντουσαν στο διάλυμα με υπερήχους ώστε να επιτευχθεί η διάλυσή τους.

Από τα αποτελέσματα (πίνακας 3.1) γίνεται σαφές ότι η κατανομή του μεγέθους των κόκκων δεν ακολουθεί κανονική κατανομή αλλά φαίνεται να παρουσιάζει όρη και κοιλάδες.

Η ὑπαρξη περισσοτἑρων της μία «κορυφής» εξηγείται καθώς ο περλίτης περιέχει, διάσπαρτες στην υαλώδη μάζα του, διάφορες φάσεις οι οποίες συμπεριφέρονται διαφορετικά κατά την θραύση και λειοτρίβησή του. Σαν αποτἑλεσμα η κατανομή του μεγἑθους των παραγομένων κόκκων δεν είναι κανονική. Η ὑπαρξη φάσεων επιβεβαιώθηκε από την ορυκτολογική ανάλυση του δείγματος που ἑγινε με περίθλαση ακτινών χ. Η ανομοιόμορφη κατανομή διακρίνεται και από τις φωτογραφίες του ηλεκτρονικού μικροσκοπίου σάρωσης.

Συνολικά οι κόκκοι παρουσιάζουν τιμές μεγέθους της τάξης του 1 μέχρι 100μm. Παρατηρείται ότι 9.39% του υλικού έχει μέγεθος κάτω από 2.65 μm, το 54.3% μέγεθος κάτω από 7.72 μm και το 89.8% κάτω από 19.31 μm. Συμπερασματικά πολύ μικρό ποσοστό ~10% έχει μέγεθος μεγαλύτερο από 19.31 μm και μικρότερο από 2.65 μm αντίστοιχα. Πίνακας 3.1

Αναφορά Κοκκομετρικής Ανάλυσης



• Μελέτη μορφολογίας κόκκων απορρίματος περλίτη:

Η μελέτη της μορφολογίας της σκόνης με την μέθοδο του ηλεκτρονικού μικροσκοπίου σάρωσης επιβεβαίωσε την τάξη μεγέθους των κόκκων του περλίτη (μέγεθος μερικά μικρόμετρα), ενώ παράλληλα έδωσε μια αντικειμενική εικόνα του σχήματος που έχουν ο κόκκοι.

Εικόνα 3.1

Φωτογραφία σκόνης υπέρλεπτου περλίτη στο ηλεκτρονικό μικροσκόπιο σάρωσης σε μεγέθυνση Χ 1500



Το σχήμα των κόκκων είναι ακανόνιστο και το μέγεθος τους ετερογενές. Παρατηρούνται κόκκοι μεγέθους μεγαλύτερου των 10 μικρών σε σχήμα πλακιδίων ή κονδύλων ενώ οι κόκκοι μικρότερου μεγέθους διακρίνονται σε ποικιλία σχημάτων όπως ίνες, σφαιρίδια, κόνδυλοι και πλακίδια.

Μελέτη ορυκτολογικής σύστασης απορρίμματος περλίτη

Ο έλεγχος με περίθλασης ακτίνων χ στο δείγμα του περλίτη έγινε χωρίς ενδιάμεση λειοτρίβηση του υλικού καθώς η ήδη λεπτομερής κοκκομετρία του επιτρέπει την μελέτη του ως έχει.





Η πρώτη εικόνα που δίνει το διάγραμμα 3.1 παραπέμπει σε άμορφο υλικό εξαιτίας της πολύ ευρείας κορυφής που εμφανίζεται μεταξύ 20° και 30° μοιρών. Πράγματι, είναι γνωστό ότι ο περλίτης αποτελείται κατά κύριο λόγο από άμορφη μάζα με διάσπαρτους φαινοκρυστάλλους [4].

Η προσπάθεια ανίχνευσης κρυσταλλικών φάσεων οδήγησε στην ταυτοποίηση

- χαλαζία και χαλαζία άλφα (SiO₂)
- ανορθίτη (Ca,Na)(Si,Al)₄O₈
- βιοτίτη KFeMg₂(AlSi₃O₁₀)(OH)₂ каι
- ασβεστίτη Ca(CO₃)

Δυστυχώς ο θόρυβος δεν επιτρέπει την ταυτοποίηση τριών κορυφών των φάσεων αλλά των δυο κυρίων φάσεων για τον βιοτίτη και τον ανορθίτη ενώ από τον χαλαζία , άλφα χαλαζία και ασβεστίτη διακρίνεται μόνο η κύρια κορυφή πάνω από τον θόρυβο.

Μελέτη διαλυτότητας απορρίματος περλίτη σε διάλυμα NaOH και σε χαμηλή θερμοκρασία:

Για να γίνει επιλογή της συγκέντρωσης του διαλύματος καυστικού νατρίου που θα χρησιμοποιηθεί, για την σύνθεση του ανόργανου πολυμερούς, έγιναν πειράματα για να εξακριβωθεί για ποια συγκέντρωση καυστικού νατρίου διαλύεται το μέγιστο ποσοστό πυριτίου και αλουμινίου, στοιχεία τα οποία θα αποτελέσουν την πρώτη ύλη για τον σχηματισμό των ανόργανων πολυμερικών αλυσίδων.

Η διαδικασία που ακολουθήθηκε είναι η ακόλουθη: μία ποσότητα ξηρής σκόνης περλίτη 8 γραμμαρίων υποβάλλεται σε θέρμανση 40°C για 24 ώρες μέσα σε 500ml πυκνό διάλυμα καυστικού νατρίου. Η χρησιμοποιούμενη διάταξη για τον έλεγχο διαλυτοποίησης περιλάμβανε μια θερμαντική πλάκα ΙΚΑ LABORTECHNIC K...RCT basic, η οποία συνδέθηκε με θερμοστοιχείο ΙΚΑΤRON ETS-D4 fuzzy που προσέφερε συνεχή παρατήρηση της θερμοκρασίας, ώστε να διακόπτεται η παροχή θερμότητας στο διάλυμα σε περίπτωση που η θερμοκρασία έφτανε πάνω από τους 40°. Για κάθε συγκέντρωση καυστικού νατρίου που μελετήθηκε 500ml διαλύματος τοποθετήθηκαν σε δοχείο από κράμα Inconel. Το δοχείο κλείστηκε με καπάκι πολλών εισόδων από τεφλόν και τοποθετήθηκε επάνω στην θερμαντική πλάκα. Όταν η θερμοκρασία του διαλύματος έφτανε την επιθυμητή, γινόταν προσθήκη της ξηράς σκόνης του περλίτη από μια είσοδο του καπακιού και γινόταν ανάδευση με τη βοήθεια μαγνητικού

αναδευτήρα. Η διαδικασία ολοκληρωνόταν μετά από 24 ώρες και επαναλήφθηκε συνολικά 6 φορές για συγκεντρώσεις καυστικού νατρίου 1Μ, 2Μ, 4Μ,6Μ, 8Μ και 10Μ.

Στην συνέχεια το διάλυμα διηθήθηκε υπό κενό προς απομάκρυνση του αδιάλυτου περλίτη και μετά από κατάλληλες αραιώσεις εξετάστηκε με την μέθοδο της ατομικής απορρόφησης για να υπολογιστεί η διαλυτότητα Si και Al για κάθε διάλυμα καυστικού νατρίου σε θερμοκρασία 40°. Διαλυτότητα, ορίζεται ως η μέγιστη ποσότητα μιας ουσίας που μπορεί να διαλυθεί σε συγκεκριμένη ποσότητα διαλύτη κάτω από ορισμένες συνθήκες, ώστε να προκύψει ένα σταθερό διάλυμα. Η διαλυτότητα των στερεών εξαρτάται από την θερμοκρασία και για τον λόγο αυτό επιλέχθηκε μία θερμοκρασία λίγο ψηλότερη από την μέση θερμοκρασία περιβάλλοντος θερμοκρασία στην οποία τελέστηκε η ωρίμανση. [36]

Διάγραμμα 3.2 Μεταβολή διαλυόμενου ποσοστού Si και ΑΙ συναρτήσει της συγκέντρωσης του διαλύματος ΝaOH



Τα αποτελέσματα από την μελέτη διάλυσης (*Διάγραμμα 3.2*) έδωσαν καμπύλες αυξανομένης διάλυσης πυριτίου και αργιλίου για διάλυμα συγκέντρωσης μέχρι και 8

mol/L. Η διαλυτότητα του αργιλίου μένει σχεδόν αμετάβλητη για διάλυμα συγκέντρωσης από 4 mol/L μέχρι και 8 mol/L ενώ και η διαλυτότητα του πυριτίου μένει σταθερή για διαλύματα NaOH συγκέντρωσης από 8mol/L και πάνω. Τελικά τα ευνοϊκότερα ποσοστά διάλυσης πυριτίου και αργιλίου μέσα στο αλκαλικό διάλυμα, δίνονται για διάλυμα καυστικού νατρίου 8 mol/L με σχεδόν 25% του συνολικού περιεχόμενου πυριτίου και 8% του περιεχόμενου αργιλίου στον υπέρλεπτο περλίτη να βρίσκεται τελικά σε διάλυση στο αλκαλικό διάλυμα. Για διαλύματα καυστικού νατρίου συγκέντρωσης μεγαλύτερης από 8 mol/L παρατηρείται μείωση του εν διαλύσει ποσοστού του αργιλίου, γεγονός που αποδίδεται στην καταβύθιση αργιλοπυριτικών φάσεων. Ο σχηματισμός των αργιλοπυριτικών αυτών φάσεων εμποδίζει και την αύξηση του εν διαλύσει ποσοστού πυριτίου στο διάλυμα. Επομένως ως βέλτιστη συγκέντρωση αλκαλικού διαλύματος για να χρησιμοποιηθεί για την παραγωγή ανόργανου πολυμερούς είναι 8 mol/L.

Η διαφορά στα ποσοστά διαλυόμενου πυριτίου και αργιλίου μπορεί να εξηγηθεί από την πιο ευδιάλυτη φύση των άμορφων πυριτικών φάσεων. Οι αργιλοπυριτικές φάσεις είναι λιγότερο ευδιάλυτες και καθώς το αλουμίνιο είναι εγκλωβισμένο σε αυτές διαλύεται σε μικρότερο ποσοστό από το πυρίτιο. Η ύπαρξη άμορφης πυριτικής φάσης η οποία διαλύεται με ευκολία ακόμα και σε χαμηλές θερμοκρασίες, αποτελεί ισχυρή ένδειξη της δυνατότητας σύνθεσης ανόργανου πολυμερούς υλικού χωρίς την προσθήκη πυριτίου και αργιλίου στην αρχική, υγρή φάση του πολτού του ανόργανου πολυμερούς.

3.3 Αρχές λειτουργίας των χρησιμοποιούμενων οργάνων.

Στο πλαίσιο της παρούσας διπλωματικής εργασίας χρησιμοποιήθηκε μια ποικιλία οργάνων για να γίνει χημική ανάλυση, κοκκομετρική ανάλυση, ορυκτολογική ανάλυση και μελέτη της μορφολογίας της πρώτης ύλης και των παρασκευαζομένων πολυμερών.

Για την εξακρίβωση της χημικής σύστασης της πρώτης ύλης χρησιμοποιήθηκε η μέθοδος του φθορισμού ακτίνων χ (X-RAY Fluorescence).

3.3.1 XRF (X-RAY Fluorescence)

Η λειτουργία του οργάνου βασίζεται στην εξής αρχή:

Ένα φωτόνιο κατάλληλης ενέργειας προσπίπτει στο δείγμα, κάνοντας ένα ηλεκτρόνιο εσωτερικής στοιβάδας ατόμου του δείγματος να εκτρέπεται από την τροχιά του και να εκβάλλεται. Η θέση του συμπληρώνεται από ένα ηλεκτρόνιο υψηλότερης ενεργειακής βαθμίδας το οποίο κατά την μετάβασή του από την μια ενεργειακή βαθμίδα στην άλλη εκπέμπει φωτόνιο (φθορισμός). Η ενεργειακή διαφορά μεταξύ των ενεργειακών βαθμίδων εμφανίζεται σαν κύμα ακτίνων Χ που εκλύεται από το άτομο.

Το διάγραμμα ακτίνων X που προκύπτει από τη διαδικασία παρουσιάζει χαρακτηριστικό αριθμό κορυφών από την ενέργεια των οποίων, γίνεται αναγνώριση των στοιχείων του δείγματος. Από την ένταση των κορυφών δίνεται η σχετική ή απόλυτη στοιχειακή συγκέντρωση. Για τον υπολογισμό των τελικών τιμών, λαμβάνονται υπόψη το είδος και η μάζα του υλικού – συνδέτη, που χρησιμοποιήθηκε για την παραγωγή του κατάλληλου δισκίου για έλεγχο με την μέθοδο ακτίνων χ φθορισμού καθώς και η ποσότητα της υπό εξέτασης μάζας του δείγματος. Για την τέλεση των ελέγχων χρησιμοποιήθηκε το όργανο της εταιρείας SPECTRO X-LabPro, που βρίσκεται στο εργαστήριο μεταλλουργίας της σχολής μηχανικών μεταλλείων , μεταλλουργών. [11],[32]

Για την ανίχνευση των υπαρχόντων ορυκτολογικών φάσεων και την λήψη στοιχείων

Αφρώδη θερμομονωτικά ανόργανα πολυμερή υλικά από Περλίτη

δομής χρησιμοποιείται η μέθοδος της περιθλασιμετρίας ακτίνων Χ

3.3.2 XRD (X-RAY Diffraction)

Με βάση την τεχνική XRD ένα δείγμα του υλικού σε μορφή σκόνης τοποθετείται σε μια βάση και εκτίθεται σε ακτίνες X ενός σταθερού μήκους κύματος. Η ακτινοβολία περιθλάται και στην συνέχεια συλλέγεται. Οι δευτερογενείς «περιθλώμενες» ακτίνες X σχετίζονται με την απόσταση μεταξύ των κρυσταλλογραφικών επιπέδων της σκόνης σύμφωνα με τον νόμο του BRAGG:

n . $\lambda = 2d \sin\theta$

όπου **n** ένας αριθμός

- **λ** το μήκος κύματος της ακτίνας Χ
- d το interplanar spacing που προκαλεί την περίθλαση και
- **θ** η γωνία περίθλασης

Σε κάθε ταυτοποίηση φάσεων, λαμβάνεται υπ' όψη η χημική σύσταση του δείγματος και η λυχνία που χρησιμοποιήθηκε για την παραγωγή των ακτινών Χ που προσπίπτουν στο δείγμα. Βάσει των στοιχείων αυτών επιλέγονται οι κατάλληλοι βιβλιογραφικοί πίνακες – ακτινοδιαγράμματα. Η σύγκριση των γνωστών ακτινοδιαγραμμάτων με τα ληφθέντα οδηγούν στην ταυτοποίηση των περιεχομένων στο δείγμα φάσεων. [33]

Οι έλεγχοι έγιναν σε σκόνη από λειοτριβημένο δείγμα και σαν πηγή ακτίνων χ χρησιμοποιήθηκε λυχνία χαλκού. Όλοι οι έλεγχοι περίθλασης έγιναν στο όργανο BRUKER D8 FOCUS, της Σχολής Μεταλλειολόγων Μεταλλουργών ΕΜΠ.

(3.1)



Εικόνα 3.2 Συσκευή περιθλασιμετρίας ακτίνων Χ της εταιρείας BRUKER

3.3.3 Laser Particle Size Analyzer Mastersizer

Η μελέτη του μεγέθους κόκκου του υπέρλεπτου περλίτη έγινε με την συσκευή Laser Particle Size Analyzer Mastersizer της Εταιρείας MALVERN Instruments. Η συσκευή λειτουργεί εκμεταλλευόμενη της οπτικές ιδιότητες των σκόνεων. Πιο συγκεκριμένα, μέσω του βαθμού διασκορπισμού της ακτίνας Laser που προκαλούν τα σωματίδια της σκόνης κατά την αιώρηση τους σε κατάλληλο διαλύτη (απεσταγμένο νερό) και την χρησιμοποιούμενη ποσότητα δείγματος για την ανάλυση , υπολογίζεται η διάμετρος του σωματιδίου. Η αλλαγή της έντασης του φωτός ανάλογα με τη διασπορά μπορεί να μετατραπεί σε δεδομένα μεγέθους κόκκου, καθώς όσο μικρότερο είναι το μέγεθος του σωματιδίου τόσο η ανακλώμενη ακτίνα οδηγεί σε μεγαλύτερες – πλατύτερες γωνίες μέχρι τον συλλέκτη. Οι μετρήσεις έγιναν στην συσκευή του Εργαστηρίου Μεταλλουργίας.

Η μέθοδος Laser Particle Analysis δίνει καλύτερα αποτελέσματα για σωματίδια μεταξύ 100 nm και 3mm. Στις λεπτομερείς σκόνες με τάση συσσωμάτωσης, για να επιτευχθεί

καλή διασπορά στην υγρή φάση, προστίθεται κατά τον έλεγχο μικρή ποσότητα διασπορέα (Darvac).[4]

Για να ληφθεί μια εικόνα του μεγέθους και της μορφολογίας των κόκκων της πρώτης ύλης, και της δομής των παραγόμενων ανόργανων πολυμερών, έγινε χρήση της τεχνικής Ηλεκτρονικής Μικροσκοπίας Σάρωσης.



3.3.4 Ηλεκτρονική Μικροσκοπία Σάρωσης

Εικόνα 3.3 Ηλεκτρονικό Μικροσκόπιο Σάρωσης της εταιρείας EVISA

Χρησιμοποιήθηκε η συσκευή Jeol6380LV της Σχολής Μηχανικών Μεταλλείων Μεταλλουργών ΕΜΠ. Η λειτουργία του Ηλεκτρονικου Μικροσκοπίου, βασίζεται στην προβολή μεγενθυμένων εικόνων ενός δείγματος, χρησιμοποιώντας ηλεκτρόνια αντί για κύματα φωτός. Όταν το δείγμα τοποθετηθεί στον θάλαμο και ο αέρας απομακρυνθεί δημιουργώντας συνθήκες κενού, μια δέσμη Ηλεκτρονίων υψηλής ενέργειας εκπέμπεται. Μέσω μιας σειράς μαγνητικών φακών η δέσμη εστιάζεται σε μία πολύ μικρή περιοχή του δείγματος. Κατά την πρόσκρουση της δέσμης επάνω στο δείγμα δευτερογενή ηλεκτρόνια εκπέμπονται από την επιφάνεια του δείγματος. Ένας δέκτης τα συλλέγει και στέλνει σήμα σε ένα ενισχυτή. Η τελική εικόνα έχει δομηθεί

από τον συνολικό αριθμό των ηλεκτρονίων που εκπέμφθηκαν από το κάθε σημείο του δείγματος .[36]

Η μελέτη θερμικών ιδιοτήτων του ανόργανου πολυμερούς έγινε με την χρήση ενός θερμικού οργάνου που έχει την δυνατότητα να μετράει τους θερμικούς συντελεστές λ και e.

3.3.5 Thermal Conductivity Analyzer

Η μελέτη των θερμικών ιδιοτήτων γίνεται με μετρήσεις του συντελεστού θερμικής αγωγιμότητας λ (w/m*K) και του συντελεστή θερμικής αδράνειας σε διάχυση thermal effusivity [w*s^{1/2}/(m²*K)] - κάνοντας χρήση της συσκευής THERMAL CONDUCTIVITY ANALYZER Mathis. Η συσκευή έχει δυνατότητα ανίχνευσης θερμικών αγωγιμοτήτων από 0.0 μέχρι 100 W/m.K και σε θερμοκρασίες από -50° έως 200° Κελσίου.

Η διάταξη περιλαμβάνει έναν αισθητήρα με τον οποίο λαμβάνονται οι μετρήσεις, ένα μετατροπέα και το απαραίτητο λογισμικό μετατροπής των ενδείξεων του αισθητήρα σε θερμικά μεγέθη. Για τον υπολογισμό των επιθυμητών θερμικών μεγεθών, η αντίσταση που βρίσκεται πάνω στην στήριξη του αισθητήρα και σε μικρή απόσταση από αυτόν εκπέμπει θερμότητα. Μετά τη ανίχνευση της θερμότητας αυτής από τον αισθητήρα, η χρονική απόσταση μεταξύ της εκπομπής της θερμότητας και της ανίχνευσης της από τον αισθητήρα μετατρέπεται μέσω κατάλληλου λογισμικού σε τιμή θερμικού μεγεθους. Η μέτρηση της θερμικής αγωγιμότητας είναι επιφανειακή και τα δοκίμια στερεώνονται επάνω στο στήριγμα του αισθητήρα με την βοήθεια ενός βαριδιού.



Εικόνα 3.4

(α)Διάταξη μετρήσεων θερμοαγωγιμότητας

(β)Αισθητήρας συσκευής μέτρησης θερμοαγωγιμότητας σε λειτουργία.

3.4 Σύνθεση αφρωδών ανοργάνων πολυμερών

3.4.1 Εισαγωγή

Το απόρριμμα υπέρλεπτου περλίτη έχει κατάλληλα χαρακτηριστικά για να χρησιμοποιηθεί ως πρώτη ύλη παραγωγής ανόργανου πολυμερούς υλικού. Αποτελείται κυρίως από πυρίτιο και αργίλιο, η κοκκομετρία του είναι λεπτομερής και έχει μεγάλη ειδική επιφάνεια και άρα ευνοείται και ο πολυμερισμός. Η ύπαρξη άμορφης πυριτικής φάσης η οποία διαλύεται με ευκολία ακόμα και σε χαμηλές θερμοκρασίες, αποτελεί ισχυρή ένδειξη της δυνατότητας σύνθεσης ανόργανου πολυμερούς υλικού χωρίς την προσθήκη πυριτίου και αργιλίου στην αρχική, υγρή φάση του πολτού του ανόργανου πολυμερούς. Το στερεό απόρριμμα του περλίτη, αποτελεί την μοναδική πηγή πυριτίου και αργιλίου του οποίου ο πολυμερισμός γίνεται με την επίδραση ισχυρού αλκαλικού διαλύματος καυστικού νατρίου 8Μ.

Για να επιτευχθεί μείωση της φαινόμενης πυκνότητας, έγινε αφροποίηση του ανόργανου πολυμερούς πριν από την στερεοποίηση της πάστας. Έχει παρατηρηθεί ότι οι θερμομονωτικές ιδιότητες των ανόργανων πολυμερικών αφρών είναι αντίστοιχες με οργανικών θερμομονωτικών. Τα οργανικά θερμομονωτικά επιτυγχάνουν την ίδια θερμομόνωση για μικρότερο πάχος και βάρος. Όμως τα αφρώδη ανόργανα πολυμερή χαρακτηρίζονται από συνδυασμό εξαιρετικών μηχανικών ιδιοτήτων με μικρό συντελεστή θερμικής αγωγιμότητας και καλή σταθερότητα σε υψηλές θερμοκρασίες[9].

Στην παρούσα εργασία η αφροποίηση έγινε με προσθήκη υπεροξειδίου του υδρογόνου (H₂O₂) συγκέντρωσης 30%κ.β.. Για να ολοκληρωθεί με επιτυχία η αφροποίηση βελτιστοποιήθηκαν δύο παράμετροι: η κινητική της διάσπασης του υπεροξειδίου υδρογόνου προς παραγωγή οξυγόνου και η αύξηση του ιξώδους της πάστας του ανόργανου πολυμερούς [9]. Γι' αυτό το σκοπό αφέθηκε να μεσολαβήσει μία ώρα μεταξύ της παραγωγής της πάστας και της προσθήκης σε αυτήν του υπεροξειδίου του υδρογόνου. Η διάσπαση του H₂O₂ ξεκινάει ουσιαστικά από την θερμοκρασία περιβάλλοντος (σύμφωνα με την εξίσωση 3.2) αλλά επιταχύνεται σημαντικά σε

Για την παρασκευή των αλκαλικών διαλυμάτων χρησιμοποιήθηκε στερεό NaOH (Sodium Hydroxyde) M=40.00 g/mol Merck σε μορφή pellets, το οποίο διαλύεται σε κατάλληλη ποσότητα απιονισμένου νερού.

Η δεύτερη πειραματική σειρά έχει σαν αντικείμενο την σύνθεση αφρωδών πολυμερών. Η παράμετρος που μελετήθηκε είναι η περιεκτικότητα της υγρής φάσης σε υπεροξείδιο του υδρογόνου. Στόχος είναι η μελέτη των θερμικών ιδιοτήτων και της δομής των υλικών με σκοπό την επιλογή του πολυμερούς με τα βέλτιστα θερμικά χαρακτηριστικά.

3.4.2 Διαδικασία Σύνθεσης Ανόργανων Πολυμερών

Η σύνθεση των ανόργανων πολυμερών υλικών, γίνεται με ανάμειξη μιας στερεής και μιας υγρής φάσης με στόχο την δημιουργία ενός πολτού. Στην εργασία αυτή η στερεή φάση αποτελείτο αποκλειστικά από υπέρλεπτο περλίτη, ο οποίος έχει την δυνατότητα να δράσει ως ένας πολύ καλός δότης πυριτίου και αργιλίου στην υδατική φάση. Η υγρή φάση προέκυπτε πάντα από ανάμειξη διαλύματος NaOH με πυκνό διάλυμα H₂O₂ (30% κ.β.) έτσι ώστε η συγκέντρωση να είναι 8Μ. Η ποσότητα του H₂O₂ μεταβάλλονταν καταλλήλως έτσι ώστε η % κ.β. περιεκτικότητα του H₂O₂ στον σχηματιζόμενο πολτό να παίρνει τις τιμές 0.62%, 1.06%, 1.5%, 2.02%, 2.51% και 2.85%. Συνεπώς σχεδιάστηκαν και υλοποιήθηκαν έξι (6) πειράματα, με μεταβαλλόμενη παράμετρο την περιεκτικότητα του μέσου αφροποίησης των πολυμερών υλικών. Σε κάθε πείραμα γινόταν μορφοποίηση τριών (3) δοκιμίων σε πλαστικά καλούπια δισκοειδούς μορφής διαμέτρου 11 cm. Η αναλογία στερεών – ρευστών στους σχηματιζόμενους πολτούς διατηρήθηκε σταθερή στα 1.2 g/ml.

Η διαδικασία παρασκευής των δοκιμίων κάθε ομάδας αποτελείται από τα ακόλουθα τέσσερα στάδια:

1) 120 g ξηρού λεπτομερούς απορρίμματος περλίτη αναμιγνύονται με κατάλληλη ποσότητα διαλύματος καυστικού νατρίου με την χρήση αναδευτήρα χειρός και το μίγμα αφήνεται σε θερμοκρασία περιβάλλοντος για μία (1) ώρα, έτσι ώστε να αρχίσει

και να προχωρήσει σε ικανοποιητικό βαθμό η αντίδραση διάλυσης πυριτίου και αλουμινίου του περλίτη.

2) Στον παχύρευστο πολτό που προκύπτει από το πρώτο στάδιο, προστίθεται καθορισμένη ποσότητα διαλύματος υπεροξειδίου του υδρογόνου και το μίγμα αναδεύεται για 5 min. Στην συνέχεια ο πολτός χυτεύεται σε πλαστικά καλούπια και οδηγείται σε φούρνο θερμοκρασίας 35°C όπου παραμένει για χρονικό διάστημα δύο (2) ωρών .Σε αυτές τις συνθήκες λαμβάνει χώρα αυθόρμητα θερμική διάσπαση του H₂O₂ συμφώνα με την χημική αντίδραση:

$2H_2O_2 \rightarrow O_2 + 2H_2O$

(3.2)

ελευθερώνοντας αέριο οξυγόνο το οποίο προκαλεί την αφροποίηση (διόγκωση) του πολτού.

3) Στο τρίτο στάδιο το υλικό υφίσταται επώαση στους 65°C για εικοσιτέσσερις (24) ώρες. Πέντε (5) ώρες μετά την έναρξη της επώασης τα δοκίμια επεγκιβωτίζονται με ευκολία λόγω της συρρίκνωσης που έχει επέλθει σε αυτά και αναποδογυρίζονται για καλύτερη ξήρανση. Στην φάση αυτή λαμβάνει χώρα γεωπολυμερισμός του υλικού και στερεοποίησή του ενώ ταυτόχρονα χάνεται μέσω ξήρανσης με σχετική ευκολία μεγάλο μέρος του αρχικού νερού εξ' αιτίας του μεγάλου πορώδους, που έχει δημιουργηθεί λόγω της αφροποίησης του πολτού.

4) Μετά την απομάκρυνση των δοκιμίων από το φούρνο, ακολουθεί η λείανσή τους ώστε να αποκτήσουν ομοιόμορφο δισκοειδές σχήμα, επίπεδες βάσεις και λεία κατά το δυνατόν τοιχώματα, προκειμένου να καταστεί δυνατή η τέλεση των ελέγχων θερμικής αγωγιμότητας και ο υπολογισμός με την μεγαλύτερη δυνατή ακρίβεια της φαινόμενης πυκνότητας κάθε δοκιμίου. Η αποθήκευση και η συντήρηση των δοκιμίων γίνεται σε αεροστεγή σακουλάκια για να εμποδίσει την εκ νέου απορρόφηση υγρασίας.

3.4.3 Υπολογισμός φαινόμενων και πραγματικών πυκνοτήτων.

Για τον υπολογισμό της φαινόμενης πυκνότητας των δοκιμίων, έγινε ζύγιση και μέτρηση των διαστάσεων των δοκιμίων. Πιο συγκεκριμένα για τον υπολογισμό των διαμέτρων και του πάχους, ελήφθησαν 6 μετρήσεις των διαμέτρων και του πάχους για κάθε δοκίμιο με το παχύμετρο και υπολογίστηκε ο μέσος όρος. Από τον τύπο του όγκου:

(3.3)

,όπου 🖊 όγκος

d= διἁμετρος

h= πἁχους

υπολογίστηκε, με χρήση των μέσων όρων διαμέτρου και πάχους, ο όγκος και η φαινόμενη πυκνότητα ρ (Kg/m³) σαν λόγος της μάζας που προέκυψε από την ζύγιση προς τον όγκο του δοκιμίου.

Ο υπολογισμός της πραγματικής πυκνότητας των ανόργανων πολυμερών δοκιμίων που παρασκευάστηκαν, γίνεται με την μέθοδο της ληκύθου. Αναλυτικότερα, μετά από την θραύση και λειοτρίβηση μικρού τμήματος κάθε δοκιμίου, ζυγίζεται μικρή ποσότητα ξηρού δείγματος- περίπου 0.6 έως 0.7 γραμμάρια, το οποίο αφού ζυγιστεί με ακρίβεια τεσσάρων δεκαδικών και η μέτρηση αυτή καταγραφεί, προστίθεται στην λήκυθο μαζί με απιονισμένο νερό μέχρι την πλήρωση της. Ιδιαίτερη προσοχή δίνεται στην απομάκρυνση φυσαλίδων αέρα πριν την πλήρη πλήρωση της ληκύθου με απιονισμένο νερό. Τελικά η λήκυθος κλείνεται με το πώμα της, ώστε όλο το πλεονάζον νερό να απομακρυνθεί και αφού στεγνωθεί εξωτερικά ζυγίζεται. Πριν από κάθε μέτρηση πυκνότητας με χρήση της ληκύθου, η λήκυθος γεμίζεται με απιονισμένο νερό, στεγνώνεται εξωτερικά και ζυγίζεται . Η πυκνότητα του στερεού προσδιορίζεται από την σχέση:

$d(g/cm^3) = w_o/[w_o + (w_a - w_b)]$

(3.4)

όπου **w**_o είναι η το βάρος ξηρού δείγματος , **w**_a το βάρος της ληκύθου πληρωμένης με νερό και **w**_b το βάρος της ληκύθου πληρωμένης με νερό και το βάρος της ληκύθου μαζί με το στερεό δείγμα. Για κάθε δοκίμιο η διαδικασία επαναλαμβάνεται 2 φορές και λαμβάνεται ο μέσος όρος τους ως τιμή πυκνότητας του δείγματος (πίνακας 3.2).

			Βάρος		M.O.	Τιμές	
Δείγματα με	Βάρος	Βάρος Στερεού	Ληκύθου	Πραγματική	Πυκνοτήτων	σαινόμενος	
φθίνων	Ληκύθου		πληρωμἑνης	Πυκνότητα	ava 2	Φαινόμενης	
ποσοστό Η2Ο2	με νερό		με νερό και	σε g/cm³	πειράματα	$(k\alpha/m^3)$	
			δείγμα		(kg/m³)	()	
2FI 0.62%	83.2463	0.6792	83.6192	2.2174	2577 1	664.3	
H2O2	83.2301	0.6370	83.6502	2.9368	2377.1		
2FII 0.62%	83.2192	0.6618	83.6645	3.0568	3059 7	661.4	
H2O2	83.2185	0.6318	83.6440	3.0625	3035.7	001.1	
2FIII 0.62%	83.1917	0.6551	83.6625	3.5545	2920.8	666.9	
H2O2	83.2257	0.6397	83.5857	2.2871	2520.0	000.5	
2AI	83.2059	0.6014	83.5679	2.5121	2403 7	546.8	
1.06%H2O2	83.2471	0.6211	83.5976	2.2953	2403.7		
2AII	83.2009	0.6057	83.6166	3.1879	2010 5	566.3	
1.06%H2O2	83.2247	0.6686	83.6588	2.8512	5019.5		
2AIII	83.2293	0.6825	83.6393	2.5046	2002	EE2 0	
1.06%H2O2	83.2707	0.6699	83.6173	2.0721	2200.5	552.9	
	83.2308	0.6576	83.6378	2.6241	2522.2	442.2	
ZDI 1.5%00ZUZ	83.2485	0.6195	83.6152	2.4506	2557.5		
2BII	83.2315	0.6403	83.6084	2.4309	2424 1	476.6	
1.5%H2O2	83.2425	0.6695	83.6373	2.4372	2434.1		
2BIII	83.2471	0.6629	83.6285	2.3549	2107 7	440.3	
1.5%H2O2	83.2889	0.6629	83.6237	2.0204	2107.7		
3AI	83.1991	0.6873	83.6390	2.7781	2612.0	336.8	
2,02%H2O2	83.2030	0.6352	83.5787	2.4478	2012.9		
3AII	83.2252	0.6859	83.6389	2.5198	2512.2	333.6	
2,02%H2O2	83.2315	0.6149	83.6011	2.5067	2515.5		
3AIII	83.2258	0.6695	83.6058	2.3126	2462.2	220 Г	
2,02%H2O2	83.2086	0.6634	83.6182	2.6139	2403.2	229.2	
3BI	83.2215	0.6423	83.5960	2.3984		308.4	
2.51%H2O2	83.2076	0.6130	83.5979	2.7526	23/3.3		
3BII	83.2143	0.6708	83.6281	2.6101	2502.6	331.1	
2.51%H2O2	83.2203	0.6090	83.5928	2.5751	2592.0		
3BIII	83.2129	0.6322	83.5993	2.5720		222.2	
2.51%H2O2	83.2066	0.6381	83.6047	2.6587	2015.4	522.2	
3FI 2.95%	83.2154	0.6889	83.6496	2.7048	2645.0	298.9	
H2O2	83.2168	0.6113	83.5918	2.5870	2645.9		
3FII 2.95%	83.2236	0.6306	83.6267	2.7719	2645	200.2	
H2O2	83.2149	0.6255	83.5920	2.5181	2045	290.3	
ЗГIII 2.95%	83.2168	0.6736	83.6261	2.5486		274.4	
H2O2	83.2388	0.6337	83.6022	2.3444	2440.5		

Πίνακας 3.2 φαινομένων και πραγματικών πυκνοτήτων

Λαμβάνοντας την μέση τιμή των φαινόμενων πυκνοτήτων για κάθε ομάδα δοκιμίων είναι δυνατόν να παρατηρηθεί διαγραμματικά η πορεία της μείωσης της πυκνότητας

των αφρωδών ανόργανων πολυμερών αυξανόμενου του ποσοστού υπεροξειδίου του υδρογόνου που χρησιμοποιείται για την κατασκευή των δοκιμίων. Προσεκτική παρατήρηση του διαγράμματος 3.3, μας επιτρέπει να διακρίνουμε δύο τμήματα, τα δοκίμια που κατασκευάστηκαν με υπεροξείδιο του υδρογόνου από 0.62% μέχρι και 2.02% και τα δοκίμια που κατασκευάστηκαν με περιεκτικότητα σε υπεροξείδιο του υδρογόνου από 2.02% μέχρι 2.95%.

Στο πρώτο τμήμα του σχήματος 3.3 τα σημεία μπορούν να περιγραφούν με ακρίβεια από μια πρωτοβάθμια εξίσωση αρνητικής κλίσης. Η μεγάλη κλίση αποτελεί ένδειξη ότι με κάθε αύξηση του προστιθέμενου ποσοστού του H₂O₂ στον πολτό, η φαινόμενη πυκνότητα μειώνεται, υπάρχει δηλαδή μια σχέση αντίστροφης αναλογίας. Στο δεύτερο τμήμα του διαγράμματος παρατηρείται σημαντική μείωση της κλίσης σε τέτοιο βαθμό ώστε η πρωτοβάθμια εξίσωση φτάνει να γίνεται σχεδόν οριζόντια. Το γεγονός αυτό σημαίνει ότι μεγάλη αύξηση του περιεχόμενου H₂O₂ προκαλεί πολύ μικρή μείωση στην φαινόμενη πυκνότητα. Η πειραματική σειρά δεν συνεχίστηκε με την παρασκευή δοκιμίων μεγαλύτερων του 3% περιεκτικοτήτων αρχικού πολτού σε υπεροξείδιο του υδρογόνου. Μεγαλύτερη αύξηση του περιεχόμενου H₂O₂ στον αρχικό πολτό δεν αναμένεται να έχει σαν αποτέλεσμα, αναλόγως μεγάλη αύξηση της φαινόμενης πυκνότητας.

Διάγραμμα 3.3 Μεταβολή της φ. πυκνότητας σε σχέση με την ποσότητα Η₂Ο₂ στον αρχικό πολτό



Αντίστοιχη μελέτη των αποτελεσμάτων που προέκυψαν από τις μετρήσεις πυκνότητας με την μέθοδο της ληκύθου υποδεικνύουν ότι η πραγματική πυκνότητα που υπολογίστηκε σε όλα τα αφρώδη ανόργανα πολυμερή είναι κατά προσέγγιση ίδια και περίπου ίση με 2608.99 kg/m³ όπως φαίνεται και από το διάγραμμα 3.4.

Διάγραμμα 3.4 Μεταβολή της πραγματικής πυκνότητας σε σχέση με την ποσότητα Η₂O₂ στον αρχικό πολτό.



Από τους υπολογισμούς των φαινόμενων και των πραγματικών πυκνοτήτων των δοκιμίων είναι δυνατόν να υπολογιστεί ο επί τοις εκατό όγκο πόρων. Οι υπολογισμοί μπορούν να γίνουν με την χρήση του τύπου:

% όγκος πόρων=(1-(ρ/d))*100

(3.5)

όπου *ρ*= φαινόμενη πυκνότητα

d= πραγματική πυκνότητα.

Τα αποτελέσματα φαίνονται στον πίνακα 3.3 και το διάγραμμα 3.5.

Ποσοστό Η ₂ Ο ₂ δειγμάτων	Όγκος πόρων σαν % ποσοστό		
0.62	74.55		
1.06	78.71		
1.5	82.63		
2.02	87.1		
2.51	87.48		
2.95	88.97		

Πίνακας 3.3 όγκος πόρων %

Παρατηρώντας τα σημεία του διαγράμματος (3.5) % όγκος πόρων - % περιεκτικότητα πολτού σε υπεροξείδιο του υδρογόνου, διακρίνονται και πάλι δύο τμήματα. Το πρώτο τμήμα του διαγράμματος που περιλαμβάνει τα δοκίμια από 0.62 μέχρι 2.02 % παρουσιάζει σχεδόν αναλογική αύξηση του πορώδους σε σχέση με την αύξηση του ποσοστού του περιεχόμενου υπεροξειδίου, ενώ ο όγκος πόρων των δοκιμίων με περιεκτικότητα σε υπεροξείδιο 2.02, 2.51 και 2.95 % πλησιάζει στην σταθεροποίηση λαμβάνοντας τιμές μεταξύ 87% και 89% του συνολικού όγκου του κάθε δοκιμίου.

Διάγραμμα 3.5 Μεταβολή του όγκου πόρων σε σχέση με την ποσότητα H₂O₂ στον αρχικό πολτό.



3.4.4 Μακροσκοπική και Μικροσκοπική παρατήρηση των δειγμάτων

Για την μικροσκοπική παρατήρηση των δομών έγιναν εγκάρσιες τομές σε ένα δοκίμιο από κάθε ομάδα, ώστε να ληφθεί μια εικόνα μεταβολής του πορώδους σε όλο το πάχος του δοκιμίου. Οι τομές έγιναν με ένα πριόνι χειρός και η λείανση εν ξηρώ. Η μακροσκοπική παρατήρηση γίνεται στα δοκίμια πριν την θραύση τους.

Προσεκτική μακροσκοπική παρατήρηση των δειγμάτων οδηγεί στις ακόλουθες παρατηρήσεις: αυξανομένου του ποσοστού υπεροξειδίου του υδρογόνου παρατηρείται αύξηση του μεγέθους των πόρων της κάτω βάσης. Για περιεκτικότητες σε H₂O₂ στον αρχικό πολτό από 0.62% μέχρι 1.51% το πορώδες είναι κλειστό και σχετικά ομοιόμορφο σε μέγεθος. Ειδικά στην περίπτωση δοκιμίων με ποσοστό 0.62%, μεταξύ της άνω και της κάτω βάσης, το πορώδες είναι σχεδόν ίδιο σε μορφολογία. Αυξανόμενου του ποσοστού υπεροξειδίου του υδρογόνου στον αρχικό πολτό

παρατηρείται ότι οι πόροι αυξάνονται σε μέγεθος και συνενώνονται, ειδικά στις περιοχές κοντά στις κάτω βάσεις. Ακόμα παρατηρείται διαφοροποίηση του μεγέθους των πόρων μεταξύ της πάνω και της κάτω βάσης με τους πόρους της άνω βάσης, να είναι μικρότερου μεγέθους, σφαιρικού σχήματος και μη συνενωμένοι, ενώ αυτοί των κάτω βάσεων είναι, ως επί το πλείστον, μεγαλύτεροι σε μέγεθος και αυξανομένου του ποσοστού υπεροξειδίου στον αρχικό πολτό συνενώνονται σε σπηλαιώδεις μορφολογίες.



Εικόνα 3.5 Παράδειγμα συνδεόμενων και κλειστών πόρων από δείγμα 0.62% υπεροξειδίου του υδρογόνου, φωτογραφία από ηλεκτρονικό μικροσκόπιο σάρωσης X35



Εικόνα 3.6



Εικόνα 3.7

Εικόνες (3.6), (3.7)

Παραδείγματα διαφοροποίησης πορώδους μεταξύ της άνω και της κάτω επιφάνειας δοκιμίου αυξημένης περιεκτικότητας σε υπεροξείδιο (2.51%) όπως φαίνεται κατά την παρατήρηση του (3.6) με την μέθοδο της ηλεκτρονικής μικροσκοπίας σάρωσης Χ10 (3.7) оптіка́.

• Παρατηρήσεις ανά ομάδα δοκιμίων

Δοκίμια αρχικής περιεκτικότητας πολτού 0.62% σε Η2Ο2



άνω όψη

κάτω όψη

πλάγια όψη

Εικόνες 3.8

Σε όλα τα δοκίμια παρουσιάστηκε συρρίκνωση η οποία διευκόλυνε τον απεγκιβωτισμό τους ήδη από τις πρώτες πέντε ώρες του σταδίου της επώασης. Σε ένα από τα δοκίμια εμφανίστηκε και ρωγμάτωση . Με προσεκτική παρατήρηση των πλάγιων όψεων μπορούμε εύκολα να διακρίνουμε τη διαφοροποίηση μεταξύ του μεγέθους των πόρων κοντά στην ελεύθερη επιφάνεια των δοκιμίων (άνω βάση) και στην κάτω βάση.



Εικόνα 3.9 Μικροσκοπική όψη κάτω βάσης δοκιμίου παραγομένου από πολτό με περιεκτικότητα σε υπεροξείδιο του υδρογόνου 0.62% (μέσος όρος μεγέθους πόρων 837 μm)

Διπλωματική Εργασία της Βασιλικής Βάου



Εικονα 3.10 Μικροσκοπική όψη άνω βάσης δοκιμίου παραγομένου από πολτό με περιεκτικότητα σε υπεροξείδιο του υδρογόνου 0.62% (μέσος όρος μεγέθους πόρων 538.5 μm)

Σε γενικές γραμμές η μορφολογία της δομής ,όπως φαίνεται στις εικόνες του ηλεκτρονικού μικροσκοπίου σάρωσης, κοντά στην άνω βάση και κοντά στην κάτω βάση δεν διαφοροποιούνται σε μεγάλο βαθμό. Παρατηρείται η συνύπαρξη κλειστών και συνενωμένων κυψελίδων και στις δύο όψεις με μια διαφοροποίηση ως προς το μέγεθος των. Λαμβάνοντας τις μέσες τιμές των μετρήσεων των πόρων κοντά στην άνω βάση και κοντά στην κάτω βάση παρατηρείται πως είναι ελαφρώς μεγαλύτεροι κοντά στην κάτω βάση (κατά μέσο όρο 837 μικρόμετρα) και ελαφρώς μικρότεροι στην άνω βάση (κατά μέσο όρο 538.5 μικρόμετρα)
Δοκίμια αρχική περιεκτικότητας πολτού 1.06 % σε Η2Ο2



κάτω όψη

πλάγια όψη

Η μορφή των δοκιμίων που κατασκευάστηκαν με 1.06% κ.β. υπεροξειδίου του υδρογόνου, δεν μεταβάλλεται σημαντικά σε σχέση με τα δοκίμια 0.62% κ.β. περιεκτικότητας σε υπεροξείδιο. Κατά το στάδιο της ωρίμανσης παρατηρείται αυξημένη διόγκωση της ίδιας ποσότητας πολτού σε σχέση με τα δοκίμια που παρήχθησαν προηγουμένως, γεγονός που είναι αναμενόμενο λόγω του σημαντικά μεγαλύτερου όγκου του παραγόμενου οξυγόνου μέσα στον πολτό κατά την ωρίμανση.

Εικόνα 3.11



Εικόνα 3.12 Μικροσκοπική όψη κάτω βάσης δοκιμίου παραγομένου από πολτό με περιεκτικότητα σε υπεροξείδιο του υδρογόνου 1.06% κ.β. (μέσος όρος μεγέθους πόρων 1311.889 μm)



Εικόνα 3.13 Μικροσκοπική όψη άνω βάσης δοκιμίου παραγομένου από πολτό με περιεκτικότητα σε υπεροξείδιο του υδρογόνου 1.06% κ.β. (μέσος όρος μεγέθους πόρων 836.3 μm)

Προσεκτική παρατήρηση των φωτογραφιών δίνει και πάλι μια εικόνα συνύπαρξης συνενωμένων και σφαιρικών πόρων. Ακόμα λαμβάνοντας τις μέσες τιμές διαμέτρων των πόρων από την άνω και την κάτω βάση παρατηρείται ότι η άνω βάση είχε πόρους μικρότερου μεγέθους (κατά μέσο όρο 836.3 μικρόμετρα) σε σχέση με την κάτω βάση (κατά μέσο όρο 1311.889 μικρόμετρα). Ακόμα παρατηρείται ότι το μέγεθος των πόρων σε σχέση με τα δοκίμια της μικρότερης περιεκτικότητας σε υπεροξείδιο είναι αρκετά μεγαλύτερος. Για την ακρίβεια οι πόροι της κάτω βάσης του δείγματος που έχει παραχθεί από πολτό με περιεκτικότητα σε υπεροξείδιο του υδρογόνου 0.62% (κατά μέσο όρο 837 μικρόμετρα) έχουν προσεγγιστικά το ίδιο μέγεθος με τους πόρους της άνω βάσης στο δείγμα του υπεροξειδίου 1.06% (836.3 μικρόμετρα). Σαν συμπέρασμα προκύπτει ότι οι πόροι τόσο στην άνω όσο και στην κάτω βάση συνεχίζουν να μεγαλώνουν, όμως οι πόροι της κάτω βάσης εξακολουθούν να είναι μεγαλύτεροι από

Δοκίμια αρχικής περιεκτικότητας πολτού 1.51% σε Η2Ο2



άνω βάση

κάτω βάση Εικόνα 3.14



πλάγια όψη



Εικόνα 3.15

Μικροσκοπική όψη κάτω βάσης δοκιμίου παραγομένου από πολτό με περιεκτικότητα σε υπεροξείδιο του υδρογόνου 1.51% κ.β. (μέσος όρος μεγέθους πόρων 1532.37 μm)



Εικόνα 3.16 Μικροσκοπική όψη άνω βάσης δοκιμίου παραγομένου από πολτό με περιεκτικότητα σε υπεροξείδιο του υδρογόνου 1.51% κ.β. (μέσος όρος μεγέθους πόρων 1099.714 μm)

Τα παραγόμενα δοκίμια είναι περισσότερο πορώδη χωρίς να είναι εύθραυστα (δεν σπάζουν εύκολα με το χέρι). Οι πόροι πλέον είναι επί το πλείστον σπηλαιώδεις και συνενωμένοι, σφαιρικού έως ακανόνιστου σχήματος, χωρίς να αποκλείεται η ύπαρξη σφαιρικών πόρων. Η διαφορά μεγέθους μεταξύ των πόρων κοντά στην άνω και την κάτω επιφάνεια είναι κατά μέσο όρο μισό χιλιοστό.

Δοκίμια αρχικής περιεκτικότητας πολτού 2.02 % σε Η2Ο2



κατω οψη Εικόνα 3.17

Γενικά, η διαφοροποίηση του πορώδους μεταξύ της άνω και της κάτω βάσης των δοκιμίων είναι πολύ πιο ευδιάκριτη μακροσκοπικά. Ειδικά στην φωτογραφία της πλάγιας όψης η μεταβολή του μεγέθους των πόρων στις περιοχές που ο πολτός βρίσκεται σε άμεση επαφή με το καλούπι γίνεται φανερή (*Εικόνα 3.17).*



Εικόνα 3.18 Μικροσκοπική όψη κάτω βάσης δοκιμίου παραγομένου από πολτό με περιεκτικότητα σε υπεροξείδιο του υδρογόνου 2.02% κ.β. (Μέσος όρος διαμέτρου πόρων στην μια διάσταση= 1883.7μm)

Οι πόροι της κάτω βάσης όπως διακρίνονται στην εικόνα 3.18 είναι σπηλαιώδεις και κλειστοί και λίγο μεγαλύτεροι από τους αντίστοιχους του παραγομένου ανόργανου πολυμερούς από πολτό μικρότερης περιεκτικότητας σε H₂O₂.



Εικόνα 3.19 Μικροσκοπική όψη άνω βάσης από δοκίμιο περιεκτικότητας 2.02% κ.β. υπεροξειδίου του υδρογόνου σε μεγέθυνση Χ 20.

Οι φωτογραφίες του ηλεκτρονικού μικροσκοπίου σάρωσης είναι δύσκολο να οδηγήσουν σε ασφαλή συμπεράσματα σχετικά με την μεταβολή του μεγέθους των πόρων κοντά στην άνω όψη των δοκιμίων. Οι λόγοι είναι δύο: η εξεταζόμενη ως προς το μέγεθος των πόρων, περιοχή είναι πολύ περιορισμένη και οι θέσεις από τις οποίες λαμβάνονται οι εικόνες δύσκολα είναι αντίστοιχες για όλα τα δοκίμια που εξετάζονται. Λόγω της ανομοιογένειας του μεγέθους των πόρων η λήψη των φωτογραφιών λίγο πιο κοντά στο κέντρο του δοκιμίου ή στην άκρη του μπορεί να οδηγήσει σε σημαντικές αποκλίσεις στις τελικές μετρούμενες διαστάσεις των πόρων. Για τον λόγο αυτό οι παρατηρήσεις που κάνουμε για της περιοχές της άνω επιφανείας ίσως δεν είναι απόλυτα ασφαλείς.

Το μέγεθος των πόρων κοντά στην περιοχή της άνω βάσης (*Εικόνα 3.19*), όπου αναμένεται να είναι και το μικρότερό, δεν είναι ιδιαίτερα μικρό. Οι πόροι αυξάνονται σε μέγεθος και συνδέονται παράγοντας σπηλαιώδη κενά ανομοιογενούς σχήματος. Η άμεση επιφάνεια της άνω βάσης φαίνεται (εικόνα 3.19 δεξιά), για πάχος περίπου ίσο με 1mm, συμπαγής. Κάτω από την περιοχή αυτή το μέγεθος των πόρων είναι αυξημένο και μπορεί να υπολογιστεί προσεγγιστικά περίπου στο 1 με 2 mm όπως και

το μέγεθος των πόρων της κάτω βάσης (εικόνα 3.18). Αξίζει να παρατηρηθεί ότι πολλοί από τους μικρούς πόρους έχουν «φράξει» από το ίδιο το υλικό του δοκιμίου κατά την λείανση των τομών που υπέστησαν σαν μέρος της προετοιμασίας τους για το ηλεκτρονικό μικροσκόπιο. Ακόμα το υλικό που περικλείει τις κυψελίδες ξεκινά και ρηγματώνεται εσωτερικά. Μακροσκοπικά πάντως το υλικό, αν και γίνεται πιο εύθρυπτο στα σημεία άμεσης επαφής του με το καλούπι στο οποίο χυτεύεται, δεν φαίνεται να μειώνεται η αντοχή που έχει το κυρίως σώμα του.

Δοκίμια αρχικής περιεκτικότητας πολτού 2.51% σε Η₂Ο₂



άνω όψη

κάτω όψη Εικόνα 3.20

πλάγια όψη



Егко́va 3.21 Μικροσκοπική όψη κάτω βάσης από δοκίμιο περιεκτικότητας 2.51% κ.β. υπεροξειδίου του υδρογόνου σε μεγέθυνση Χ8. (*Μέσος όρος διαμέτρου πόρων στην μια διάσταση*= 3560 μm)

Διπλωματική Εργασία της Βασιλικής Βάου

Η φωτογραφία 3.21 λήφθηκε από κεντρικό σημείο κοντά στην κάτω βάση του δοκιμίου όπου αναμένονται το μεγαλύτερο μέγεθος πόρων. Το δοκιμίο που παρασκευάστηκε με αρχική περιεκτικότητα σε υπεροξείδιο του υδρογόνου 2.51% στον αρχικό πολφό παρουσιάζει μέσο μέγεθος πόρων της κάτω βάσης 3560 μm (μεγαλύτερο 1883.7 μm που είχαμε υπολογίσει για το 2.02%). Επομένως παρατηρείται πως αύξανομένου του ποσοστού υπεροξειδίου στον αρχικό πολτό αυξάνεται και το μέσο μέγεθος πόρων.



Εικόνα 3.22 Μικροσκοπική όψη άνω βάσης από δοκίμιο περιεκτικότητας 2.51% κ.β. υπεροξειδίου του υδρογόνου σε μεγέθυνση Χ10.

Από την εικόνα της άνω βάσης (3.22) διακρίνεται με μεγάλη ευκρίνεια η διαφοροποίηση του μεγέθους των πόρων σε πάχος έως τρία χιλιοστά από την επιφάνεια της άνω βάσης, σε σχέση με την πιο κεντρική περιοχή του δοκιμίου. Επιδερμικά οι πόροι είναι αισθητά μικρότεροι (οι περισσότεροι μεγέθους ενός χιλιοστού) κυρίως σφαιρικοί, πολλοί από αυτούς φραγμένοι από τα υπολείμματα της λείανσης. Με την απομάκρυνση από την άνω βάση προς το κέντρο του δοκιμίου, το μέγεθος των πόρων αυξάνεται και η συνένωση είναι συχνότερη. Τελικά το σχήμα τους ποικίλει από σφαιρικό σε μακρόστενο ή σπηλαιώδες.

Δοκίμια αρχικής περιεκτικότητας πολτού 2.95% σε Η2Ο2



άνω όψη



πλάγια όψη



Εικόνα 3.24 Μικροσκοπική όψη κάτω βάσης από δοκίμιο περιεκτικότητας 2.95% κ.β. υπεροξειδίου του υδρογόνου σε μεγέθυνση X15 (μέσος όρος μεγέθους πόρων 2742 μm)

Στο τελευταίο στάδιο το υλικό μας είναι πλέον τόσο αφρώδες που αποτελείται κυρίως από αέρα. Οι περισσότεροι πόροι παρουσιάζουν σπηλαιώδη μορφολογία και το μέσο τους μέγεθος σε περιοχές κοντά στην κάτω βάση είναι περίπου ίσο με 2.7 χιλιοστά. Το υλικό πλέον λειτουργεί σαν ένας «σάκος» που περιέχει αέρα και τα τοιχώματα του έχουν φτάσει σε μέγεθος μόλις μερικών μικρομέτρων (κατά μέσο όρο 218 μικρομέτρων- εικόνα 3.25).



Εικόνα 3.25 Μικροσκοπική όψη κάτω βάσης από δοκίμιο περιεκτικότητας 2.95% κ.β. υπεροξειδίου του υδρογόνου σε μεγέθυνση Χ50



Εικόνα 3.26 Μικροσκοπική όψη άνω βάσης από δοκίμιο περιεκτικότητας 2.95% κ.β. υπεροξειδίου του υδρογόνου σε μεγέθυνση Χ20

Κοντά στην επιφάνεια της άνω βάσης το πορώδες διαφέρει σε επιφανειακό πάχος ενός μέχρι δύο χιλιοστών. Οι πόροι που βρίσκονται κοντά στην επιφάνεια έχουν διάμετρο από μισό μέχρι ενάμιση χιλιοστό και είναι κυρίως σφαιρικού σχήματος. Μερικοί από αυτούς φαίνονται ελαφρώς παραμορφωμένοι και φραγμένοι από την λείανση.

Διάγραμμα μεταβολής μεγέθους πόρων

Βάση των στοιχείων που συλλέχθησαν από τις εικόνες του ηλεκτρονικού μικροσκοπίου σάρωσης καταρτήθηκε διάγραμμα των μέσων όρων διαμέτρων των πόρων σε συνάρτηση με την μεταβολή του H₂O₂ στον αρχικό πολτό. Σκοπός ήταν η λήψη μιας πιο παραστατικής εικόνας της μεταβολής των μεγεθών κοντά στην άνω και κάτω βάση (διάγραμμα 3.6).





Μεταβολή μεγέθους πόρων

Παρατηρείται ότι η τάση του μεγέθους των πόρων είναι αυξητική τόσο στην άνω ,όσο και στην κάτω επιφάνεια ενώ κατά κανόνα το μέγεθος πόρων της κάτω επιφανείας είναι μεγαλύτερο από της άνω.

Λόγω της ανομοιογένειας του μεγέθους των πόρων, η λήψη των φωτογραφιών λίγο πιο κοντά στο κέντρο του δοκιμίου ή στην άκρη του, μπορεί να οδηγήσει σε σημαντικές αποκλίσεις στις τελικές μετρούμενες διαστάσεις των πόρων. Ενδεχομένως σε αυτό οφείλεται η μεγάλη διασπορά των μετρούμενων τιμών που φαίνεται στο διάγραμμα 3.6.

Η τάση μεταβολής του μεγέθους των πόρων είναι αυξητική ως προς το περιεχόμενο ποσοστό υπεροξειδίου του υδρογόνου του αρχικού πολτού. Αυτή η διαπίστωση οδηγεί στο συμπέρασμα ότι, αυξανομένου του H₂O₂ στην αρχική πάστα του πολυμερούς, έχουμε μείωση της φαινόμενης πυκνότητας των δοκιμίων και αύξηση του μεγέθους των πόρων τόσο κατ' όγκο όσο και σε διαστάσεις.

3.4.5 Μελέτη θερμικών ιδιοτήτων δοκιμίων

Η μελέτη των θερμικών ιδιοτήτων γίνεται με την μέτρηση του συντελεστού θερμικής αγωγιμότητας λ (w/m*K) και του συντελεστή θερμικής αδράνειας σε διάχυση thermal effusivity [w*s^{1/2}/(m²*K)]. Κατά την διάρκεια των πειραμάτων ετελέσθησαν ξεχωριστά έλεγχοι στις άνω και τις κάτω όψεις των δοκιμίων με σκοπό να ανιχνευτεί η διαφοροποίηση των θερμικών χαρακτηριστικών εντός του ιδίου δοκιμίου. Έγιναν τρείς μετρήσεις σε κάθε όψη κάθε δοκιμίου (σύνολο 108 μετρήσεων). Κάθε μέτρηση περιλάμβανε μία τιμή θερμικής αγωγιμότητας λ και μια τιμή θερμικής αδρανείας σε διάχυση e.

Ο συντελεστής θερμικής αγωγιμότητας λ, περιγράφει το ποσό της θερμότητας που περνά ανά μονάδα επιφανείας του υλικού και για διαφορά θερμοκρασίας μιας μονάδας μεταξύ των δύο όψεών του. Όσο χαμηλότερος είναι ο συντελεστής λ, τόσο μικρότερη η θερμορροή και επομένως, τόσο καλύτερη η θερμομονωτική ικανότητα του υλικού. Τα περισσότερα θερμομονωτικά υλικά οφείλουν την ιδιότητα της θερμικής αντίστασης στον αέρα που περιέχεται μέσα τους. Ο αέρας θεωρείται «κακός αγωγός» της θερμότητας, δηλαδή, έχει χαμηλό συντελεστή θερμικής αγωγιμότητας λ. Άρα στο ανόργανο πολυμερές που παρασκευάστηκε αναμένεται με την αύξηση του πορώδους μείωση θερμοαγωγιμότητας. [18]

Ο συντελεστής θερμικής αδρανείας σε διάχυση e είναι ένα μέτρο της ικανότητάς του υλικού, να ανταλλάσσει θερμική ενέργεια με το περιβάλλον του.

3.4 Πίνακας Μετρήσεων λ και e - effusivity σε δοκίμια με διαφορετική περιεκτικότητα σε

	Κάτω βάση (επιφάνεια)		Άνω βἁση (επιφἁνεια)	
%κβ H ₂ O ₂	λ (W/m*K)	Effusivity W.s ^{1/2} / (m ² *K)	λ (W/m*K)	Effusivity W.s ^{1/2} / (m ² *K)
0.7	0.053	101.4	0.047	70.3
1.14	0.048	82.9	0.050	78.9
1.58	0.040	67.0	0.050	103.5
2.02	0.030	19.3	0.050	87.4
2.51	0.030	25.8	0.050	81.2
2.95	0.030	14.4	0.047	85.5

υπεροξείδιο του υδρογόνου στον αρχικό πολτό.

Ο πίνακας 3.4 παρουσιάζει τις μέσες τιμές των μετρήσεων συντελεστή θερμικής αγωγιμότητας λ και του συντελεστή θερμικής αδράνειας σε διάχυση (e – effusivity) ξεχωριστά για τις μετρήσεις που λήφθησαν στην άνω και την κάτω επιφάνεια βάσης.





Με σκοπό την καλύτερη απεικόνιση των τάσεων μεταβολής των ληφθέντων τιμών των συντελεστών θερμικής αγωγιμότητας (πίνακας 3.4), καταρτήθηκε διάγραμμα

τιμών εμπλουτισμένο με γραμμές τάσεων (διάγραμμα 3.7). Οι γραμμές αυτές επιτρέπουν την παρατήρηση της τάσης μεταβολής των τιμών του συντελεστή θερμικής αγωγιμότητας. Στα ανόργανα πολυμερή που παρήχθησαν από πάστα ~0.7% H₂O₂ παρατηρήθηκε ότι το λ της άνω και κάτω βάσης δεν διαφέρουν και πολύ μεταξύ τους (και οι δύο επιφάνειες έχουν λ~0.05 W/m*K) γεγονός το οποίο οφείλεται στην μεγαλύτερη ομοιογένεια πόρων του υλικού μεταξύ άνω και κάτω βάσης. Αυξανομένου του περιεχομένου στον αρχικό πολτό υπεροξειδίου του υδρογόνου αυξάνεται η ετερογένεια του πορώδους μεταξύ άνω (μικρότερο μέγεθος πόρων) και κάτω (μεγαλύτερο μέγεθος πόρων) επιφάνειας, οδηγώντας σε διαφοροποίηση των λαμβανομένων τιμών λ. Παρατηρείται ότι ο συντελεστής θερμικής αγωγιμότητας των άνω επιφανειών των δοκιμίων παραμένει σχεδόν ίδιος σε τιμή και περίπου ίσος με 0.05 W/m*K χωρίς να παρουσιάζει κάποια αξιοσημείωτη μεταβολή για κανένα ποσοστό υπεροξειδίου του υδρογόνου. Αντίθετα τα αποτελέσματα που μετρήθηκαν για τον συντελεστή θερμικής αγωγιμότητας των κάτω επιφανειών καταδεικνύουν αξιοσημείωτες μεταβολές στις τιμές του σε συνάρτηση με την περιεκτικότητα σε υπεροξείδιο του υδρογόνου της αρχικής πάστας των δοκιμίων.

Οι τιμές των μετρήσεων του συντελεστή θερμικής αγωγιμότητας, που λήφθησαν από τις κάτω βάσεις των δοκιμίων, μπορούν να περιγραφούν από δύο γραμμές τάσης. Μια που θα περιγράφει τις τιμές συντελεστού θερμικής αγωγιμότητας των δοκιμίων με περιεκτικότητα αρχικού πολφού σε υπεροξείδιο από 0.62% έως 2.02% και μία που θα περιγράφει τις τιμές συντελεστού θερμικής αγωγιμότητας των δοκιμίων με περιεκτικότητα σε υπεροξείδιο από 2.02% έως 2.95%. Στο πρώτο τμήμα η γραμμή τάσης έχει καθαρά αρνητική κλίση και άρα οι τιμές συντελεστή θερμικής αγωγιμότητας μειώνονται αυξανόμενης της ποσότητας H₂O₂ στο δοκίμιο.

Η μείωση του συντελεστή θερμικής αγωγιμότητας είναι ένδειξη βελτίωσης των μονωτικών ιδιοτήτων του υλικού ως προς την μεταφορά θερμότητας. Από το δεύτερο τμήμα της ευθείας παρατηρούμε ότι ο συντελεστής θερμικής αγωγιμότητας σταθεροποιείται περίπου στα 0.03 W/m*K. Άρα περεταίρω αύξηση του ποσοστού του

περιεχόμενου H₂O₂ στον πολτό δεν επιφέρει αντίστοιχη μείωση στην θερμική αγωγιμότητα του.

Με την αύξηση του όγκου των πόρων καθώς αυξάνεται η % περιεκτικότητα σε H₂O₂ (διάγραμμα 3.5) η διέλευση της θερμότητας δια μέσου του υλικού ειδικά όσον αφορά την κάτω επιφάνεια, γίνεται δυσκολότερη. Αυτό έχει σαν αποτέλεσμα οι τιμές της θερμικής αγωγιμότητας να μειωθούν απότομα για δοκίμια παρασκευασμένα από πολτούς αρχικής σύστασης σε υπεροξείδιο από 0.62% μέχρι και 2.02%. Η παύση σημαντικών μεταβολών στο πορώδες για ποσοστά H₂O₂ από 2% και πάνω, έχει σαν αποτέλεσμα την σταθεροποίηση του συντελεστή θερμικής αγωγιμότητας. Ο περιεχόμενος στους πόρους αέρας αποτελεί εμπόδιο στην μεταφορά της θερμότητας λόγω του πολύ μικρότερου συντελεστή θερμικής αγωγιμότητας του αέρα από το υλικό. Για τον λόγο αυτό με την παύση της αύξησης % όγκου κυψελίδων (διάγραμμα 3.5) και ο συντελεστή θερμικής αγωγιμότητας παύει να μεταβάλλεται. Αντίστοιχα για τον συντελεστή θερμικής αδράνειας σε διάχυση προκύπτει διάγραμμα της ακόλουθης μορφής:





Περιεκτικότητα Η2Ο2 στο Πολτό, %κβ

Η άνω βάση παρουσιάζει τιμές κοντά στα 80 w*s^{1/2}/(m²*K), οι οποίες μπορούν να προσεγγιστούν από μια ευθεία ελαφρά θετικής κλίσης . Γενικά φαίνεται πως οι τιμές της αδράνειας σε θερμική διάχυση παρουσιάζουν μια μικρή μη αξιολογήσιμη τάση, αυξανομένης της περιεκτικότητας της πάστας των δοκιμίων σε υπεροξείδιο του υδρογόνου. Αντίθετα, παρατήρηση των τιμών των μετρήσεων αδράνειας σε θερμική διάχυση στην κάτω επιφάνεια των δοκιμίων παρουσιάζουν σταθερή μείωση και μεταβαλλόμενη κλίση (διάγραμμα 3.8). Πιο ειδικά, η μελέτη σε δοκίμια που παρασκευάστηκαν με περιεκτικότητες σε υπεροξείδιο του υδρογόνου 0.62%, 1.06%, 1.5% και 2.02% στις αρχικές τους πάστες, έδειξε απότομη μείωση της αδράνειας σε θερμική διάχυση αυξανομένου του ποσοστού υπεροξειδίου του υδρογόνου. Στα δοκίμια από 2.02% μέχρι 2.95% ο ρυθμός μείωσης γίνεται πολύ μικρότερος ώστε ο συντελεστής σχεδόν σταθεροποιείται γύρω από το 20 W*s^{1/2}/(m²*K).

Το e καταδεικνύει με πόση ευκολία συμβαίνει διάχυση της θερμότητας δια μέσου του εσωτερικού υλικού σε μη μόνιμη κατάσταση. Η μείωση των τιμών του συντελεστή για την κάτω βάση σημαίνει μείωση της ευκολίας με την οποία η θερμότητα διαδίδεται μέσα στο υλικό. Όσο πιο δύσκολα διαχέεται η θερμότητα μέσα από ένα υλικό τόσο μεγαλύτερη είναι προστασία που προσφέρει σε απότομες μεταβολές της θερμοκρασίας (θερμικούς αιφνιδιασμούς).

Μείωση του συντελεστή αγωγιμότητας λ συνεπάγεται μείωση του e όπως φαίνεται από τον τύπο (2.10): e = $(\lambda . \rho . C_p)^{1/2}$

Επομένως η μείωση του πάχους των τοιχωμάτων των πόρων και της αύξησης του αριθμού των θυλακίων αέρα στο υλικό που έχει σαν αποτέλεσμα την μείωση του λ συνεπάγεται μείωση του e.

Οι άνω βάσεις των δοκιμίων χαρακτηρίζονται από μικρότερους πόρους και ένα εξωτερικά συνεχές στρώμα που κατά την απομάκρυνση του με λείανση άφησε κατάλοιπα. Σαν αποτέλεσμα οι άνω επιφάνειες είναι περισσότερο συνεκτικές και λιγότερο πορώδεις. Έτσι η διάχυση της θερμότητας μέσα από την μάζα του υλικού γίνεται ευκολότερα στις άνω βάσεις από όσο στις περισσότερο πορώδεις κάτω βάσεις. Πιθανότατα η σχεδόν σταθερή τιμή του e για όλες τις άνω όψεις των δοκιμίων να είναι επακόλουθο αυτού. Από τις μετρήσεις των λ και e υπολογίστηκαν οι τιμές ειδικής θερμότητας C_p και θερμικής διαχυτότητας α για την άνω και κάτω βάση κάθε δοκιμίου (Πίνακας 3.6).

%κ.β. Η₂Ο₂	λ (W/m*k)	Effusivity W*s ^{1/2} /(m ² *K)	λ (W/m*k)	Effusivity W*s ^{1/2} /(m ² *K)	Πυκνότητα ρ, kg/m³
0.7	0.053	101.4	0.047	70.3	663.95
1.14	0.048	82.9	0.050	78.9	555.40
1.58	0.040	67.0	0.050	80.0	453.11
2.02	0.030	19.3	0.050	87.4	336.66
2.51	0.030	25.8	0.050	81.2	326.59
2.95	0.030	14.4	0.047	85.5	287.67

Πίνακας 3.5 Μέσων τιμών (άνω και κάτω επιφανειών) συντελεστών λ και e

%κβ Η ₂ Ο ₂	Πυκνότητα ρ, kg/m³	Ειδική θερμότητα c _p , J/Kg.K	Διαχυτότητα α, m²/s
0.7	663.95	222.13	3390 *10 ⁻¹⁰
1.14	555.40	241.77	3630*10 ⁻¹⁰
1.58	453.11	264.84	3750*10 ⁻¹⁰
2.02	336.66	211.40	5620*10 ⁻¹⁰
2.51	326.59	219.15	5589*10 ⁻¹⁰
2.95	287.67	226.16	5892*10 ⁻¹⁰

Πίνακας 3.6 Μέσων τιμών C_p και α

Η ειδική θερμότητα C_p ορίζεται ως η ενέργεια που απαιτείται για την αύξηση της θερμοκρασίας μιας μονάδας μάζας ενός υλικού κατά ένα βαθμό ^οΚ. Για τον υπολογισμό του C_p χρησιμοποιείται ο τύπος (3.6) .Για κάθε ομάδα δοκιμίων το C_p υπολογίζεται από τον τύπο $C_p = e^2/(\lambda.p)$ χρησιμοποιώντας τον μέσο όρο των τιμών λ και ε των κάτω όψεων όπως φαίνονται στον Πίνακα 3.5 . Με λίγα λόγια οι υπολογισμοί των μεγεθών γίνονται στην όψη του υλικού με τις καλύτερες θερμικές ιδιότητες.

Βάσει των τιμών του πίνακα 3.5 υπολογίζεται και ο συντελεστής θερμικής διαχυτότητας του υλικού, α. Ο συντελεστής α είναι το μέγεθος που σχετίζεται με την ταχύτητα της διάδοσης της ενέργειας εντός ενός υλικού καθώς η θερμοκρασία του αλλάζει [6]. Υπολογίζεται με βάση τον τύπο (3.7) :

$a = \lambda / (\rho * c_p) = (aγoμένη θερμότητα/anoθηκευμένη θερμότητα) (3.7)$ όπου:

λ : θερμική αγωγιμότητα (W / (m· K))

р: пикvотηта (kg/m³)

c_p: ειδική θερμοχωρητικότητα (W / (kg [·]K))

Υλικά με χαμηλή θερμική διαχυτότητα α (diffusivity) παρουσιάζουν μεγάλη υστέρηση στην προσαρμογή της θερμοκρασίας τους σε αυτή του περιβάλλοντος επειδή άγουν θερμότητα πάρα πολύ αργά σε σχέση με την θερμοχωρητικότητά τους.



Περιεκτικότητα Η2Ο2 στο πολτό, % κ.β.

Από το διάγραμμα 3.9 παρατηρήθηκε πως ανεξαρτήτως της περιεκτικότητας υπεροξειδίου στον αρχικό πολτό η τιμή της ειδικής θερμότητας των δοκιμίων παραμένει περίπου σταθερή γύρω από τα 230 J/kg.K.



Διάγραμμα 3.10 Θερμικής διαχυτότητας α για όλα τα δοκίμια

Η γενική τάση του διαγράμματος είναι αυξητική. Το εύρος των τιμών της θερμικής διαχυτότητας κυμαίνεται από 3*10⁻⁷ m²/sec μέχρι 6*10⁻⁷ m²/sec. Τιμές θερμικής διαχυτότητας αυτής της τάξης χαρακτηρίζονται ως πολύ μικρές. Υλικά με μικρές τιμές θερμικής διαχυτότητας α (diffusivity) παρουσιάζουν μεγάλη υστέρηση στην προσαρμογή της θερμοκρασίας τους σε αυτή του περιβάλλοντος , επειδή άγουν θερμότητα πάρα πολύ αργά σε σχέση με την θερμοχωρητικότητά τους.

3.4.6 Ανακεφαλαίωση

Αυξανομένου του περιεχόμενου H₂O₂ στην πάστα του ανόργανου πολυμερούς από 0.62% έως 2.95% (με βήμα 0.5% περίπου), παρατηρείται:

α) μείωση της φαινομένης πυκνότητας στα τελικά δοκίμια, από 670 kg/m³ (για 0.62% H_2O_2) σε 300 kg/m³ (περίπου σταθερό για πολτούς με περιεχόμενο H_2O_2 2.02%, 2.51% και 2.95%)

β) αύξηση του όγκου των πόρων, από 74% σε 89%. Ο μέγιστος όγκος πόρων παρατηρείται στα δοκίμια που προέκυψαν από πολτό αρχικής περιεκτικότητας σε H₂O₂ 2.95%.

γ) μείωση του συντελεστή αγωγιμότητας λ των μετρήσεων κάτω βάσεων από 0.055 σε 0.030 W/m.K και σταθεροποίηση του στο 0.03 W/m.K για ποσοστά H₂O₂ από 2.02% και πάνω,

δ) μείωση του e των μετρήσεων κάτω βάσεων από 100 έως 20 W*s^{1/2}/m².Κ και σταθεροποίηση του στο 20W*s^{1/2}/m².Κ για αρχικό περιεχόμενο διάλυμα υπεροξειδίου από 2.02% και πάνω,

ε) σταθερή ειδική θερμότητα C_p =230 J/kg.K

στ) αύξηση του συντελεστή διαχυτότητας α από 3.3* 10^{-7} m²/s σε 5.8* 10^{-7} m²/s

Με βάση τα παραπάνω επιλέχθηκε η μελέτη της επίδρασης της θερμικής κατεργασίας να γίνει σε δοκίμια που παρασκευάστηκαν από πολτό με αρχική σύσταση:

47.48% w/w υπέρλεπτο απόρριμμα περλίτη

12.66% w/w Καυστικό νάτριο NaOH

36.92% w/w ὑδωρ

και 2.94% w/w υπεροξείδιο του υδρογόνου (υδατικό διάλυμα H₂O₂ 30% w/w)

Η δεδομένη σύνθεση επιλέχθηκε γιατί έδωσε τελικό αφρώδες ανόργανο πολυμερές με την ελάχιστη πυκνότητα και άρα το μικρότερο βάρος ανά μονάδα όγκου και τις καλύτερες θερμικές ιδιότητες. Πιο συγκεκριμένα, ο συντελεστής λ είναι μικρός και ίσος με 0.030 W/m.K, επίσης έχει την μικρότερη τιμή συντελεστή θερμικής αδράνειας σε διάχυση e και άρα την καλύτερη συμπεριφορά σε απότομες μεταβολές των συνθηκών περιβάλλοντος. Ακόμα η θερμική διαχυτότητα α είναι γενικά χαμηλή και έτσι παρατηρείται υστέρηση στην προσαρμογή της θερμοκρασίας τους σε αυτή του περιβάλλοντος.

3.5 Επίδραση Θερμικής κατεργασίας στις θερμοφυσικές ιδιότητες των αφρωδών ανόργανων πολυμερών

3.5.1 Γενικά

Η Τρίτη πειραματική σειρά έχει σαν στόχο την μελέτη της μεταβολής των θερμικών ιδιοτήτων και της δομής του αφρώδους ανόργανου πολυμερούς μετά από έκθεση των σε σταδιακά αυξανόμενες θερμοκρασίες. Η πειραματική σειρά αυτή περιλαμβάνει

- υπολογισμό της φαινόμενης πυκνότητας των δοκιμίων μετά από την θερμική κατεργασία,
- παρατήρηση της μακροσκοπικής δομής των δοκιμίων μετά από την κατεργασία
 και τέλος
- μελέτη των θερμικών τους χαρακτηριστικών.

Ακολουθώντας την ίδια διαδικασία, σύνθεσης αφρώδων ανόργανων πολυμερων δοκιμίων με την δεύτερη πειραματική σειρά, παρασκευάστηκαν 16 δοκιμία από αρχικό πολτό περιεκτικότητας σε υπεροξείδιο του υδρογόνου 2.95%. Τα 12 πιο υγιή δοκίμια επιλέχθηκαν και χωρίστηκαν σε ζεύγη. Σε κάθε ένα από τα 6 ζεύγη επιβλήθηκε μια διαφορετική θερμική κατεργασία διάρκειας μίας ώρας στους 100°C, 200°C, 400°C, 600° C,700°C και 800°C Κελσίου αντίστοιχα.

3.5.2 Πειραματική διαδικασία θερμικών κατεργασιών

Στην τρίτη πειραματική σειρά εκτελέστηκαν 6 θερμικές κατεργασίες. Πριν την θερμική κατεργασία δημιουργήθηκαν εγκοπές αντιδιαμετρικά στα δισκοειδή δοκίμια, με σκοπό να είναι δυνατή η επανάληψη της μέτρησης στην ίδια θέση μετά την θερμική κατεργασία ώστε να εκτιμηθεί η γραμμική συρρίκνωση του υλικού σε διάμετρο και πάχος.

Τα δοκίμια τοποθετήθηκαν ανά δύο σε ψυχρό φούρνο υψηλών θερμοκρασιών, μέσα σε πορσελάνινα δοχεία και θερμάνθηκαν αργά μέχρι την επιθυμητή θερμοκρασία.

Μόλις αυτή επιτεύχθηκε τα δοκίμια διατηρήθηκαν σε αυτή την θερμοκρασία για μία ώρα. Μετά το πέρας της μίας ώρας, τα δοκίμια απομακρύνθηκαν από τον φούρνο υψηλών θερμοκρασιών και τοποθετήθηκαν σε υάλινο ξηραντήρα για να αποφευχθεί η απορρόφηση υγρασίας από το περιβάλλον και κατ' επέκταση η αλλοίωση των μετρήσεων του βάρους. Ακολούθησε μέτρηση του βάρους και των διαστάσεων των δοκιμίων και φωτογράφησή τους.

3.5.3 Μεταβολή βάρους, πάχους και διαμέτρου δίσκων μετά από την θερμική κατεργασία

Τα δοκίμια που υπέστησαν θερμική κατεργασία σε θερμοκρασίες ανώτερες από 600°C, παραμορφώθηκαν λόγω μαλάκυνσης σε σημείο που ήταν αδύνατη η λήψη μετρήσεων πάχους και διαμέτρου καθώς δεν ήταν ευδιάκριτες οι εγκοπές. Επίσης, τα υλικά που υπέστησαν θέρμανση σε θερμοκρασίες μεγαλύτερες από 700° αντέδρασαν με το υάλωμα της πορσελάνης και πρακτικά έγιναν ένα σώμα με αυτή.

Τα υπόλοιπα δοκίμια μετρήθηκαν ως προς τις διαστάσεις και το βάρος τους στα προκαθορισμένα σημεία και βάση των αποτελεσμάτων καταρτήθηκε διάγραμμα μεταβολής χαρακτηριστικών συνάρτηση της θερμοκρασίας της κατεργασίας (διάγραμμα 3.11).





% Μεταβολής χαρακτηριστικών των θερμικά κατεργασμένων δοκιμίων συναρτήσει της θερμοκρασίας

Από το διάγραμμα 3.11 διακρίνεται πως η διάμετρος των δοκιμίων μένει ουσιαστικά αμετάβλητη μέχρι τους 400°C, με την γραμμή τάσης της να είναι σχεδόν οριζόντια ενώ από τους 400°C και μέχρι τους 600°C παρατηρείται σημαντική μείωση της διαμέτρου της τάξης του 7%. Το πάχος φαίνεται και αυτό να μην παρουσιάζει μεγάλες μεταβολές μέχρι τους 400°C. Από 400°C μέχρι 600°C παρατηρείται επίσης αξιοσημείωτη μείωση του πάχους λόγω γραμμικής συρρίκνωσης και πάλι της τάξης του 7%. Η καμπύλη του βάρους παρουσιάζει 10% μείωση του βάρους των δοκιμίων σε σχέση με το αρχικό τους βάρος μέχρι τους 100° οπότε και απομακρύνεται η υγρασία (φυσικά ροφημένο νερό). Στις υψηλότερες θερμοκρασίες συνεχίζεται η % μείωση του βάρους καθώς απομακρύνεται το χημικά ροφημένο νερό από τα δοκίμια.

3.5.4 Μεταβολή της φαινόμενης πυκνότητας των δοκιμίων μετά την θερμική κατεργασία.

Από τις μετρήσεις του βάρους και των διαστάσεων μετά την θερμική κατεργασία κάθε δοκιμίου υπολογίστηκε η πυκνότητα. Με τις τιμές που λήφθηκαν, κατασκευάστηκε το διάγραμμα 3.12 και έγινε εισαγωγή γραμμής τάσης των τιμών.

Διάγραμμα 3.12 Μεταβολής φαινόμενης πυκνότητας συναρτήσει της θερμοκρασίας κατεργασίας των δοκιμίων.



Παρατηρείται πως η μεγαλύτερη μεταβολή της πυκνότητας παρουσιάζεται μεταξύ των μη θερμικά κατεργασμένων δοκιμίων (σημείο 60° C του διαγράμματος 3.12) και της πρώτης θερμικής κατεργασίας στους 100°C. Η μεταβολή αυτή εξηγείται από την απομάκρυνση του φυσικά ροφημένου στα δοκίμια νερού (υγρασία), το οποίο απομακρύνεται σε αυτή την θερμοκρασία.

Πίνακας 3.7 Μεταβολής φαινόμενης πυκνότητας συναρτήσει της θερμοκρασίας κατεργασίας των δοκιμίων

υσκιμίων			
Θερμοκρασία Θερμικής κατεργασίας, °C	Φαινόμενη πυκνότητα, kg/m3		
60 (αναφοράς)	287.67		
100	210.85		
200	223.36		
400	213.67		
600	229.90		
700	149.74		
800	165.70		

Οι τιμές της πυκνότητας μεταβάλλονται από 290 σε 150 kg/m³ για μεταβολή της θερμοκρασίας ελέγχου από 100 σε 800° Κελσίου. Η μείωση αυτή της πυκνότητας οφείλεται στην απομάκρυνση του χημικά ροφημένου νερού (επιφανειακά υδροξυλιωμένες θέσεις) η οποία συμβαίνει σε θερμοκρασίες από 100° και πάνω.

3.5.5 Μακροσκοπική παρατήρηση των μεταβολών μετά την θερμική κατεργασία

Η μακροσκοπική εικόνα των μεταβολών που υφίσταται το ανόργανο πολυμερές ανάλογα με την θερμοκρασία της θερμικής κατεργασίας φαίνεται παρακάτω:

Παράδειγμα δοκιμίου πριν την θερμική κατεργασία η άνω και η κάτω όψη



Εικόνες 3.27

Θερμική κατεργασία στους 100° Κελσίου



Εικόνες 3.28

Θερμική κατεργασία στους 200° Κελσίου



Εικόνες 3.29

Θερμική κατεργασία στους 400° Κελσίου



Εικόνες 3.30

Γενικά, με εξαίρεση την μείωση των διαστάσεων λόγω συρρίκνωσης και τη μείωση του βάρους, καθώς και μια ελαφριά μεταβολή του χρώματος σε λίγο λευκότερο, τα δοκίμια που υπέστησαν κατεργασία στους 100°, 200° και 400° δεν παρουσιάζουν αξιοσημείωτες μεταβολές στην εικόνα τους μετά την θερμική κατεργασία.

Θερμική κατεργασία στους 600° Κελσίου



Εικόνες 3.31

Λόγω ανομοιόμορφης κατανομής θερμοκρασίας στο εσωτερικό του φούρνου η θερμική κατεργασία του κάθε ζεύγους ίδιων δοκιμίων έγινε πρακτικά σε διαφορετική θερμοκρασία. Η διαφοροποίηση ξεκινάει να είναι ορατή στα δοκίμια που υφίστανται θερμική κατεργασία πάνω από τους 600°C. Το ένα από τα δύο δοκίμια που υπέστησαν θερμική κατεργασία στους 600°C παρουσίασε «καψάλισμα» στην κάτω του βάση ένδειξη ότι οι θερμοκρασίες από τους 600° και πλέον βαθμούς δεν αφήνουν το υλικό μας ανεπηρέαστο. Στα δοκίμια που υπέστησαν θερμική κατεργασία από 700° και πάνω

Θερμική κατεργασία στους 700° Κελσίου



Εικόνες 3.32

Στα δοκίμια η μορφή και ο όγκος του υλικού αλλάζει και το υλικό ελαφραίνει και διογκώνεται λόγω της αύξησης του όγκου του θερμαινόμενου αερίου H₂O εντός της μάζας του υλικού. Ακόμα παρατηρήθηκε και μαλάκυνση του υλικού. Η μαλάκυνση αυτή μπορεί να εξηγηθεί από την μη κρυσταλλική φύση της δομής του ανόργανου

υλικού. Τα μη κρυσταλλικά υλικά, δεν παρουσιάζουν σημείο τήξης αλλά καθώς ανέρχεται η θερμοκρασία μαλακώνουν βαθμιαία λόγω της μικρής κινητικότητας των δομικών υπομονάδων τους στην θερμοκρασία στερεοποίησης [14]. Το γεγονός αυτό σε συνδυασμό με την αύξηση του όγκου του νερού που έχει αποδεσμευτεί από το πολυμερές έχει σαν αποτέλεσμα την διόγκωση του δοκιμίου.



Εικόνες 3.33

Στο δοκίμιο που υπέστη τη θερμική κατεργασία σε ελαφρώς υψηλότερη θερμοκρασία είναι πολύ πιο εύκολο να διακρίνουμε το «μαλάκωμα» του υλικού από την παραμόρφωση της κάτω βάσης του δοκιμίου και το καμπύλωμα της μέχρι τον πάτο. Ακόμα παρατηρείται αλλαγή στο χρώμα του δοκιμίου που γίνεται λευκό.

Θερμική κατεργασία στους 800° Κελσίου



Εικόνες 3.34

Όπως και στην περίπτωση των δοκιμίων που θερμάνθηκαν στους 700° Κελσίου, το δοκίμιο που υπέστη θερμική κατεργασία σε ελαφρώς υψηλότερη θερμοκρασία παρουσιάζει λιγότερη διόγκωση από το δεύτερο δοκίμιο. Ακόμα φαίνεται να είναι

μερικώς υαλοποιημένο, καθώς η αρχική πορώδης δομή του ανόργανου πολυμερούς στην άνω επιφάνεια έχει εξαφανιστεί αφήνοντας μια συνεχή και λεία επιφάνεια που μοιάζει με γυαλί. Στην κάτω βάση η μισή επιφάνεια έχει αποκτήσει νέα εικόνα πορώδους και υαλώδη υφή.

Στο δοκίμιο που υπέστη θερμική κατεργασία σε ελαφρώς υψηλότερη θερμοκρασία η αρχική δομή του υλικού έχει ουσιαστικά εξαφανιστεί και το υλικό μας πλέον αποτελείται από μια υαλώδη μεμβράνη και αέρα ενώ η κάτω βάση του έχει ενσωματωθεί με τον πάτο του δοχείου. Η πάνω βάση του δοκιμίου έχει γίνει λεία και συνεχής με ελάχιστους πόρους πολύ μικρού μεγέθους.



Εικόνες 3.35

Τα ανόργανα πολυμερή μετά την θερμική κατεργασία στους 800°C εξακολουθούν να έχουν άμορφη δομή όπως επιβεβαιώθηκε μέσω περιθλασιμετρίας ακτίνων χ που έγινε σε δείγμα λειοτριβημένης σκόνης από το δοκίμιο.





Από το διάγραμμα περίθλασης ακτίνων χ λαμβάνεται εικόνα πλήρως άμορφου υλικού και δεν ανιχνεύεται σχεδόν καμία κορυφή κρυσταλλικής φάσης από το όργανο, εκτός μικρών ποσοτήτων χαλαζία. Επομένως κατά την μετάβαση από την κατάσταση μαλάκυνσης σε θερμοκρασία περιβάλλοντος η δομή του υλικού έχει μετατραπεί σε άμορφη.

Είναι γνωστό ότι το οξείδιο του πυριτίου μπορεί με ευκολία να σχηματίσει άμορφες δομές επειδή τα φορτία των κατιόντων του είναι μεγάλα και τα πολύεδρα των ανιόντων του είναι μικρά. Το τετράεδρο πυριτίου-οξυγόνου εξακολουθεί να είναι η βασική δομική μονάδα των περισσότερων γυαλιών που βασίζονται στο διοξείδιο του πυριτίου [14].

3.5.6 Μεταβολή θερμικών ιδιοτήτων μετά από την θερμική κατεργασία

Για να ερευνηθεί η μεταβολή των θερμικών ιδιοτήτων του αφρώδους ανόργανου πολυμερούς μετά από την έκθεσή του σε υψηλές θερμοκρασίες, έγινε έλεγχος της θερμικής αγωγιμότητας λ και της θερμικής αδράνειας σε διάχυση (Thermal Effussivity) e. Οι μετρήσεις έγιναν με την χρήση του οργάνου THERMAL CONDUCTIVITY ANALYZER Mathis. Λήφθησαν 3 μετρήσεις σε κάθε όψη κάθε δοκιμίου. Συνολικά τελέστηκαν 72 μετρήσεις. Τα αποτελέσματα δίνονται στον παρακάτω πίνακα.

Πίνακας 3.8

Μέσες τιμές των μετρήσεων ανά θερμοκρασία					
	λ, θερμική αγωγιμότητα		Thermal Effussivity		
Θερμοκρασία					
κατεργασίας,	Πάνω	Κάτω	Πάνω	Κάτω	
oC	επιφάνεια	επιφάνεια	επιφάνεια	επιφάνεια	
100	0.040	0.030	47.867	27.700	
200	0.035	0.035	37.967	27.250	
400	0.035	0.030	38.350	23.933	
600	0.040	0.030	40.717	25.617	
700	0.040	0.040	53.367	52.383	
800	0.040	0.035	45.917	46,900	

0.030

85.500

14.400

Προ θερμικής

0.047



Μεταβολή τιμών θερμικής αγωγιμότητας συναρτήσει της θερμοκρασίας θερμικής κατεργασίας.



Το διάγραμμα 3.14 περιλαμβάνει δύο γραμμικά τμήματα τα οποία χρωματίζονται με πράσινο χρώμα (το ανοιχτόχρωμο είναι οι τιμές της κάτω επιφάνειας και το σκουρόχρωμο της άνω) και αποτελούν τον μέσο όρο του συντελεστή αγωγιμότητας του αφρώδους ανόργανου πολυμερούς πριν τις θερμικές κατεργασίες. Το ευθύγραμμο τμήμα λ=0.03 W/m.K αντιπροσωπεύει την θερμική αγωγιμότητα για την κάτω βάση των δοκιμίων και το λ=0.047 W/m.K αντιπροσωπεύει την θερμική αγωγιμότητας μετά από την θερμική κατεργασία μεταξύ 100° και 600° C περιορίζονται σε χαμηλότερο εύρος. Η κάτω βάση των δοκιμίων δεν παρουσιάζει ιδιαίτερη μεταβολή στις τιμές της, ενώ οι μονωτικές ιδιότητες της άνω βάσης βελτιώνονται (ο λ μειώνεται). Πάνω από τους 600° οι θερμικής αγωγιμότητας αυξάνεται. Αυτό μπορεί να συμβαίνει και λόγω της λείανσης που κάναμε στα δοκίμια των 700° και 800° βαθμών για να κάνουμε τις

άνω επιφάνειές τους επίπεδες και κατάλληλες, για να μετρηθούν ως προς τα θερμικά τους χαρακτηριστικά.

Η αύξηση του συντελεστή λ σε δοκίμια που υπέστησαν θερμική κατεργασία σε θερμοκρασίες 700° και άνω, σημαίνει επιδείνωση των μονωτικών ιδιοτήτων του υλικού ως προς την μεταφορά θερμότητας σε σχέση με τις ιδιότητες πριν την θερμική κατεργασία. Ακόμα και μετά την επιδείνωση αυτή η τιμή του συντελεστή λ είναι της ίδιας τάξεως μεγέθους με άλλα θερμομονωτικά ευρείας κυκλοφορίας όπως ο υαλοβάμβακας (0.03-0.045 W/m.K), ο πετροβάμβακας (0.033-0.045 W/m.K) και η διογκωμένη πολυστερίνη (0.029-0.041 W/m.K).

Μεταβολής του συντελεστή θερμικής αδράνειας σε διάχυση συναρτήσει της θερμοκρασίας κατεργασίας.



Από το διάγραμμα 3.15 των τιμών θερμικής αδράνειας σε διάχυση (Effussivity), διακρίνονται δύο γραμμικά τμήματα τα οποία χρωματίζονται με πράσινο χρώμα και

Διάγραμμα 3.15

αποτελούν τον μέσο όρο του συντελεστή θερμικής αδράνειας σε διάχυση του αφρώδους ανόργανου πολυμερούς πριν τις θερμικές κατεργασίες. Το ευθύγραμμο τμήμα e~15 αντιπροσωπεύει την θερμική αγωγιμότητα για την κάτω βάση των δοκιμίων και το e~85 αντιπροσωπεύει την θερμική αγωγιμότητα για την άνω βάση. Και πάλι το εύρος των λαμβανόμενων τιμών φαίνεται να περιορίζεται από 20 μέχρι 50 W.s^{1/2}/m².K. Για θερμοκρασίες πάνω από 600° C οι τιμές μεταξύ των δύο βάσεων φτάνουν να ταυτιστούν και αυξάνονται σε σχέση με τις τιμές ε των κάτω βάσεων. Σε γενικές γραμμές το υλικό διατηρεί καλές ιδιότητες σαν μονωτικό.

Από τις τιμές λ και ε γίνεται υπολογισμός της ειδικής θερμότητας και του συντελεστή θερμικής διαχυτότητας του υλικού α (πίνακας 3.9)

Υπολογισμο	ύ ειδικού βά	ίρους και σ	υντελεστού θερμ	ιικής διαχυ	τότητας του υλικά
Θερμοκρασία Θερμικής Κατεργασίας , οC	density, kg/m3	λ, w/mK	e , W.s ^{0.5} /m².K	c _p , J/Kg.K	a, m²/s
Τιμές αναφοράς	287.67	0.039	49.95	222.39	6.10*10 ⁻⁷
100	210.85	0.035	37.78	193.45	8.58*10 ⁻⁷
200	223.36	0.035	32.61	136.01	1.15*10 ⁻⁶
400	213.67	0.0325	31.14	139.65	1.09*10 ⁻⁶
600	229.90	0.035	33.17	136.71	1.11 [*] 10 ⁻⁶
700	149.74	0.04	52.88	466.78	5.72*10 ⁻⁷
800	165.70	0.0375	46.41	346.61	6.53*10 ⁻⁷

Πίνακας 3.9

Βάση των τιμών έγινε κατασκευή των αντίστοιχων διαγραμμάτων 3.16 και 3.17



Μεταβολής της ειδικής θερμότητας συναρτήσει της θερμοκρασίας θερμικής κατεργασίας



Από το διάγραμμα (3.16) που προέκυψε για τις τιμές ειδικής θερμότητας που υπολογίστηκαν, είναι δυνατόν να γίνει διάκριση τριών τάσεων των τιμών στο διάγραμμα. Από την ειδική θερμότητα αναφοράς μέχρι την ειδική θερμότητα που απέκτησαν τα δοκίμια μετά την θερμική κατεργασία στους 200°C παρατηρείται μείωση της τιμής. Η μείωση αυτή μπορεί να αιτιολογηθεί λόγω της απομάκρυνσης του φυσικά ροφημένου νερού. Το νερό έχει μεγάλη ειδική θερμότητα και έτσι η απομάκρυνσή του μειώνει την ειδική θερμότητα του υλικού. Πάνω από τους 200°C έχει σίγουρα απομακρυνθεί όλο το φυσικά ροφημένο νερό με αποτέλεσμα η ειδική θερμότητα να μένει αμετάβλητη μέχρι να αρχίσει η μεταβολή της δομής του υλικού σε θερμικές κατεργασίες άνω των 600°C.

Για θερμικές κατεργασίες από 200 μέχρι 400 °C η ειδική θερμότητα μένει ίδια. Για θερμικές κατεργασίες από 600° και πάνω η ειδική θερμότητα παρουσιάζει αυξητική τάση.


Μεταβολής της θερμικής διαχυτότητας συναρτήσει της θερμοκρασίας θερμικής κατεργασίας



Η θερμική διαχυτότητα (*διάγραμμα 3.17)* του υλικού υπολογίζεται σε συνάρτηση με τον συντελεστή αγωγιμότητας και είναι αντιστρόφως ανάλογη με την ειδική θερμότητα. Πράγματι αν παρατηρήσουμε την τάση των τιμών είναι αντίστροφη των τιμών της ειδικής θερμότητας. Οι τιμές της θερμικής διαχυτότητας διατηρούνται σε χαμηλά επίπεδα (από 1.15*10⁻⁶ m²/sec μέχρι 5.72*10⁻⁷ m²/sec.) και επομένως το υλικό εξακολουθεί να έχει ευνοϊκές ιδιότητες για θερμοκρασίας του σε αυτή του περιβάλλοντος, επειδή άγει θερμότητα πάρα πολύ αργά σε σχέση με την θερμοχωρητικότητά του

3.5.7 Ανακεφαλαίωση

Από την πειραματική αυτή σειρά επιβεβαιώθηκε η διατήρηση των θερμικών ιδιοτήτων του ανόργανου πολυμερούς μετά από θερμική κατεργασία σε πολύ υψηλές θερμοκρασίες μέχρι και τους 600°. Σε μεγαλύτερες θερμοκρασίες οι μεταβολές στον όγκο και το βάρος, η αλλαγή της μορφολογίας και η ροή του υλικού είναι προβληματικές. Η θερμική αγωγιμότητα φτάνει σε μέγιστα επίπεδα λ_{max}=0.04 W/m.K, που είναι της ίδιας τάξεως μεγέθους με άλλα θερμομονωτικά ευρείας κυκλοφορίας όπως ο υαλοβάμβακας (0.03-0.045 W/m.K), ο πετροβάμβακας (0.03-0.045 W/m.K) και η διογκωμένη πολυστερίνη (0.029-0.041 W/m.K). Ο συντελεστής θερμικής αδράνειας σε διάχυση παραμένει χαμηλός ,όπως και η θερμική διαχυτότητα του υλικού. Τέλος μέχρι τους 600° εκτός από την συρρίκνωση δεν παρουσιάζεται καμία άλλη μεταβολή διαστάσεων ή παραμόρφωση.

Κεφάλαιο 4 : Συμπεράσματα

Στην παρούσα διπλωματική εργασία έγινε χρήση της τεχνολογίας ανόργανων πολυμερών για την σύνθεση ενός θερμομονωτικού ανόργανου πολυμερούς υλικού από περλίτη. Ως πρώτη ύλη περλίτη χρησιμοποιήθηκε το υπέρλεπτο απόρριμμα, που προκύπτει από την θραύση του περλίτη κατά την βιομηχανική διαδικασία παραγωγής διογκωμένου περλίτη της εταιρείας «S&B Βιομηχανικά Ορυκτά Α.Ε.» στην Μήλο.

Βάσει των αποτελεσμάτων των πειραμάτων ορίστηκε η σύσταση του πολτού που παρήγαγε το τελικό αφρώδες ανόργανο πολυμερές και μελετήθηκαν οι θερμικές ιδιότητες και η μορφολογία αυτού. Ακόμα διερευνήθηκε η συμπεριφορά και η μεταβολή των ιδιοτήτων του κατά την έκθεσή του σε υψηλές θερμοκρασίες.

Πιο συγκεκριμένα, η σύνθεση του αφρώδους ανόργανου πολυμερούς γίνεται με την παρασκευή πολφού αρχικής σύστασης:

47.48% w/w υπέρλεπτο απόρριμμα περλίτη

12.66% w/w Καυστικό νάτριο NaOH

36.92% w/w ὑδωρ

και 2.94% w/w υπεροξείδιο του υδρογόνου (υδατικό διάλυμα H₂O₂ 30% w/w)

ο οποίος υφίσταται θέρμανση στους 35° για 2 ώρες και επώαση στους 65 για 24 ώρες.

Από ἀποψη θερμικών ιδιοτήτων, το ανόργανο πολυμερές υλικό που προκύπτει ἐχει μικρό συντελεστή λ = 0.030 W/m.K και μικρό e=14.4 W*s^{1/2}/(m²*K). Ακόμα η θερμική διαχυτότητα α είναι γενικὰ χαμηλή και ἐτσι παρατηρείται υστἑρηση στην προσαρμογή της θερμοκρασίας του σε αυτή του περιβἀλλοντος. Η πυκνότητά του είναι περίπου ίση με 300 Kg/m³ (η ελἀχιστη από τα υπόλοιπα πολυμερή που παρασκευἀστηκαν). Το υλικό διατήρησε τις θερμικἑς του ιδιότητες σχεδόν αμετἀβλητες μἑχρι τους 600° ενώ για μεγαλὑτερες θερμοκρασίες, παρ' ὀλη την παραμὀρφωση του υλικοὑ, οι θερμικἑς ιδιότητες παρἑμειναν σε αποδεκτἀ επίπεδα για ἐνα θερμομονωτικὀ. Μορφολογικὰ μετὰ από ἑκθεση σε θερμοκρασίες μἑχρι και 600° παρουσίασε συρρἰκνωση μἑχρι και 10% και μείωση του βἀρους του κατὰ 23%.

Σύγκριση του αφρώδους ανόργανου πολυμερούς με τα πιο ευρέως χρησιμοποιούμενα εμπορικά θερμονωτικά.

Πίνακας 4.1

Ιδιοτήτων θερμονωτικών υλικών

ΠΙΝΑΚΑΣ ΙΔΙΟΤΗΤΩΝ ΘΕΡΜΟΜΟΝΩΤΙΚΩΝ ΥΛΙΚΩΝ										
A/A	ΥΛΙΚΟ		YAAOBAMBAKAΣ FIBROUS GLASS	TIETPOBAMBAKAS MINERAL FIBER	ΕΞΗΛΑΣΜΕΝΗ ΠΟΛΥΣΤΕΡΙΝΗ - DOW	ΔΙΟΓΚΩΜΕΝΗ ΠΟΛΥΣΤΕΡΙΝΗ	ΑΦΡΟΣ ΠΟΛΥΟΥΡΕΘΑΝΗΣ	ПЕРЛІТН ЕЛЕҮӨЕРНΣ РОНΣ	ΑΦΡΩΔΕΣ ΓΥΑΛΙ	ΑΦΡΩΔΕΣ ΑΝΟΡΓΑΝΟ ΠΟΛΥΜΕΡΕΣ ΑΠΟ ΠΕΡΛΙΤΗ
1	Пикvо́тηта [kg/m³]	ελάχιστο	13	30	20	8	30	50	100	300
		μέγιστο	100	180	80	50	80	800	180	
2	Συντελεστής θερμικής Αγωγιμότητας λ [W/mK]	ελάχιστο	0,030	0,033	0,025	0,029	0,020	0.038	0.038	0.03
		μέγιστο	0,045	0,045	0,035	0,041	0,027	0.063	0.063	0.047
3	Εύρος χρήσης (°C)	μέγιστο	500	750	75	80	120	750	430	600
4	Κατηγορία πυραντοχής (*)		A1, A2 ,B1	A1, A2 ,B2	B1, B2	B1, B2	B1, B2	A1	A1	A1
7	Ανἀγκη Προσθἐτων προστασίας απὀ βιολογικοὑς παρἀγοντες		'OXI	'OXI	'OXI		NAI	OXI	OXI	OXI

(*) Κατηγορίες πυριαντοχής:

Α1= ἀκαυστο, μη αναφλἑξιμο

Α2= αναφλέγονται για χρόνο μέχρι 20 δευτερόλεπτα

- B1= υλικά που αντιστέκονται στην φωτιά
- **B2= κανονικά υλικά**
- Β3= εὑφλεκτα υλικἁ

• Συντελεστής θερμικής αγωγιμότητας

Όσον αφορά την θερμική αγωγιμότητα λ το αφρώδες ανόργανο πολυμερές είναι άκρως ανταγωνιστικό με τα υπόλοιπα υλικά της κατηγορίας του, καθώς έχει ισάξιο συντελεστή αγωγιμότητας με τα πιο ευρέως χρησιμοποιούμενα θερμομονωτικά (λ=0.03W/m.K) οργανικά και μη. Ένα μόνο θερμομονωτικό παρουσιάζει οριακά χαμηλότερο συντελεστή θερμικής αγωγιμότητας (0.027W/m.K),ο αφρός της πολυουρεθάνης. Το συγκεκριμένο όμως θερμομονωτικό, παράγεται με χημική αντίδραση πολυισοκυανικών ενώσεων με συνδετικό μέσο προπυλένιο ή με διάσπαση πολυισοκυανικών ενώσεων με την βοήθεια καταλυτών και προωθητικών μέσων. Είναι λοιπόν ένα υλικό μη περιβαλλοντικά φιλικό ως προς την παραγωγή του και είναι οργανικό και άρα μικρότερης διάρκειας ζωής και μικρότερης αντοχής σε υψηλές θερμοκρασίες από τα ανόργανα, όπως το αφρώδες ανόργανο πολυμερές της παρούσας εργασίας.

• Μέγιστη θερμοκρασία λειτουργίας

Το αφρώδες ανόργανο πολυμερές δημιουργήθηκε με σκοπό να χρησιμοποιηθεί ως θερμομονωτικό και για τον λόγο αυτό έχει σημασία μέχρι ποια θερμοκρασία διατηρεί τις θερμικές του ιδιότητες και τα λοιπά λειτουργικά του χαρακτηριστικά (διαστάσεις, ακαμψία κ.λ.π.). Βάση των αποτελεσμάτων των πειραμάτων που έγιναν στα πλαίσια αυτής της διπλωματικής εργασίας οι θερμικές ιδιότητες και κυρίως η θερμική αγωγιμότητα και η θερμική αδράνεια σε διάχυση μένουν σχεδόν ανεπηρέαστες μέχρι και τους 600° C. Παρατηρείται όμως συρρίκνωση των διαστάσεων και μείωση του βάρους λόγω απώλειας νερού. Ο ίδιος λόγος ευθύνεται και για την μεταβολή της ειδικής θερμότητας και την διαφοροποίηση των τιμών της θερμικής διαχυτότητας του υλικού.

Η έκθεση του υλικού σε θερμοκρασίες υψηλότερες των 600° (μέχρι και 800°) έδειξε ότι το υλικό διατήρησε, σε πολύ ικανοποιητικό βαθμό τις θερμικές του ιδιότητες. Η θερμική αγωγιμότητα φτάνει σε μέγιστα επίπεδα λ_{max}=0.04 W/m.K που είναι της ίδιας τάξεως μεγέθους με τον συντελεστή θερμικής αγωγιμότητας άλλων θερμομονωτικών

ευρείας κυκλοφορίας όπως ο υαλοβάμβακας (0.03-0.045 W/m.K), ο πετροβάμβακας (0.033-0.045 W/m.K) και η διογκωμένη πολυστερίνη (0.029-0.041 W/m.K). Το εύρος λειτουργίας του ανόργανου πολυμερούς θερμομονωτικού ορίζεται μέχρι τους 600° λόγω της μαλάκυνσης και παραμόρφωσης που υφίσταται το υλικό σε θερμοκρασίες από 700° και πάνω.

Από ἀποψη ανώτερης θερμοκρασίας λειτουργίας το ανόργανο πολυμερές υλικό είναι ανθεκτικότερο από όλα τα οργανικά πολυμερή μονωτικά (μέγιστο ανώτατο εύρος χρήσης της αφρώδους πολυουρεθάνης 120° Κελσίου) και περίπου στα ίδια επίπεδα με τα ανόργανα μονωτικά ευρείας χρήσης ὁπως ο υαλοβάμβακας (500°),ο πετροβάμβακας (750°) και ο περλίτης ελεύθερης ροής (750°).

• Κατηγορία πυριαντοχής

Το ανόργανο πολυμερές, λόγω της ανόργανής του φύσης είναι πλήρως άκαυστο και δεν αναφλέγεται ανήκει λοιπόν στην καλύτερη κατηγορία πυριαντοχής Α1.

Επιπτώσεις στο περιβάλλον σε περίπτωση πυρκαγιάς

Σε αντίθεση με τα τεράστια περιβαλλοντικά προβλήματα που προκαλούνται από την καύση των οργανικών θερμομονωτικών, το ανόργανο πολυμερές δεν καίγεται παράγοντας αέριους ρύπους.

<u>Πυκνότητα</u>

Η φαινόμενη πυκνότητα του υλικού είναι 300 kg/m³ πολύ μεγαλύτερη από τις μέγιστες πυκνότητες όλων των ανταγωνιστικών της προϊόντων οργανικών και ανόργανων (πετροβάμβακας μέχρι 180 kg/m³, υαλοβάμβακας 100 kg/m³, εξηλασμένη πολυστερίνη 80 kg/m³, διογκωμένη πολυστερίνη 50 kg/m³, αφρώδη πολυουρεθάνη 80 kg/m³). Το ζήτημα της μεγάλης πυκνότητας καθιστά το υλικό μας μειονεκτικό καθώς η χρήση του θα οδηγούσε σε μεγάλη επιβάρυνση της φέρουσας δομικής κατασκευής. Για να βελτιωθεί η ιδιότητά μπορεί μελλοντικά να γίνει μελέτη σε δύο κατευθύνσεις: Στον έλεγχο ανάπτυξης των κυψελίδων-πόρων και στην αντικατάσταση της πρώτης

ύλης από απόρριμμα περλίτη σε ήδη διογκωμένο περλίτη. Η ανομοιογένεια μεγέθους και ο ανεξέλεγκτος χαρακτήρας του πορώδους οδηγεί σε απόκλιση των χαρακτηριστικών μεταξύ υλικών που έχουν παραχθεί με τον ίδιο ακριβώς τρόπο και οδηγεί σε ετερογενές τελικό προϊόν. Ο μόνος τρόπος για να αποφύγουμε αυτά τα προβλήματα είναι η αντικατάσταση της μεθόδου αφροποίησης που χρησιμοποιήσαμε με μια άλλη που θα επιτρέπει μεγαλύτερο έλεγχο πάνω στο μέγεθος των πόρων και θα είναι πιο οικονομική σε βιομηχανική κλίμακα. Η χρήση διογκωμένου περλίτη ως πρώτη ύλη θα μειώσει το βάρος της αρχικής πρώτης ύλης και σε συνδυασμό με τον έλεγχο του μεγέθους των κυψελίδων θα δώσει την δυνατότητα δημιουργίας προϊόντος με μικρότερη πυκνότητα. Ακόμα, μια μεταβολή στην διαδικασία παραγωγής που μπορεί να μειώσει το ειδικό βάρος του ως έχει υλικού είναι η προσθήκη μιας θερμικής κατεργασίας 100°C διαρκείας 1 ώρας αμέσως μετά την παραγωγή του αφρώδους ανόργανου πολυμερούς ώστε να μειωθεί η πυκνότητα από περίπου 300 kg/m³ στα περίπου 200 kg/m³ (πίνακας 3.12).

• Κόστος πρώτων υλών και ενέργειας

Ο πολυμερισμός των ανοργάνων συστατικών είναι μια οικονομικά συμφέρουσα μέθοδος παραγωγής υλικών καθώς δεν είναι αναγκαία η χρήση μεγάλων ποσοτήτων ενέργειας για επίτευξη υψηλών θερμοκρασιών όπως απαιτεί η παραγωγή άλλων θερμομονωτικών (για την διόγκωση του περλίτη είναι αναγκαίος κλίβανος που να θερμαίνει σε θερμοκρασίες μεταξύ 700° και 1280° ανάλογα με την σύσταση της πρώτης ύλης). Ακόμα οι αναγκαίες πρώτες ύλες που χρησιμοποιούνται για την παραγωγή του και τα παραπροϊόντα που μπορεί να προκύψουν δεν είναι τοξικά και επικίνδυνα σε μεγάλο βαθμό για το περιβάλλον και τους ανθρώπους, όπως συμβαίνει στην περίπτωση ορισμένων οργανικών θερμομονωτικών (αφρός πολυουρεθάνης).

• Ανθεκτικότητα σε βιολογικούς παράγοντες και τρωκτικά

Όπως και όλα τα ανόργανα μονωτικά το αφρώδες ανόργανο πολυμερές έχει μεγάλη διάρκεια ζωής σε σχέση με τα οργανικά πολυμερή θερμομονωτικά υλικά. Ακόμα δεν

καταναλώνεται από μικρόβια ή τρωκτικά όπως άλλα οργανικά θερμομονωτικά (όπως η διογκωμένη πολυστερίνη).

Βιβλιογραφία

- Αναστασία Μανουσάκη Ορφανουδάκη (2003) Ορυκτολογία, Συστηματική-Οπτική εκδόσεις Ε.Μ.Π.
- 2. Ε. Μπόσκος Σημειώσεις Πετρολογιας εκδόσεις Ε.Μ.Π.
- Αθανασίου Κατερινόπουλου και Μιχαήλ Σταματάκη (1995) Εφαρμοσμένη Ορυκτολογία-Πετρολογία , Τα βιομηχανικά ορυκτά και πετρώματα και οι χρήσεις τους. Εκδόσεις Ε.Κ.Π.Α και Τμήμα Γεωλογίας
- 4. Θ. Περράκη Βιομηχανικά Ορυκτά και Πετρώματα Περλίτης (2007) <u>http://www.metal.ntua.gr/index.pl/notes7d3d12d8_gr</u>
- 5. Δημήτρης Καλιαμπάκος Σημειώσεις Περιβάλλον ΙΙ Προστασία του περιβάλλοντος στην μεταλλευτική δραστηριότητα εκδόσεις Ε.Μ.Π.
- 6. E.Marin Thermal physics Concepts: The Role of Thermal Effusivity (2006)THE PHYSICS TEACHER Vol.4
- 7. Kirk D.Hagen (1999) Heat transfer with applications , εκδόσεις Prendice Hall
- Γιαννοπούλου Ι.,Κατσώτης Ν.και Πάνιας Δ. (2007) Μηχανικές Ιδιότητες και θερμική συμπεριφορά γεωπολυμερών υλικών από στερεά παραπροϊόντα της εκμετάλλευσης βιομηχανικών ορυκτών

Πρακτικά 3ου Πανελλήνιου Συνεδρίου Μεταλλικών Υλικών

- 9. Joseph Davidovts (2008) Geopolymer Chemistry and Applications , Institut Geopolymer
- 10. Joseph Davidovts Joseph Orlinski (1988) First European Conference on soft Mineralurgy
- Ε. Αντωνέτση (2008) Διπλωματική εργασία: Μελέτη της συμπεριφοράς
 γεωπολυμερών υλικών κατά την ωρίμανση τους
- Μ. Παπαδόπουλος, Έ. Παπαϊωάννου, Μ.Τσαπόγα
 Άργιλοι Πηλοί Μπατανάδες για χρήση στους υποκλάδους της κεραμικής
 Ελληνικό Κεντρο Αργιλομάζης Α.Ε.
- 13. Ole Johnsen (2002) L' encyclopedie des mineraux ,εκδόσεις Delachaux et Niestle
- 14. Α.Τσετσέκου (2007) Σημειώσεις Μαθήματος «Κεραμικά», εκδόσεις Ε.Μ.Π.

15. Σύμβουλοι Περιβαλλοντικών Έργων Α.Ε. L.D.K. ECO (2001) Εγκαταστάσεις
Επεξεργασίας Περλίτη Στην Θέση Τσιγκαράδο Ν.Μήλου . Μελέτη
Περιβαλλοντικών Επιπτώσεων.

http://www.s.andb.gr/gr/pdf/anakoinosi_typo/Tsigrado_3.pdf

- 16. Α.Μ.Παπαδόπουλος (2004) Αναλυτική περιγραφή ιδιοτήτων Προϊόντων Πετροβάμβακα για την ενεργειακή αναβάθμιση Υφισταμένων και Νεοδομηθέντων Κτηρίων <u>http://www.fibran.gr/sappek/docs/deliverables/deliverable_3.pdf</u>
- Δημητρα Ζαχαράκη (2009) Διδακτορική διατριβή : Συμβολή στην διερεύνηση των μηχανισμών γεωπολυμερισμού μεταλλουργικών αποβλήτων με έμφαση στις σκωρίες ηλεκτροκαμίνων. Τμήμα Ορυκτών Πόρων Πολυτεχνείου Κρήτης
- 18. Α.Μ. Παπαδόπουλος (2004) Προδιαγραφές ιδιοτήτων θερμομονωτικών υλικών http://www.fibran.gr/sappek/docs/deliverables/deliverable_4.pdf
- 19. Perlite Properties <u>http://www.mineralco.net/perlite/index.php</u>
- 20. Κουμούτσος , Λυγερού (1991) Μεταφοράς Θερμότητας εκδόσεις Ε.Μ.Π.
- Ν.Παπασιώπη (2009)Φαινόμενα Μεταφοράς Θερμότητας ΙΙ : Μεταφορά θερμότητας και μάζας

http://www.metal.ntua.gr/uploads/3277/250/Ph-Met-II-2.pdf

- 22. Perlite Processing http://www.epa.gov/ttn/chief/ap42/ch11/final/c11s30.pdf
- 23. Akhan Tleoubaev and Andrzeij Brzezinski (2002) Thermal Properties Calculations Using Finite – Difference Method
- 5th Annual Vacuum Insulation Association Symposium
 http://www.lasercomp.com/Tech%20Papers/Papers/Thermal%20Properties%20
 http://www.lasercomp.com/Tech%20Papers/Papers/Papers/Thermal%20Properties%20
 http://www.lasercomp.com/Tech%20Papers/Papers/Papers/Thermal%20Properties%20
 http://www.lasercomp.com/Tech%20Papers/Papers/Papers/Thermal%20Properties%20

- 24. Μιχ. Κτενιαδάκης (1999) Εξοικονόμηση και Διαχείριση Ενέργειας http://www.tm.teiher.gr/SHMEIOSEIS/Downloads/mathimata/ananeosimes_piges .pdf
- 25. Μάτσας Αλέξανδρος (2009) Μέτρηση θερμικής αγωγιμότητας δομικών μονωτικών υλικών με την μέθοδο της θερμής πλάκας

http://dspace.lib.ntua.gr/bitstream/123456789/2920/3/matsasa_thermalconductivity.pdf

- 26. Joseph Davidovts (2002) 30 Years of Successes and Failures in Geopolymers Applications. Market Trends and Potential Breakthroughs <u>http://www.scribd.com/doc/10965890/30-Years-of-GEOPOLYMERS</u>
- 27. Electrozone Sensing Particle Size Analyzers <u>http://www.labcompare.com/15-</u> <u>Particle-Size-Analysis/</u>
- 28. Θερμομόνωση

 http://www.buildings.gr/greek/eksoplismos/oikologika_ilika/thermomonosi.htm
- 29. Σύγκριση Κόστους Λειτουργίας Συστημάτων Θέρμανσης http://www.carrier.gr/carriergreek/energy%20analysis05.pdf
- 30. <u>http://www.aegean-perlites.com/html/gr/greek-perlite-products.htm</u>
- 31. Θερμομόνωση

 http://arch.teiser.gr/construction/documents/%CE%A3%CF%85%CE%BD%CE

 %BF%CF%80%CF%84%CE%B9%CE%BA%CE%AD%CF%82%20%CF%83%CE

 %B7%CE%BC%CE%B5%CE%B9%CF%8E%CF%83%CE%B5%CE%B9%CF%82

 .pdf

- 32. <u>http://www.materials.uoi.gr/ccl/Asoc.%20Professor%20M.%20Karakasssides%2</u> <u>0Under-Graduate%20Courses/Glass%20Technology%202008-</u> <u>9/Lectures_Glasses_2008-9_Part%20V.pdf</u>
- 33. <u>http://www.ers.unm.edu/</u> (University of New Mexico)
- 34. <u>http://www.labcompare.com/15-Particle-Size-Analysis/</u>
- 35. <u>www.mos.org</u> (Museum of Science, Boston)
- 36. http://www.metal.ntua.gr/uploads/2203/lab5.pdf
- 37. <u>http://www.panmonotiki.gr/dbimg/products/24_1.jpg</u>
- 38. http://www.ermis-sa.gr/product_imgs/184.jpg
- 39. <u>http://www.infolink.com.au/odin/images/220953/Polyurethane-foam-thermal-insulations-available-from-Foamed-Insulation.jpg</u>
- 40. <u>http://upload.ecvv.com/upload/Product/200801/C20071211152824311520_Polyu</u> <u>rethane_panel.jpg</u>

- 41. http://img.alibaba.com/photo/12283858/FiberGlass_wool_Insulation.jpg
- 42. <u>http://insulationcd.com/RockWool.jpg</u>
- 43. <u>http://img.alibaba.com/photo/11317327/Cellular_Glass_For_Thermal_Insulation.j</u> pg
- 44. <u>http://www.perlite.net/</u>
- 45. <u>http://www.schundler.com/msdsperl.htm</u>