



ΕΘΝΙΚΟ ΜΕΤΣΟΒΙΟ ΠΟΛΥΤΕΧΝΕΙΟ

ΣΧΟΛΗ ΧΗΜΙΚΩΝ ΜΗΧΑΝΙΚΩΝ
ΤΟΜΕΑΣ ΧΗΜΙΚΩΝ ΕΠΙΣΤΗΜΩΝ
ΕΡΓΑΣΤΗΡΙΟ ΑΝΟΡΓΑΝΗΣ ΚΑΙ ΑΝΑΛΥΤΙΚΗΣ ΧΗΜΕΙΑΣ

**ΕΠΙΔΡΑΣΗ ΤΩΝ ΚΑΙΡΙΚΩΝ ΣΥΝΘΗΚΩΝ ΣΤΗΝ ΑΠΟΘΗΚΕΥΣΗ ΕΓΧΡΩΜΩΝ
ΦΙΑΛΩΝ ΚΑΙ ΣΥΓΚΡΙΤΙΚΗ ΜΕΛΕΤΗ ΤΩΝ ΕΠΕΡΧΟΜΕΝΩΝ ΜΗΧΑΝΙΚΩΝ
ΚΑΙ ΧΗΜΙΚΩΝ ΜΕΤΑΒΟΛΩΝ ΤΟΥΣ**



ΔΙΠΛΩΜΑΤΙΚΗ ΕΡΓΑΣΙΑ:

ΣΠΑΝΟΜΑΡΚΟΣ ΣΤΑΜΑΤΙΟΣ, ΑΜ 05108064

ΕΠΙΒΛΕΠΟΥΣΑ ΚΑΘΗΓΗΤΡΙΑ:

ΜΟΥΤΣΑΤΣΟΥ ΑΓΓΕΛΙΚΗ, ΚΑΘΗΓΗΤΡΙΑ Ε.Μ.Π.

ΑΘΗΝΑ 2015

Στην οικογένεια μου και
στην ψυχή που δεν είναι
πια μαζί μας

Πρόλογος

Η παρούσα διπλωματική εργασία εκπονήθηκε στο Εργαστήριο Ανόργανης και Αναλυτικής Χημείας του τομέα Ι «Χημικών Επιστημών» της σχολής Χημικών Μηχανικών, στο πλαίσιο της ολοκλήρωσης των προπτυχιακών μου σπουδών.

Εκφράζεται βαθιά ευγνωμοσύνη και θερμές ευχαριστίες σε όλους όσους συνέβαλαν στην πραγματοποίηση αυτής της εργασίας. Συγκεκριμένα στην Καθηγήτρια κ. Αγγελική Μουτσάτσου για την ανάθεση της εργασίας, την επιστημονική καθοδήγηση, το ενδιαφέρον που υπέδειξε, αλλά και την ουσιαστική υποστήριξη της, κατά τη διάρκεια της εργασίας.

Να ευχαριστήσω τα δύο μέλη της τριμελούς εξεταστικής επιτροπής, τον Καθηγητή κ. Σταμάτιο Τσίμα και τον Αναπληρωτή Καθηγητή κ. Κωνσταντίνο Κορδάτο, για τα εύστοχα και εποικοδομητικά σχόλια τους.

Σημαντικότερες ευχαριστίες οφείλω στην Υποψήφια Διδάκτορα κα Χριστίνα-Αμαλία Δρόσου. Η συνεργασία μου μαζί της ήταν καθολική και καταλυτική για να επιτευχθεί πειραματικά αλλά και να υλοποιηθεί συγγραφικά αυτή η εργασία. Με τις συμβουλές της και την καθοδήγηση της με βοήθησε να ξεπεράσω τις δυσκολίες που αντιμετώπισα, να μπορέσω να ανταπεξέλθω και να ανταποκριθώ στις απαιτήσεις του εργαστηρίου, να οργανώσω και να διαχειριστώ την εργασία μου, και να διευρύνω το επιστημονικό μου πεδίο.

Επίσης ευχαριστώ θερμά το Δρ. Νικόλαο Παπαδόπουλο, Χημικό Μηχανικό και Τεχνικό Διευθυντή του ομίλου ΓΙΟΥΛΑ Α.Ε. όπως και την ίδια την εταιρία που μας εμπιστεύτηκε και μας στήριξε στην ερεύνα μας.

Θερμές ευχαριστίες και στον Δρ Νικόλαο-Αλέξιο Στεφανή, Καθηγητή ειδικότητας στο τμήμα Συντηρητής Αρχαιοτήτων και Έργων Τέχνης, του Τεχνολογικού Εκπαιδευτικού Ιδρύματος Αθηνών, γιατί με τη συνεργασία και με τον εξοπλισμό που μας παρείχε, βοήθησε σημαντικά στην υλοποίηση σημαντικού μέρους της πειραματικής διαδικασίας, της παρούσας διπλωματικής.

Πολλές ακόμα ευχαριστίες οφείλω στα υπόλοιπα μέλη του εργαστηρίου, τον Υποψήφιο διδάκτορα κ. Ηλία Μασαβέτα τη δόκτωρ κα. Μόνικα Ζερβάκη, τις υποψήφιες διδάκτορες Αφροδίτη Ντζιούνη και Ελένη Κατσικά, για τις συμβουλές τους και κυρίως και τη συνεργασία που είχαμε όλο τον καιρό που εκπονήθηκε αυτή η εργασία.

Τέλος, θέλω να ευχαριστήσω βαθύτατα τους πτυχιούχους Χημικούς Μηχανικούς Νικόλαο Βλάχο, Χαράλαμπο Ευτυχίδη και Νικόλαο Φύσσα, συνοδοιπόρους σε όλη μου την πορεία στη σχολή Χημικών Μηχανικών. Η συνεργασία, η ηθική συμπαράσταση και η καθολική υποστήριξη, όχι μόνο κατά την εκπόνηση αυτής της διπλωματικής, αλλά όλα αυτά τα χρόνια με έκαναν να αισθάνομαι κάτι παραπάνω από περήφανος και ευγνώμον για όλες τις εμπειρίες και τις καταστάσεις που βιώσαμε μαζί σα συνάδελφοι.

Περίληψη

Ένα από τα πλέον σημαντικά ζητήματα, που καλείται να αντιμετωπίσει μια σύγχρονη υαλοβιομηχανία είναι, το κατά πόσο οι γυάλινες συσκευασίες που παράγει φθείρονται κατά την παραμονή τους, συσκευασμένες στον περιβάλλοντα χώρο της, μέχρι να διοχετευτούν στους αγοραστές της.

Το γυαλί είναι ένα υλικό πρακτικά αδρανές. Οι μετεωρολογικές συνθήκες που επικρατούν, σε μια χώρα σαν την Ελλάδα, κατά τη διάρκεια ενός έτους, μπορούν να επηρεάσουν αρνητικά την ποιότητα και τις ιδιότητες των γυάλινων συσκευασιών που παραμένουν αποθηκευμένες σε υπαίθριο περιβάλλον.

Η παρούσα διπλωματική αποτελεί μία μελέτη, των μετεωρολογικών συνθηκών που επικρατούν κατά τη διάρκεια ενός έτους, οι οποίες μεταβάλουν περισσότερο τις χημικές και μηχανικές ιδιότητες των γυάλινων συσκευασιών.

Για να επιτευχθεί η ταχεία γήρανση (εργαστηριακά) των γυάλινων συσκευασιών, έγινε μία έρευνα βασισμένη στα μετεωρολογικά δεδομένα των τελευταίων πέντε ετών, σύμφωνα με την οποία καταστρώθηκε ένα πρόγραμμα μετεωρολογικών κύκλων. Οι κύκλοι αυτοί ήταν πέντε, και αναφέρονταν σε ήπιες και έντονες ψυχρές συνθήκες που συνήθως επικρατούν τον χειμώνα, ήπιες και έντονες θερμές συνθήκες που συνήθως επικρατούν το καλοκαίρι, και σε ένα κύκλο που θα είχε τιμές υγρασίας και θερμοκρασίας από όλες τις εποχές του έτους.

Ως πρώτες ύλες χρησιμοποιήθηκαν φιάλες, άσπρου, πράσινου, καφέ, και μπλε χρώματος. Για κάθε χρώμα φιάλης ξεχωριστά, προμηθεύτηκαν φιάλες δύο κατηγοριών παλαιότητας. Αυτές ήταν φιάλες νέας παραγωγής, οι οποίες προέρχονταν από την γραμμή παραγωγής της υαλοβιομηχανίας, και ανακυκλωμένες-επαναχρησιμοποιημένες φιάλες, οι οποίες ήταν φιάλες που ήδη είχαν εκτελέσει ένα κύκλο ζωής ως γυάλινες συσκευασίες, και επρόκειτο να ξαναχρησιμοποιηθούν.

Μετά από την κατάλληλη προκατεργασία, οι φιάλες μετατράπηκαν σε μικρά τετραγωνισμένα κομμάτια γυαλιού, και τοποθετήθηκαν στο θάλαμο γήρανσης, για να πραγματοποιηθεί τεχνητή φθορά, σύμφωνα με τους κύκλους μετεωρολογικών δεδομένων που αναφέρθηκαν παραπάνω. Κατά την έξοδο των δειγμάτων από το θάλαμο πραγματοποιήθηκαν τρεις αναλυτικές μέθοδοι για κάθε δείγμα, για να προσδιορίσουν το μέγεθος της φθοράς που υπέστη το καθένα, υπό την επίδραση του κάθε κύκλου δεδομένων. Οι μέθοδοι που χρησιμοποιήθηκαν, ήταν η χρωματομετρία, η χημική διάβρωση, και η μικροσκληρότητα κατά Vickers για να εξεταστούν η οπτική, η χημική και η μηχανική ιδιότητα του γυαλιού αντίστοιχα.

Με το πέρας της εργασίας, έγινε σύγκριση των συνθηκών που επηρεάζουν περισσότερο τα δείγματα, καθώς και σύγκριση της φθοράς που επιδέχονται τα δείγματα μεταξύ τους ανά χρώμα και ανά παλαιότητα. Για την καλύτερη κατανόηση του αναγνώστη κατασκευάστηκε ένας συγκεντρωτικός πίνακας, ο οποίος προσδιορίζει ποιους μήνες του χρόνου συνίσταται σε μία υαλοβιομηχανία η αποθήκευση ή όχι, και ποιων γυάλινων συσκευασιών ανά χρώμα και ανά παλαιότητα.

Abstract

One of the most critical issues, the glass industry is faced with, is the degree to which the produced glass packaging suffers from weathering effects, during their stay, packaged in the outdoor areas surrounding the plant, until distributed to their buyers.

Glass is practically a dormant material. Climatic conditions, in a country like Greece throughout the year, can cause the degradation of the glass packages' properties, when the aforementioned stay in outdoor environment.

The thesis tries to determine the climatic conditions, occurring during a year, which cause wear to the chemical and mechanical properties of glass package.

In order to achieve forced weathering (in laboratory environment) of glass packaging, data gathered during a five year period, was utilized in a research to determine the different climate conditions. Based on the above data, five climate cycles were created. These cycles refer to mild and intense cold weather conditions during the winter, mild and intense hot weather conditions during the summer and a cycle that would have relative humidity and temperature values during a year.

The experiments involved in the research used white, green, brown and blue coloured bottles as raw material. For each of the above colours, two distinct (in the aging process) bottles were supplied. One was directly supplied out of the product line and the other was a recycled one, having already served a life cycle as a glass container and about to be utilized again.

Through the appropriate processing, the bottles were turned into squared shaped pieces and were placed in the aging chamber to achieve forced weathering, while replicating the climate condition cycles mentioned above. Following the extraction of the samples, three distinct methods of analysis were utilized on each sample to determine the severity of it's wear, caused by the weather conditions. The methods used were colourimetry, chemical corrosion and Vickers (micro)hardness testing in order to examine the visual, chemical and mechanical properties of glass, respectively.

Following the above thesis, was the process of measuring which of the weather conditions affected samples the most and the comparison of the wear the samples undergo in correlation to the samples' colour and age. Finally, a pivot table was graphed that determines which months of the year is a glass company recommended to stock it's bottles in colleration to the bottles' colour and age.

Περιεχόμενα

Γιατί γυάλινη συσκευασία;	10
1. ΘΕΩΡΗΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ	11
1.1 Δομή και σύσταση του γυαλιού	11
Εισαγωγή.....	11
1.1.1 Γυαλί Νατρίου-Ασβεστίου (Soda Lime Glass).....	11
1.1.2 Δομικά συστατικά του γυαλιού	12
1.1.3 Πρώτες ύλες γυαλιού.....	14
1.2 Το χρώμα στο γυαλί.....	17
1.2.1 Εισαγωγικά για το χρώμα στο γυαλί.	17
1.2.2 Τα βασικά χρώματα που παράγονται σε μία Υαλοβιομηχανία.	17
1.3 Ιδιότητες του γυαλιού:	19
1.3.1 Χρωματομετρία.....	20
1.3.1.1 Το χρωματικό μοντέλο RGB.....	21
1.3.1.2 Το χρωματικό μοντέλο CIE Lab	22
1.3.1.3 Περίληψη της μεθόδου	23
1.3.2 Σκληρότητα	25
1.3.2.1 Εισαγωγή:.....	25
1.3.3.2 Σκληρότητα κατά Vickers.....	25
1.3.3.3 Μικροσκληρότητα	27
1.4 Γήρανση-Weathering	28
1.4.1 Γενικά για τη φθορά του γυαλιού	28
1.4.1.1 Επίδραση της θερμοκρασίας.....	28
1.4.2 Μορφές επίδρασης του νερού	29
1.4.2.1 Υγρασία	29
1.4.2 Υπεριώδης ακτινοβολία (UV).....	30
1.4.3 Επίδραση του συνδυασμού των παραγόντων διάβρωσης.....	30
1.4.4 Φθορά σε γυάλινες συσκευασίες που αποθηκεύονται εξωτερικά σε βιομηχανίες	31
2. ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ.....	35
2.1 Διάγραμμα ροής	35

2.2 Πρώτες ύλες – Συσκευές – Όργανα	36
2.2.1 Πρώτες ύλες.....	36
2.2.2 Όργανα.....	36
2.2.3 Συσκευές	36
2.3 Πειραματική διαδικασία.....	37
2.3.1 Τοποθέτηση προβλήματος	37
2.3.2 Συλλογή μετεωρολογικών δεδομένων	37
2.3.3 Κύκλοι μετεωρολογικών δεδομένων.....	41
2.3.3 Προετοιμασία δειγμάτων	44
2.3.3.1 Συλλογή των δειγμάτων:	44
2.3.3.2 Έκλυση	45
2.3.3.3 Θραύση	45
2.3.3.4 Μορφοποίηση	46
2.3.4 Προσομοίωση Φθοράς γήρανσης	47
2.3.5 Φυσικές Μέθοδοι Ανάλυσης για τον προσδιορισμό της φθοράς των δειγμάτων.	49
2.3.5.1 Χρωματομετρία.....	49
2.3.5.2 Χημική διάβρωση.....	63
2.3.5.3 Μικροσκληρότητα κατά Vickers.	75
2.4 Γενικά συμπεράσματα και προτάσεις	87
3. ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ:	94
4. ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ	96

Ευρετήριο Εικόνων	Σελίδα
Εικόνα 1.1: Αριστερά Δίκτυο άμορφου διοξειδίου του πυριτίου, Δεξιά: Δίκτυο κρυσταλλικού διοξειδίου του πυριτίου	14
Εικόνα 1.2: Μετατροπές των βασικών χρωμάτων κόκκινο (R), πράσινο (G), μπλε (B).	21
Εικόνα 1.3: Απεικόνιση χρωματικού μοντέλου CIELab: Ο άξονας L δίνει για L* =100 λευκό χρώμα και για L* =0 μαύρο χρώμα Ο άξονας a δίνει για -a* πράσινο χρώμα και για +a* κόκκινο χρώμα Ο άξονας b δίνει για -b* μπλε χρώμα και για +b* κίτρινο χρώμα.	22
Εικόνα 1.4: Διεισδύτης Αδαμάντινη πυραμίδα (σε μεγέθυνση)	25
Εικόνα 1.5: Απεικόνιση μεθόδου εντύπωσης κατά Vickers (α) εντύπωση Vickers, (b) Μέτρηση διαγωνίων εντύπωσης	26
Εικόνα 1.6: Γυάλινες συσκευασίες αποθηκεύονται εξωτερικά σε βιομηχανικές	31
Εικόνα 1.7: Απεικόνιση μηχανισμού φθοράς στη γυάλινη επιφάνεια.	33
Εικόνα 1.8: Στάδια φθοράς που προκλήθηκε από θαλασσινό νερό	34
Εικόνα 2.1: Διάγραμμα μέσων όρων θερμοκρασίας ανά μήνα τα πέντε έτη 2008-2012	38
Εικόνα 2.2: Διάγραμμα μέσων όρων υγρασίας ανά μήνα τα έτη 2008-2012	40
Εικόνα 2.3: Αναπαράσταση κυκλικής διαδρομής	43
Εικόνα 2.4: Απεικόνιση θραύσης, κύριας ρωγμής.	45
Εικόνα 2.5: Κύρια μέρη γυάλινης φιάλης	46
Εικόνα 2.6: Ο Κόφτης που χρησιμοποιήθηκε για τη μορφοποίηση-τετραγωνοποίηση των δειγμάτων.	47
Εικόνα 2.7: Γυάλινα δείγματα τοποθετημένα μέσα με μεταλλικό συρμάτινο πλέγμα, στο εσωτερικό του θαλάμου γήρανσης πριν τη λειτουργία ενός κύκλου.	47
Εικόνα 2.8: Ανοιχτός και κλειστός Θάλαμος Γήρανσης Atlas SC340 MHG.	48
Εικόνα 2.9: Χρωματόμετρο DRLange Labor-Ladestation LDV20-11	49
Εικόνα 2.10: Απεικόνιση μέτρησης τιμής με το χρωματόμετρο με βάση την εξωτερική πλευρά του δείγματος	50
Εικόνα 2.11: Καταγραφή των τιμών ΔΕ από το χρωματόμετρο για το άσπρο καινούριο χρώμα.	54
Εικόνα 2.12: Καταγραφή των τιμών ΔΕ από το χρωματόμετρο για το πράσινο καινούριο χρώμα.	55
Εικόνα 2.13: Καταγραφή των τιμών ΔΕ από το χρωματόμετρο για το καφέ καινούριο χρώμα.	56
Εικόνα 2.14: Καταγραφή των τιμών ΔΕ από το χρωματόμετρο για το μπλε καινούριο χρώμα.	57
Εικόνα 2.15: Καταγραφή των τιμών ΔΕ από το χρωματόμετρο για το άσπρο ανακυκλωμένο χρώμα.	58
Εικόνα 2.16: Καταγραφή των τιμών ΔΕ από το χρωματόμετρο για το πράσινο ανακυκλωμένο χρώμα.	59
Εικόνα 2.17: Καταγραφή των τιμών ΔΕ από το χρωματόμετρο για το καφέ ανακυκλωμένο χρώμα.	60
Εικόνα 2.18: Καταγραφή των τιμών ΔΕ από το χρωματόμετρο για το μπλε ανακυκλωμένο χρώμα.	61
Εικόνα 2.19: Τριβέας pulverisette 2 Fritsch	63

Εικόνα 2.20: Διάταξη χημικής διάβρωσης αποδιοργανωμένη (αριστερά), διάταξη χημικής διάβρωσης οργανωμένη και σε λειτουργία (δεξιά).	64
Εικόνα 2.21: Καταγραφή των ml H ₂ SO ₄ που καταναλώθηκαν για το διάλυμα του άσπρου καινούριου δείγματος	66
Εικόνα 2.22: Καταγραφή των ml H ₂ SO ₄ που καταναλώθηκαν για το διάλυμα του πράσινου καινούριου δείγματος	67
Εικόνα 2.23: Καταγραφή των ml H ₂ SO ₄ που καταναλώθηκαν για το διάλυμα του καφέ καινούριου δείγματος	68
Εικόνα 2.24: Καταγραφή των ml H ₂ SO ₄ που καταναλώθηκαν για το διάλυμα του μπλε καινούριου δείγματος	69
Εικόνα 2.25: Καταγραφή των ml H ₂ SO ₄ που καταναλώθηκαν για το διάλυμα του άσπρου ανακυκλωμένου δείγματος	70
Εικόνα 2.26: Καταγραφή των ml H ₂ SO ₄ που καταναλώθηκαν για το διάλυμα του πράσινου ανακυκλωμένου δείγματος	71
Εικόνα 2.27: Καταγραφή των ml H ₂ SO ₄ που καταναλώθηκαν για το διάλυμα του καφέ ανακυκλωμένου δείγματος	72
Εικόνα 2.28: Καταγραφή των ml H ₂ SO ₄ που καταναλώθηκαν για το διάλυμα του μπλε ανακυκλωμένου δείγματος	73
Εικόνα 2.29: Διάταξη σκληρομέτρησης-Μικροσκληρομέτρησης Wilson Instruments	75
Εικόνα 2.30: Διάταξη Μικροσκληρομέτρησης κατά Vickers – τοποθέτηση και στερέωση δείγματος.	76
Εικόνα 2.31: Ρομβοειδές αποτύπωμα τετραγωνικής πυραμίδας και μέτρηση διαγωνίων δ ₁ και δ ₂ .	77
Εικόνα 2.32: Καταγραφή της τιμής της σκληρότητας (HV) στο άσπρο καινούριο δείγμα.	78
Εικόνα 2.33: Καταγραφή της τιμής της σκληρότητας (HV) στο πράσινο καινούριο δείγμα.	79
Εικόνα 2.34: Καταγραφή της τιμής της σκληρότητας (HV) στο καφέ καινούριο δείγμα.	80
Εικόνα 2.35: Καταγραφή της τιμής της σκληρότητας (HV) στο μπλε καινούριο δείγμα.	81
Εικόνα 2.36: Καταγραφή της τιμής της σκληρότητας (HV) στο άσπρο ανακυκλωμένο δείγμα.	82
Εικόνα 2.37: Καταγραφή της τιμής της σκληρότητας (HV) στο πράσινο ανακυκλωμένο δείγμα.	83
Εικόνα 2.38: Καταγραφή της τιμής της σκληρότητας (HV) στο καφέ ανακυκλωμένο δείγμα.	84
Εικόνα 2.39: Καταγραφή της τιμής της σκληρότητας (HV) στο μπλε ανακυκλωμένο δείγμα.	85

Ευρετήριο Πινάκων	Σελίδα
<u>Πίνακας 1.1:</u> Ταξινόμηση οξειδίων αναλόγως του ρόλου τους στην υαλώδη δομή	12
<u>Πίνακας 1.2:</u> Χαρακτηρισμός τριών συστάσεων υάλου σε όρους % w/w περιεχομένου δομικών – ενδιάμεσων – τροποποιητικών οξειδίων	13
<u>Πίνακας 1.3:</u> Κύρια συστατικά γυαλιού Na ₂ O – CaO – SiO ₂	15
<u>Πίνακας 1.4:</u> Δευτερεύοντα συστατικά γυαλιού Na ₂ O – CaO – SiO ₂	15
<u>Πίνακας 1.5:</u> Σύσταση γυαλιού Na ₂ O-CaO- SiO ₂	16
<u>Πίνακας 1.6:</u> Συνιστώμενο μέγεθος κόκκων ανά πρώτη ύλη	16
<u>Πίνακας 1.7:</u> Συσχετισμός χρωμοφόρων οξειδίων με το χρωματισμό του γυαλιού.	18
<u>Πίνακας 1.8:</u> Ιδιότητες γυαλιού ανά επιστημονικό πεδίο	19
<u>Πίνακας 2.1:</u> Καταγραφή των μέσων τιμών θερμοκρασίας για τα έτη 2008-2012.	37
<u>Πίνακας 2.2:</u> Καταγραφή των μέσων τιμών θερμοκρασίας για τα έτη 2008-2012.	38
<u>Πίνακας 2.3:</u> Καταγραφή των μέγιστων και ελάχιστων τιμών θερμοκρασίας για τα έτη 2008-2012.	39
<u>Πίνακας 2.4:</u> Καταγραφή των μέσων τιμών υγρασίας για τα έτη 2008-2012.	39
<u>Πίνακας 2.5:</u> Καταγραφή των μέσων τιμών υγρασίας για τα έτη 2008-2012 ομαδοποιημένα σε εποχές.	40
<u>Πίνακας 2.6:</u> Καταγραφή των μέγιστων και ελάχιστων τιμών υγρασίας για τα έτη 2008-2012.	40
<u>Πίνακας 2.7:</u> Οι συνθήκες λειτουργίας του θαλάμου για τις καλοκαιρινές συνθήκες που επικρατούν τους καλοκαιρινούς μήνες του έτους.	41
<u>Πίνακας 2.8:</u> Οι συνθήκες λειτουργίας του θαλάμου για τις χειμερινές συνθήκες που επικρατούν τους καλοκαιρινούς μήνες του έτους.	41
<u>Πίνακας 2.9:</u> Οι συνθήκες λειτουργίας του θαλάμου για την κυκλική διαδρομή.	42
<u>Πίνακας 2.10:</u> Καταγραφή των τιμών L*,a*,b* μέσω του χρωματομέτρου για τα δείγματα αναφοράς.	51
<u>Πίνακας 2.11:</u> Καταγραφή των τιμών L*,a*,b* μέσω του χρωματομέτρου και υπολογισμός του ΔΕ για τον 1 ^ο Κύκλο.	51
<u>Πίνακας 2.12:</u> Καταγραφή των τιμών L*,a*,b* μέσω του χρωματομέτρου και υπολογισμός του ΔΕ για τον 2 ^ο Κύκλο.	52
<u>Πίνακας 2.13:</u> Καταγραφή των τιμών L*,a*,b* μέσω του χρωματομέτρου και υπολογισμός του ΔΕ για τον 3 ^ο Κύκλο.	52
<u>Πίνακας 2.14:</u> Καταγραφή των τιμών L*,a*,b* μέσω του χρωματομέτρου και υπολογισμός του ΔΕ για τον 4 ^ο Κύκλο.	53
<u>Πίνακας 2.15:</u> Καταγραφή των τιμών L*,a*,b* μέσω του χρωματομέτρου και υπολογισμός του ΔΕ για την κυκλική διαδρομή.	53
<u>Πίνακας 2.16:</u> Καταγραφή των ml του διηθήματος χημικής διάβρωσης για όλους τους κύκλους μετεωρολογικών δεδομένων.	65
<u>Πίνακας 2.17:</u> Καταγραφή των τιμών της σκληρότητας για όλους τους κύκλους μετεωρολογικών δεδομένων.	77
<u>Πίνακας 2.18:</u> Συμπεράσματα-προτάσεις με το πρόγραμμα που συνίσταται σε μία βιομηχανία να δραστηριοποιείται ανά μήνες με συγκεκριμένα χρώματα.	92
<u>Πίνακας 2.19:</u> Υπόμνημα και συντομογραφίες του πίνακα 2.18	93

Γιατί γυάλινη συσκευασία;

Τα πρώτα γυάλινα αντικείμενα ήταν επιτραπέζια ή διακοσμητικά. Στα χρόνια, που ακολούθησαν το γυαλί καθιερώθηκε ως ένα από τα βασικά υλικά συσκευασίας τροφίμων και ποτών.

Υπάρχει πληθώρα λόγων που δικαιολογούν την υπεροχή της γυάλινης συσκευασίας έναντι όλων των υπολοίπων. Το γυαλί είναι ^[15]:

- ✓ Χημικά αδρανές,
- ✓ Απόλυτα αδιαπέραστο από τους μικρο-οργανισμούς και το οξυγόνο,
- ✓ Απόλυτα στεγανό στα αέρια και τα υγρά,
- ✓ Δεν προσδίδει οσμές ή γεύσεις στο προϊόν που φιλοξενεί,
- ✓ Διαφυλάσσει καλύτερα από κάθε άλλη συσκευασία την υγρασία, την πυκνότητα, την γεύση και το άρωμα του προϊόντος που φιλοξενεί,
- ✓ Διαθέτει καλή μηχανική και θερμική αντίσταση,
- ✓ Είναι διαφανές, επιτρέποντας οπτική προσπέλαση στο προϊόν που πρόκειται να καταναλωθεί,
- ✓ Προσδίδει καλύτερη εικόνα από οποιοδήποτε άλλο υλικό συσκευασίας, υπερτονίζοντας την αγνότητα του προϊόντος
- ✓ Κατασκευάζεται από απόλυτα φυσικές πρώτες ύλες, και μπορεί να επαναχρησιμοποιηθεί πολλές φορές
- ✓ Είναι 100% ανακυκλώσιμο και δε μολύνει, συμβάλλοντας έτσι στον σεβασμό και την προστασία του περιβάλλοντος και στην εξοικονόμηση ενέργειας,
- ✓ Σε καφέ ή πράσινο χρώμα, μπορεί να σταματήσει την υπεριώδη ακτινοβολία, ώστε να αποφεύγεται η αλλοίωση των περιεχομένων προϊόντων.
- ✓ Αποστειρώνεται και παστεριώνεται ώστε να διατηρεί επί μακρόν τα προϊόντα,
- ✓ Είναι οικονομικό, όταν τα πλεονεκτήματά του ισοσταθμίζονται με άλλες συσκευασίες
- ✓ Η γυάλινη συσκευασία όμως, πέρα από τον «προστατευτικό» της ρόλο, έχει και χαρακτήρα επικοινωνιακό. Αναμφισβήτητα, δεν υπάρχει ιδανικότερος τρόπος προβολής ενός προϊόντος από μία ελκυστική συσκευασία.

1. ΘΕΩΡΗΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ

1.1 Δομή και σύσταση του γυαλιού

Εισαγωγή

Ορισμός: Το γυαλί είναι το προϊόν συντήξεως ανόργανων κρυσταλλικών ενώσεων, που ψύχθηκε ταχέως, στερεοποιήθηκε χωρίς να αποκτήσει το ίδιο κρυσταλλική δομή και βρίσκεται σε άμορφη στερεή κατάσταση. Αν συγκριθεί το υλικό του γυαλιού με τους κρυστάλλους διαφόρων άλλων κρυσταλλικών υλικών, η δομή του γυαλιού στερείται μιας κανονικής και γεωμετρικής τοποθέτησης των ατόμων των διαφόρων στοιχείων μέσα στο δίκτυο του σχηματισμού των ατόμων. Για το λόγο αυτό χρησιμοποιείται ο όρος «δίκτυο», όταν αναφερόμαστε στο υλικό του γυαλιού επειδή είναι άμορφο στερεό, αντί του όρου «πλέγμα», που αναφέρεται σε κρυσταλλικό στερεό.

Το γυαλί θεωρείται, σαν μια σκληρή γυαλιστερή διαφανής ουσία, με αρκετά υψηλή θερμοκρασία τήξης, σχετικά αδιάλυτη στο νερό και σε άλλα κοινά διαλυτικά, ως το προϊόν τήξης ανόργανων υλικών, τα οποία, όπως προαναφέρθηκε, έχουν ψυχθεί κάτω από δύσκολες συνθήκες, χωρίς να κρυσταλλοποιηθούν ^[2]. Το γυαλί είναι σκληρό, δηλαδή ένα υλικό, που πρακτικά δεν μεταβάλλει το σχήμα του εάν εφαρμοσθούν σε αυτό μηχανικές καταπονήσεις μικρής εντάσεως, του οποίου το ιξώδες είναι ίσο ή μεγαλύτερο από περίπου 10^{15} poise (συγκριτικά το ιξώδες του νερού σε θερμοκρασία δωματίου είναι 0,01 poise). Κατά τον Zachariassen (1932), τα άτομα στο γυαλί συνδέονται μεταξύ τους με ισχυρές, δυνάμεις, ίδιες με εκείνες στους κρυστάλλους. Το γυαλί περιγράφεται ως ένα πολύ ψυχρό υγρό, όταν αυτό βρίσκεται κάτω από τη θερμοκρασία της υαλώδους μετάπτωσης (T_g). ^[2]

Το διοξείδιο του πυριτίου (SiO_2) τήκεται στη θερμοκρασία των $1726\text{ }^\circ C$, στην οποία σχηματίζεται η πυριτύαλος. Όμως για την κατασκευή ενός εκμεταλλεύσιμου γυαλιού, είναι ανάγκη να προστεθούν διάφορα οξειδία, τα οποία δρουν ως τροποποιητές δικτύου, σταθεροποιητές δικτύου και χρωστικές ουσίες και τα οποία προσδιορίζουν τη δομή του λαμβανόμενου προϊόντος.

1.1.1 Γυαλί Νατρίου-Ασβεστίου (Soda Lime Glass)

Η πλειοψηφία των εμπορικών γυαλιών, μπουκάλια και βάζα αποτελούνται από γυαλί νατρίου-ασβεστίου (Soda Lime Glass). Το γυαλί νατρίου-ασβεστίου είναι ο πιο κοινός τύπος παραγόμενου γυαλιού για γυάλινα δοχεία (φιάλες και βάζα), για ποτά, τρόφιμα, και άλλα είδη βασικών προϊόντων.

Μια εμπορική σύνθεση γυαλιού ασβεστίου-νατρίου αποτελείται από μια ανάμιξη επτά έως δώδεκα συστατικών. Τα κύρια συστατικά είναι άμμος, μαρμαρόσκονη, δολομίτης, σόδα και αστρίοι που αποτελούν, την πλειοψηφία των πρώτων υλών που χρησιμοποιούνται στην παραγωγή γυαλιού.

Το μείγμα από τα παραπάνω υλικά, μόλις παρασκευαστεί τροφοδοτείται σε φούρνους έψησης γυαλιού, όπου οι θερμοκρασία συχνά ξεπερνά τους $1500\text{ }^\circ C$. Αξίζει να αναφερθεί ότι, η άμμος μαλακώνει και λιώνει σε θερμοκρασίες πάνω από τους $2000\text{ }^\circ C$, όμως η προσθήκη ανθρακικού νατρίου (soda) βοηθά στη μείωση του σημείου τήξεως στους $1000\text{ }^\circ C$, καθιστώντας

το πιο εύκολα διαχειρίσιμο αλλά και πιο οικονομικά βιώσιμο. Το ανθρακικό νάτριο (soda) όμως, κάνει το γυαλί υδατοδιαλυτό, μαλακό και όχι και τόσο ανθεκτικό. Έτσι χρησιμοποιείται ο ασβεστόλιθος, που δρα ως σταθεροποιητής και αυξάνει την σκληρότητα και την χημική ανθεκτικότητα του γυαλιού.

Τέλος το γυαλί νατρίου-ασβεστίου είναι σχετικά φθηνό στην παραγωγή, χημικά σταθερό, ικανοποιητικά σκληρό, και εξαιρετικά λειτουργικό, επειδή είναι ικανό να μαλακώσει εκ νέου, να λιώσει και να ξαναχρησιμοποιηθεί πολλές φορές, κάτι που το καθιστά ιδανικό για ανακύκλωση. Οι παραπάνω ιδιότητες το καθιστούν κατάλληλο για την κατασκευή ενός ευρέως φάσματος προϊόντων γυαλιού, συμπεριλαμβανομένων των φιαλών.^[16]

1.1.2 Δομικά συστατικά του γυαλιού

Τα στοιχεία του περιοδικού πίνακα, που περιέχονται σε σχετικά μεγάλες ποσότητες, στη σύσταση ενός γυαλιού, είναι το πυρίτιο, το βόριο ή ο φώσφορος. Τα στοιχεία αυτά χαρακτηρίζονται ως «δομικά στοιχεία υάλου» (glass forming elements) ή σε μορφή οξειδίων ως «δομικά οξείδια υάλου». Τέτοια στοιχεία, που είναι απαραίτητα, για το σχηματισμό υαλώδους δομής ονομάζονται «κατασκευαστές υάλου» (glass former). Οξείδια, που από μόνα τους δεν σχηματίζουν γυαλί, αλλά το επιτυγχάνουν, όταν τακούν με κατάλληλη ποσότητα ενός δεύτερου οξειδίου ονομάζονται «ενδιάμεσα» (intermediates) και αυτά, που δεν έχουν την τάση να σχηματίσουν γυαλί ονομάζονται «τροποποιητές» (modifiers), που σημαίνει ότι τέτοια οξείδια τροποποιούν τις ιδιότητες του γυαλιού, στο οποίο είναι παρόντα^[1].

<u>Πίνακας 1.1:</u> Ταξινόμηση οξειδίων αναλόγως του ρόλου τους στην υαλώδη δομή		
ΔΟΜΙΚΑ (Glass Formers)	ΕΝΔΙΑΜΕΣΑ (Intermediates)	ΤΡΟΠΟΠΟΙΗΤΙΚΑ (Modifiers)
B ₂ O ₃	Al ₂ O ₃	MgO
SiO ₂	V ₂ O ₅	Li ₂ O
GeO ₂	TeO ₂	BaO
P ₂ O ₅	MoO ₂	CaO
Sb ₂ O ₃	SeO ₂	SrO
As ₂ O ₅	Bi ₂ O ₃	Na ₂ O
	WO ₃	K ₂ O

Ο διαχωρισμός των οξειδίων γίνεται με βάση την πιο κλασική θεωρία δομής των υάλων, που διατυπώθηκε το 1932 από τον Zachariasen και υποστηρίζει ότι οι θεμελιακοί κανόνες της κρυσταλλοχημείας εφαρμόζονται και στα πυριτικά γυαλιά, όπως και στις ενώσεις πυριτίου^[3]. Πιο συγκεκριμένα, θεώρησε ότι τα οξείδια έχουν τη σχετική ικανότητα, να σχηματίσουν γυαλί και κατέληξε ότι η συνθήκη, για την κατασκευή γυαλιού έγκειται στο ότι μια ουσία μπορεί να σχηματίσει εκτεταμένα τρισδιάστατα πλέγματα, χωρίς περιοδικότητα, που να περιέχουν ενέργεια ανάλογη αυτής ενός κρυσταλλικού πλέγματος.

Σύμφωνα με τη θεωρία αυτή οι προϋποθέσεις, για το σχηματισμό ενός τέτοιου ακανόνιστου πλέγματος, που οδηγεί στη δημιουργία γυαλιού είναι οι ακόλουθες ^[1]:

- 1.) το οξείδιο να σχηματίζει πολυέδρες μονάδες,
- 2.) τα πολυέδρα αυτά να μοιράζονται το πολύ μια γωνία,
- 3.) τα ανιόντα (π.χ. O^{2-} , S^{2-} , F^-), να μη συνδέουν περισσότερα των δύο κεντρικών ατόμων, έτσι ώστε να σχηματίζουν γέφυρες μεταξύ των δύο πολυέδρων,
- 4.) οι γωνίες των πολυέδρων να μην ξεπερνούν τις έξι και
- 5.) τουλάχιστον 3 γωνίες, να συνδέονται με γειτονικά πολυέδρα.

Σχεδόν κάθε σύσταση γυαλιού μπορεί να περιγραφεί με όρους σχετικούς με δομικά, ενδιάμεσα και τροποποιητικά οξείδια, τα οποία ταξινομούνται σε αυτές τις κατηγορίες ανάλογα με το βαθμό, που ικανοποιούν τις προϋποθέσεις σχηματισμού υάλου της θεωρίας του Zachariasen.

Η θεωρία του Zachariasen επιβεβαιώθηκε από το Warren (1933 – 1938), μετά από αναλύσεις με ακτίνες Χ. Αναλυτικότερα, επιβεβαιώθηκε ότι για το σχηματισμό του γυαλιού από οξείδια της μορφής R_xO_y ^[2]:

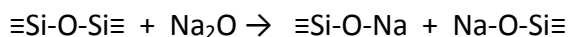
Ένα άτομο οξυγόνου δεν ενώνεται με περισσότερα από δύο άτομα R.

Ο αριθμός των ατόμων του οξυγόνου, που περιβάλλουν ένα άτομο R πρέπει να είναι μικρός, περίπου 3 ή 4.

Τα πολυέδρα του οξυγόνου διαχωρίζονται μεταξύ τους με γωνίες, παρά με ακμές.

Τουλάχιστον τρεις γωνίες σε κάθε πολυέδρο οξυγόνου πρέπει να διαχωρίζονται.

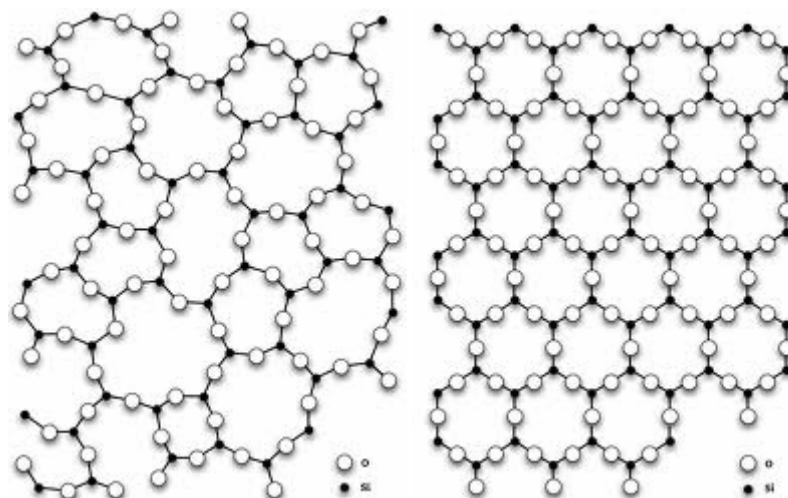
Η αρχή για το σχηματισμό του δικτύου γίνεται με αντιδράσεις μεταξύ των ομάδων Si-O-Si και του Na_2O , σύμφωνα με:



Πίνακας 1.2: Χαρακτηρισμός τριών συστάσεων υάλου σε όρους % w/w περιεχομένου δομικών – ενδιάμεσων – τροποποιητικών οξειδίων

	1	2	3
SiO ₂	81	72	70
Al ₂ O ₃	2	2	-
B ₂ O ₃	12	-	10
CaO	-	6	-
MgO	-	3	-
BaO	-	-	3
Na ₂ O	5	16	8
K ₂ O	-	1	9
Δομικά	93	72	80
Ενδιάμεσα	2	2	-
Τροποποιητικά	5	26	20

Το πιο κοινό οξείδιο κατασκευαστής υαλώδους δομής είναι το διοξείδιο του πυριτίου (SiO_2). Τα δίκτυα των τετραεδρικών SiO_4 σε κρυσταλλικό και άμορφο SiO_2 φαίνονται στην παρακάτω εικόνα.



Εικόνα 1.1:

Αριστερά: Δίκτυο άμορφου διοξειδίου του πυριτίου,
Δεξιά: Δίκτυο κρυσταλλικού διοξειδίου του πυριτίου

1.1.3 Πρώτες ύλες γυαλιού

Το κοινό γυαλί περιέχει διοξείδιο του πυριτίου, οξείδιο του ασβεστίου και οξείδιο του νατρίου (SiO_2 , CaO , Na_2O). Σε κατάσταση τήξης, θεωρείται ότι περιέχει κατιόντα νατρίου (Na^+), ασβεστίου (Ca^{2+}) και πυριτικά ανιόντα (SiO_4^{4-}). Κατά την ψύξη τα ανιόντα παράγουν ένα τρισδιάστατο στερεό δίκτυο, το οποίο, σε αντίθεση με το κρυσταλλικό πλέγμα, δεν παρουσιάζει κανονικές σταθερές θέσεις ιόντων. Παρόλα αυτά, τα τετράεδρα SiO_4^{4-} παραμένουν, οι βασικές δομικές μονάδες^[2].

Το γυαλί αποτελείται από οξείδια και γι' αυτό οι αναγκαίες πρώτες ύλες είναι οι ίδιες: οξείδια ή ενώσεις, που αποσυντίθενται κατά την έψηση δίνοντας οξείδια. Κατά συνέπεια το ίδιο οξείδιο μπορεί να εισαχθεί με διάφορες μορφές και να βρίσκεται στο γυαλί ξεκινώντας από διαφορετικές πρώτες ύλες.

Μια εμπορική σύνθεση γυαλιού αποτελείται από μια ανάμιξη επτά έως δώδεκα συστατικών. Τα κύρια συστατικά είναι άμμος, μαρμαρόσκονη, δολομίτης, σόδα και άστριοι. Τα υπόλοιπα δευτερεύοντα συστατικά προστίθενται, για να προσδώσουν στο γυαλί διάφορα ποιοτικά χαρακτηριστικά, όπως^[1,4]:

α) Διαυγαστικά γυαλιού: Θεικό νάτριο, νιτρικό νάτριο, χλωριούχο νάτριο κλπ.

β) Αποχρωστικά γυαλιού: σελήνιο, κοβάλτιο, διοξείδιο του μαγγανίου, έρβιο, δημήτριο και νεοδήμιο.

γ) Χρωστικά γυαλιού: οξείδια ή άλατα του σιδήρου, κοβαλτίου, χρωμίου, νικελίου και μαγγανίου.

δ) Οξειδοαναγωγικά στοιχεία: άνθρακας, καλουμίτης, θεικό νάτριο κλπ..

Στον ακόλουθο πίνακα παρατίθενται αναλυτικά τα κύρια συστατικά, για την παρασκευή γυαλιών νατρίου-ασβεστίου-πυριτίου ^[1].

<u>Πίνακας 1.3:</u> Κύρια συστατικά γυαλιού Na ₂ O – CaO – SiO ₂		
ΟΝΟΜΑΣΙΑ	ΚΥΡΙΑ ΣΥΤΑΤΙΚΑ	(% w/w) στις α' ύλες
Άμμος	SiO ₂	57 -58
Σόδα	Na ₂ CO ₃	18 - 20
Ασβεστόλιθος	CaCO ₃	8 - 14
Δολομίτης	CaCO ₃ - MgCO ₃	1 – 6
Άστριοι	K ₂ (Na ₂)O –Al ₂ O ₃ - 6 SiO ₂	3 - 4

Τα συστατικά, αυτά καλύπτουν τις ανάγκες του γυαλιού σε δομικά, σταθεροποιητικά συστατικά και ρευστοποιητές (ευτηκτικές ουσίες) ^[6].

Στον πίνακα, που ακολουθεί, παρατίθενται τα δευτερεύοντα συστατικά, για την Παρασκευή γυαλιών νατρίου-ασβεστίου-πυριτίου, που είναι απαραίτητα, για το χρωματισμό, τον αποχρωματισμό και την επίτευξη των επιζητούμενων οξειδοαναγωγικών συνθηκών ανά περίπτωση ^[1].

<u>Πίνακας 1.4:</u> Δευτερεύοντα συστατικά γυαλιού Na ₂ O – CaO – SiO ₂		
ΟΝΟΜΑΣΙΑ	ΚΥΡΙΑ ΣΥΤΑΤΙΚΑ	(% w/w) στις α' ύλες
Καλουμίτης	SiO ₂ , Al ₂ O ₃ , CaO, CaS	1 -5
Θειικό νάτριο	Na ₂ SO ₄	< 1
Χρωμίτης	Cr ₂ O ₃ *FeO	0 - 0,6
Οξείδιο σιδήρου	Fe ₂ O ₃	0 - 0,3
Άνθρακας	C	0 - 0,3
Αποχρωστικά	Se, Co	0 – 0,0005

Σε όλες τις αναμειξεις χρησιμοποιείται και γυαλί ανακύκλωσης ίδιου χρώματος.

Οι συστάσεις των γυαλιών νατρίου – ασβεστίου – πυριτίου (soda-lime-glass) εκφρασμένες σε οξείδια εμπεριέχονται στον ακόλουθο πίνακα, χρησιμοποιώντας τους συντελεστές υαλοποίησης του παραπάνω πίνακα.

Πίνακας 1.5: Σύσταση γυαλιού Na ₂ O-CaO- SiO ₂	
Οξείδιο πυριτίου (SiO ₂)	70 -73 %
Οξείδιο νατρίου (Na ₂ O)	12 – 14 %
Οξείδιο ασβεστίου (CaO)	9 – 12 %
Οξείδιο μαγνησίου (MgO)	0,2 – 3,5 %
Οξείδιο αργιλίου (Al ₂ O ₃)	1 – 4 %
Οξείδιο καλίου (K ₂ O)	0,3 - 1,5 %
Χρωστικά κ.ά.	0,1 -0,5 %

Η κοκκομετρία των βασικών πρώτων υλών παίζει σημαντικό ρόλο στην παραγωγική διαδικασία και ειδικότερα στην αποτελεσματικότητα της έψησης. Τα χονδρόκοκκα υλικά δεν τήκονται πλήρως και διατηρούνται υπό τη μορφή μικρών εγκλεισμάτων στο τελικό προϊόν, ενώ τα πολύ λεπτόκοκκα υλικά διαφεύγουν με τη μορφή σκόνης ή αντιδρούν ταχύτατα στο τήγμα δημιουργώντας ένα επιφανειακό άφρισμα, που παρεμποδίζει την ομαλή ροή θερμότητας στη δεξαμενή έψησης^[1].

Η άμμος, που χρησιμοποιείται, για την κατασκευή του γυαλιού αποτελείται κυρίως από κόκκους χαλαζία (quartz grains). Η άμμος είναι επιθυμητό να είναι κατά το δυνατό λεπτότερη, για να διαλύεται ταχέως στο τήγμα, όμως σε ακραίες περιπτώσεις μπορεί να συσσωματωθεί και να διαχωριστεί από τα άλλα συστατικά, ενώ επιπροσθέτως δημιουργεί δυσκολίες στη διαύγαση του τήγματος. Για τον ίδιο ακριβώς λόγο, ο ασβεστόλιθος και ο δολομίτης χρησιμοποιούνται σε χονδρότερη κοκκομετρία από ότι η άμμος και η σόδα^[4].

Τα όρια μεγέθους κόκκων, για κάθε πρώτη ύλη, που λαμβάνουν υπ' όψιν τους ανωτέρω παράγοντες συνοψίζονται στον παρακάτω πίνακα^[1].

Πίνακας 1.6: Συνιστώμενο μέγεθος κόκκων ανά πρώτη ύλη	
ΠΡΩΤΗ ΥΛΗ	ΔΙΑΤΟΜΗ (mm)
Άμμος	0,1 – 0,5
Ανθρακική σόδα	0,1 – 2
Μάρμαρο	0,15 – 3
Δολομίτης	0,15 – 3
Νεφελίνης	0,1 – 0,6
Καλουμίτης	0,1 – 1
Θεικό νάτριο	0,06 – 0,3
Χρωμίτης	< 0,045
Σίδηρος	< 0,038
Άνθρακας	< 0,1

1.2 Το χρώμα στο γυαλί

1.2.1 Εισαγωγικά για το χρώμα στο γυαλί.

Κατά κανόνα τα ιόντα που χρωματίζουν ένα γυαλί είναι αυτά των στοιχείων μεταπτώσεως (Fe, Mn, Ni, Cu, Co, Cr, κλπ.), τα οποία εμπεριέχουν ηλεκτρόνια της 3d στοιβάδας που αλλάζουν εύκολα ενεργειακή στάθμη. Τα διεγερθέντα αυτά ηλεκτρόνια βρίσκονται υπό την επίδραση τόσο των δικών τους πυρήνων όσο και των ιόντων του πλέγματος από τα οποία περιβάλλονται. Ομάδες τέτοιων ιόντων στην μελέτη του χρώματος ονομάζονται σύμπλοκα (ligands), εξαιτίας της ομοιότητας της διαδικασίας απορρόφησης στο γυαλί με την διαδικασία απορρόφησης των συμπλόκων των αλάτων των 3d στοιχείων στα υδατικά διαλύματα.^[7]

Η θέση που έχει ένα ιόν στο πλέγμα έχει μεγάλη σημασία στα χρωματιστά γυαλιά. Η απορρόφηση φωτός ενός ιόντος εξαρτάται από τα περιβάλλοντα ιόντα του και από την θέση του στο δίκτυο. Τα ποικίλα χρώματα του νικελίου, του κοβαλτίου, του χαλκού και του τρισθενούς σιδήρου οφείλονται κυρίως σε διαφορετικές θέσεις που παίρνουν αυτά τα ιόντα σε γυαλιά διαφορετικής βάσης. Δεν είναι δυνατό να καθορισθούν γενικοί κανόνες για την επίδραση τους αλλά φαίνεται ότι όταν ένα ιόν έχει θέση δομικού συστατικού του πλέγματος προκαλεί πιο έντονη απορρόφηση φωτός από το ίδιο ιόν σε θέση συμπληρωματικού συστατικού του πλέγματος. Η απορρόφηση φωτός από ιόντα στοιχείων μετάπτωσης περικλείει ένα μετασχηματισμό των ηλεκτρονιακών τροχιών τους.

1.2.2 Τα βασικά χρώματα που παράγονται σε μία Υαλοβιομηχανία.

Η επιλογή χρώματος διάφανων φιαλών που πρόκειται να χρησιμοποιηθούν ως συσκευασία για τρόφιμα και ποτά δεν γίνεται μόνο βάσει αισθητικών κριτηρίων, αλλά και με κριτήριο την σημασία της προστασίας του περιεχομένου τους.

Σε πολλά τρόφιμα τα οποία συσκευάζονται σε γυάλινες φιάλες, συμβαίνουν αντιδράσεις οι οποίες καταλύονται από την ηλιακή ακτινοβολία και οδηγούν στην αλλοίωση των τροφίμων και των ποτών. Για το λόγο αυτό προτιμούνται συσκευασίες με χρωματισμούς, που απορροφούν σημαντικά και προστατεύουν το τρόφιμο από τις ακτινοβολίες αυτές. Έτσι π.χ. η μπύρα κυκλοφορεί σε καφέ ή πράσινα μπουκάλια καταλλήλων χρωματικών προδιαγραφών, το ανθρακούχο νερό σε μπλε μπουκάλια κ.ο.κ. Αξίζει να σημειωθεί ότι οι έγχρωμες φιάλες δεν χρησιμοποιούνται για να προστατεύουν μόνο τρόφιμα αλλά και ουσίες όπως αντιδραστήρια, φάρμακα κ.α.

Στη συνέχεια παρατίθενται οι πιο συνηθισμένοι χρωματισμοί, που παράγονται σε μία υαλοβιομηχανία καθώς και τα κύρια οξειδία τα οποία συμμετέχουν στο χρωματισμό των φιαλών.^[7]

Λευκό Γυαλί: (flint glass): Ο σίδηρος συνυπάρχει στις πρώτες ύλες ως ακαθαρσία (π.χ. στην άμμο σε ποσοστό 0,03%) βρίσκεται και στις δύο οξειδωτικές βαθμίδες δίνοντας μια πράσινη χροιά στο γυαλί (Fe³⁺: 80%, Fe²⁺: 20%). Στην περιοχή του ορατού, που το ανθρώπινο μάτι εμφανίζει ευαισθησία, η απορρόφηση του δισθενούς σιδήρου Fe²⁺ (γαλάζια χροιά) είναι δεκαπλάσια του τρισθενούς σιδήρου Fe³⁺ (κιτρινοπράσινη χροιά). Στο γεγονός αυτό στηρίζεται ο χημικός αποχρωματισμός με ουσίες (As₂O₃, CeO₂) που οξειδώνουν το σίδηρο χωρίς οι ίδιες να χρωματίζουν το γυαλί. Ωστόσο, συνηθέστερος είναι ο φυσικός αποχρωματισμός με ουσίες (Se, CoO) που παράγουν χρώμα, το οποίο εξουδετερώνει αυτό του σιδήρου, διατηρώντας την ολική διαπερότητα του γυαλιού σταθερή σε όλο το ορατό φάσμα (σταθερή απορρόφηση όλων των

συχνότητων διατηρεί την αίσθηση του λευκού φωτός). Αξίζει να σημειωθεί πως στην περίπτωση που ο ολικός σίδηρος υπερβαίνει το 0,08% ο αποχρωματισμός γίνεται προβληματικός.

Καφέ Γυαλί: (amber glass): Ο τρισθενής σίδηρος σε συνδυασμό με θείο κάτω από αναγωγικές συνθήκες (μερική πίεση οξυγόνου 10-8 έως και 10-10 atm), που δημιουργούν ουσίες όπως ο άνθρακας, σχηματίζουν το λεγόμενο καφέ χρωμοφόρο. Δισθενής σίδηρος συνυπάρχει με το καφέ χρωμοφόρο, αλλά η απορρόφηση του τελευταίου είναι αρκετά έντονη ώστε να μην γίνεται αντιληπτός. Το θείο που τελικά εναπομένει στο γυαλί είναι κλάσμα μόνο αυτού που προστέθηκε (χαρακτηριστικές συγκεντρώσεις: ολικός σίδηρος 0,3%, κατακρατηθέν θείο 0,05%).

Πράσινο Γυαλί: (green glass): Από παλιά το σκούρο πράσινο γυαλί (dark green) κατασκευαζόταν με περιεκτικότητα Fe_2O_3 2% και MnO σε μικρό ποσοστό, έτσι ώστε να μην αποκτά το γυαλί ανεπιθύμητη μπλε χροιά. Μια πιο ανοιχτή (σμαραγδένια) απόχρωση του πράσινου είναι δυνατό να επιτευχθεί με χαμηλό περιεχόμενο σε σίδηρο (0,15%) και προσθήκη χρωμίου (0,10 - 0,60%), σε αυτή την περίπτωση, ο σίδηρος βρίσκεται και στις δύο οξειδωτικές του βαθμίδες, ενώ το χρώμα εμφανίζεται τρισθενές (emerald green). Με βάση το χρώμα αυτό προκύπτει μία ακόμη σημαντική απόχρωση εάν στο μίγμα προστεθεί νικέλιο και μαγγάνιο (champagne green).

Μπλε Γυαλί: (blue glass): Το μπλε γυαλί δημιουργείται προσθέτοντας σε γυαλί χαμηλής περιεκτικότητας σε σίδηρο, 0,10% CoO . Το κοβάλτιο είναι ο ισχυρότερος χρωματικός παράγοντας για την παραγωγή μπλε γυαλιών. Στα συνήθη γυαλιά το ιόν Co^{+2} περιβάλλεται από 4 ιόντα οξυγόνου και προκύπτουν μπλε χρώματα. ^[7]

Παρατίθενται στον παρακάτω πίνακα επιγραμματικά η συσχέτιση των πιθανών αποχρώσεων του γυαλιού με τα αντίστοιχα χρωμοφόρα οξείδια:

Πίνακας 1.7: Συσχετισμός χρωμοφόρων οξειδίων με το συνήθη χρωματισμό του γυαλιού.	
Χρωμοφόρα Οξείδια	Συνήθης Χρωματισμός
Fe_2O_3	Κιτρινοπράσινο
FeO	Γαλαζοπράσινο
Cr_2O_3	Πράσινο σκούρο
CrO_3	Κίτρινο
CuO	Γαλάζιο (τυρκουάζ)
Cu_2O	Κόκκινο
CoO	Μπλε
MnO	Ανοιχτό κίτρινο
Mn_2O_3	Ιώδες (βιολετί)
NiO	Καφεπράσινο
SeO_2	Ροζ με καφέ σκιές
Συνδυασμοί οξειδίων Mn - Fe	Καφεκίτρινα χρώματα
Συνδυασμοί οξειδίων Fe - Cr - Cu - Co	Γαλαζοπράσινα πολλών αποχρώσεων

1.3 Ιδιότητες του γυαλιού:

Τα κρυσταλλικά υλικά έχουν καθορισμένη δομή, διατεταγμένη στο χώρο, σε αντίθεση με τα άμορφα υλικά τα οποία δεν ακολουθούν συγκεκριμένους κανόνες διάταξης. Σε πολύ υψηλές θερμοκρασίες όπου γυαλί είναι θερμό, διατηρεί ένα πορτοκαλί χρώμα, άγει τον ηλεκτρισμό, είναι εύπλαστο και εύκολα επεξεργάσιμο. Σε αυτή την κατάσταση, το γυαλί μπορεί να εξαερωθεί, να χυτευτεί, να υποστεί εφελκυσμό, να συμπιεστεί και να συγκολληθεί από μόνο του ^[2].

Σε θερμοκρασία δωματίου το γυαλί είναι ψυχρό, είναι διαυγές και διαφανές ή αδιαφανές. Είναι σκληρό και κατά συνέπεια εύθραυστο, όταν σπάει παράγει χαρακτηριστικό ήχο, όπως το σπάσιμο των οστρακοειδών και υπόκειται σε θραύση κάτω από απότομη μεταβολή της θερμοκρασίας και πίεσης.

Όταν μελετώνται οι φυσικές ιδιότητες ενός οποιουδήποτε γυαλιού, πρέπει να λαμβάνεται υπόψη, η θερμική του κατεργασία. Δηλαδή, το γυαλί, που ψύχεται απότομα έχει δομή, που αντιστοιχεί στην κατασκευή του.

Παρακάτω αναφέρονται συνοπτικά τόσο οι μηχανικές όσο και οι φυσικοχημικές ιδιότητες του γυαλιού. Αναλυτικότερα θα αναλυθούν οι ιδιότητες με τις οποίες ήταν μέρος του αντικειμένου της διπλωματικής. Αυτές είναι η χρωματομετρία, η χημική διάβρωση και η σκληρότητα.

Πίνακας 1.8: Ιδιότητες γυαλιού ανά επιστημονικό πεδίο		
ΠΕΔΙΟ	ΙΔΙΟΤΗΤΕΣ	
Μηχανικές Ιδιότητες	Αντοχή στην έλξη Τύπος του Young Δείκτες του Poisson Αντοχή στη συμπίεση Σκληρότητα	
Διαστολή	Δείκτες διαστολής	
Θερμικά σοκ	Αντοχή στα θερμικά σοκ	
Μάζα	Πυκνότητα Ειδική μάζα	
Οπτική	Δείκτης διάθλασης Ανάκλαση Απορρόφηση Διάδοση Χρώμα/Χρωματομετρία	
Επιφάνεια	Ένταση επιφάνειας	
Ιξώδες	Χαρακτηριστικές τιμές	
	Θερμοκρασία τήξης	10^2 poisse
	Θερμοκρασία εργασίας	10^4 poisse
	Σημείο Μαλάκυνσης	$4,2 \cdot 10^2$ poisse
	Θερμοκρασία ανόπτησης	10^{13} poisse
	Strain Point	$10^{14,5}$ poisse
Χημικό	Αντοχή στη χημική διάβρωση	
Διάφορα	Μέτρηση των εσωτερικών συνδέσμων	

1.3.1 Χρωματομετρία

Όπως έχει αναφερθεί, το χρώμα είναι μια φυσική ιδιότητα των σωμάτων, η οποία γίνεται μεν κατανοητή με απόλυτη ακρίβεια από το ανθρώπινο μάτι, πλην όμως δεν είναι δυνατό να μετρηθεί χωρίς ενόργανες μεθόδους. ^[8]

Η ακρίβεια μεγέθους αντίληψης της ιδιότητας αυτής εξαρτάται όχι μόνο από την ακρίβεια διέγερσης των φωτοευαίσθητων κυττάρων του παρατηρητή, αλλά και από τον τρόπο φωτισμού και τις συνθήκες παρατήρησης. Έτσι ένας παρατηρητής με σωστή και ακριβή όραση θα αντιλαμβάνεται κατά το ίδιο ποσοστό τυχόν αύξηση ή μείωση της έντασης του φωτός και για τα R red(κόκκινο), G green (πράσινο) και B blue (μπλε) πράγμα το οποίο όμως είναι σχεδόν αδύνατο.

Το αποτέλεσμα συνεπώς εντοπίζεται εκτός των άλλων και στην ικανότητα του φωτός να διεγείρει τα φωτοευαίσθητα κύτταρα, ώστε να γεννηθούν οι σωστές διεγέρσεις R, G και B.

Χρωματομετρία (colorimetry) είναι η επιστήμη που ασχολείται με τον ποσοτικό προσδιορισμό και την φυσική περιγραφή της ανθρώπινης αντίληψης του χρώματος.

Η χρωματομετρία ως επιστήμη εμφανίστηκε το 1930 από την Διεθνή Επιτροπή Φωτισμού CIE (Commision international de l'eclairage με συντομογραφία CIE) με την διεξαγωγή πειραμάτων οπτικής. Τα χρωματομετρικά συστήματα της CIE είναι τα μόνα παγκοσμίως αποδεκτά για την μέτρηση του χρώματος με συνέπεια όλα τα διεθνή πρότυπα να είναι βασισμένα σε αυτά που ορίζονται από αυτή.

Το χρώμα εκφράζεται από την CIE με μαθηματικές τιμές οι οποίες προκύπτουν από μαθηματικές εξισώσεις. Η προσπάθεια να προσδιοριστεί επακριβώς το χρώμα ξεκίνησε στις αρχές του 19ου αιώνα με την δημιουργία χρωματικών μοντέλων, χώρων δηλαδή που σε κάθε χρώμα αντιστοιχούν αριθμητικές συντεταγμένες. Τελικά, περίπου το 1930, η CIE εισαγάγει το χρωματικό μοντέλο RGB με βάση την αρχή των τριών διεγέρσεων του ανθρώπινου οφθαλμού στο κόκκινο (Red) στο πράσινο (Green) και στο μπλε (Blue).

Παρακάτω γίνεται αναφορά στα χρωματικά μοντέλα με βάση τα οποία γίνονται οι χρωματομετρικές αναλύσεις αλλά και ο ακριβής προσδιορισμός του χρώματος ενός υλικού.

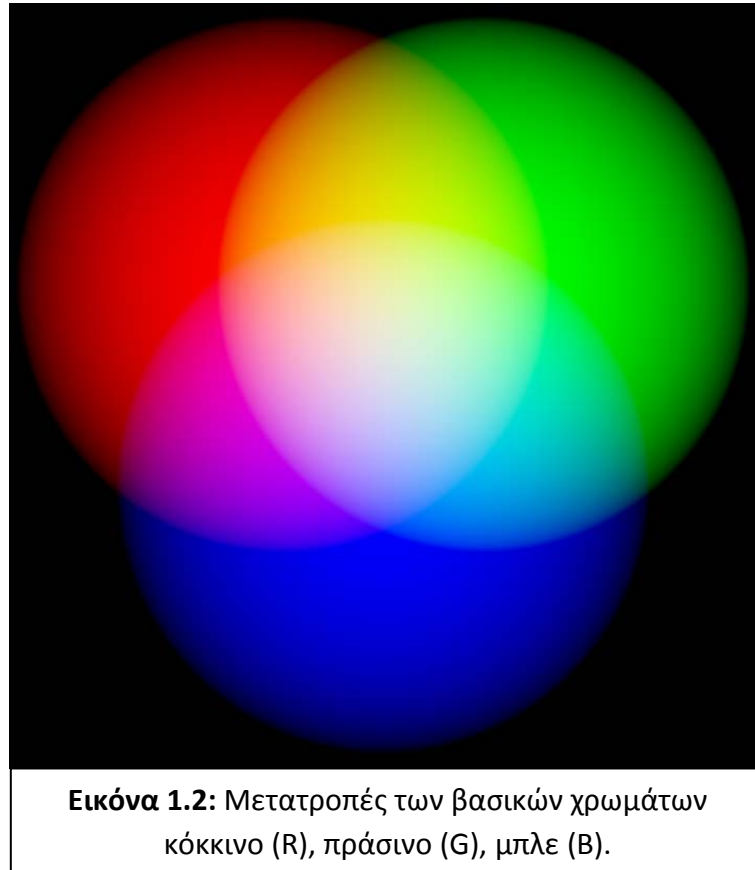
Χρωματικά μοντέλα:

1. Το χρωματικό μοντέλο RGB
2. Το χρωματικό μοντέλο CIElab.
3. Το χρωματικό μοντέλο CMY(K)
4. Το χρωματικό μοντέλο HSB

Στην παρούσα διπλωματική θα γίνει περιεκτική αναφορά στο χρωματικό μοντέλο RGB, και εκτενέστερη στο χρωματικό μοντέλο CIELab. ^[8]

1.3.1.1 Το χρωματικό μοντέλο RGB

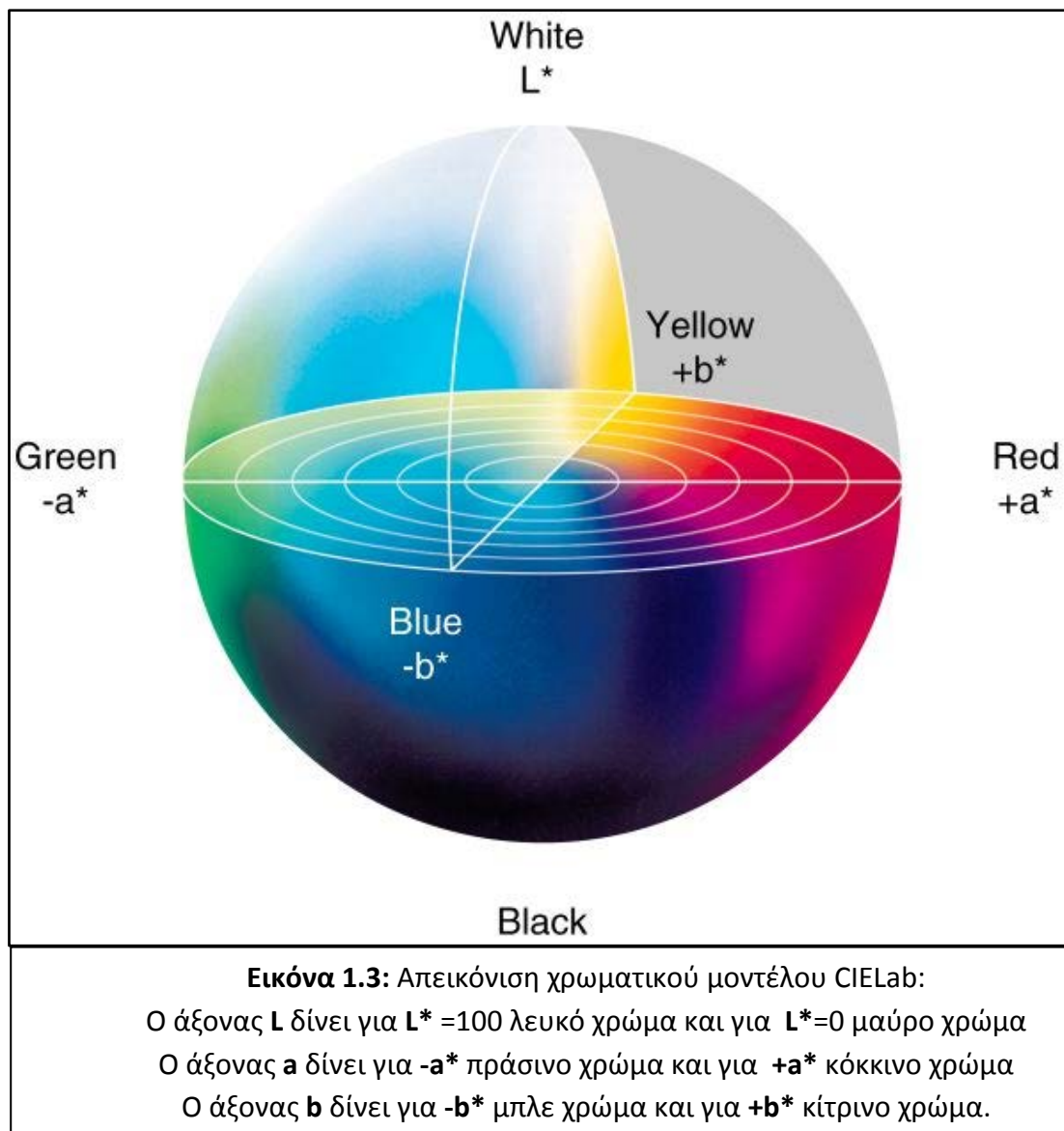
Το χρωματικό μοντέλο RGB βασίζεται στα τρία βασικά χρώματα: Κόκκινο (R), Πράσινο (G) και Μπλε (B) και στο γεγονός πως προσθέτοντας στις κατάλληλες αναλογίες τα τρία αυτά χρώματα μπορούμε να πάρουμε οποιοδήποτε άλλο. Ειδικά συνδυάζοντάς τα ανά δύο παίρνουμε τα τρία δευτερεύοντα χρώματα, Κίτρινο (Y) (Κόκκινο και Πράσινο) , Κυανούν (C) (Πράσινο και Μπλε) και Ιώδες (M) (Μπλε και Κόκκινο) όπως φαίνεται και στο σχήμα:



Η απόχρωση (hue), η φωτεινότητα (brightness) και ο κορεσμός (saturation) ενός χρώματος στο χρωματικό μοντέλο RGB εξαρτώνται και στα τρία από τις τρεις συντεταγμένες. Αλλάζοντας οποιαδήποτε από αυτές αλλάζουν και τα τρία χαρακτηριστικά του χρώματος. Αυτό αποτελεί ένα σχετικό μειονέκτημα του μοντέλου ως προς την επεξεργασία απέναντι σε άλλα. Το RGB όμως είναι πιο κοντά από κάθε άλλο μοντέλο στο επίπεδο της φυσικής λειτουργίας των μέσων απεικόνισης όπως οι τηλεοράσεις και οι οθόνες των υπολογιστών. Ένα άλλο μειονέκτημα του μοντέλου είναι ότι είναι "device dependent", εξαρτάται δηλαδή από τη συσκευή απεικόνισης με αποτέλεσμα ίδιες συντεταγμένες να δίνουν διαφορετικά χρώματα σε διαφορετικές συσκευές, ή με διαφορετικές ρυθμίσεις της ίδιας συσκευής.^[9]

1.3.1.2 Το χρωματικό μοντέλο CIE Lab

Το χρωματικό μοντέλο CIE Lab ή L^* , a^* , b^* παρουσιάστηκε από την CIE το 1976. Πρόκειται για ένα ομοιόμορφο οπτικά χρωματικό χώρο (*uniform color space*), ο οποίος προσομοιάζει καλύτερα από όλα τα χρωματικά συστήματα ή μοντέλα στην ανθρώπινη αντίληψη των χρωματικών διαφορών. Το κάθε χρώμα περιγράφεται από 3 κανάλια, ή συντεταγμένες, ή παράγοντες όπως και στον χρωματικό χώρο RGB. Στο CIE Lab χρωματικό μοντέλο, ή σύστημα, οι χρωματικές συντεταγμένες, ή χρωματικοί παράγοντες, ονομάζονται L^* , a^* και b^* , (γι' αυτό και η ονομασία) και απεικονίζονται σε τρισδιάστατο καρτεσιανό σύστημα συντεταγμένων. Ο παράγοντας L^* (Lightness) αποθηκεύει όλη την πληροφορία φωτεινότητας της εικόνας παίρνοντας τιμές από 0 (μαύρο) έως 100 (λευκό) ενώ οι παράγοντες a^* και b^* την πληροφορία χρώματος χωρίς να υπάρχουν για αυτά κάποια αριθμητικά όρια. Θετικές τιμές του a^* αντιπροσωπεύουν αποχρώσεις του κόκκινου ενώ οι αρνητικές τιμές του a^* αντιπροσωπεύουν αποχρώσεις του πράσινου. Θετικές τιμές του b^* αντιπροσωπεύουν αποχρώσεις του κίτρινου ενώ αρνητικές τιμές b^* αντιπροσωπεύουν αποχρώσεις του μπλε.^[9]



Το σημαντικότερο χαρακτηριστικό αυτού του χρωματικού μοντέλου είναι η ανεξαρτησία των πληροφοριών φωτεινότητας και χρώματος, που μας δίνει πάρα πολλές δυνατότητες. Ο παράγοντας L^* δηλαδή περιγράφει την άσπρη-μαύρη εκδοχή του προς εξέταση αντικειμένου με διευρυμένο συνήθως φάσμα.

Το μοντέλο CIE Lab είναι ένας τεράστιος χρωματικός χώρος. Είναι υπερσύνολο και του RGB και του CMYK καθώς και όλων των άλλων χρωματικών μοντέλων. Αν φτάσουμε στα όριά του, προκύπτουν χρώματα πρωτόγνωρα ή εξωπραγματικά, έξω από τις δυνατότητες πολλών συσκευών απεικόνισης. Τέλος πολύ σημαντικό είναι ότι το χρωματικό μοντέλο CIE Lab είναι 'device independent' ανεξάρτητο δηλαδή από ιδιότητες συσκευών καταγραφής ή απεικόνισης, κάτι που δεν συμβαίνει με τα υπόλοιπα χρωματικά μοντέλα.^[9]

1.3.1.3 Περίληψη της μεθόδου

Οι χρωματικές διαφορές μεταξύ των δειγμάτων αναφοράς και των υπό εξέταση δειγμάτων καθορίζονται από μετρήσεις που γίνονται με τη βοήθεια φασματοφωτόμετρου ή χρωματόμετρου. Οι ενδείξεις από την αντανάκλαση από αυτού του είδους τις συσκευές μετατρέπονται μέσω υπολογισμών σε τιμές χρωματικής κλίμακας, ή μπορούν να διαβαστούν και να υπολογιστούν άμεσα από τις συσκευές αυτές. Το μέγεθος της χρωματικής διαφοράς, υπολογίζεται από τη διαφορά τιμών της χρωματικής κλίμακας, οι οποίες αναπαριστούν τη μεταβολή στο χρώμα μεταξύ των δειγμάτων αναφοράς και των προς εξέταση δειγμάτων.^[8]

Σημασία και χρήση της Μεθόδου

Η καθιερωμένη χρωματική κλίμακα CIE, βασίζεται σε καρτεσιανές συντεταγμένες, X Y Z και σε συντεταγμένες χρωματικότητας (chromaticity coordinates) x y είναι οπτικά ανομοιόμορφες. Κάθε χρωματική κλίμακα η οποία βασίζεται στις μεταβλητές της CIE έχει σταθμιστεί μέσω κάποιων παραγόντων οι οποίοι προσδίδουν ένα βαθμό ομοιογένειας, ώστε οι χρωματικές μεταβολές, στις διάφορες περιοχές του χρωματικού φάσματος, να είναι περισσότερο συγκρίσιμες. Αντίθετα οι χρωματικές μεταβολές τις οποίες λάβαμε από τα ίδια δείγματα, τα οποία όμως εξετάστηκαν σε διαφορετικά συστήματα χρωματικής κλίμακας (εκτός του CIE lab), είναι πιθανόν να μην είναι πανομοιότυπα. Προς αποφυγή σύγχυσης οι χρωματικές διαφορές μεταξύ των δειγμάτων, θα πρέπει να συγκρίνονται μόνο όταν έχουν ληφθεί από το ίδιο σύστημα χρωματικής κλίμακας. Δεν υπάρχει κάποιος απλός παράγοντας, ο οποίος να μπορεί να μετατρέψει με ακρίβεια τις χρωματικές διαφορές που παρουσιάζονται σε ένα σύστημα χρωματικής κλίμακας, στις αντίστοιχες ενός άλλου για όλα τα χρώματα των δειγμάτων.

Οι ερευνητές που ασχολούνται με τη χρωματομετρία και τις χρωματικές διαφορές παρατήρησαν πως, σε κάθε σύστημα, το άθροισμα των τριών διανυσμάτων σε μοναδικό μετρήσιμο μέγεθος, είναι χρήσιμο ώστε να καθορίσουμε εάν το χρώμα του δείγματος βρίσκεται σε μία συγκεκριμένη απόκλιση από το δείγμα αναφοράς. Παρόλα αυτά για τον έλεγχο του παραγόμενου χρώματος είναι απαραίτητο να γνωρίζουμε όχι μόνο την απόσταση ή την απόκλιση από το πρότυπο χρώμα αλλά και την κατεύθυνση της απόκλισης αυτής. Οι πληροφορίες για την κατεύθυνση της χρωματικής διαφοράς παρέχονται εύκολα δίνοντας τις τρεις θεμελιώδεις μεταβλητές της διαφοράς αυτής.

Η επιλογή του αποδεχτού εύρους απόκλισης που έχει προκύψει από ενόργανες μετρήσεις πρέπει πάντα να συσχετίζεται, και ποιοτικά, με την οπτική αξιολόγηση του ερευνητή με βάση τους παράγοντες: απόχρωση (hue) φωτεινότητα (brightness) και κορεσμό (saturation).^[8]

Περιγραφή των εξισώσεων χρωματικής διαφοράς:

Στην παρούσα διπλωματική χρησιμοποιήθηκε η CIE 1976 L*a*b* ομοιόμορφου χρωματικού χώρου και χρωματικής διαφοράς (CIE 1976). Αυτός ο κατά προσέγγιση χρωματικός χώρος είναι μία απλουστευμένη μορφή του συστήματος χρωματικής κλίμακας των Adams-Nickerson και προκύπτει εισάγοντας τις καρτεσιανές συντεταγμένες X Y Z στις ποσότητες L*a*b* οι οποίες υπολογίζονται παρακάτω:

$$L^* = 116 \left(\frac{Y}{Y_n} \right)^{1/3} - 16$$

$$a^* = 500 \left[\left(\frac{X}{X_n} \right)^{1/3} - \left(\frac{Y}{Y_n} \right)^{1/3} \right]$$

$$b^* = 200 \left[\left(\frac{Y}{Y_n} \right)^{1/3} - \left(\frac{Z}{Z_n} \right)^{1/3} \right]$$

$$\frac{X}{X_n}, \frac{Y}{Y_n}, \frac{Z}{Z_n} > 0,01$$

Οι Τριχρωματικές φασματικές τιμές* X_n Y_n Z_n καθορίζουν το χρώμα του ερεθίσματος που υπό φυσιολογικές συνθήκες προκαλεί ένα αντικείμενο λευκού χρώματος. Συνήθως αυτό το ερέθισμα δίνεται από τη φασματική ισχύ ακτινοβολίας ενός πρότυπου φωτισμού CIE, για παράδειγμα C, D_{65} , το οποίο αντανακλάται στο μάτι του παρατηρητή από έναν τέλειο αντανακλαστικό διαχύτη. Κάτω από αυτές τις συνθήκες τα X Y Z είναι οι τριχρωματικές φασματικές τιμές* του πρότυπου φωτισμού με το $Y_n = 100$.

Η συνολική διαφορά ΔE^*_{ab} μεταξύ δύο χρωμάτων, το καθένα από τα οποία δίνεται σε μορφή L*a*b* υπολογίζεται ως εξής.

$$\Delta E^*_{ab} = [(\Delta L^*)^2 + (\Delta a^*)^2 + (\Delta b^*)^2]^{1/2}$$

Σημείωση: Ο χρωματικός χώρος που ορίζεται παραπάνω, ονομάζεται χώρος CIE 1976 L*a*b*, και η εξίσωση της χρωματικής διαφοράς, ονομάζεται τύπος CIE 1976 L*a*b*. Συνίσταται η συντομογραφία CIE Lab.

**Ορολογία που χρησιμοποιήθηκε:*

Τριχρωματικές φασματικές τιμές (tristimulus values): Τρεις τιμές ο συνδυασμός των οποίων χρησιμοποιείται για την περιγραφή ενός χρώματος και είναι οι ποσότητες των χρωμάτων αναφοράς τα οποία πρέπει να αναμειχθούν για να παραχθεί το περιγραφόμενο χρώμα. Τα χρώματα είναι το μπλε πράσινο κόκκινο (RGB).^[8]

1.3.2 Σκληρότητα

1.3.2.1 Εισαγωγή:

Η επίδραση μηχανικών, ή και θερμικών φορτίων κατά τη διάρκεια μιας κατεργασίας, επιφέρει αλλαγές στα στρώματα του υλικού κοντά στην επιφάνεια, από τις σπουδαιότερες των οποίων είναι η αλλαγή της σκληρότητας.

Στην ορυκτολογία, σκληρότητα κρυσταλλικού ορυκτού είναι η αντίσταση του υλικού αυτού στη χάραξη του από άλλο υλικό σκληρότερο.

Για τη μέτρηση της σκληρότητας των ορυκτών, το 1812 ο Mohs πρότεινε μία δεκάβαθμη κλίμακα, στην οποία ο τάλκης έχει την τιμή (1) και το διαμάντι έχει την τιμή (10). Θεωρούμε ότι ένα υλικό είναι σκληρότερο από το άλλο, όταν το σκληρό ορυκτό χαράσσει το άλλο ορυκτό και λιγότερο σκληρό, όταν το λιγότερο σκληρό χαράσσεται από το σκληρό. Ενδεικτικά ορυκτά με σκληρότητα κλίμακας 1-2 χαράσσονται με το νύχι, ορυκτά με σκληρότητα κλίμακας 1-5 με μαχαίρι, ενώ ορυκτά με σκληρότητα κλίμακας 6-10 χαράσσουν το γυαλί.

Στη φυσική μεταλλουργία, ως *σκληρότητα ενός υλικού* ορίζεται η αντίσταση που προβάλλει το υλικό αυτό, στην κάθετη διείδυση ενός άλλου σώματος μεγαλύτερης σκληρότητας από αυτή του εξεταζόμενου υλικού. Η σκληρότητα είναι τόσο μεγαλύτερη όσο μικρότερη είναι η διείδυση του σκληρού υλικού αναφοράς.

Συνήθως, στις δοκιμές σκληρότητας εφαρμόζουμε σταθερή δύναμη σε μια αιχμή για καθορισμένο χρόνο. Το πηλίκο της δύναμης που χρησιμοποιήθηκε προς την επιφάνεια του αποτυπώματος που προκλήθηκε, μας δίνει το μέτρο της σκληρότητας.

Οι τιμές σκληρότητας χρησιμοποιούνται ως κριτήριο για τη σύγκριση των υλικών μεταξύ τους, το σχεδιασμό μηχανικών και θερμικών κατεργασιών τους, τον έλεγχο της ποιότητας και τις τιμές άλλων ιδιοτήτων τους.

Για τη μέτρηση της σκληρότητας χρησιμοποιούνται διάφορες μέθοδοι, με διαφορετικό υλικό διεισδύτη, κλίμα επιβαλλόμενων φορτίων και μετρούμενα μεγέθη. ^[10]

1.3.3.2 Σκληρότητα κατά Vickers.

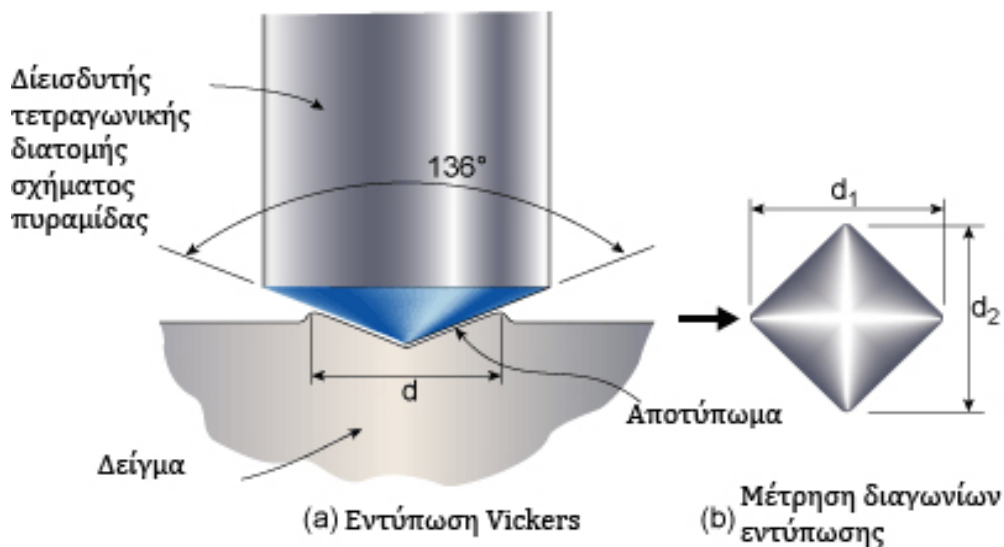
Η μέτρηση της σκληρότητας με τη μέθοδο Vickers αναπτύχθηκε το 1924 από τον Smith Sandland Vickers Ltd ως εναλλακτική λύση της μεθόδου Brinell για τη μέτρηση της σκληρότητας των υλικών. Η μέθοδος Vickers είναι παρεμφερής της μεθόδου Brinell. Θεωρείται ιδιαίτερα αξιόπιστη και χρησιμοποιείται σε περιπτώσεις όπου τα δοκίμια είναι λεπτά και από πολύ σκληρό υλικό όπως επίσης και έχουν δεχθεί οποιαδήποτε επιφανειακή θερμική κατεργασία με αποτέλεσμα η επιφάνεια τους έχει καταστεί πολύ σκληρή. Αυτή η μέθοδος ελέγχου της σκληρότητας είναι γνωστή και ως μέθοδος της αδαμάντινης πυραμίδας



Εικόνα 1.4: Διεισδύτης Αδαμάντινη πυραμίδα (σε μεγέθυνση)

και αυτό γιατί στη μέθοδο αυτή ο εντυπωτής (διδεισδύτης) είναι μία πολύ καλά λειασμένη αδαμάντινη πυραμίδα.^[10]

Βασίζεται στην αργή επιβολή φορτίου, μέσω ενός αδαμάντινου διεισδύτη, σε ένα δοκίμιο το οποίο έχει υποστεί πολύ καλή λείανση (εφόσον δεν είναι ήδη ικανοποιητικά λείο για την εφαρμογή της μεθόδου). Ο διεισδύτης έχει σχήμα κανονικής τετραγωνικής πυραμίδας με γωνία απέναντι εδρών 136° . Το φορτίο κυμαίνεται από 1 έως 120 Kg και ο χρόνος εφαρμογής του είναι περίπου 10-15s. Τα τυποποιημένα σκληρόμετρα Vickers έχουν σύστημα αυτόματης επιβολής και απελευθέρωσης του εκλεγόμενου κάθε φορά φορτίου. Η μέτρηση της σκληρότητας του δοκιμίου γίνεται από την μέτρηση των διαστάσεων του αποτυπώματος μέσω ενός ενσωματωμένου συστήματος φωτισμού και μεγεθυντικών φακών.



Εικόνα 1.5: Απεικόνιση μεθόδου εντύπωσης κατά Vickers
(α) εντύπωση Vickers, (β) Μέτρηση διαγωνίων εντύπωσης

Μερικά από τα πλεονεκτήματα της μεθόδου αυτής είναι οι ιδιαίτερα αξιόπιστες μετρήσεις και η χρήση μόνο ενός τύπου διεισδύτη για όλους τους τύπους μετάλλων και επεξεργασιών επιφάνειας αφού η μέθοδος μπορεί να μετρήσει σκληρά, μαλακά ακόμα και κεραμικά υλικά. Αυτό γιατί υπάρχει γεωμετρική ομοιότητα των οδοντώσεων του διεισδυτή και ως εκ τούτου και της σκληρότητας που είναι ανεξάρτητη από το εφαρμοζόμενο φορτίο όταν τα φορτία είναι μεγαλύτερα από 0,5 N. Αξίζει να γίνει αναφορά στο ότι το υλικό του διεισδύτη είναι διαμάντι, κάτι που σημαίνει ότι δεν παραμορφώνεται με την πάροδο του χρόνου. Τέλος με τη μέθοδο Vickers δίνεται η δυνατότητα ελέγχου της σκληρότητας σε μικρές περιοχές, όπως και σε πολύ λεπτά φύλλα και επιφάνειες στρωμάτων λόγω της ευκολίας "ανάγνωσης" στο μέγεθος περιοχής του υλικού.^[11]

Σαν μειονεκτήματα της μεθόδου αυτής, μπορούν να θεωρηθούν το μεγάλο κόστος αγοράς της διάταξης ενός σκληρομετρητή Vickers, καθώς και η ανάγκη καλής προκατεργασίας (λείανσης) του δείγματος. Πληροφοριακά αναφέρεται ότι η μέθοδος αυτή δε μπορεί να εφαρμοστεί στα υψηλά πολυμερή. Ο περιορισμός αυτός οφείλεται στην μικρή ταχύτητα της διεξαγωγής, καθώς η

μέτρηση της εγκοπής πρέπει να γίνει οπτικά (μικροσκόπιο ή προβολέας ανάγνωσης) ή χρησιμοποιώντας αυτόματα συστήματα υπολογιστών για την ανάγνωση εγκοπών. ^[11]

Όπως αναφέρθηκε παραπάνω στη μέθοδο αυτή ο διεισδύτης είναι μία αδαμάντινη πυραμίδα, τετραγωνικής βάσης, της οποίας η γωνία κορυφής είναι 136°, και είναι η γωνία που σχηματίζουν οι εφαπτόμενες στη σφαίρα Brinell όταν $d/D=0,375$.

Η σκληρότητα Vickers, για την κλίμακα από 5 έως 1000 Vickers, δίνεται σε kg/mm^2 και υπολογίζεται από τη σχέση:

$$HV \text{ ή } (VPN) = \frac{F}{d^2} 2 \sin \frac{136^\circ}{2} = 1,854 \frac{F}{d^2}$$

Όπου:

- i. F η εφαρμοζόμενη δύναμη για (5-120kg) για 15 sec και
- ii. d η μέση τιμή των δύο διαγωνίων του αποτυπώματος. ^[10]

1.3.3.3 Μικροσκληρότητα

Όταν οι μετρήσεις σκληρότητας γίνονται με την εφαρμογή πολύ μικρών φορτίων, της τάξης των μερικών δεκάδων γραμμαρίων (5-1000gr), τότε αυτές καλούνται μικροσκληρομετρήσεις.

Η μικροσκληρομέτρηση επιτρέπει τη μελέτη της σκληρότητας σε μία πολύ μικρή περιοχή του υλικού. Επιτρέπει, για παράδειγμα, τον προσδιορισμό της σκληρότητας ενός κόκκου, διαμέτρου μερικών δεκάδων μικρομέτρων μια πολύ μικρής λεπτής επιφάνειας. Τα μετρούμενα δοκίμια θα πρέπει να έχουν εξαιρετικά λείες επιφάνειες και για το σκοπό αυτό, υποβάλλονται σε κατάλληλη προετοιμασία (Λείανση και στίλβωση).

Ο προσδιορισμός της περιοχής στις σκληρομέτρησης, καθώς επίσης και η μέτρηση των διαγωνίων του αποτυπώματος, γίνεται με τη βοήθεια οπτικού μικροσκοπίου. Πρόκειται για μία μέθοδο με ευρεία εργαστηριακή εφαρμογή. ^[10]

1.4 Γήρανση-Weathering

1.4.1 Γενικά για τη φθορά του γυαλιού

Σε αντίθεση με τα περισσότερα υλικά, το γυαλί είναι πολύ ανθεκτικό στη διάβρωση και κατά μία έννοια μπορεί να θεωρηθεί ως αντιδιαβρωτικό. Υπό ορισμένες προϋποθέσεις όμως, το γυαλί "προσβάλλεται χημικά" (chemically attacked). Το γυαλί αλληλεπιδρά με το περιβάλλον του όσο του επιτρέπει η σύνθεση του. Υπό συνθήκες έντονης έκθεσης σε διάφορες περιβαλλοντικές συνθήκες, ιδιότητες του γυαλιού όπως οι οπτικές, οι χημικές, οι μηχανικές, αλλά και συνολικά η δομή του, τροποποιούνται από τις καιρικές συνθήκες. Η ανάγκη ερμηνείας φαινομένων όπως η διάβρωση και η γήρανση (weathering) του γυαλιού, δημιούργησαν την ανάγκη στους επιστήμονες να μελετήσουν και να κατανοήσουν τη σταθερότητα των γυάλινων δοχείων, που χρησιμοποιούνται ευρέως για τρόφιμα, φάρμακα, υαλοπίνακες κ.α. Η γνώση της σταθερότητας του γυαλιού απέναντι σε ένα υγρό ή ατμοσφαιρικό (αέριο) περιβάλλον έχει μεγάλο επιστημονικό ενδιαφέρον.

Ο γενικός ορισμός του όρου διάβρωση είναι η επιδείνωση του γυαλιού, που προκλήθηκε από εξωτερικούς ή εσωτερικούς παράγοντες, που οδηγούν σε μια περισσότερο ή λιγότερο πλήρη απώλεια της αισθητικής του, της λειτουργικότητας, της δομής ή του σχήματός του. Η γήρανση (weathering) του γυαλιού περιλαμβάνει την υποβάθμιση του γυαλιού από τους ατμοσφαιρικούς ρύπους, όπως όξινων αερίων ή αερομεταφερόμενων σωματιδίων. Αυτό μπορεί να θεωρηθεί ως ένας ειδικός τύπος διάβρωσης και, συνεπώς, συχνά αναφέρεται ως ατμοσφαιρική διάβρωση.

Οι παράγοντες φθοράς του γυαλιού χωρίζονται σε:

- Ενδογενείς και
- Εξωγενείς.

Ενδογενείς είναι οι παράγοντες, που αφορούν τη σύσταση του γυαλιού, ενώ εξωγενείς παράγοντες είναι όσοι αφορούν το περιβάλλον, στο οποίο βρίσκεται το γυαλί.

Τα αποτελέσματα της φθοράς μπορεί να επηρεάσουν, μόνο τη σύσταση του γυαλιού, χωρίς την ύπαρξη φανερών σημείων και να μην γίνονται αντιληπτά από έναν απλό παρατηρητή, αλλά μπορεί και να έχουν επηρεάσει έντονα τη μορφή του γυαλιού και να είναι ορατά επάνω σ' ένα γυάλινο αντικείμενο. Για παράδειγμα, μπορεί η γυάλινη φθαρμένη επιφάνεια, να εμφανίζει έντονο θόλωμα ή ρηγμάτωση, σε τέτοιο βαθμό, που να μην μπορεί να τεθεί σε χρήση.^[12]

1.4.1.1 Επίδραση της θερμοκρασίας

Η κύρια ανησυχία, όταν τα κεραμικά και τα γυαλιά εκτίθενται σε ακραίες θερμοκρασίες, ή καλύτερα θερμικά σοκ ή θερμικούς κύκλους, είναι η αντοχή τους σε αυτά. Υπάρχουν διάφορες θερμοκρασίες, στις οποίες όταν βρίσκονται εκτεθειμένα τα γυαλιά μπορεί να επηρεαστούν οι ιδιότητες και η δομή τους. Μιλώντας για θερμικό σοκ, γνωρίζουμε ότι προκαλείται από παροδική θερμική καταπόνηση, που δημιουργείται κατά την απότομη αλλαγή θερμοκρασίας. Έχουν προταθεί πολλά αναλυτικά μοντέλα, για την πρόβλεψη της κρίσιμης μεταβολή της θερμοκρασίας

(ΔT , °C) και την απομένουσα αντοχή του υλικού, μετά από αυτό, με χρήση μηχανικών προσεγγίσεων.

Το ποσοστό διάλυσης υπακούει το νόμο του Arrhenius, που παρουσιάζεται παρακάτω^[17]:

$$Rate = A_0 \cdot e^{\frac{E_a}{R \cdot T}}$$

Η απώλεια των ιόντων από την γυάλινη μήτρα αυξάνεται εκθετικά με την αύξηση της θερμοκρασίας.^[18] Η ποσότητα του αλκαλίου, που εκπλένεται σε ορισμένη χρονική περίοδο, αυξάνει με την αύξηση της θερμοκρασίας. Περίπου διπλασιάζεται σε κάθε 8-15 °C, ανάλογα με τη σύσταση του γυαλιού και το είδος του αλκαλίου.

Η ενέργεια ενεργοποίησης E_a διαφέρει μεταξύ των διαφόρων τύπων των αντιδράσεων. Πιο συγκεκριμένα, κατά τη διάχυση χρειάζεται πολύ χαμηλή κατανάλωση ενέργειας, ώστε να πραγματοποιηθούν, οι αντιδράσεις (συνήθως της τάξης των 80 KJ/mol)^[12].

1.4.2 Μορφές επίδρασης του νερού

1.4.2.1 Υγρασία

Η επίδραση του νερού στο γυαλί γίνεται είτε μέσω της υγρής είτε μέσω της αέριας φάσης (υγρασία). Όταν το νερό βρίσκεται σε αέρια φάση, ένας σημαντικός αριθμός μορίων απορροφούνται από την επιφάνεια του γυαλιού, ανάλογα με την τιμή της σχετικής υγρασίας. Έχει αποδειχτεί, με τη βοήθεια της υπέρυθρης φασματοσκοπίας, ότι η απορρόφηση αυτή αυξάνει με τις αντίστοιχες αυξήσεις του χρόνου και της τιμής της σχετικής υγρασίας. Το παραπάνω φαινόμενο συμβαίνει σε υγιή, αλλά και σε διαβρωμένα γυαλιά, την οποίων η επιφάνεια έχει πλέον τη μορφή άμορφου SiO₂ (silica gel).

Γενικά, τα γυαλιά μπορεί να είναι ενυδατωμένα και ανακρυσταλλώνονται, όταν έρχονται σε άμεση επαφή με το νερό. Εύκολα εκχυλίσματα και κινητά στοιχεία από το γυαλί, συνήθως αλκάλια και αλκαλικά γαίες, ενσωματώνονται επάνω στην ενυδατωμένη επιφάνεια και σχηματίζουν ένα στρώμα. Τα επίπεδα σχετικής υγρασίας του περιβάλλοντος βρέθηκαν να έχουν μια πιο δραματική επίδραση στο ρυθμό ενυδάτωσης, από ό,τι τα επίπεδα των εκπομπών SO₂ ή NO. Το πάχος (s) του τροποποιημένου στρώματος στην επιφάνεια του γυαλιού είναι ανάλογο προς την τετραγωνική ρίζα του χρόνου έκθεσης (t'') και του ρυθμού ενυδάτωσης (k), δηλαδή $s = kt''$. Ως εκ τούτου, ο χρόνος που απαιτείται για την ενυδάτωση του γυαλιού σε ένα δεδομένο βάθος είναι αντιστρόφως ανάλογος με το ρυθμό ενυδάτωσης. Επομένως, η αύξηση της υγρασίας μπορεί να έχει σημαντική επίδραση στο χρόνο που απαιτείται, για την ενυδάτωση μιας γυάλινης επιφάνειας, σε ένα συγκεκριμένο βάθος. Αν ο ρυθμός ενυδάτωσης αυξάνει κατά ένα συντελεστή 10, ο χρόνος που απαιτείται για να διασπαστεί σε ένα συγκεκριμένο βάθος μια γυάλινη επιφάνεια, μειώνεται κατά ένα παράγοντα της τάξης του 100.

Ο συνδυασμός του νερού και της θερμοκρασίας οδηγεί στη δημιουργία ατμών, οι οποίοι ενισχύουν την ανακρυστάλλωση στην επιφάνεια του γυαλιού, με το σχηματισμό πολλών μικρών κρυστάλλων.

Η επίδραση της υγρασίας, με τιμή σχετικής υγρασίας 100%, έχει το ίδιο αποτέλεσμα σχηματισμού ενυδατωμένου επιφανειακού στρώματος, που παρατηρείται κατά τη διάβρωση του γυαλιού από το νερό. Παρ' όλα αυτά μια τιμή σχετικής υγρασίας 85% δεν έχει το ίδιο αποτέλεσμα [2].

Μελετήθηκε ότι η επίδραση διαφορετικών τιμών σχετικής υγρασίας σε γυαλιά διαφορετικής σύστασης κυμαίνεται στις τιμές 30 %, 50 %, 75 %, 90 % και 98 % RH. Σε όλες τις περιπτώσεις το μέγιστο της διάβρωσης τους το παρουσίασαν πάνω από την τιμή του 50 % RH.

Ο Adlerborn (1971) παρουσίασε μια συστηματική μελέτη της διάβρωσης του γυαλιού, με τη βοήθεια του ηλεκτρονικού μικροσκοπίου σάρωσης (S.E.M.). Χρησιμοποίησε γυαλιά διαφόρων συστάσεων, σε ξηρές και υγρές συνθήκες. Κατά τη μελέτη του, τα γυαλιά ήταν αφυγρασμένα. Έδειξε ότι, οι υψηλές τιμές σχετικής υγρασίας δημιουργούν κέντρα διάβρωσης στο γυαλί και ευνοούν τη συσσώρευση των προϊόντων διάβρωσης στην επιφάνεια του γυαλιού ή την ανάπτυξη της διαβρωτικής ικανότητας των ουσιών αυτών ή ευνοούν και τα δύο μαζί [19].

1.4.2 Υπεριώδης ακτινοβολία (UV)

Η υπεριώδης ακτινοβολία ευνοεί το σχηματισμό ιόντων Si, με χαμηλότερο σθένος, που δε φέρουν ιόντα οξυγόνου και οδηγεί σε γυαλί με ρωγμές. Ωστόσο, οι βροχοπτώσεις ή το ξέπλυμα του γυαλιού με νερό μεταφέρουν μακριά τους οργανικούς ρύπους (σκόνη, περιττώματα πουλιών κ.ά.), που έχουν οξειδωθεί ή κατανέμονται στην επιφάνεια του γυαλιού μέσω της «φωτοκαταλυτικής» αντίδρασης που προκαλείται από την υπεριώδη ακτινοβολία (UV) του ήλιου. Αυτή η χημική αντίδραση απαιτεί το φως του ήλιου, αλλά και το νερό. Η διαδικασία οξείδωσης δεν διασπά τους ανόργανους ρύπους, όπως τα άλατα και τα οξείδια μετάλλων. [12]

1.4.3 Επίδραση του συνδυασμού των παραγόντων διάβρωσης

Η υποβάθμιση του γυαλιού διενεργείται από το συνδυασμό των αερίων ρύπων (όπως SO₂ και NO_x) και της υγρασίας, που προσβάλλουν χημικά το γυαλί, λόγω της δημιουργίας όξινου περιβάλλοντος. Το περιβάλλον μπορεί να μετατραπεί σε βασικό, λόγω του σταδιακού εμπλουτισμού του, σε αλκαλικά ιόντα και ομάδες υδροξυλίου, που προέρχονται από το δίκτυο του γυαλιού, κατά τη διάρκεια της προσβολής του από το οξύ. Ο βαθμός, στον οποίο το γυαλί επηρεάζεται από τις καιρικές συνθήκες, για την έκπλυση των αλκαλικών ιόντων από το δίκτυο του εξαρτάται από την κατασκευή του γυαλιού. Εάν τα αλκαλικά ιόντα απελευθερώνονται από τις γέφυρες οξυγόνου και καταλαμβάνουν χώρους, που καλύπτονταν προηγουμένως από ιόντα υδρογόνου (είτε στην επιφάνεια ή στο εσωτερικό του γυαλιού), μόλις κορεστούν οι διαθέσιμες τοποθεσίες, η αντίδραση πρέπει να σταματήσει, έτσι ώστε τα γυαλιά να μην διαβρωθούν. Εάν τα αλκάλια αντιδρούν με αέρια όπως το CO₂, Cl₂, SO₂ ή να σχηματίζουν κρυσταλλικές φάσεις, τότε η αντίδραση μπορεί να συνεχιστεί και το γυαλί θα εμφανίσει σημάδια γήρανσης. Η έντονη επίδραση των παραγόντων φθοράς μπορεί να οδηγήσει σε υδρόλυση του γυαλιού και στον επακόλουθο θρυμματισμό του.

Όταν το pH του νερού αυξάνει σημαντικά λόγω της υψηλής συγκέντρωσης των ιόντων OH-, το νερό αρχίζει να προσβάλλει το γυαλί σε ουδέτερο pH (pH = 7). Σε βασικό μέσο (pH > 7) η προσβολή είναι πιο έντονη.

Όταν συμβαίνει ένα τέτοιο είδος χημικής αποικοδόμησης, η γυάλινη επιφάνεια εμφανίζει κοιλώματα και κρατήρες διαφόρων μεγεθών. Επιπλέον, οι κρατήρες καλύπτονται από αδιάλυτες επικαθίσεις, που επεκτείνονται σε όλη την επιφάνεια του γυαλιού, δημιουργώντας μια περισσότερο ή λιγότερο παχιά κρούστα. Αυτή η κρούστα μειώνει τη διαφάνεια του γυαλιού ή αλλάζει τον αρχικό του χρωματισμό. Κατά μήκος των αιώνων τα βιτρό τζάμια έχουν υποστεί αλλαγές, που ξεκινούν πάντα από την επιφάνειά τους, λόγω της αλληλεπίδρασης με το περιβάλλον. Για το λόγο αυτό, ο χαρακτηρισμός αυτών των μεταβολών και η συσχέτιση τους με τον αρχικό μηχανισμό είναι απαραίτητη.

Το φαινόμενο αυτό μπορεί να χρησιμοποιηθεί, για την προστασία αντικειμένων με γυάλινες επιστρώσεις. Η χρήση της επιστρώσεως SiO₂ έχει πρόσφατα αναπτυχθεί, σε ένα ευρύ φάσμα εφαρμογών όπως στην οπτική, στα φωτοβολταϊκά, και στα φαρμακευτικά προϊόντα. Κατά τη διάρκεια της ζωής ενός προϊόντος αυτές οι επιστρώσεις αλληλεπιδρούν με το νερό περιοδικά (καιρικές συνθήκες κ.ά.) ή συνεχώς (χημικών αντιδραστήρων, εμπορευματοκιβώτια). Ως εκ τούτου, η υδρολυτική αντίσταση είναι ένα σημαντικό θέμα και οι αντίστοιχες έρευνες είναι απαραίτητες, όπως η υδρολυτική αντίσταση των επιχρισμάτων.^[12]

1.4.4 Φθορά σε γυάλινες συσκευασίες που αποθηκεύονται εξωτερικά σε βιομηχανίες

Οι γυάλινες συσκευασίες, σχήματος φιάλης ή βάζου, τύπου soda lime (soda lime silica glass containers), βγαίνοντας από τη γραμμή παραγωγής μιας βιομηχανικής μονάδας, αποθηκεύονται η μία πάνω στην άλλη πάνω σε ξύλινες παλέτες, χωριζόμενες μεταξύ τους με χαρτόνι ανά επίπεδα και καλυμμένες με πολυμερές. Στις περισσότερες βιομηχανίες η αποθήκευση των παλετών γίνεται εξωτερικά. Αυτό έχει σαν αποτέλεσμα οι παλέτες να είναι άμεσα εκτεθειμένες από ηλιακή ακτινοβολία, με συνέπεια να επιδρά σημαντικά η θερμοκρασία στην εσωτερική και εξωτερική επιφάνεια των συσκευασιών λόγω του φαινομένου του θερμοκηπίου. Αξίζει όμως να αναφερθεί ότι και σε εσωτερικούς χώρους, η θερμοκρασία και η υγρασία είναι συνήθως δύσκολο να ελεγχθούν. Οι διάφορες τιμές της θερμοκρασίας καθώς και η επίδραση της φυσικής υγρασίας του αέρα, μπορούν να ευνοήσουν φαινόμενα φθοράς (weathering), στα εσωτερικά τοιχώματα των γυάλινων συσκευασιών από υδρολυτική επίθεση (κατάρρευση μέρους της δομής του γυαλιού).



Εικόνα 1.6: Γυάλινες συσκευασίες αποθηκεύονται εξωτερικά σε βιομηχανικές

Η υδρολυτική επίθεση αποτελείται από αντιδράσεις ιοντοεναλλαγής μέσα στο πλέγμα του γυαλιού, ανάμεσα στα ιόντα που βρίσκονται στο πλέγμα του γυαλιού και των ιόντων του νερού. Η εναλλαγή συμβαίνει συνήθως στα ελεύθερα ιόντα του πλέγματος του γυαλιού, δηλαδή τα Na^+ , K^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+} και ιόντων οξονίου H_3O^+ . Ο μηχανισμός αυτός οδηγεί στο σχηματισμό ενός ενυδατωμένου αλκαλικού στρώματος διαβρωμένου γυαλιού (depleted and alkali glass layer). Όταν από την υδρολυτική επίθεση το pH του σχηματιζόμενου διαλύματος αποκτίσει τιμή μεγαλύτερη του 9, τότε μπορεί να συμβεί διάβρωση στο γυαλί προκαλώντας υδρόλυση στο πλέγμα του.

Η φθορά των εσωτερικών επιφανειών των γυάλινων συσκευασιών αποτελεί σημαντικό πρόβλημα που καλείται να λύσει μία σύγχρονη υαλοβιομηχανία. Όχι μόνο επειδή επηρεάζει τις οπτικές ιδιότητες του γυαλιού, διαπερατότητα (transparency) και φωτεινότητα (brightness), αλλά επίσης είναι πιθανή και η επίδραση των σχηματιζόμενων ενώσεων με τα τρόφιμα ή τα ποτά τα οποία συσκευάζονται στις γυάλινες συσκευασίες. Μια τέτοια αλλοίωση στο συσκευαζόμενο προϊόν, θα προκαλούσε αρνητικές οικονομικές συνέπειες, από την τυχόν υποβάθμιση του λόγω του υλικού συσκευασίας του. Μελέτες έδειξαν ότι το πρόβλημα που σχετίζεται με την αλλοίωση των επιφανειών των γυάλινων συσκευασιών οφείλεται στην αποθήκευση σε στοίβες με παλέτες.

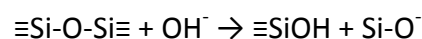
Στα γυαλιά που αποθηκεύονται, σε στοίβες με παλέτες, σε εξωτερικούς χώρους τα ιόντα Na^+ και Ca^{2+} , τα οποία βρίσκονται στο πλέγμα του γυαλιού, αντιδρούν με το ατμοσφαιρικό CO_2 οδηγώντας στο σχηματισμό ανθρακικών ενώσεων ασβεστίου και νατρίου. ^[13]

Η διαδικασία της φθοράς των γυάλινων συσκευασιών από την προσβολή νερού (σε μορφή υγρασίας) περιγράφεται σε 4 στάδια:

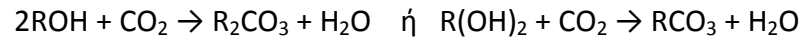
- 1.) Το μόριο του νερού, H_2O , προσελκύεται από την επιφάνεια του γυαλιού, και προσβάλλει το δεσμό του Πυριτίου – Οξυγόνου.
- 2.) Κάποιο Αλκαλικό ιόν, ή ιόν Αλκαλικής γαίας στην γυάλινη επιφάνεια, απορροφάται από το νερό και αντικαθίσταται από πρωτόνιο ή από ιόν οξονίου.



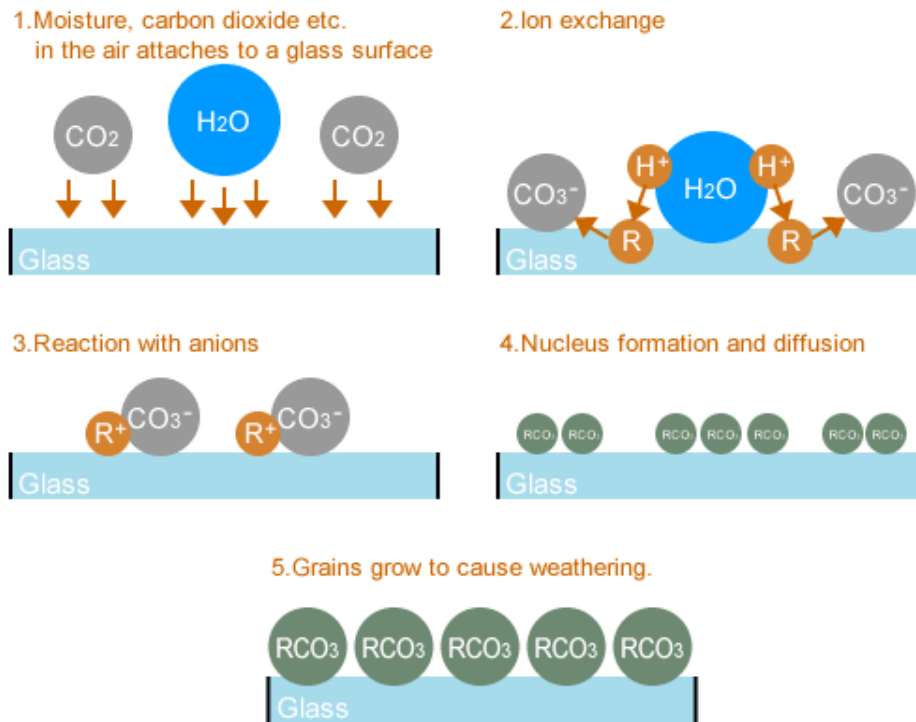
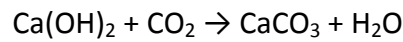
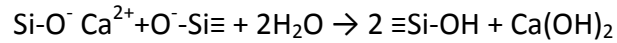
- 3.) Κατά την απορρόφηση του νερού από την γυάλινη επιφάνεια, η συγκέντρωση των παραγόμενων υδροξυλιόντων (OH^-), αυξάνεται από το 2^ο στάδιο, λόγω διάστασης του ROH , με αποτέλεσμα να συμβαίνει αντίδραση υδρόλυσης η οποία προκαλεί άμεση φθορά στην επιφάνεια του πλέγματος του γυαλιού, δημιουργώντας οπές, και η οποία περιγράφεται από την παρακάτω αντίδραση:



4.) Ο σχηματισμός των προϊόντων φθοράς είναι αντίδραση ανάμεσα στις ενώσεις υδροξυλίου ROH ή (R(OH)₂) και του διοξειδίου του άνθρακα CO₂.



Χαρακτηριστικό παράδειγμα ο σχηματισμός ανθρακικού ασβεστίου σε γυαλιά τύπου soda-lime, όπου ο σχηματισμός του μπορεί να παρατηρηθεί ως ένα άσπρο συσσωμάτωμα στην τραχιά πλέον, λόγω των οπών, επιφάνεια του γυαλιού.^[14]



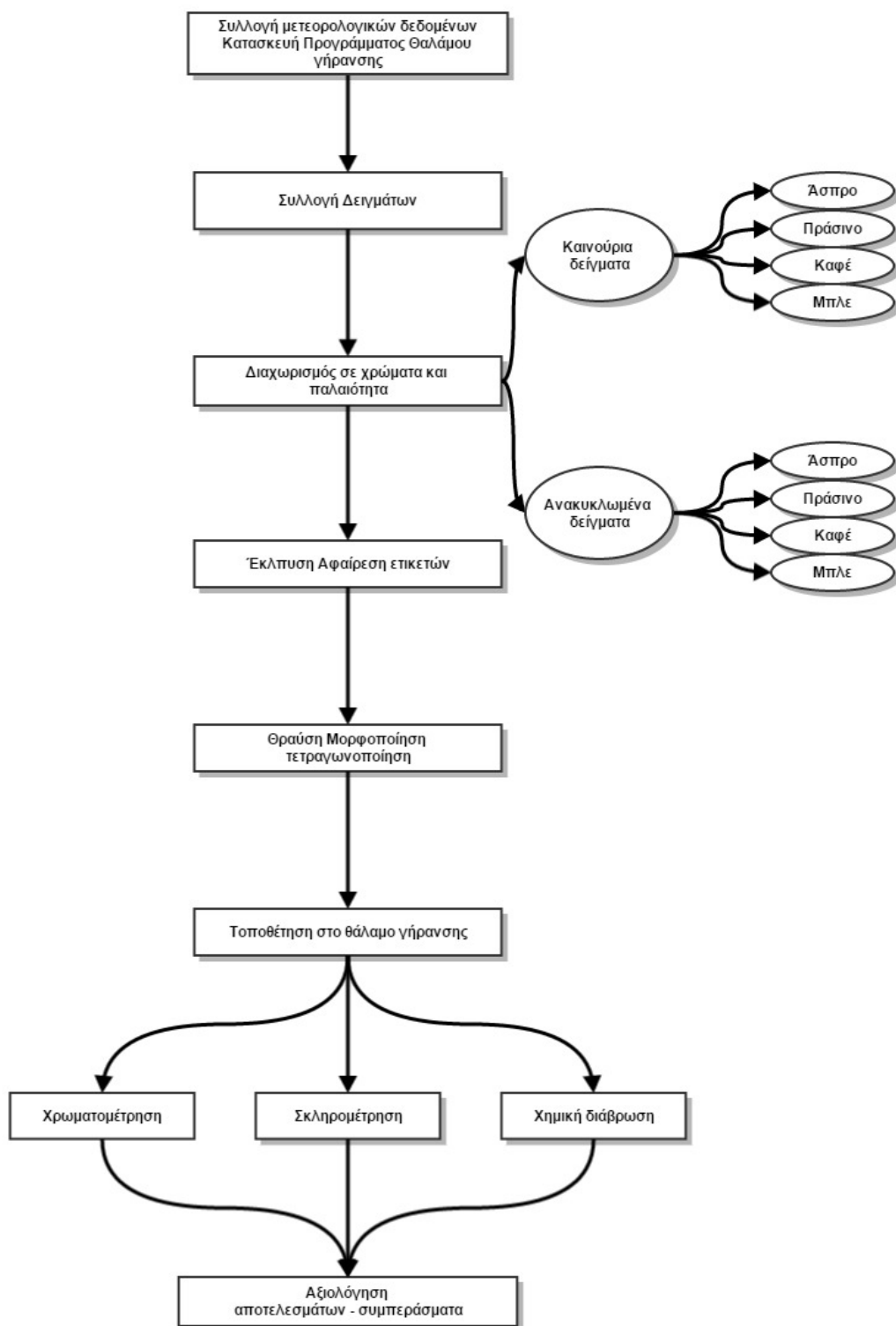
Εικόνα 1.7: Απεικόνιση μηχανισμού φθοράς στη γυάλινη επιφάνεια.



Εικόνα 1.8: Στάδια (μεγάλης) φθοράς που προκλήθηκε από θαλασσινό νερό.

2. ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ

2.1 Διάγραμμα ροής



2.2 Πρώτες ύλες – Συσκευές – Όργανα

2.2.1 Πρώτες ύλες

Οι πρώτες ύλες που χρησιμοποιήθηκαν κατά την εκπόνηση της διπλωματικής εργασίας είναι:

- Γυάλινες φιάλες καινούριας παραγωγής (Χρώματος: Άσπρο, πράσινο, καφέ, μπλε)
- Γυάλινες φιάλες ανακυκλωμένης παραγωγής (Χρώματος: Άσπρο, πράσινο, καφέ, μπλε)
- Ερυθρό του μεθυλίου
- Θεϊκό οξύ H_2SO_4 0,02 N=0,01 M

2.2.2 Όργανα

Τα όργανα τα οποία χρησιμοποιήθηκαν κατά την εκπόνηση της διπλωματικής εργασίας είναι:

- Σφυρί
- Κόπτης γυαλιού
- Αυτόκλειστο δοχείο υψηλής πίεσης
- Ηθμούς ταχείας διήθησης S&S 589³ Blue Ribbon ashless 150mm
- Σιφόνι των 25ml
- Χωνί ταχείας διήθησης
- Ογκομετρικός κύλινδρος των 100ml και των 50ml
- Προχοΐδα των 50 ml
- Κωνική φιάλη των 100ml και των 50ml.
- Θερμόμετρο με εύρος τιμών από 0 °C μέχρι 200 °C
- Μαγνητικός αναδευτήρας
- Θερμαντική πλάκα με δυνατότητα ανάδευσης

2.2.3 Συσκευές

Οι συσκευές που χρησιμοποιήθηκαν κατά την εκπόνηση της διπλωματικής εργασίας είναι:

- Τριβέας ανόργανων υλικών pulverisette 2 Fritsch
- Θάλαμος γήρανσης (Ηλιακός προσομοιωτής) Atlas SC340 MHG των 340L
- Χρωματόμετρο DRLange Labor-Ladestation LDV20-11
- Συσκευή σκληρομέτρησης-Μικροσκληρομέτρησης Wilson Instruments

2.3 Πειραματική διαδικασία

2.3.1 Τοποθέτηση προβλήματος

Το αντικείμενο τις παρούσας διπλωματικής εργασίας είναι, να προσδιοριστεί η φθορά των γυάλινων φιαλών κατά τη διάρκεια παραμονής τους στον εξωτερικό χώρο αποθήκευσης της βιομηχανίας που τα παράγει. Για να ελεγχθεί η φθορά των φιαλών, έπρεπε να καταστρωθεί ένα πλάνο προσομοίωσης των πραγματικών μετεωρολογικών συνθηκών, που επικρατούν κατά τη διάρκεια ενός ημερολογιακού έτους στον Ελλαδικό χώρο. Για να επιτευχθεί ο παραπάνω στόχος, έγινε συλλογή μετεωρολογικών δεδομένων των πέντε τελευταίων ετών, από τη μετεωρολογική υπηρεσία του Εθνικού αστεροσκοπείου Αθηνών. Τα δεδομένα συλλέχθηκαν από την ιστοσελίδα www.meteo.gr

Συγκεκριμένα έγινε συλλογή μετεωρολογικών δεδομένων, για τις τιμές της θερμοκρασίας και της υγρασίας των τελευταίων πέντε ετών, (2008-2012) στην περιοχή του κέντρου τις Αθήνας στο Γκάζι όπου και βρίσκεται το Εθνικό αστεροσκοπείο Αθηνών.

Τα δεδομένα αυτά παρατίθενται ομαδοποιημένα μετά από έρευνα που έγινε με χρήση των μέσων όρων για κάθε μήνα του έτους.

2.3.2 Συλλογή μετεωρολογικών δεδομένων

✚ Για τη θερμοκρασία:

Πίνακας 2.1: Καταγραφή των μέσων τιμών θερμοκρασίας για τα έτη 2008-2012.							
Θερμοκρασία (°C)							
Εποχή	Μήνας\Έτος	2008	2009	2010	2011	2012	Μέση Θερμοκρασία 2008-2012
Χειμώνας	Ιανουάριος	13,0	12,0	11,4	11,0	8,0	11,1
	Φεβρουάριος	13,8	10,6	13,2	11,2	9,5	11,7
Άνοιξη	Μάρτιος	17,8	12,9	14,4	12,2	13,1	14,1
	Απρίλιος	21,0	16,8	17,9	15,5	17,8	17,8
	Μάιος	22,0	22,3	22,2	20,3	21,8	21,7
Καλοκαίρι	Ιούνιος	27,7	26,7	25,9	25,5	28,1	26,8
	Ιούλιος	31,1	29,5	29,3	29,7	31,0	30,1
	Αύγουστος	29,8	28,5	30,7	28,8	30,2	29,6
Φθινόπωρο	Σεπτέμβριος	24,3	23,4	24,9	26,6	25,7	25,0
	Οκτώβριος	19,9	20,2	19,0	17,5	22,4	19,8
	Νοέμβριος	16,6	16,0	18,4	12,3	17,1	16,1
Χειμώνας	Δεκέμβριος	12,5	14,4	13,7	12,0	11,7	12,9
	ΜΟ/Έτος	20,8	19,4	20,1	18,6	19,7	19,7



Για την καλύτερη σύγκριση και μελέτη, τα δεδομένα ομαδοποιήθηκαν σε εποχές αντί για μήνες, με δεδομένο ότι η απόκλιση των μέσων όρων ανά μήνες, ήταν μικρή. Συγκεκριμένα οι μήνες Δεκέμβριος Ιανουάριος Φεβρουάριος ανάγονται στον Χειμώνα, οι μήνες Μάρτιος Απρίλιος Μάιος ανάγονται στην Άνοιξη, οι μήνες Ιούνιος Ιούλιος Αύγουστος ανάγονται στο Καλοκαίρι, και τέλος οι μήνες Σεπτέμβρης Οκτώβρης Νοέμβρης ανάγονται στο φθινόπωρο. Χρήση της παραπάνω υπόθεσης και με εξαγωγή των μέσων όρων για τα πέντε έτη, προέκυψε το παρακάτω διάγραμμα για τη μέση θερμοκρασία ανά εποχή:

<u>Πίνακας 2.2:</u> Καταγραφή των μέσων τιμών θερμοκρασίας για τα έτη 2008-2012.	
Μέση Θερμοκρασία (°C) ανά εποχή για τα πέντε έτη.	
Χειμώνας	11,9
Άνοιξη	17,9
Καλοκαίρι	28,8
Φθινόπωρο	20,3

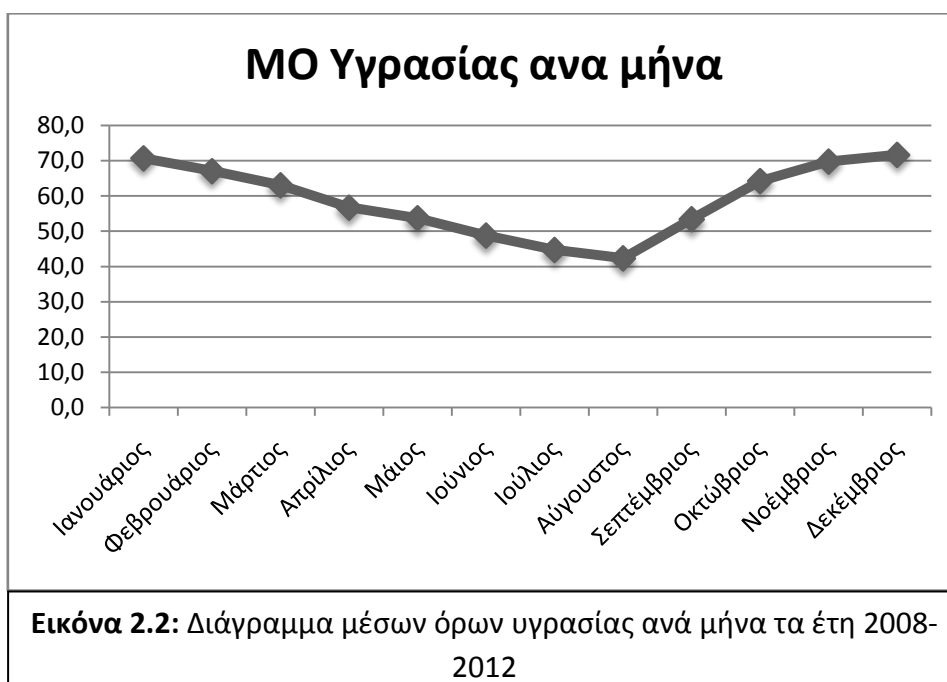
Ακόμη για να έχουμε σαφή εικόνα των θερμοκρασιακών συνθηκών, ήταν απαραίτητες όχι μόνο οι μέσες τιμές της θερμοκρασίας, αλλά και οι μέγιστες και ελάχιστες θερμοκρασιακές τιμές τα τελευταία πέντε έτη. Οι θερμοκρασίες αυτές παρατίθενται παρακάτω:

Πίνακας 2.3: Καταγραφή των μέγιστων και ελάχιστων τιμών θερμοκρασίας για τα έτη 2008-2012.						
Έντονες-Μέγιστες συνθήκες Θερμοκρασίας (°C)						
Έτος	2008	2009	2010	2011	2012	Ελάχιστη/Μέγιστη τιμή
Ελάχιστη θερμοκρασία	3,4	3,3	1,6	3,6	0,3	0,3
Μέγιστη θερμοκρασία	37,1	38,7	38,3	36,6	39,6	39,6

Άρα στα έτη 2008-2012 η ελάχιστη τιμή θερμοκρασίας που καταγράφηκε στο Γκάζι ήταν $T_{\min}=0,3$ °C και η μέγιστη ήταν $T_{\max}=39,6$ °C.

✚ Για την υγρασία:

Πίνακας 2.4: Καταγραφή των μέσων τιμών υγρασίας για τα έτη 2008-2012.						
Υγρασία (%)						
Μήνας\Έτος	2008	2009	2010	2011	2012	Μ.Ο./Μήνα
Ιανουάριος		73,1	69,9	73,2	66,5	70,7
Φεβρουάριος		64,4	65,0	68,7	70,2	67,1
Μάρτιος		62,3	60,9	66,1	62,7	63,0
Απρίλιος		56,4	52,2	59,0	59,3	56,7
Μάιος		49,8	51,2	59,0	54,8	53,7
Ιούνιος		45,4	53,0	53,0	43,7	48,8
Ιούλιος	42,2	42,8	53,0	44,3	41,1	44,7
Αύγουστος	39,2	40,6	47,1	44,4	40,2	42,3
Σεπτέμβριος	53,1	58,7	55,4	45,7	54,0	53,4
Οκτώβριος	60,4	66,1	68,8	61,9	63,9	64,2
Νοέμβριος	66,8	70,9	74,5	65,3	71,1	69,7
Δεκέμβριος	68,8	75,2	72,0	70,7	71,6	71,6
ΜΟ/Έτος	55,1	58,8	60,3	59,2	58,3	



Τα δεδομένα ομαδοποιούνται πάλι σε εποχές για τα πέντε έτη:

Πίνακας 2.5: Καταγραφή των μέσων τιμών υγρασίας για τα έτη 2008-2012 ομαδοποιημένα σε εποχές.

Μέση Υγρασία (%) ανά εποχή για πέντε έτη	
Χειμώνας	71,8
Άνοιξη	57,8
Καλοκαίρι	47,5
Φθινόπωρο	62,4

Παρατίθενται και οι μέγιστες και ελάχιστες τιμές για την υγρασία:

Πίνακας 2.6: Καταγραφή των μέγιστων και ελάχιστων τιμών υγρασίας για τα έτη 2008-2012.

Έτونهς-Μέγιστες συνθήκες υγρασίας (%)						
Έτος	2008	2009	2010	2011	2012	Μέγιστη/Ελάχιστη τιμή
Ελάχιστη	17	16	16	18	13	13
Μέγιστη	93	94	94	94	93	94

Άρα στα έτη 2008-2012 η ελάχιστη τιμή υγρασίας που καταγράφηκε στο Γκάζι, ήταν H=13% και η μέγιστη H=94%. Αξίζει να σημειωθεί ότι, η τιμή 94% αφορά χειμερινές συνθήκες. Σε θερινές συνθήκες, η μέγιστη υγρασία που σημειώθηκε για τα πέντε έτη 2008-2012 είναι 87%.

2.3.3 Κύκλοι μετεωρολογικών δεδομένων

Με βάση τα παραπάνω μετεωρολογικά δεδομένα, κατασκευάστηκε ένα πρόγραμμα για την καταπόνηση των γυάλινων συσκευασιών, και την προσομοίωση της φθοράς που θα υποστούν κατά την πάροδο των τεσσάρων εποχών του χρόνου. Το πρόγραμμα αυτό αποτελείται από πέντε κύκλους μετεωρολογικών δεδομένων σύμφωνα με τους οποίους οι παράμετροι εκ χειρισμού είναι οι θερμοκρασία, η υγρασία και όλο το φάσμα του UV.

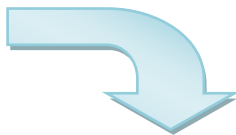

Οι κύκλοι αυτοί που επιλέχθηκαν και χρησιμοποιήθηκαν, για την καταπόνηση των γυάλινων συσκευασιών (φιαλών), με στόχο την προσομοίωση της φθοράς και της γήρανσης που θα μπορούσαν να υποστούν οι γυάλινες συσκευασίες, αν αφήνονταν στον περιβάλλοντα χώρο της βιομηχανίας. Οι κύκλοι αυτοί είναι οι ακόλουθοι:

<u>Πίνακας 2.7:</u> Οι συνθήκες λειτουργίας του θαλάμου για τις καλοκαιρινές συνθήκες που επικρατούν τους καλοκαιρινούς μήνες του έτους.				
Καλοκαιρινές συνθήκες				
#	Κύκλος	Συνθήκες Θαλάμου	Διάρκεια	Περιγραφή
1 ^η	1 ^{ος}	T=40 °C	7 ημέρες	Έντονες Καλοκαιρινές συνθήκες
		H=87%		
		UV		
2 ^η	2 ^{ος}	T=29 °C	15 ημέρες	Μέσες/Ηπιες καλοκαιρινές συνθήκες
		H=47,9%		
		UV		

<u>Πίνακας 2.8:</u> Οι συνθήκες λειτουργίας του θαλάμου για τις χειμερινές συνθήκες που επικρατούν τους καλοκαιρινούς μήνες του έτους.				
Χειμερινές συνθήκες				
#	Κύκλος	Συνθήκες Θαλάμου	Διάρκεια	Περιγραφή
3 ^η	3 ^{ος}	T=0 °C	7 ημέρες	Έντονες Χειμερινές συνθήκες
		H= - ^[1]		
		UV		
4 ^η	4 ^{ος}	T=8 °C	15 ημέρες	Μέσες/Ηπιες χειμερινές συνθήκες
		H= - ^[1]		
		UV		

¹ Λειτουργία θαλάμου χωρίς Υγρασία λόγω αδυναμίας εφαρμογής υγρασίας στο θάλαμο σε θερμοκρασίες μικρότερες των 15° C.

Πίνακας 2.9: Οι συνθήκες λειτουργίας του θαλάμου για την κυκλική διαδρομή.

Κυκλική διαδρομή						
		Χειμώνας	T=15 °C H=72% UV	Διάρκεια 15 ημέρες		
Φθινόπωρο	T=20 °C H=65% UV	Διάρκεια 7 ημέρες			Άνοιξη	T=20 °C H=65% UV Διάρκεια 7 ημέρες
		Καλοκαίρι	T=40 °C H=87% UV	Διάρκεια = 15 ημέρες		

Παρακάτω επεξηγείται η επιλογή των μετεωρολογικών συνθηκών, που επιλέχθηκαν για τους πέντε κύκλους λειτουργίας του θαλάμου γήρανσης με στόχο την προσομοίωση της φθοράς, που δέχονται οι γυάλινες συσκευασίες κατά τη διάρκεια του έτους:

Για τους κύκλους θερμοκρασιακών μεταβλητών που εφαρμόστηκαν στις γυάλινες συσκευασίες ισχύουν τα παρακάτω:

- Όσον αφορά στην επίδραση της ηλιακής ακτινοβολίας εφαρμόστηκε όλο το φάσμα του Υπεριώδους. Συνεπώς η επεξήγηση της επιλογής των δεδομένων, θα γίνει μόνο για την θερμοκρασία και την υγρασία.
- Για τις χειμερινές προσομοιώσεις (3^{ος} κύκλος, 4^{ος} κύκλος) δεν εφαρμόστηκε υγρασία, λόγω αδυναμίας της συσκευής να εφαρμόσει υγρασία όταν η εφαρμοζόμενη θερμοκρασία είχε τιμή μικρότερη των 15 °C.
- Η χρονική διάρκεια για την οποία εφαρμόστηκε ο κάθε κύκλος, σχετίζεται με το πόσο έντονες ή όχι είναι οι συνθήκες θερμοκρασίας και υγρασίας. Για την παρούσα διπλωματική για έντονες (στατιστικά μέγιστες/ ελάχιστες τιμές θερμοκρασίας, υγρασίας) επιλέχθηκε η διάρκεια να είναι επτά ημέρες (7d), ενώ για ήπιες (στατιστικά μέσες τιμές θερμοκρασίας και υγρασίας) επιλέχθηκε η διάρκεια να είναι δεκαπέντε ημέρες (15d).

ο 1^{ος} κύκλος (T=40°C, H=86%, UV): Οι τιμές θερμοκρασίας και υγρασίας που χρησιμοποιήθηκαν για τον πρώτο κύκλο, στοχεύουν στην καταπόνηση της γυάλινης συσκευασίας τις πιο θερμές και έντονες συνθήκες του έτους, (δηλαδή κατά τη διάρκεια των καλοκαιρινών μηνών) με τη μέγιστη δυνατή τιμή θερμοκρασίας και υγρασίας που προέκυψε, από τη στατιστική μελέτη των μετεωρολογικών δεδομένων για τα έτη 2008-2012. Οι τιμές αυτές είναι αρκετά έντονες, για το διάστημα των επτά ημερών, αφού στην πραγματικότητα είναι σχεδόν αδύνατο να συνυπάρξουν σε τόσο υψηλή τάξη μεγέθους

ταυτόχρονα, και η θερμοκρασία, και η υγρασία. Αλλά και σε μεμονωμένες συνθήκες διαρκούν για μερικές ώρες για ελάχιστες μέρες του έτους. Στην παρούσα διπλωματική επιλέχθηκαν με στόχο, τη μέγιστη δυνατή καταπόνηση τις θερμές ημέρες των καλοκαιρινών μηνών του έτους, για να επιτευχθεί και να υπερκαλυφθεί η πιθανή δυνατή φθορά που μπορεί να δεχθεί μια γυάλινη συσκευασία όσον αφορά έντονες θερμές συνθήκες.

ο 2^{ος} κύκλος ($T=29^{\circ}\text{C}$, $H=47,9\%$, UV): Οι τιμές θερμοκρασίας και υγρασίας που χρησιμοποιήθηκαν για τον δεύτερο κύκλο, στοχεύουν στην καταπόνηση τις γυάλινης συσκευασίας σε μέσες καλοκαιρινές συνθήκες του έτους. Οι συνθήκες αυτές εμφανίζονται κατά μέσο όρο σε μία καλοκαιρινή περίοδο, με τη διάρκεια που επιλέχθηκε να είναι δεκαπέντε ημέρες.

ο 3^{ος} κύκλος ($T=0^{\circ}\text{C}$, $H=-\%$, UV): Η τιμή θερμοκρασίας που χρησιμοποιήθηκε για τον τρίτο κύκλο, στοχεύει στην καταπόνηση τις γυάλινης συσκευασίας τις πιο ψυχρές και έντονες συνθήκες του έτους, (δηλαδή τις χειμερινές μέρες) με την ελάχιστη δυνατή θερμοκρασιακή τιμή που προέκυψε από τη στατιστική μελέτη των μετεωρολογικών δεδομένων για τα έτη 2008-2012. Η τιμή αυτή είναι αρκετά ακραία και έντονη για αυτό και επιλέχθηκε για διάστημα 7 ημερών με στόχο, τη μέγιστη δυνατή καταπόνηση σε ψυχρές συνθήκες τις χειμερινούς μήνες του έτους, για να επιτευχθεί και να υπερκαλυφθεί η πιθανή δυνατή φθορά που μπορεί να δεχθεί μια γυάλινη συσκευασία.

ο 4^{ος} κύκλος ($T=8^{\circ}\text{C}$, $H=-\%$, UV): Η τιμή θερμοκρασίας που χρησιμοποιήθηκε για τον τέταρτο κύκλο, στοχεύει στην καταπόνηση τις γυάλινης συσκευασίας, σε μέσες χειμερινές συνθήκες του έτους. Η τιμή της θερμοκρασίας αυτής εμφανίζεται κατά μέσο όρο σε μία χειμερινή περίοδο και για αυτό η διάρκεια που επιλέχθηκε είναι δεκαπέντε ημέρες.

ο 5^{ος} κύκλος → *Κυκλική διαδρομή*: Η κυκλική διαδρομή είναι η προσομοίωση που οι θερμοκρασιακές και υγρασιακές συνθήκες επιλέχθηκαν με βάση τις εποχές ενός ολόκληρου ημερολογιακού έτους, για να μπορεί να εξαχθεί γενική εικόνα της φθοράς που παθαίνουν οι γυάλινες συσκευασίες όταν αυτές καταπονούνται σε όλες τις μετεωρολογικές συνθήκες που επικρατούν κατά τη διάρκεια του. Συγκεκριμένα το πρόγραμμα ξεκίνησε με μέσες χειμερινές συνθήκες ($T=15^{\circ}\text{C}$, $H=72\%$, UV), συνεχίστηκε με ανοιξιάτικες συνθήκες ($T=20^{\circ}\text{C}$, $H=65\%$, UV), ακολούθησαν έντονες καλοκαιρινές συνθήκες ($T=40^{\circ}\text{C}$, $H=86\%$, UV), και έκλεισε με μέσες φθινοπωρινές συνθήκες ($T=15^{\circ}\text{C}$, $H=72\%$, UV).
Λίγες πληροφορίες για τον 5^ο κύκλο:



Εικόνα 2.3: Αναπαράσταση κυκλικής διαδρομής

- Οι ανοιξιιάτικες και φθινοπωρινές συνθήκες επιλέχθηκαν να είναι ίδιες επειδή έχουν μικρή απόκλιση τιμών, (χρησιμοποιήθηκαν οι φθινοπωρινές επειδή είναι ελάχιστα πιο ισχυρές, και η θερμοκρασιακή τιμή τους είναι πιο μεγάλη από την αντίστοιχη ανοιξιιάτικη ενώ διαφοροποιούνται περισσότερο σε σχέση με τη θερμοκρασιακή τιμή του χειμώνα όπου στην κυκλική διαδρομή είναι $T=15^{\circ}\text{C}$).
- Οι ανοιξιιάτικες και φθινοπωρινές συνθήκες είχαν διάρκεια ίση με επτά ημέρες (7d) καθότι ήταν αρκετά πιο ήπιες συνθήκες από τις χειμερινές και τις καλοκαιρινές. Χρησιμοποιήθηκαν στον κύκλο κυρίως ως μεταβατικά στάδια. Αντίστοιχα οι χειμερινές και οι καλοκαιρινές είχαν διάρκεια δεκαπέντε ημερών (15d), ως πιο έντονες μετεωρολογικές συνθήκες και ως κύρια στάδια του κύκλου.
- Για τις χειμερινές συνθήκες επιλέχθηκε η θερμοκρασιακή τιμή $T=15^{\circ}\text{C}$, επειδή είναι η ελάχιστη δυνατή θερμοκρασία στην οποία μπορεί ο θάλαμος να λειτουργεί παράλληλα με την επίδραση υγρασίας. Για την τιμή της υγρασίας χρησιμοποιήθηκε, η μέση τιμή υγρασίας από τα στατιστικά δεδομένα ίση με $H=72\%$. Θα ήταν επιθυμητό, εφόσον μπορούσε η συσκευή, να χρησιμοποιούνταν για χειμερινές συνθήκες, οι τιμές του 3^{ου} Κύκλου για να γίνει χρήση έντονων χειμερινών συνθηκών για καλύτερη προσομοίωση και μέγιστη φθορά.
- Για τις καλοκαιρινές έντονες συνθήκες επιλέχθηκαν οι τιμές του 1^{ου} Κύκλου.

2.3.3 Προετοιμασία δειγμάτων

2.3.3.1 Συλλογή των δειγμάτων:

Το πρώτο βήμα για την προκατεργασία των δειγμάτων ήταν, η συλλογή των γυάλινων συσκευασιών. Οι φιάλες συλλέχτηκαν από την υαλουργία Γιουλα Α.Ε. η οποία έχει έδρα στο Αιγάλεω Αθηνών. Οι φιάλες που χρησιμοποιήθηκαν έχουν τα ακόλουθα χαρακτηριστικά:

Οι καινούριες φιάλες συλλέχτηκαν από τον περιβάλλοντα χώρο αποθήκευσης της βιομηχανίας συσκευασμένες και έτοιμες προς διοχέτευση στους παραγωγούς. Για τις καινούριες φιάλες:

- 1.) Οι καινούργιες άσπρες φιάλες που χρησιμοποιήθηκαν προορίζονταν για τη συσκευασία μαγειρικού λαδιού και είχαν όγκο 1L.
- 2.) Οι καινούργιες πράσινες φιάλες που χρησιμοποιήθηκαν προορίζονταν για τη συσκευασία αλκοολούχου ποτού (μπύρας) και είχαν όγκο 0,5L.
- 3.) Οι καινούργιες καφέ φιάλες που χρησιμοποιήθηκαν προορίζονταν για τη συσκευασία αλκοολούχου ποτού (μπύρας) και είχαν όγκο 0,5L.
- 4.) Οι καινούργιες μπλε φιάλες που χρησιμοποιήθηκαν προορίζονταν για τη συσκευασία ανθρακούχου αναψυκτικού (σόδας) και είχαν όγκο 0,25L.

Οι ανακυκλωμένες φιάλες συλλέχτηκαν από τον απορριπτέο χώρο της βιομηχανίας (απόρριψη κατά την παραγωγική διαδικασία λόγω έλλειψης προδιαγραφών) είτε από χώρους

ανακύκλωσης γυάλινων συσκευασιών ως συσκευασίες με καταναλωμένο προϊόν. Για τις ανακυκλωμένες φιάλες:

- 1.) Οι ανακυκλωμένες άσπρες φιάλες που χρησιμοποιήθηκαν προορίζονταν για τη συσκευασία αλκοολούχου ποτού (Βότκας) και είχαν όγκο 1L.
- 2.) Οι ανακυκλωμένες πράσινες φιάλες που χρησιμοποιήθηκαν προορίζονταν για τη συσκευασία αλκοολούχου ποτού (μπύρας) και είχαν όγκο 0,5L.
- 3.) Οι ανακυκλωμένες πράσινες φιάλες που χρησιμοποιήθηκαν προορίζονταν για τη συσκευασία αλκοολούχου ποτού (μπύρας) και είχαν όγκο 0,5L.
- 4.) Οι ανακυκλωμένες μπλε φιάλες που χρησιμοποιήθηκαν προορίζονταν για τη συσκευασία ανθρακούχου ποτού (σόδας) και είχαν όγκο 0,75L.

Ο όρος "ανακυκλωμένη" φιάλη χρησιμοποιήθηκε περισσότερο με την έννοια της χρησιμοποιημένης-επαναχρησιμοποιημένης φιάλης, δηλαδή μία φιάλη που ήδη έχει εκτελέσει ένα κύκλο ζωής ως γυάλινη συσκευασία τροφίμων, φαρμάκων κ.α., και έχει ήδη υποστεί φυσική φθορά κατά τη διάρκεια της χρήσης της, και όχι με την έννοια ενός υλικού που είναι αποτέλεσμα μιας διαδικασίας ανακύκλωσης.

Στόχος της προετοιμασίας ήταν η δημιουργία όσο το δυνατόν πιο τετραγωνισμένων ή τριγωνικών ομοιόμορφων κομματιών γυαλιού από τις φιάλες. Η προετοιμασία των δειγμάτων περιλαμβάνει τα παρακάτω στάδια:

2.3.3.2 Έκλυση

Το πρώτο στάδιο της προετοιμασίας είναι η αφαίρεση των ετικετών και στη συνέχεια η έκλυση των γυάλινων συσκευασιών εσωτερικά και εξωτερικά, με κοινό απορρυπαντικό πιάτων του εμπορίου. Στη συνέχεια μόλις οι φιάλες ξεπλυθούν και αφαιρεθεί όλο το απορρυπαντικό, αφήνονται λίγο να στεγνώσουν και έπειτα ξεπλένονται με απιονισμένο νερό. Τέλος τοποθετούνται στο πυριατήριο για να αφαιρεθεί όλη η υγρασία εσωτερικά και εξωτερικά.

2.3.3.3 Θραύση

Το δεύτερο στάδιο της προκατεργασίας είναι η θραύση της γυάλινης φιάλης. Αφού τηρήθηκαν αυστηρά τα μέτρα ασφαλείας για τη θραύση των φιαλών, (προστατευτικά γυαλιά για τα μάτια, γάντια δομικών έργων κ.α.) χρησιμοποιήθηκε ένα παλιό κομμένο ένδυμα για να τυλίξει τη φιάλη, για ασφάλεια, αλλά και για να βοηθήσει στην μετέπειτα συλλογή των θραυσμάτων. Στη συνέχεια η φιάλη τυλιγμένη με το ένδυμα σφυροκοπείται με κοινό σφυρί ώστε να σπάσει το αρχικό της σχήμα (να δημιουργηθεί μία κεντρική ρωγμή, σχήμα) αλλά να μην σπάσει σε πάρα πολλά μικρά κομματάκια καθότι ακολουθεί η διαδικασία της μορφοποίησης.



Εικόνα 2.4: Απεικόνιση θραύσης, κύριας ρωγμής.

2.3.3.4 Μορφοποίηση

Το τρίτο στάδιο της προετοιμασίας είναι η διαδικασία της μορφοποίησης, κατά την οποία η σπασμένη φιάλη, προερχόμενη από τη θραύση, κόβεται σε μικρά τετραγωνισμένα (όσο αυτό είναι εφικτό) κομμάτια με χρήση ειδικού κόφτη για γυαλί (Εικόνα 2.6). Στη διαδικασία αυτή χρησιμοποιείται μόνο ο κύριος κορμός της φιάλης (Εικόνα 2.5) και όχι μέρη όπως ο λαιμός, το κάτω μέρος του λαιμού και ο πάτος της φιάλης, που είναι μέρη που είτε είναι πολύ κυρτά είτε έχουν ανομοιόμορφο πάχος σε σχέση με το κύριο μέρος της υπόλοιπης φιάλης.



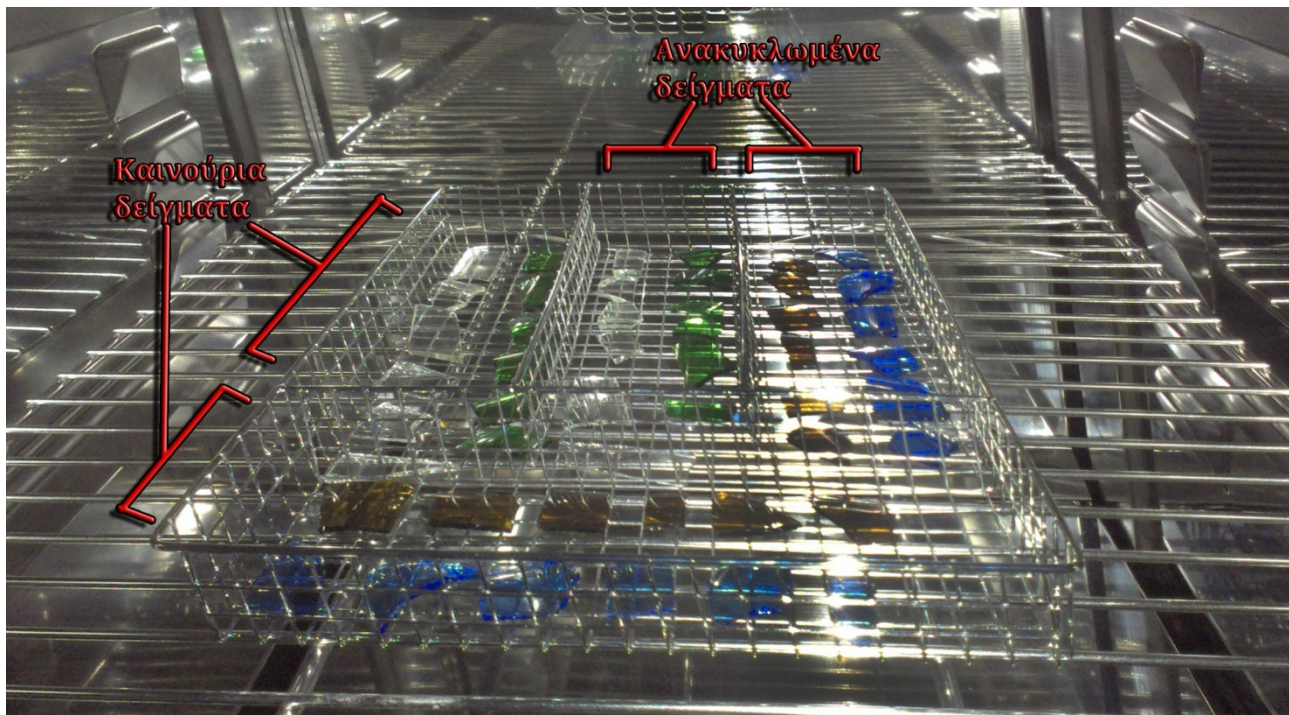
Εικόνα 2.5: Κύρια μέρη γυάλινης φιάλης



Εικόνα 2.6: Ο Κόφτης που χρησιμοποιήθηκε για τη μορφοποίηση-τετραγωνοποίηση των δειγμάτων.

2.3.4 Προσομοίωση Φθοράς γήρανσης

Με το πέρας της διαδικασίας της μορφοποίησης των οκτώ διαφορετικών τύπων δειγμάτων, τα δείγματα πλέον μπορούν να τοποθετηθούν στον θάλαμο γήρανσης, Atlas SC340 MHG, για να γίνει η προσομοίωση των μετεωρολογικών συνθηκών σύμφωνα με το πρόγραμμα των πέντε κύκλων που αναλύθηκε παραπάνω. Τα δείγματα τοποθετήθηκαν σε μεταλλικό ανοξείδωτο συρμάτινο πλέγμα, για να υπάρχει μέγιστη επιφάνεια επαφής των συνθηκών που θα εφαρμόζονταν στο δείγμα, και στη συνέχεια τοποθετήθηκαν στο θάλαμο γήρανσης όπου και παρέμειναν εκεί σύμφωνα με τη διάρκεια του προγράμματος του κάθε κύκλου.



Εικόνα 2.7: Γυάλινα δείγματα τοποθετημένα μέσα με μεταλλικό συρμάτινο πλέγμα, στο εσωτερικό του θαλάμου γήρανσης πριν τη λειτουργία ενός κύκλου.



Εικόνα 2.8: Ανοιχτός και κλειστός Θάλαμος Γήρανσης Atlas SC340 MHG.

Έτσι θα προκληθεί η αναμενόμενη φθορά στα δείγματα. Η φθορά αυτή θα μετρηθεί με τις ακόλουθες μεθόδους ανάλυσης:

1. Χρωματομετρία
2. Χημική διάβρωση και
3. Μικροσκληρότητα κατά Vickers.

Η χημική διάβρωση χρησιμοποιήθηκε για να εξηγήσει την αλλοίωση της χημικής δομής του δείγματος από το αντίστοιχο δείγμα αναφοράς, η μικροσκληρότητα την μεταβολή της σκληρότητας από το αντίστοιχο δείγμα αναφοράς, και η χρωματομετρία την απόκλιση του χρώματος από το αντίστοιχο δείγμα αναφοράς.

2.3.5 Φυσικές Μέθοδοι Ανάλυσης για τον προσδιορισμό της φθοράς των δειγμάτων.

2.3.5.1 Χρωματομετρία

Η πρώτη μέθοδος που χρησιμοποιήθηκε για τον προσδιορισμό της φθοράς είναι η χρωματομετρία. Η μέθοδος αυτή επιλέχτηκε ως η οπτική μέθοδος ανίχνευσης του πιθανού αποχρωματισμού, και γενικά της πιθανής αλλαγής χρώματος, που μπορεί να προκύψει στις γυάλινες συσκευασίες, κατά την παραμονή τους στους πέντε κύκλους μετεωρολογικών δεδομένων.

Η μέθοδος της χρωματομετρίας, καθότι είναι οπτική μέθοδος, είναι και κατά συνέπεια μη καταστροφική.

Η χρωματομετρία πραγματοποιήθηκε, με χρήση του Χρωματόμετρου DR Lange Labor-Ladestation LDV20-11. Η διαδικασία που ακολουθήθηκε ήταν η εξής:

Πειραματική διαδικασία:

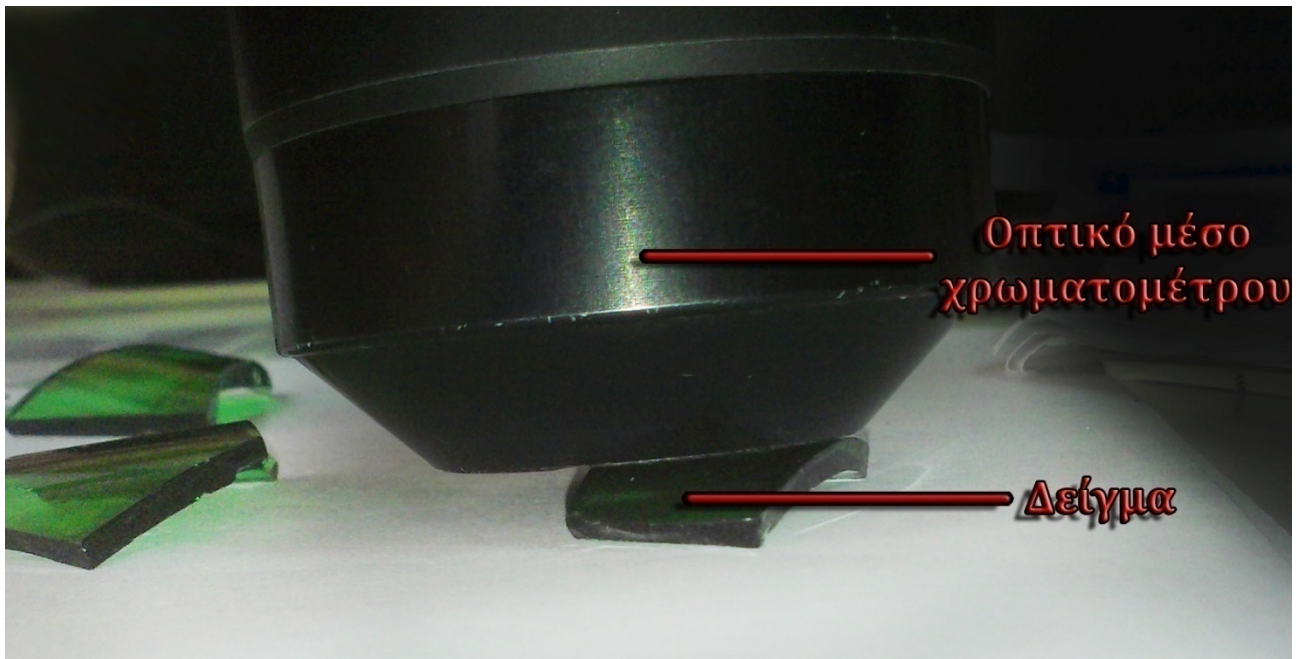
Τα δείγματα με την έξοδο τους από το θάλαμο γήρανσης, σκουπίστηκαν και καθαρίστηκαν με στεγνό πανί, για την αφαίρεση της όποιας υγρασίας (από αυτές τις τιμές που εφαρμόστηκαν στο θάλαμο σε συγκεκριμένους κύκλους), αλλά και για την αφαίρεση τυχόν άλλων υπολειμμάτων.

Στη συνέχεια η συσκευή βαθμονομήθηκε με βάση το πρότυπο λευκό.

Επειδή τα δείγματα είναι κυρτά, για την καλύτερη στήριξη του οπτικού μέσου του χρωματόμετρου, και κατά συνέπεια καλύτερη και πιο σαφή μέτρηση, επιλέχθηκε οι τιμές μέτρησης να αναφέρονται με βάση την εξωτερική πλευρά του δείγματος (Εικόνα 2.9). Η τιμή εξαγόταν για το κάθε δείγμα από το μέσο όρο των τεσσάρων δειγμάτων, με όσο το δυνατόν ίδιο πάχος αλλά και μικρότερη κυρτότητα από το θάλαμο γήρανσης, στα οποία μετρήθηκε το χρώμα τους.



Εικόνα 2.9: Χρωματόμετρο DR Lange Labor-Ladestation LDV20-11



Εικόνα 2.10: Απεικόνιση μέτρησης τιμής με το χρωματομέτρο με βάση την εξωτερική πλευρά του δείγματος

Το χρωματομέτρο παρέχει τη δυνατότητα απευθείας μέτρησης των μεγεθών L^* , a^* , b^* των οποίων οι φυσική σημασία αναφέρθηκε παραπάνω.

Αρχικά μετρήθηκαν τα δείγματα αναφοράς (δείγματα τα οποία δεν έχουν υποστεί καμία φθορά από το θάλαμο γήρανσης). Οι χρωματομετρικές τιμές προέκυψαν με βάση της διαφορά από την απόκλιση του χρώματος του κάθε δείγματος από το αντίστοιχο δείγμα αναφοράς.

Η συνολική διαφορά ΔE^*_{ab} μεταξύ δύο χρωμάτων, το καθένα από τα οποία δίνεται σε μορφή $L^*a^*b^*$ υπολογίστηκε με βάση την εξίσωση:

$$\Delta E^*_{ab} = [(\Delta L^*)^2 + (\Delta a^*)^2 + (\Delta b^*)^2]^{1/2}$$

Όπου:

$$\Delta L^* = L^* - L^*_{\text{αναφοράς}}$$

$$\Delta a^* = a^* - a^*_{\text{αναφοράς}}$$

$$\Delta b^* = b^* - b^*_{\text{αναφοράς}}$$

Πειραματικά αποτελέσματα:

Οι τιμές που προέκυψαν για το κάθε δείγμα (κύκλου, παλαιότητας, χρώματος) είναι:

Για τα Δείγματα αναφοράς:

<u>Πίνακας 2.10:</u> Καταγραφή των τιμών L*,a*,b* μέσω του χρωματομέτρου για τα δείγματα αναφοράς.			
Χρώμα / Παλαιότητα	Δείγματα Αναφοράς		
	L	a	b
Άσπρο Καινούριο	78,85	2,35	-6,125
Πράσινο Καινούριο	56,65	-14,125	9,6
Καφέ Καινούριο	37,525	11,925	8,675
Μπλε Καινούριο	46,25	10,45	-51,85
Άσπρο Ανακυκλωμένο	76,15	1,35	-5,275
Πράσινο Ανακυκλωμένο	49,575	-21,075	15,6
Καφέ Ανακυκλωμένο	32,5	10,275	7,75
Μπλε Ανακυκλωμένο	40,525	16,525	-60,925

Για τον Πρώτο Κύκλο μετεωρολογικών συνθηκών:

<u>Πίνακας 2.11:</u> Καταγραφή των τιμών L*,a*,b* μέσω του χρωματομέτρου και υπολογισμός του ΔΕ για τον 1 ^ο Κύκλο.				
Χρώμα/ Παλαιότητα	1ος Κύκλος			
	L	a	b	ΔΕ
Άσπρο Καινούριο	74,925	0,75	-7,525	9,962812
Πράσινο Καινούριο	51,225	-21,5	13,825	50,83594
Καφέ Καινούριο	35,275	13,325	8,975	3,55625
Μπλε Καινούριο	43,55	11,975	-57,275	19,52313
Άσπρο Ανακυκλωμένο	77,45	-0,05	-7,05	3,400312
Πράσινο Ανακυκλωμένο	48,575	-21,35	14,45	1,199063
Καφέ Ανακυκλωμένο	36,6	10,675	3,5	17,51625
Μπλε Ανακυκλωμένο	37,075	21	-71,25	69,26688

Για τον Δεύτερο Κύκλο μετεωρολογικών συνθηκών:

<u>Πίνακας 2.12:</u> Καταγραφή των τιμών L*,a*,b* μέσω του χρωματομέτρου και υπολογισμός του ΔΕ για τον 2 ^ο Κύκλο.				
Χρώμα/ Παλαιότητα	2ος Κύκλος			
	L	a	b	ΔΕ
Άσπρο Καινούριο	78,775	1,425	-8,025	2,235625
Πράσινο Καινούριο	52,2	-21,8	15,525	56,90688
Καφέ Καινούριο	33,1	7,8	5,6	23,02594
Μπλε Καινούριο	45,3	7,2	-46,75	18,7375
				0
Άσπρο Ανακυκλωμένο	78,125	1	-7,325	4,112812
Πράσινο Ανακυκλωμένο	53	-14,525	7,825	57,54188
Καφέ Ανακυκλωμένο	30,575	3,35	7,475	25,86844
Μπλε Ανακυκλωμένο	39,275	14,7	-62,4	3,534375

Για τον Τρίτο Κύκλο μετεωρολογικών συνθηκών:

<u>Πίνακας 2.13:</u> Καταγραφή των τιμών L*,a*,b* μέσω του χρωματομέτρου και υπολογισμός του ΔΕ για τον 3 ^ο				
Χρώμα/ Παλαιότητα	3ος Κύκλος			
	L	a	b	ΔΕ
Άσπρο Καινούριο	77,325	1,25	-7,975	3,479063
Πράσινο Καινούριο	48,125	-20,95	14,95	73,93938
Καφέ Καινούριο	32,45	11	9,8	13,93844
Μπλε Καινούριο	43,525	9,675	-50,725	4,645938
				0
Άσπρο Ανακυκλωμένο	78,5	0,525	-7,7	6,041875
Πράσινο Ανακυκλωμένο	47,725	-15,75	9,55	34,19031
Καφέ Ανακυκλωμένο	32,2	8,5	6,75	2,120313
Μπλε Ανακυκλωμένο	33,675	20,7	-72,3	96,87188

Για τον Τέταρτο Κύκλο μετεωρολογικών συνθηκών:

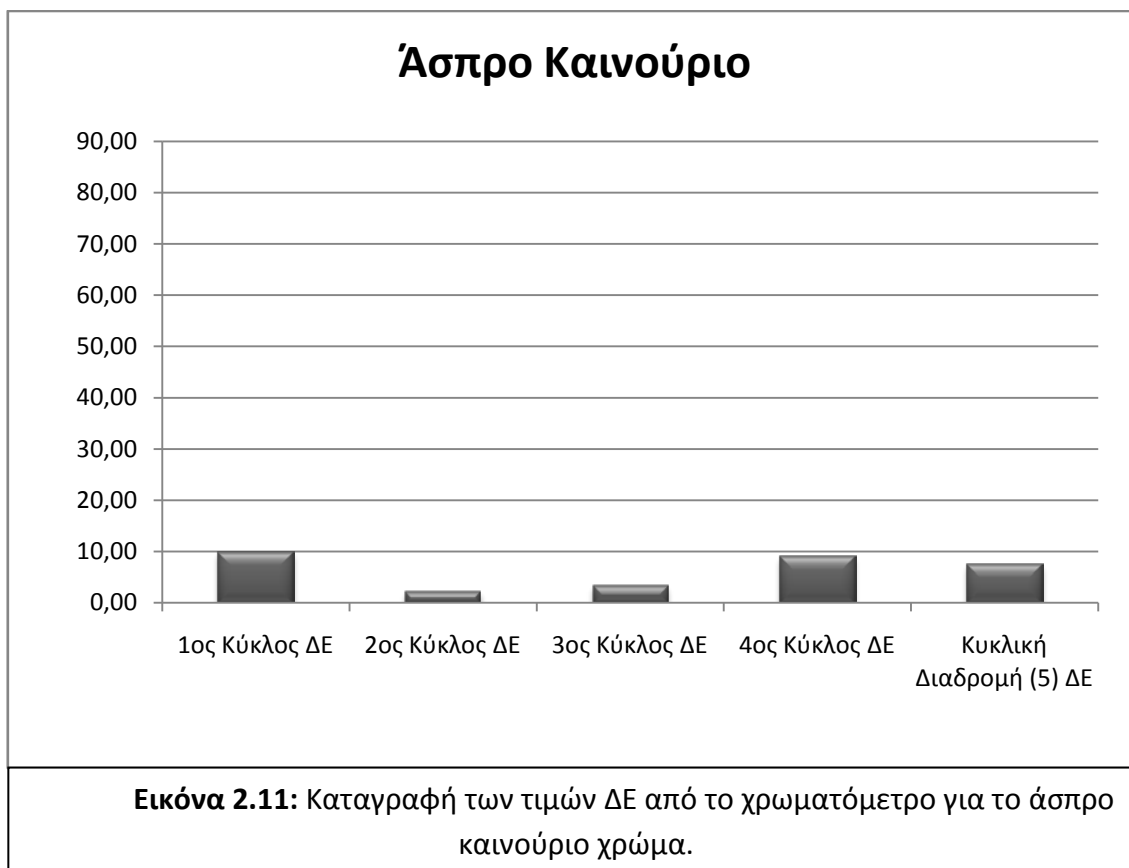
<u>Πίνακας 2.14:</u> Καταγραφή των τιμών L*,a*,b* μέσω του χρωματομέτρου και υπολογισμός του ΔΕ για τον 4 ^ο Κύκλο.				
Χρώμα/ Παλαιότητα	4ος Κύκλος			
	L	a	b	ΔΕ
Άσπρο Καινούριο	74,725	1,3	-5,7	9,149375
Πράσινο Καινούριο	51,2	-18,175	13	28,8325
Καφέ Καινούριο	33,05	11,1	9,9	11,1034375
Μπλε Καινούριο	43,3	9,425	-48,375	10,914375
Άσπρο Ανακυκλωμένο	78,35	1,25	-5,6	2,4778125
Πράσινο Ανακυκλωμένο	44,975	-19,525	14,3	12,62625
Καφέ Ανακυκλωμένο	31,675	6,85	6,675	6,7834375
Μπλε Ανακυκλωμένο	38,15	18,025	-64	8,673125

Για την Κυκλική διαδρομή μετεωρολογικών συνθηκών:

<u>Πίνακας 2.15:</u> Καταγραφή των τιμών L*,a*,b* μέσω του χρωματομέτρου και υπολογισμός του ΔΕ για την κυκλική διαδρομή.				
Χρώμα/ Παλαιότητα	Κυκλική Διαδρομή (5)			
	L	a	b	ΔΕ
Άσπρο Καινούριο	80,6	0,8	-3	7,615312
Πράσινο Καινούριο	48,675	-21,1	15,625	74,27594
Καφέ Καινούριο	35,1	11,5	10,78	5,246137
Μπλε Καινούριο	44,62	7,46	-40,92	65,53095
Άσπρο Ανακυκλωμένο	78,6	-0,125	-2,675	7,469062
Πράσινο Ανακυκλωμένο	50,5	-15,575	11,725	23,06063
Καφέ Ανακυκλωμένο	34,08	9,5	7,2	1,699763
Μπλε Ανακυκλωμένο	37,83333333	14,96667	-59,7333	5,546771

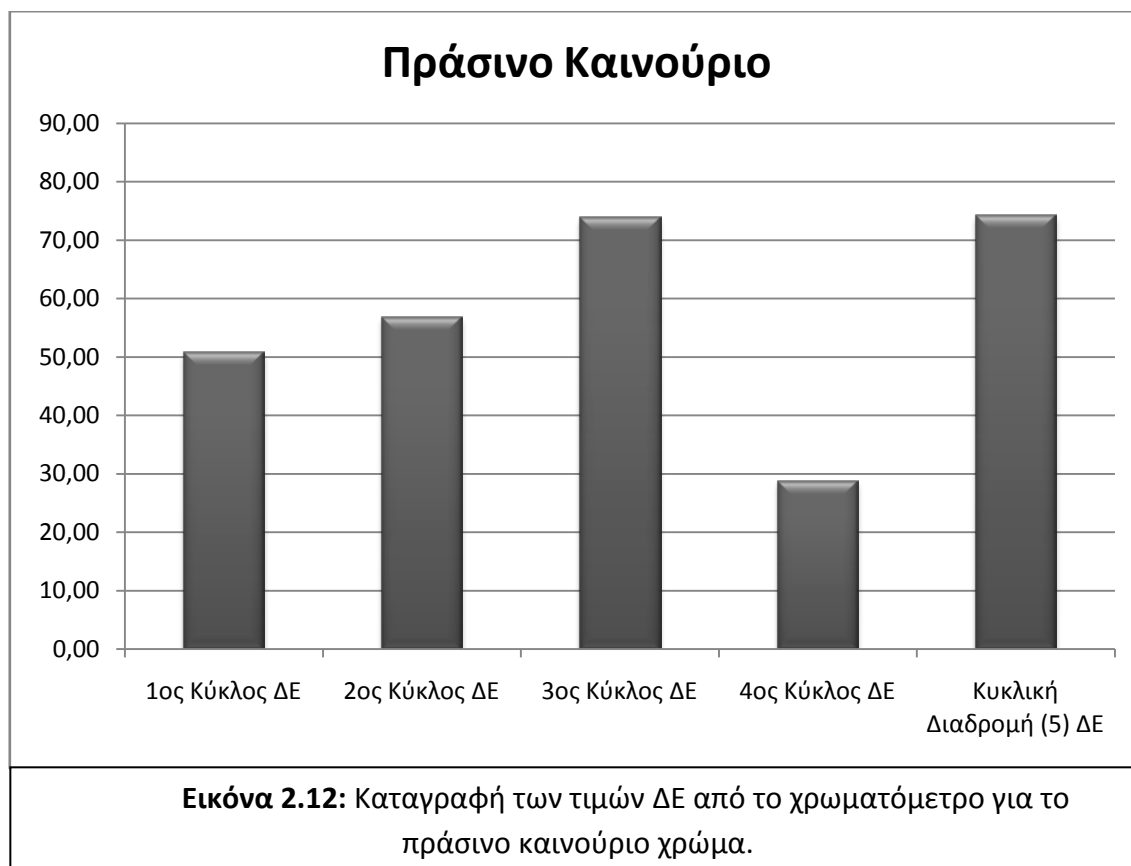
Με βάση τις τιμές ΔΕ για κάθε χρώμα και παλαιότητα προκύπτουν τα παρακάτω ραβδογράμματα:

Για το Άσπρο καινούργιο δείγμα:



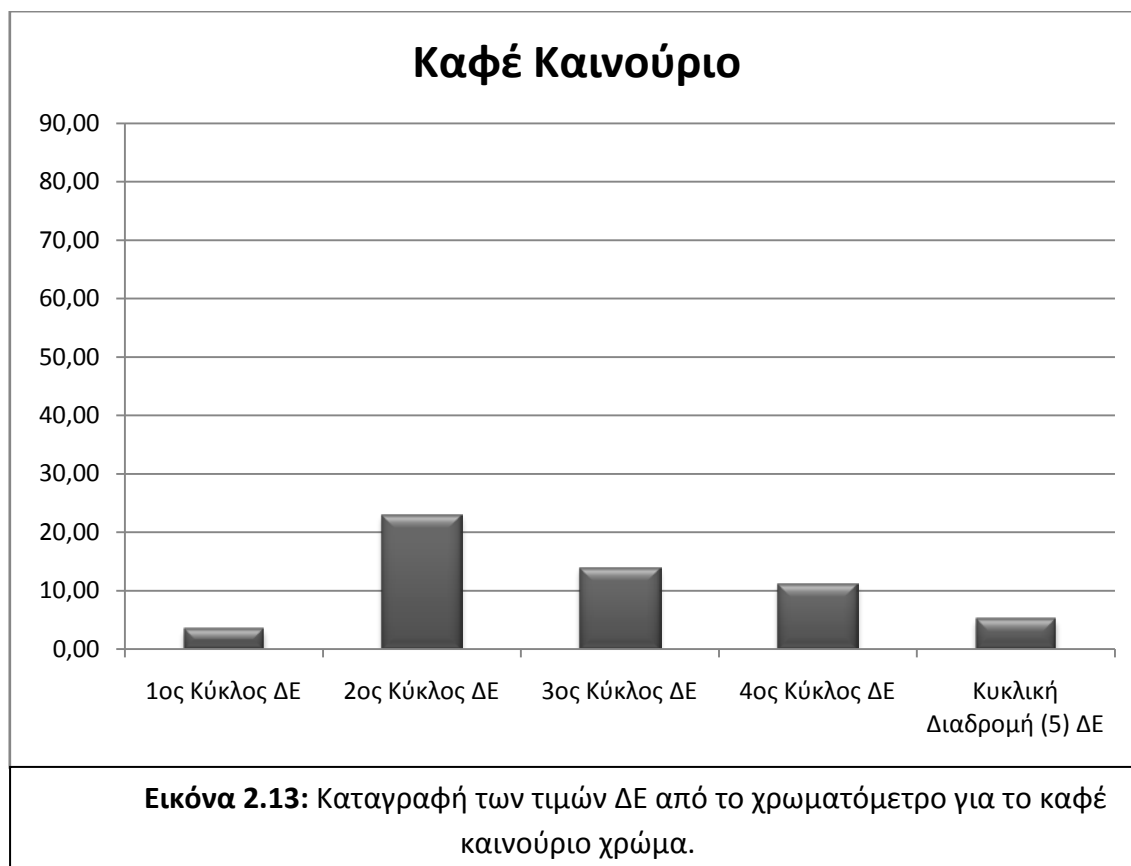
Σχόλιο: Παρατηρείται ότι το άσπρο καινούριο δείγμα παρουσιάζει μικρή έως ελάχιστη μεταβολή στο χρώμα, κατά την έκθεση του σε όλους τους κύκλους, με τις μεγαλύτερες τιμές ΔΕ να παρατηρούνται κατά τις έντονες καλοκαιρινές συνθήκες (T=40°C, H= 87%, UV, Διάρκεια=7 Ημέρες) και κατά τις ήπιες χειμερινές συνθήκες (T=8°C, H= -, UV, Διάρκεια=15 Ημέρες).

Για το Πράσινο καινούριο δείγμα:



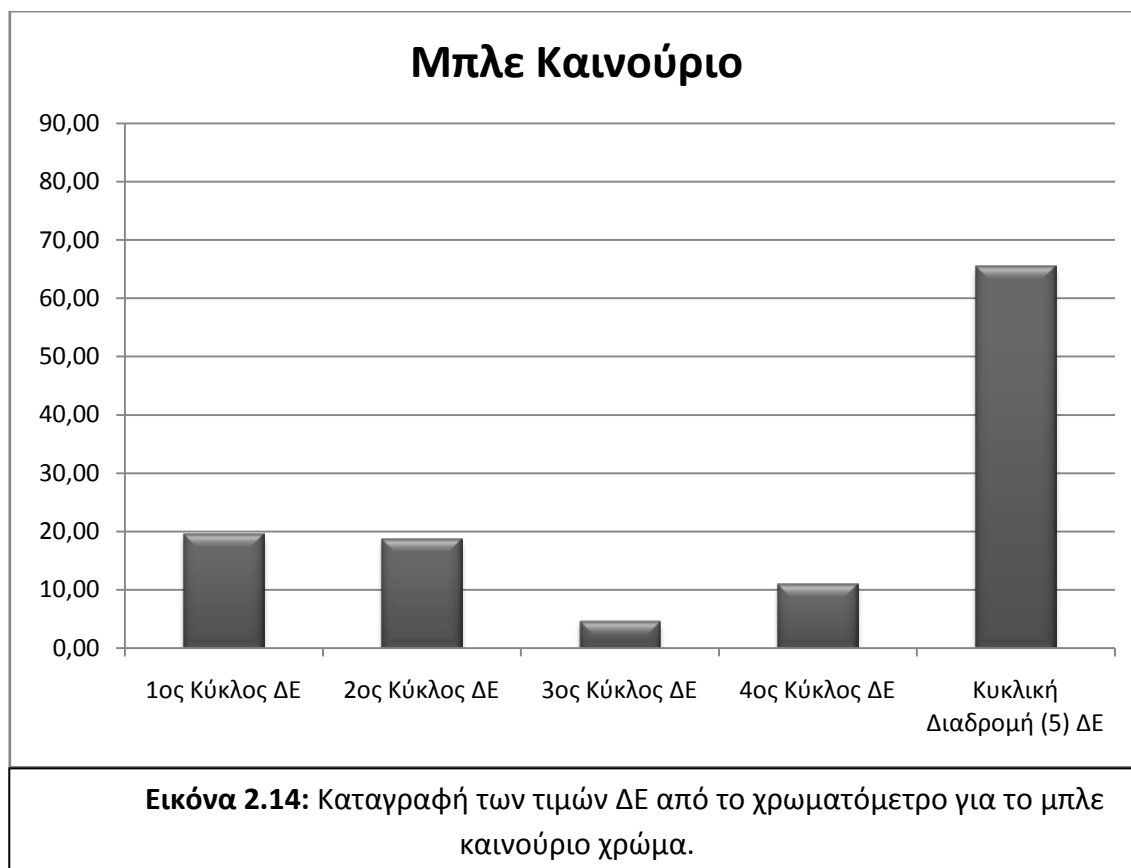
Σχόλιο: Παρατηρείται ότι το πράσινο καινούριο δείγμα παρουσιάζει σημαντική μεταβολή στο χρώμα, ιδιαίτερα κατά την έκθεση του στον 3^ο κύκλο (έντονες ψυχρές συνθήκες T=0°C, H= -%, UV, Διάρκεια=7 Ημέρες) και στην κυκλική διαδρομή. Μικρότερης τάξης μεγέθους είναι η μεταβολή χρώματος στον 2^ο και στον 1^ο κύκλο (μέσες και έντονες θερμές συνθήκες) αντίστοιχα.

Για το καφέ καινούριο δείγμα:



Σχόλιο: Παρατηρείται ότι το καφέ καινούριο δείγμα παρουσιάζει μικρή μεταβολή στο χρώμα, κατά την έκθεση στους κύκλους 2^ο 3^ο 4^ο αλλά και στην κυκλική διαδρομή. Η μεγαλύτερη μεταβολή του σημειώνεται στον 2^ο κύκλο δηλαδή τις μέσες θερμές συνθήκες.

Για το Μπλε καινούριο δείγμα:



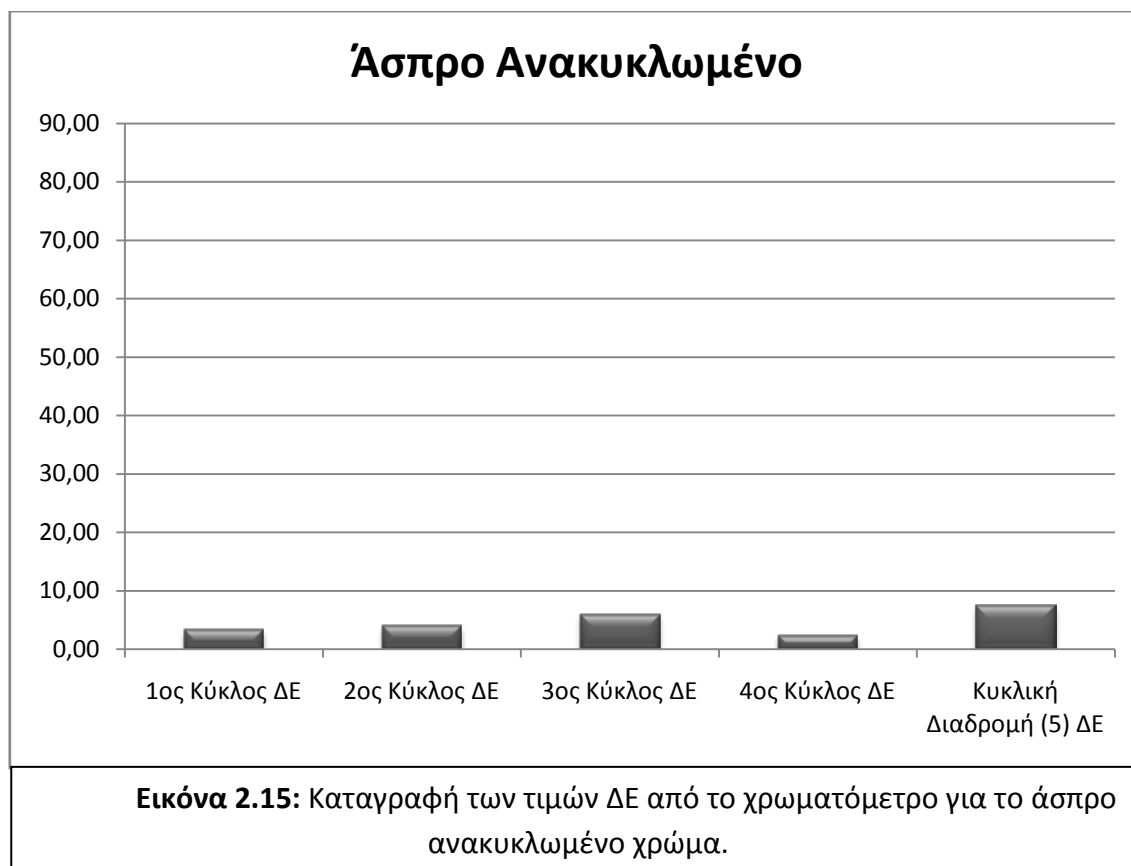
Σχόλιο: Παρατηρείται ότι το μπλε καινούριο δείγμα παρουσιάζει ικανοποιητική μεταβολή στο χρώμα, ιδιαίτερα κατά την έκθεση του στην κυκλική διαδρομή. Πολύ μικρότερης τάξης μεγέθους είναι η μεταβολή χρώματος στον 2^ο και στον 1^ο κύκλο (μέσες και έντονες θερμές συνθήκες αντίστοιχα), ενώ σχεδόν αμελητέα είναι η μεταβολή στον 4^ο και στον 3^ο κύκλο (μέσες και έντονες θερμές συνθήκες αντίστοιχα).

Συμπέρασμα κατά τη σύγκριση των τεσσάρων καινούριων δειγμάτων:

Παρατηρείται ότι το καινούριο άσπρο και το καινούριο καφέ χρώμα παρουσιάζουν μικρής τάξης μεγέθους μεταβολή στο χρώμα τους κατά την επίδραση των κύκλων μετεωρολογικών δεδομένων.

Αντίθετα παρατηρούνται σημαντικές μεταβολές μεγάλης τάξης μεγέθους κυρίως στο πράσινο χρώμα και κατ'έπειτα στο μπλε χρώμα. Και τα 2 χρώματα παρουσιάζουν τη σημαντικότερη μεταβολή κατά την κυκλική διαδρομή (επίδραση όλων των συνθηκών που επικρατούν κατά τη διάρκεια ενός έτους).

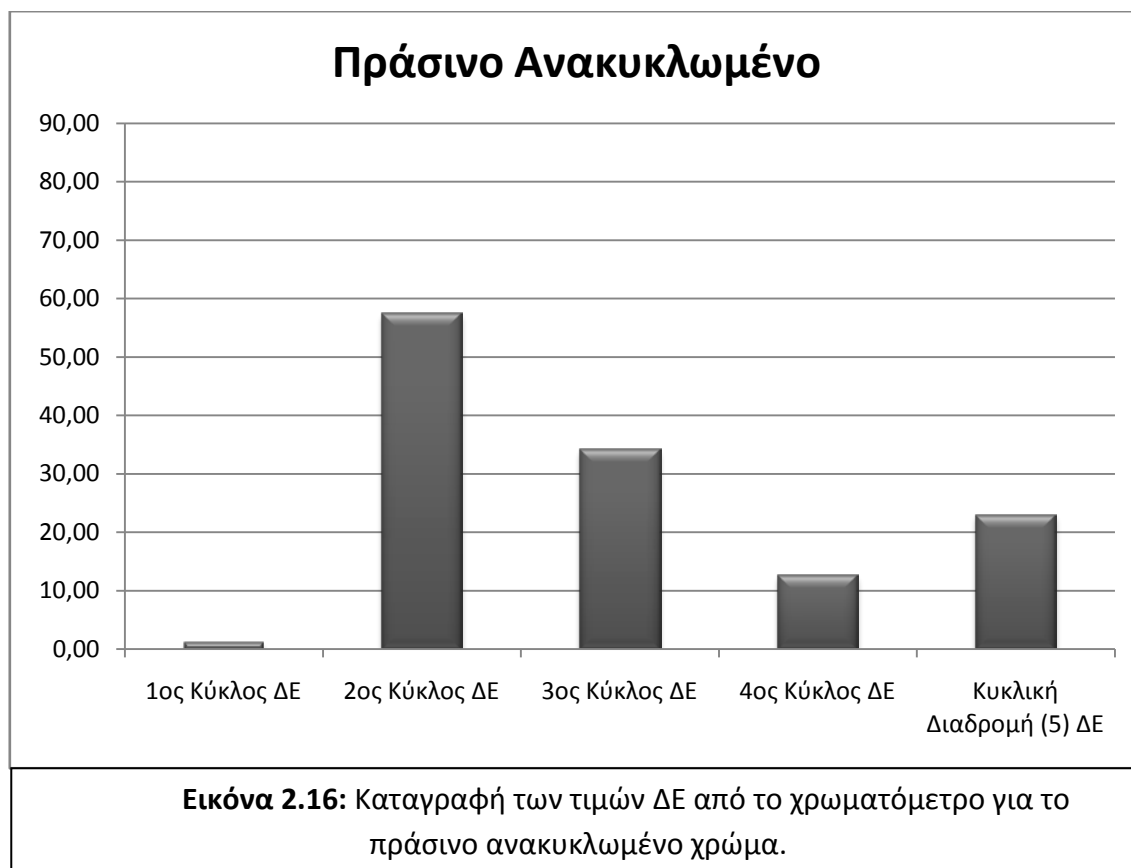
Για το Άσπρο Ανακυκλωμένο δείγμα:



Σχόλιο: Όμοια με το αντίστοιχο καινούριο δείγμα, παρατηρείται ότι το άσπρο ανακυκλωμένο δείγμα παρουσιάζει μικρή έως ελάχιστη μεταβολή στο χρώμα, κατά την έκθεση του σε όλους τους κύκλους.

Σε σύγκριση με το άσπρο καινούριο δείγμα, δεν παρατηρείται περαιτέρω μεταβολή χρώματος καθότι οι τιμές που λαμβάνονται για τους παραπάνω κύκλους είναι πολύ μικρές. Συνεπώς το ανακυκλωμένο δείγμα δεν μπορεί να μεταβάλλει άλλο το χρώμα του. Ισότιμη είναι η μεταβολή κατά την κυκλική διαδρομή.

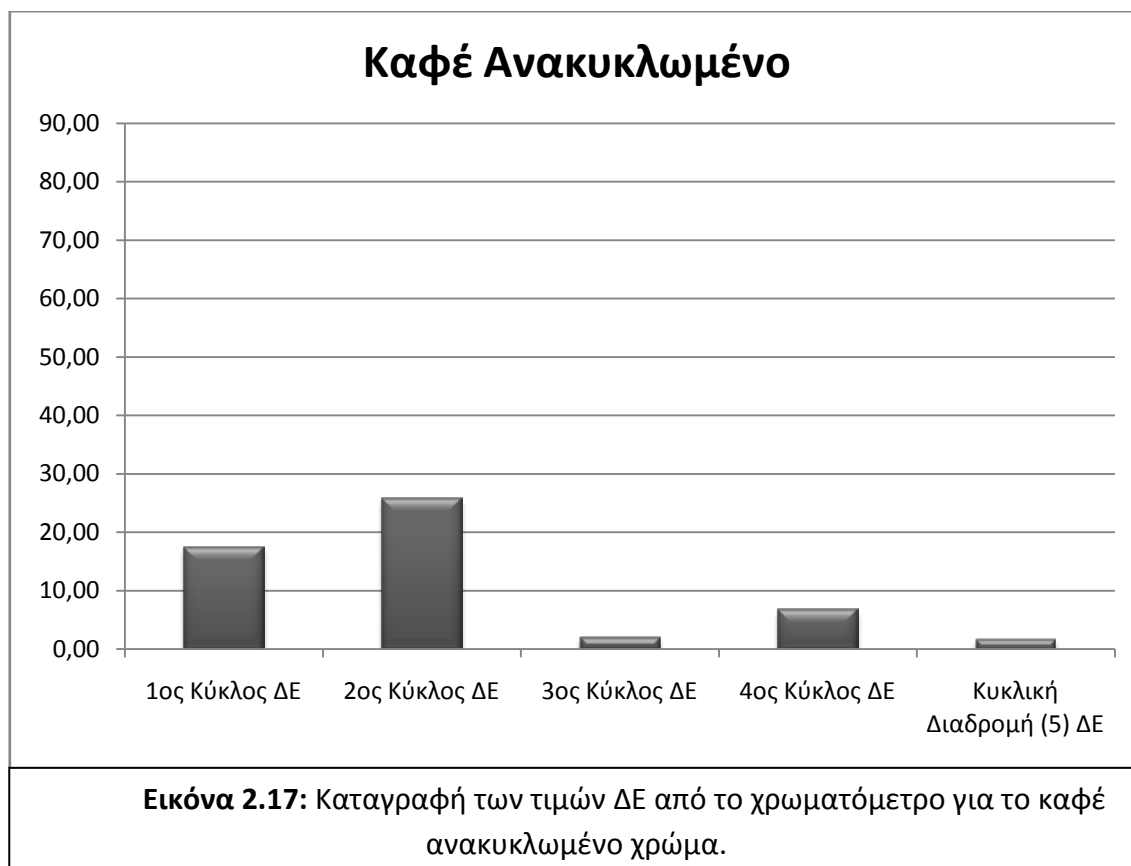
Για το Πράσινο ανακυκλωμένο δείγμα:



Σχόλιο: Παρατηρείται ότι το πράσινο ανακυκλωμένο δείγμα παρουσιάζει ικανοποιητική μεταβολή στο χρώμα, ιδιαίτερα κατά την έκθεση του στον 2^ο (μέσες θερμές συνθήκες) και στον 3^ο κύκλο (έντονες ψυχρές συνθήκες). Μικρότερης τάξης μεγέθους είναι η μεταβολή χρώματος στην κυκλική διαδρομή και στον 4^ο κύκλο (μέσες θερμές συνθήκες), ενώ αμελητέα είναι η μεταβολή στον 1^ο κύκλο δηλαδή τις έντονες θερμές συνθήκες.

Σε σύγκριση με το πράσινο καινούριο δείγμα, παρατηρείται ότι οι τιμές της μεταβολής χρώματος είναι μικρότερες σε κάθε κύκλο αλλά και μικρότερες κατά μέσο όρο, όμως είναι ικανοποιητικής τάξης μεγέθους για να εξαχθεί το συμπέρασμα ότι το πράσινο ανακυκλωμένο χρώμα επιδέχθηκε περαιτέρω χρωματική μεταβολή, παρά την φθορά που έχει υποστεί ως ανακυκλωμένο-επαναχρησιμοποιημένο υλικό.

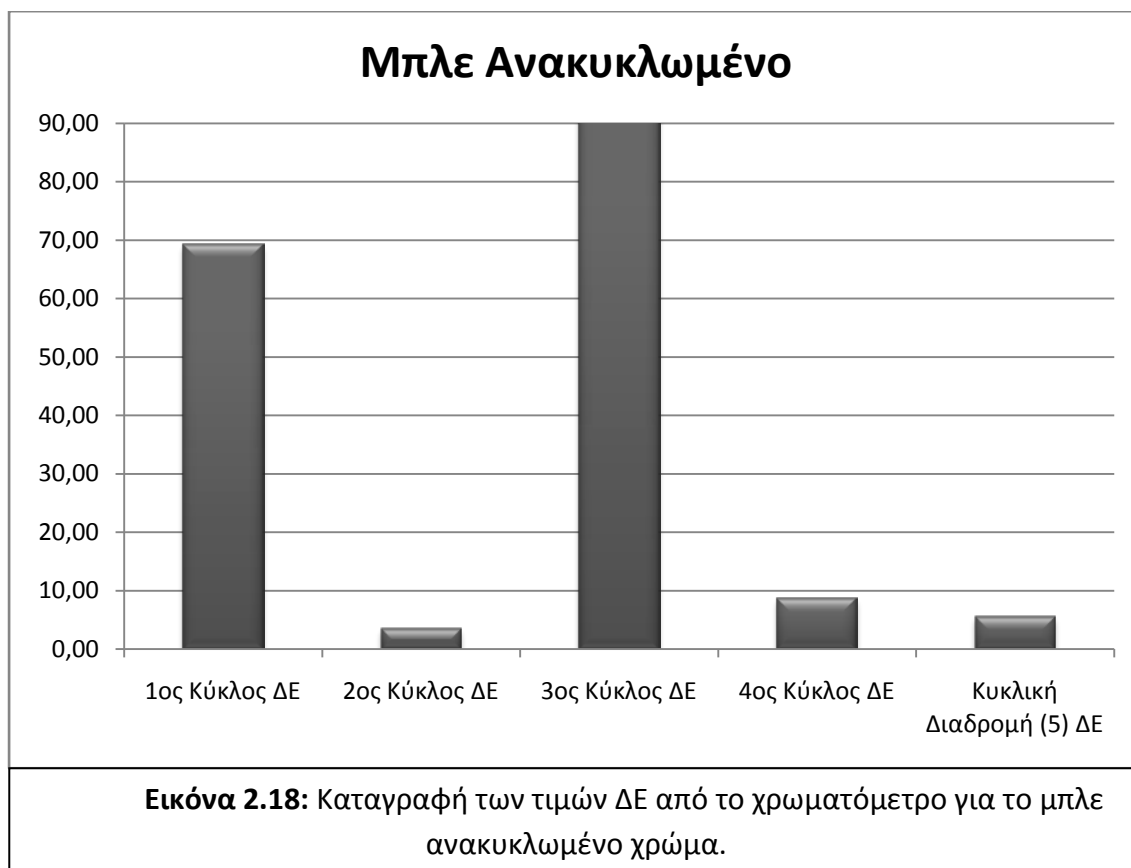
Για το Καφέ ανακυκλωμένο δείγμα:



Σχόλιο: Παρατηρείται ότι το καφέ ανακυκλωμένο δείγμα παρουσιάζει μικρή μεταβολή στο χρώμα, κατά την έκθεση στους κύκλους 2^ο και 1^ο κύκλο δηλαδή τις ήπιες και έντονες καλοκαιρινές συνθήκες αντίστοιχα. Οι μεταβολές από τους υπόλοιπους κύκλους είναι αμελητέες.

Το καφέ ανακυκλωμένο δείγμα σε σύγκριση με το καφέ καινούριο δεν παρουσιάζει περαιτέρω χρωματική μεταβολή, σε χειμερινές έντονες και ήπιες συνθήκες ούτε στην κυκλική διαδρομή. Αντίθετα παρουσιάζει περαιτέρω χρωματική μεταβολή σε ήπιες και έντονες καλοκαιρινές συνθήκες.

Για το Μπλε ανακυκλωμένο δείγμα:



Σχόλιο: Παρατηρείται ότι το καφέ καινούριο δείγμα παρουσιάζει ικανοποιητική μεταβολή στο χρώμα, κατά την έκθεση στους κύκλους 1^ο και 3^ο (έντονες καλοκαιρινές και χειμερινές συνθήκες αντίστοιχα). Οι μεταβολές από τους υπόλοιπους κύκλους είναι αμελητέα.

Το μπλε ανακυκλωμένο δείγμα σε σύγκριση με το μπλε καινούριο παρουσιάζει περαιτέρω μεταβολή χρώματος, κατά τις έντονες χειμερινές συνθήκες και κατά τις έντονες καλοκαιρινές συνθήκες.

Συμπέρασμα κατά τη σύγκριση των τεσσάρων ανακυκλωμένων δειγμάτων:

Τα συμπεράσματα που εξάγονται είναι αντίστοιχα με τα καινούρια δείγματα. Παρατηρείται ότι το άσπρο και το καφέ χρώμα παρουσιάζουν μικρής τάξης μεγέθους μεταβολή στο χρώμα τους κατά την επίδραση των κύκλων μετεωρολογικών δεδομένων ενώ αντίθετα μεγάλης τάξης μεγέθους μεταβολές παρατηρούνται πάλι κυρίως στο πράσινο χρώμα και έπειτα στο μπλε χρώμα.

Από τα διαγράμματα με τη μέθοδο της χρωματομέτρησης προκύπτουν τα ακόλουθα συμπεράσματα:

- 1.) Το άσπρο χρώμα (είτε καινούριο είτε ανακυκλωμένο) παρουσιάζει ελαχίστη έως αμελητέα μεταβολή στο χρώμα του, υπό την επίδραση όλων των κύκλων.
- 2.) Αντίθετα το πράσινο παρουσιάζει μεγάλη μεταβολή στο χρώμα του (σε σχέση με τη μεταβολή των υπόλοιπων χρωμάτων). Στο καινούριο πράσινο τις μεγαλύτερες μεταβολές τις προκάλεσε η κυκλική διαδρομή και ο 3^{ος} κύκλος, δηλαδή οι έντονες χειμερινές συνθήκες και αμέσως μετά ο 2^{ος} κύκλος δηλαδή οι μέσες καλοκαιρινές συνθήκες. Στο ανακυκλωμένο πράσινο τις μεγαλύτερες μεταβολές στο χρώμα προκάλεσαν ο 2^{ος} κύκλος, δηλαδή οι μέσες καλοκαιρινές συνθήκες ενώ ακολουθεί ο 3^{ος} κύκλος. Συνεπώς, μπορεί να εξαχθεί ξεκάθαρο συμπέρασμα για το ποιες συνθήκες επηρέασαν περισσότερο το πράσινο χρώμα, με λίγο διαφορετική επιρροή ανάμεσα στις δύο παλαιότητες.
- 3.) Το καφέ καινούριο χρώμα παρουσιάζει τη μεγαλύτερη μεταβολή στον 2^ο κύκλο, δηλαδή τις μέσες καλοκαιρινές συνθήκες και μικρότερη μεταβολή στον 1^ο κύκλο δηλαδή τις έντονες καλοκαιρινές συνθήκες. Όμοια μεταβολή παρατηρείται και στο ανακυκλωμένο καφέ πάλι κατά τον 2^ο κύκλο ενώ αυτή τη φορά ακολουθεί η μεταβολή που προκλήθηκε από τον 3^ο κύκλο δηλαδή τις έντονες χειμερινές συνθήκες.
- 4.) Τέλος το μπλε χρώμα παρουσιάζει τελείως διαφορετική συμπεριφορά στις δύο παλαιότητες. Στο καινούριο μπλε παρουσιάζεται μεγάλη μεταβολή στην κυκλική διαδρομή, ενώ στο ανακυκλωμένο μπλε παρουσιάζεται μεγάλη μεταβολή στον 1^ο και στον 3^ο κύκλο, δηλαδή έντονες καλοκαιρινές και χειμερινές συνθήκες.

Συνεπώς τα γενικά συμπεράσματα της μεθόδου:

- 1.) Πειραματικά παρατηρήθηκε ότι όλες οι χρωματικές μεταβολές, ήταν ενόργανα μετρήσιμες, αλλά δεν ήταν ανιχνεύσιμες και ορατές με γυμνό μάτι.
- 2.) Οι τιμές σχεδόν σε όλα τα ανακυκλωμένα δείγματα ήταν μικρότερες από τις αντίστοιχες των καινούριων δειγμάτων, πράγμα που υποδεικνύει ότι μέρος του αποχρωματισμού είχε ήδη ξεκινήσει να συμβαίνει στα ανακυκλωμένα δείγματα πριν αυτά τοποθετηθούν στο θάλαμο γήρανσης.
- 3.) Το καινούριο και ανακυκλωμένο άσπρο χρώμα δεν μεταβάλλει σημαντικά το χρώμα του με την επίδραση όλων των συνθηκών για να γίνει αναφορά, για όλες τις συνθήκες που επιλέχθηκαν στην παρούσα διπλωματική, βάση της μεθόδου της χρωματομετρίας
- 4.) Το καινούριο πράσινο χρώμα, παρουσιάζει μεγάλη μεταβολή στο χρώμα του με την εφαρμογή όλων των συνθηκών ενός έτους. Μεγαλύτερη είναι η μεταβολή κατά την εφαρμογή έντονων χειμερινών συνθηκών με μικρή διάρκεια. Μικρότερη επίδραση στη μεταβολή του χρώματος προκάλεσαν οι ήπιες καλοκαιρινές συνθήκες για μεγάλο χρονικό διάστημα. Το ανακυκλωμένο πράσινο χρώμα παρουσιάζει ανάλογα μεγάλη μεταβολή χρώματος με το καινούριο πράσινο υπό

την επίδραση όλων των συνθηκών ενός έτους. Διαφέρει όμως στο ότι η μεταβολή αυτή τη φορά είναι μεγαλύτερη στις μέσες καλοκαιρινές συνθήκες μεγάλης διάρκειας σε σχέση με τις έντονες ψυχρές συνθήκες μικρής διάρκειας. Συνεπώς βάση της χρωματομετρίας παρατηρείται ότι το πράσινο χρώμα παρουσιάζει ευαισθησία σε έντονες καλοκαιρινές και ήπιες χειμερινές συνθήκες.

- 5.) Το καινούριο και ανακυκλωμένο καφέ χρώμα παρουσιάζει μεταβολές, στις μέσες θερμές συνθήκες μεγάλης διάρκειας, και ακολουθεί η μεταβολή χρώματος από τις έντονες θερμές συνθήκες μικρής διάρκειας. Το συμπέρασμα είναι ότι το καφέ δείγμα όσον αφορά τις χρωματικές μεταβολές του, είναι αρκετά πιο ευαίσθητο όταν ασκούνται θερμές συνθήκες είτε έντονες είτε ήπιες, και στις δύο παλαιότητες.
- 6.) Το μπλε καινούριο χρώμα, παρουσιάζει μεγάλη χρωματική μεταβολή με την εφαρμογή της κυκλικής διαδρομής. Αντίθετα το μπλε ανακυκλωμένο χρώμα, παρουσιάζει μεγαλύτερη χρωματική μεταβολή με την εφαρμογή έντονων συνθηκών μικρής διάρκειας είτε αυτές είναι θερμές είτε αυτές είναι ψυχρές.

2.3.5.2 Χημική διάβρωση

Η δεύτερη μέθοδος, που χρησιμοποιήθηκε για τον προσδιορισμό της φθοράς των γυάλινων συσκευασιών, είναι η χημική διάβρωση. Η μέθοδος αυτή επιλέχθηκε ως η χημική μέθοδος ανάλυσης, για τον έλεγχο της φθοράς που επιδέχονται οι φιάλες, κατά την έκθεση τους στους πέντε κύκλους μετεωρολογικών δεδομένων, και κατά συνέπεια τη φθορά που επιδέχονται κατά την παραμονή τους στο χώρο αποθήκευσης της βιομηχανίας παραγωγής, κατά τη διάρκεια ενός έτους.

Σημειώνεται ότι η μέθοδος της χημικής διάβρωσης είναι μία καταστρεπτική μέθοδος, καθώς πρώτα απαιτεί λειοτρίβιση και έπειτα διάβρωση του δείγματος με ισχυρό οξύ.

Για τη χημική διάβρωση των γυάλινων συσκευασιών χρησιμοποιήθηκε ο Τριβέας ανόργανων υλικών pulverisette 2 Fritsch (Εικόνα 2.19), καθώς και μία διάταξη χημικής διάβρωσης (Εικόνα.2.20).



Εικόνα 2.19: Τριβέας pulverisette 2 Fritsch

Η διάταξη αποτελείται από:

- Ένα αυτόκλειστο υψηλής πίεσης
- Ένα θερμόμετρο των 200° C
- Μία θερμαντική πλάκα με δυνατότητα μαγνητικής ανάδευσης
- Ένας μαγνήτης ανάδευσης



Εικόνα 2.20: Διάταξη χημικής διάβρωσης αποδιοργανωμένη (αριστερά), διάταξη χημικής διάβρωσης οργανωμένη και σε λειτουργία (δεξιά).

Πειραματική διαδικασία:

Τα δείγματα αναφοράς, αλλά και τα δείγματα που εξήλθαν το θάλαμο γήρανσης, κονιορτοποιούνται και μετατρέπονται σε σκόνη. Η κονιορτοποίηση επιλέχθηκε να γίνει στο ελάχιστο δυνατό πάχος κόκκου που προσφέρει το τριβέας (10 - 20 μm), έτσι ώστε να επιτευχθεί μέγιστη δυνατή διάβρωση.

Από το κάθε δείγμα (χρώματος και παλαιότητας που κονιορτοποιήθηκε), ζυγίζονται 5 gr, και μεταφέρονται σε κωνική φιάλη. Έπειτα προστίθενται 25 ml απιονισμένου νερού και η φιάλη σφραγίζεται. Στη συνέχεια το διάλυμα του εσωτερικού της κάθε φιάλης (κονιορτοποιημένο γυαλί αραιωμένο σε 25 ml απιονισμένου νερού) τοποθετείται σε αυτόκλειστο δοχείο και έπειτα προστίθεται ένας μαγνητικός αναδευτήρας. Το αυτόκλειστο τοποθετείται στη θερμαντική πλάκα, με τη επιλογή της παρεχόμενης θερμότητας να είναι μέγιστη, την ανάδευση να είναι 500 rpm και αφήνεται εκεί μέχρι η τιμή της θερμοκρασίας να φτάσει τους 121 $^{\circ}\text{C}$. Το αυτόκλειστο παραμένει σε αυτή τη θερμοκρασία για μισή ώρα. Με το πέρας της μισής ώρας, σβήνεται η θερμαντική πλάκα, και το αυτόκλειστο αφήνεται να κρυώσει για 45 λεπτά.

Στη συνέχεια το διάλυμα από το εσωτερικό του αυτόκλειστου δοχείου, παραλαμβάνεται και διηθείται με διπλό ηθμό σε χωνί ταχείας διήθησης. Ο διπλός ηθμός χρησιμοποιήθηκε διότι σε μερικά εκ των δειγμάτων (για παράδειγμα το πράσινο χρώμα, είτε καινούριο, είτε ανακυκλωμένο) αποδείχθηκε ότι μετά την κονιορτοποίηση, η σκόνη του δείγματος ήταν διαπερατή από μονό ηθμό. Αυτό είχε σαν αποτέλεσμα η διήθηση με διπλό ηθμό να είναι ιδιαίτερα αργή διαδικασία, συνεπώς το δείγμα για να διηθηθεί ικανοποιητικά μέχρι ξυρού, αφήνεται μία ολόκληρη μέρα.

Το διήθημα που προκύπτει από τη διήθηση, αφού ξεπλυθεί 4 φορές με 15ml απιονισμένου νερού, αποτελεί το προς εξέταση διάλυμα για την εξακρίβωση της χημικής διάβρωσης που έχει υποστεί το κάθε δείγμα.

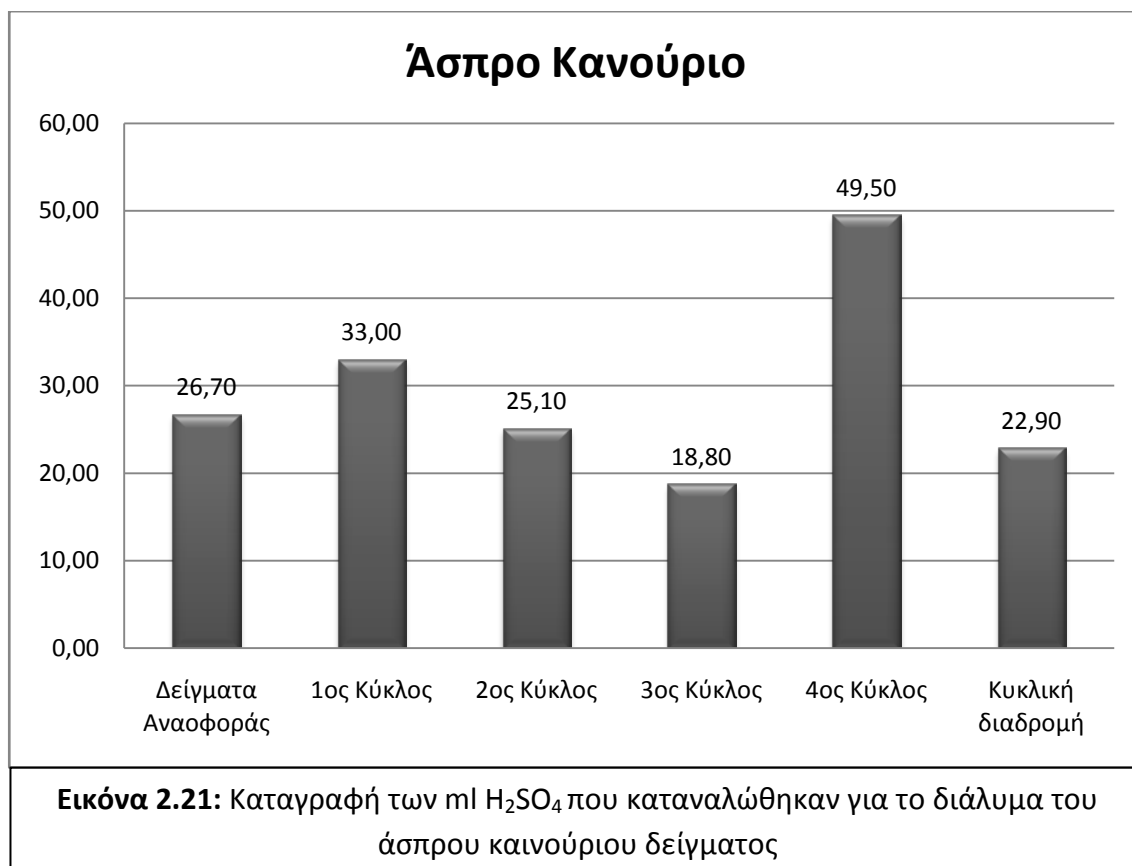
Για την εύρεση της ποσότητας των αλκαλικών ενώσεων που προκύπτουν από τη χημική διάβρωση, το διήθημα τιτλοδοτείται με H_2SO_4 0,02 N και δείκτη ερυθρό του μεθυλίου.

Παρακάτω παρατίθενται τα αποτελέσματα των τιτλοδοτήσεων (σε ml) που μετρήθηκαν για το κάθε γυάλινο δείγμα, κάθε χρώματος και παλαιότητας:

Πίνακας 2.16: Καταγραφή των ml του διηθήματος χημικής διάβρωσης για όλους τους κύκλους μετεωρολογικών δεδομένων.							
Χρώμα	Καιν/Ανάκ	Δείγματα Αναφοράς	1ος Κύκλος	2ος Κύκλος	3ος Κύκλος	4ος Κύκλος	Κυκλική διαδρομή
Άσπρο	Καινούριο	26,70	33,00	25,10	18,80	49,50	22,90
Πράσινο	Καινούριο	25,20	35,20	28,60	22,80	34,80	25,80
Καφέ	Καινούριο	25,70	32,80	21,10	28,20	47,00	30,20
Μπλε	Καινούριο	24,10	33,90	17,30	30,00	38,00	21,50
Άσπρο	Ανακυκλωμένο	26,60	22,10	23,90	33,70	31,10	20,50
Πράσινο	Ανακυκλωμένο	25,00	28,30	34,20	16,80	26,90	21,80
Καφέ	Ανακυκλωμένο	24,80	32,40	33,10	21,00	36,00	28,40
Μπλε	Ανακυκλωμένο	27,10	17,10	28,20	19,00	46,00	31,30

Με βάση τις μετρήσεις των ml H_2SO_4 που μετρήθηκαν, για κάθε χρώμα και παλαιότητα προκύπτουν τα παρακάτω ραβδογράμματα:

Για το Άσπρο καινούριο δείγμα:



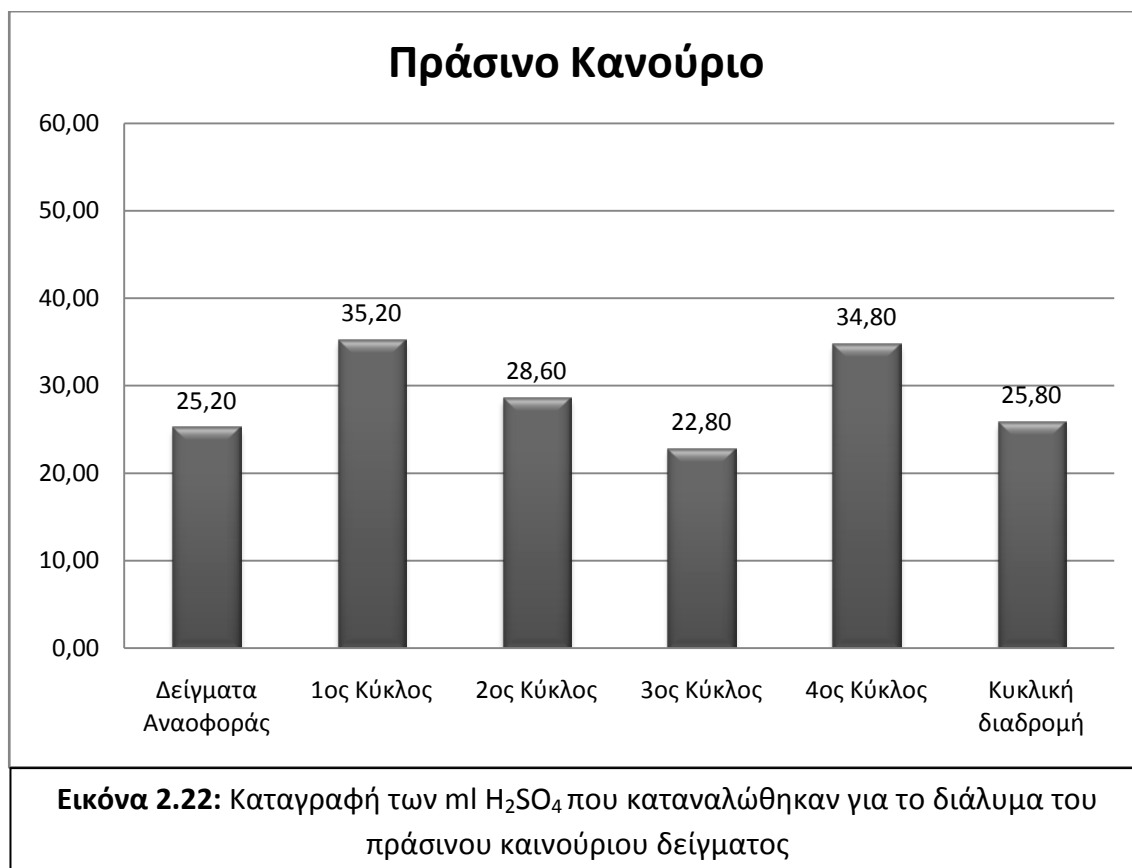
Σχόλιο: Σε σύγκριση με το άσπρο καινούριο δείγμα αναφοράς παρατηρείται αύξηση της κατανάλωσης του H₂SO₄, και κατά συνέπεια μεγαλύτερη χημική διάβρωση στον 1^ο και στον 4^ο κύκλο.

Συγκεκριμένα έχουμε συγκριτική αύξηση της χημικής διάβρωσης κατά:

- 85,4% με την εφαρμογή των συνθηκών του 4^{ου} κύκλου,
- 23,6% με την εφαρμογή των συνθηκών του 1^{ου} κύκλου

Συνεπώς παρατηρείται αύξηση της χημικής διάβρωσης σε σχέση με το δείγμα αναφοράς, σε μέσες χειμερινές συνθήκες, και μικρότερη σε έντονες καλοκαιρινές.

Για το Πράσινο καινούριο δείγμα:



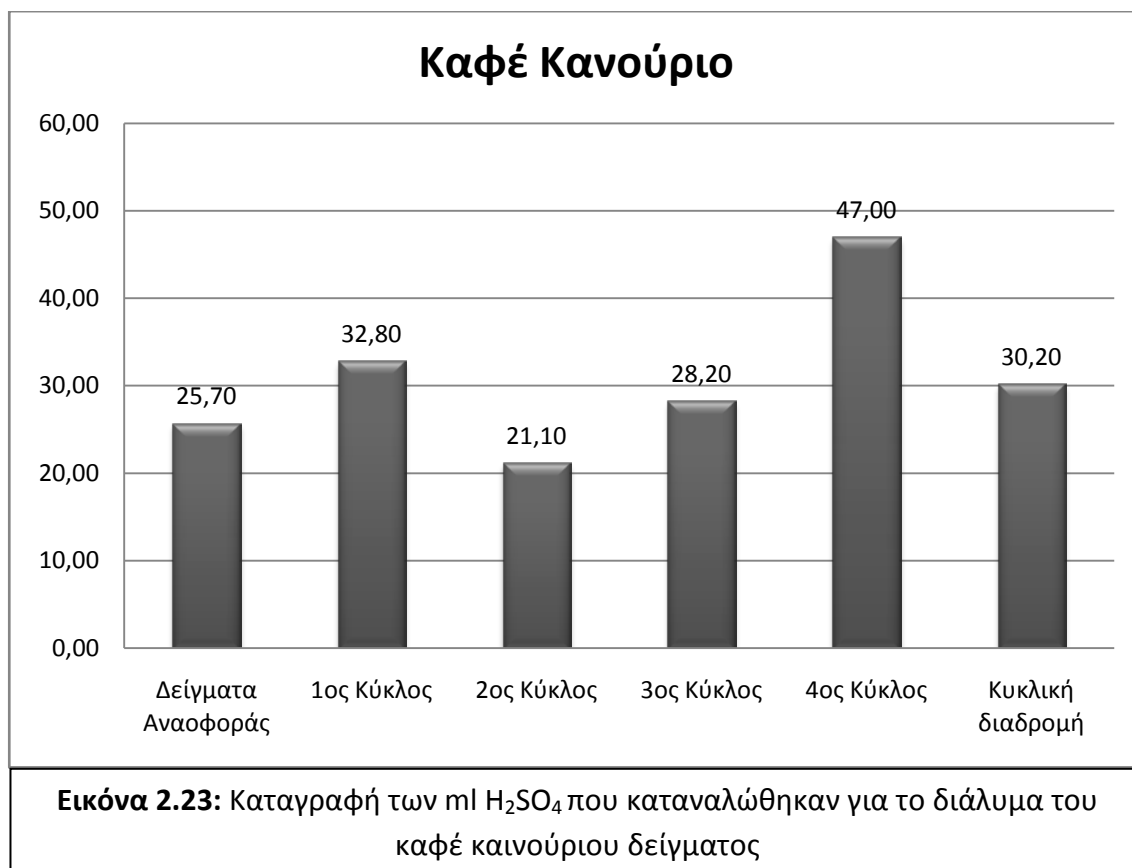
Σχόλιο: Σε σύγκριση με το πράσινο καινούριο δείγμα αναφοράς παρατηρείται αύξηση της κατανάλωσης του H₂SO₄, και κατά συνέπεια μεγαλύτερη χημική διάβρωση, σχεδόν σε όλους τους μετεωρολογικούς κύκλους.

Συγκεκριμένα έχουμε συγκριτική αύξηση της χημικής διάβρωσης κατά:

- 39,7% με την εφαρμογή των συνθηκών του 1^{ου} κύκλου,
- 38,1% με την εφαρμογή των συνθηκών του 4^{ου} κύκλου,
- 13,5% με την εφαρμογή των συνθηκών του 2^{ου} κύκλου,
- 2,4% με την εφαρμογή των συνθηκών της κυκλικής διαδρομής,

Συνεπώς παρατηρείται αύξηση της χημικής διάβρωσης σε σχέση με το δείγμα αναφοράς, σε μέσες χειμερινές συνθήκες και σε έντονες καλοκαιρινές.

Για το Καφέ καινούριο δείγμα:



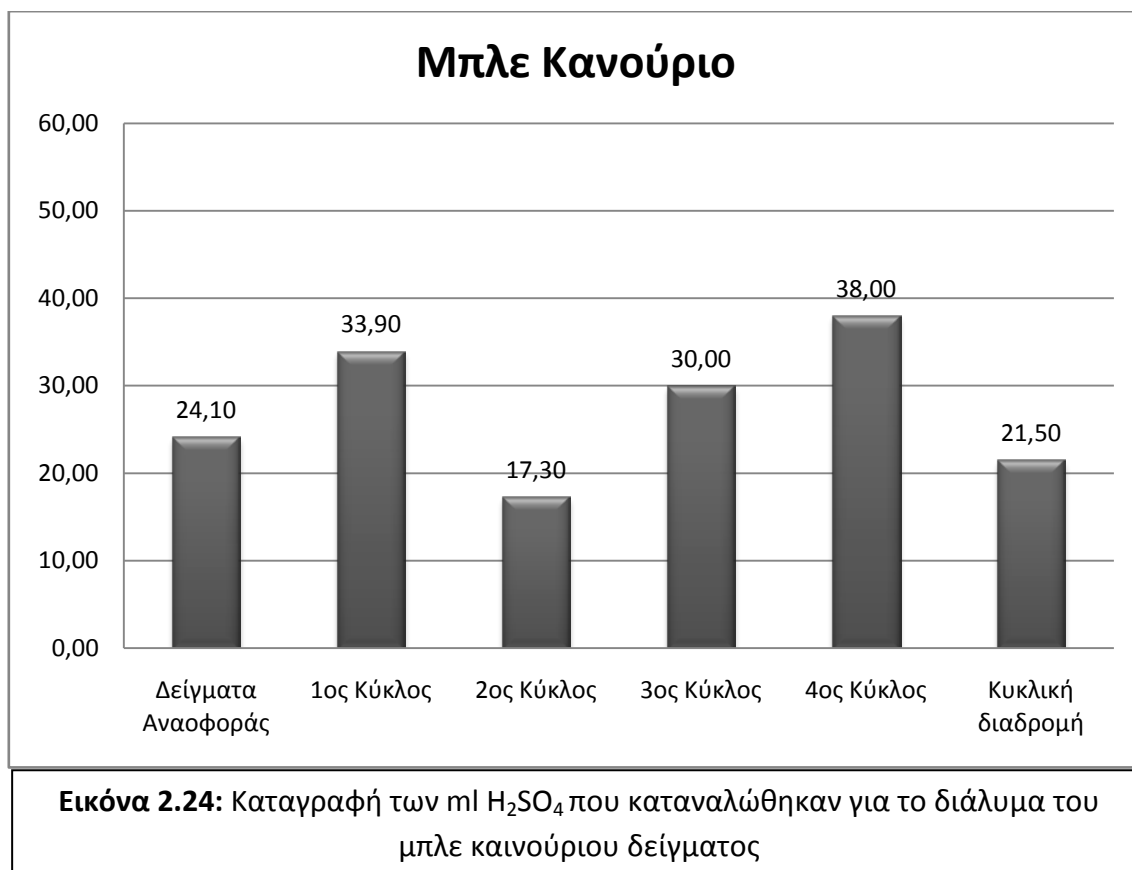
Σχόλιο: Σε σύγκριση με το καφέ καινούριο δείγμα αναφοράς παρατηρείται αύξηση της κατανάλωσης του H₂SO₄, και κατά συνέπεια μεγαλύτερη χημική διάβρωση στον 1^ο και στον 4^ο κύκλο.

Συγκεκριμένα έχουμε συγκριτική αύξηση της χημικής διάβρωσης κατά:

- 82,9% με την εφαρμογή των συνθηκών του 4^{ου} κύκλου,
- 27,6% με την εφαρμογή των συνθηκών του 1^{ου} κύκλου
- 17,5% με την εφαρμογή των συνθηκών της κυκλικής διαδρομής,
- 9,7% με την εφαρμογή των συνθηκών του 3^{ου} κύκλου,

Συνεπώς παρατηρείται μεγάλη αύξηση της χημικής διάβρωσης σε σχέση με το δείγμα αναφοράς σε μέσες χειμερινές συνθήκες, και αρκετά μικρότερη σε έντονες καλοκαιρινές συνθήκες και στην κυκλική διαδρομή.

Για το Μπλε καινούριο δείγμα:



Σχόλιο: Σε σύγκριση με το μπλε καινούριο δείγμα αναφοράς παρατηρείται αύξηση της κατανάλωσης του H₂SO₄, και κατά συνέπεια μεγαλύτερη χημική διάβρωση στον 1^ο στον 3^ο και στον 4^ο κύκλο μετεωρολογικών δεδομένων.

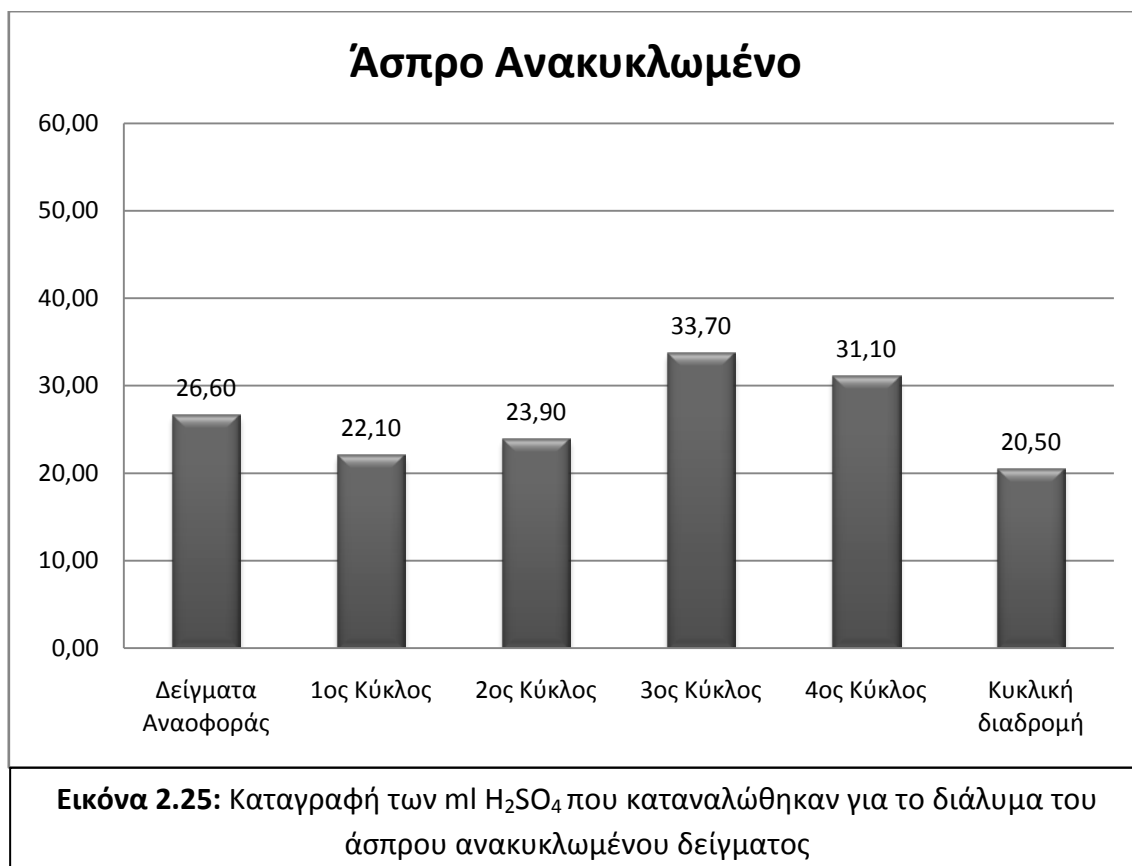
Συγκεκριμένα έχουμε συγκριτική αύξηση της χημικής διάβρωσης κατά:

- 57,7% με την εφαρμογή των συνθηκών του 4^{ου} κύκλου,
- 40,7% με την εφαρμογή των συνθηκών του 1^{ου} κύκλου.
- 24,5% με την εφαρμογή των συνθηκών του 3^{ου} κύκλου,

Συνεπώς παρατηρείται αύξηση της χημικής διάβρωσης σε σχέση με το δείγμα αναφοράς σε μέσες χειμερινές συνθήκες, μικρότερη σε έντονες καλοκαιρινές συνθήκες και σε έντονες χειμερινές συνθήκες.

Παρατηρείται ότι και τα τέσσερα καινούρια δείγματα παρουσιάζουν τις μεγαλύτερες μεταβολές τους, στον 4^ο κύκλο, με το άσπρο χρώμα είναι αυτό που επηρεάζεται περισσότερο και να ακολουθούν το καφέ, το μπλε και το πράσινο. Η αμέσως επόμενη μεγαλύτερη μεταβολή παρατηρείται κατά τον 1^ο κύκλο όπου όλες τιμές της χημικής διάβρωσης για τα τέσσερα χρώματα έχουν πολύ κοντινές τιμές.

Για το Άσπρο ανακυκλωμένο δείγμα:



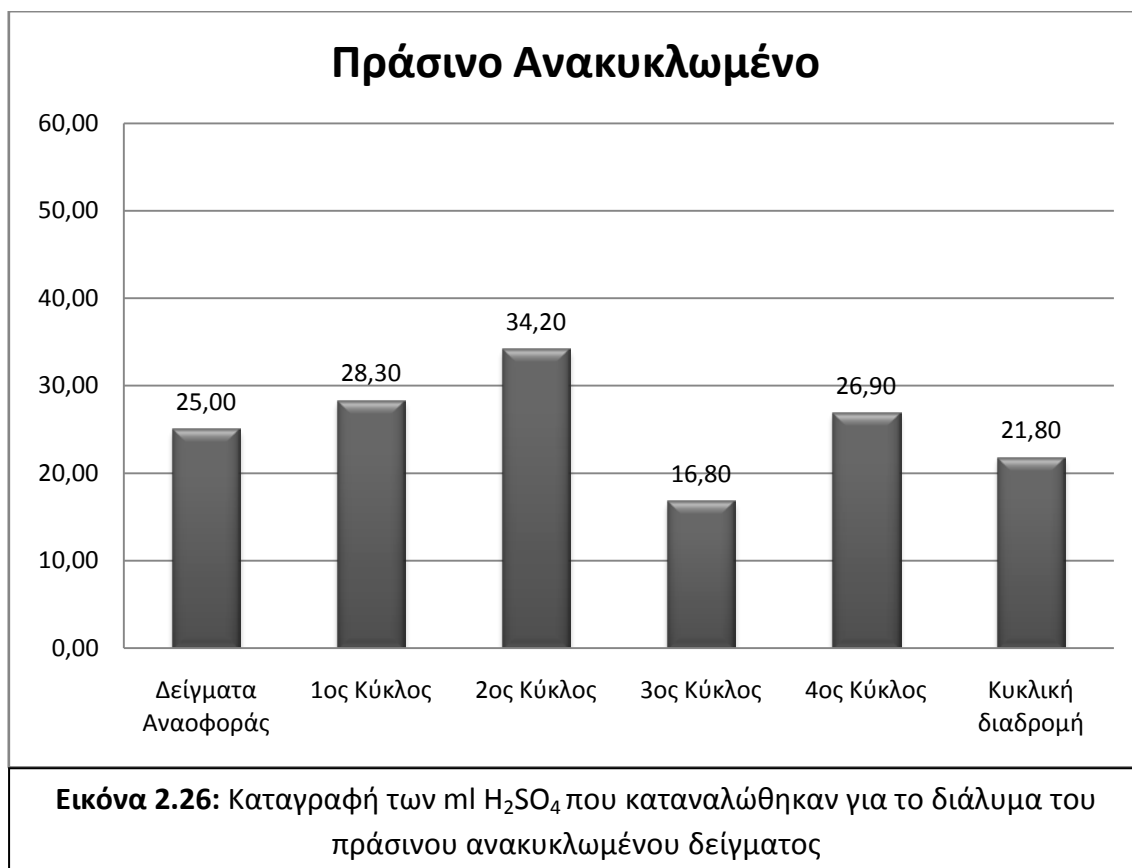
Σχόλιο: Σε σύγκριση με το άσπρο ανακυκλωμένο δείγμα αναφοράς παρατηρείται αύξηση της κατανάλωσης του H₂SO₄, και κατά συνέπεια μεγαλύτερη χημική διάβρωση στον 3^ο και στον 4^ο κύκλο μετεωρολογικών δεδομένων.

Συγκεκριμένα έχουμε συγκριτική αύξηση της χημικής διάβρωσης κατά:

- 26,7% με την εφαρμογή των συνθηκών του 3^{ου} κύκλου,
- 16,9% με την εφαρμογή των συνθηκών του 4^{ου} κύκλου,

Συνεπώς παρατηρείται αύξηση της χημικής διάβρωσης σε σχέση με το δείγμα αναφοράς σε μέσες χειμερινές συνθήκες και σε έντονες χειμερινές συνθήκες.

Για το Πράσινο ανακυκλωμένο δείγμα:



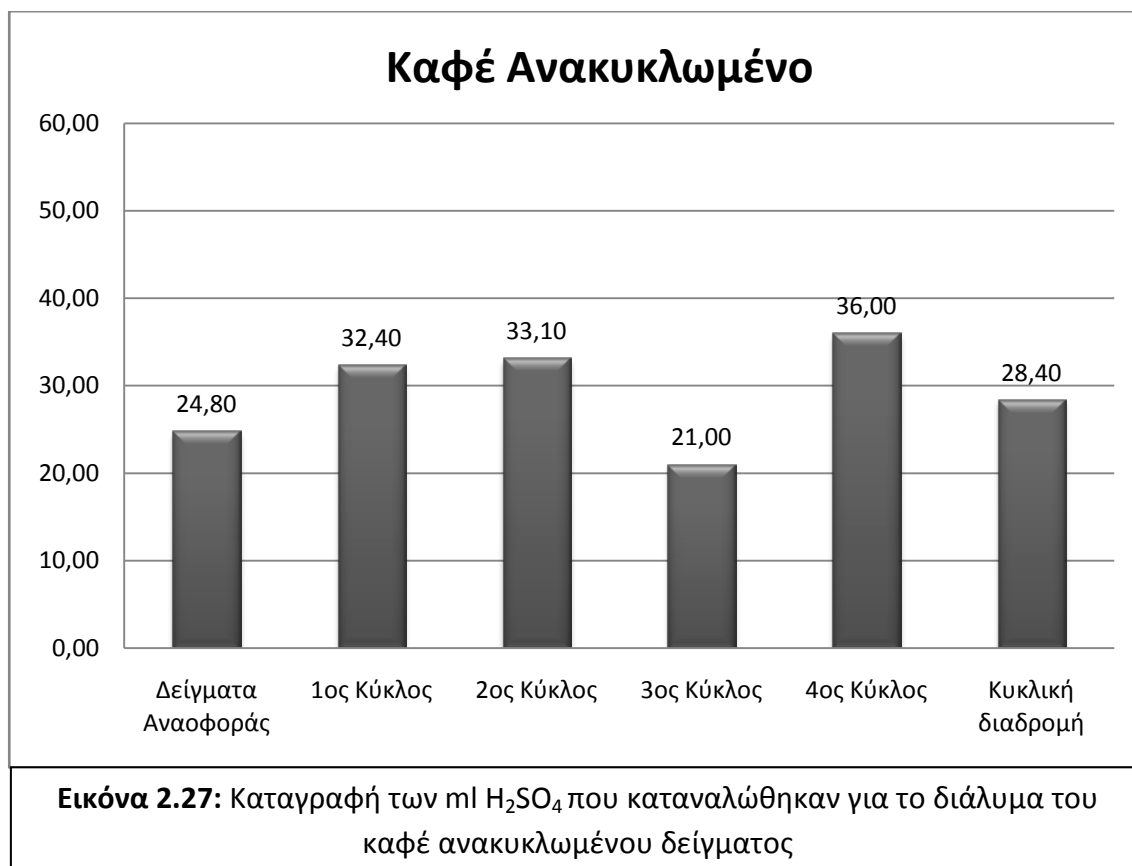
Σχόλιο: Σε σύγκριση με το πράσινο ανακυκλωμένο δείγμα αναφοράς παρατηρείται αύξηση της κατανάλωσης του H₂SO₄, και κατά συνέπεια μεγαλύτερη χημική διάβρωση στον 1^ο 2^ο και στον 4^ο κύκλο μετεωρολογικών δεδομένων.

Συγκεκριμένα έχουμε συγκριτική αύξηση της χημικής διάβρωσης κατά:

- 36,8% με την εφαρμογή των συνθηκών του 2^{ου} κύκλου,
- 13,2% με την εφαρμογή των συνθηκών του 1^{ου} κύκλου,
- 7,6% με την εφαρμογή των συνθηκών του 4^{ου} κύκλου

Συνεπώς παρατηρείται αύξηση της χημικής διάβρωσης σε σχέση με το δείγμα αναφοράς σε μέσες καλοκαιρινές συνθήκες και σε έντονες καλοκαιρινές συνθήκες.

Για το Καφέ ανακυκλωμένο δείγμα:



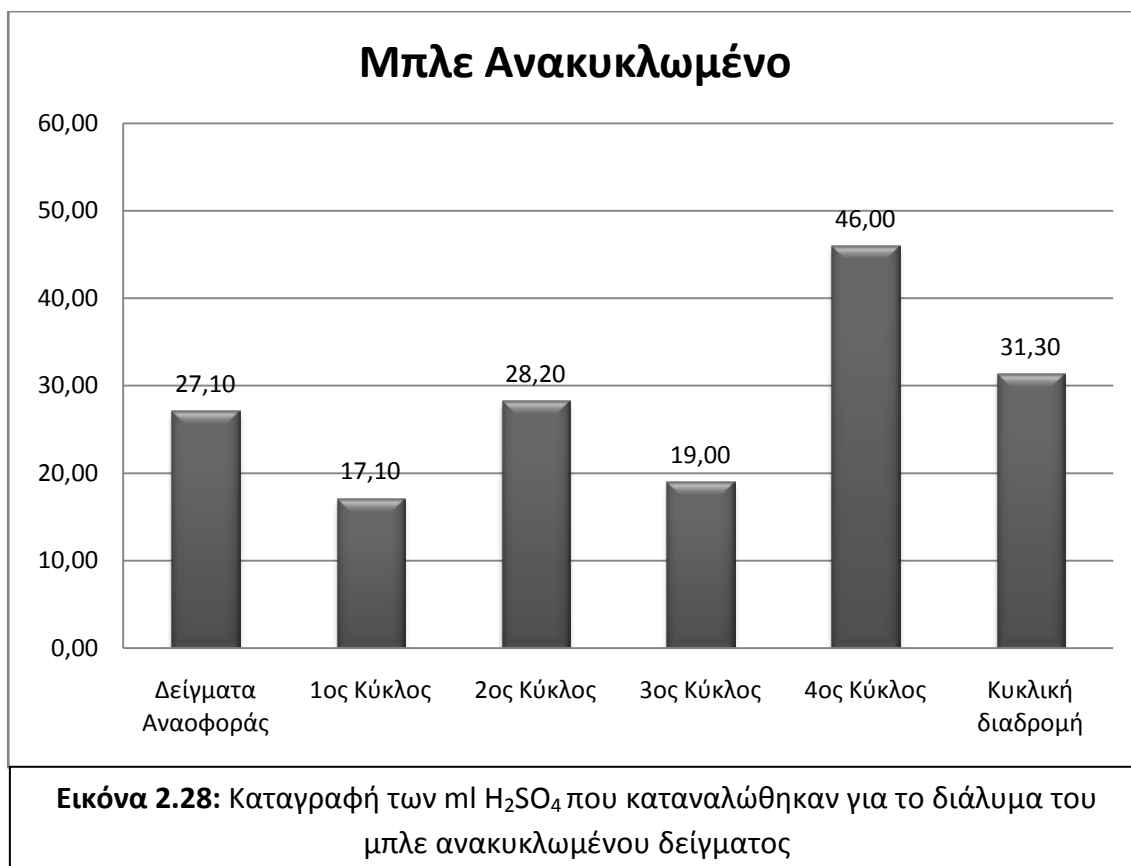
Σχόλιο: Σε σύγκριση με το καφέ ανακυκλωμένο δείγμα αναφοράς παρατηρείται αύξηση της κατανάλωσης του H₂SO₄, και κατά συνέπεια μεγαλύτερη χημική διάβρωση στον 1^ο, στον 2^ο, στον 4^ο κύκλο και στην κυκλική διαδρομή μετεωρολογικών δεδομένων.

Συγκεκριμένα έχουμε συγκριτική αύξηση της χημικής διάβρωσης κατά:

- 45,2% με την εφαρμογή των συνθηκών του 4^{ου} κύκλου,
- 33,5% με την εφαρμογή των συνθηκών του 2^{ου} κύκλου,
- 30,6% με την εφαρμογή των συνθηκών του 1^{ου} κύκλου,
- 14,5% με την εφαρμογή των συνθηκών της κυκλικής διαδρομής,

Συνεπώς παρατηρείται αύξηση της χημικής διάβρωσης σε σχέση με το δείγμα αναφοράς σε μέσες χειμερινές, και έπειτα σε μέσες καλοκαιρινές συνθήκες και σε έντονες καλοκαιρινές συνθήκες.

Για το Μπλε ανακυκλωμένο δείγμα:



Σχόλιο: Σε σύγκριση με το μπλε ανακυκλωμένο δείγμα αναφοράς παρατηρείται αύξηση της κατανάλωσης του H₂SO₄, και κατά συνέπεια μεγαλύτερη χημική διάβρωση στον 2^ο, στον 4^ο κύκλο και στην κυκλική διαδρομή μετεωρολογικών δεδομένων.

Συγκεκριμένα έχουμε συγκριτική αύξηση της χημικής διάβρωσης κατά:

- 69,7% με την εφαρμογή των συνθηκών του 4^{ου} κύκλου,
- 15,5% με την εφαρμογή των συνθηκών της κυκλικής διαδρομής,
- 4,1% με την εφαρμογή των συνθηκών του 2^{ου} κύκλου,

Συνεπώς παρατηρείται μεγάλη αύξηση της χημικής διάβρωσης σε σχέση με το δείγμα αναφοράς ουσιαστικά μόνο στην κυκλική διαδρομή.

Παρατηρείται ότι στα ανακυκλωμένα δείγματα το μπλε και το καφέ παρουσιάζουν μεγαλύτερη χημική διάβρωση κατά τον 4^ο κύκλο (ήπιες ψυχρές συνθήκες), το άσπρο κατά τον 3^ο κύκλο (έντονες ψυχρές συνθήκες) και το πράσινο κατά τον 2^ο κύκλο (ήπιες θερμές συνθήκες).

Ακόμη παρατηρείται πάλι (σε σχέση με τη χρωματομετρία που αναλύθηκε παραπάνω), ότι σχεδόν σε όλα τα χρώματα, ανά κύκλο, τα δείγματα έχουν μειωμένες τιμές χημικής διάβρωσης στα ανακυκλωμένα δείγματα σε σχέση με τα καινούρια, πράγμα που επαληθεύει ότι τα ανακυκλωμένα δείγματα ήδη έχουν υποστεί κάποια από τα στάδια αρχικής διάβρωσης, ως επαναχρησιμοποιημένα υλικά.

Από τα διαγράμματα της μεθόδου της χημικής διάβρωσης προκύπτουν τα ακόλουθα συμπεράσματα:

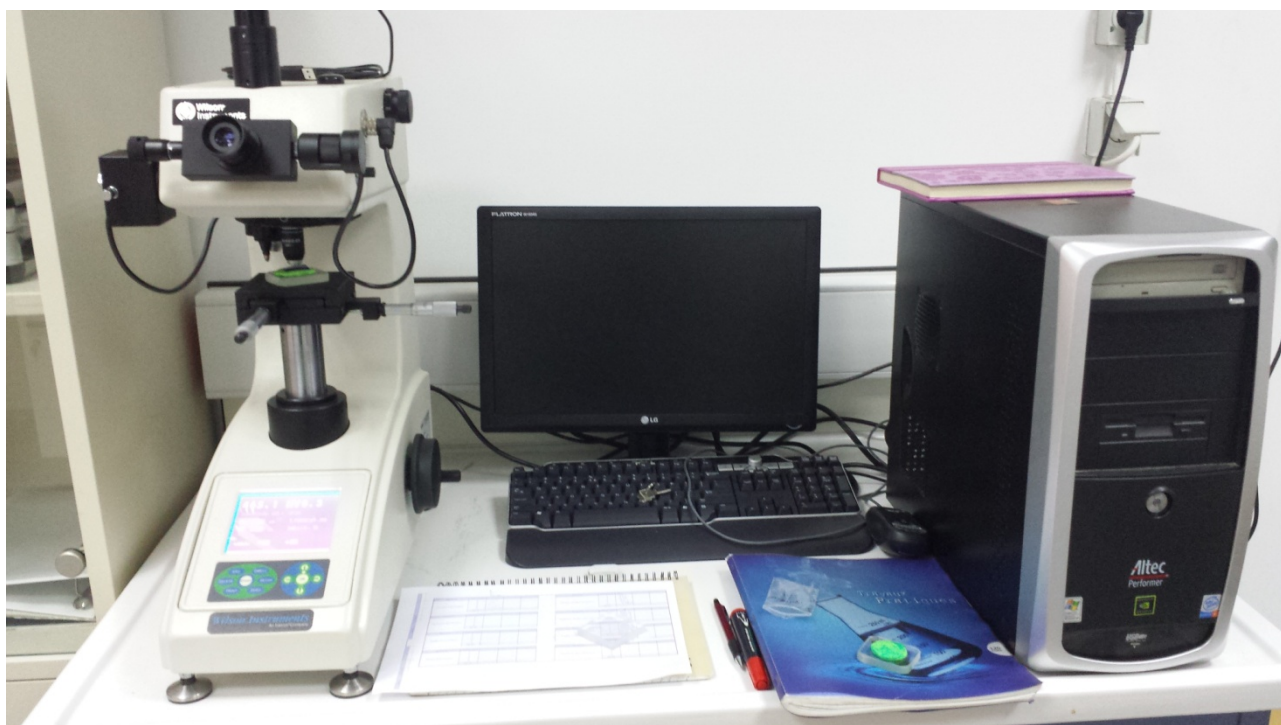
- 1.) Δίνεται η γενική εικόνα ότι τα ανακυκλωμένα δείγματα έχουν υποστεί, πειραματικά, μικρότερη χημική διάβρωση, επειδή έχουν ήδη υποστεί ένα ποσοστό αυτής, κατά την έκθεση τους στο περιβάλλον.
- 2.) Το καινούριο άσπρο χρώμα παρουσιάζει μεγάλη διάβρωση κατά τον 4^ο κύκλο (ήπιες χειμερινές συνθήκες). Το ανακυκλωμένο άσπρο δείγμα παρουσιάζει μεγάλη διάβρωση κατά τον 3^ο κύκλο (έντονες χειμερινές) και κατά τον 4^ο κύκλο (ήπιες χειμερινές συνθήκες). Έτσι δίνεται η εικόνα ότι το άσπρο χρώμα επηρεάζεται και διαβρώνεται περισσότερο κατά τους χειμερινούς μήνες.
- 3.) Το πράσινο χρώμα παρουσιάζει σημαντική χημική διάβρωση κατά τον 1^ο κύκλο (έντονες καλοκαιρινές συνθήκες), και έπειτα κατά τον 2^ο κύκλο (ήπιες καλοκαιρινές) δίνοντας την εικόνα ότι διαβρώνεται περισσότερο τους καλοκαιρινούς μήνες.
- 4.) Το καφέ χρώμα (καινούργιο και ανακυκλωμένο) παρουσιάζει σημαντική χημική διάβρωση κατά τον 4^ο κύκλο (ήπιες χειμερινές συνθήκες), και έπειτα κατά τον 1^ο και (έντονες καλοκαιρινές) δίνοντας την εικόνα ότι διαβρώνεται περισσότερο τους σε ήπιους χειμερινούς μήνες αλλά και τις έντονες θερμοκρασιακά μέρες του καλοκαιριού.
- 5.) Το μπλε καινούριο δείγμα παρουσιάζει μεγάλη χημική διάβρωση, κατά τον 4^ο κύκλο με αμέσως μικρότερη τιμή να είναι αυτή του 1^{ου} κύκλου. Το μπλε καινούριο επίσης παρουσιάζει τη μεγαλύτερη τιμή διάβρωσης κατά τον 4^ο κύκλο, όμως αυτή τη φορά η αμέσως μικρότερη τιμή είναι αυτή της κυκλικής διαδρομής.
- 6.) Σχεδόν σε όλα τα δείγματα η κυκλική διαδρομή διατηρεί μικρές τιμές χημικής διάβρωσης, δίνοντας την εικόνα ότι τα δείγματα παρόλο που επιδέχονται καταπόνηση από συνθήκες ενός ολόκληρου ημερολογιακού έτους δεν επηρεάζονται τόσο όσο στις μονοθερμοκρασιακές συνθήκες που επιβάλλονται από τους υπόλοιπους κύκλους.

2.3.5.3 Μικροσκληρότητα κατά Vickers.

Η τρίτη μέθοδος ενόργανης ανάλυσης για τον προσδιορισμό της φθοράς των γυάλινων συσκευασιών, είναι η Μικροσκληρότητα κατά Vickers. Η μέθοδος αυτή επιλέχθηκε ως μία φυσική μέθοδος ανάλυσης, για τον μηχανικό έλεγχο της σκληρότητας του γυαλιού. Η σκληρότητα αναμένεται να είναι διαφορετική, ανάμεσα σε ένα δείγμα αναφοράς και σε ένα δείγμα που εκτέλεσε ένα κύκλο μετεωρολογικών δεδομένων.

Αξίζει να σημειωθεί ότι παρότι στο όνομα σκληρότητα η μέθοδος φαντάζει καταστροφική, αυτή η σύνδεση δεν ισχύει καθότι, επειδή είναι μικροσκληρότητα στο δείγμα δημιουργείται απλά μία οπή τάξεως μικρόμετρων (μm), χωρίς το δείγμα να θραύεται, συνεπώς το δείγμα δεν καταστρέφεται και μπορεί να χρησιμοποιηθεί για περαιτέρω ελέγχους.

Για τη Μικροσκληρότητα χρησιμοποιήθηκε η διάταξη σκληρομέτρησης-Μικροσκληρομέτρησης Wilson Instruments. (Εικόνα 2.28)



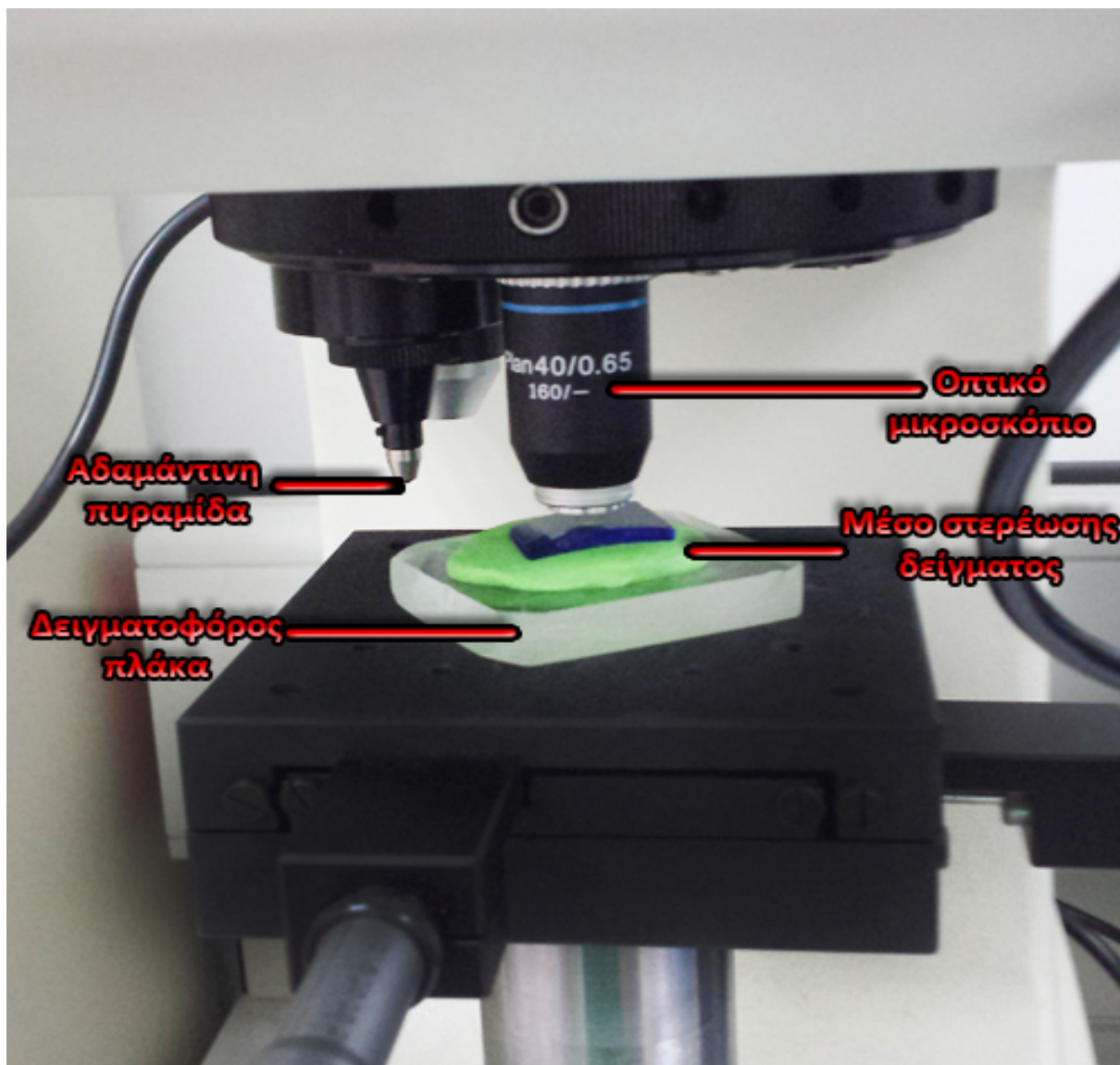
Εικόνα 2.29: Διάταξη σκληρομέτρησης-Μικροσκληρομέτρησης Wilson Instruments

Πειραματική διαδικασία:

Τα δείγματα με την έξοδο τους από το θάλαμο γήρανσης, σκουπίζονται και καθαρίζονται με στεγνό πανί, για την αφαίρεση της επιφανειακής υγρασίας (εάν υφίσταται αυτή, μετά με βάση τις τιμές που εφαρμόστηκαν στο θάλαμο σε συγκεκριμένους κύκλους), αλλά και για την αφαίρεση τυχόν άλλων υπολειμμάτων.

Για να μπορέσει να ασκηθεί στα δείγματα η απαιτούμενη πίεση από το σκληρόμετρο, έπρεπε να στηθούν με τρόπο τέτοιο, έτσι ώστε να είναι σταθερά. Αυτό εμποδιζόταν από το κυρτό τους σχήμα. Έτσι αποφασίστηκε να χρησιμοποιηθεί ένα εύπλαστο στερεωτικό μέσο, για να σταθεροποιήσει το δείγμα πάνω στη δειγματοφόρο πλάκα (φτιαγμένη από plexiglass) και να

εξασφαλίζει τη σταθερότητα κατά την άσκηση της πίεσης που θα εφάρμοζε η συσκευή σκληρομέτρησης στο δείγμα. Χαρακτηριστικά παρατίθεται εικόνα (Εικόνα 2.29) για το πώς τοποθετήθηκε το δείγμα στη διάταξη του σκληρομέτρου. Τυχόν σφάλματα που προκύπτουν από το μέσο στερέωσης κατά τη διάρκεια της άσκησης της πίεσης του μικροσκληρομέτρου θεωρούνται αμελητέα, καθότι χρησιμοποιήθηκε σε όλα τα δείγματα το ίδιο υλικό ως μέσο στήριξης.



Εικόνα 2.30: Διάταξη Μικροσκληρομέτρησης κατά Vickers – τοποθέτηση και στερέωση δείγματος.

Για το σκληρόμετρο επιλέχθηκαν οι παρακάτω συνθήκες:

- Το φορτίο της πίεσης στον άξονα y ήταν: $(\gamma f)TFORC=300$ grf
- Ο χρόνος που ασκήθηκε η πίεση ήταν: $PWELL=15$ sec
- Η ταχύτητα εφαρμογής που χρησιμοποιήθηκε ήταν: 130 rad/sec

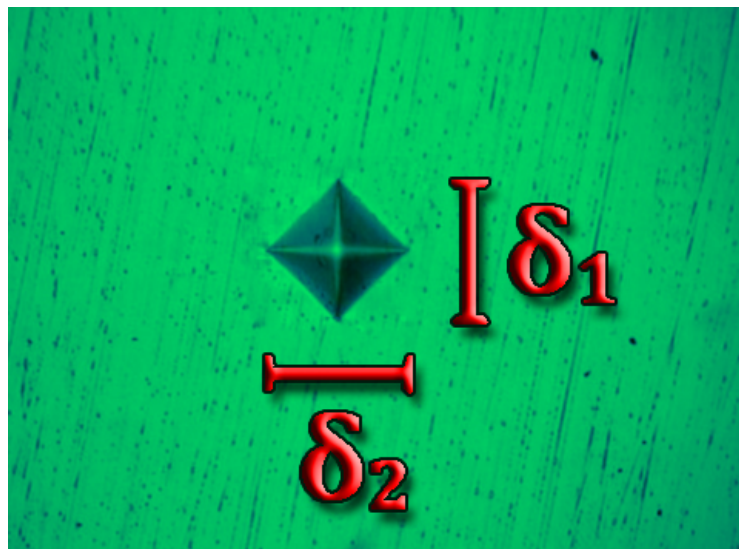
Η σκληρότητα υπολογίζεται από το λόγο του εφαρμοζόμενου φορτίου προς την επιφάνεια του αποτυπώματος από τη σχέση:

$$HV = \frac{F}{A} = 1,854 \frac{F}{\delta}$$

Όπου $\delta = \delta_1 + \delta_2$.

Και οι μονάδες μέτρησης της σκληρότητας HV είναι σε grf (γραμμάρια δύναμης - gram-force).

Η διαδικασία της μικροσκληρομέτρησης γίνεται με χρήση οπτικού μικροσκοπίου. Μόλις δοθεί η εντολή, ασκείται πίεση από την αδαμάντινη πυραμίδα, και στη συνέχεια με τη χρήση του ηλεκτρονικού μικροσκοπίου παρατηρείται το αποτύπωμα της πυραμίδας. Με τη εφαρμογή της πίεσης από την αδαμάντινη πυραμίδα, σχηματίζεται στην επιφάνεια του δείγματος ένα ρομβοειδές σχήμα, του οποίου μετρώνται οι διαγώνιοι δ_1 και δ_2 . Αφότου μετρηθούν, η συσκευή δίνει την τιμή της σκληρότητας.



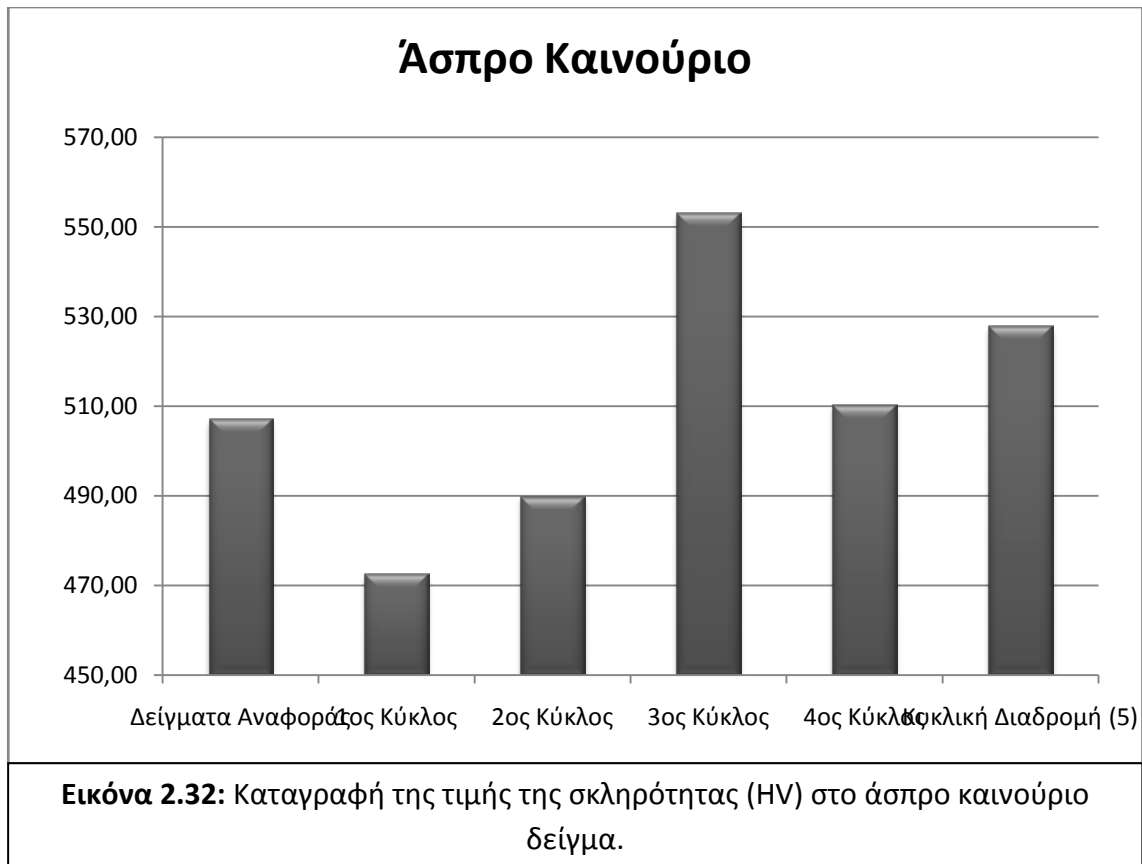
Εικόνα 2.31: Ρομβοειδές αποτύπωμα τετραγωνικής πυραμίδας και μέτρηση διαγωνίων δ_1 και δ_2 .

Για κάθε τύπο δείγματος πραγματοποιήθηκαν πέντε μετρήσεις. Παρακάτω παρατίθενται οι μέσοι όροι των τιμών που μετρήθηκαν για το κάθε γυάλινο δείγμα, κάθε χρώμα και παλαιότητα:

Πίνακας 2.17: Καταγραφή των τιμών της σκληρότητας για όλους τους κύκλους μετεωρολογικών δεδομένων.						
Κύκλος μετεωρολογικών δεδομένων	Δείγματα Αναφοράς	1ος Κύκλος	2ος Κύκλος	3ος Κύκλος	4ος Κύκλος	Κυκλική Διαδρομή (5)
Χρώμα. Παλαιότητα						
Άσπρο Καινούριο	507,08	472,54	489,80	510,00	510,40	527,80
Πράσινο Καινούριο	541,20	506,90	502,24	521,32	506,22	518,90
Καφέ Καινούριο	550,60	480,98	503,20	498,52	503,74	490,35
Μπλε Καινούριο	515,43	507,56	493,70	516,64	516,02	524,50
Άσπρο Ανακυκλωμένο	535,90	570,94	497,54	492,18	478,93	514,53
Πράσινο Ανακυκλωμένο	546,33	526,74	494,94	536,04	494,98	562,43
Καφέ Ανακυκλωμένο	502,73	480,78	495,36	542,20	536,25	512,07
Μπλε Ανακυκλωμένο	502,73	502,90	503,82	544,16	507,06	553,47

Με βάση τις τιμές HV για κάθε χρώμα και παλαιότητα προκύπτουν τα παρακάτω ραβδογράμματα:

Για το Άσπρο καινούριο δείγμα:



Σχόλιο: Σε σύγκριση με το άσπρο καινούριο δείγμα αναφοράς παρατηρείται μείωση της σκληρότητας στον 1^ο και στον 2^ο κύκλο μετεωρολογικών δεδομένων. Αντίθετα παρατηρείται αύξηση της σκληρότητας στον 3^ο, στον 4^ο κύκλο και στην κυκλική διαδρομή.

Συγκεκριμένα έχουμε μείωση της σκληρότητας κατά:

- -6,8% με την εφαρμογή των συνθηκών του 1^{ου} κύκλου,
- -3,4% με την εφαρμογή των συνθηκών του 2^{ου} κύκλου.

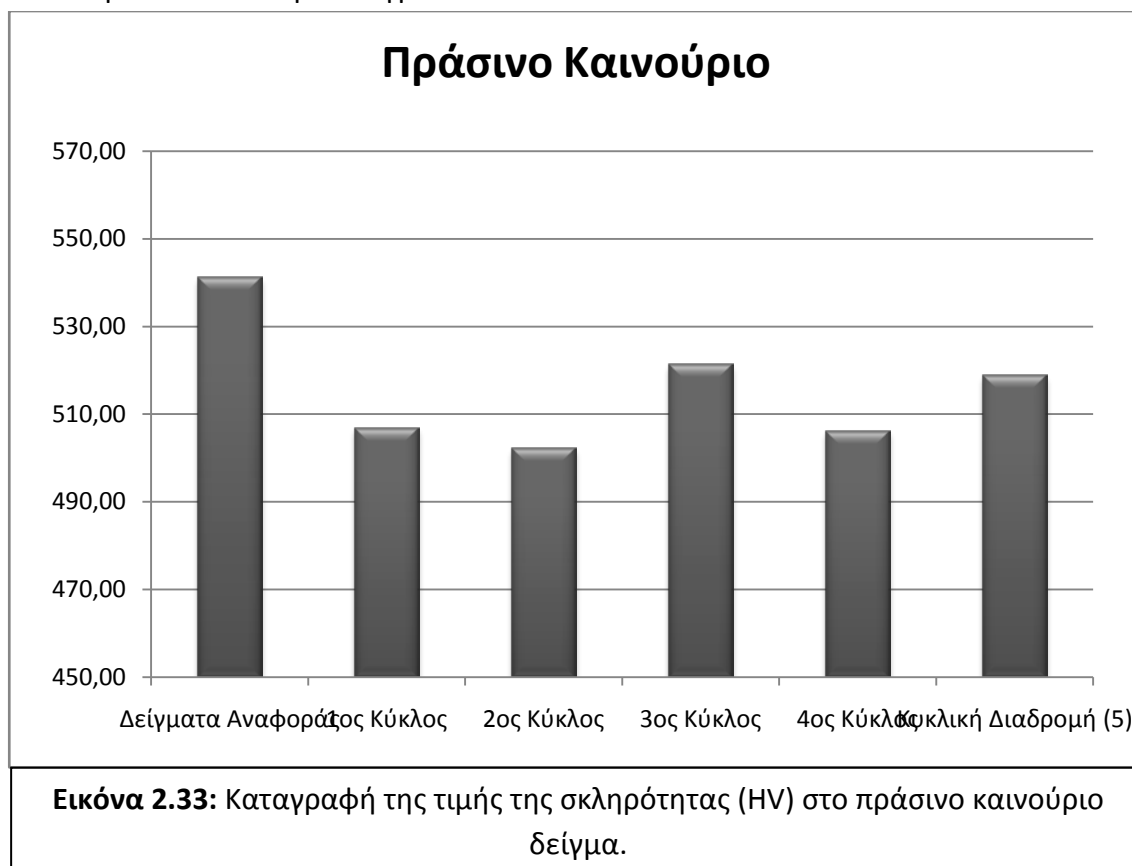
Και συγκριτική αύξηση της σκληρότητας κατά:

- 4,1% με την εφαρμογή των συνθηκών της κυκλικής διαδρομής,
- 0,7% με την εφαρμογή των συνθηκών του 4^{ου} κύκλου,
- 0,6% με την εφαρμογή των συνθηκών του 3^{ου} κύκλου

Συνεπώς παρατηρείται μείωση της σκληρότητας σε σχέση με το αντίστοιχο δείγμα αναφοράς, σε μέσες και έντονες καλοκαιρινές συνθήκες. Στους άλλους κύκλους παρατηρείται μεγαλύτερη σκληρότητα από ότι στο δείγμα αναφοράς με αποτέλεσμα να οδηγούμαστε στο συμπέρασμα ότι ενισχύεται η μηχανική αντοχή του υλικού με την εφαρμογή της κυκλικής διαδρομής αλλά και των χειμερινών συνθηκών (είτε έντονων είτε ήπιων).

*Το (-) δεν έχει φυσική σημασία αλλά χρησιμοποιείται για να δείξει τη μείωση της σκληρότητας στο συγκεκριμένο δείγμα σε σχέση με το δείγμα αναφοράς.

Για το πράσινο καινούριο δείγμα:



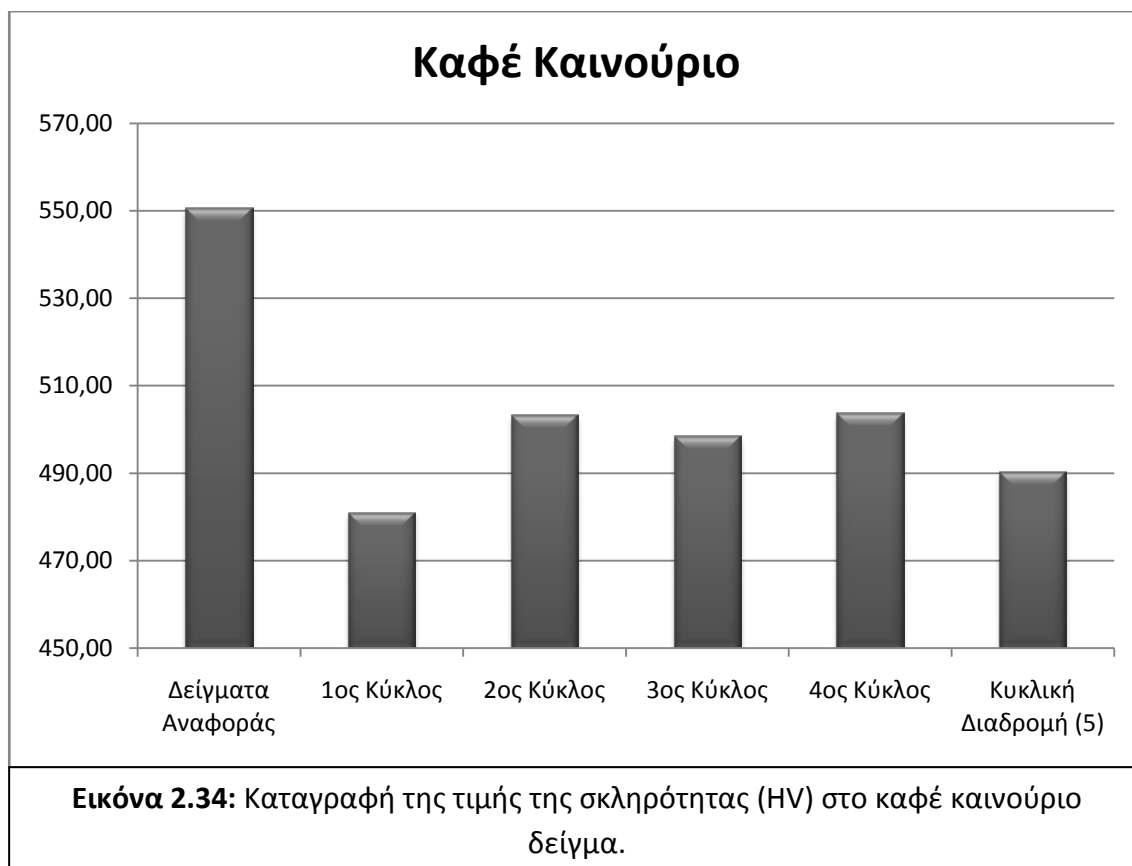
Σχόλιο: Σε σύγκριση με το πράσινο καινούριο δείγμα αναφοράς παρατηρείται μείωση της σκληρότητας σε όλους τους κύκλους μετεωρολογικών δεδομένων.

Συγκεκριμένα έχουμε συγκριτική μείωση της σκληρότητας κατά:

- -7,2% με την εφαρμογή των συνθηκών του 2^{ου} κύκλου,
- -6,5% με την εφαρμογή των συνθηκών του 4^{ου} κύκλου,
- -6,2% με την εφαρμογή των συνθηκών του 1^{ου} κύκλου,
- -4,1% με την εφαρμογή των συνθηκών της κυκλικής διαδρομής,
- -3,7% με την εφαρμογή των συνθηκών του 3^{ου} κύκλου.

Συνεπώς παρατηρείται ξεκάθαρη μείωση της σκληρότητας του πράσινου καινούριου δείγματος, σε σχέση με το αντίστοιχο δείγμα αναφοράς κατά την εφαρμογή όλων των κύκλων μετεωρολογικών δεδομένων. Μεγαλύτερη μείωσης της σκληρότητας προκλήθηκε κατά την εφαρμογή ήπιων καλοκαιρινών συνθηκών, των έντονων καλοκαιρινών συνθηκών αλλά και μέσων χειμερινών συνθηκών.

Για το Καφέ καινούριο δείγμα:



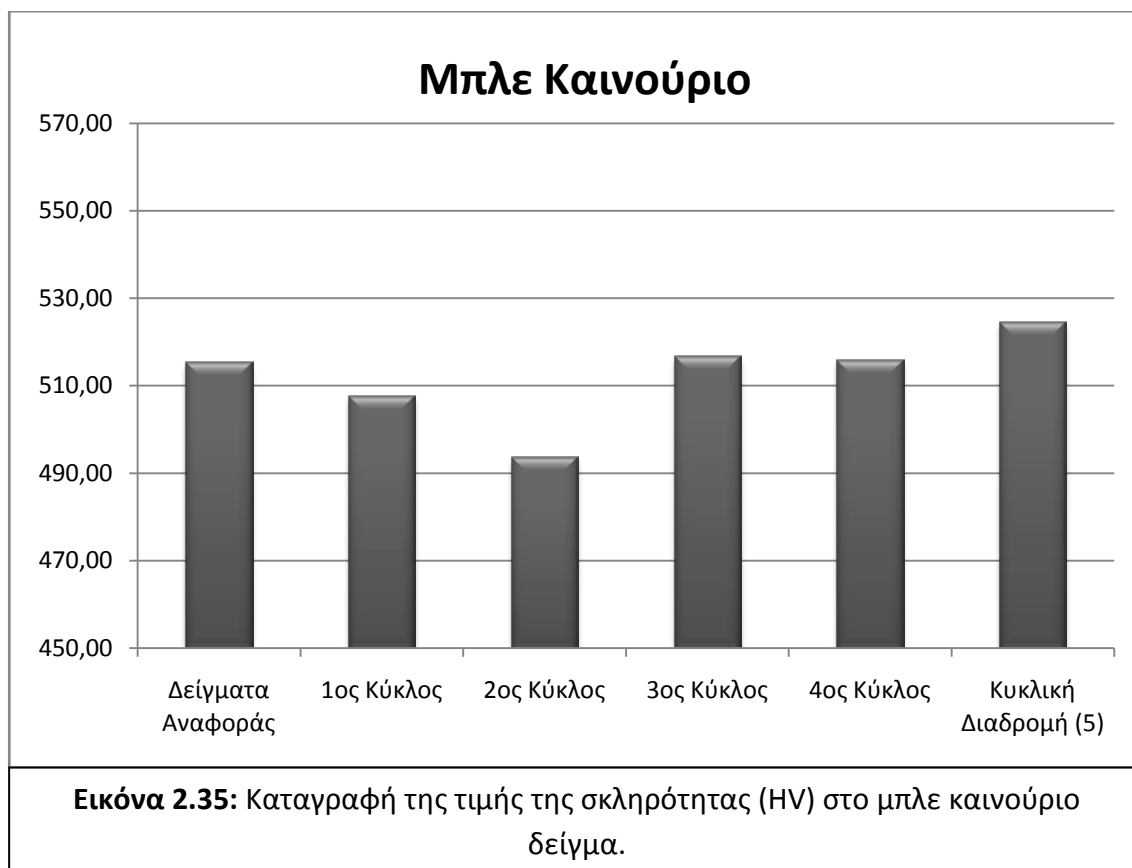
Σχόλιο: Σε σύγκριση με το καφέ καινούριο δείγμα αναφοράς παρατηρείται μείωση της σκληρότητας σε όλους τους κύκλους μετεωρολογικών δεδομένων.

Συγκεκριμένα έχουμε συγκριτική μείωση της σκληρότητας κατά:

- -12,6% με την εφαρμογή των συνθηκών του 1^{ου} κύκλου,
- -10,9% με την εφαρμογή των συνθηκών της κυκλικής διαδρομής,
- -9,5% με την εφαρμογή των συνθηκών του 3^{ου} κύκλου,
- -8,6% με την εφαρμογή των συνθηκών του 2^{ου} κύκλου,
- -8,5% με την εφαρμογή των συνθηκών του 4^{ου} κύκλου.

Συνεπώς παρατηρείται ξεκάθαρη μείωση της σκληρότητας του καφέ καινούριου δείγματος σε σχέση με το αντίστοιχο δείγμα αναφοράς κατά την εφαρμογή όλων των κύκλων μετεωρολογικών δεδομένων. Μεγαλύτερη μείωση της σκληρότητας προκλήθηκε κατά την εφαρμογή ακραίων καλοκαιρινών συνθηκών αλλά και κατά την εφαρμογή της κυκλικής διαδρομής.

Για το Μπλε καινούριο δείγμα:



Σχόλιο: Σε σύγκριση με το μπλε καινούριο δείγμα αναφοράς παρατηρείται μείωση της σκληρότητας στον 2^ο κύκλο, και πολύ μικρότερη στον 1^ο κύκλο μετεωρολογικών δεδομένων. Αντίθετα παρατηρείται ελάχιστη αύξηση της σκληρότητας στην κυκλική διαδρομή. Παραμένει πρακτικά αμετάβλητη στον 3^ο και στον 4^ο κύκλο.

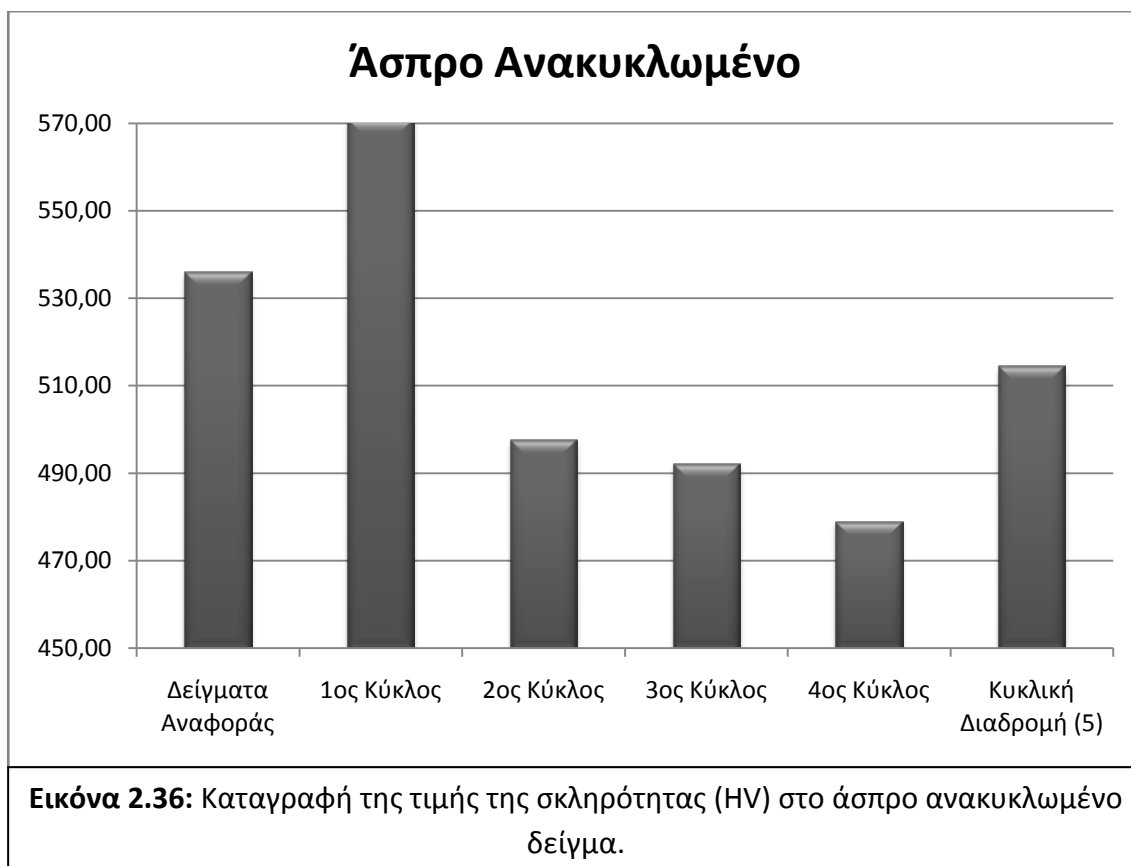
Συγκεκριμένα έχουμε συγκριτική αύξηση της σκληρότητας κατά:

- -4,2% με την εφαρμογή των συνθηκών του 2^{ου} κύκλου,
- -1,5% με την εφαρμογή των συνθηκών του 1^{ου} κύκλου,

Συνεπώς παρατηρείται μείωση της σκληρότητας σε σχέση με το αντίστοιχο δείγμα αναφοράς, σε ήπιες και έντονες καλοκαιρινές συνθήκες.

Παρατηρείται ότι η σκληρότητα μειώνεται σε όλα τα καινούρια δείγματα (σε σχέση με το δείγμα αναφοράς για το κάθε χρώμα) κατά τον 1^ο και τον 2^ο κύκλο. Περισσότερο επηρεάζονται το πράσινο και το καφέ χρώμα, όπου συγκεκριμένα σε όλους τους κύκλους παρουσιάζουν ικανοποιητική μείωση της σκληρότητας. Το άσπρο και το μπλε χρώμα παρουσιάζουν μείωση της σκληρότητας μόνο στον 1^ο και στον 2^ο κύκλο. Μπορεί να βγει το συμπέρασμα ότι η τιμή της σκληρότητας για όλα τα καινούρια χρώματα μειώνεται με την επίδραση καλοκαιρινών συνθηκών, είτε ήπιων είτε έντονων.

Για το Άσπρο ανακυκλωμένο δείγμα:



Σχόλιο: Σε σύγκριση με το άσπρο ανακυκλωμένο δείγμα αναφοράς παρατηρείται μείωση της σκληρότητας στον 2^ο στον 3^ο στον 4^ο και στην κυκλική διαδρομή μετεωρολογικών δεδομένων. Αντίθετα παρατηρείται αύξηση της σκληρότητας στον 1^ο κύκλο.

Συγκεκριμένα έχουμε συγκριτική μείωση της σκληρότητας κατά:

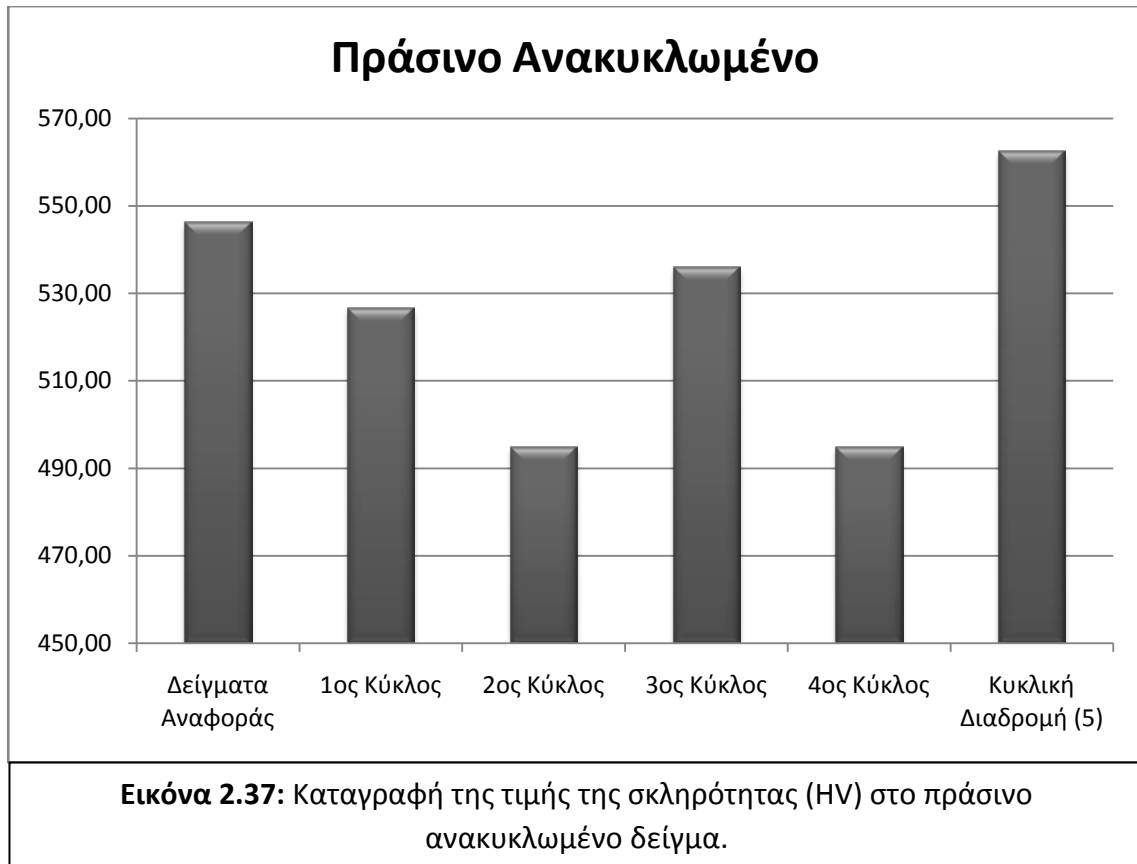
- -10,6% με την εφαρμογή των συνθηκών του 4^{ου} κύκλου,
- -8,2% με την εφαρμογή των συνθηκών του 3^{ου} κύκλου,
- -7,2% με την εφαρμογή των συνθηκών του 2^{ου} κύκλου,
- -4% με την εφαρμογή των συνθηκών της κυκλικής διαδρομής,

Και συγκριτική αύξηση της σκληρότητας κατά:

- 6,5% με την εφαρμογή των συνθηκών του 1^{ου} κύκλου,

Συνεπώς παρατηρείται μείωση της σκληρότητας σε σχέση με το αντίστοιχο δείγμα αναφοράς, σε όλες τις συνθήκες πλην των έντονων καλοκαιρινών όπου παρατηρείται αύξηση της σκληρότητας. Η μεγαλύτερη μείωση παρατηρείται κατά την εφαρμογή των μέσων χειμερινών συνθηκών.

Για το Πράσινο ανακυκλωμένο δείγμα:



Σχόλιο: Σε σύγκριση με το πράσινο ανακυκλωμένο δείγμα αναφοράς παρατηρείται μείωση της σκληρότητας στον 1^ο στον 2^ο στον 3^ο και στον 4^ο κύκλο μετεωρολογικών δεδομένων. Αντίθετα παρατηρείται αύξηση της σκληρότητας στην κυκλικής διαδρομής.

Συγκεκριμένα έχουμε συγκριτική μείωση της σκληρότητας κατά:

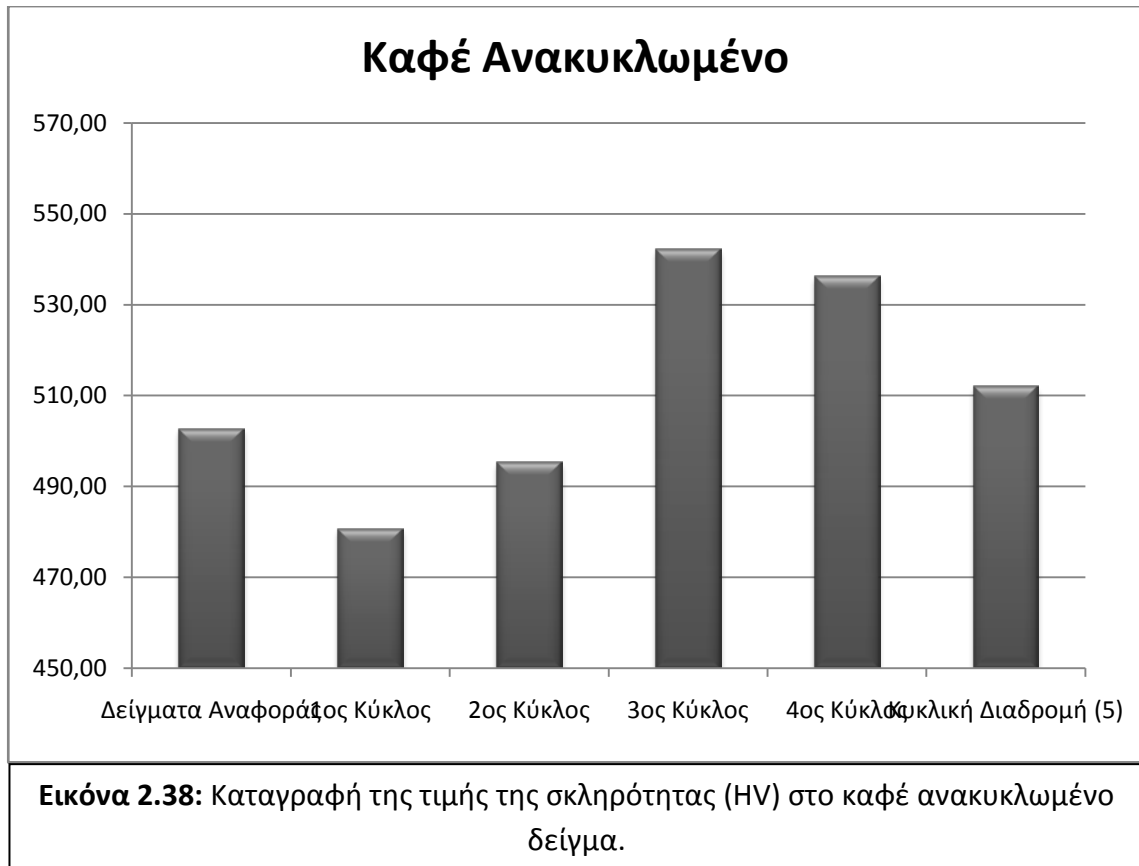
- -9,4% με την εφαρμογή των συνθηκών του 4^{ου} κύκλου,
- -9,4% με την εφαρμογή των συνθηκών του 2^{ου} κύκλου,
- -3,6% με την εφαρμογή των συνθηκών του 1^{ου} κύκλου,
- -1,9% με την εφαρμογή των συνθηκών του 3^{ου} κύκλου,

Και συγκριτική αύξηση σκληρότητας κατά:

- 2,9% με την εφαρμογή των συνθηκών της κυκλικής διαδρομής.

Συνεπώς παρατηρείται μείωση της σκληρότητας σε σχέση με το αντίστοιχο δείγμα αναφοράς, σε όλες τις συνθήκες πλην των συνθηκών της κυκλικής διαδρομής όπου παρατηρείται αύξηση της σκληρότητας. Η μεγαλύτερη μείωση παρατηρείται κατά την εφαρμογή των μέσων χειμερινών συνθηκών και των μέσων καλοκαιρινών συνθηκών.

Για το Καφέ ανακυκλωμένο δείγμα:



Σχόλιο: Σε σύγκριση με το καφέ ανακυκλωμένο δείγμα αναφοράς παρατηρείται μείωση της σκληρότητας στον 1^ο και πολύ μικρότερη στον 2^ο κύκλο μετεωρολογικών δεδομένων. Αντίθετα παρατηρείται αύξηση της σκληρότητας στον 3^ο, στον 4^ο κύκλο και στην κυκλική διαδρομή.

Συγκεκριμένα έχουμε συγκριτική μείωση της σκληρότητας κατά:

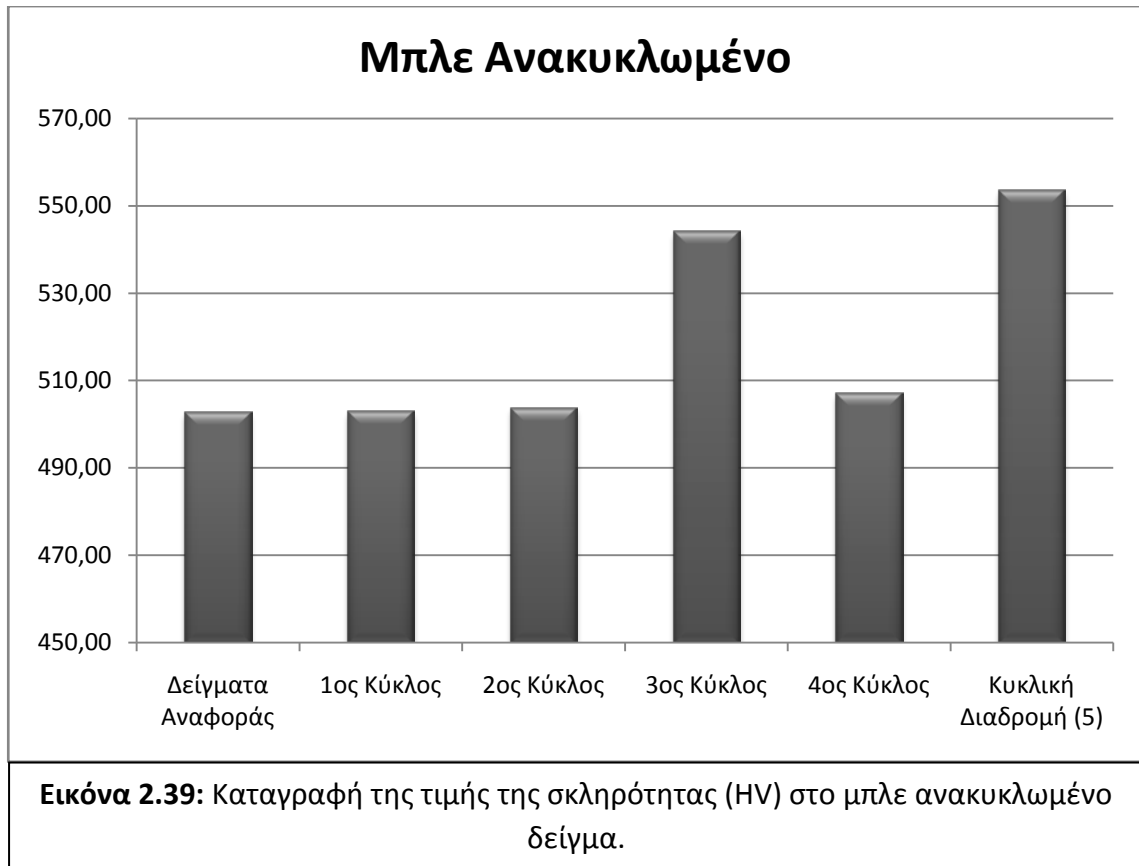
- -4,4% με την εφαρμογή των συνθηκών του 1^{ου} κύκλου,
- -1,5% με την εφαρμογή των συνθηκών του 2^{ου} κύκλου,

Και συγκριτική αύξηση της σκληρότητα κατά:

- 7,9% με την εφαρμογή των συνθηκών του 3^{ου} κύκλου,
- 6,7% με την εφαρμογή των συνθηκών του 4^{ου} κύκλου,
- 1,9% με την εφαρμογή των συνθηκών της κυκλικής διαδρομής,

Συνεπώς παρατηρείται μείωση της σκληρότητας σε σχέση με το αντίστοιχο δείγμα αναφοράς, σε μέσες και έντονες καλοκαιρινές συνθήκες, ενώ μικρή ενίσχυση της σκληρότητας του υλικού παρατηρείται κατά την κυκλική διαδρομή.

Για το Μπλε ανακυκλωμένο δείγμα:



Σχόλιο: Σε σύγκριση με το μπλε ανακυκλωμένο δείγμα αναφοράς παρατηρείται αύξηση της σκληρότητας στον 3^ο κύκλο και στην κυκλική διαδρομή.

Συγκεκριμένα έχουμε συγκριτική αύξηση της σκληρότητας κατά:

- 10,1% με την εφαρμογή των συνθηκών της κυκλικής διαδρομής,
- 8,2% με την εφαρμογή των συνθηκών του 3^{ου} κύκλου,
- Οι κύκλοι 1,2,4 θεωρούνται ότι προκαλούν αμελητέα αύξηση της σκληρότητας καθώς η προκαλούμενη αύξηση είναι μικρότερης της τάξης του 1%.

Συνεπώς παρατηρείται αύξηση της σκληρότητας του μπλε ανακυκλωμένου δείγματος, σε σχέση με το αντίστοιχο δείγμα αναφοράς, κατά την εφαρμογή έντονων χειμερινών συνθηκών αλλά και της κυκλικής διαδρομής. Αξίζει να σημειωθεί πως το μπλε ανακυκλωμένο δείγμα δεν παρουσιάζει πουθενά μείωση της σκληρότητας του.

Συνολικά για τα ανακυκλωμένα δείγματα παρατηρείται ότι η σκληρότητα μειώνεται σε αρκετούς κύκλους στο άσπρο και το πράσινο ανακυκλωμένο δείγμα, μόνο σε 2 μειώνεται στο καφέ χρώμα ενώ στο μπλε χρώμα έχουμε πρακτικά αμετάβλητη συμπεριφορά με εξαίρεση τον 3^ο κύκλο (έντονες ψυχρές) και την κυκλική διαδρομή όπου έχουμε αύξηση της σκληρότητας.

Από τα διαγράμματα με τη μέθοδο της σκληρομέτρησης-Μικροσκληρομέτρησης κατά Vickers προκύπτουν τα ακόλουθα συμπεράσματα:

- 1.) Η σκληρότητα του άσπρου καινούριου δείγματος δείχνει να επηρεάζεται αρνητικά από τις θερμές συνθήκες κατά τους καλοκαιρινούς μήνες, αλλά και από την εφαρμογή υγρασίας, ενώ ενισχύεται η μηχανική αντοχή του περισσότερο τους χειμερινούς μήνες απουσία υγρασίας.
Η σκληρότητα του άσπρου ανακυκλωμένου δείγματος μειώνεται σε όλους τους κύκλους εκτός του πρώτου (έντονες θερμές συνθήκες), όπου η μεγαλύτερη μείωση σημειώνεται με εφαρμογή ήπιων και έντονων ψυχρών συνθηκών.
- 2.) Η σκληρότητα του πράσινου καινούριου δείγματος δείχνει να επηρεάζεται αρνητικά κατά τη διάρκεια εφαρμογής συνθηκών από όλους τους κύκλους. Μεγαλύτερη μείωση της σκληρότητας προκαλείται σε θερμές συνθήκες (είτε έντονες είτε ήπιες) κατά τους καλοκαιρινούς μήνες παρουσία υγρασίας.
Η σκληρότητα του άσπρου ανακυκλωμένου δείγματος μειώνεται στους περισσότερους κύκλους, όπου η μεγαλύτερη μείωση σημειώνεται με εφαρμογή ήπιων ψυχρών και ήπιων θερμών συνθηκών.
- 3.) Η σκληρότητα του καφέ καινούριου δείγματος παρουσιάζει ανάλογη συμπεριφορά με αυτή του πράσινου καινούριου, καθώς παρουσιάζει μειωμένη σκληρότητα με εφαρμογή συνθηκών από όλους τους κύκλους. Το δείγμα παρουσιάζει μεγαλύτερη μείωση της σκληρότητας σε έντονες θερμές καλοκαιρινές συνθήκες παρουσία υγρασίας.
Η σκληρότητα του καφέ ανακυκλωμένου δείγματος μειώνεται μόνο με εφαρμογή έντονων και ήπιων θερμών συνθηκών.
- 4.) Η σκληρότητα του μπλε καινούριου δείγματος δείχνει να παραμένει σταθερή ή και να αυξάνεται με την εφαρμογή των περισσότερων συνθηκών που εφαρμόστηκαν, με εξαίρεση, μικρή μείωση που συμβαίνει κατά τις ήπιες θερμές συνθήκες.
Η σκληρότητα του μπλε ανακυκλωμένου δείγματος δείχνει να παραμένει σταθερή ή και να αυξάνεται με την εφαρμογή των όλων συνθηκών που εφαρμόστηκαν στην παρούσα μελέτη.
- 5.) Από τις μετρήσεις της σκληρότητας προκύπτει το συμπέρασμα, ότι το μπλε ανακυκλωμένο είναι το πιο ανθεκτικό χρώμα μηχανικά, ενώ τη μεγαλύτερη μηχανική ευαισθησία παρουσιάζει το καφέ καινούριο και έπειτα το πράσινο καινούριο χρώμα.

2.4 Γενικά συμπεράσματα και προτάσεις

Τα γενικά συμπεράσματα της διπλωματικής μελέτης που εκπονήθηκε στοχεύουν στο να προτείνουν, όσο αυτό είναι εύκολο και εφικτό, σε μία υαλοβιομηχανία, βάση των μετεωρολογικών συνθηκών που επικρατούν στην Ελλάδα κατά τη διάρκεια ενός έτους, ποιες περιόδους του έτους συνίσταται ή όχι η παραγωγή και η αποθήκευση (αν είναι καινούριο δείγμα), και η επαναχρησιμοποίηση και η αποθήκευση (αν είναι ανακυκλωμένο δείγμα) των γυάλινων φιαλών. Γίνονται κάποιες παρατηρήσεις έτσι ώστε να μπορέσει ο αναγνώστης να καταλάβει τη συλλογιστική πορεία που ακολουθήθηκε για την εξαγωγή των συμπερασμάτων και την υλοποίηση των επικείμενων προτάσεων.

Παρατήρηση 1: Στο σημείο αυτό να αναφερθεί ότι δόθηκε έμφαση στις μεγαλύτερες τιμές που σημειώνονταν, σε κάθε αναλυτική μέθοδο, σε κάθε χρώμα, ως μέγιστη δυνατή φθορά που θα μπορούσε να συμβεί στο υλικό.

Παρατήρηση 2: Σε περιπτώσεις που είχαμε από τις αναλυτικές μεθόδους, μέγιστες τιμές φθοράς, σε συνθήκες με αντίθετα θερμικά πρόσημα (δηλαδή θερμές-ψυχρές συνθήκες), αλλά και με διαφορά στην ένταση (ήπιες-έντονες συνθήκες), μεγαλύτερη βαρύτητα θα είχαν οι ήπιες συνθήκες μιας και είναι πολύ πιο πιθανό να συμβούν, και να έχουν μεγάλη χρονική διάρκεια, σε αντίθεση με τις έντονες οι οποίες έχουν μικρή πιθανότητα να συμβούν και σίγουρα μικρότερη διάρκεια.

- 1.) Εξετάζοντας το άσπρο καινούριο χρώμα, εφαρμόζοντας τους μετεωρολογικούς κύκλους δεδομένων εξάγονται τα ακόλουθα συμπεράσματα:
 - i. Όσον αφορά τη μεταβολή του χρώματος του, παρατηρείται ότι είναι πρακτικά αμελητέα,
 - ii. Όσον αφορά τη χημική διάβρωση, μεγαλύτερη φθορά μπορεί να συμβεί κατά τη διάρκεια χειμερινών μηνών με ήπιες ψυχρές συνθήκες, αλλά και κατά τη διάρκεια καλοκαιρινών μηνών με έντονες καλοκαιρινές συνθήκες.
 - iii. Όσον αφορά τη σκληρότητα, τα πειραματικά δεδομένα έδειξαν ότι η σκληρότητα του υλικού μειώνεται κατά τη διάρκεια καλοκαιρινών μηνών, είτε με ήπιες είτε με έντονες συνθήκες.

Το άσπρο καινούριο χρώμα με δεδομένο ότι οι χρωματικές του μεταβολές είναι αμελητέες, παρουσιάζει πολύ μεγάλη φθορά λόγω χημικής διάβρωσης, κατά τους χειμερινούς μήνες με ήπιες ψυχρές συνθήκες, και ικανοποιητική μείωση στη σκληρότητα (της τάξης του 6,4%) τους καλοκαιρινούς μήνες όταν επικρατούν έντονες θερμές συνθήκες. Συνεπώς για το άσπρο καινούριο χρώμα θα μπορούσε να προταθεί σε μία υαλοβιομηχανία, η παραγωγή και η αποθήκευση του να γίνεται καθ' όλη τη διάρκεια ενός ημερολογιακού έτους, εκτός από τους μήνες Δεκέμβριο, Ιανουάριο, και Φεβρουάριο (χειμερινοί μήνες με μέσο όρο θερμοκρασίας $\approx 11^{\circ}$ C) επειδή τα πειραματικά δεδομένα έδειξαν ότι το υλικό καταβάλλεται χημικά σε συνεχείς ήπιες ψυχρές συνθήκες. Δεν αντενδείκνυται η παραγωγή του και η αποθήκευση τους τις έντονες θερμές μέρες τον καλοκαιρινών μηνών (όπου έχουμε τη μείωση της σκληρότητας του υλικού), καθώς αυτό από μόνο του δεν υποβαθμίζει τόσο το προϊόν, ωστόσο συνίστανται τακτικότεροι και

πιο προσεκτικοί ποιοτικοί έλεγχοι όσον αφορά τη σκληρότητα του, κατά τη διάρκεια των ημερών αυτών για τη διασφάλιση της ποιότητας του παραγόμενου προϊόντος.

Μελετώντας το άσπρο ανακυκλωμένο χρώμα, με εφαρμογή των κύκλων μετεωρολογικών δεδομένων εξάγονται τα ακόλουθα συμπεράσματα:

- i. Όσον αφορά τη μεταβολή του χρώματος του, είναι πρακτικά αμελητέα και στο ανακυκλωμένο άσπρο χρώμα.
- ii. Όσον αφορά τη χημική διάβρωση, μεγαλύτερη φθορά μπορεί να συμβεί κατά τη διάρκεια χειμερινών μηνών, είτε με έντονες είτε με ήπιες συνθήκες.
- iii. Όσον αφορά τη σκληρότητα, τα πειραματικά δεδομένα έδειξαν ότι η σκληρότητα του υλικού μειώνεται κατά τη διάρκεια χειμερινών μηνών, είτε με ήπιες είτε με έντονες ψυχρές συνθήκες.

Όμοια με το άσπρο καινούριο χρώμα, το άσπρο ανακυκλωμένο χρώμα παρουσιάζει πολύ μεγάλη φθορά λόγω χημικής διάβρωσης και ικανοποιητική μείωση στη σκληρότητα, κατά τους χειμερινούς μήνες με ήπιες και έντονες ψυχρές συνθήκες. Συνεπώς για το άσπρο ανακυκλωμένο χρώμα θα μπορούσε να προταθεί σε μία υαλοβιομηχανία, η συλλογή και η επαναχρησιμοποίηση του να γίνεται του να γίνεται καθ' όλη τη διάρκεια ενός ημερολογιακού εκτός από τους μήνες Δεκέμβριο, Ιανουάριο, και Φεβρουάριο (χειμερινοί μήνες με μέσο όρο θερμοκρασίας $\approx 11^{\circ}$ C) επειδή τα πειραματικά δεδομένα έδειξαν ότι το υλικό καταβάλλεται καθολικά, χημικά και μηχανικά, τους χειμερινούς μήνες με ψυχρές συνθήκες.

2.) Μελετώντας το πράσινο καινούριο χρώμα, με εφαρμογή των κύκλων μετεωρολογικών δεδομένων εξάγονται τα ακόλουθα συμπεράσματα:

- i. Όσον αφορά τη μεταβολή του χρώματος του, το πράσινο χρώμα παρουσιάζει μεγάλες μεταβολές κατά την εφαρμογή όλων των κύκλων, με μεγαλύτερες να είναι, οι μεταβολές κατά τη διάρκεια χειμερινών μηνών με έντονες συνθήκες, αλλά και κύκλου μετεωρολογικών συνθηκών που επικρατούν κατά τη διάρκεια ενός έτους.
- ii. Όσον αφορά τη χημική διάβρωση, μεγαλύτερη φθορά μπορεί να συμβεί κατά τη διάρκεια καλοκαιρινών μηνών με ήπιες θερμές συνθήκες, αλλά και κατά τη διάρκεια χειμερινών μηνών με ήπιες ψυχρές συνθήκες.
- iii. Όσον αφορά τη σκληρότητα, τα πειραματικά δεδομένα έδειξαν ότι η σκληρότητα του υλικού μειώνεται σε όλες τις συνθήκες που επιλέχθηκαν, με τις μεγαλύτερες μειώσεις σκληρότητας του υλικού να σημειώνονται κατά τη διάρκεια καλοκαιρινών μηνών με ήπιες συνθήκες, και κατά τη διάρκεια χειμερινών μηνών με ήπιες συνθήκες.

Το πράσινο καινούριο χρώμα δε δίνει σαφή εικόνα όπως το άσπρο χρώμα για το αν ευνοείται η παραγωγή του τους θερμούς ή τους ψυχρούς μήνες του χρόνου. Συνεπώς θα μπορούσε να προταθεί για την καλύτερη ποιότητα παραγόμενου προϊόντος να επιδιώκεται από την εκάστοτε υαλοβιομηχανία η παραγωγή και η αποθήκευσή του πράσινο χρώματος, να γίνεται

τις περιόδους του χρόνου, όπου οι μετεωρολογικές συνθήκες, αποκλίνουν από αυτές των καλοκαιρινών και των χειμερινών μηνών και είναι όσο το δυνατόν πιο ήπιες θερμικά. Τέτοιοι μήνες είναι οι μήνες του φθινοπώρου και της άνοιξης, δηλαδή οι μήνες Μάρτιος, Απρίλιος, Μάιος, Σεπτέμβριος, Οκτώβριος και Νοέμβριος.

Ακόμα σημαντικό είναι το καινούριο πράσινο χρώμα να μην αποθηκεύεται για μεγάλα χρονικά διαστήματα (όχι μεγαλύτερα των έξι μηνών) καθότι η εναλλαγή πολλών και διαφορετικών μετεωρολογικών συνθηκών, μπορεί να προκαλεί αλλοιώσεις στο χρώμα του.

Εξετάζοντας το πράσινο ανακυκλωμένο χρώμα, με εφαρμογή των κύκλων μετεωρολογικών δεδομένων εξάγονται τα ακόλουθα συμπεράσματα:

- iv. Όσον αφορά τη μεταβολή του χρώματος του, το πράσινο χρώμα παρουσιάζει μεγάλες μεταβολές κατά την εφαρμογή σχεδόν όλων των κύκλων, με μεγαλύτερες να είναι οι μεταβολές, κατά τη διάρκεια καλοκαιρινών μηνών με ήπιες συνθήκες, των χειμερινών μηνών με έντονες συνθήκες, και λιγότερο του κύκλου μετεωρολογικών συνθηκών που επικρατούν κατά τη διάρκεια ενός έτους.
- v. Όσον αφορά τη χημική διάβρωση που μπορεί να υποστεί, μεγαλύτερη φθορά μπορεί να συμβεί κατά τη διάρκεια καλοκαιρινών μηνών με ήπιες και με έντονες θερμές συνθήκες, και λιγότερο κατά τη διάρκεια χειμερινών μηνών με ήπιες θερμές συνθήκες.
- vi. Όσον αφορά τη σκληρότητα, τα πειραματικά δεδομένα έδειξαν ότι η σκληρότητα του υλικού μειώνεται σχεδόν σε όλες τις συνθήκες που επιλέχθηκαν, με μεγαλύτερη μείωση να παρατηρείται κατά τη διάρκεια καλοκαιρινών μηνών με ήπιες συνθήκες, και κατά τη διάρκεια χειμερινών μηνών με ήπιες συνθήκες.

Το πράσινο ανακυκλωμένο χρώμα έχει παρόμοια συμπεριφορά με το αντίστοιχο καινούριο, χωρίς να δίνει σαφή εικόνα για το αν ευνοείται η συλλογή και η επαναχρησιμοποίηση του, τους θερμούς ή τους ψυχρούς μήνες του χρόνου. Συνεπώς η ίδια πρόταση με αυτή που αναφέρθηκε για το πράσινο καινούριο μπορεί να γίνει και για το ανακυκλωμένο, δηλαδή η συλλογή και η επαναχρησιμοποίηση του να γίνεται κυρίως τους μήνες του φθινοπώρου και της άνοιξης.

3.) Εξετάζοντας το καφέ καινούριο χρώμα, με εφαρμογή των κύκλων μετεωρολογικών δεδομένων εξάγονται τα ακόλουθα συμπεράσματα:

- i. Η μεταβολή του χρώματος είναι πρακτικά αμελητέα για όλες τις συνθήκες που επιλέχθηκαν. Ενδεικτικά αναφέρεται ότι η μεγαλύτερη μεταβολή χρώματος να παρουσιάζεται κατά τους καλοκαιρινούς μήνες με ήπιες θερμές συνθήκες.
- ii. Όσον αφορά τη χημική διάβρωση που μπορεί να υποστεί, μεγαλύτερη φθορά μπορεί να συμβεί κατά τη διάρκεια χειμερινών μηνών με ήπιες ψυχρές συνθήκες.
- iii. Όσον αφορά τη σκληρότητα, τα πειραματικά δεδομένα έδειξαν ότι η σκληρότητα του υλικού μειώνεται σημαντικά σε όλες τις συνθήκες που επιλέχθηκαν, με μεγαλύτερη μείωση να σημειώνεται κατά τη διάρκεια καλοκαιρινών μηνών με έντονες θερμές συνθήκες. Η διαφορά αυτή δεν είναι μεγαλύτερη της τάξεως του

2% από την αμέσως επόμενη μείωση της σκληρότητας, που είναι κατά την εφαρμογή του κύκλου μετεωρολογικών συνθηκών που επικρατούν κατά τη διάρκεια ενός έτους.

Το καφέ καινούριο χρώμα με δεδομένο ότι χρωματικές του μεταβολές είναι αμελητέες, αλλά και με δεδομένο ότι η σκληρότητα του μειώνεται σημαντικά σε όλες τις συνθήκες που μελετήθηκαν, θα μπορούσε, με κριτήριο κυρίως τη χημική διάβρωση, να προταθεί σε μία υαλοβιομηχανία, η παραγωγή του και η αποθήκευση του να γίνεται καθ' όλη τη διάρκεια ενός ημερολογιακού εκτός από τους μήνες Νοέμβριο, Δεκέμβριο, Ιανουάριο, και Φεβρουάριο, επειδή τα πειραματικά δεδομένα έδειξαν ότι το υλικό καταβάλλεται χημικά σε συνεχείς ήπιες ψυχρές συνθήκες. Δεν αντενδείκνυται η παραγωγή του και η αποθήκευση τους τις έντονες θερμές μέρες τον καλοκαιρινών μηνών (όπου έχουμε τη μεγαλύτερη μείωση της σκληρότητας του υλικού), ωστόσο συνίστανται τακτικότεροι και πιο προσεκτικοί ποιοτικοί έλεγχοι όσον αφορά τη σκληρότητα του κατά τη διάρκεια των ημερών αυτών για τη διασφάλιση της ποιότητας του παραγόμενου προϊόντος.

Εξετάζοντας το καφέ ανακυκλωμένο χρώμα, με εφαρμογή των κύκλων μετεωρολογικών δεδομένων εξάγονται τα ακόλουθα συμπεράσματα:

- i. Η μεταβολή του χρώματος είναι αρκετά μικρή για όλες τις συνθήκες που επιλέχτηκαν. Ενδεικτικά αναφέρεται ότι οι μεγαλύτερες χρωματικές μεταβολές παρουσιάζονται κατά τους καλοκαιρινούς μήνες, με ήπιες και με έντονες θερμές συνθήκες.
- ii. Όσον αφορά τη χημική διάβρωση, μεγαλύτερη φθορά μπορεί να συμβεί κατά τη διάρκεια χειμερινών μηνών με ήπιες ψυχρές συνθήκες, και κατά τη διάρκεια των καλοκαιρινών μηνών, με ήπιες και με έντονες θερμές συνθήκες.
- iii. Όσον αφορά τη σκληρότητα, τα πειραματικά δεδομένα έδειξαν ότι η σκληρότητα του υλικού μειώνεται μόνο τους καλοκαιρινούς μήνες όπου επικρατούν θερμές συνθήκες (είτε έντονες είτε ήπιες), ενώ παρουσιάζει αύξηση της σκληρότητας τους χειμερινούς μήνες όπου επικρατούν ψυχρές συνθήκες (είτε έντονες είτε ήπιες), αλλά και στον κύκλο μετεωρολογικών συνθηκών που επικρατούν κατά τη διάρκεια ενός έτους.

Το καφέ ανακυκλωμένο χρώμα, παρουσιάζει μικρές χρωματικές μεταβολές, μείωση της σκληρότητας, και ικανοποιητική φθορά λόγω χημικής διάβρωσης κατά τους καλοκαιρινούς μήνες σε έντονες και ήπιες θερμές συνθήκες. Η χημική διάβρωση προκαλεί φθορά, και κατά τους χειμερινούς μήνες σε ήπιες ψυχρές συνθήκες όμοια με αυτή που προκαλείται τους καλοκαιρινούς μήνες. Συνεπώς για το καφέ ανακυκλωμένο χρώμα θα μπορούσε, να προταθεί σε μία υαλοβιομηχανία, η αποθήκευση και η επαναχρησιμοποίηση του να γίνεται καθ' όλη τη διάρκεια ενός ημερολογιακού εκτός από τους μήνες Ιούνιο, Ιούλιο, Αύγουστο επειδή τα πειραματικά δεδομένα έδειξαν ότι το υλικό καταβάλλεται χημικά σε συνεχείς ήπιες θερμές συνθήκες. Με ανάλογο συλλογισμό και δεδομένη μία ικανοποιητική επίδραση μόνο στη φθορά από χημική διάβρωση η υαλοβιομηχανία, είναι πιθανό να πρέπει να ερευνήσει και να αξιολογήσει περαιτέρω με βάση τις προδιαγραφές ποιότητας της, αν θα αποφεύγεται ή όχι η

αποθήκευση και η επαναχρησιμοποίηση κατά τους χειμερινούς μήνες όπου επικρατούν ψυχρές ήπιες συνθήκες.

- 4.) Εξετάζοντας το μπλε καινούριο χρώμα, με εφαρμογή των κύκλων μετεωρολογικών δεδομένων εξάγονται τα ακόλουθα συμπεράσματα:
- iv. Η μεταβολή του χρώματος είναι πρακτικά αμελητέα για όλες τις συνθήκες που επιλέχθηκαν, εκτός από τον κύκλο μετεωρολογικών συνθηκών που επικρατούν κατά τη διάρκεια ενός έτους, όπου έχουμε πολύ μεγάλη χρωματική μεταβολή.
 - v. Όσον αφορά τη χημική διάβρωση, μεγαλύτερη φθορά μπορεί να συμβεί κατά τη διάρκεια χειμερινών μηνών με ήπιες και έντονες ψυχρές συνθήκες και κατά τη διάρκεια καλοκαιρινών μηνών με έντονες θερμές συνθήκες.
 - vi. Όσον αφορά τη σκληρότητα, τα πειραματικά δεδομένα έδειξαν ότι η σκληρότητα του υλικού πρακτικά διατηρείται σταθερή, με μοναδική μικρή μείωση (τάξεως του 4%) σκληρότητας να σημειώνεται τους καλοκαιρινούς μήνες με μέσες θερμές συνθήκες.

Το μπλε καινούριο χρώμα με δεδομένο ότι χρωματικές του μεταβολές είναι αμελητέες, αλλά και με δεδομένο ότι η σκληρότητα του μειώνεται ελάχιστα τους καλοκαιρινούς μήνες (~4%) με ήπιες θερμές συνθήκες, θα μπορούσε, με κριτήριο κυρίως τη χημική διάβρωση, να προταθεί σε μία υαλοβιομηχανία, η παραγωγή του και η αποθήκευση του να γίνεται καθ' όλη τη διάρκεια ενός ημερολογιακού έτους, εκτός από τους μήνες Δεκέμβριο, Ιανουάριο, και Φεβρουάριο, επειδή τα πειραματικά δεδομένα έδειξαν ότι το υλικό καταβάλλεται περισσότερο σε συνεχείς ήπιες ψυχρές συνθήκες. Δεν αντενδείκνυται η παραγωγή του και η αποθήκευση τους τις έντονες θερμές μέρες τον καλοκαιρινών μηνών (όπου έχουμε τη μεγάλη μείωση της σκληρότητας του υλικού αλλά και ικανοποιητική τιμή χημικής διάβρωσης για τις έντονες θερμές συνθήκες, επειδή τέτοιες συνθήκες επικρατούν για λίγες μέρες το χρόνο), ωστόσο συνίστανται τακτικότεροι και πιο προσεκτικοί ποιοτικοί έλεγχοι όσον αφορά τη σκληρότητα του κατά τη διάρκεια των ημερών αυτών, για τη διασφάλιση της ποιότητας του παραγόμενου προϊόντος. Για να απαντηθεί το συγκεκριμένο ζήτημα σαφέστερα πιθανώς να απαιτείται και εκτενέστερη έρευνα.

Τέλος αξίζει να αναφερθεί ότι παρότι το μπλε καινούριο χρώμα παρουσιάζει μικρές έως αμελητέες χρωματικές μεταβολές, προτείνεται η αποθήκευση του, στο χώρο παραμονής της υαλοβιομηχανίας, να μην διαρκεί περισσότερο από ένα χρόνο. Πειραματικά αποδείχθηκε πως το χρώμα του μπλε καινούριου δείγματος, μεταβάλλεται σημαντικότερα κατά την παραμονή του σε ένα κύκλο μετεωρολογικών συνθηκών που επικρατούν κατά τη διάρκεια ενός έτους.

Εξετάζοντας το μπλε ανακυκλωμένο χρώμα, με εφαρμογή των κύκλων μετεωρολογικών δεδομένων εξάγονται τα ακόλουθα συμπεράσματα:

- iv. Η μεταβολή του χρώματος είναι αρκετά μικρή για όλες τις συνθήκες που επιλέχθηκαν και πολύ μεγάλη για κάποιες άλλες. Οι μεγαλύτερες από αυτές τις μεταβολές παρουσιάζονται κατά τους καλοκαιρινούς μήνες με έντονες θερμές συνθήκες, και κατά τους χειμερινούς μήνες με έντονες ψυχρές συνθήκες. Δίνεται η

εικόνα ότι το μπλε ανακυκλωμένο χρώμα επηρεάζεται πολύ χρωματικά σε πολύ ακραίες καιρικές συνθήκες.

- v. Όσον αφορά τη χημική διάβρωση, μεγαλύτερη φθορά μπορεί να συμβεί κατά τη διάρκεια χειμερινών μηνών με ήπιες ψυχρές συνθήκες.
- vi. Όσον αφορά τη σκληρότητα, τα πειραματικά δεδομένα έδειξαν ότι η σκληρότητα του υλικού μένει σταθερή στις περισσότερες συνθήκες που επιλέχθηκαν. Ωστόσο σημειώνεται αύξηση της σκληρότητας κατά τους χειμερινούς μήνες με ψυχρές συνθήκες και κατά του κύκλο μετεωρολογικών συνθηκών που επικρατούν κατά τη διάρκεια ενός έτους. Συνεπώς η σκληρότητα πρακτικά δεν φθείρει καθόλου το μπλε ανακυκλωμένο χρώμα.

Το μπλε ανακυκλωμένο χρώμα, παρουσιάζει μικρές χρωματικές μεταβολές, μείωση της σκληρότητας, και ικανοποιητική φθορά λόγω χημικής διάβρωσης κατά τους χειμερινούς μήνες σε ήπιες ψυχρές συνθήκες. Συνεπώς για το μπλε ανακυκλωμένο χρώμα θα μπορούσε, να προταθεί σε μία υαλοβιομηχανία, η αποθήκευση και η επαναχρησιμοποίηση του να γίνεται καθ' όλη τη διάρκεια ενός ημερολογιακού έτους εκτός από τους μήνες Δεκέμβριο, Ιανουάριο και Φεβρουάριο επειδή τα πειραματικά δεδομένα έδειξαν ότι το υλικό καταβάλλεται χημικά σε συνεχείς ήπιες ψυχρές συνθήκες. Συνίσταται να γίνονται τακτικοί και συχνοί ποιοτικοί έλεγχοι κατά τις πολύ θερμές μέρες των καλοκαιρινών μηνών, όπου το υλικό παρουσιάζει ικανοποιητικό αποχρωματισμό, για τη διασφάλιση του παραγόμενου προϊόντος.

Παρακάτω παρατίθενται σε μορφή πίνακα συγκεντρωτικά τα συμπεράσματα-προτάσεις για το πότε μια βιομηχανία συνίσταται να παράγει, να αποθηκεύει και να επαναχρησιμοποιεί τις γυάλινες συσκευασίες που διαχειρίζεται διαχωρισμένες ανά χρώμα:

Πίνακας 2.18: Συμπεράσματα-προτάσεις με το πρόγραμμα που συνίσταται σε μία βιομηχανία να δραστηριοποιείται ανά μήνες με συγκεκριμένα χρώματα.

	Άσπρο Καινούριο	Άσπρο Ανάκ.	Πράσινο Καιν.	Πράσινο Ανάκ.	Καφέ Καιν.	Καφέ Ανάκ.	Μπλε Καιν.	Μπλε Ανάκ
Ιανουάριος	ΧΔ	ΧΔ ΣΚ	ΧΡ ΧΔ ΣΚ	ΧΡ ΧΔ ΣΚ	ΧΔ	✓ ΧΔ	ΧΔ	ΧΡ ΧΔ
Φεβρουάριος	ΧΔ	ΧΔ ΣΚ	ΧΡ ΧΔ ΣΚ	ΧΡ ΧΔ ΣΚ	ΧΔ	✓ ΧΔ	ΧΔ	ΧΡ ΧΔ
Μάρτιος	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓
Απρίλιος	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓
Μάιος	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓
Ιούνιος	✓ ΣΚ	✓	ΧΔ ΣΚ	ΧΡ ΧΔ ΣΚ	✓ ΣΚ	ΧΔ ΣΚ	✓ ΧΔ ΣΚ	✓ ΧΡ
Ιούλιος	✓ ΣΚ	✓	ΧΔ ΣΚ	ΧΡ ΧΔ ΣΚ	✓ ΣΚ	ΧΔ ΣΚ	✓ ΧΔ ΣΚ	✓ ΧΡ
Αύγουστος	✓ ΣΚ	✓	ΧΔ ΣΚ	ΧΡ ΧΔ ΣΚ	✓ ΣΚ	ΧΔ ΣΚ	✓ ΧΔ ΣΚ	✓ ΧΡ
Σεπτέμβριος	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓
Οκτώβριος	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓
Νοέμβριος	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓
Δεκέμβριος	ΧΔ	ΧΔ ΣΚ	ΧΡ ΧΔ ΣΚ	ΧΡ ΧΔ ΣΚ	ΧΔ	✓ ΧΔ	ΧΔ	ΧΡ ΧΔ

Πίνακας 2.19: Υπόμνημα και συντομογραφίες του πίνακα 2.18

ΧΡ	Χρωματομετρία
ΧΔ	Χημική Διάβρωση
ΣΚ	Σκληρότητα
√	Συνίσταται η διαχείριση τη συγκεκριμένη χρονική περίοδο.
√ ΧΡ/ΧΔ/ ΣΚ	Συνίσταται η διαχείριση, με τακτικούς ποιοτικούς ελέγχους για την αναφερόμενη ιδιότητα του γυαλιού. Τα πορτοκαλί ΧΡ, ΧΔ, ΣΚ, υποδηλώνουν ποια ή ποιες ιδιότητες είναι αυτές που χρήζουν προσοχής τη συγκεκριμένη χρονική περίοδο που απαιτούνται οι παραπάνω έλεγχοι.
ΧΡ/ΧΔ/ΣΚ	Δεν συνίσταται η διαχείριση, επειδή το υλικό καταβάλλεται σε ικανοποιητικό βαθμό για να χρησιμοποιηθεί. Τα ΧΡ, ΧΔ, ΣΚ, υποδηλώνουν ποια ή ποιες ιδιότητες είναι αυτές που “απαγορεύουν” την διαχείριση του γυαλιού εκείνη την χρονική περίοδο.

- 5.) Ο κύκλος μετεωρολογικών δεδομένων που επικρατούν κατά τη διάρκεια ενός έτους (η αλλιώς η κυκλική διαδρομή), στο σχεδιασμό της μελέτης προμήνυε ότι θα είναι ο πιο ισχυρός κύκλος μετεωρολογικών δεδομένων, αφού θα επέβαλε συνθήκες από όλες τις εποχές του έτους. Στην εφαρμογή τα πειραματικά αποτελέσματα έδειξαν, με δεδομένο ότι ξεκίνησε από έντονες χειμερινές συνθήκες, ότι σχεδόν σε όλα τα χρώματα και στις τρεις αναλυτικές μεθόδους, οι τιμές που σημειώθηκαν από τον κύκλο μετεωρολογικών δεδομένων ήταν παραπλήσιες με αυτές των δειγμάτων αναφοράς. Αυτό πρακτικά σημαίνει ότι το γυαλί σε ένα κύκλο μετεωρολογικών δεδομένων, πιθανώς στην αρχή επιδέχεται μια μορφή φθοράς, η οποία με αλλαγή των μετεωρολογικών δεδομένων σταματάει, και το πρώτο στρώμα της φθοράς προστατεύει το υπόλοιπο υλικό.
- 6.) Ένα ακόμα γενικό συμπέρασμα είναι ότι στη σύγκριση καινούριου-ανακυκλωμένου δείγματος το καινούριο δείγμα σχεδόν πάντα είχε υποστεί μεγαλύτερες φθορές σε σχέση με το αντίστοιχο ανακυκλωμένο. Αυτό οφείλεται στο γεγονός ότι τα ανακυκλωμένα δείγματα είχαν ήδη υποστεί κάποια πρώτα στάδια φθοράς κατά τον κύκλο ζωής που χρησιμοποιήθηκαν.

3. ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ:

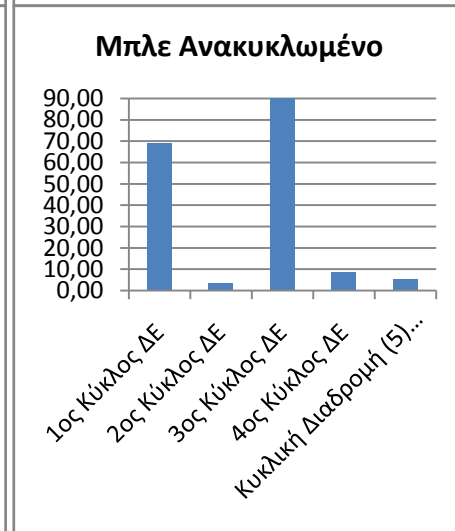
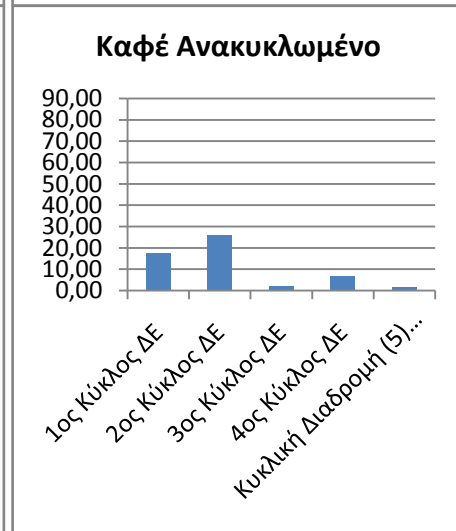
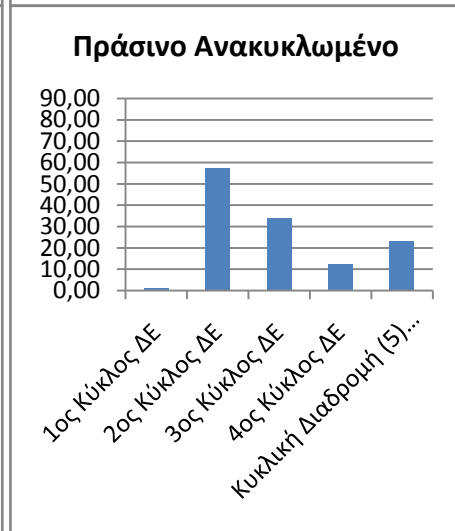
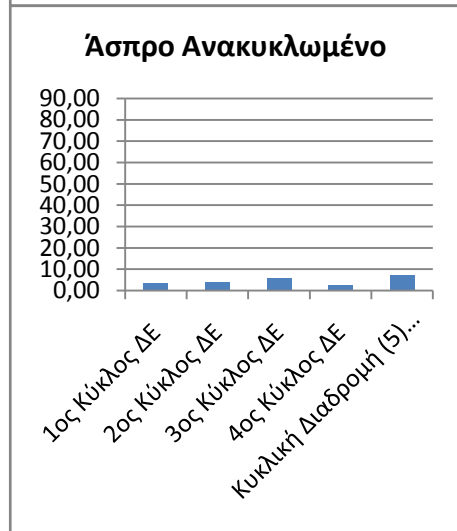
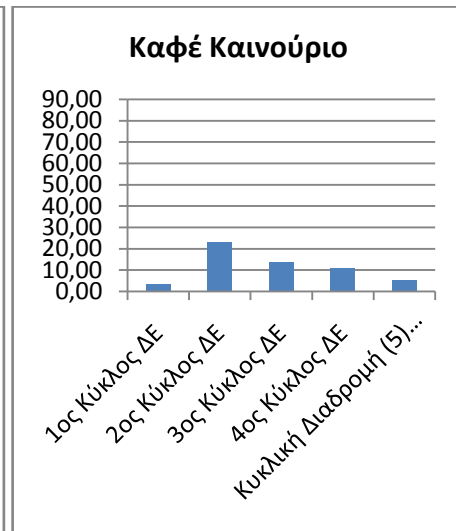
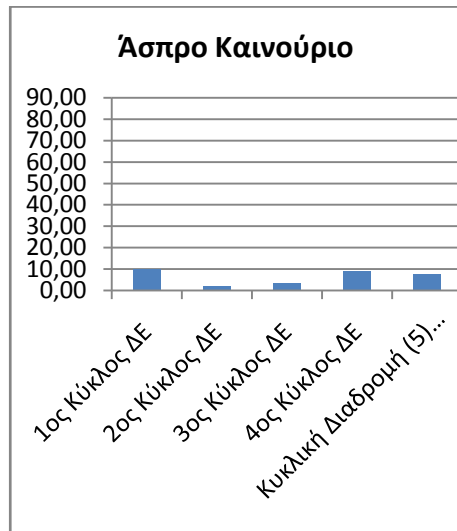
1. Ν. Σ. Παπαδόπουλος, «Μελέτη της επίδρασης χρωμοφόρων οξειδίων ανακυκλούμενου γυαλιού στις ιδιότητες της υάλου», διδακτορική διατριβή, Αθήνα 2002, σελ. 1-43
2. Ε. Κ. Κοντού, Δ. Δ. Κοτζαμάνη, Β. Ν. Λαμπροπούλου, «Γυαλί, τεχνολογία, διάβρωση και συντήρηση», Αθήνα 1995, σελ. 19-27, 71-171
3. Ιατρίδης Β., «Η δομή του γυαλιού - Σημειώσεις», Ε.Μ.Π., Τμήμα Χημικών Μηχανικών, 1983
4. P. J. Doyle, "Glass-Making today", England, 1979, p.g.
5. Scarini G., Totiano T., Locardi B., "Verti", Casa Editrice Ambrosiana, Milano, 1977
6. Rider D., "Glasses", Bozax Consolidated Ltd., 1965
7. Ν. Βλάχος, «Επίδραση όξινης και αλκάλικης διάβρωσης στην τιμή του Z-δυναμικού για πολύχρωματικό και λευκό υαλόθραυσμα» Διπλωματική εργασία, Αθήνα 2014, σελ. 14-16
8. ASTM D2244 – 93 "Standard Test Method for calculation of color differences from Instrumentally Measured Color Coordinates"
9. Ε. Χατζής, «Μελέτη του χρώματος αγροτικών προϊόντων» MSc, Θεσσαλία 2013, σελ 1-6
10. Γιάννης Δ. Χρυσουλάκης, Δημήτρης Ι. Παντελής, «Επιστήμη και τεχνολογία των μεταλλικών υλικών» (αναθεωρημένη 2^η Έκδοση), Εκδόσεις Παπασωτηρίου, Αθήνα, σελ. 214-220
11. Ταράνη Ευαγγελία, «Μέτρηση Σκληρότητας Vickers σε χάλυβα», πτυχιακή εργασία, Θεσσαλονίκη 2010, σελ. 9-11
12. Ε. Ανοιχτομάτη, Μεταπτυχιακή εργασία με θέμα «Διερεύνηση παραγόντων που επηρεάζουν την φθορά των γυάλινων επιφανειών», Αθήνα, Μάρτιος 2012, σελ 50-68
13. R. Falcone, F. Licenziati, E.F. Orsega & M. Verita, «The dependence of the weathering of soda-lime-silica glass on environmental parameters: a preliminary investigation», Glass Technology: European Journal of Glass Science and Technology Part A Volume 52 Number 1 February 2011, σελ 1-2
14. Wei Deng, Jin-shu Cheng, Pei-jing Tian, Mi-tang Wang, «Chemical durability and weathering resistance of canasite based glass and glass-ceramics» Journal of Non-Crystalline Solids, 27 March 2012, σελ 7-8
15. ΓΙΟΥΛΑ Α.Ε. «Γιατί Γυαλί»
<http://www.yioula.gr/products/WhyGlass/?lang=gr>

16. Commercial Glass making
<http://www.congcal.com/markets/glass/>
17. William B. White, "Theory of Corrosion of Glass and Ceramics", Materials Research Laboratory and Department of Geosciences, Pennsylvania State University
18. Μ. Ώξενκιουν - Πετροπούλου, «Φυσικές μέθοδοι ανάλυσης, φασματομετρικές μέθοδοι», Εκδόσεις Συμμετρία, Αθήνα 2006, σελ 123-147, 226-268
19. Newton, R. G., S.Davison, "Conservation of Glass", London, Butterworths, 1989

4. ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ

Συνοπτικά οι μετρήσεις της Χρωματομετρίας

	1ος Κύκλος ΔΕ	2ος Κύκλος ΔΕ	3ος Κύκλος ΔΕ	4ος Κύκλος ΔΕ	Κυκλική Διαδρομή (5) ΔΕ
Άσπρο Καινούριο	9,96	2,24	3,48	9,15	7,62
Πράσινο Καινούριο	50,84	56,91	73,94	28,83	74,28
Καφέ Καινούριο	3,56	23,03	13,94	11,10	5,25
Μπλε Καινούριο	19,52	18,74	4,65	10,91	65,53
	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
Άσπρο Ανακυκλωμένο	3,40	4,11	6,04	2,48	7,47
Πράσινο Ανακυκλωμένο	1,20	57,54	34,19	12,63	23,06
Καφέ Ανακυκλωμένο	17,52	25,87	2,12	6,78	1,70
Μπλε Ανακυκλωμένο	69,27	3,53	96,87	8,67	5,55

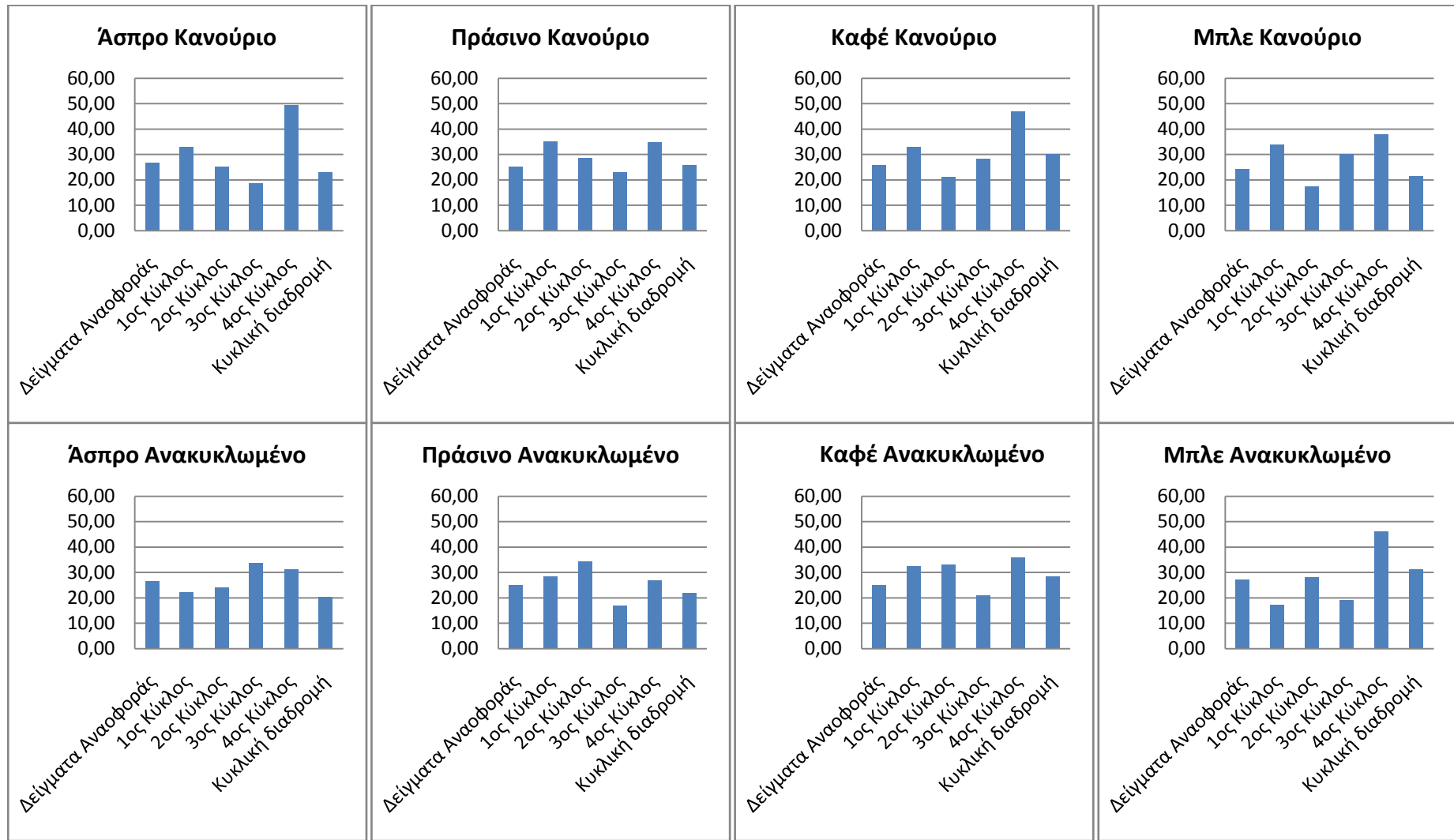


Συνοπτικά οι μετρήσεις της Χημικής Διάβρωσης

Χρώμα	Καιν/Ανάκ	Δείγματα Αναοφοράς	1ος Κύκλος	2ος Κύκλος	3ος Κύκλος	4ος Κύκλος	Κυκλική διαδρομή
Άσπρο	Καινούριο	26,70	33,00	25,10	18,80	49,50	22,90
Πράσινο	Καινούριο	25,20	35,20	28,60	22,80	34,80	25,80
Καφέ	Καινούριο	25,70	32,80	21,10	28,20	47,00	30,20
Μπλε	Καινούριο	24,10	33,90	17,30	30,00	38,00	21,50
Άσπρο	Ανακυκλωμένο	26,60	22,10	23,90	33,70	31,10	20,50
Πράσινο	Ανακυκλωμένο	25,00	28,30	34,20	16,80	26,90	21,80
Καφέ	Ανακυκλωμένο	24,80	32,40	33,10	21,00	36,00	28,40
Μπλε	Ανακυκλωμένο	27,10	17,10	28,20	19,00	46,00	31,30

Ποσοστιαία απόκλιση από το αντίστοιχο δείγμα αναφοράς

			1	2	3	4	5
Διαφορά - Ποσοστό μεταβολής	Καινούριο	Άσπρο	23,6	-6,0	-29,6	85,4	-14,2
	Καινούριο	Πράσινο	39,7	13,5	-9,5	38,1	2,4
	Καινούριο	Καφέ	27,6	-17,9	9,7	82,9	17,5
	Καινούριο	Μπλε	40,7	-28,2	24,5	57,7	-10,8
	Ανακυκλωμένο	Άσπρο	-16,9	-10,2	26,7	16,9	-22,9
	Ανακυκλωμένο	Πράσινο	13,2	36,8	-32,8	7,6	-12,8
	Ανακυκλωμένο	Καφέ	30,6	33,5	-15,3	45,2	14,5
	Ανακυκλωμένο	Μπλε	-36,9	4,1	-29,9	69,7	15,5



Συνοπτικά οι μετρήσεις της Σκληρότητας κατά Vickers

Χρώμα. Παλαιότητα/ Κύκλος μετεωρολογικών δεδομένων	Δείγματα Αναφοράς	1ος Κύκλος	2ος Κύκλος	3ος Κύκλος	4ος Κύκλος	Κυκλική Διαδρομή (5)
Άσπρο Καινούριο	507,08	472,54	489,80	510,00	510,40	527,80
Πράσινο Καινούριο	541,20	506,90	502,24	521,32	506,22	518,90
Καφέ Καινούριο	550,60	480,98	503,20	498,52	503,74	490,35
Μπλε Καινούριο	515,43	507,56	493,70	516,64	516,02	524,50
Άσπρο Ανακυκλωμένο	535,90	570,94	497,54	492,18	478,93	514,53
Πράσινο Ανακυκλωμένο	546,33	526,74	494,94	536,04	494,98	562,43
Καφέ Ανακυκλωμένο	502,73	480,78	495,36	542,20	536,25	512,07
Μπλε Ανακυκλωμένο	502,73	502,90	503,82	544,16	507,06	553,47

Ποσοστιαία απόκλιση από το αντίστοιχο δείγμα αναφοράς

	1	2	3	4	5
Άσπρο Καινούριο	-6,8	-3,4	0,6	0,7	4,1
Πράσινο Καινούριο	-6,3	-7,2	-3,7	-6,5	-4,1
Καφέ Καινούριο	-12,6	-8,6	-9,5	-8,5	-10,9
Μπλε Καινούριο	-1,5	-4,2	0,2	0,1	1,8
Άσπρο Ανακυκλωμένο	6,5	-7,2	-8,2	-10,6	-4,0
Πράσινο Ανακυκλωμένο	-3,6	-9,4	-1,9	-9,4	2,9
Καφέ Ανακυκλωμένο	-4,4	-1,5	7,9	6,7	1,9
Μπλε Ανακυκλωμένο	0,0	0,2	8,2	0,9	10,1

