



ΕΘΝΙΚΟ ΜΕΤΣΟΒΙΟ ΠΟΛΥΤΕΧΝΕΙΟ

Διατμηματικό Πρόγραμμα Μεταπτυχιακών Σπουδών
«Ναυτική και Θαλάσσια Τεχνολογία και Επιστήμη»

**ΕΝΔΕΙΚΤΙΚΗ ΑΝΑΛΥΣΗ ΔΕΙΓΜΑΤΩΝ ΣΚΩΡΙΑΣ
ΧΑΛΥΒΟΥΡΓΙΚΗΣ ΒΙΟΜΗΧΑΝΙΑΣ ΜΕ ΤΗ ΜΕΘΟΔΟ
ΦΘΟΡΙΣΜΟΥ ΑΚΤΙΝΩΝ-Χ (XRF)**

ΔΙΠΛΩΜΑΤΙΚΗ ΕΡΓΑΣΙΑ του

ΒΑΣΙΛΕΙΟΥ Ε. ΚΟΝΤΟΝΑΤΣΙΟΥ

Φοιτητή του ΔΠΜΣ «Ναυτική και Θαλάσσια Τεχνολογία και Επιστήμη»

Επίβλεψη: Δρ. Παναγιώτα Κ. Ρούνη, Λέκτορας ΕΜΠ

Αθήνα, Μάιος 2021

Πρόλογος

Η παρούσα Μεταπτυχιακή Εργασία εκπονήθηκε στο πλαίσιο του μαθήματος «Μετρήσεις & Μετρητικές Συσκευές για Θαλάσσιες Εφαρμογές» του ΔΠΜΣ «Ναυτική και Θαλάσσια Τεχνολογία και Επιστήμη». Αντικείμενο της παρούσας ΜΕ είναι η ποιοτική και ποσοτική μελέτη με την τεχνική του φθορισμού ακτίνων-Χ δειγμάτων (XRF) σκωρίας που παράγονται σε ένα χαλυβουργείο κατά τη διαδικασία παραγωγής μετάλλου από διάλυση πλοίων. Η ανάλυση της σύστασης της σκωρίας έχει μεγάλο ενδιαφέρον για την παραγωγή χάλυβα γιατί στη σκωρία καταλήγουν όλες τις προσμίξεις που είναι επιθυμητό να αφαιρεθούν από το μέταλλο. Τα δείγματα σκωρίας αναλύθηκαν στη διάταξη XRF του ΕΠΤ-ΕΜΠ με χρήση του λογισμικού b-AXIL και πραγματοποιήθηκε σύγκριση της σύστασης της σκωρίας σε δύο διαφορετικά στάδια επεξεργασίας του scrap.

Σε αυτό το σημείο θα ήθελα να ευχαριστήσω την Λέκτορα Π. Ρούνη για τη συνεργασία μας καθ' όλη τη διάρκεια της εκπόνησης της Διπλωματικής Εργασίας. Ακολούθως θα ήθελα να ευχαριστήσω τον Αναπληρωτή Καθηγητή κ. Μ. Αναγνωστάκη και τον Επίκουρο Καθηγητή κ. Ν. Πετρόπουλο καθώς και όλο το προσωπικό του ΕΠΤ-ΕΜΠ για την υποστήριξή τους στην εκπόνηση της ΜΕ.

Περιεχόμενα

Κεφάλαιο 1ο: Εισαγωγή	6
Κεφάλαιο 2ο: Ο κύκλος του μετάλλου στη ναυτική βιομηχανία	8
2.1. Διάλυση πλοίων	8
2.1.1 Η βιομηχανία διάλυσης πλοίων	8
2.1.2 Λόγοι και διαδικασίες διάλυσης πλοίων	9
2.1.3 Παγκόσμιος χάρτης των μεγάλων αγορών διάλυσης πλοίων	12
2.1.4 Η διάλυση πλοίων στην Ελλάδα.....	15
2.2. Ανακύκλωση μετάλλου	16
2.2.1 Χρήση θραυσμάτων-scrap για παραγωγή χάλυβα	16
2.2.2 Πηγές εύρεσης scrap που χρησιμοποιούνται στην παραγωγή χάλυβα	17
Κεφάλαιο 3ο: Παραγωγή χάλυβα	19
3.1. Εισαγωγή.....	19
3.2. Καθησυχασμένοι χάλυβες (killed steel).....	21
3.3. Κάμιнос Ηλεκτρικού Τόξου (Electric Arc Furnace - EAF).....	22
3.3.1. Λειτουργία Ηλεκτρικής καμίνου -EAF	22
3.3.2. Λειτουργία και χημισμός της ηλεκτρικής καμίνου	24
I. Περίοδος τήξης του scrap και.....	24
II. Περίοδος καθαρισμού (ραφινάρισματος) του μετάλλου	24
3.3.2.1. Περίοδος τήξης του scrap.....	25
3.3.2.2. Περίοδος καθαρισμού (ραφινάρισματος) του μετάλλου.....	26
3.3.3. Προβλήματα στην ηλεκτρική κάμινο -EAF προερχόμενα από το scrap	34
3.3.4. Πυρίμαχη επένδυση της ηλεκτρικής καμίνου-EAF	37
3.4. Ο θερμαινόμενος κάδος επεξεργασίας (Ladle Furnace – LF).....	38
3.4.1. Λειτουργία του θερμαινόμενου κάδου - LF.....	40
3.4.2 Ρύθμιση των χημικών χαρακτηριστικών του θερμαινόμενου κάδου	41
Κεφάλαιο 4ο: Τεχνική ανάλυσης με Φθορισμό ακτίνων-χ (XRF) στο ΕΠΤ-ΕΜΠ	46
4.1. Ακτίνες -χ.....	46
4.1.1. Ακτινοβολία πέδησης.....	46
4.1.2. Χαρακτηριστική ακτινοβολία	47

4.1.3. Χαρακτηριστική ακτινοβολία λόγω σύλληψης ηλεκτρονίου.....	49
4.2. Οι αλληλεπιδράσεις των ακτίνων – X με την ύλη.....	49
4.2.1. Φωτοηλεκτρικό φαινόμενο.....	49
4.2.2. Ελαστική σκέδαση (Rayleigh scattering).....	50
4.2.3. Μη ελαστική σκέδαση (Compton scattering).....	51
4.2.4. Εξασθένηση των ακτίνων –X στην ύλη.....	51
4.3. Ανάλυση με Φθορισμό ακτίνων - X.....	52
4.3.1 Θάλαμος ακτίνων – X.....	54
4.3.2. Ανιχνευτής ακτίνων-x.....	55
4.3.3. Λοιπές συνιστώσες για τη ρύθμιση της παραγόμενης και της φθορίζουσας ακτινοβολίας σε μια διάταξη XRF.....	56
4.3.4. Το φάσμα που δίνει η ανάλυση με την τεχνική XRF.....	57
4.4. Η διάταξη ανάλυσης με τεχνική XRF στο ΕΠΤ - ΕΜΠ.....	59
4.4.1. Ο θάλαμος ακτίνων-x XTF5011.....	59
4.4.2. Ο ανιχνευτής SiLi.....	60
4.4.3. Γεωμετρία της διάταξης XRF.....	62
4.5. Προσδιορισμός ιχνοστοιχείων στο ΕΠΤ-ΕΜΠ με τη μέθοδο XRF.....	64
4.6. Το λογισμικό bAXIL για ποιοτική και ποσοτική ανάλυση δειγμάτων.....	65
με την τεχνική XRF.....	65
4.6.1. Ποιοτική ανάλυση.....	65
4.6.2. Ποσοτική ανάλυση.....	67
Κεφάλαιο 5ο: Ανάλυση δειγμάτων σκωρίας με Φθορισμό ακτίνων -x (XRF).....	69
5.1 Εισαγωγή.....	69
5.2 Παρασκευή δειγμάτων από σκωρία στο eaf και στο lf.....	70
5.3. Ποιοτική ανάλυση δειγμάτων σκωρίας από το eaf και το lf.....	72
5.3.1. Προσαρμογή των φασμάτων XRF των δειγμάτων σκωρίας.....	81
5.4 Ποσοτική ανάλυση σκωρίας από το eaf και το lf.....	85
5.4.1 Πρότυπα ποσοτικής βαθμονόμησης για ανάλυση με XRF στο ΕΠΤ-ΕΜΠ.....	85
5.4.2 Ποσοτική ανάλυση των δειγμάτων σκωρίας από το eaf και από το lf με b-AXIL FP.....	87
5.4.2.1 Εκτίμηση αβεβαιότητας αποτελεσμάτων για τα δείγματα σκωρίας eaf και lf.....	88
5.4.3 Συμπεράσματα από την ανάλυση με XRF των δειγμάτων σκωρίας.....	92

Κεφάλαιο 6^ο: Συμπεράσματα από την ανάλυση XRF δειγμάτων σκωρίας από το eaf και το If χαλυβουργείου.....	93
6.1 Σύνοψη και συμπεράσματα.....	93
ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ.....	95
ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ Α.....	97
Πιστοποιητικό υλικού αναφοράς NIST 2782 – Industrial Sludge	97
ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ Β.....	103
Region of Interest & Fitting των φασμάτων XRF δειγμάτων σκωρίας από το eaf και από το If.....	103
ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ Γ.....	113

Κεφάλαιο 1ο: Εισαγωγή

Στο 1^ο Κεφάλαιο παρουσιάζεται ο σκοπός της Διπλωματικής Εργασίας και γίνεται μια σύντομη περιγραφή των Κεφαλαίων που ακολουθούν.

Αντικείμενο της παρούσας ΜΕ είναι η ποιοτική και ποσοτική μελέτη με την τεχνική του φθορισμού ακτίνων-Χ δειγμάτων (XRF) σκωρίας που παράγονται σε ένα χαλυβουργείο κατά τη διαδικασία παραγωγής μετάλλου από διάλυση πλοίων. Έτσι, κρίθηκε σκόπιμο στο 2^ο Κεφάλαιο να παρουσιαστεί ο κύκλος του μετάλλου στη ναυτική βιομηχανία. Αναλύεται η αγορά διάλυσης και ανακύκλωσης πλοίων και οι κυριότεροι λόγοι που η ανακύκλωση scrap είναι απαραίτητη στη σημερινή παγκόσμια βιομηχανία. Γίνεται επίσης αναφορά στις μεθόδους διάλυσης πλοίων και στα πλεονεκτήματα και μειονεκτήματα της καθεμίας.

Η παρούσα ΜΕ επικεντρώνεται στην ανάλυση δειγμάτων σκωρίας, που προέρχονται από την ηλεκτρική κάμινο (eaf – electric arc furnace) και το θερμαινόμενο κάδο (lf – ladle furnace) μιας βιομηχανίας ανακύκλωσης (χαλυβουργείο) scrap πλοίων, οπότε στο 3^ο Κεφάλαιο παρουσιάζεται η λειτουργία της ηλεκτρικής καμίνου (eaf) και του θερμαινόμενου κάδου (lf) και οι βασικές χημικές αντιδράσεις που πραγματοποιούνται σε αυτά τα στάδια παραγωγής, καθώς και η σημασία τους για την παραγωγή του μετάλλου.

Στο 4^ο Κεφάλαιο αρχικά, περιγράφονται με πλήρη λεπτομέρεια οι αρχές λειτουργίας μιας διάταξης φθορισμού ακτίνων-Χ και εν συνεχεία γίνεται το ίδιο για τη διάταξη XRF του ΕΠΤ-ΕΜΠ. Το Εργαστήριο Πυρηνικής Τεχνολογίας του ΕΜΠ (ΕΠΤ-ΕΜΠ) διαθέτει διάταξη φθορισμού ακτίνων-Χ (X-Ray Fluorescence, XRF), για τον ποιοτικό και ποσοτικό προσδιορισμό στοιχείων και ιχνοστοιχείων σε ποικιλία δειγμάτων. Στο δεύτερο μέρος του 4^{ου} Κεφαλαίου παρουσιάζεται συνοπτικά το πρόγραμμα bAXIL που χρησιμοποιείται στο ΕΠΤ-ΕΜΠ για την ποσοτική ανάλυση φασμάτων Φθορισμού ακτίνων-Χ (XRF).

Ο φθορισμός των δειγμάτων σκωρίας από την ηλεκτρική κάμινο (eaf – electric arc furnace) και το θερμαινόμενο κάδο (lf – ladle furnace) ελληνικού χαλυβουργείου που έγινε στο ΕΠΤ-ΕΜΠ παρουσιάζεται στο πρώτο μέρος του 5^{ου} Κεφαλαίου, όπου περιγράφεται η παρασκευή των δειγμάτων σκωρίας σε pellets και τα σενάρια ακτινοβολήσης που ακολουθήθηκαν. Στο δεύτερο μέρος παρουσιάζεται η ποιοτική τους ανάλυση και δίνεται έμφαση στη σύγκριση των φασμάτων ανάλογα με την προέλευση της σκωρίας (από την ηλεκτρική κάμινο eaf – electric arc furnace) ή το θερμαινόμενο κάδο -lf – ladle furnace). Από αυτή τη σύγκριση προκύπτουν συμπεράσματα που συμβαδίζουν με τις διαδικασίες που λαμβάνουν χώρα στις δύο αυτές θέσεις/διεργασίες. Στη συνέχεια παρουσιάζεται η ποσοτική ανάλυση των

φασμάτων αυτών με το λογισμικό b-AXIL για προσδιορισμό των συγκεντρώσεων των στοιχείων που ανιχνεύθηκαν στα δείγματα σκωρίας ανάλογα με το στάδιο κατά το οποίο έγινε τη δειγματοληψία.

Στο **6ο Κεφάλαιο** συνοψίζονται τα βασικά σημεία της ΜΕ και τα συμπεράσματα που προέκυψαν από την ανάλυση των δειγμάτων σκωρίας από την ανακύκλωση scrap πλοίων.

Στο **Παράρτημα Α** δίνεται το πιστοποιητικό του υλικού αναφοράς NIST 2782 – Industrial Sludge.

Στο **Παράρτημα Β** παρατίθενται αποτελέσματα από τα ROI και τα Fittings της ποιοτικής ανάλυσης των δειγμάτων σκωρίας από eaf και lf.

Στο **Παράρτημα Γ** παρατίθενται τα αποτελέσματα της ποσοτικής ανάλυσης όλων των δειγμάτων σκωρίας με τη μορφή «Report» όπως ακριβώς προέκυψαν από το πρόγραμμα bAXIL FP.

Κεφάλαιο 2ο: Ο κύκλος του μετάλλου στη ναυτική βιομηχανία

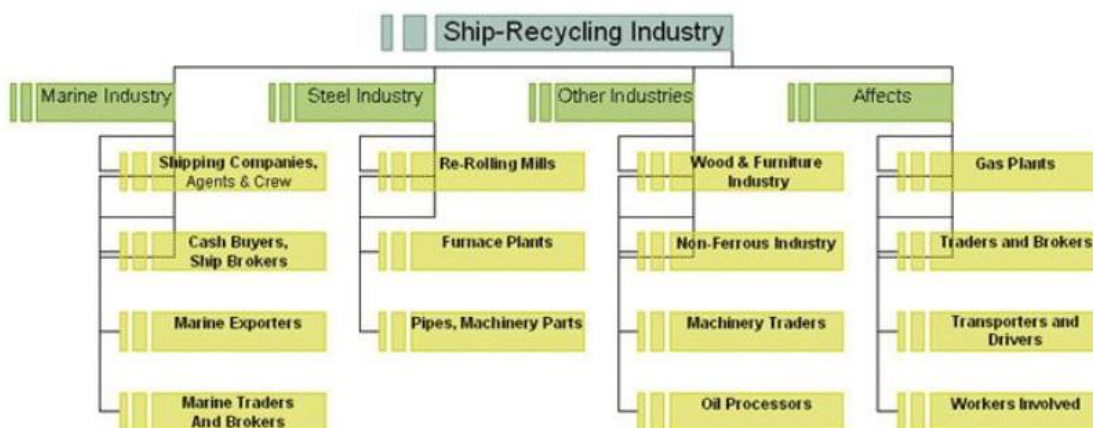
2.1. Διάλυση πλοίων

2.1.1 Η βιομηχανία διάλυσης πλοίων

Η αγορά διάλυσης και ανακύκλωσης πλοίων επιτρέπει την επανεκμετάλλευση των μεταλλικών και μηχανολογικών μερών και εξαρτημάτων του πλοίου, είτε παράγοντας εκ νέου χάλυβα με τη διαδικασία της τήξεως είτε αποκόπτοντάς τα και διαμορφώνοντάς τα σε μεταλλικές μπάρες, ή μεταποιώντας τα με τη διαδικασία της έλασης. Αν και θεωρείται η πιο φιλική προς το περιβάλλον μέθοδος διαχείρισης ενός απαξιωμένου πλοίου, κατηγορείται ότι στις χώρες όπου δραστηριοποιείται λειτουργεί υπό ένα ασαφές θεσμικό, περιβαλλοντικό πλαίσιο και με κακές συνθήκες εργασίας [2], [3], [4].

Η βιομηχανία από το 1980 και έπειτα αναπτύσσεται στις χώρες της Ανατολικής Ασίας (Μπαγκλαντές, Ινδία και Πακιστάν), αφού στις τρεις αυτές χώρες ανακυκλώνεται το 70% – 80% της παγκόσμιας αγοράς υπερπόντιων πλοίων, με την Κίνα και την Τουρκία να ανακυκλώνουν σχεδόν το σύνολο του υπόλοιπου ποσοστού. Οι λόγοι που ευνόησαν τη μετάβαση του παγκόσμιου κέντρου δραστηριότητας από τις χώρες του αναπτυγμένου κόσμου σε αυτές της Ανατολικής Ασίας είναι ασφαλώς η μεγάλη προσφορά ανειδίκευτου εργατικού δυναμικού, το χαλαρό περιβαλλοντικό και εργατικό θεσμικό πλαίσιο και η υψηλή ζήτηση για ανακυκλωμένα μέταλλα από την εγχώρια βιομηχανία.

Η σημασία της για την εγχώρια οικονομία είναι πολύ σημαντική αφού ένα μεγάλο μέρος της εσωτερικής ζήτησης για βιομηχανικά μέταλλα και εξαρτήματα καλύπτεται από την επαναχρησιμοποίηση των μεταλλικών και μηχανολογικών μερών του πλοίου, ενώ από οικονομικής και κοινωνικής άποψης η βιομηχανία αποτελεί έναν από τους μεγαλύτερους εργοδότες όπου απασχολούνται άμεσα περί των 8.000 – 22.000 εργαζομένων, ενώ η παραγωγική και εμπορική αλυσίδα που αναπτύσσεται πέριξ της βιομηχανίας (βλ. Σχήμα 2.3) υπολογίζεται πως δημιουργεί περί των 200.000 θέσεων εργασίας [2], [5].



Σχήμα 2.3: Βιομηχανία ανακύκλωσης πλοίων.(Πηγή: Ship Recycling Industries (India))

Η βιομηχανία ανακύκλωσης λειτουργεί ως σταθεροποιητικός μηχανισμός για τη ναυτιλία αγοράζοντας τα πλεονάζοντα πλοία που δημιουργούν ανισορροπία στην αγορά και προσφέροντας μετρητά, ενώ ταυτόχρονα λειτουργεί εξισορροπητικά στην παγκόσμια αγορά χάλυβα αφού ως υποκατάστατο υλικό του ικανοποιεί μεγάλο μέρος της παγκόσμιας ζήτησης. Η βιομηχανία δίνει τη δυνατότητα επαναχρησιμοποίησης και πώλησης σε χαμηλότερη τιμή από αυτήν των καινούργιων, των μεταχειρισμένων μηχανολογικών και λοιπών εξαρτημάτων καθώς επίσης την επαναχρησιμοποίηση των μεταλλικών μερών είτε με τη μέθοδο της έλασης και αποκοπής είτε με την τήξη και παραγωγή νέου χάλυβα [6]. Σε κάθε περίπτωση, ευνοεί την ανάπτυξη δευτερογενούς αγοράς φθηνότερων έτοιμων μεταχειρισμένων αντικειμένων καθώς και την παραγωγή νέων μεταλλικών, χωρίς να απαιτείται η εκμετάλλευση νέων φυσικών πόρων και η επιπλέον κατανάλωση μη ανανεώσιμης ενέργειας και φυσικών πόρων [7]. Τέλος ένας μεγάλος αριθμός ανθρώπων απασχολείται σε εργασίες που σχετίζονται άμεσα ή έμμεσα με τη βιομηχανία ανακύκλωσης, ενώ και πλήθος άλλων επιχειρηματικών δραστηριοτήτων δύναται να αναπτυχθεί γύρω από αυτήν. Κατά προσέγγιση, το 65% – 70% του καθαρού ωφέλιμου φορτίου ενός πλοίου αποτελεί μία σημαντική πηγή πρώτων υλών που, αφού μεταποιηθεί και μετατραπεί σε μπάρες και ράβδους, μπορεί να χρησιμοποιηθεί εκ νέου από την εγχώρια βιομηχανία και τον κατασκευαστικό κλάδο [6].

Για την παραγωγή χάλυβα από σιδηρομεταλλεύματα απαιτούνται ολοκληρωμένες μονάδες παρασκευής και επεξεργασίας που για τη λειτουργία τους απαιτείται πολύ περισσότερη ενέργεια, καύσιμα και μη ανανεώσιμοι πόροι, όπως άνθρακας, σιδηρομεταλλεύματα και ασβεστόλιθοι [7]. Οι ολοκληρωμένες μονάδες παραγωγής χάλυβα σε αντίθεση με αυτές της παραγωγής ανακυκλωμένου χάλυβα είναι εντάσεως κεφαλαίου, απαιτούν κατά πολύ μεγαλύτερες επενδύσεις σε ενσώματες μονάδες παραγωγής και προσφέρουν πολύ μικρότερες δυνατότητες απασχόλησης [7].

Η αξιοποίηση των δυνατοτήτων για την παραγωγή χάλυβα από την ανακύκλωση είναι πολύ επωφελής τόσο από οικονομικής σκοπιάς όσο και περιβαλλοντικής. Οι ενεργειακές ανάγκες για την παραγωγή ενός τόνου χάλυβα από σιδηρομεταλλεύματα είναι 23GJ ενώ από την ανακύκλωση μετάλλων είναι 7GJ. Αξιοσημείωτες είναι οι κατά πολύ μικρότερες ανάγκες σε φυσικούς πόρους αφού υπολογίζεται πως για την παραγωγή ενός τόνου χάλυβα μέσω ανακύκλωσης εξοικονομούνται περίπου 1.1 τόνοι σιδηρομεταλλευμάτων, 0.6 τόνοι άνθρακα, καταναλώνεται περίπου 40% λιγότερο νερό ενώ τέλος αποφεύγεται η παραγωγή 1.3 τόνων στερεών αποβλήτων.

2.1.2 Λόγοι και διαδικασίες διάλυσης πλοίων

Η απόφαση για διάλυση του πλοίου δεν λαμβάνεται με προκαθορισμένα κριτήρια, καθώς είναι πολύ σημαντική και εξαρτάται από μια σειρά αλληλεξαρτώμενων παραγόντων. Οι βασικότεροι παράγοντες οι οποίοι οδηγούν έναν πλοιοκτήτη στην απόφαση να πάει το πλοίο του για διάλυση είναι [8]:

- Η ηλικία του πλοίου
- Η τεχνική και οικονομική απαξίωση του πλοίου
- Οι τιμές στην αγορά διαλύσεων (όταν είναι υψηλές)
- Τα επίπεδα των ναύλων (όταν είναι χαμηλά)
- Τα τρέχοντα έσοδα σε σχέση με το συνολικό κόστος
- Οι μελλοντικές προσδοκίες του πλοίου και της αγοράς

Πιο συγκεκριμένα, η ηλικία του πλοίου είναι ο πρωταρχικός παράγοντας καθορισμού του τονάζ που θα διαλυθεί. Η απόδοση των πλοίων φθίνει καθώς αυξάνεται η ηλικία τους γιατί ταυτόχρονα αυξάνεται το κόστος συντήρησης και των επισκευών. Γι' αυτό το λόγο, ο πλοιοκτήτης έρχεται αντιμέτωπος με το συνδυασμό υψηλότερου κόστους και αυξημένου μη παραγωγικού χρόνου, επειδή το πλοίο χρειάζεται προγραμματισμένη ή μη συντήρηση. Παρόλα αυτά, δεν υπάρχει μια συγκεκριμένη ηλικία στην οποία το πλοίο θα πρέπει οπωσδήποτε να διαλυθεί. Και αυτό γιατί, το πλοίο φθείρεται βαθμιαία και αναπόφευκτα είτε λόγω φυσικών είτε λόγω απρόοπτων συνθηκών. Μια μέση ηλικία διάλυσης θα μπορούσαν να θεωρηθούν τα 25 έτη για τα δεξαμενόπλοια και τα πλοία ξηρού φορτίου [9].

Η ηλικία στην οποία ένα πλοίο πρέπει να διαλυθεί μπορεί να μειωθεί από διάφορους παράγοντες. Ένας από αυτούς είναι η τεχνική απαξίωση. Σε πολλές περιπτώσεις ένας συγκεκριμένος τύπος πλοίου μπορεί να 'ξεπεραστεί' από κάποιον άλλον πιο αποδοτικό τύπο. Έτσι είχε γίνει τα τέλη του 1960, όταν υπήρχαν αυξημένες διαλύσεις σε πλοία πολλαπλών καταστρωμάτων, ακριβώς επειδή απαξιώθηκαν από την είσοδο των πλοίων μεταφοράς εμπορευματοκιβωτίων. Η απαξίωση μπορεί να επεκταθεί και στον μηχανολογικό εξοπλισμό.

Η οικονομική απαξίωση μπορεί να οφείλεται σε πολλούς λόγους, όπως τεχνολογικούς, οικονομικούς, πολιτικούς ή θεσμικούς. Ειδικότερα, η οικονομική απαξίωση σημαίνει ότι η τρέχουσα αξία διάλυσης του πλοίου είναι μεγαλύτερη από την πιθανολογούμενη μελλοντική εμπορική αξία περαιτέρω χρήσης του.

Οι τιμές scrap και οι τιμές των ναύλων είναι επίσης παράγοντες που επηρεάζουν την απόφαση για διάλυση του πλοίου. Όπως αναφέρθηκε, η αξία διάλυσης ενός πλοίου υπολογίζεται με βάση το άφορτο εκτόπισμα του πλοίου και όχι τη μεταφορική του ικανότητα. Οι τιμές των μετάλλων scrap παρουσιάζουν μεγάλες διακυμάνσεις διότι εξαρτώνται από την προσφορά και τη ζήτηση των μετάλλων αυτών στη βιομηχανία χάλυβα μια συγκεκριμένη χρονική περίοδο, αλλά και από το πόσο διαθέσιμα είναι αυτά τα μέταλλα από πηγές όπως είναι τα διαλυτήρια πλοίων και οχημάτων. Ο συνήθης κανόνας προβλέπει ότι σε περιόδους ύφεσης των ναύλων η προσφερόμενη χωρητικότητα στα διαλυτήρια αυξάνεται και οι τιμές scrap μειώνονται. Στην αντίθετη περίπτωση, όπου βελτιώνονται τα επίπεδα των ναύλων, οι πλοιοκτήτες αναστέλλουν την απόφασή τους για διάλυση των πλοίων τους και αυτό προκαλεί αύξηση των τιμών [9].

Οι προσδοκίες του πλοιοκτήτη για μελλοντική κερδοφορία του πλοίου του διαδραματίζουν σημαντικό ρόλο στο αν θα διαλύσει το πλοίο του ή όχι. Για παράδειγμα, σε περίπτωση

ύφεσης της αγοράς ο πλοιοκτήτης μπορεί να θεωρεί ότι υπάρχει ελπίδα «έκρηξης» της ναυλαγοράς στο μεσοπρόθεσμο μέλλον. Συγκρινόμενη με τη ναυπήγηση και με βάση τον τρόπο με τον οποίο συνηθίζεται να γίνεται σήμερα, η διάλυση είναι μια πολύ δύσκολη εργασία. Αυτοί που διαλύουν τα πλοία βασίζονται κυρίως σε χειρωνακτική εργασία για τη διάλυσή τους σε εγκαταστάσεις που είναι διαθέσιμες συνήθως σε κάποια κατάλληλη παραλία [10]. Αν και είναι πιθανό να αυξηθεί η παραγωγικότητα με το να χρησιμοποιούνται μηχανικοί μέθοδοι διάλυσης, η οικονομία της διάλυσης είναι «έντασης εργασίας», και σε περίπτωση που θα μηχανοποιηθεί θα μετατραπεί από εντάσεως εργασίας σε «έντασης κεφαλαίου». Σε αυτή την περίπτωση δεν θεωρείται πλέον οικονομική αφού θα απαιτείται κόστος για την επένδυση, λειτουργία και συντήρηση των μηχανημάτων. Γι' αυτό το λόγο, η διαδικασία αυτή δεν θεωρείται πλέον συμφέρουσα, γιατί το κόστος θα υπερβαίνει τη βελτίωση από την αύξηση της παραγωγικότητας. Με τον όρο «ένταση κεφαλαίου» εννοούμε μια επιχειρηματική διαδικασία ή μια βιομηχανία που απαιτεί σημαντικές επενδύσεις κεφαλαίου για την αγορά των πόρων (εξοπλισμός, μηχανήματα, οχήματα κτλ.) για την παραγωγή ενός αγαθού ή μιας υπηρεσίας.

Η διαδικασία της μη μηχανοποιημένης διάλυσης χωρίζεται σε τρία στάδια:

- Στο πρώτο στάδιο ο ιδιοκτήτης του πλοίου πρέπει να αναλάβει διάφορες λειτουργίες, όπως την απομάκρυνση των σεντινόνερων, τη φραγή των σωλήνων και των βαλβίδων και την αφαίρεση όλων των μη μεταλλικών αντικειμένων, μαζί με πιθανά εκρηκτικά υλικά. Εάν το πλοίο είναι δεξαμενόπλοιο, τότε πρέπει να το αδειάσει από πιθανά επικίνδυνα αέρια. Αυτή η εργασία συχνά γίνεται μέσω υπερβολαβίας.
- Το επόμενο στάδιο αφορά στην προσγειάλωση του πλοίου. Στη συνέχεια οι εργάτες αφαιρούν τις μεγάλες μεταλλικές κατασκευές, όπως σωλήνες, ανωδομές, εξαρτήματα καταστρώματος, κύρια μηχανή, βοηθητικούς εξοπλισμούς του μηχανοστασίου, καταστρώματα, πλάγια διάτοιχα του πλοίου, προπέλες κλπ. Ότι απομένει από το πλοίο απλώς σύρεται στην παραλία. Αν και αυτή η διαδικασία μπορεί να ολοκληρωθεί ικανοποιητικά σε μια παραλία ή παράλληλα σε μια αποβάθρα, η διαθεσιμότητα μιας δεξαμενής θεωρείται πλεονέκτημα σε ότι αφορά την αποδοτικότητα, την ασφάλεια και τον έλεγχο των διαρροών, των πετρελαίων και των άλλων επικίνδυνων υλικών.
- Στη συνέχεια, οι αντλίες, οι βοηθητικές μηχανές και ο υπόλοιπος εξοπλισμός αφαιρούνται και πωλούνται. Στο τέλος, ό,τι έχει αφαιρεθεί από το πλοίο τεμαχίζεται σε μικρότερα κομμάτια με χρήση χειροκίνητων κοφτών προπανίου. Μετά, τα κομμάτια μεταφέρονται στους τελικούς τους προορισμούς. Τα πλοία παρέχουν υψηλής ποιότητας ατσάλι, ειδικότερα τα δεξαμενόπλοια τα οποία έχουν μεγάλα και επίπεδα καταστρώματα [10].

2.1.3 Παγκόσμιος χάρτης των μεγάλων αγορών διάλυσης πλοίων

Πρακτικά, κάθε χώρα του κόσμου εμπλέκεται σε δραστηριότητες που αφορούν ανακυκλώσεις πλοίων. Συχνά αυτό γίνεται σαν μια υπηρεσία απόρριψης μικρότερων πλοίων τα οποία, σε διαφορετική περίπτωση, θα ήταν εγκαταλελειμμένα σε λιμάνια ή πιθανόν να είχαν βυθιστεί. Σε μερικές χώρες, ωστόσο, η ανακύκλωση των πλοίων πραγματοποιείται σε εμπορικά βιώσιμη βάση και σε βιομηχανική κλίμακα. Εκεί, οι εταιρείες ανακύκλωσης αγοράζουν πλοία από την παγκόσμια αγορά και τα ανακυκλώνουν πουλώντας το ατσάλι του καραβιού, τα μη σιδηρούχα μέρη, τις μηχανές, τον εξοπλισμό, τα εξαρτήματα και τα έπιπλά του [10], [11].

Το μεγαλύτερο τμήμα της βιομηχανίας των διαλύσεων βρίσκεται στην Ανατολή και στην Ινδία, όπου υπάρχει αρκετά μεγάλη αγορά για προϊόντα επαναεπεξεργασμένου χάλυβα. Στις αναπτυγμένες χώρες της Ευρώπης τα μέταλλα τήκονται προκειμένου να παραχθεί ατσάλι. Παρόλο που το ατσάλι αυτό παρέχει τη μεγαλύτερη αξία του πλοίου, πιο επικερδής επιστροφή προκύπτει από τον εξοπλισμό και από το 2% των μη σιδηρούχων αντικειμένων. Μηχανές diesel, γεννήτριες, γερανοί, πυξίδες, ρολόγια και έπιπλα μπορούν επίσης να μεταπωληθούν.

Και στην περίπτωση αυτή η αγορά γι' αυτόν τον εξοπλισμό είναι μεγαλύτερη στις ασιατικές παρά στις αναπτυγμένες χώρες, όπου τα τεχνικά πρότυπα είναι πιο απαιτητικά, τα κόστη υψηλότερα και υπάρχει μικρότερη ζήτηση για μεταχειρισμένο εξοπλισμό [1]. Γι' αυτούς τους λόγους, οι περισσότερες διαλύσεις συμβαίνουν σε χώρες της Ασίας, όπου οι μισθοί είναι χαμηλοί, οι ιδιοκτήτες των διαλυτηρίων έχουν μια τοπική αγορά για το προϊόν τους και η εργασία είναι φθηνή προκειμένου να διαλυθούν τα πλοία.

Η βιομηχανία των διαλύσεων έχει εγκαταστάσεις σε πολλές χώρες. Κατά την διάρκεια της οικονομικής ύφεσης στα μέσα του 1980, όταν οι διαλύσεις ήταν σημαντικές, περίπου τα τρία τέταρτα της βιομηχανίας βρίσκονταν στην Ταϊβάν, την Κίνα και τη Νότιο Κορέα. Δέκα χρόνια αργότερα (1995), η Ταϊβάν και η Νότιο Κορέα είχαν αποχωρήσει από τη βιομηχανία. Το μερίδιο αγοράς της Κίνας είχε φτάσει στο 9%, ενώ η Ινδία, το Μπαγκλαντές και το Πακιστάν έγιναν οι κυρίαρχοι της αγοράς. Το 2005, όταν η ναυτιλία είχε ανθίσει και οι διαλύσεις είχαν πέσει στο 6.1 εκ., το Μπαγκλαντές κυριάρχησε στη βιομηχανία.

Το γεγονός αυτό οφείλεται στο ότι η βασική βιομηχανία κατευθύνεται σε χώρες με χαμηλά κόστη εργασίας. Η εξέλιξη της Ταϊβάν, ως χώρα-έδρα της βιομηχανίας διαλύσεων, εξηγεί αυτή την άποψη [12]. Η βιομηχανία αυτή ξεκίνησε με τη διάλυση των κατεστραμμένων κατά τον Β' Παγκόσμιο Πόλεμο πλοίων και επεκτάθηκε ραγδαία όταν αφαιρέθηκαν οι έλεγχοι των εισαγωγών το 1965. Η βιομηχανία ενθαρρύνθηκε από την κυβέρνηση, προκειμένου να καλύψει τη ζήτηση που υπήρχε για scrap.

Επίσης ευνοήθηκε από χώρους κατασκευασμένους για αυτόν το συγκεκριμένο σκοπό, καθώς και από την φθηνή εργασία.

Έτσι, η Ταϊβάν έγινε κυρίαρχη βιομηχανία διάλυσης πλοίων με πολύ αποδοτικές εγκαταστάσεις. Οι διαλύσεις γίνονταν σε δύο κρατικές υπηρεσίες στο λιμάνι του Kaohsiung, όπου χρησιμοποιούνται ειδικά κρηπιδώματα και γερανοί στις αποβάθρες. Τα πλοία που ήταν προς διάλυση παρέμεναν αγκυροβολημένα στην αποβάθρα και διαλύονταν συστηματικά, με αυτή τη διαδικασία να διαρκεί 30-40 μέρες. Τα επόμενα χρόνια οι εργασιακές συνθήκες βελτιώνονταν. Καθώς η οικονομία γινόταν πιο ισχυρή και οι μισθοί για την εργασία της διάλυσης αυξάνονταν, οι διαλύσεις έγιναν λιγότερο ελκυστικές για τους εμπλεκόμενους. Έτσι, στις αρχές του 1990 η Ταϊβάν έκλεισε τα διαλυτήρια και τα αντικατέστησε με ένα σταθμό εμπορευματοκιβωτίων. Η Νότια Κορέα εισήλθε δυναμικά στην αγορά, αλλά και η δική της η πορεία είναι περίπου η ίδια. Το 1986 η Νότια Κορέα κατατασσόταν τρίτη στις διαλύσεις πλοίων, οι οποίες διεξάγονταν κυρίως στα δύο διαλυτήρια της Hyundai. Στα τέλη της δεκαετίας του 1980, καθώς οι μισθοί αυξήθηκαν, οι ναυπηγήσεις των πλοίων επεκτάθηκαν και τα διαλυτήρια έκλεισαν.

Η Λαϊκή Δημοκρατία της Κίνας εισήλθε στην αγορά των διαλύσεων στις αρχές του 1980 και εξελίχθηκε ραγδαία ως η δεύτερη μεγαλύτερη δύναμη αγοράς πλοίων για scrap στον κόσμο. Υπήρχε αξιοσημείωτη εγχώρια ζήτηση για προϊόντα ατσαλιού και η China Steel Corporation είχε ήδη εισαγάγει ένα αξιολογο όγκο ατσαλιού από την Ταϊβάν.

Παρότι η Κίνα συνέχιζε να λειτουργεί διαλυτήρια στα μέσα του 1990, η κλίμακα των εργασιών αυτών είχε περιοριστεί από νέους κανονισμούς της κυβέρνησης οι οποίοι ήλεγχαν τις συναλλαγές από τις αγορές των πλοίων και έθεταν αυστηρούς περιβαλλοντικούς κανονισμούς. Έτσι, το μερίδιο της αγοράς της Κίνας περιορίστηκε από 23% το 1986, σε 9% το 1995 και 3% το 2005.

Το 2005, τα κύρια διαλυτήρια πλοίων βρίσκονταν στο Πακιστάν, στην Ινδία και στο Μπαγκλαντές, αν και το ακριβές επίπεδο της δραστηριότητας εξαρτάται από το πόσα διαθέσιμα πλοία υπάρχουν για scrapping. Το κύριο σημείο για διάλυση στο Πακιστάν βρίσκεται στην παραλία Gadani, με περίπου 100 εγκαταστάσεις διάλυσης, κάθε μία από τις οποίες εκτείνεται σε απόσταση περίπου 2 χιλιομέτρων. Στην παραλία Gadani δεν υπάρχει παροχή ηλεκτρικού ρεύματος ή νερού και μόνο κάποιες από τις εγκαταστάσεις έχουν ηλεκτρικές γεννήτριες. Τα πλοία οδηγούνται στην παραλία, όπου ένας «στρατός» εργατών πραγματοποιεί τη διάλυση. Σε περιόδους μεγάλης ζήτησης περίπου 15.000 εργάτες απασχολούνται με τη διάλυση των πλοίων, με ελάχιστη βοήθεια από μηχανήματα. Πολλά από τα υλικά αφαιρούνται χειρωνακτικά, με τη βοήθεια φορτηγών και τροχαλιών. Τα πιο κερδοφόρα υλικά αφαιρούνται με περονοφόρα οχήματα και κινητούς, υδραυλικούς γεραμούς.

Το Alang άνοιξε στην Ινδία το 1983 και έχει 170 διαλυτήρια σε μια ακτογραμμή 10 χιλιομέτρων, στη δυτική ακτή του κόλπου Cambay. Οι ισχυρές παλίρροες και οι αμμώδεις παραλίες επιτρέπουν στα πλοία να προσγειώνονται με ρυμουλκά. Οι εργάτες έχουν πρόσβαση σε αυτά κατά τη διάρκεια της άμπωτης. Τη δεκαετία του 1990 υπήρχαν 50.000

εργάτες σε αυτήν την τοποθεσία, αλλά μέχρι το 2000 ο αριθμός αυτός μειώθηκε μεταξύ 5-10.000.

Τα διαλυτήρια που υπάρχουν στο Μπαγκλαντές είναι τοποθετημένα κοντά στο λιμάνι του Chittagong και αποτελούν την κύρια πηγή ατσαλιού για τη χώρα. Πάνω από ένα εκατομμύριο τόνοι ενισχυμένων ράβδων ατσαλιού κατασκευάζονται στο Chittagong και στη Dhaka για τη βιομηχανία των οικοδομών. Τα διαλυτήρια Chittagong του Μπαγκλαντές είναι πλέον τα δεύτερα μεγαλύτερα στον κόσμο, μετά τα διαλυτήρια της Ινδίας και της Κίνας και απασχολούν εξαψήφιο αριθμό εργατών, ενώ η διακίνηση του χάλυβα αντιπροσωπεύει το 50% των αναγκών της χώρας. Η αρχή έγινε όταν το 1960, μετά από το πέρασμα ενός τροπικού κυκλώνα, το ελληνικό πλοίο MD Alpine βρέθηκε προσαραγμένο στις όχθες Sitakunda του Chittagong. Το πλοίο δεν μπόρεσε να επαναπλεύσει και το 1965 η χαλυβουργική εταιρεία της Chittagong το διέλυσε. Χρειάστηκαν χρόνια για την διάλυση του πλοίου, αλλά αποτελεί αξιοσημείωτο γεγονός διότι έτσι γεννήθηκε μία τεράστια βιομηχανία στο Μπαγκλαντές, αυτή της διάλυσης πλοίων. Κατά τη δεκαετία του 1980 υπήρξε σταθερή αύξηση και ανάπτυξη της βιομηχανίας, ενώ την δεκαετία του 1990 κατατάσσεται στη δεύτερη θέση παγκοσμίως σχετικά με την χωρητικότητα των πλοίων που διαλύθηκαν. Το 2008 υπήρχαν 26 διαλυτήρια στην περιοχή και το 2009 είχαν γίνει 40.

Με βάση τα στοιχεία που προαναφέραμε προκύπτει το ερώτημα γιατί το ποσοστό διάλυσης πλοίων σε εγκαταστάσεις που εδρεύουν σε ευρωπαϊκές χώρες είναι πολύ χαμηλό. Η απάντηση είναι ότι το κόστος της εργασίας είναι υψηλό, αλλά και δεν υπάρχουν έτοιμες αγορές για ανακυκλωμένα προϊόντα. Ένας σημαντικός - και μάλλον ανασταλτικός - παράγοντας της εξάπλωσης μιας τέτοιας βιομηχανίας είναι οι αυστηροί κανονισμοί που διέπουν τη διαδικασία διάλυσης πλοίων στην ευρωπαϊκή ήπειρο. Ειδικότερα, στην Ευρώπη ισχύουν κανονισμοί που αφορούν την υγεία, την ασφάλεια των εργαζομένων και το περιβάλλον, οι οποίοι έχουν θεσμοθετηθεί με βάση ειδικές συνθήκες από διεθνείς οργανισμούς. Αντίθετα, στις χώρες της Ασίας, τα εργασιακά δικαιώματα συνήθως κάμπτονται μπροστά στο οικονομικό όφελος των εταιρειών, αλλά και στις αντικειμενικές ανάγκες κατανάλωσης των εξαιρετικά πολυάριθμων τοπικών κοινωνιών. Στον Πίνακα 2.1 παρουσιάζονται ενδεικτικά τα εργατικά ατυχήματα στον κύκλο εργασιών διάλυσης πλοίων στο Alang στην Ινδία.

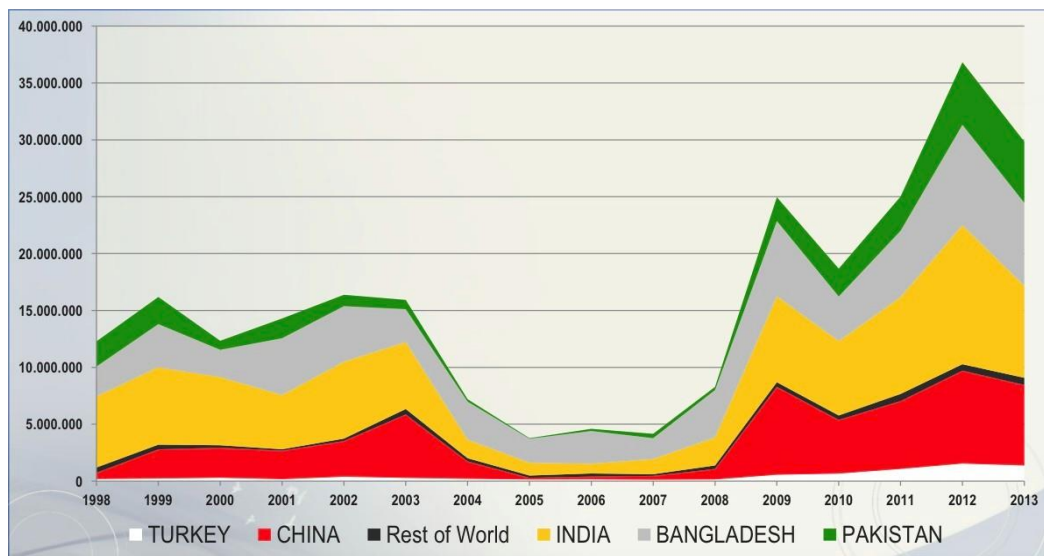
Πίνακας 2.1: Ατυχήματα στην περιοχή του Alang (1997-1999).

Έτος	Αριθμός Εργατών	Αριθμός Ατυχημάτων
1997	24820	34
1998	25358	18
1999	25768	26

Η Τουρκία είναι επίσης μια χώρα που αποτελεί σημαντικό παράγοντα στις διαλύσεις των πλοίων. Στο Ηνωμένο Βασίλειο και στην ηπειρωτική Ευρώπη υπάρχει ένας μικρός αριθμός μικρών εταιρειών διάλυσης. Σε αυτά, εργάζονται συνήθως από 10 - 100 άτομα, ενώ οι

εταιρείες ειδικεύονται σε διαλύσεις πολεμικών πλοίων, αλιευτικών και άλλων σκαφών υψηλής αξίας [10].

Στο Σχήμα 2.4 παρουσιάζονται οι πέντε χώρες με τη μεγαλύτερη ανακυκλωμένη χωρητικότητα. Οι πρώτες τρεις χώρες, η Ινδία, η Κίνα και το Μπαγκλαντές, διαχειρίζονται ένα αρκετά υψηλό ποσοστό της συνολικής ανακυκλούμενης χωρητικότητας (μεταξύ 24-31%), ενώ το Πακιστάν και η Τουρκία διαχειρίζονται ένα μικρότερο, αλλά συνεχώς αυξανόμενο, ποσοστό (11% και 4%, αντίστοιχα). Σχετικά με την Κίνα, αν και η χώρα αυτή υπέστη μια ισχυρή κρίση μεταξύ 2005-08, η αύξηση που ακολούθησε από το 2009-13 ήταν ραγδαία, ξεπερνώντας τα επίπεδα του 2003.



Σχήμα 2.4: Βιομηχανίες ανακύκλωσης πλοίων ανά χώρα.

2.1.4 Η διάλυση πλοίων στην Ελλάδα

Το 2009 υιοθετήθηκε από το Διεθνή Ναυτιλιακό Οργανισμό (IMO) η Διεθνής Σύμβαση του Χονγκ Κονγκ για την ασφαλή και Περιβαλλοντικά Ορθή Ανακύκλωση των Πλοίων 2009. Αντικείμενο της εν λόγω Σύμβασης, αποτελεί η ρύθμιση όλων των θεμάτων που σχετίζονται με την ανακύκλωση των πλοίων με στόχο την προστασία της ανθρώπινης υγείας και ασφάλειας και του θαλάσσιου περιβάλλοντος.

Παράλληλα, σε επίπεδο Ε.Ε. έχει υιοθετηθεί ο Κανονισμός (ΕΕ) 1257/2013 του Ευρωπαϊκού Κοινοβουλίου και του Συμβουλίου της 20ης Νοεμβρίου 2013 για την Ανακύκλωση των Πλοίων και την Τροποποίηση του Κανονισμού (ΕΚ) αριθμ. 1013/2006 και της Οδηγίας 2009/16/ΕΚ. Ο εν λόγω Κανονισμός, ο οποίος ενσωματώνει σε μεγάλο βαθμό τις απαιτήσεις της Διεθνούς Σύμβασης του Χονγκ Κονγκ, εφαρμόζεται σε πλοία που φέρουν σημαία Κ-Μ της Ε.Ε. και σε πλοία υπό Τρίτη σημαία που προσεγγίζουν λιμένα ή αγκυροβόλια Κ-Μ της Ε.Ε. Ο Κανονισμός προβλέπει την υποχρέωση διάλυσης των πλοίων άνω των 500GT υπό σημαία Κ-

Μ της Ε.Ε. μόνο σε μονάδες ανακύκλωσης που συμπεριλαμβάνονται στον Ευρωπαϊκό κατάλογο Μονάδων Ανακύκλωσης.

Μέχρι και τις αρχές του 2020, δεν υπάρχουν αδειοδοτημένα (περιλαμβάνονται στον Ευρωπαϊκό κατάλογο Μονάδων Ανακύκλωσης) διαλυτήρια πλοίων άνω των 500GT στην Ελλάδα. Λειτουργούν όμως περίπου δέκα διαλυτήρια, μικρότερης κλίμακας, στις περιοχές της Αττικής, Θεσσαλονίκης και Καβάλας.

2.2. Ανακύκλωση μετάλλου

2.2.1 Χρήση θραυσμάτων-scrap για παραγωγή χάλυβα

Υπάρχουν δύο κύριες διαδικασίες για την σύγχρονη παραγωγή του ατσαλιού:

- Παραγωγή από σιδηρομετάλλευμα, αρχικά ακατέργαστος σίδηρος σε υψικάμινο, ο οποίος τελειοποιείται σε ατσάλι σε μια Βασική Κάμινο Οξυγόνου (Basic Oxygen Furnace - BOF). Κάποια θραύσματα σιδήρου και χάλυβα προστίθενται στην τελική διαδικασία. Περίπου το 70% της παγκόσμιας παραγωγής ατσαλιού παράγεται μέσω αυτής της διαδικασίας.
- Παραγωγή από θραύσματα scrap ατσαλιού, που προέρχονται από ανακύκλωση μεγάλων θραυσμάτων μετάλλου-scrap, σε μια Κάμινο Ηλεκτρικού Τόξου (Electric Arc Furnace - EAF). Περίπου το 30% της παγκόσμιας παραγωγής ατσαλιού βασίζεται σε αυτή τη μέθοδο. Μεγάλος όγκος του scrap που χρησιμοποιείται για την παραγωγή χάλυβα προέρχεται από τη διάλυση των πλοίων. Από την άλλη αρκετή ποσότητα από τον παραγόμενο με ανακύκλωση χάλυβα χρησιμοποιείται εκ νέου για την κατασκευή νέων πλοίων.

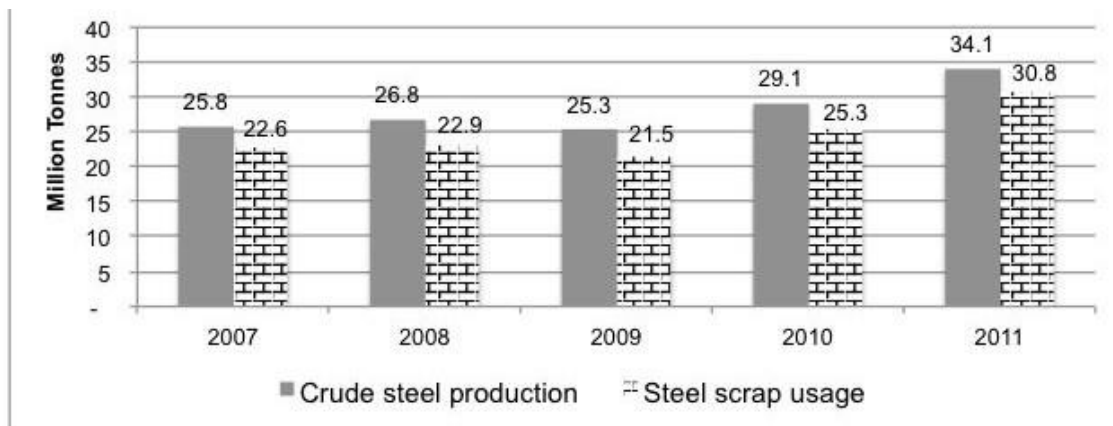
Η χρήση των θραυσμάτων χάλυβα στην παραγωγή χάλυβα έχει οικονομική αλλά και περιβαλλοντική σημασία. Για να παραχθεί ένας τόνος ατσαλιού από σιδηρομετάλλευμα απαιτούνται 23 GJ, ενώ με τη χρήση των θραυσμάτων scrap απαιτούνται μόνο 7 GJ. Επιπλέον, η ανακύκλωση του ατσαλιού, εξοικονομεί φυσικούς πόρους και μειώνει τη ρύπανση και την επέμβαση στο περιβάλλον που προκαλεί η εξόρυξη. Παρ' όλα αυτά όμως η χρήση του σιδηρομεταλλεύματος δεν μπορεί να αποφευχθεί αφού τα θραύσματα έχουν σχετικά περιορισμένες ποσότητες (30%) [1].

Πολλές χώρες έχουν κάνει σημαντικές επενδύσεις σε ολοκληρωμένα σχέδια για τη χρήση του σιδηρομεταλλεύματος και ίσως είναι απρόθυμες να στραφούν στη μέθοδο EAF. Εάν το 2011 η παγκόσμια αναλογία των δύο μεθόδων (σιδηρομετάλλευμα και ανακύκλωση) ήταν 70/30, με τη μέθοδο BOF να κατέχει το μεγαλύτερο ποσοστό, η αναλογία της Κίνας ήταν 90/10, της Ινδίας 40/60 και της Τουρκίας 25/75. Τα παρακάτω διαγράμματα απεικονίζουν την

παραγωγή ακατέργαστου ατσαλιού και τη χρήση των θραυσμάτων ατσαλιού, σε μια χρονική περίοδο πέντε ετών, στην Κίνα και στην Τουρκία, αντιστοίχως.



Σχήμα 2.1: Σύγκριση παραγωγής χάλυβα και χρήσης scrap στην Κίνα.



Σχήμα 2.2: Σύγκριση παραγωγής χάλυβα και χρήσης scrap στην Τουρκία.

Από τα Σχ.2.1, 2.2 γίνεται φανερό ότι η Κίνα, έχει πολύ μεγάλο περιθώριο να μειώσει τα κόστη παραγωγής και το αποτύπωμα του άνθρακα με το να βασίζει την παραγωγή του χάλυβά της στη χρήση των θραυσμάτων.

2.2.2 Πηγές εύρεσης scrap που χρησιμοποιούνται στην παραγωγή χάλυβα

Κατά την παραγωγή του ατσαλιού από θραύσματα υπάρχουν τρεις πηγές εύρεσης των θραυσμάτων:

- «New Arising» - Τα θραύσματα αυτά προκύπτουν εσωτερικά σε χαλυβουργεία καθώς απορρίπτονται από το λιώσιμο, τη χύτευση κλπ.
- «New Steel Scrap» - Το οποίο προκύπτει όταν το ατσάλι συντίθεται σε τελικά προϊόντα.

- «Old Steel Scrap» - Το οποίο προκύπτει από απαρχαιωμένα προϊόντα, και μαζεύεται, πουλιέται σε εργοστάσια χάλυβα για να ξαναλιώσει.

Τα θραύσματα ατσαλιού και σιδήρου από τα πλοία ανήκουν στην τρίτη κατηγορία.

Όπως αναφέρθηκε τα πλοία ανακυκλώνονται κυρίως για να επαναχρησιμοποιείται το ατσάλι τους, που αποτελεί περίπου το 75% με 85% του άφορτου βάρους του σκάφους. Εκτός από το ατσάλι, η διαδικασία της ανακύκλωσης ανακτά και τα μη σιδηρούχα μέταλλα, τις μηχανές, τον εξοπλισμό, ακόμα και τα έπιπλα. Τα μη σιδηρούχα μέταλλα, όπως ο χαλκός, είναι πολύτιμα διότι ενώ αποτελούν περίπου μόνο το 1% του lightweight του πλοίου, μπορούν να ανακτήσουν στην εταιρία διάλυσης από 10-15% της τιμής που πουλήθηκε το πλοίο.

Τα μηχανήματα από τα ανακυκλωμένα καράβια συχνά επισκευάζονται και πωλούνται για περαιτέρω χρήση σε θαλάσσιες ή χερσαίες επιχειρήσεις, ή εάν δεν μπορεί να επισκευασθούν, κόβονται και πωλούνται ως scrap. Η χημική σύσταση του χάλυβα που χρησιμοποιείται στη ναυπήγηση των πλοίων ελέγχεται από κανόνες και καταμετρήσεις νηογνωμόνων, για να διαπιστωθεί αν το ατσάλι του καραβιού έχει καλή αντοχή διαρροής και κρούσης και αν είναι εύκαμπτο. Εάν όλα αυτά ισχύουν, τότε τα θραύσματα από τα πλοία είναι ελκυστικά για την παραγωγή του χάλυβα.

Κεφάλαιο 3^ο: Παραγωγή χάλυβα

3.1. Εισαγωγή

Οι χάλυβες, αποτελούν τα κράματα σιδήρου-άνθρακα, με περιεκτικότητα σε άνθρακα από 0,025 έως 2,1%. Στην πράξη, βέβαια, δε χρησιμοποιούνται χάλυβες με περιεκτικότητα άνω του 1,2%, και σπανιότατα μέχρι 1,5%. Οι κοινοί ανθρακούχοι χάλυβες υποδιαιρούνται σε κατηγορίες ανάλογα με την περιεκτικότητα σε άνθρακα.

- Χάλυβες με 0,8% C ονομάζονται ευτηκτοειδείς.
- Χάλυβες με περιεκτικότητα από 0,025 C έως 0,8% C ονομάζονται υποευτηκτοειδείς και
- χάλυβες με περιεκτικότητα σε άνθρακα από 0,8 C έως 2,1% C ονομάζονται υπereυτηκτοειδείς.
- Για περιεκτικότητες κάτω του 0,025% C δεν αναφέρονται πια ως χάλυβες, αλλά ως σίδηροι.

Οι κοινοί ή ανθρακούχοι χάλυβες ή ανθρακοχάλυβες (plain carbon steels) ονομάζονται οι χάλυβες του εμπορίου που δεν περιέχουν προσμίξεις άνω του 1,5%. Στους κοινούς χάλυβες, εκτός από άνθρακα, συναντώνται [13]:

- Ορισμένες χαμηλής περιεκτικότητας προσμίξεις, που χρησιμοποιήθηκαν στο στάδιο της μεταλλουργικής παραγωγής του χάλυβα για την αποξείδωση τους και παρέμεινα μέσα σ αυτόν σε σχετικά χαμηλές περιεκτικότητες. Πρόκειται για το Mn και το Si, τα οποία είναι επωφελή στοιχεία, διότι βελτιώνουν αποτελεσματικά τις μηχανικές ιδιότητες του χάλυβα. Βέβαια, η υπερβολική ποσότητα Si μπορεί να οδηγήσει στη δημιουργία χαλαζιακής άμμου, που είναι επιβλαβής.
- Επιβλαβείς ακαθαρσίες, όπως το S και ο P, τα οποία προέρχονται από την πρώτη ύλη παραγωγής σιδήρου και χάλυβα και τα οποία δεν είναι δυνατόν να απομακρυνθούν ολοσχερώς. Ο θειούχος σίδηρος (FeS) είναι ένωση με χαμηλότερο σημείο τήξεως από το σίδηρο (μαλακώνει σε θερμοκρασίες ακόμα και κάτω των 1000°C) εμφανίζεται στις περικρυσταλλικές θέσεις του μετάλλου μειώνοντας τις μηχανικές του ιδιότητες, καθώς δημιουργεί θερμοψαθυρότητα. Το S μπορεί να προκαλέσει θραύση του χάλυβα κατά τη θερμή κατεργασία του. Και ο P προσδίδει επίσης ευθραυστότητα στο χάλυβα, ιδιαίτερα σε χαμηλές θερμοκρασίες. Οι ακαθαρσίες αυτές διατηρούνται συνήθως σε επίπεδα κάτω του 0,04% η κάθε μια για χάλυβες της σειράς και κάτω του 0,025% για καλής ποιότητας κοινούς χάλυβες.
- Επιβλαβείς ακαθαρσίες που έχουν μικρότερη, σε σχέση με το σίδηρο, χημική συγγένεια με το οξυγόνο και δεν απομακρύνονται κατά τη διάρκεια της χαλυβοποίησης, όπως ο Cu, το Ni και ο Sn. Αυτές οι υπολειμματικές ακαθαρσίες, όταν βρίσκονται σε υψηλά επίπεδα μέσα στο χάλυβα, προκαλούν σοβαρά προβλήματα στη συγκολλησιμότητα, στη θερμή κατεργασία και στη δυσθραυστότητα του χάλυβα. Οι ακαθαρσίες αυτές προέρχονται από

την ανακύκλωση του χάλυβα, καθώς μετά τις ενεργειακές κρίσεις των τελευταίων 30 χρόνων, περιορίστηκε σημαντικά η παραγωγή πρωτογενούς χάλυβα και αυξήθηκε η ανακύκλωση του. Πλέον, τεράστιες ποσότητες παλαιοσιδήρου (*scrap*) ανακτώνται από τη διάλυση πλοίων, αυτοκινήτων, αεροπλάνων, από τα οικιακά απόβλητα και από άλλες πηγές που περιέχουν προσμίξεις από κράματα χαλκού, επικασσιτερωμένες λαμαρίνες, ανοξείδωτους και ελαφρά κραματωμένους χάλυβες κλπ. Το *scrap* αποτελεί την πρώτη ύλη παραγωγής χάλυβα σε ένα χαλυβουργείο.

Πρέπει να σημειωθεί ότι στα ανεπιθύμητα συστατικά του χάλυβα εντάσσονται και τα αέρια (υδρογόνο, οξυγόνο, άζωτο) διότι προκαλούν οπές στο μέταλλο (*gasbubbles*). Επιπροσθέτως, το υδρογόνο προκαλεί φυσαλίδες (*flakes*) και το άζωτο γήρανση. Στον Πίνακα 3.1 συνοψίζονται τα κυριότερα συστατικά του τηγμένου χάλυβα, επιθυμητά και ανεπιθύμητα.

Πίνακας 3.1: Συστατικά που εμφανίζονται στον τηγμένο χάλυβα ανά κατηγορία.

Κράματα	Αποξειδωτικά	Υπολείματα	Αέρια
C	Si*	S	O
Mg	Al	P	H
V	Ca	Cu	N
Mo		Zn	
Ni		Sn	
Mn*		Pb	
Cr			
Ti			
Zr			
B			
As			
Nb			

*Το Mn, και το Si εντάσσονται και στα αποξειδωτικά και στα κράματα.

Συνοπτικά, για την παραγωγή χάλυβα σε ένα χαλυβουργείο ακολουθούνται τα βήματα:

- I. Αρχικά το *scrap* μεταφέρεται με καλάθια μέσα στην ηλεκτρική κάμινο τήξης (*electric arc furnace, eaf*), όπου λαμβάνει χώρα η τήξη του *scrap* και ο καθαρισμός του μετάλλου.

- II. Στη συνέχεια, το λιωμένο μέταλλο αποχύνεται μέσα σε θερμαινόμενο κάδο επεξεργασίας (ladle furnace, lf), όπου αποθειώνεται, αποξειδώνεται, γίνονται διορθώσεις στην περιεκτικότητα των κραμματικών στοιχείων προκειμένου να πετύχουμε την επιθυμητή κατηγορία χάλυβα και ρυθμίζεται η θερμοκρασία χύτευσης.
- III. Τέλος, το μεταλλικό λουτρό αποχύνεται στον ενδιάμεσο διανομέα (tundish) και χυτεύεται στις μήτρες για να δώσει το τελικό προϊόν.

Οι δυνατότητες που υπάρχουν για την απομάκρυνση των ανεπιθύμητων συστατικών σε κάθε φάση της παραγωγικής διαδικασίας συνοψίζονται στον Πίνακα 3.2.

Πίνακας 3.2 Απομάκρυνση συστατικών τηγμένου χάλυβα, ανά φάση παραγωγής.

Μόνο κατά την εισαγωγή του scrap	<i>Cu,Sn,Cr,Ni,Mo</i>
Στον ηλεκτρικό κλίβανο τήξης	<i>C,Si,Mn,P,S,Cr</i>
Στον θερμαινόμενο κάδο	<i>S,O</i>
Στον Κονιοσυλλέκτη	<i>H,O,N</i>

Το χαλυβουργείο παράγει κυρίως χαλύβδινες μπιγιέττες αλλά και slabs (πλάκες). Συνηθισμένες ποιότητες χάλυβα που παράγονται είναι οι S500s, S220 και S400, οι οποίοι είναι silicon killed (καθησυχασμένοι με πυρίτιο), δηλαδή αποξειδωμένοι με πυρίτιο και οι St37 και St52-3, οι οποίοι είναι aluminum killed (καθησυχασμένοι με αλουμίνιο), δηλαδή αποξειδωμένοι με αλουμίνιο. Οι δυο τελευταίοι είναι χάλυβες ποιότητας και έχουν υψηλό βαθμό καθαρότητας.

Οι χάλυβες S500s, διακρίνονται στον απλό S500s και στον S500sE (ενισχυμένο). Οι διαφορές τους είναι ότι οι δεύτεροι διαθέτουν περισσότερο μαγγάνιο στη σύστασή τους (συνήθως γύρω στο 1-1,1%), είναι δηλαδή πιο κραματωμένοι σε σχέση με τους απλούς, που διαθέτουν συνήθως 0,85-0,95% μαγγάνιο. Η δεύτερη κατηγορία είναι και αυτή που παράγεται σε μεγαλύτερη αναλογία κατά την παραγωγική διαδικασία σε σχέση με την πρώτη και στο στάδιο της έλασης είναι κατάλληλη για την κατασκευή μικρών διατομών, λόγω του ότι το μαγγάνιο προκαλεί αύξηση του ορίου διαρροής, ενώ ο απλός S500s χρησιμοποιείται για τις μεγαλύτερες διατομές.

3.2. Καθησυχασμένοι χάλυβες (killed steel)

Ο καθησυχασμένος χάλυβας έχει υποστεί ισχυρή αποξείδωση, δηλαδή απομάκρυνση του εν διαλύσει οξυγόνου μέσα στο τήγμα κατά την παραγωγή του. Η αποξείδωση γίνεται με διάφορα αποξειδωτικά (*Si, Al, Mn, Ca* και άλλα αναγωγικά στοιχεία σε μορφή σιδηροκραμάτων), τα οποία δεσμεύουν το οξυγόνο υπό μορφή οξειδίων. Τα οξείδια αυτά, μόλις σχηματιστούν, τείνουν να επιπλεύσουν στο τήγμα ως σκουριά και απομακρύνονται. Πολλές φορές, αν η απομάκρυνσή τους δεν είναι επιτυχημένη, παραμένουν σε σημαντική

αναλογία μέσα στο υλικό σε μορφή στερεών εγκλεισμάτων που συναντάμε στα προϊόντα της έλασης. Αντιθέτως, σε αυτούς τους χάλυβες δεν υπάρχουν αέρια εγκλείσματα (φυσαλίδες).

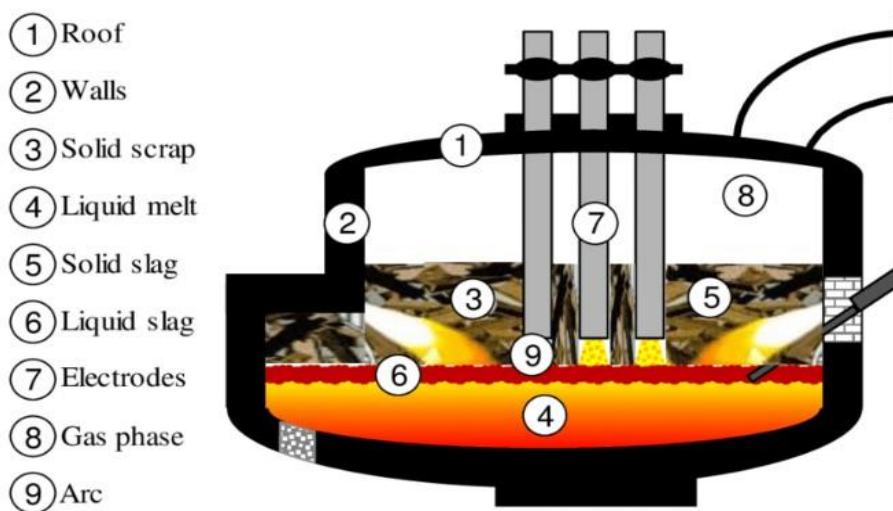
Ο καθυστερημένος χάλυβας είναι πολύ καλής ποιότητας, με ελάχιστη ανομοιογένεια στη χημική σύνθεση και με ομοιόμορφες μηχανικές ιδιότητες. Χρησιμοποιείται όταν απαιτείται εξαιρετική εσωτερική υγεία των προϊόντων, χωρίς ελαττώματα και όταν επιδιώκεται υψηλή αντοχή σε δυναμικές καταπονήσεις. Μπορεί να παραχθεί ως λεπτόκοκκος ή χονδρόκοκκος, με καλή ποιότητα σε αμφότερες τις περιπτώσεις. Η λεπτότητα του κόκκου ρυθμίζεται με προσθήκες εκλέπτυνσης του κόκκου, όπως αλουμίνιο, βανάδιο, οι οποίες είναι συγχρόνως και δραστικά αποξειδωτικά και συνεπώς δίνουν εξαιρετική ποιότητα χάλυβα.

3.3. Κάμινος Ηλεκτρικού Τόξου (Electric Arc Furnace - EAF)

3.3.1. Λειτουργία Ηλεκτρικής καμίνου -EAF

Η τήξη του *scrap* γίνεται σε κάμινο ηλεκτρικού τόξου EAF ονομαστικής χωρητικότητας 150 τόνων (μπορεί να χωρέσει και μεγαλύτερη ποσότητα) και διαμέτρου 7m. Η λειτουργία της καμίνου στηρίζεται στη δημιουργία τόξου με τρία κατακόρυφα ηλεκτρόδια γραφίτη, τοποθετημένα στις κορυφές ισόπλευρου τριγώνου.

Η οροφή είναι επενδεδυμένη εσωτερικά με αργιλικά πυρίμαχα τούβλα στο κυκλικό τμήμα που περιλαμβάνει τα τρία ανοίγματα και με πυρίμαχους υδρόψυκτους σωλήνες στον υπόλοιπο δακτύλιο. Η κάμινος εδράζεται σε κατάλληλο σύστημα, που επιτρέπει την κατάκλιση της για την απόχυση των ρευστών φάσεων από τη οπή απομετάλλωσης (στόμιο αποκένωσης), που βρίσκεται στο κάτω άκρο της καμίνου (βλ. Σχήμα 3.1).



Σχήμα 3.1: Σχηματική περιγραφή του ηλεκτρικού κλιβάνου τήξης, eaf.

Το στόμιο αποκένωσης συνοδεύεται από σχετικό κανάλι, το οποίο έχει κυκλική διατομή προοδευτικά ελαττωμένη, ούτως ώστε να εξασφαλίζεται καλή ροή του μετάλλου κατά την απόχυση. Το όλο σύστημα απόχυσης του μετάλλου ονομάζεται *EBT (Eccentric Bottom Tapping)*. Η διάμετρος του *EBT* κυμαίνεται από 18 – 22cm. Η διάμετρος, βέβαια, μεγαλώνει κατά τη διάρκεια της παραγωγικής διαδικασίας, καθώς, όπως είναι φυσικό, διαβρώνεται με τη ροή του τηγμένου μετάλλου, πολύ περισσότερο δε όταν το μέταλλο είναι πολύ οξειδωμένο ή όταν αποχύνεται σκουριά από την οπή.

Ακόμα, υπάρχει κατάλληλη θυρίδα για την προσθήκη συλλιπασμάτων και προσθηκών την κατάλληλη χρονική στιγμή της διεργασίας. Τέλος η κάμιнос διαθέτει σύστημα απαγωγής και ψύξης καπναερίων, τα οποία, μέσα από ένα πολύπλοκο δίκτυο ψυχόμενων και μη ψυχόμενων σωλήνων, καταλήγουν σε σακκόφιλτρα (υφασμάτινους σάκους), πάνω στα οποία κατακρατείται η σκόνη και με μηχανική δόνηση των οποίων με ροή αέρα αντίθετη αυτής των αερίων, το ύφασμα απαλλάσσεται από τη σκόνη, η οποία συγκεντρώνεται στο κάτω μέρος της συσκευής, απ' όπου και αποκενώνεται και εναποτίθεται.



Σχήμα 3.2: Τα ηλεκτρόδια και η ανοιγόμενη οροφή του *eaf*.



Σχήμα 3.3: eaf: eccentric bottom tapping, ebt.

Εκτός από ηλεκτρική ενέργεια, στον ηλεκτρικό κλίβανο χρησιμοποιείται και χημική ενέργεια που παράγεται από την καύση στερεών ή αερίων καυσίμων στο εσωτερικό του κλιβάνου. Τα καύσιμα αυτά μπορεί να είναι:

- Οξυγόνο εμφύσησης
- Φυσικό αέριο εμφύσησης
- Άνθρακας
- Κώκ, που φορτώνεται μαζί με το scrap.

Πλέον των καυσίμων υλών που χρησιμοποιούνται στον κλίβανο για τη μεταλλουργική επεξεργασία και την προστασία της πυρίμαχης επένδυσης του κλιβάνου, χρησιμοποιούνται και διάφορα συλλιπάσματα με σημαντικότερα τον ασβέστη (CaO), κοκκομετρίας 20 – 40mm, δηλαδή χονδρόκοκκο, υπό μορφή χαλικιού και τη μαγνησία (MgO). Ο ασβέστης προστίθεται στα καλάθια του scrap, ενώ η μαγνησία εμφυσάται στον κλίβανο από τα πλευρικά του τοιχώματα. Εκτός από τον ασβέστη που ρίχνεται με τα καλάθια, ποσότητα ασβέστη εμφυσάται και από τα πλευρικά τοιχώματα του κλιβάνου.

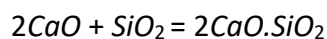
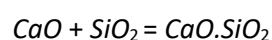
3.3.2. Λειτουργία και χημισμός της ηλεκτρικής καμίνου

Η παραγωγική διαδικασία στον κλίβανο μπορεί να χωριστεί σε δυο περιόδους:

- I. Περίοδος τήξης του scrap και
- II. Περίοδος καθαρισμού (ραφινάρισματος) του μετάλλου

3.3.2.1. Περίοδος τήξης του scrap

Κατά την περίοδο της τήξης του *scrap*, χρησιμοποιείται η μέγιστη ηλεκτρική ισχύς και προκαλείται η καύση με συστηματική εμφύσηση οξυγόνου. Τα συλλιπάσματα (ασβέστης, μαγνησία κλπ) προκαλούν τη δημιουργία βασικής σκουριάς, που δεσμεύει τα όξινα οξείδια (πχ SiO_2) και προστατεύουν έτσι την πυρίμαχη επένδυση του κλιβάνου, που αποτελείται από μαγνησιακά πυρίμαχα, τα οποία ως γνωστόν, είναι βασικά πυρίμαχα (αυτό συμβαίνει, γιατί η σκουριά διαφορετικού χημικού χαρακτήρα ασκεί έντονη προσβολή στην πυρίμαχη επένδυση, επομένως η βασική σκουριά διαβρώνει τα βασικά πυρίμαχα πολύ λιγότερο απ' ό,τι θα τα διάβρωνε η όξινη σκουριά. Για παράδειγμα, στην περίπτωση του SiO_2 που σχηματίζεται από την οξείδωση του πυριτίου ($Si+O_2 = SiO_2$), υπάρχει δέσμευση του από τον ασβέστη και το σχηματισμό σύνθετων οξειδίων σύμφωνα με τις αντιδράσεις:



Η σκουριά, ως γνωστόν, έχει μικρότερο ειδικό βάρος από το τηγμένο μέταλλο ($3 - 4g/cm^3$ έναντι $7-8g/cm^3$ του τηγμένου μετάλλου) και συνεπώς επιπλέει πάνω σε αυτό.

Οι προσθήκες ασβέστη εξαρτώνται από την παραγόμενη κατηγορία χάλυβα και κυμαίνονται από $30-60kg/tn$ μπιγιέτας, ενώ η προσθήκη της μαγνησίας είναι προαιρετική και εξαρτάται από την κατάσταση φθοράς της πυρίμαχης επένδυσης του κλιβάνου (εφόσον τα πυρίμαχα είναι μαγνησιακά, αν χρησιμοποιηθεί μαγνησία δε θα γίνει η παραμικρή αντίδραση) και κυμαίνεται από $0 - 5kg/tn$ μπιγιέτας.

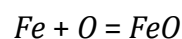
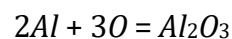
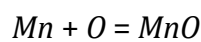
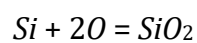
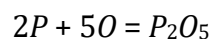


Σχήμα 3.4 EAF κατά τη διάρκεια τήξης του scrap.

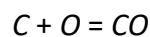
3.3.2.2. Περίοδος καθαρισμού (ραφινάρισματος) του μετάλλου

Ο καθαρισμός του μετάλλου αρχίζει από τη στιγμή που η συνολική ποσότητα του *scrap* μέσα στον κλίβανο έχει λιώσει. Αυτό γίνεται αντιληπτό, όταν το πηλίκιο της ηλεκτρικής ενέργειας προς το συνολικό βάρος του χυτηρίου φτάσει σε μια συγκεκριμένη τιμή, ενδεικτική του ότι το σύνολο του *scrap* έχει λιώσει. Η θερμοκρασία του μεταλλικού λουτρού είναι συνήθως γύρω στους 1640°C ($\pm 10^\circ\text{C}$).

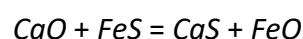
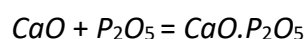
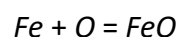
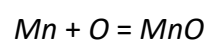
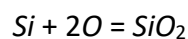
Στην περίοδο του καθαρισμού, τα στοιχεία με μεγαλύτερη, σε σχέση με το σίδηρο, χημική συγγένεια με το οξυγόνο μεταβαίνουν από το ρευστό μέταλλο στη σκουριά σύμφωνα με τις αντιδράσεις:



Ενώ κάποια άλλα διαφεύγουν από το μέταλλο ως αέρια :



Κατά τη διάρκεια του καθαρισμού του τήγματος, το συστατικό που βρίσκεται σε περίσσεια μέσα στο λουτρό είναι ο σίδηρος. Λόγω της αρχής *LeChatelier*, η πρώτη αντίδραση που θα γίνει είναι η οξειδωση του σιδήρου και συνεπώς, κατά την εμφύσηση οξυγόνου, ένα μέρος του οξυγόνου θα σχηματίσει σκουριά μεταφέροντας μια ποσότητα σιδήρου από το μέταλλο στη σκουριά υπό μορφή *FeO*, ενώ ένα άλλο μέρος του οξυγόνου θα διαλυθεί στο μέταλλο. Η διαλυτότητα του *FeO*, στο μεταλλικό λουτρό είναι συνάρτηση της θερμοκρασίας [14]. Κατά τη περίοδο του καθαρισμού, η βασική σκουριά που έχει δημιουργηθεί με τη χρήση ασβέστη και πιθανόν μαγνησίας ευνοεί τις παρακάτω χημικές αντιδράσεις μεταξύ μετάλλου και σκουριάς:



Η αποφωσφορίωση ευνοείται από χαμηλή θερμοκρασία του λουτρού, καθώς σε χαμηλή θερμοκρασία ο φώσφορος οξειδώνεται προ του άνθρακα. Για την αποφωσφορίωση

απαιτείται, επίσης μεγάλη ρευστότητα και βασικότητα της σκουριάς (σκουριά πλούσια σε ασβέστη) και προφανώς, αρκετή ποσότητα οξυγόνου προκειμένου να σχηματιστεί το οξείδιο του φωσφόρου. Η παρουσία στοιχείων που εύκολα οξειδώνονται (*Cr*, *Mn*) είναι δυνατόν να δυσχεράνει την αποφωσφορίωση, αν αυτά βρίσκονται σε υψηλές περιεκτικότητες. Σε υψηλές θερμοκρασίες, βέβαια, για παράδειγμα στο πέρας του καθαρισμού του μετάλλου, είναι δυνατόν η αντίδραση αποφωσφορίωσης να πάει προς τα αριστερά, αν υπάρχει έλλειψη ασβέστη στη σκουριά. Γι' αυτό, για να μην έχουμε πρόβλημα στην αποφωσφορίωση πρέπει να υπάρχει σωστή αναλογία των κύριων οξειδίων της σκουριάς.

Η αποφωσφορίωση γίνεται σε μεγαλύτερο βαθμό απ' την αποθείωση στον *eaf*. Στον κλίβανο τήξης δεν επικρατούν οι καλύτερες συνθήκες για την αποθείωση, διότι υπάρχει μεγάλη ποσότητα FeO στη σκουριά και συνεπώς μεγάλη ποσότητα διαλυμένου οξυγόνου στο μεταλλικό λουτρό (λόγω της ισορροπίας $FeO - O$). Σε μεγαλύτερο βαθμό λαμβάνει χώρα η αποθείωση μετά την απόχυση του μετάλλου στον κάδο επεξεργασίας, όπου επικρατούν καλύτερες συνθήκες αποθείωσης, αφού είναι πολύ μικρή η ποσότητα της σκουριάς κλιβάνου στον εν λόγω κάδο, όπως θα δούμε παρακάτω. Γενικά, η διεργασία της αποθείωσης ευνοείται από την υψηλή θερμοκρασία, την πλούσια σε ασβέστη σκουριά (όπως και η αποφωσφορίωση) και τη χαμηλή περιεκτικότητα του λουτρού σε οξυγόνο και κατά συνέπεια, χαμηλή περιεκτικότητα της σκουριάς σε FeO , ούτως ώστε να μην κατευθυνθεί η αντίδραση της αποθείωσης προς τα αριστερά. Κατά διαστήματα, γίνεται απομάκρυνση μέρους της σκουριάς από ειδική θύρα του κλιβάνου με ελαφρά κατάκλιση του (Εικ. 3.5, 3.6). Με τον τρόπο αυτό, το μέταλλο καθαρίζεται από ανεπιθύμητα στοιχεία (κυρίως *S* και *P*) που έχουν μεταβεί από το μέταλλο στη σκουριά. Στο σημείο αυτό της διαδικασίας λαμβάνονται τα αντίστοιχα δείγματα σκουριάς από τον *eaf*.

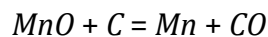
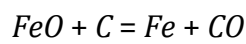


Σχήμα 3.5: Ο κλίβανος έχει πάρει ελαφριά κλίση, η θύρα αποσκωρίωσης έχει ανοίξει και με τη βοήθεια του μηχανήματος απομακρύνονται τμήματα της «κρούστας» στερεοποιημένου μετάλλου που εμποδίζουν τη ροή της σκουριάς προς τα έξω.

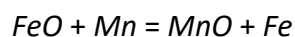


Σχήμα 3.6: Η σκουριά ρέει από τη θύρα αποσκωρίωσης του κλιβάνου.

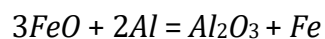
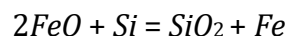
Κατά τη διάρκεια του καθαρισμού του μετάλλου, γίνεται, επίσης, συστηματική ρίψη γραφίτη στη σκουριά (20-30 kg/tn μπιγιέττας). Η ρίψη γραφίτη στη διεπιφάνεια σκουριάς – μέταλλο είναι ευνοεί την αναγωγή του FeO και του MnO της σκουριάς σύμφωνα με τις αντιδράσεις:



Αυτό έχει σαν αποτέλεσμα την επαναφορά σιδήρου και μαγγανίου από τη σκουριά στο μέταλλο και τη μείωση της φύρας, δηλαδή του απολεσθέντος ποσοστού σιδήρου. Το δε Mn αντιδρά κι αυτό με το FeO της σκουριάς σύμφωνα με την αντίδραση:



Οπότε γίνεται επαναφορά μετάλλου από τη σκουριά στη μεταλλική φάση και μέσω του μαγγανίου, το οποίο με την οξείδωση του περνάει, φυσικά, στη φάση της σκουριάς υπό μορφή οξειδίου του μαγγανίου. Να σημειωθεί ότι ανάλογος είναι και ο ρόλος του Si και του Al , που τυχόν υπάρχουν διαλυμένα στο λουτρό:



Τα κύρια οξείδια που αποτελούν τα συστατικά της σκουριάς του κλιβάνου είναι το CaO (ημίρρευστο στερεό και χυλώδες), το SiO_2 (υπό μορφή χαλαζιακής άμμου, που είναι υαλώδης και ινώδης) και το FeO (λεπτό και υγρό). Για να διατηρείται η σκουριά αφρίζουσα, πρέπει η σκουριά να έχει σταθερή και καθορισμένη σύσταση, η οποία απεικονίζεται στο τρίγωνο της σκουριάς (βλ. Σχήμα 3.7). Πρέπει, δηλαδή, η αναλογία των τριών κυρίων οξειδίων στη σκουριά να είναι σταθερή.



Σχήμα 3.7: Τα κύρια οξείδια της σκουριάς του κλιβάνου.

Αυτό σημαίνει ότι:

- Αν η σκουριά είναι σκληρή, σημαίνει ότι υπάρχει περίσσεια ασβέστη, οπότε εμφυσάται οξυγόνο για να οξειδωθεί περισσότερο το λουτρό και να αυξηθεί η αναλογία του FeO στη σκουριά.
- Αν η σκουριά είναι υαλώδης σημαίνει ότι υπάρχει περίσσεια χαλαζιακής άμμου, οπότε ρίχνεται ασβέστης για να δεσμεύσει το SiO_2 .
- Αν η σκουριά είναι πολύ ρευστή σημαίνει ότι υπάρχει περίσσεια FeO , οπότε γίνεται ρίψη γραφίτη για την αναγωγή του FeO .

Αφού επιτευχθεί η τήξη και ο καθαρισμός του μετάλλου, μετριέται συστηματικά η ενεργότητα του οξυγόνου στο ρευστό χάλυβα, η οποία, πρακτικά, αντιστοιχεί στην περιεκτικότητα του χάλυβα σε ελεύθερο οξυγόνο. Στην περιεκτικότητα του τήγματος σε οξυγόνο, καθοριστικό ρόλο παίζει και η περιεκτικότητα του λουτρού σε άνθρακα, καθώς το διαλυμένο οξυγόνο στο ρευστό σίδηρο βρίσκεται σε ισορροπία με τον επίσης διαλυμένο άνθρακα. Συνεπώς, η μέτρηση αυτή, σε συνδυασμό με ταυτόχρονη μέτρηση της θερμοκρασίας (αφού, όπως είπαμε, η διαλυτότητα του οξυγόνου στο λουτρό είναι συνάρτηση της θερμοκρασίας), μας δίνει ένδειξη για την περιεκτικότητα σε C στο ρευστό μέταλλο και για την περιεκτικότητα σε FeO στη σκουριά, λόγω των θερμοδυναμικών ισορροπιών $O-C$ και $O-FeO$. Λόγω της ισορροπίας, ο λόγος ' FeO/O ' παραμένει σταθερός, που σημαίνει ότι όσο λιγότερο FeO υπάρχει στη σκουριά τόσο λιγότερο οξυγόνο υπάρχει διαλυμένο στο μεταλλικό λουτρό. Συνεπώς, εκτός από την αναγωγή του FeO με τη ρίψη γραφίτη, και η καύση του άνθρακα μειώνει την περιεκτικότητα της σκουριάς σε FeO , καθώς δεσμεύει οξυγόνο. Ανάλογα με το αποτέλεσμα των παραπάνω μετρήσεων και αναλύσεων της σκουριάς για άλλες προσμίξεις μπορούμε να προβούμε ή όχι σε διορθωτικές ενέργειες σύμφωνα με τον Πίνακα 3.3.

Από το αποτέλεσμα των μετρήσεων και των αναλύσεων της σκουριάς και σύμφωνα με την παραγόμενη κατηγορία χάλυβα, δίνεται η συνταγή σιδηροκραμάτων που θα ριχθούν στο μέταλλο κατά τη διάρκεια της ανατροπής και αυτόματα δίνεται η εντολή στα σιλό να αδειάσουν το περιεχόμενο της συνταγής στο βαγονέτο των συλλιπασμάτων και

σιδηροκραμάτων. Η παροχή ηλεκτρικής ενέργειας συνεχίζεται μέχρις ότου το μεταλλικό λουτρό φτάσει στη θερμοκρασία ανατροπής. Έλεγχος της θερμοκρασίας γίνεται με τακτική λήψη πυρομετρήσεων. Στο διάστημα αυτό, ανοίγει η θύρα της σκουριάς και με ελαφρά κατάκλιση του κλιβάνου γίνεται ξεσκούριασμα δηλαδή απομακρύνεται η σκουριά που έχει δημιουργηθεί πάνω στο τηγμένο μέταλλο, εξαιτίας των χημικών αντιδράσεων και της ρίψης ασβέστη και μαγνησίας.

Η ιδανική θερμοκρασία ανατροπής πρέπει να είναι τουλάχιστον 1640°C και μπορεί να φτάσει μέχρι τους 1680°C. Αυτό εξαρτάται από την κατηγορία του παραγόμενου χάλυβα, την κατάσταση του κάδου και το χρόνο αναμονής του χυτηρίου στον κάδο στο λάκκο αναμονής, διάστημα κατά το οποίο θα υπάρξουν θερμικές απώλειες και πρέπει να αποφευχθεί ο κίνδυνος στερεοποίησης του τηγμένου μετάλλου. Γι' αυτό, πολλές φορές, όταν ένας κάδος πρέπει να μείνει στην αναμονή για κάποιο λόγο, σκεπάζεται με το καπάκι του προκειμένου να υπάρξουν όσο το δυνατόν λιγότερες απώλειες θερμότητας. Όταν η τελευταία πυρομέτρηση δείξει ότι η θερμοκρασία του λουτρού είναι κατάλληλη για ανατροπή, δηλαδή μεγαλύτερη ή ίση από 1640°C και σιγουρευτούμε ότι το χυτήριο είναι έτοιμο από άποψη καθαρότητας, διακόπτεται η παροχή ηλεκτρικής ενέργειας για να ξεκινήσει η ανατροπή. Αν, όμως, η θερμοκρασία είναι ακατάλληλη για ανατροπή, δηλαδή κάτω από 1640°C, τότε, εφόσον το επιτρέπουν τα χρονικά περιθώρια (καθώς πρέπει να υπάρχει συγχρονισμός μεταξύ κλιβάνου - κάδου χύτευσης, αφού το μέταλλο χυτεύεται με συνεχή χύτευση) τα ηλεκτρόδια βυθίζονται εκ νέου στο λουτρό για διάστημα μερικών λεπτών για να του προσδώσουν θερμότητα και να αυξηθεί η θερμοκρασία του, ούτως ώστε να φτάσει στην επιθυμητή τιμή.

Το σύστημα απόχυσης του μετάλλου (*Eccentric Bottom Tapping – EBT*), από όπου γίνεται η απόχυση είναι ταπωμένο με ολιβίνη [14], καθώς ο ολιβίνης έχει πολύ υψηλότερο σημείο τήξεως και συγκρατεί το τηγμένο μέταλλο. Στο κάτω μέρος του EBT, δηλαδή στην οπή απομετάλλωσης υπάρχει ένα πώμα, το λεγόμενο πιάτο, το οποίο συγκρατεί τον ολιβίνη. Όταν ξεκινάει η ανατροπή, απομακρύνεται από τη θέση του το πιάτο, ο ολιβίνης πέφτει με τη βαρύτητα και αυτομάτως απελευθερώνεται το τηγμένο μέταλλο και πέφτει στον κάδο μαζί με τον ολιβίνη, ο οποίος περνάει στη φάση της σκουριάς. Το κανάλι γεμίζει με ολιβίνη μετά το πέρας κάθε χυτηρίου. Η ποσότητα του ολιβίνης που ρίχνεται εξαρτάται από τη διάμετρο του EBT. Μαζί με τον ολιβίνη ρίχνεται και μικρή ποσότητα γραφίτη, ώστε σε περίπτωση που ο ολιβίνης κολλήσει στα τοιχώματα του καναλιού και δεν απομακρύνεται, να εμφυσηθεί οξυγόνο για να καεί ο γραφίτης και να συμπαρασύρει τον ολιβίνη καθαρίζοντας έτσι το κανάλι. Εμφύσηση οξυγόνου γίνεται και σε περίπτωση που το κανάλι είναι κλειστό (έχει φρακάρει) από στερεοποιημένο μέταλλο.

Η ανατροπή του ρευστού μετάλλου από τον κλιβάνο στον πυρίμαχο κάδο για την περαιτέρω επεξεργασία του γίνεται προοδευτικά, με κατάκλιση του κλιβάνου από 3° έως 14°, ούτως ώστε το μέταλλο να χύνεται στον κάδο με ομαλή ροή και, επίσης, ελέγχεται το βάρος του μετάλλου που χύνεται στον κάδο από την ένδειξη της ζυγαριάς. Αξίζει να σημειωθεί ότι τις

περισσότερες φορές αφήνεται ένα υπόλοιπο τηγμένου μετάλλου στον κλίβανο, περίπου 15 τόνων κατά μέσο όρο. Αυτό συμβαίνει αφενός για να μη στραγγιστεί όλο το μέταλλο και υπάρξει κίνδυνος ροής σκουριάς κλιβάνου στον κάδο, πράγμα που θα δυσχεράνει την περαιτέρω επεξεργασία του και μπορεί να έχει επιπτώσεις στην ποιότητα του χάλυβα που θα παραχθεί, κι αφετέρου διότι βοηθιέται ενεργειακά ο κλίβανος, διευκολύνεται, δηλαδή, η τήξη στο επόμενο χυτήριο. Αυτό αποτελεί συνηθισμένη τακτική, με εξαίρεση τις περιπτώσεις που πρέπει να αδειάσει ο κλίβανος για έλεγχο και συντήρηση της πυρίμαχης επένδυσης ή για αλλαγή του ίδιου του κλιβάνου.

Πίνακας 3.3: Διορθωτικές ενέργειες ανάλογα με το αποτέλεσμα της χημικής ανάλυσης.

Μέτρηση	
Το χυτήριο περιέχει υψηλό ποσοστό C	
Ενέργεια	
Εντατική εμφύσηση οξυγόνου στο μέταλλο για να καεί ο C	
Συχνότητα	
Μέτρια	
Μέτρηση	
Το χυτήριο περιέχει υψηλό ποσοστό P	
Ενέργεια	
Εντατική εμφύσηση οξυγόνου στο μέταλλο για να καεί ο P	
Συχνότητα	
Σπάνια	
Μέτρηση	
Το χυτήριο περιέχει υψηλό ποσοστό Cr	
Ενέργεια	
Εντατική εμφύσηση οξυγόνου στο μέταλλο για να καεί το Cr	
Συχνότητα	
Σπάνια	
Μέτρηση	
Το χυτήριο περιέχει υψηλό ποσοστό S	
Ενέργεια	
Συμπληρωματική ρίψη ασβέστη	
Συχνότητα	
Μέτρια	
Μέτρηση	
Το χυτήριο περιέχει υψηλό ποσοστό Cu, Pb, Sn	
Ενέργεια	
Προγραμματισμός για αλλαγή ποιότητας	
Συχνότητα	
Μόνο για ποιότητες χονδροσύρματος	

Για ομογενοποίηση της θερμοκρασίας και της χημικής σύστασης του λουτρού εμφυσάται από τον πάτο του κάδου στο μεταλλικό λουτρό αέριο άζωτο ή αργό. Η θερμοκρασία του λουτρού κατά την είσοδό του στον κάδο ποικίλλει και είναι άμεσα εξαρτώμενη από τη θερμοκρασία ανατροπής. Συνήθως κυμαίνεται στους 1560°C έως 1590°C, μπορεί, όμως, να πάρει και τιμές αρκετά κάτω από 1550°C ή αρκετά πάνω από 1600°C. Η δε εμφύσηση αργού πρέπει, αρχικά, να είναι σθεναρή και να μειώνεται βαθμιαία καθώς γεμίζει ο κάδος.

Από μεταλλουργικής άποψης, η όλη κατεργασία στον κλίβανο είναι κατεργασία οξειδωσης [13]. Μπορούμε, κατά κάποιον τρόπο, να πούμε ότι η κατεργασία στον κλίβανο συνιστά την αντικατάσταση ενός αριθμού ακαθαρσιών (*C, Si, Mn*) από μία ακαθαρσία, το οξυγόνο. Αυτό σημαίνει, ότι το μεταλλικό λουτρό εγκαταλείπει τον κλίβανο με περίσσεια διαλυμένου οξυγόνου στο μέταλλο. Να σημειωθεί ότι όταν ξεκινάει η παραγωγή, το πρώτο χυτήριο είναι συνήθως πιο οξειδωμένο από τα επόμενα, επειδή η κάμινος είναι ακόμα κρύα και χρειάζεται περισσότερη χημική ενέργεια για να θερμανθεί. Συνεπώς, ο χρόνος εμφύσησης (και, συνεπώς, η ποσότητα) οξυγόνου είναι μεγαλύτερος, πράγμα που οδηγεί σε ένα πιο οξειδωμένο χυτήριο. Αυτό, βέβαια δεν είναι απόλυτο, διότι το πόσο οξειδωμένο θα προκύψει ένα χυτήριο εξαρτάται και από την ποιότητα του *scrap*.

Όμως, κατά τη στερεοποίηση των πλινθωμάτων, ο διαλυμένος άνθρακας και το οξυγόνο αντιδρούν και δίνουν μονοξείδιο του άνθρακα που προκαλεί το σχηματισμό σπών από φυσαλίδες (*gasbubbles*), με αποτέλεσμα το πλινθωμα να έχει μειωμένη αντοχή στις δυναμικές καταπονήσεις. Μια άλλη δυσάρεστη επίδραση του οξυγόνου που είναι διαλυμένο στο μέταλλο είναι ότι κατά την ψύξη, το οξυγόνο αποβάλλεται από το διάλυμα σαν οξείδιο του σιδήρου, του μαγγανίου κλπ και σχηματίζει εγκλείσματα τα οποία μπορούν να μειώσουν την ψυχρή και θερμή ικανότητα κατεργασίας του μετάλλου καθώς και τις μηχανικές του ιδιότητες. Γι' αυτό, πριν το μέταλλο πάει για χύτευση, η περιεκτικότητα του οξυγόνου στο χάλυβα πρέπει να έχει μειωθεί στο επιθυμητό επίπεδο.

Με την ανατροπή του μετάλλου από τον κλίβανο στον κάδο αρχίζει η φάση της αποξειδωσης και ταυτόχρονα της κραμάτωσής του. Αρκετά σημαντικό ρόλο στη διατήρηση της περιεκτικότητας του οξυγόνου στο χάλυβα σε χαμηλό επίπεδο παίζει ο άνθρακας. Βέβαια, στις συνθήκες χαλυβοποίησης, ο άνθρακας δεν αρκεί για την αποξειδωση του χυτηρίου στο επιθυμητό επίπεδο. Γι' αυτό το λόγο, προστίθενται κι άλλα αποξειδωτικά με μεγαλύτερη χημική συγγένεια με το οξυγόνο. Η δέσμευση και απομάκρυνση, λοιπόν, του οξυγόνου από το τήγμα γίνεται με την προσθήκη αποξειδωτικών στοιχείων που έχουν χημική συγγένεια με το οξυγόνο μεγαλύτερη από αυτή του σιδήρου. Αυτά σχηματίζουν οξείδια, τα οποία ανεβαίνουν στην επιφάνεια του κάδου και επιπλέουν, περνώντας έτσι στη φάση της σκουριάς.

Ποσότητες συλλιπασμάτων, όπως ασβέστης και μαγνησία, ρίχνονται επίσης στο μέταλλο για τη δημιουργία νέας βασικής σκουριάς, που θα ευνοήσει στη συνέχεια την κατεργασία της αποθείωσης και θα προστατέψει την πυρίμαχη βασική επένδυση των κάδων. Οι ποσότητες των συλλιπασμάτων και των σιδηροκραμάτων που ρίχνονται στον κάδο κατά τη διάρκεια της

ανατροπής εξαρτώνται από την εκάστοτε κατηγορία (ποιότητα) χάλυβα που πρόκειται να παραχθεί. Τα σιδηροκράματα που ρίχνονται συνήθως είναι το σιδηροπυρίτιο ($FeSi$) και πυριτιο-μαγγάνιο ($SiMn$), το δεύτερο σε πολύ μεγαλύτερη αναλογία σε σχέση με το πρώτο.



Σχήμα 3.8: Προσθήκη συλλιπασμάτων κατά τη φάση ανατροπής του μετάλλου από τον κλίβανο στον κάδο.

Σπανιότερα, σε περιπτώσεις που πρόκειται να παραχθεί χάλυβας με χαμηλό ποσοστό πυριτίου, προστίθεται στην ανατροπή σιδηρομαγγάνιο ($FeMn$). Ως συλλιπάσματα προστίθενται πάλι ασβέστης και μαγνησία, με τη διαφορά ότι ο ασβέστης σε αυτή την περίπτωση είναι λεπτόκοκκος (θυμίζουμε ότι στον κλίβανο ρίχνεται χονδρόκοκκος ασβέστης).



Σχήμα 3.9: Η φάση της ανατροπής του μετάλλου από τον κλίβανο στον κάδο.

3.2.3. Προβλήματα στην ηλεκτρική κάμινο -EAF προερχόμενα από το scrap

Από όσα αναφέρθηκαν σχετικά με την πρώτη ύλη και την παραπάνω διαδικασία, προκύπτει ότι για την παραγωγή χάλυβα υπάρχουν πολλά προβλήματα που μπορεί να προέρχονται από το scrap.

Αναλυτικότερα, τα προερχόμενα από την πρώτη ύλη προβλήματα αφορούν αρχικά τα ανεπιθύμητα στοιχεία. Κάποια από αυτά μπορούν να απομακρυνθούν, ενώ άλλα όχι.

- Τα στοιχεία που μπορούν να απομακρυνθούν είναι: άνθρακας (C), πυρίτιο (Si), θείο (S), ψευδάργυρος (Zn) και μόλυβδος (Pb). Αυτό μπορεί να συνεπάγεται:

- Πρόσθετη ρίψη ασβέστη.
- Μεγαλύτερη διάρκεια χυτηρίου (tap to tap time).
- Μεγαλύτερη κατανάλωση ενέργειας.
- Μεγαλύτερο κόστος, λόγω ρίψης ασβέστη και κατανάλωσης χημικής ενέργειας.
- Ανεπιθύμητα χυτήρια.

Ο Zn ανάγεται από το CO κατά την αντίδραση : $ZnO + CO = Zn + CO_2$

Ο Ψευδάργυρος εξατμίζεται με το βρασμό καθώς έχει χαμηλότερο σημείο τήξης από το σίδηρο. Ο δε Μόλυβδος (Εικ.3.10) έχει μεν μικρότερη χημική συγγένεια με το οξυγόνο, σε σχέση με το σίδηρο, αλλά δεν είναι σχεδόν καθόλου διαλυτός στο σίδηρο και, λόγω μεγαλύτερου ειδικού βάρους κατακάθεται στον πάτο. Ο μόλυβδος είναι ανεπιθύμητος, διότι οι σταγόνες Pb προκαλούν δυσκολίες στο χάλυβα κατά την έλασή του μετά τη στερεοποίηση.

- Τα στοιχεία που δε μπορούν να απομακρυνθούν είναι τα στοιχεία που δεν είναι ευγενέστερα του σιδήρου, αυτά, που έχουν μικρότερη -σε σχέση με το σίδηρο- χημική συγγένεια προς το οξυγόνο, όπως ο Cu (Εικ.3.11), το Ni, ο Sn και ο Mo. Αυτό μπορεί να συνεπάγεται:

- Τη θραύση του ηλεκτροδίου, καθώς αν το υλικό δεν είναι αγωγίμο, το ηλεκτρόδιο δε βρίσκει διαφορά δυναμικού ούτως ώστε να σχηματίσει τόξο, με αποτέλεσμα να συνεχίζει να κατέρχεται μέχρι να βρει καλό αγωγό του ηλεκτρικού ρεύματος, πράγμα που μπορεί να έχει σαν συνέπεια να προσκρούσει πάνω σε μη αγωγίμο υλικό και να σπάσει.
- Το φράξιμο της οπής απομετάλλωσης, που οδηγεί σε απώλεια χρόνου και σε κίνδυνο ατυχήματος.
- Οι εκρηκτικές ύλες και τα κούφια σώματα (π.χ. σφαίρες, βλήματα, φιάλες οξυγόνου, κλειστά βαρέλια, λέβητες). Αυτά είναι πιθανόν να προκαλέσουν εκρήξεις, που μπορεί να οδηγήσουν σε τραυματισμούς, βλάβη του εξοπλισμού και, κατά συνέπεια, χάσιμο πολύτιμου χρόνου για την αποκατάσταση των ζημιών.

- Η υγρασία, προερχόμενη από το νερό της βροχής (αφού η λειτουργική αποθήκη είναι υπαίθρια). Η υγρασία μπορεί κι αυτή να προκαλέσει εκρήξεις με τις ίδιες συνέπειες με την προηγούμενη περίπτωση.
- Οι ακαθαρσίες, κυρίως χαλαζιακή άμμος και σκουριά αλλά και άλλα ψήγματα πλαστικού, ξύλου κλπ. Αυτές μπορεί να έχουν ως αποτέλεσμα την ανεξέλεγκτη φλόγα έξω από τον κλίβανο, με αποτέλεσμα να υπάρχει κίνδυνος ατυχήματος. Η ραδιενέργεια, η πηγή της οποίας είναι τα απόβλητα της πυρηνικής ιατρικής και συσκευές μέτρησης που χρησιμοποιούν ραδιενεργές πηγές. Η ραδιενέργεια, ως γνωστόν, έχει ολέθριες συνέπειες στην υγεία. Ο όγκος τους. Μπορεί να υπάρχουν κομμάτια πολύ μεγάλων διαστάσεων, οπότε να τήκονται δυσκολότερα και μπορεί να προκαλέσουν μηχανικές ζημιές. Επίσης, όσο πιο μακριά είναι τα κομμάτια τόσο καθυστερεί η παραγωγική διαδικασία, διότι απαιτείται χρόνος ούτως ώστε να «πατηθεί» το σκραπ στον κλίβανο προκειμένου να κλείσει η οροφή. Μπορεί, βέβαια, να υπάρχουν και κομμάτια πολύ μικρών διαστάσεων, τα οποία, όπως αναφέραμε, προκαλούν αύξηση της «φύρας».



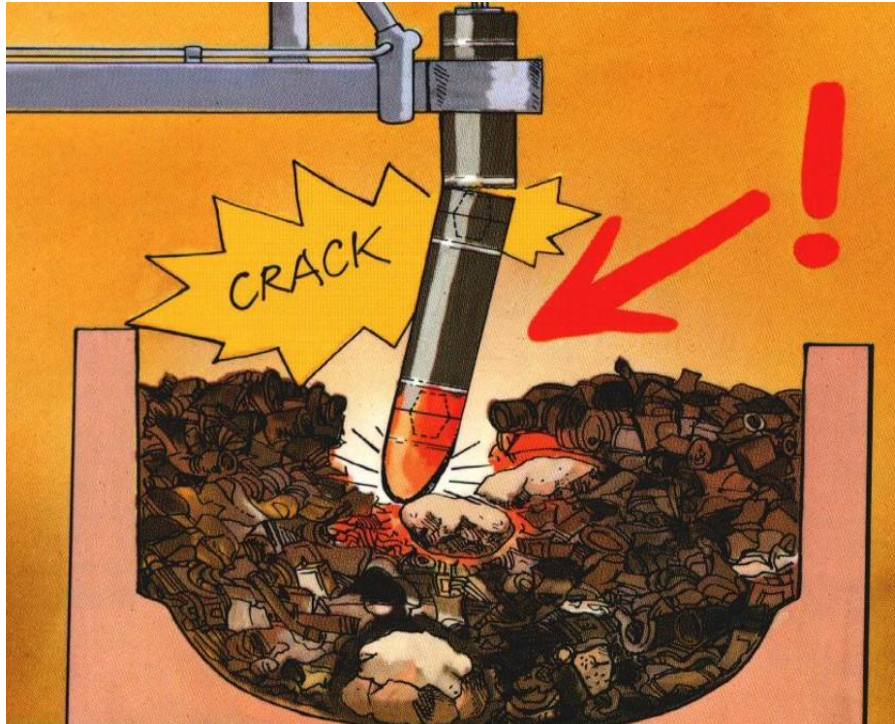
Σχήμα 3.10: Κομμάτια μολύβδου



Σχήμα 3.11: Κομμάτια που περιέχουν χαλκό.



Σχήμα 3.12: Μη αγώγιμα υλικά.



Σχήμα 3.13: Θραύση ηλεκτροδίου λόγω μη αγώγιμου υλικού.

3.3.4. Πυρίμαχη επένδυση της ηλεκτρικής καμίνου-EAF

Όπως προαναφέρθηκε, τα πλευρικά τοιχώματα του κλιβάνου είναι κτισμένα με μαγνησιακά γραφίτικα πυρότουβλα (πισσοδεμένα / πισσοεμποτισμένα). Πρόκειται για βασικά πυρίμαχα που αποτελούνται κυρίως από μαγνησία (MgO), η οποία είναι εξαιρετικά πυρίμαχο οξειδίο. Στη ζώνη της σκουριάς τα πυρίμαχα είναι πιο ενισχυμένα, καθώς η σκουριά προσβάλλει τα πυρίμαχα περισσότερο από ότι το τηγμένο μέταλλο. Τα μαγνησιακά πυρίμαχα έχουν μεγάλη θερμική αγωγιμότητα, που μετριάζει την τάση τους για αποφλοίωση, εμφανίζουν δε εξαιρετική αντοχή στις βασικές σκουριές, αφού είναι του ίδιου χημικού χαρακτήρα με αυτές. Το κόστος των μαγνησιακών πυρότουβλων είναι ιδιαίτερα υψηλό.

Ο πυθμένας του κλιβάνου είναι κτισμένος με μαγνησιακό πυρόχωμα ($75,5\% MgO, 18\% CaO$). Μεταξύ της μεταλλικής κατασκευής και των πυρότουβλων υπάρχουν αργιλικά πυρότουβλα για μόνωση.

Το ευπαθέστερο μέρος της πυρίμαχης επένδυσης είναι η πόρτα ξεσκουριάσματος (θύρα αποσκωρίωσης), η οπή απομετάλλωσης (το στόμιο αποκένωσης), το κανάλι που εξασφαλίζει την καλή ροή του μετάλλου κατά την απόχυση καθώς και το πυρίμαχο σύστημα της οροφής του κλιβάνου.

Την κατασκευή της επένδυσης ακολουθεί η ξήρανση ή έψησή της, ούτως ώστε να γίνει πυροσυσσωμάτωση (*sintering*) με τη θέρμανση, να δημιουργηθεί, δηλαδή, στερεή γέφυρα μεταξύ των κόκκων του υλικού (ο λεγόμενος κεραμικός δεσμός) αυξάνοντας έτσι τη μηχανική

αντοχή του και να αποφευχθεί η συρρίκνωση, λόγω μεταβολής του πορώδους όταν αυτά θερμανθούν [15]. Ουσιαστικά, η έψηση της επένδυσης γίνεται κατά τη διάρκεια της αρχικής θέρμανσης του κλιβάνου, γι' αυτό η πρώτη τήξη γίνεται με βραδύτερο ρυθμό από τις επόμενες.

Η διάρκεια ζωής της επένδυσης κυμαίνεται μεταξύ 400 και 600 τήξεων χυτηρίων). Αυτό, φυσικά, εξαρτάται από τον τρόπο εργασίας, το χρόνο τήξεως, από τοπικές επισκευές πυριμάχων σε σημεία φθοράς κλπ. Κατά την παραγωγή, για να αυξήσουμε τη διάρκεια ζωής των επενδύσεων του κλιβάνου και να αποφύγουμε τυχόν βλάβες από τοπικές φθορές, γίνεται συνεχής έλεγχος και ανά διαστήματα γίνεται τοπική συντήρηση μέρους της πυρίμαχης επένδυσης ή και ολόκληρης με εκτόξευση μαγνησίτη (*gunning*) στα σημεία φθοράς. Σοβαρότερες επισκευές γίνονται κατόπιν σχετικής ψύξης του κλιβάνου σε ώρες παύσης. Συνήθως, η φθορά του πυθμένα είναι πολύ μικρότερη σε σχέση με τη φθορά των πλευρικών τοιχωμάτων και αναπληρώνεται κατόπιν ελέγχου του ύψους του με ρίψη πυροχώματος στον πυθμένα του κλιβάνου, ενώ η φθορά των πλευρικών τοιχωμάτων και της οπής απομετάλλωσης με συντήρηση *gunning*.

Τα πυρίμαχα της οροφής είναι από αργιλικά πυρότουβλα και αργλικές μάζες, όπως προαναφέραμε. Τα πυρίμαχα αυτά ανήκουν στην κατηγορία των αργιλοπυριτικών πυριμάχων πλούσιων σε Al_2O_3 και για την παραγωγή τους χρησιμοποιούνται πρώτες ύλες πλούσιες σε Al_2O_3 (γκιψσίτης ($Al_2O_3 \cdot 3H_2O$), διάσπορο ($Al_2O_3 \cdot H_2O$), ηλεκτροτηγμένη αλουμίνα (Al_2O_3) κλπ). Η φθορά τους εξαρτάται από την απόσταση λειτουργίας των ηλεκτροδίων. Η διάρκεια ζωής τους είναι περίπου 200 - 300 χυτήρια, εκτός αν προκληθεί βλάβη στο υδρόψυκτο περίβλημα της μεταλλικής κατασκευής.

3.4. Ο θερμαινόμενος κάδος επεξεργασίας (Ladle Furnace – LF)

Στο τμήμα του θερμαινόμενου κάδου επεξεργασίας (*ladle furnace*) περιλαμβάνονται:

- Υδραυλικός σταθμός.
- Ηλεκτρικός σταθμός.
- Χειριστήριο θερμαινόμενου κάδου.
- Σιλό συλλιπασμάτων και σιδηροκραμάτων

Το ηλεκτρικό τμήμα του κάδου αποτελείται κι αυτό από τρία ηλεκτρόδια (Εικ.3.16), όπως και αυτό του κλιβάνου, με τη διαφορά ότι τα τελευταία είναι πολύ μικρότερων διαστάσεων από τα ηλεκτρόδια του κλιβάνου, έχουν το καθένα μήκος 3,5m και βάρος 1000kg. Κατά τα άλλα, αποτελούνται κι αυτά από τρία τμήματα με τη διαφορά ότι όταν χρειάζεται προσθήκη νέου τμήματος, όταν το κατώτερο που βυθίζεται στο λουτρό έχει οξειδωθεί σε μεγάλο βαθμό, η «εμφύτευση» γίνεται επί τόπου, χωρίς να μετακινηθεί σε άλλο σημείο, όπως στην περίπτωση των ηλεκτροδίων του κλιβάνου.



Σχήμα 3.16: Ο θερμαινόμενος κάδος επεξεργασίας, If.

Σκοπός της παραγωγικής διαδικασίας είναι να επιτυγχάνεται, κατά τη διάρκεια της ανατροπής του μετάλλου από τον κλίβανο στον κάδο, η επιθυμητή ανάλυση κάθε παραγόμενης κατηγορίας χάλυβα. Η επεξεργασία στο θερμαινόμενο κάδο γίνεται για να καθαριστεί το μέταλλο και να είναι έτοιμο να χυτευτεί. Η θερμοκρασία στη οποία καταλήγει το χυτήριο πριν τη χύτευση εξαρτάται από την ποσότητα και το είδος των κραματικών στοιχείων στο μέταλλο, το χρόνο που διαρκεί η επεξεργασία στον κάδο, την προσφερόμενη ενέργεια στον κάδο, την πυρίμαχη επένδυση, την ποιότητα του χάλυβα που πρόκειται να παραχθεί και την εμφύσηση αργού.

Να σημειωθεί ότι ο θερμαινόμενος κάδος αποτελεί καινοτομία των τελευταίων δεκαετιών. Μέχρι τη δεκαετία του 1960 οι προαναφερθείσες διεργασίες πραγματοποιούνταν στον ίδιο τον κλίβανο. Ακόμα και σήμερα, σε περιπτώσεις που παρουσιάζει βλάβη ο θερμαινόμενος κάδος, η κραμάτωση και η αποξείδωση μπορούν να γίνουν στον κλίβανο. Ο βαθμός δυσκολίας, βέβαια, είναι μεγαλύτερος καθώς πρέπει να αντιμετωπιστεί η μεγάλη ποσότητα σκουριάς κλιβάνου που υπάρχει και, συνεπώς, χρειάζεται προσθήκη πολύ μεγάλης ποσότητας ασβέστη και σιδηροκραμάτων.

3.4.1. Λειτουργία του θερμαινόμενου κάδου - LF

Πρώτη και βασικότερη διεργασία της λειτουργίας του LF είναι η ομογενοποίηση της θερμοκρασίας και χημικής σύστασης του μεταλλικού λουτρού. Αυτό επιτυγχάνεται με συνεχή χαμηλή παροχή αδρανούς αερίου (αργού) από τον πυθμένα του κάδου προς το μεταλλικό λουτρό. Επιτυγχάνεται έτσι ομαλή ανάδευση του λουτρού, δηλαδή ούτε πολύ έντονη ούτε πολύ υποτονική. Οι ρυθμίσεις ελέγχονται με οπτική παρατήρηση. Σε αυτή τη φάση χρησιμοποιείται αργό και όχι άζωτο παρά το γεγονός ότι το αργό είναι περίπου 10 φορές ακριβότερο από το άζωτο. Αυτό συμβαίνει γιατί το αργό είναι ευγενές και, συνεπώς, χημικά ουδέτερο αέριο, ενώ το άζωτο, όταν προστίθεται για μεγάλο χρονικό διάστημα τείνει να διαλυθεί μέσα στο τηγμένο μέταλλο δίνοντας κάποια ανεπιθύμητα προϊόντα εναζώτωσης του χάλυβα, όπως νιφάδες, ελαττώματα ή πολύ σκληρά αζίδια. Η διαδικασία της ομογενοποίησης είναι χρονοβόρα. Για το λόγο αυτό, η επεξεργασία κάθε χυτηρίου στο θερμαινόμενο κάδο διαρκεί από 30 έως 50 λεπτά.

Υπάρχουν περιπτώσεις που για διάφορους λόγους δε λειτουργεί το σύστημα εμφύσησης αργού ή λειτουργεί με κακό βαθμό απόδοσης. Στις περιπτώσεις αυτές, προκειμένου να επιτύχουμε την ανάδευση, χρησιμοποιείται τιμεντένια κολόνα με τρεις οπές από τις οποίες εμφυσάται αργό, αφού η κολόνα αυτή βυθιστεί μέσα στο μεταλλικό λουτρό (*emergency stirring*). Σε περίπτωση που δεν πραγματοποιηθεί η διαδικασία της ανάδευσης με εμφύσηση αργού, οδηγούμαστε σε σοβαρές αρνητικές συνέπειες, καθώς το πάνω μέρος του μεταλλικού λουτρού θα έχει υπερβολική θερμοκρασία ($> 1600^{\circ}\text{C}$), ενώ ο πάτος του λουτρού θα έχει θερμοκρασία πολύ κοντά στη θερμοκρασία έναρξης της στερεοποίησης ($< 1535^{\circ}\text{C}$). Κάτω από αυτές τις συνθήκες δεν μπορεί να ξεκινήσει η λειτουργία της μονάδας συνεχούς χύτευσης και ο θερμαινόμενος κάδος θα τεθεί σε αχρηστία για αρκετές μέρες, εξαιτίας του στερεοποιημένου πάτου. Επίσης, ελλοχεύει ο σοβαρός κίνδυνος της υπερθέρμανσης της σκουριάς, εφόσον αυτή βρίσκεται στο πάνω μέρος του κάδου, πράγμα που θα έχει σαν αποτέλεσμα την προσβολή της πυρίμαχης επένδυσης, δημιουργώντας τρύπες, που μπορεί να έχουν ως επακόλουθο επικίνδυνη διαρροή τηγμένου μετάλλου. Προφανώς, συνέπεια όλων των παραπάνω είναι η παύση της λειτουργίας του κάδου και, κατά συνέπεια, η απώλεια της παραγωγής.

Μια δεύτερη διεργασία της λειτουργίας του LF είναι ο έλεγχος της περιεκτικότητας του χυτηρίου σε θείο (αποθείωση). Ο έλεγχος αυτός επιτυγχάνεται βάσει της χημικής αντίδρασης μεταξύ μετάλλου και σκουριάς. Η βασική αντίδραση αποθείωσης του χάλυβα μπορεί να εκφραστεί ως $S + CaO = CaS + O$, που υποδηλώνει τη μεταφορά και απόρριψη του θείου από το ρευστό μέταλλο στη ρευστή σκουριά. Μπορεί να υπάρχουν περιπτώσεις που στο χυτήριο η περιεκτικότητα σε θείο είναι μέσα στα επιτρεπτά όρια, ούτως ώστε ο κάδος να αναχωρήσει για χύτευση, οπότε δε χρειάζεται αποθείωση. Για να συμβαίνει αυτό, πρέπει η παραγωγή να δουλεύει με πολύ καλή ποιότητα του *scrap*, γεγονός που είναι οικονομικά ασύμφορο και χρονοβόρο.

3.4.2 Ρύθμιση των χημικών χαρακτηριστικών του θερμαινόμενου κάδου

Η βασικότητα και η ρευστότητα της σκουριάς ρυθμίζονται με διαδοχικές ρίψεις ασβέστη (CaO) και αργυραδάμαντα (CaF_2) από τα σιλό, ενώσεις οι οποίες ρυθμίζουν τη βασικότητα και τη ρευστότητα της σκουριάς αντίστοιχα. Ο ασβέστης που ρίχνεται είναι λεπτόκοκκος, όπως και στην ανατροπή. Όσον αφορά στον αργυραδάμαντα (φθοριούχο ασβέστιο), ο μηχανισμός δράσης του συνίσταται στην καταστροφή των γεφυρών οξυγόνου από τα ανιόντα φθορίου, καθώς επίσης και στη χαμηλή θερμοκρασία τήξης του CaF_2 που μένει αδιάστατος, καθόσον είναι ασθενής ηλεκτρολύτης.

Ενίοτε, για τη ρύθμιση της βασικότητας και της ρευστότητας της σκουριάς ρίχνονται και σάκκοι που περιέχουν «*Desulphat*», το οποίο αποτελεί μίγμα αποτελούμενο κυρίως από ασβέστη και αργυραδάμαντα. Συγκεκριμένα, τα κυριότερα συστατικά του *Desulphat* έχουν ως εξής: 60% CaF_2 , 38% CaO , 0,3% SiO_2 , 0,1% MgO . Το πλεονέκτημα που έχει το *Desulphat* σε σχέση με τη ρίψη απλών συλλιπασμάτων είναι ότι είναι πιο δραστικό, η ταχύτητα με την οποία αποθειώνει είναι μεγαλύτερη κι επίσης έχει λιγότερες απώλειες, αφού με τη ρίψη του κατέρχεται λόγω βαρύτητας κατευθείαν στο τηγμένο μέταλλο (ο κάθε σάκκος *Desulphat* ζυγίζει 15 kg) και δεν έρχεται σχεδόν καθόλου σε επαφή με τη σκουριά.

Οι ποσότητες του αργυραδάμαντα και του ασβέστη που ρίχνονται πρέπει να είναι ιδιαίτερα προσεγμένες, γιατί ο μεν πρώτος προσβάλλει τη βασική πυρίμαχη επένδυση, ενώ ο δεύτερος σχηματίζει σουλφίδιο του ασβεστίου (CaS), το οποίο αν βρίσκεται σε μεγάλες ποσότητες, δεν μπορεί να περάσει εξολοκλήρου στη φάση της σκουριάς, με αποτέλεσμα να υπάρχει κίνδυνος να φράξει τη ροή και να γίνει επιστροφή του χυτηρίου.

Η αποξείδωση της σκουριάς και κατά επέκταση του μετάλλου (το μέταλλο και η σκουριά βρίσκονται σε θερμοδυναμική ισορροπία), γίνεται, εκτός από τη ρίψη σιδηροκραμάτων, και με διαδοχικές ρίψεις ανθρακασβεστίου (CaC_2), το οποίο, σημειωτέον, έχει την ιδιότητα να μαλακώνει τη σκουριά, σύμφωνα με την αντίδραση: $CaC_2 + FeO = CaO + Fe + CO$. Με την αντίδραση, εκτός από αποξείδωση, πραγματοποιείται επαναφορά μετάλλου από τη σκουριά στη μεταλλική φάση καθώς επίσης και αφρισμός της σκουριάς, αφού παράγεται μονοξείδιο του άνθρακα.

Η αποξείδωση του τηγμένου μετάλλου, εκτός από το ότι ευνοεί την αποθείωση, συντελεί στην ανάκτηση των κραματικών στοιχείων, αποφεύγεται ο βρασμός (αντίδραση άνθρακα - οξυγόνου) κατά τη χύτευση και μειώνεται στο ελάχιστο το πορώδες από φουσκάλες οξυγόνου στο μέταλλο, όταν αυτό αργότερα στερεοποιηθεί. Οι κυριότερες αντιδράσεις αποξείδωσης που μπορούν να λάβουν χώρα στο θερμαινόμενο κάδο είναι:

- Αποξείδωση με Si , προερχόμενο από τη ρίψη σιδηροπυριτίου ($FeSi$): $Si + 2O = SiO_2$ (χαλαζιακή άμμος)
- Αποξείδωση με Mn , προερχόμενο από τη ρίψη σιδηρομαγγανίου ($FeMn$): $Mn + O = MnO$ (οξείδιο του μαγγανίου)

- Αποξείδωση με πυρίτιο και μαγγάνιο, προερχόμενο από τη ρίψη των παραπάνω σιδηροκραμάτων. Η αντίδραση αυτή προκύπτει από την πρόσθεση των δυο παραπάνω αντιδράσεων: $Si + 2MnO = 2Mn + SiO_2$.
- Αποξείδωση με αλουμίνιο (Al): $2Al + 3O = Al_2O_3$ (αλουμίνα)
- Αποξείδωση με ασβέστιο (Ca): $Ca + O = CaO$ (ασβέστης)
- Αποξείδωση με ασβεστοπυρίτιο (CaSi): $CaSi + 3O = CaO.SiO_2$.

Τα αποξειδωτικά έχουν το καθένα διαφορετική συμπεριφορά και δράση. Ένα αποξειδωτικό δεν αρκεί να έχει καλή αποξειδωτική δράση, αλλά πρέπει να εκπληρώνει και τις παρακάτω απαιτήσεις:

- Πρέπει να διαλύεται γρήγορα και καλά μέσα στο τήγμα, ώστε να μην αφήνει αδιάλυτα κατάλοιπα μέσα στο χάλυβα. Η παρουσία γωνιωδών τεμαχιδίων σιδηροπυριτίου εμφανίζεται συχνά μέσα σε χάλυβες που δεν αποξειδώθηκαν σωστά και αποτελούν αφορμή θραύσης από κόπωση.
- Τα προϊόντα της αποξείδωσης, δηλαδή τα παραγόμενα οξείδια, πρέπει να ανεβαίνουν εύκολα στην επιφάνεια και να αποχωρίζονται στον κάδο, διαφορετικά θα δημιουργήσουν επικίνδυνα μη μεταλλικά εγκλείσματα στο μέταλλο, όταν αυτό αργότερα στερεοποιηθεί. Στην πράξη, βέβαια, κάποια οξείδια παγιδεύονται στο μέταλλο, καθώς είναι αδύνατον να πετύχουμε πλήρη επίπλευση των οξειδίων.

Το Mn είναι σχετικά ασθενές αποξειδωτικό μέσο. Η αποξείδωση με Mn οδηγεί σε μίγματα οξειδίων σε υγρή κατάσταση. Η δράση του, βέβαια, περιορίζεται στο στάδιο της απόψυξης και στερεοποίησης του τήγματος, καθώς δεν έχει μεγάλη δραστηριότητα σε υψηλές θερμοκρασίες. Είναι όμως ισχυρό κραματικό στοιχείο, έχει πολύ καλή επίδραση στις μηχανικές ιδιότητες του χάλυβα, γι αυτό προστίθεται σε μεγάλες αναλογίες.

Το Si είναι ισχυρότερο αποξειδωτικό μέσο σε σχέση με το Mn και δρα ακόμα και σε υψηλές θερμοκρασίες. Η αποξείδωση με πυρίτιο οδηγεί κατά κύριο λόγο σε στερεά προϊόντα, μπορεί, βέβαια, να οδηγήσει και σε υγρά πυριτικά άλατα του σιδήρου, αν το χυτήριο δεν είναι πολύ οξειδωμένο, με προσθήκη μικρής ποσότητας $FeSi$.

Η συνδυασμένη αποξείδωση με Si και Mn παρουσιάζει περισσότερα πλεονεκτήματα από ότι αν χρησιμοποιηθεί μονάχα πυρίτιο, καθώς οδηγεί σε χαμηλότερη συγκέντρωση οξυγόνου στο τήγμα, παρά το γεγονός ότι το πυρίτιο είναι πολύ ισχυρότερο αποξειδωτικό από ότι το μαγγάνιο. Το γεγονός αυτό αποδείχθηκε για πρώτη φορά από τους *Korber* και *Oelsen* σε μια εργασία τους σχετικά με τις αντιδράσεις του πυριτίου και του μαγγανίου σε συστήματα σιδήρου — σκουριάς. Όταν το πυρίτιο και το μαγγάνιο αντιδρούν ταυτόχρονα με το οξυγόνο στο χάλυβα πάνω από μια μεγάλη περιοχή συστάσεων, το προϊόν [15] της αντίδρασης είναι κυρίως υγρή μαγγανιοπυριτική σκουριά, όπου το SiO_2 έχει χαμηλή ενεργότητα (με αποτέλεσμα να περιορίζεται η αναγωγή του SiO_2) και συνεπώς, για μια δοσμένη περιεκτικότητα πυριτίου, το παραμένον οξυγόνο στο διάλυμα είναι μικρότερο από εκείνο

που θα παρέμενε με την παρουσία ίσης περιεκτικότητας στερεού SiO_2 , δηλαδή αν αποξειδωνόταν μόνο με πυρίτιο[15].

Η αποτελεσματικότητα του μαγγανίου στην αύξηση της αποξειδωτικής ικανότητας του πυριτίου μειώνεται με την αύξηση της περιεκτικότητας του πυριτίου. Για δοσμένες περιεκτικότητες, το προϊόν της αποξείδωσης είναι ετερογενές μίγμα τηγμένης πυριτικής σκουριάς και στερεού SiO_2 . Όσο το προστιθέμενο πυρίτιο αυξάνει, περισσότερο στερεό SiO_2 σχηματίζεται σε βάρος του MnO , μέχρις ότου το προϊόν αποξείδωσης είναι καθαρό SiO_2 . Κάτω από αυτές τις συνθήκες, το Mn δε λαμβάνει πλέον μέρος στην αποξείδωση. Περαιτέρω αύξηση στην προσθήκη του πυριτίου ενισχύει ελάχιστα την αποξείδωση, ενώ προκαλεί αναγωγή του MnO , αυξάνοντας έτσι την περιεκτικότητα του λουτρού σε Mn [15].

Η ιδανική αναλογία των δυο αυτών αποξειδωτικών, όταν χρησιμοποιούνται μαζί στο στάδιο της αποξείδωσης είναι $Mn/Si = 3 - 3,5/1$. Στην αναλογία αυτή δίνει την ελάχιστη δυνατή σκουριά, καθώς σε μικρότερες αναλογίες (π.χ. 2-2,5/1) είναι φανερό πως μπορεί να δημιουργήσει μεγάλη ποσότητα σκουριάς από επανοξείδωση κατά τη διαδικασία της χύτευσης (λόγω της αυξημένης ενεργότητας του στερεού SiO_2 σε σχέση με την ενεργότητα της τηγμένης πυριτικής σκουριάς) και να δημιουργήσει προβλήματα [15].

Σε γενικές γραμμές, η καθαρότητα του παραγόμενου χάλυβα εξαρτάται πολύ από τη φύση των σχηματιζόμενων προϊόντων αποξείδωσης. Επειδή τα υγρά οξείδια συσσωματώνονται και διαχωρίζονται ευκολότερα από το υγρό μέταλλο συγκριτικά με τα διασκορπισμένα στερεά, οι προσθήκες του πυριτίου και του μαγγανίου σαν αποξειδωτικά πρέπει να καθορίζονται ώστε να δίνουν υγρά προϊόντα αποξείδωσης [15].

Το Al είναι ισχυρότατο αποξειδωτικό μέσο και, συνεπώς, η αποξείδωση με Al είναι πολύ δραστηκή και δεσμεύει, πρακτικά, όλο το οξυγόνο, γι αυτό και χρησιμοποιείται για την παραγωγή χάλυβα πολύ υψηλής ποιότητας. Το μειονέκτημά του είναι ότι σχηματίζει λεπτότατα στερεά προϊόντα (εγκλείσματα) Al_2O_3 , τα οποία εναποτίθενται και υφίστανται πυροσυσσωμάτωση (*sintering*), ενώνονται μεταξύ τους με ισχυρές δυνάμεις συνοχής (περίπου διπλάσιες από αυτές που ενώνονται τα μόρια των οξειδίων του πυριτίου) και δεν μπορούν να απομακρυνθούν, πράγμα που μπορεί να οδηγήσει στο να φράξουν τη ροή (αυτός είναι κι ένας από τους λόγους που προστίθεται και ασβέστιο). Γι αυτό το λόγο, η αποξείδωση με Al γίνεται, συνήθως, τελευταία, αφού γίνει προηγουμένως αποξείδωση με Mn και Si , ώστε να απομακρυνθεί το περισσότερο οξυγόνο με σχηματισμό προϊόντων αποξείδωσης που συσσωματώνονται και επιπλέον εύκολα[18]. Ένας άλλος λόγος που προστίθεται τελευταίο το Al είναι για να έρχεται σε επαφή με τον ατμοσφαιρικό αέρα όσο λιγότερο γίνεται, εφόσον είναι ισχυρό αποξειδωτικό. Κατά την ανατροπή το Al ρίχνεται σε μορφή *pellets*, ενώ στο lf ρίχνεται με μορφή γρεζιών αλουμινίου ή αλουμινικής σκουριάς, που είναι προϊόν κατεργασίας Al (προέρχεται από κάμινο τήξης Al) ή υπό μορφή σύρματος αλουμινίου.

Το Ca είναι πολύ χρήσιμο κατά την αποξείδωση, διότι, εκτός του ότι έχει μεγάλη χημική συγγένεια με το οξυγόνο και με το θείο, με συνέπεια να ευνοεί τη διεργασία της αποξείδωσης και, κατά συνέπεια, της αποθείωσης, έχει την ιδιότητα να ελαττώνει το σημείο τήξης της αλουμίνας (το οποίο είναι πολύ υψηλό) και, επίσης, να δίνει στην αλουμίνα σφαιρική μορφή (αυτό στην περίπτωση που αποξειδώνουμε με αλουμίνιο για την παραγωγή χάλυβα πολύ υψηλής ποιότητας). Το τελευταίο έχει πολύ μεγάλη σημασία, διότι μόνο στη μορφή αυτή (*pellets*) η αλουμίνα έχει την ιδιότητα να απομακρύνεται από το μέταλλο και να επιπλέει περνώντας στη φάση της σκουριάς. Στην αντίθετη περίπτωση, μπορεί να έχει αρνητικές συνέπειες, καθώς υπάρχει πιθανότητα να φράξει τη ροή (*nozzle clogging*) και να έχουμε επιστροφή του χυτηρίου. Γι' αυτό το λόγο, προστίθεται, συνήθως, καθαρό ασβέστιο υπό μορφή σιδηροκραμάτων (ασβεστοπυριτίου $CaSi$ και ασβεστοσιδήρου $CaFe$) για την τροποποίηση της μορφής των προαναφερθέντων συσσωματωμάτων. Η ποσότητα ασβεστίου που ρίχνεται κυμαίνεται από 0,15 έως 0,5kg/tn μπιγιέττας, ανάλογα με την ποιότητα του παραγόμενου χάλυβα. Η επιτυχία αυτής της διαδικασίας εξαρτάται από την ποσότητα της υπολειπόμενης αλουμίνας στο μέταλλο τη στιγμή της ρίψης του ασβεστίου. Απαραίτητες προϋποθέσεις είναι:

- Η γρηγορότερη δυνατή αποξείδωση με αλουμίνιο στον κάδο.
- Καλή ανάδευση του λουτρού, το οποίο, φυσικά, πρέπει να βρίσκεται κάτω από μια καλά αποξειδωμένη, βασική και ρευστή σκουριά, ούτως ώστε να έχουμε σωστή κατανομή των ψηγμάτων της αλουμίνας.
- Ρίψη των σιδηροκραμάτων του ασβεστίου όσο πιο αργά γίνεται για να έρθει σε επαφή όσο λιγότερο γίνεται με τον ατμοσφαιρικό αέρα, καθότι είναι ισχυρό αποξειδωτικό.
- Καλή προστασία από την επανοξείδωση κατά τη διαδικασία της χύτευσης με τη χρήση ειδικών κεραμικών πυρίμαχων σωλήνων, όπως θα δούμε στη συνέχεια.

Με τη διαδικασία αυτή, όλα τα εγκλείσματα παραμένουν σε σφαιρική μορφή και κατά τη διάρκεια της έλασης, με την προϋπόθεση ότι η περιεκτικότητα σε θείο είναι χαμηλή (κάτω από 50ppm). Με τον τρόπο αυτό, το παραγόμενο προϊόν έχει πολύ καλές και ομοιόμορφες σε όλες τις διευθύνσεις του μηχανικές ιδιότητες και είναι κατάλληλο για ένα ευρύ πεδίο εφαρμογών. Συνήθως, για την αποξείδωση του χυτηρίου χρησιμοποιείται συνδυασμός αποξειδωτικών:

- Περίσσεια πυριτίου (Si) οδηγεί σε μεγάλη ποσότητα χαλαζιακής άμμου και, συνεπώς, σε υαλώδη σκουριά.
- Περίσσεια ασβεστίου (Ca) οδηγεί σε μεγάλη ποσότητα ασβέστη, που έχει υψηλό σημείο τήξεως και σκληραίνει τη σκουριά.
- Περίσσεια αλουμινίου (Al) δημιουργεί λευκή σκόνη με πολύ υψηλό σημείο τήξεως με σχήμα κρυσταλλικό, με αποτέλεσμα να είναι δύσκολο να συσφαιρωθεί και να απομακρυνθεί από το μέταλλο.

Σε περιπτώσεις που η σκουριά είναι πολύ ρευστή, ρίχνεται CaO προκειμένου να σκληρύνει, ενώ, αντίθετα, αν είναι πολύ σκληρή, ρίχνεται CaF_2 για να μειωθεί το ιξώδες της. Από τα

παραπάνω συμπεραίνουμε ότι η ποσότητα του ασβέστη που ρίχνεται στον κάδο δεν είναι ανεξάρτητη αλλά έχει αργυραδάμαντα, καθώς ο πρώτος σκληραίνει τη σκουριά, πρέπει να ριφθεί και αργυραδάμας προκειμένου να αυξηθεί η ρευστότητά της, έτσι ώστε να μπορεί να υπάρχει μεταφορά μάζας από το μέταλλο στη σκουριά. Στις περιπτώσεις που αποξειδώνουμε με αλουμίνιο, η σχηματιζόμενη αλουμίνα αντιδρά με τον ασβέστη δίνοντας $CaO \cdot Al_2O_3$, ένωση με χαμηλό σημείο τήξεως. Η αναλογία αργυραδάμαντα και αλουμίνας πρέπει να είναι περίπου 3/1.

Κατά διαστήματα, ελέγχεται με οπτική παρατήρηση το χρώμα της σκουριάς. Μαύρο χρώμα υποδηλώνει σκουριά οξειδωμένη και ρευστή, ενώ όταν η σκουριά ασπρίζει, σημαίνει ότι είναι αποξειδωμένη και βασική και μπορεί να αποθιώσει. Στο σημείο αυτό της διαδικασίας, λαμβάνονται και τα αντίστοιχα, προς ανάλυση, δείγματα σκουριάς If.

Οι διορθώσεις στην περιεκτικότητα των κραματικών στοιχείων του χάλυβα επιτυγχάνονται με τη ρίψη σιδηροκραμάτων από σιλό και πετρελαϊκού κωκ ή γραφίτη ενανθράκωσης χειρωνακτικά στο λουτρό.

Πίνακας 3.4: Διορθωτικές ενέργειες ανάλογα με το αποτέλεσμα της χημικής ανάλυσης.

Ανάλυση
Ο C , το Mn και το Si είναι χαμηλότερα από τα όρια προδιαγραφής.
Ενέργεια
Ρίψη γραφίτη και πυριτομαγγανίου ($SiMn$) ή σιδηροπυριτίου ($FeSi$).
Συχνότητα
Συχνά
Ανάλυση
Το χυτήριο περιέχει υψηλό ποσοστό S
Ενέργεια
Ρίψη μίγματος CaO και CaF_2 για δημιουργία βασικής σκουριάς.
Συχνότητα
Συχνά

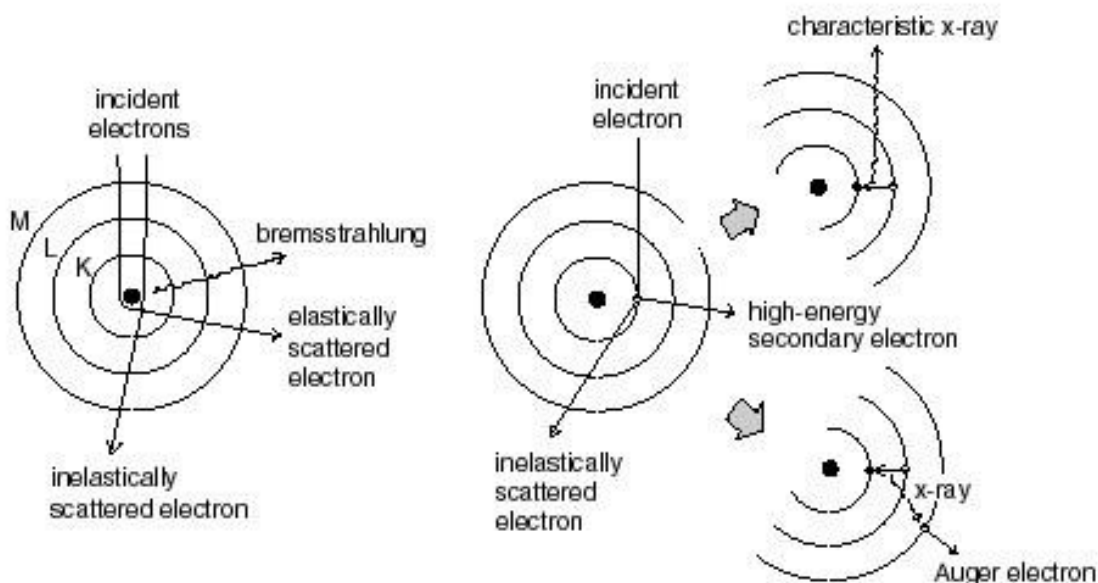
Κεφάλαιο 4^ο: Τεχνική ανάλυσης με Φθορισμό ακτίνων-x (XRF) στο ΕΠΤ-ΕΜΠ

4.1. Ακτίνες -x

Είναι γνωστό ότι οι ακτίνες-X παράγονται από δύο μηχανισμούς (Σχ.4.1):

- εκπομπή φωτονίων που προκύπτουν από την επιβράδυνση ηλεκτρονίων, όταν αυτά προσεγγίσουν τον πυρήνα ενός ατόμου (ακτινοβολία πέδησης)
- εκπομπή φωτονίων λόγω της αποδιέγερσης ενός διεγερμένου ή ιονισμένου ατόμου (χαρακτηριστική ακτινοβολία).

Η εκπομπή χαρακτηριστικής ακτινοβολίας θα μπορούσε επίσης να προκύψει και ως αποτέλεσμα ενός τύπου ραδιενεργού διάσπασης που είναι γνωστή ως σύλληψη ηλεκτρονίου (Electron Capture, EC), κατά τον οποίο ένα ηλεκτρόνιο της στιβάδας K συλλαμβάνεται από τον πυρήνα του ατόμου του, με αποτέλεσμα τον ιονισμό του ατόμου. Ως επακόλουθο του ιονισμού εκπέμπεται χαρακτηριστική ακτινοβολία-X του ατόμου.



Σχήμα 4.1: Ακτινοβολία πέδησης (αριστερά). Χαρακτηριστικές ακτίνες-X (δεξιά).

4.1.1. Ακτινοβολία πέδησης

Όταν ένα ηλεκτρόνιο βρεθεί πολύ κοντά στον πυρήνα ενός ατόμου, είναι δυνατό να χάσει μέρος ή και ολόκληρη την κινητική του ενέργεια. Το ηλεκτρόνιο επιβραδύνεται, καθώς

δέχεται ισχυρές ηλεκτρικές δυνάμεις Coulomb από τον θετικά φορτισμένο πυρήνα, με αποτέλεσμα τη μείωση της κινητικής του ενέργειας και αλλαγή (κάμψη) της ευθύγραμμης πορείας του. Σύμφωνα με την αρχή της διατήρησης της ενέργειας, η κινητική ενέργεια που χάνει το ηλεκτρόνιο μετατρέπεται σε φωτόνιο ίσης ενέργειας. Τα παραγόμενα φωτόνια συνιστούν τη λεγόμενη ακτινοβολία πέδησης (braking radiation) ή λευκή ακτινοβολία (white radiation).

Το πόσο κοντά στον πυρήνα θα πλησιάσει το εισερχόμενο ηλεκτρόνιο θα καθορίσει και το ποσοστό της κινητικής ενέργειας που θα χάσει (δηλαδή την ενέργεια του εκπεμπόμενου φωτονίου), εφόσον η ελκτική δύναμη Coulomb αυξάνει αντιστρόφως ανάλογα με το τετράγωνο της απόστασης των φορτίων. Όταν το ηλεκτρόνιο χάσει ολόκληρη την κινητική του ενέργεια, τότε εκπέμπεται ακτίνα-Χ με τη μέγιστη ενέργεια. Επειδή τα φωτόνια που προκύπτουν από την παραπάνω διαδικασία είναι δυνατό να έχουν οποιαδήποτε ενέργεια, από 0 keV έως την ενέργεια του αρχικού ηλεκτρονίου, η ακτινοβολία αυτή παρουσιάζει συνεχές φάσμα και για τι λόγο αυτό ονομάζεται και συνεχής ακτινοβολία (continuum radiation).

4.1.2. Χαρακτηριστική ακτινοβολία

Όταν ένα φορτισμένο σωματίδιο ή ένα φωτόνιο αλληλοεπιδράσει με ένα ηλεκτρόνιο του ατόμου, έχοντας ενέργεια μεγαλύτερη ή ίση από την ενέργεια σύνδεσης (binding energy) του ηλεκτρονίου του ατόμου, το ηλεκτρόνιο του ατόμου θα φύγει από την θέση του, πηγαίνοντας σε άλλη στιβάδα (διέγερση του ατόμου) ή θα διαφύγει εντελώς από το άτομο (ιονισμός του ατόμου). Σε κάθε περίπτωση, το άτομο βρίσκεται σε κατάσταση αστάθειας και επιστρέφει στη αρχική του κατάσταση, με μία από τις δύο διαδικασίες που περιγράφονται παρακάτω και έχουν ως κοινό σημείο τη μεταφορά ηλεκτρονίου από μία από τις εξωτερικές στιβάδες ώστε να καλυφθεί το κενό.

Η πρώτη πιθανή διαδικασία ακολουθείται από εκπομπή ακτίνας-Χ. Η ενεργειακή διαφορά μεταξύ της αρχικής και τελικής ενέργειας του μεταφερόμενου ηλεκτρονίου ισούται με την ενέργεια του παραγόμενου φωτονίου. Η ακτινοβολία που παράγεται από αυτή τη διαδικασία ονομάζεται χαρακτηριστική ακτινοβολία (characteristic radiation), καθώς η τιμή της ενέργειας του φωτονίου είναι άμεσα εξαρτώμενη των ενεργειών των στιβάδων του εκάστοτε ατόμου. Το φαινόμενο αυτό ονομάζεται φθορισμός (fluorescence).

Για κάθε στοιχείο του περιοδικού πίνακα υπάρχουν μία σειρά από χαρακτηριστικές ακτίνες-Χ. Αυτό γίνεται ευκόλως αντιληπτό βάσει των δυνατών ηλεκτρονιακών μεταβάσεων μέσα στο εκάστοτε άτομο. Κάθε τροχιά (στιβάδα) χαρακτηρίζεται από ένα κβαντικό αριθμό n και ένα γράμμα. Για παράδειγμα, η κοντινότερη στον πυρήνα τροχιά χαρακτηρίζεται από τον κβαντικό αριθμό $n = 1$ και το γράμμα K, η επόμενη από τον $n = 2$ και το γράμμα L κ.ο.κ. Οι μεταπτώσεις ηλεκτρονίων που καταλήγουν στη στιβάδα K συνοδεύονται από χαρακτηριστικές ακτίνες-Χ που ονομάζονται K ακτίνες (ή γραμμές), αυτές που καταλήγουν

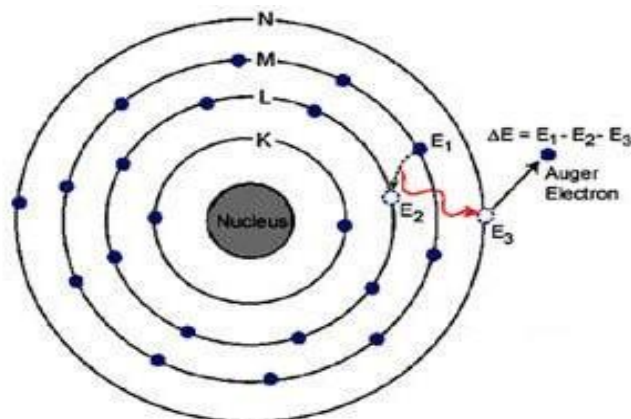
στη στιβάδα L ονομάζονται L γραμμές και ομοίως συμβαίνει με τις υπόλοιπες στιβάδες. Εάν το ηλεκτρόνιο μεταπέσει από τη στιβάδα L στην K οι χαρακτηριστική ονομάζεται K_{α} , αν η μετάπτωση γίνει από την M στην K, ονομάζεται K_{β} κ.ο.κ. Γνωρίζοντας πως οι περισσότερες ενεργειακές στάθμες (στιβάδες) περιέχουν υποστάθμες (υποστιβάδες), η ονομασία μίας χαρακτηριστικής ακτίνας-X, που εκπέμπεται όταν ένα ηλεκτρόνιο μεταπέσει από την πρώτη υποστιβάδα της στιβάδας L στην K είναι $K_{\alpha 1}$. Με αυτόν τον τρόπο κάθε χαρακτηριστική ακτίνα-X έχει ένα συγκεκριμένο όνομα.

Σε κάθε περίπτωση, οι ακτίνες K ενός στοιχείου έχουν μεγαλύτερη ενέργεια από τις ακτίνες L, οι οποίες με τη σειρά τους έχουν μεγαλύτερη ενέργεια από τις M κ.ο.κ. Μέσα σε μία ομάδα ακτίνων, για παράδειγμα ανάμεσα στις L, η L_{α} είναι μικρότερης ενέργειας από την L_{β} . Ομοίως, η $L_{\alpha 1}$ είναι μικρότερης ενέργειας από τη $L_{\alpha 2}$ κ.ο.κ.

Μία δεύτερη πιθανή διαδικασία αποδιέγερσης του ατόμου δεν απαιτεί την παραγωγή φωτονίου, σε αυτή την περίπτωση η αποδιέγερση γίνεται με εκπομπή άλλου ηλεκτρονίου από το άτομο. Στην περίπτωση αυτή, η ενεργειακή διαφορά μεταξύ των δύο στιβάδων μεταφέρεται σε ένα ασθενέστερα συνδεδεμένο ηλεκτρόνιο του ατόμου το οποίο και εκπέμπεται, όπως φαίνεται στο Σχ.1.2. Το φαινόμενο είναι γνωστό ως φαινόμενο Auger (Auger effect), και τα εκπεμπόμενα ηλεκτρόνια λέγονται ηλεκτρόνια Auger (Auger electrons). Γενικά, η πιθανότητα να πραγματοποιηθεί το φαινόμενο

Auger αυξάνεται, καθώς μειώνεται η διαφορά των ενεργειών των δύο στιβάδων. Η πιθανότητα μεγιστοποιείται για άτομα χαμηλού ατομικού αριθμού Z.

Σε ορισμένες περιπτώσεις στοιχείων σε συγκεκριμένες περιοχές του περιοδικού πίνακα είναι δυνατόν να συμβεί ένα άλλο φαινόμενο γνωστό ως μετάβαση Coster-Kronig (Coster-Kronig transition). Εδώ το κενό που αφήνει το ηλεκτρόνιο συμπληρώνεται από ένα ηλεκτρόνιο της ίδιας όμως στιβάδας, αλλά διαφορετικής υποστιβάδας υψηλότερης ενέργειας. Στην περίπτωση που το ηλεκτρόνιο που εκπεμφθεί ανήκει στην ίδια υποστιβάδα η μετάβαση αναφέρεται ως υπερ-μετάβαση Coster-Kronig (super Coster-Kronig transition).



Σχήμα 4.2: Φαινόμενο Auger.

4.1.3. Χαρακτηριστική ακτινοβολία λόγω σύλληψης ηλεκτρονίου

Η σύλληψη ηλεκτρονίου (EC) είναι ένας ανταγωνιστικός μηχανισμός της διάσπασης β^+ και πραγματοποιείται σε ασταθείς πυρήνες μεγάλου αριθμού πρωτονίων. Ειδικότερα, όταν η επιπλέον ενέργεια ενός πυρήνα είναι μικρότερη από 1.022MeV , τότε ο κυρίαρχος μηχανισμός είναι η σύλληψη ηλεκτρονίου. Σε αυτή την περίπτωση, ένα πρωτόνιο του πυρήνα απορροφά ένα ηλεκτρόνιο της στιβάδας K ή της στιβάδας L (σπανιότερα) παράγοντας ένα νετρόνιο και ένα νεutrino του ηλεκτρονίου (electron neutrino). Το άτομο μετά τη σύλληψη του ηλεκτρονίου από τον πυρήνα είναι διεγερμένο, καθώς υπάρχει κενό σε μία από τις εσωτερικές στιβάδες. Όταν το άτομο αποδιεγερθεί, με συμπλήρωση της στιβάδας από ηλεκτρόνιο εξωτερικής στιβάδας, τότε εκπέμπεται είτε χαρακτηριστική ακτίνα-X είτε ηλεκτρόνιο Auger (Σχ.4.2).

4.2. Οι αλληλεπιδράσεις των ακτίνων – X με την ύλη

Οι ακτίνες-X, πραγματοποιούν με την ύλη τις ίδιες αλληλεπιδράσεις που πραγματοποιούν και τα φωτόνια- γ :

- φωτοηλεκτρικό φαινόμενο
- ελαστική σκέδαση
- μη ελαστική σκέδαση

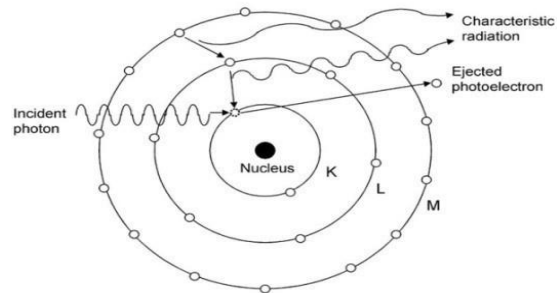
Η αλληλεπίδραση της δίδυμης γένεσης δεν αναφέρεται παραπάνω, καθώς απαιτεί ενέργεια φωτονίων υψηλότερη από 1.022MeV , η οποία είναι πολύ υψηλότερη από τις ενέργειες τις χαρακτηριστικής ακτινοβολίας-X αλλά και τις ενέργειες που συνήθως λειτουργούν οι μηχανές ακτίνων-X. Προφανώς, σε εφαρμογές υψηλών ενεργειών, όπως σε ακτίνες-X που παράγονται σε ιατρικούς επιταχυντές η δίδυμη γένεση είναι μία αλληλεπίδραση η οποία μπορεί να είναι πολύ σημαντική.

4.2.1. Φωτοηλεκτρικό φαινόμενο

Το φωτοηλεκτρικό φαινόμενο (Σχ.4.3) είναι η αλληλεπίδραση ενός φωτονίου (Incident photon) με ηλεκτρόνιο ισχυρά συνδεδεμένο στο άτομο, δηλαδή ηλεκτρόνιο εσωτερικής στιβάδας (συνήθως της στιβάδας K). Η αλληλεπίδραση αυτή έχει ως αποτέλεσμα την εκπομπή του ηλεκτρονίου από το άτομο. Το ηλεκτρόνιο αυτό συχνά ονομάζεται φωτοηλεκτρόνιο (photoelectron). Εάν η ενέργεια του φωτονίου είναι E_γ και η ενέργεια του ηλεκτρονίου είναι E_σ , τότε το φωτοηλεκτρόνιο θα έχει κινητική ενέργεια $T = E_\gamma - E_\sigma$.

Όσο μεγαλύτερη είναι η ενέργεια του φωτονίου σε σχέση με την ενέργεια σύνδεσης του ηλεκτρονίου, τόσο μικρότερη είναι η πιθανότητα πραγματοποίησης του φαινομένου. Γενικότερα, όταν η ενέργεια του φωτονίου είναι μεγαλύτερη από την ενέργεια σύνδεσης μίας στιβάδας, αλλά παραπλήσια της, τότε το φωτόνιο θα αλληλοεπιδράσει με ηλεκτρόνιο αυτής

της στιβάδας. Μετά την αλληλεπίδραση το άτομο βρίσκεται να είναι ιονισμένο, με αποτέλεσμα τη μεταφορά ενός ηλεκτρονίου από εξωτερική στιβάδα και συνεπώς ακολουθεί και εκπομπή και χαρακτηριστικής ακτινοβολίας-Χ.



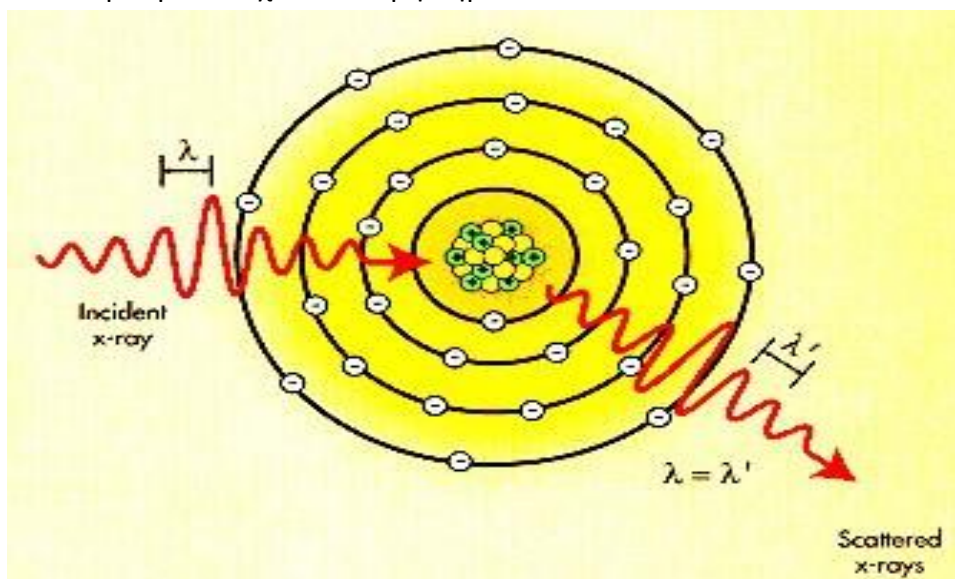
Σχήμα 4.3: Φωτοηλεκτρικό φαινόμενο.

4.2.2. Ελαστική σκέδαση (Rayleigh scattering)

Η ελαστική σκέδαση (Σχήμα 4.4) είναι μία αλληλεπίδραση κατά την οποία τα φωτόνια σκεδάζονται από τα εξωτερικά ηλεκτρόνια του ατόμου και κατά τη διάρκεια της οποίας το άτομο δεν ιονίζεται. Η ενέργεια απορροφάται από το άτομο και επανεκπέμπεται, με τη μορφή φωτονίου της ίδιας ενέργειας με το αρχικό και παραπλήσιας διεύθυνσης.

Η ελαστική σκέδαση, που ονομάζεται και σκέδαση Rayleigh έχει αξιόλογη πιθανότητα εμφάνισης για φωτόνια χαμηλής ενέργειας ($< 10\text{keV}$) που προσπίπτουν σε υλικό υψηλού ατομικού αριθμού Z .

Επισημαίνεται ότι, για τις χαρακτηριστικές ακτίνες-Χ πολλών υλικών, καθώς και ένα μεγάλο μέρος του φάσματος των ακτίνων-Χ που εκπέμπονται από μία μηχανή ακτίνων-Χ, το φαινόμενο αυτό μπορεί να έχει ιδιαίτερη σημασία.

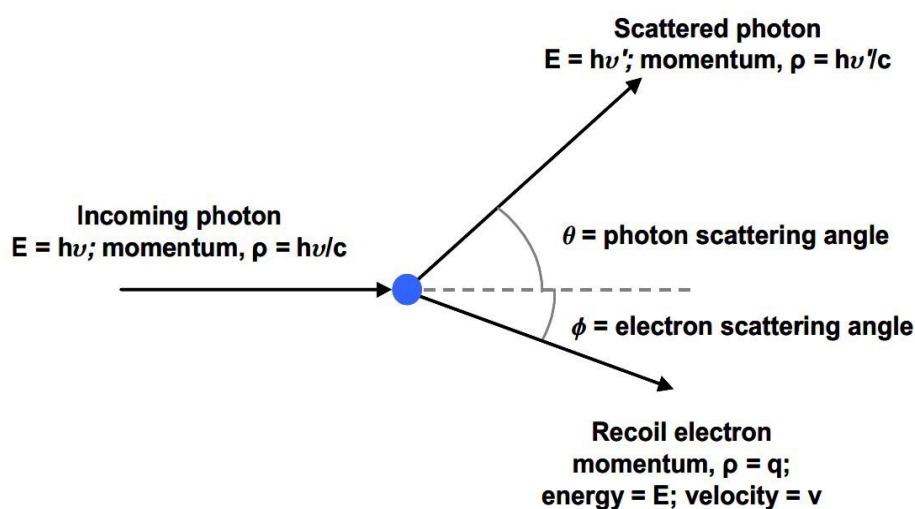


Σχήμα 4.4: Ελαστική σκέδαση φωτονίου.

4.2.3. Μη ελαστική σκέδαση (Compton scattering)

Η σκέδαση Compton (Σχήμα 4.5) ή μη-ελαστική σκέδαση, είναι η αλληλεπίδραση ενός φωτονίου με ένα περιφερειακό ηλεκτρόνιο (ασθενώς συνδεδεμένο με το άτομο). Αν E_i και E_s οι ενέργειες του προσπίπτοντος και του σκεδαζόμενου φωτονίου αντίστοιχα, τότε το ηλεκτρόνιο διαφεύγει από το άτομο έχοντας κινητική ενέργεια $T = E_i + E_s$. Το ηλεκτρόνιο που διαφεύγει ονομάζεται συνήθως ηλεκτρόνιο Compton.

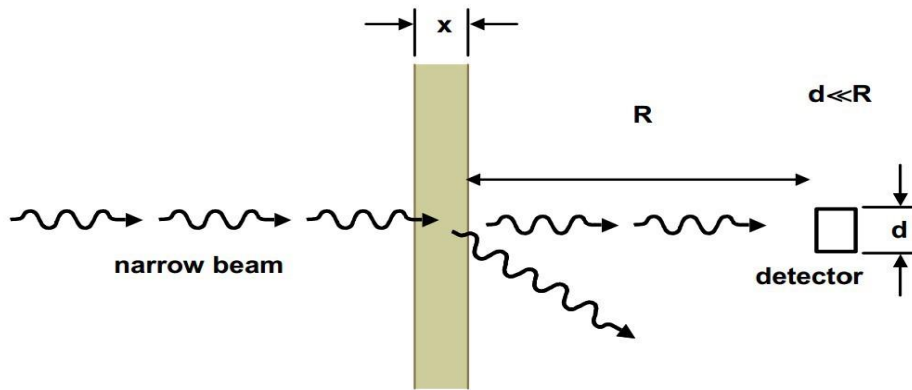
Κατά τη σκέδαση Compton το σκεδαζόμενο φωτόνιο έχει διαφορετική ενέργεια από το προσπίπτον. Για χαμηλές ενέργειες φωτονίων (έως λίγες δεκάδες keV) η γωνία των σκεδαζόμενων φωτονίων είναι περί τις 90° , ενώ για πολύ υψηλές ενέργειες, τα σκεδαζόμενα φωτόνια έχουν κατά το πλείστον διεύθυνση παρόμοια με αυτή των προσπιπτόντων.



Σχήμα 4.5: Μη ελαστική σκέδαση και χαρακτηριστικά μεγέθη.

4.2.4. Εξασθένηση των ακτίνων -X στην ύλη

Όπως αναφέρθηκε προηγουμένως, ένα φωτόνιο (π.χ. μία ακτίνα-X) καθώς διεισδύει σε ένα υλικό αλληλοεπιδρά με αυτό με μία σειρά από μηχανισμούς, με συνέπεια την εξαφάνισή του, την απώλεια της ενέργειάς του μέσα στο υλικό και την παραγωγή δευτερογενούς ακτινοβολίας (Σχήμα 4.6). Το φαινόμενο κατά το οποίο μία δέσμη φωτονίων η οποία προσπίπτει σε ένα υλικό, εξέρχεται από αυτό με μειωμένο αριθμό φωτονίων λέγεται εξασθένηση της δέσμης.



Σχήμα 4.6: Διέλευση ακτίνων-Χ διά μέσου απορροφητή σε σχήμα πλάκας.

4.3. Ανάλυση με Φθορισμό ακτίνων - Χ

Όπως προαναφέρθηκε, η εκπομπή χαρακτηριστικής ακτινοβολίας-Χ, από ένα άτομο το οποίο έχει προηγουμένως βρεθεί για οποιοδήποτε λόγο σε κατάσταση διέγερσης ή ιονισμού, ονομάζεται φθορισμός. Στις παραγράφους που ακολουθούν, παρουσιάζεται με λεπτομέρεια μία εφαρμογή του φαινομένου του φθορισμού των ακτίνων-Χ, η τεχνική φθορισμού των ακτίνων-Χ (X-Ray Fluorescence, XRF) που αποτελεί και το εργαλείο ανάλυσης της παρούσης ΔΕ.

Η τεχνική XRF είναι μία αναλυτική τεχνική, η οποία στηρίζεται στο φθορισμό των ακτίνων-Χ. Ο φθορισμός των ακτίνων-Χ είναι το φαινόμενο κατά το οποίο άτομα που βρίσκονται σε κατάσταση διέγερσης ή ιονισμού, λόγω προηγούμενης αλληλεπίδρασής τους με σωματίδιο ή φωτόνιο επαρκούς ενέργειας, αποδιεγείρονται εκπέμποντας ακτίνες-Χ χαρακτηριστικής ενέργειας. Αυτή η χαρακτηριστική ακτινοβολία ονομάζεται και φθορίζουσα. Οι χαρακτηριστικές ακτίνες-Χ έχουν συγκεκριμένες ενέργειες για κάθε στοιχείο και γι αυτό αποτελούν την «ταυτότητα» των στοιχείων. Η χαρακτηριστική αυτή ακτινοβολία μπορεί να οδηγήσει στον προσδιορισμό των στοιχείων που υπάρχουν στο αναλυόμενο δείγμα.

Ανάλογα με το είδος της ακτινοβολίας που προκαλεί τη διέγερση των ατόμων του δείγματος, οι τεχνικές φθορισμού διακρίνονται στις εξής υποκατηγορίες:

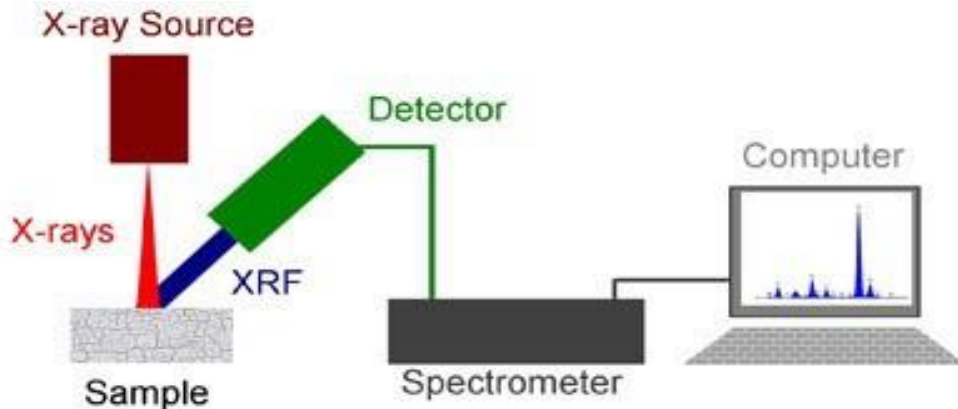
- XRF (X – Ray Fluorescence), όταν η διεγείρουσα ακτινοβολία είναι ακτίνες-Χ
- PIXE (Particle Induced X-ray Emission), όταν η διεγείρουσα ακτινοβολία είναι φορτισμένα σωματίδια – συνήθως δέσμη σωματιδίων από επιταχυντή

Επιπροσθέτως, η τεχνική XRF χωρίζεται σε δύο υποκατηγορίες ανάλογα με το αν ανιχνεύονται και αξιοποιούνται χαρακτηριστικές ενέργειες ή χαρακτηριστικά μήκη κύματος της ακτινοβολίας:

- Η μέθοδος EDXRF (Energy Dispersive XRF), στην οποία γίνεται καταγραφή και ανάλυση της ενέργειας των χαρακτηριστικών ακτίνων-Χ. Η τεχνική αυτή στηρίζεται στην αρχή διαχωρισμού και ανίχνευσης των χαρακτηριστικών ενεργειών των ακτίνων-Χ (Σχήμα 4.7).

- Η μέθοδος WDXRF (Wavelength Dispersive XRF), στην οποία γίνεται καταγραφή και ανάλυση του μήκους κύματος των φθορίζουσών ακτινοβολιών. Αυτή η τεχνική στηρίζεται στην περίθλαση των ακτίνων-X πάνω σε ειδικό κρύσταλλο, η οποία επιτρέπει την εκτίμηση του μήκους κύματος της ακτινοβολίας.

Η παρούσα ΔΕ περιορίζεται στη μέθοδο EDXRF, που για λόγους απλότητας στη συνέχεια θα αναφέρεται απλά ως XRF.



Σχήμα 4.7: Διάγραμμα απεικόνισης της μεθόδου EDXRF.

Σύμφωνα με τα παραπάνω, η τεχνική φθορισμού των ακτίνων-X οδηγεί στον ποσοτικό ή/και τον ποιοτικό προσδιορισμό των στοιχείων ή ιχνοστοιχείων που βρίσκονται στο προς ανάλυση δείγμα. Ο ποιοτικός (qualitative) προσδιορισμός επιτυγχάνεται με την ανάλυση του φάσματος των εκπεμπόμενων από το δείγμα ακτίνων-X και την απόδοση των σχηματιζόμενων φωτοκορυφών στις αντίστοιχες χαρακτηριστικές ενέργειες, οι οποίες εν συνεχεία οδηγούν σε συγκεκριμένα στοιχεία. Ο ποσοτικός (quantitative) προσδιορισμός επιτυγχάνεται με κατάλληλες βαθμονομήσεις και με χρήση πρότυπων υλικών αναφοράς και καταλήγει στον προσδιορισμό των συγκεντρώσεων των στοιχείων τα οποία καταρχήν ανιχνεύθηκαν ποιοτικά στο δείγμα.

Η τεχνική XRF ανήκει στις μη καταστροφικές μεθόδους ανάλυσης δειγμάτων, αφού το δείγμα δεν υφίσταται καμία αλλαγή στη χημική και ισοτοπική του σύσταση και δεν καθίσταται ραδιενεργό μετά το πέρας της ανάλυσης. Επίσης, είναι μια προσιτή μέθοδος από οικονομικής απόψεως, λόγω του σχετικά χαμηλού κόστους απόκτησης του απαιτούμενου εξοπλισμού. Ανάλογα με τον διαθέσιμο εξοπλισμό μπορεί να επιτυγχάνονται επίπεδα ανίχνευσης της τάξης μερικών ppm ή και ακόμα και χαμηλότερα.

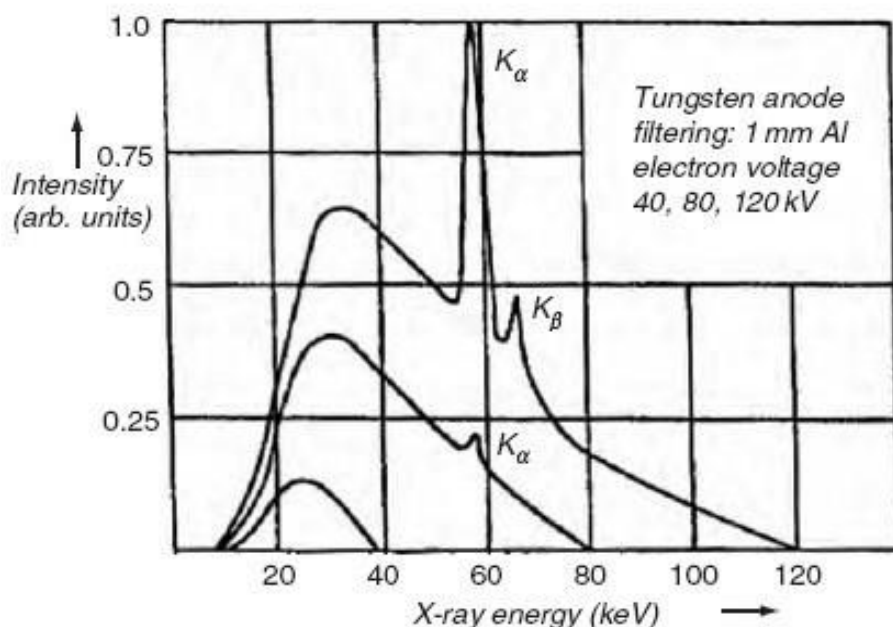
Τέλος, με την τεχνική XRF αναλύονται τόσο στερεά όσο και υγρά δείγματα. Οι βασικές συστατικές από τις οποίες αποτελείται μία διάταξη XRF είναι:

- η διάταξη παραγωγής της διεγείρουσας ακτινοβολίας-X (Θάλαμος ή μηχανή ακτίνων-x)
- η ανιχνευτική διάταξη της φθορίζουσας ακτινοβολίας
- η διάταξη συγκράτησης του δείγματος
- η διάταξη συλλογής και επεξεργασίας του φάσματος

4.3.1 Θάλαμος ακτίνων – Χ

Η λειτουργία των μηχανών ακτίνων-Χ στηρίζεται στις διάφορες αλληλεπιδράσεις των ηλεκτρονίων με την ύλη. Μέσα σε μία μηχανή ακτίνων-Χ εκπέμπονται ηλεκτρόνια από την κάθοδο τα οποία επιταχύνονται προς την άνοδο. Η επιτάχυνση της δέσμης των ηλεκτρονίων επιτυγχάνεται λόγω του ηλεκτρικού πεδίου που δημιουργείται μεταξύ της ανόδου και της καθόδου. Τα ηλεκτρόνια προσπίπτουν στην άνοδο, αλληλοεπιδρούν με τα άτομα του υλικού της και χάνουν ενέργεια μέσω μίας σειράς αλληλεπιδράσεων.

Καταρχήν, τα εκπεμπόμενα ηλεκτρόνια μπορούν να υποστούν ελαστική ή μη-ελαστική σκέδαση από τον πυρήνα των ατόμων της ανόδου ή οπισθοσκέδαση. Η ελαστική σκέδαση, η οποία δεν συνδέεται με ενεργειακές απώλειες, κυριαρχεί της μη-ελαστικής. Μόνο ένα σχετικά μικρό ποσοστό των εκπεμπόμενων ηλεκτρονίων πραγματοποιεί μη-ελαστικές σκεδάσεις. Κατά τις μη-ελαστικές σκεδάσεις που γίνονται με τα ηλεκτρόνια των ατόμων της ανόδου, μεταφέρεται σε αυτά ενέργεια. Οι συνηθέστερες μη-ελαστικές σκεδάσεις είναι οι συγκρούσεις με τα περιφερειακά ηλεκτρόνια, που συνοδεύονται από μικρή ενεργειακή απώλεια ανά σύγκρουση. Ωστόσο, μερικές φορές οι συγκρούσεις έχουν ως αποτέλεσμα ιονισμό εσωτερικής στιβάδας. Σε αυτή την περίπτωση, ένα ηλεκτρόνιο μιας άλλης στιβάδας συμπληρώνει το κενό, με συνέπεια την εκπομπή μίας ή περισσότερων ακτίνων-Χ. Αυτή η αλληλεπίδραση δημιουργεί τις χαρακτηριστικές αιχμές, ή γραμμικό φάσμα (linear spectrum) στο παραγόμενο φάσμα. Στο Σχήμα 4.8 δίνεται ένα τυπικό φάσμα μηχανής ακτίνων-Χ με άνοδο βολφραμίου (tungsten, W) για διάφορες τιμές διαφοράς δυναμικού.



Σχήμα 4.8: Τυπικό παραγόμενο φάσμα από μηχανή ακτίνων-Χ με άνοδο βολφραμίου.

Μία άλλη σημαντική αλληλεπίδραση είναι η επιβράδυνση των ηλεκτρονίων από το ισχυρό ηλεκτροστατικό πεδίο του πυρήνα, με συνέπεια την εκπομπή ακτινοβολίας πέδησης, που συνιστά το συνεχές φάσμα των ακτίνων-Χ.

Τελικά, το φάσμα των ακτίνων-Χ που παράγεται είναι μία επαλληλία του συνεχούς και του γραμμικού φάσματος. Η μορφή του φάσματος, η πυκνότητα εκπομπής ή ένταση (intensity) των φωτονίων συγκεκριμένης ενέργειας και η μέγιστη ενέργεια του συνεχούς φάσματος, εξαρτώνται από την τιμή της υψηλής τάσης U , ενώ η θέση των διακριτών αιχμών εξαρτάται από το υλικό της ανόδου. Για κάθε αιχμή, υπάρχει ένα κατώφλι ενέργειας διέγερσης, που είναι ίσο με την ενέργεια σύνδεσης της στιβάδας που κενώθηκε. Συνεπώς, για να εμφανιστεί μία αιχμή στο φάσμα πρέπει η διαφορά δυναμικού να υπερβαίνει αυτό το κατώφλι. Το πλήθος των ακτίνων-Χ που καταγράφονται κάτω από τις αντίστοιχες αιχμές είναι ανάλογο της υψηλής τάσης της μηχανής και του ρεύματος ηλεκτρονίων μεταξύ καθόδου και ανόδου.

Το σχετικά μικρό πλήθος φωτονίων του συνεχούς φάσματος στις χαμηλές ενέργειες, οφείλεται κυρίως στην αυτό-απορρόφηση των χαμηλής ενέργειας ακτίνων-Χ που εκπέμπονται από την άνοδο, αλλά και στην απορρόφηση των ακτίνων-Χ στο παράθυρο εξόδου της μηχανής, στον αέρα και στο παράθυρο εισόδου στον ανιχνευτή.

4.3.2. Ανιχνευτής ακτίνων-χ

Ο ανιχνευτής ακτίνων-χ δίνει τη δυνατότητα ανίχνευσης των φωτονίων που παράγονται κατά τον φθορισμό του αναλυόμενου δείγματος αλλά και τον διαχωρισμό τους βάσει της ενέργειας τους. Για την εφαρμογή της ανάλυσης με φθορισμό ακτίνων Χ χρησιμοποιούνται ημιαγωγοί ανιχνευτές πυριτίου λιθίου υπερυψηλής καθαρότητας, οι οποίοι είναι αποτέλεσμα μιας από τις πιο προσεκτικά ελεγχόμενες διαδικασίες κατασκευής παγκοσμίως. Ο ανιχνευτής ακτίνων-Χ είναι αναπόσπαστο μέρος ενός συστήματος ανίχνευσης ακτίνων Χ. Οι ανιχνευτές αυτοί καλύπτουν ένα φάσμα ενέργειας από μερικές εκατοντάδες eV έως και πάνω από 50keV. Επιπλέον, διαθέτουν δυνατότητα διάκρισης φωτονίων παραπλήσιων ενεργειών, ακόμη και για διαφορές της τάξης των 150-200 eV.

Σημαντική απαίτηση ενός ημιαγωγού ανιχνευτή είναι η διατήρηση του σε πολύ χαμηλή θερμοκρασία, κάτι που επιτυγχάνεται κατά κύριο λόγο με παθητικό σύστημα ψύξης υγρού αζώτου (LN_2).

Μια ανιχνευτική διάταξη με ημιαγωγό ανιχνευτή αποτελείται εν γένει – πέραν του ανιχνευτή – και από τα επιμέρους ηλεκτρονικά συστήματα (πυρηνικά ηλεκτρονικά), τα οποία είναι υπεύθυνα για την καταγραφή και επεξεργασία του ηλεκτρικού σήματος που δημιουργείται από την ανίχνευση της ακτινοβολίας όπως [20]:

- Τροφοδοτικό υψηλής τάσης (High Voltage Power Supply): που είναι απαραίτητο για την τροφοδοσία του ανιχνευτή.

- Προενισχυτής (preamplifier): ο οποίος ενισχύει το χαμηλό ηλεκτρικό σήμα του ανιχνευτή πριν τον κυρίως ενισχυτή. Είναι ενσωματωμένος με τον ανιχνευτή για να επιτευχθεί μείωση του ηλεκτρονικού θορύβου και αποτελεί τη μονάδα προσαρμογής μεταξύ ανιχνευτή (υψηλή αντίσταση) και καλωδίων (χαμηλή αντίσταση).
- Ενισχυτής (amplifier): Πρόκειται για ενισχυτή τύπου παλμών, ο οποίος ενισχύει και διαμορφώνει το ηλεκτρικό σήμα στην έξοδο του προενισχυτή, ώστε να αποκτήσει κατάλληλη μορφή για την εν συνεχεία επεξεργασία του σήματος.
- Διαχωριστής ύψους παλμών: δέχεται τους αναλογικούς παλμούς από τον ενισχυτή, απορρίπτοντας όσους είναι εκτός των ορίων που έχουν τεθεί.
- Καταμετρητής: χρησιμοποιείται για την καταγραφή των παλμών που προέρχονται από τον διαχωριστή.
- Αναλογοψηφιακός μετατροπέας: δέχεται το αναλογικό σήμα από τον ενισχυτή και το μετατρέπει σε ψηφιακό σήμα.
- Πολυκαναλικός αναλυτής: Καταγράφει την ψηφιακή πληροφορία που προκύπτει μετά την αναλογοψηφιακή μετατροπή. Συχνά ή μονάδα αυτή διαθέτει ενσωματωμένο ADC. Επικοινωνεί με Η/Υ για μεταφορά τη αποθήκευση και απεικόνιση του φάσματος, μέσω κατάλληλου λογισμικού.
- Μονάδα NIM-BIN: στη μονάδα αυτή συνδέονται όλες οι υπόλοιπες μονάδες.

4.3.3. Λοιπές συνιστώσες για τη ρύθμιση της παραγόμενης και της φθορίζουσας ακτινοβολίας σε μια διάταξη XRF

Κατά την εφαρμογή της τεχνικής XRF, πέραν της πηγής ακτινοβολίας και του ανιχνευτή ακτινοβολίας, είναι δυνατό να χρησιμοποιούνται και μία σειρά ακόμα από συνιστώσες, με στόχο τη ρύθμιση της δέσμης της ακτινοβολίας-Χ, αλλά και του παραγόμενου φάσματος φθορισμού. Στη συνέχεια παρατίθεται ένας κατάλογος από τις συνηθέστερα χρησιμοποιούμενες συνιστώσες:

- Φίλτρα πηγής: παρεμβάλλονται μεταξύ της πηγής ακτίνων-Χ και του δείγματος, ούτως ώστε, είτε να μειωθεί το υπόστρωμά (φίλτρα απορρόφησης), είτε να μειωθεί το υπόστρωμα και να βελτιωθεί ο φθορισμός (φίλτρα φθορισμού).
- Φίλτρα ανιχνευτή: παρεμβάλλονται μεταξύ του ανιχνευτή και της δέσμης των φθορίζουσών ακτίνων-Χ, με σκοπό την απορρόφηση ανεπιθύμητων φωτονίων. Αυτά είναι σκεδαζόμενα φωτόνια αρκετά χαμηλής ενέργειας που συσσωρεύονται ως υπόστρωμα στην αρχή του φάσματος. Η τεχνική αυτή αποσκοπεί στη μείωση του ρυθμού καταγραφής φωτονίων στην ανιχνευτική διάταξη, εφόσον υπάρχει τέτοια ανάγκη. Επισημαίνεται όμως ότι με τα φίλτρα αυτά κόβονται και ακτίνες-Χ πολύ χαμηλής ενέργειας που ενδεχομένως είναι χρήσιμες.
- Κατευθυντής δέσμης (collimator): τοποθετείται στην έξοδο της μηχανής ακτίνων-Χ (συνηθέστερα), ώστε να περιορίζεται τη γωνία της δέσμης και να περιορίζονται τα

φωτόνια που θα σκεδαστούν εκτός του στόχου, και ενδεχομένως θα κατευθυνθούν προς τον ανιχνευτή.

- Δευτερογενής στόχος: όταν διεγείρεται με δέσμη ακτίνων-Χ λειτουργεί ως πηγή ακτίνων-Χ, εκπέμποντας φωτόνια χαρακτηριστικών ενεργειών του υλικού του. Τα φωτόνια αυτά εν συνεχεία χρησιμοποιούνται ως διεγείρουσα ακτινοβολία.
- Ατμόσφαιρα λειτουργίας: υπάρχουν διατάξεις XRF όπου το δείγμα τοποθετείται στο κενό (στερεά ή συμπιεσμένα).

4.3.4. Το φάσμα που δίνει η ανάλυση με την τεχνική XRF

Το ενεργειακό φάσμα το οποίο συλλέγεται κατά τη διαδικασία ανάλυσης δείγματος με την τεχνική XRF είναι συχνά πολύπλοκο και για αυτό απαιτείται η λεπτομερής ανάλυσή του. Οι ακτίνες-Χ που φτάνουν στον ανιχνευτή είναι δυνατόν να αποθέσουν ολόκληρη, ή κλάσμα της ενέργειάς τους σε αυτόν. Γενικά, ένα φάσμα XRF περιέχει φωτοκορυφές που αντιστοιχούν σε:

- Αιχμές που οφείλονται σε χαρακτηριστικές ακτίνες-Χ των στοιχείων του δείγματος που αναλύεται. Πρόκειται για τη χρήσιμη ακτινοβολία, η οποία αξιοποιείται για την εν συνεχεία ανάλυση.
- Αιχμές μη-ελαστικής σκέδασης των χαρακτηριστικών ακτίνων-Χ των στοιχείων του δείγματος.
- Αιχμές από τις χαρακτηριστικές ακτίνες-Χ του υλικού της ανόδου της μηχανής, οι οποίες σκεδάζονται ελαστικά ή και μη-ελαστικά στο δείγμα.
- Αιχμές διαφυγής (escape peaks)
- Αθροιστικές φωτοκορυφές των παραπάνω

Επιπλέον, πρέπει να αναφερθεί ότι στο φάσμα καταγράφονται και όλα εκείνα τα φωτόνια του συνεχούς φάσματος της μηχανής, τα οποία, έχοντας προηγουμένως υποστεί σκέδαση, φτάνουν στον ανιχνευτή, συνεισφέροντας στο συνεχές υπόστρωμα του φάσματος.

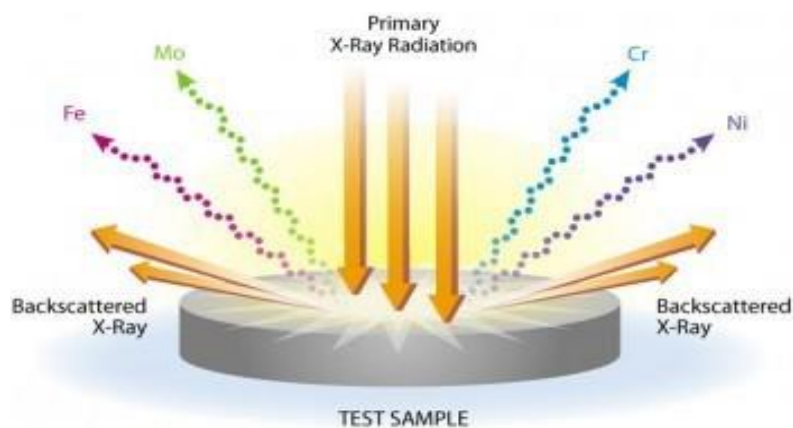
Προφανώς οι αιχμές που έχουν το μεγαλύτερο ενδιαφέρον είναι οι αιχμές που οφείλονται σε χαρακτηριστικές ακτίνες-Χ του υλικού του δείγματος. Οι υπόλοιπες αιχμές απλώς δυσχεραίνουν την ανάλυση του φάσματος.

Στη συνέχεια, αναλύονται περισσότερο ορισμένες από τις αιχμές του φάσματος, οι οποίες παρουσιάζουν ενδιαφέρον κατά την ανάλυσή του (βλ. Σχήμα 4.9):

- Αιχμές ελαστικής και μη-ελαστικής σκέδασης: Πρόκειται για αιχμές που οφείλονται σε ελαστικές και μη-ελαστικές σκεδάσεις των εκπεμπόμενων από την πηγή ακτίνων-Χ.
 - Στην περίπτωση της ελαστικής σκέδασης (Rayleigh scattering) τα φωτόνια αλληλοεπιδρούν με τα εξωτερικά ηλεκτρόνια ενός ατόμου και αλλάζει μόνο η

διεύθυνση τους. Τα φωτόνια αυτά στο φάσμα εμφανίζονται ως πραγματική φωτοκορυφή.

- Στην περίπτωση της μη-ελαστικής σκέδασης (Compton scattering) τα φωτόνια αλληλοεπιδρούν με τα ηλεκτρόνια ενός ατόμου αλλάζοντας διεύθυνση που συνοδεύεται από απώλεια και ενέργειας. Καθώς τα φωτόνια αυτά δεν έχουν όλα την ίδια ενέργεια, όταν αποτίθενται στο φάσμα δεν σχηματίζουν μία κλασική φωτοκορυφή, αλλά μία αιχμή αρκετά μεγαλύτερου εύρους. Για κάθε μία αιχμή ελαστικής σκέδασης που ανιχνεύεται στο φάσμα, ανιχνεύεται και η αντίστοιχη αιχμή μη-ελαστικής σκέδασης, προς την πλευρά των χαμηλότερων ενεργειών. Η σχετική ένταση αλλά και η σχετική θέση (ενεργειακή διαφορά) των αιχμών ελαστικής και μη-ελαστικής σκέδασης εξαρτάται κυρίως από τις γωνίες πηγής-δείγματος-ανιχνευτή της διάταξης XRF. Ιδιαίτερο ενδιαφέρον έχουν οι αιχμές ελαστικής και μη ελαστικής σκέδασης των χαρακτηριστικών ακτίνων-X της ανόδου της μηχανής ακτίνων-X.
- Αιχμές διαφυγής (escape peaks): Οι αιχμές διαφυγής παρουσιάζονται όταν κατά την αλληλεπίδραση ενός φωτονίου ενέργειας E_1 με τον ανιχνευτή, παράγεται χαρακτηριστική ακτίνα-X του υλικού του ανιχνευτή ενέργειας E_2 , η οποία διαφεύγει από τον ανιχνευτή και δεν ανιχνεύεται. Το φαινόμενο αυτό έχει ως συνέπεια την εμφάνιση μίας αιχμής στο φάσμα με ενέργεια $E_1 - E_2$. Επομένως, για κάθε φωτοκορυφή που ανιχνεύεται στο φάσμα, ενδέχεται να ανιχνεύεται και η αντίστοιχη αιχμή διαφυγής. Για την περίπτωση των ανιχνευτών με βάση το πυρίτιο (Si), η χαρακτηριστική ακτίνα-X του Si έχει ενέργεια 1.74keV . Τις περισσότερες φορές η αιχμή διαφυγής δεν είναι διακριτή στο παραγόμενο φάσμα, καθώς, λόγω μικρής έντασης «χάνεται» στο συνεχές υπόστρωμα.
- Αθροιστικές φωτοκορυφές: Οι αθροιστικές φωτοκορυφές προκύπτουν όταν προσβάλουν συγχρόνως τον ανιχνευτή δύο ακτίνες-X, έτσι ώστε ο ανιχνευτής δεν έχει τη δυνατότητα να τις διακρίνει ως δύο ξεχωριστά γεγονότα. Στην περίπτωση αυτή καταγράφεται μία ακτίνα-X με ενέργεια ίση με το άθροισμα των ενεργειών των δύο φωτονίων. Το φαινόμενο αυτό έχει ιδιαίτερη σημασία για υψηλούς ρυθμούς εκπομπής φωτονίων.



Σχήμα 4.9: Σχηματική απεικόνιση της εκπεμπόμενης ακτινοβολίας κατά την ανάλυση XRF.

Άλλοι παράγοντες που επηρεάζουν το φάσμα φθορισμού που συλλέγεται είναι:

- Αλληλοεπικάλυψη φωτοκορυφών (spectral interferences): πρόκειται για φωτοκορυφές οι οποίες αλληλεπικαλύπτονται (περισσότερα από ένα στοιχεία εκπέμπουν χαρακτηριστικές ακτίνες-Χ σε παραπλήσιες ή και τις ίδιες ενέργειες. Η αλληλοεπικάλυψη φωτοκορυφών σε μερικές περιπτώσεις μπορεί να αντιμετωπισθεί με χρήση ανιχνευτή υψηλής διακριτικής ικανότητας, συχνά όμως δεν είναι δυνατή η απόδοση των φωτοκορυφών στο ένα ή στο άλλο στοιχείο, παρά μόνο με χρήση εξειδικευμένου λογισμικού.
- Επίδραση από το υλικό του δείγματος: εδώ υπάρχουν δύο πιθανές επιδράσεις στο φάσμα, η αυτοαπορρόφηση και η επαύξηση. Στην αυτοαπορρόφηση το υλικό του δείγματος απορροφά ή σκεδάζει (ελαστικά ή μη ελαστικά) τις ακτίνες-Χ του στοιχείου που ενδιαφέρει. Το φαινόμενο της αυτοαπορρόφησης εξαρτάται σημαντικά από την ενέργεια των ακτίνων-Χ, τη σύσταση και την πυκνότητα του υλικού και τη γεωμετρία ανάλυσης. Στην επαύξηση οι χαρακτηριστικές ακτίνες-Χ που παράγονται από ένα στοιχείο του δείγματος μπορεί να έχουν κατάλληλη ενέργεια ώστε να ευνοήσουν το φθορισμό και την εκπομπή επιπλέον ακτίνων-Χ ενός άλλου στοιχείου του δείγματος. Συνέπεια του φαινομένου αυτού είναι ότι το πλήθος των χαρακτηριστικών ακτίνων-Χ ενός στοιχείου μπορεί να εξαρτάται σημαντικά και από τη συγκέντρωση των υπόλοιπων στοιχείων στο δείγμα.
- Επίδραση από το περιβάλλον: τα ελαφρά στοιχεία, δηλαδή στοιχεία με χαμηλό ατομικό αριθμό (π.χ. Na - Cl) εκπέμπουν χαρακτηριστικές ακτίνες-Χ χαμηλής ενέργειας, οι οποίες εξασθενούν σημαντικά στον αέρα. Για να αντιμετωπιστεί το πρόβλημα, είτε δημιουργείται κενό μεταξύ δείγματος και ανιχνευτή, είτε ο χώρος πληρούνται με αέριο χαμηλότερου Ατομικού Αριθμού και χαμηλότερης ικανότητας εξασθένησης φωτονίων – όπως το He – και ενδεχομένως χαμηλότερης πυκνότητας.

4.4. Η διάταξη ανάλυσης με τεχνική XRF στο ΕΠΤ - ΕΜΠ

Στην παράγραφο αυτή περιγράφονται συνοπτικά οι συνιστώσες της διάταξης XRF του ΕΠΤ-ΕΜΠ, όπως ήταν συγκροτημένη κατά την έναρξη της παρούσας Διπλωματικής Εργασίας.

4.4.1. Ο θάλαμος ακτίνων-χ ΧΤF5011

Για την παραγωγή ακτίνων-Χ στο ΕΠΤ-ΕΜΠ χρησιμοποιείται θάλαμος ακτίνων-Χ, με παράθυρο στο πλάι (side window), μοντέλο ΧΤF5011 της εταιρείας Oxford, μέγιστης ισχύος 50 W με ρυθμιζόμενη τάση λειτουργίας στα 4-50 kV και ρεύμα λειτουργίας στα 0-1 mA. Η άνοδος της μηχανής είναι κατασκευασμένη από μολυβδαίνιο Mo και η κάθοδος διαθέτει θερμαινόμενο νήμα από βολφράμιο W. Το σημείο εστίασης (focal spot) της μηχανής ακτίνων-Χ έχει διαστάσεις 150 x 70 μm. Το πλαϊνό παράθυρο είναι κατασκευασμένο από Be πάχους 0.254 mm. Οι ακτίνες-Χ εξέρχονται από τη μηχανή υπό την μορφή κωνικής δέσμης γωνίας 22°.

Για την απαγωγή της θερμότητας που παράγεται στον σωλήνα ακτίνων-Χ στην άνοδο, αυτός περιβάλλεται από θάλαμο που πληρούται με ειδικό ψυκτικό έλαιο της κατασκευάστριας εταιρείας. Σύμφωνα με τον κατασκευαστή, η θερμοκρασία του θαλάμου δεν θα πρέπει να υπερβεί τους 55°C. Προς αυτή την κατεύθυνση συμβάλλει η συνεχής παρακολούθηση της θερμοκρασίας μέσω ενός θερμοστοιχείου τύπου K επικολλημένου εξωτερικά, το οποίο δίνει σήμα στο χώρο ελέγχου της μηχανής.

Η μηχανή ακτίνων-Χ θωρακίζεται από ανοξείδωτο ατσάλινο κύλινδρο με στρώμα μόλυβδου, οδηγώντας σε ρυθμό έκθεσης λόγω διαρρέουσας ακτινοβολίας μικρότερο των 0.25 mR/hr σε απόσταση 2". Ο θάλαμος ακτίνων-Χ, ο θάλαμος ψυκτικού ελαίου και η κυλινδρική θωράκιση αποτελούν ένα ενιαίο εκ κατασκευής σύστημα.

Για την παροχή της υψηλής τάσης της μηχανής χρησιμοποιείται τροφοδοτικό της εταιρείας Spellman μοντέλο XPM50P50x2372, με δυνατότητα ρύθμισης της υψηλής τάσης στην περιοχή 4-50 kV και του ρεύματος στην περιοχή 0-1 mA (μέγιστη ισχύς 50 W).

Για τον έλεγχο εξ αποστάσεως της μηχανής ακτίνων-Χ έχει κατασκευασθεί ειδική μονάδα χειρισμού. Η μονάδα χειρισμού συνδέεται με δύο λαμπτήρες ερυθρού χρώματος, τοποθετημένων σε κατάλληλες θέσεις, οι οποίοι προειδοποιούν το χρήστη όταν η διάταξη είναι, ή πρόκειται να τεθεί υπό τάση. Ο ένας λαμπτήρας βρίσκεται στον χώρο ελέγχου της μηχανής και ο άλλος στην είσοδο του χώρου ακτινοβολήσης.

4.4.2. Ο ανιχνευτής SiLi

Ο ανιχνευτής SiLi (Lithium drifted Si detector) που διαθέτει το ΕΠΤ-ΕΜΠ για τις ανάγκες της διάταξης XRF είναι μοντέλο SSL80160 της εταιρείας Canberra Industries. Πρόκειται για επίπεδο ανιχνευτή (ενεργού) εμβαδού 80 mm² με πάχος 5 mm και (ενεργό) διάμετρο 10.1 mm. Είναι κατασκευασμένος από κρύσταλλο πυριτίου p-τύπου υψηλής ειδικής αντίστασης, στον οποίο έχει διαμορφωθεί δίοδος p – i – n, ως αποτέλεσμα μονόπλευρης διάχυσης ιόντων λιθίου (Li) n-τύπου μέσα στον κρύσταλλο.

Ο ανιχνευτής SiLi τροφοδοτείται με ανάστροφη τάση πόλωσης -500 V , όπως προτείνεται από τον κατασκευαστή. Επιπλέον, ο ανιχνευτής είναι απαραίτητο να ψύχεται σε θερμοκρασία υγρού αζώτου όταν βρίσκεται υπό υψηλή τάση. Σύμφωνα με τις προδιαγραφές του κατασκευαστή, στο χώρο όπου λειτουργεί η διάταξη απαιτούνται συνθήκες θερμοκρασίας 540°C και σχετικής υγρασίας < 95% χωρίς συμπύκνωση [16].

Ο ανιχνευτής SiLi έχει εξαιρετική διακριτική ικανότητα, με εύρος ημίσειας ύψους (FWHM) 160 eV στην φωτοκορυφή 5.9 keV του 55 Fe, η οποία, σε συνδυασμό με την ικανότητα αποδοτικής ανίχνευσης φωτονίων πολύ χαμηλών ενεργειών (στην περιοχή ενεργειών μερικών δεκάδων keV), τον καθιστούν κατάλληλο για εφαρμογές XRF.

Ο ανιχνευτής SiLi του ΕΠΤ-ΕΜΠ συμπληρώνεται από τις λοιπές συνιστώσες της διάταξης (Σχήμα 4.10) [16]:

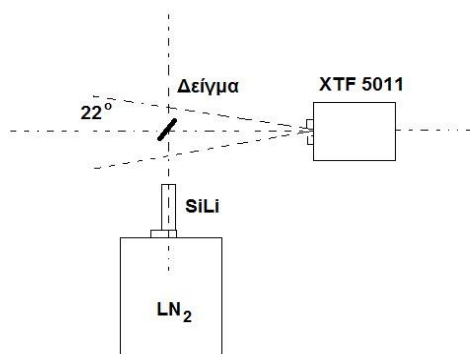
- Κρυοστάτης: Μοντέλο 7500 της εταιρίας Canberra Industries ο οποίος περιβάλλει τον ανιχνευτή και εξασφαλίζει την ψύξη του. Διαθέτει παράθυρο Be με πάχος 0.025 mm, που επιτρέπει τη διέλευση των φωτονίων χαμηλών ενεργειών στον ανιχνευτή. Στον κρυοστάτη είναι ενσωματωμένος ο προενισχυτής της διάταξης, μοντέλο 2008 της εταιρείας Canberra Industries. Η τοποθέτηση του προενισχυτή εντός του κρυοστάτη επιτρέπει την ψύξη του, με συνέπεια τη μείωση του ηλεκτρονικού θορύβου.
- Δοχείο υγρού αζώτου: Χρησιμοποιείται για την ψύξη του ανιχνευτή. Το υγρό άζωτο έχει ρυθμό κατανάλωσης μικρότερο από 1.8 λίτρα ανά ημέρα, σύμφωνα με τον κατασκευαστή και πληρούται κάθε εβδομάδα.
- Μονάδα NIM-BIN: Μοντέλο 2000 της Canberra Industries.
- Τροφοδοτικό υψηλής τάσης (HV Power Supply): Μοντέλο 3102 της Canberra Industries, για την τροφοδοσία του ανιχνευτή με ανάστροφη πόλωση των -500 V .
- Ενισχυτής ύψους παλμών: Μοντέλο 2025 της Canberra Industries που χρησιμοποιείται για την ενίσχυση και διαμόρφωση του σήματος του προενισχυτή.
- Φορητός πολυκαναλικός αναλυτής: Μοντέλο Rocket MCA8000A της εταιρίας Amptek Industries. Συνδέεται με Η/Υ μέσω απλής σειριακής θήρας και τροφοδοτείται με ηλεκτρικό ρεύμα από το δίκτυο ή από 2 μπαταρίες των 1.5 V . Διαθέτει μνήμη 16000 καναλιών.
- Προσωπικός Η/Υ: Χρησιμοποιείται για τη συλλογή και επεξεργασία του φάσματος του πολυκαναλικού αναλυτή.



Σχήμα 4.10: Αριστερά: ο ανιχνευτής SiLi, με τον προενισχυτή, τον κρυοστάτη και το δοχείο υγρού αζώτου, στο κέντρο: το παράθυρο Be του ανιχνευτή και δεξιά: ο ενισχυτής ύψους παλμών (αριστερά), ο ελεγκτής στάθμης αζώτου (μέσο) και το τροφοδοτικό υψηλής τάσης του ανιχνευτή (δεξιά) βρίσκονται τοποθετημένα στις ειδικές υποδοχές της, NIM-BIM.

4.4.3. Γεωμετρία της διάταξης XRF

Στην παράγραφο αυτή περιγράφεται η γεωμετρία ανάλυσης της διάταξης XRF του ΕΠΤ-ΕΜΠ, που φαίνεται σχηματικά στο Σχήμα 4.11, [16], [17]:



Σχήμα 4.11: Γεωμετρία διάταξης XRF του ΕΠΤ-ΕΜΠ.

Η μηχανή ακτίνων-Χ βρίσκεται εγκατεστημένη πάνω σε ένα σταθερό εργαστηριακό τραπέζι, έτσι ώστε η εξερχόμενη δέσμη να έχει διεύθυνση οριζόντια. Ο ανιχνευτής είναι τοποθετημένος εντός του δοχείου υγρού αζώτου, συγκροτώντας μία στιβαρή και ογκώδη κατασκευή και για αυτό τοποθετείται στο δάπεδο, με το παράθυρο του ανιχνευτή στραμμένο προς τα πάνω. Το προς ανάλυση δείγμα τοποθετείται υπό κλίση 30° προς το επίπεδο του τραπεζιού, σε τέτοια θέση ώστε αυτό να ακτινοβολείται από τη δέσμη της μηχανής ακτίνων-Χ και η φθορίζουσα ακτινοβολία από το δείγμα να φτάνει στον ανιχνευτή μέσω μιας οπής διαμέτρου 13 cm στην επιφάνεια του τραπεζιού. Το δείγμα απέχει 10 cm από τον ανιχνευτή και 15.5 cm από την έξοδο της μηχανής ακτίνων-Χ. Η συγκρότηση της διάταξης παρουσιάζεται στο Σχήμα 4.12:



Σχήμα 4.12: Οι κυριότερες συνιστώσες της διάταξης ανάλυσης με ακτίνες -Χ.

Για την ανάλυση δειγμάτων, το δείγμα παρασκευάζεται σε μορφή δισκίων (pellets) διαστάσεων (διάμετρος 38mm-ύψος 7 mm) με χρήση υδραυλικής πρέσας (Σχήμα 4.13) μέσα σε κυλινδρικά κυάθια αλουμινίου.



Σχήμα 4.13: Πρέσα παρασκευής δειγμάτων [Ρούνη Π., 2008].

Οι λοιπές συνιστώσες της διάταξης XRF είναι:

- Βάση στήριξης του δείγματος (holder): Είναι κατασκευασμένη από plexiglass και επιτρέπει τη σταθερή τοποθέτηση του δείγματος υπό γωνία 30°. Το δείγμα τοποθετείται έτσι ώστε η ελεύθερη επιφάνειά του να δέχεται τη δέσμη ακτίνων-Χ από τη μηχανή και συγχρόνως ακτίνες-Χ που εκπέμπονται από το δείγμα να είναι δυνατόν να κατευθυνθούν προς στον ανιχνευτή.
- Κατευθυντής δέσμης (collimator): Χρησιμοποιείται προκειμένου να περιορίζεται το πλήθος των ακτίνων-Χ που δεν προσβάλλουν το δείγμα. Οι ακτίνες-Χ αυτές, μετά από σκέδαση στον περιβάλλοντα χώρο, είναι δυνατόν να φτάσουν στον ανιχνευτή, συνεισφέροντας στο συνεχές υπόστρωμα. Αποτελείται από δύο κυλίνδρους μήκους 7.5 cm, έναν εξωτερικό από αλουμίνιο και έναν εσωτερικό από plexiglass. Ο κύλινδρος αλουμινίου έχει εξωτερική διάμετρο 60 mm και εσωτερική 16 mm και τοποθετείται μπροστά από την έξοδο της μηχανής ακτίνων-Χ. Στο εσωτερικό του περιέχεται ο δακτύλιος από plexiglass, εξωτερικής διαμέτρου 16 mm και εσωτερικής 14.3 mm.
- Ο εσωτερικός δακτύλιος από plexiglass χρησιμοποιείται για αποκοπή των χαρακτηριστικών ακτίνων-Χ των προσμίξεων του εξωτερικού κυλίνδρου από αλουμίνιο. Στα δύο άκρα του κατευθυντή υπάρχουν ειδικές διαμορφώσεις για την τοποθέτηση φίλτρων.
- Φίλτρα: Πρόκειται φίλτρα αλουμινίου (Al) υψηλής καθαρότητας πάχους 0. 3mm και φίλτρα PVC πάχους 0.02 cm, τα οποία χρησιμοποιούνται για την αποκοπή των φωτονίων χαμηλών ενεργειών του συνεχούς φάσματος της μηχανής και τη μείωση του συνεχούς υποστρώματος του φάσματος στην περιοχή χαμηλών ενεργειών. Τα φίλτρα PVC χρησιμοποιούνται για την εξασθένηση των χαρακτηριστικών από τις προσμίξεις που υπάρχουν στα φίλτρα αλουμινίου.

- Θωράκιση ανιχνευτή: περιβάλλει τον ανιχνευτή θωρακίζοντας τον από ανεπιθύμητη ακτινοβολία κυρίως λόγω σκεδάσεων των ακτίνων-Χ. Η θωράκιση είναι κατασκευασμένη από συνθετικό υλικό etalon.
- Βάση μηχανής ακτίνων-Χ: στηρίζει τη μηχανή και τον κατευθυντή δέσμης σταθερά πάνω στο τραπέζι. Είναι κατασκευασμένη από συνθετικό υλικό etalon και Al.
- Σύστημα προστασίας του ανιχνευτή: Αποτελείται από πολυμερή μεμβράνη η οποία τοποθετείται πάνω στο παράθυρο του ανιχνευτή για προστασία του από ρύπανση, δακτύλιο από etalon που φέρει πλέγμα για προστασία του παραθύρου του ανιχνευτή κατά τη διάρκεια της λειτουργίας του, κάλυμμα από etalon για προστασία του ανιχνευτή ανιχνευτής όταν δεν χρησιμοποιείται, και κάλυμμα προστασίας από πολυστηρένιο πάχους 1 mm το οποίο τοποθετείται όταν ο ανιχνευτής δεν πρόκειται να χρησιμοποιηθεί για μεγάλο χρονικό διάστημα.
- Θωράκιση όλης της διάταξης: Η όλη διάταξη της πηγής ακτίνων-Χ και του ανιχνευτή (με εξαίρεση τα πυρηνικά ηλεκτρονικά και τη διάταξη ελέγχου της διάταξης) βρίσκεται σε χώρο που έχει διαμορφωθεί σε σχήμα λαβυρίνθου με πλάκες γραφίτη (πάχους 20cm). Ως επιπλέον θωράκιση, μέσα στον λαβυρίνθο και προς την πλευρά των χειριστών έχει σχηματισθεί τοίχος από τούβλα μόλυβδου πάχους 5 cm, ύψους 20 cm και μήκους 30 cm.

Οι ακριβείς διαστάσεις και επιπλέον κατασκευαστικές λεπτομέρειες για τις συνιστώσες της διάταξης XRF του ΕΠΤ-ΕΜΠ καταγράφονται αναλυτικά σε άλλες ΔΕ [17] [18].

4.5. Προσδιορισμός ιχνοστοιχείων στο ΕΠΤ-ΕΜΠ με τη μέθοδο XRF

Κατά την έναρξη της παρούσας ΔΕ, η μεθοδολογία η οποία ακολουθείται στο ΕΠΤ-ΕΜΠ για την ανάλυση δειγμάτων με την τεχνική XRF ήταν αυτή που είχε διαμορφωθεί στα πλαίσια προηγούμενων ΜΕ και παρουσιάζεται συνοπτικά παρακάτω:

- Η γεωμετρία της διάταξης XRF, είχε τα χαρακτηριστικά που περιγράφηκαν σε προηγούμενη παράγραφο. Τα δείγματα που αναλύονταν παρασκευάζονταν σε μορφή δισκίων διαστάσεων με χρήση υδραυλικής πρέσας μέσα σε κυλινδρικά κυάθια αλουμινίου.
- Για την ανάλυση των φασμάτων που συλλέγονταν χρησιμοποιείται πλέον το λογισμικό ανάλυσης φασμάτων bAXIL (που βασίζεται στο λογισμικό της IAEA QAxil).
- Για τον προσδιορισμό των ιχνοστοιχείων σε ένα δείγμα πραγματοποιείται ακτινοβόληση με συγκεκριμένο κάθε φορά «σενάριο ακτινοβόλησης» (υψηλή τάση, ρεύμα, φίλτρα). Τα σενάρια που ακολουθήθηκαν σε αυτή τη ΜΕ είναι δύο:
 - ένα (1) φίλτρο Al, τάση 15 kV , ρεύμα 300 μ A
 - τέσσερα (4) φίλτρα Mo, τάση 35 kV , ρεύμα 280 μ A

- Για να επιτευχθεί ο προσδιορισμός των συγκεντρώσεων των διαφόρων στοιχείων και ιχνοστοιχείων στο άγνωστο δείγμα, προηγείται βαθμονόμηση της μεθόδου με χρήση δειγμάτων αναφοράς, τα οποία ήταν διαθέσιμα στο ΕΠΤ-ΕΜΠ. Η βαθμονόμηση της μεθόδου βασίζεται στην ακτινοβολήση των δειγμάτων αναφοράς με τα συγκεκριμένα σενάρια. Στη συνέχεια, είναι δυνατή η δυνατότητα προσδιορισμού των στοιχείων K, Ca, Ti, C, P, Fe, Ni, Cu, Zn, Mg, Al, Si, Mn, Zr, Sr, Pb, Nb, Mo, Tc και Ru.

4.6. Το λογισμικό bAXIL για ποιοτική και ποσοτική ανάλυση δειγμάτων με την τεχνική XRF

Το πρόγραμμα που χρησιμοποιήθηκε για την ανάλυση των δειγμάτων της παρούσας ΜΕ είναι όπως αναφέρθηκε το bAXIL που χρησιμοποιείται στο εργαστήριο του ΕΠΤ-ΕΜΠ και έχει παρουσιαστεί σε προηγούμενη ΜΕ [16]. Στη συνέχεια θα παρουσιαστούν οι βασικές λειτουργίες του.

4.6.1. Ποιοτική ανάλυση

Κατά την ποιοτική ανάλυση εισάγεται το αρχείο δείγματος .mca (που συλλέγει ο πολυκαναλικός αναλυτής) στο bAXIL.

Αφού εισαχθεί το φάσμα, προσδιορίζονται οι συνθήκες κάτω από τις οποίες αυτό προέκυψε. Οι συνθήκες αυτές αφορούν διάφορες παραμέτρους: της μηχανής παραγωγής ακτίνων-Χ, του ανιχνευτή, της θέσης και της γεωμετρίας του δείγματος ως προς τη μηχανή, τα φίλτρα, κλπ. Ο προσδιορισμός των πειραματικών παραμέτρων στοχεύει στον κατά το δυνατόν ακριβέστερο υπολογισμό του υποστρώματος και των φωτοκορυφών του φάσματος από τον αλγόριθμο του προγράμματος.

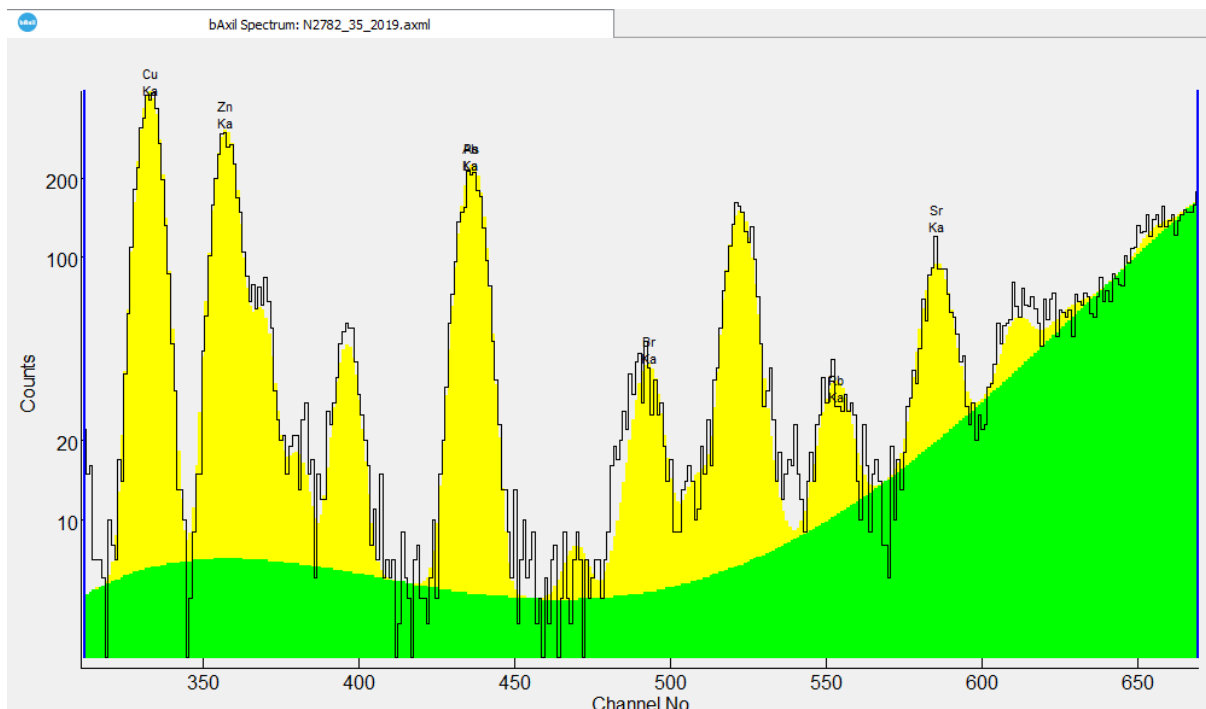
Το επόμενο βήμα είναι η ενεργειακή βαθμονόμηση του προγράμματος, καθώς το λογισμικό βασίζεται σε αυτήν για τον εντοπισμό των χαρακτηριστικών ακτίνων-Χ κάθε στοιχείου. Επομένως, η ενεργειακή βαθμονόμηση αποτελεί σημαντικό βήμα για την ποιοτική ανάλυση του φάσματος. Στην ουσία είναι η συσχέτιση μεταξύ της ενέργειας των φωτονίων που ανιχνεύονται στον ανιχνευτή και του αύξοντα αριθμού του καναλιού του πολυκαναλικού αναλυτή, όπου καταχωρούνται τα αντίστοιχα συμβάντα. Η ενεργειακή βαθμονόμηση χρειάζεται να ελέγχεται σε τακτά χρονικά διαστήματα και οπωσδήποτε όταν αλλάζει κάποια από τις συνιστώσες ή τις ρυθμίσεις της διάταξης. Η βαθμονόμηση γίνεται με τη χρήση δοθέντων στοιχείων από το ΕΠΤ-ΕΜΠ και ουσιαστικά δημιουργεί μια best-fit ευθεία από ένα σύνολο δοθέντων ζευγών καναλιού-ενέργειας.

Κατά τη διάρκεια της ανάλυσης του φάσματος το λογισμικό bAXIL προσπαθεί να προσαρμόσει το εκάστοτε φάσμα ακτίνων-Χ σε ένα μαθηματικό μοντέλο που έχει ορίσει ο χρήστης. Επομένως, η επιλογή του κατάλληλου τύπου μαθηματικού μοντέλου και ο εύστοχος ορισμός των παραμέτρων του είναι καθοριστικής σημασίας. Οι παράμετροι αυτοί είναι οι παρακάτω:

- ενεργειακή βαθμονόμηση (calibration): λαμβάνεται αυτόματα από τη διαδικασία βαθμονόμησης που περιγράφηκε παραπάνω.
- περιοχή ενδιαφέροντος (region of interest, ROI): πρόκειται για την περιοχή καναλιών στο φάσμα στην οποία θα γίνει η προσαρμογή. Περιέχει την αναλυτική πληροφορία που ενδιαφέρει κάθε φορά το χρήστη και σε αυτή εφαρμόζεται το μαθηματικό μοντέλο.
- υπόστρωμα (continuum): στο πεδίο αυτό ορίζεται το μαθηματικό μοντέλο που θα εφαρμοστεί στην περιοχή ενδιαφέροντος. Τα δυνατά μοντέλα που προσφέρει το λογισμικό είναι: γραμμικό, εκθετικό, ακτινοβολίας πέδησης, αριθμητικού φίλτρου, ορθογώνιο πολυωνυμικό, ορθογώνιο. Δίνεται επίσης η δυνατότητα μεταβολής αυτών των μοντέλων ως προς κάποια χαρακτηριστικά τους (πχ. βαθμός του πολυωνύμου, για το γραμμικό μοντέλο).
- έλεγχος προσαρμογής (fit control): αφορά μια εκτεταμένη διαδικασία η οποία, εν συντομία:
 - αναγνωρίζει τις φωτοκορυφές του φάσματος μέσω της χρήσης των ενεργειακών χαρακτηριστικών από τα στοιχεία Περιοδικού Πίνακα
 - ταυτοποιεί τις αναγνωρισθείσες φωτοκορυφές με τη χρήση ενός διαπίστωσης της προέλευσης φωτοκορυφών

Αφού ολοκληρωθούν οι παραπάνω διαδικασίες γίνεται η τελική προσαρμογή του φάσματος. Η διαδικασία αυτή επιταχύνεται μέσα από μια επαναληπτική διαδικασία που βασίζεται σε μεθόδους ελαχίστων τετραγώνων, κατά την οποία το λογισμικό επιχειρεί να ταιριάξει το μαθηματικό μοντέλο που ορίζεται από το χρήστη με την εκάστοτε επιλεγμένη περιοχή ενδιαφέροντος του φάσματος.

Τις περισσότερες φορές η διαδικασία προσαρμογής είναι μια επαναληπτική διαδικασία από το χρήστη μέχρι να προσαρμόσει στο δείγμα το κατάλληλο μαθηματικό μοντέλο. Κατά την προσαρμογή του δείγματος προκύπτει ένα αποτέλεσμα όπως αυτό του Σχήματος 4.14. Παρατηρείται ότι στην περιοχή ενδιαφέροντος υπάρχουν δύο χρώματα. Με πράσινο φαίνεται η εκτίμηση του μαθηματικού μοντέλου στο δεδομένο υπόστρωμα, ενώ με κίτρινο φαίνεται η εκτίμηση της επιφάνειας της φωτοκορυφής, δηλαδή τα υπαρκτά στοιχεία στο δεδομένο δείγμα.



Σχήμα 4.14: Εκτίμηση με χρήση του μαθηματικού μοντέλου του υποστρώματος συγκεκριμένου φάσματος XRF και της επιφάνειας φωτοκορυφής.

4.6.2. Ποσοτική ανάλυση

Για την ποσοτική ανάλυση του δείγματος χρησιμοποιείται το πρόγραμμα bAXIL Fundamental Parameters-FP. Στόχος του προγράμματος είναι ο ποσοτικός προσδιορισμός των στοιχείων ενός άγνωστου δείγματος. Για να λάβει χώρα η ποσοτική ανάλυση, προϋποθέτει να έχει ολοκληρωθεί η ποιοτική ανάλυση που περιγράφηκε παραπάνω. Το bAXIL FP χρησιμοποιεί δύο μεθόδους για τον ποσοτικό προσδιορισμό των στοιχείων:

- τη μέθοδο χωρίς χρήση πρότυπων δειγμάτων
- τη μέθοδο με χρήση πρότυπων δειγμάτων

Στην παρούσα ΜΕ χρησιμοποιείται η δεύτερη. Κατά τη μέθοδο αυτή, το πρόγραμμα χρησιμοποιεί ως δεδομένα αναλυμένα φάσματα πρότυπων δειγμάτων, των οποίων η σύσταση είναι η γνωστή (γιατί προέρχονται από πιστοποιημένης σύστασης υλικά) και εισάγεται ως δεδομένο στο πρόγραμμα. Από αυτά τα δεδομένα, το λογισμικό προσδιορίζει τους συντελεστές της ποσοτικής βαθμονόμησης, οι οποίοι χρησιμοποιούνται στη συνέχεια για να προσδιορίσουν το ποσοστό συγκέντρωσης κάθε στοιχείου στο άγνωστο δείγμα.

Η διαδικασία έχει ως εξής: Κατά την ποσοτική ανάλυση, εισάγονται στο λογισμικό αρχικά τα φάσματα των γνωστών πρότυπων δειγμάτων. Με βάση αυτά προσδιορίζεται ένα ή περισσότερα στοιχεία τα οποία έχουν αναγνωριστεί και τα οποία θα αποτελέσουν το γνώμονα αναγνώρισης των αντίστοιχων στοιχείων στο άγνωστο δείγμα.

Για κάθε πρότυπο που εισάγεται, συμπληρώνεται η σύστασή του σε συγκεκριμένα στοιχεία και οι πειραματικές συνθήκες στις οποίες αναλύθηκε το δείγμα αυτό (οι οποίες πρέπει να είναι ίδιες ακριβώς με αυτές του άγνωστου δείγματος που θα αναλυθεί) και στη συνέχεια προσδιορίζεται η καμπύλη ποσοτικής βαθμονόμησης.

Στη συνέχεια εισάγεται το άγνωστο δείγμα, όπως αυτό έχει αναλυθεί ποιοτικά από το χρήστη, με τη διαδικασία της προηγούμενης παραγράφου. Οι φωτοκορυφές που έχουν αναγνωρισθεί στο άγνωστο δείγμα, συγκρίνονται με το πρότυπο και εκτιμάται η επιφάνειά τους και ανάλογα προσδιορίζεται η συγκέντρωσή τους ποσοστιαία ή σε *ppm*. Τα αναλυτικά αποτελέσματα δύναται να ληφθούν και σε μορφή αναφοράς, από την αντίστοιχη καρτέλα report. Σημειώνεται ότι η ανάλυση που ακολουθεί αφορά όλο το δείγμα, το οποίο περιέχει και τη μάζα της συνδετικής ουσίας και του κυαθίου, πέραν από αυτή του ενδιαφέροντος υλικού, οπότε πρέπει να γίνει η αντίστοιχη αναγωγή για να προκύψουν τελικά οι συγκεντρώσεις των στοιχείων στο προς ανάλυση υλικό.

Από την περιγραφή της διαδικασίας ποσοτικής ανάλυσης φαίνεται ότι οι ποιοτικές αναλύσεις των φασμάτων των γνωστής σύστασης δειγμάτων αλλά και του άγνωστου δείγματος είναι αυτές που θα επηρεάσουν τα τελικά αποτελέσματα. Ο προσδιορισμός της συνάρτησης υποστρώματος κατά την ποιοτική ανάλυση παίζει καθοριστικό ρόλο στην εκτίμηση της επιφάνειας κάθε φωτοκορυφής στα φάσματα των δειγμάτων (γνωστής και άγνωστης σύστασης) στην οποία βασίζονται οι υπολογισμοί κατά την ποσοτική ανάλυση.

Κεφάλαιο 5ο: Ανάλυση δειγμάτων σκωρίας με Φθορισμό ακτίνων x (XRF)

5.1 Εισαγωγή

Σε αυτή τη ΜΕ δόθηκε έμφαση στον ποιοτικό και ποσοτικό προσδιορισμό των στοιχείων που υπάρχουν στα δείγματα σκωρίας που δημιουργείται κατά την παραγωγή χάλυβα για τη ναυτιλία από scrap. Συγκεκριμένα τα δείγματα σκωρίας συλλέχθηκαν από το electric arc furnace (eaf) και το ladle furnace (lf) χαλυβουργείου στην περιοχή του Βόλου με σκοπό τη σύγκριση της σύστασης των δειγμάτων σκωρίας από τα δύο αυτά σημεία της διαδικασίας παραγωγής χάλυβα για πλοία.

Η ανάλυση της σύστασης της σκωρίας έχει μεγάλο ενδιαφέρον για την παραγωγή χάλυβα γιατί η σκωρία λειτουργεί αφενός ως προσορισμός για όλες τις προσμίξεις που είναι επιθυμητό να αφαιρεθούν από το μέταλλο, αλλά και ως ένα προστατευτικό στρώμα το οποίο κρατά τη θερμότητα εσωτερικά στο eaf. Τα συνήθη στοιχεία που αποτελούν τη σκωρία στη χαλυβουργία είναι τα CaO, MgO και FeO. Για την αφαίρεση των προσμίξεων της σκωρίας εισάγονται στο, λιωμένο πλέον, μείγμα μια σειρά από στοιχεία που αντιδρούν με τις προσμίξεις αυτές, όπως: Si, P, Al, Mn, Ca. Έπειτα από το στάδιο επεξεργασίας του scrap στο eaf, το lf συμβάλλει στην περαιτέρω βελτίωση του τελικού προϊόντος χάλυβα, μέσω διεργασιών που επηρεάζουν τη σύσταση της σκωρίας στο lf όπως :

- της αφαίρεσης του S (desulfurization)
- αδρανών αερίων που είχαν χρησιμοποιηθεί για την καλύτερη ομογενοποίηση του μείγματος (degassing)
- της αφαίρεση βαρέων στοιχείων (Zr, Nb, Mo, Tc, Ru)
- της ολοκληρωτικής αφαίρεσης της σκωρίας που δημιουργείται στον eaf

Η ανάλυση των δειγμάτων έγινε στη διάταξη φθορισμού του ΕΠΤ-ΕΜΠ που περιγράφηκε στο κεφάλαιο 4. Ακολουθήθηκαν συγκεκριμένοι συνδυασμοί παραμέτρων (τάση, ένταση και φίλτρα) για τη μηχανή ακτίνων-x, που έχουν προκύψει από προηγούμενες ΜΕ., ενώ για τη βαθμονόμηση χρησιμοποιήθηκαν τα πρότυπα που ήταν διαθέσιμα στο ΕΠΤ-ΕΜΠ.

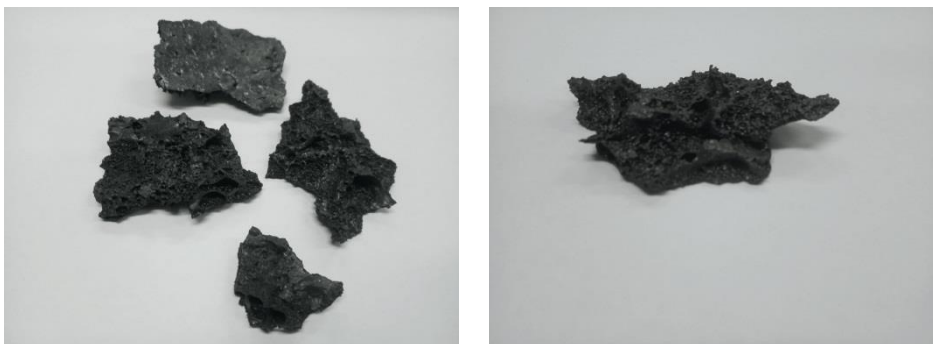
Σε πρώτη φάση έγινε επεξεργασία των φασμάτων, με το πρόγραμμα bAXIL - προσαρμογή και ποιοτική ανάλυση- και στη συνέχεια ακολούθησε η ποσοτική ανάλυση με το πρόγραμμα bAXIL Fundamental Parameters που παρουσιάστηκε στο Κεφάλαιο 4.

5.2 Παρασκευή δειγμάτων από σκωρία στο eaf και στο lf

Για την παρασκευή των δειγμάτων ακολουθήθηκε η διαδικασία που περιγράφηκε στο Κεφάλαιο 4.

Τα διαθέσιμα κομμάτια σκωρίας κονιοποιήθηκαν ως μέγεθος κόκκου 100μm και στη συνέχεια μέρος της ποσότητας που προέκυψε τοποθετήθηκε μαζί με συνδετικό υλικό στην πρέσα του ΕΠΤ-ΕΜΤ και κατασκευάστηκαν τα αντίστοιχα δείγματα σε μορφή pellet μέσα σε κυάθιο αλουμινίου.

Τα κομμάτια σκωρίας του eaf από τα οποία παρασκευάστηκε το αντίστοιχο δείγμα φαίνονται στις φωτογραφίες του Σχήματος Σχ.5.1 ενώ στο Σχήμα 5.2 φαίνεται το δείγμα που παρασκευάστηκε στην πρέσα σε μορφή pellet:



Σχήμα 5.1: Κομμάτια σκωρίας που παράγεται στον eaf από scrap.

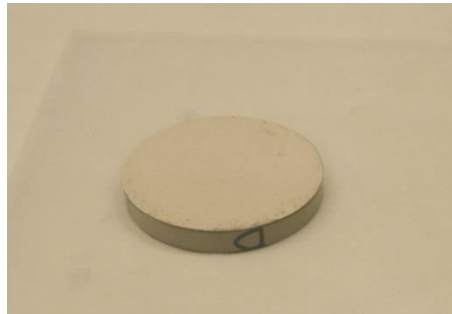


Σχήμα 5.2: Δείγμα που παράχθηκε από τα παραπάνω κομμάτια σκωρίας του eaf (με κονιοποίηση και πρέσσα)

Αντίστοιχα για το δείγμα από τη σκωρία του lf στο Σχήμα 5.3 φαίνονται τα κομμάτια σκωρίας και η κοσκινισμένη σκόνη σκωρίας, ενώ στο σχήμα 5.4 φαίνεται το δείγμα που κατασκευάστηκε στην πρέσα του ΕΠΤ-ΕΜΤ.



Σχήμα 5.3 Καθαρή κοσκινισμένη ουσία προερχόμενη από σκωρία που παράχθηκε στο If.



Σχήμα 5.4: Δείγμα που παράχθηκε από την παραπάνω σκωρία του If, στην πρέσα του ΕΠΤ-ΕΜΠ.

Συνολικά παρασκευάστηκαν με κονιοποίηση και την πρέσα τέσσερα δείγματα σκωρίας, δύο δείγματα σκωρίας από το eaf και δύο από το If. Οι μάζες των δειγμάτων φαίνονται στον Πίνακα 5.1 :

Πίνακας 5.1:

Προέλευση	Ονομασία	Μάζα σκωρίας	Μάζα συνδετικού	Τελική Μάζα
eaf	Sample_eaf_C	14.1213	1.6712	15.7925
If	Sample>If_A	12.1525	0.8235	12.9760
eaf	Sample_eaf_D	14.2333	1.8579	16.0912
If	Sample>If_B	13.0017	0.8212	13.8229

5.3. Ποιοτική ανάλυση δειγμάτων σκωρίας από το eaf και το lf

Για την ανάλυση των δειγμάτων σκωρίας που παρασκευάστηκαν ακολουθήθηκαν τα σενάρια φθορισμού ακτίνων- x που έχουν προκύψει από προηγούμενες ΜΕ του ΤΠΤ. Τα διαφορετικά παραμετρικά σενάρια ακτινοβόλησης που χρησιμοποιούνται στη μέθοδο ΧRF, επιτρέπουν την ανίχνευση των διάφορων στοιχείων, μέσω των φωτοκορυφών που εμφανίζονται στα φάσματα του ανιχνευτή εξαιτίας των εκπεμπόμενων ακτίνων- x , οι οποίες έχουν χαρακτηριστικές ενέργειες ανάλογα με το στοιχείο από το οποίο προέρχονται.

Συγκεκριμένα για την ανάλυση των δειγμάτων σκωρία ακολουθήθηκαν τα παρακάτω σενάρια-συνδυασμοί παραμέτρων λειτουργίας της μηχανής ακτίνων- x που προαναφέρθηκαν στην παράγραφο 4.5 και είχαν λειτουργήσει ικανοποιητικά σε ανάλυση δειγμάτων προηγούμενων ΜΕ:

Σενάριο Α: τάση=15kV , ένταση= 300 μ A και ένα (1) φίλτρο Al στην έξοδο της μηχανής ακτίνων- x και ακτινοβόληση-ανάλυση για 1000s

Σενάριο Β: τάση=35kV, ένταση=280 μ A και τέσσερα (4) φίλτρα Mo στην έξοδο της μηχανής ακτίνων- x και ακτινοβόληση- ανάλυση για 1000s

Οπότε λήφθηκαν δύο φάσματα για κάθε δείγμα, ένα για κάθε σενάριο. Τα άγνωστης σύστασης δείγματα που αναλύθηκαν ήταν τέσσερα συνολικά – δύο δείγματα σκωρίας από το eaf και δύο δείγματα σκωρίας από το lf. Επίσης λήφθηκαν δύο φάσματα –ένα για κάθε σενάριο- για το πιστοποιημένης σύστασης δείγμα βιομηχανικής ιλύος (industrial sludge) NIST 'N2782', ώστε να συγκριθεί ως προς τη σύσταση με τα άγνωστα δείγματα μιας και προέρχεται και αυτό από βιομηχανικές διεργασίες.

Αφού προηγήθηκε έλεγχος της ενεργειακής βαθμονόμησης του ανιχνευτή SiLi, σύμφωνα με τη διαδικασία που αναφέρεται σε προηγούμενη ΜΕ του ΤΠΤ [19], ακολούθησε η ποιοτική ανάλυση των φασμάτων, δηλαδή η απόδοση των φωτοκορυφών στις αντίστοιχες χαρακτηριστικές ενέργειες και στα εντέλει στα αντίστοιχα στοιχεία των δειγμάτων σκωρίας.

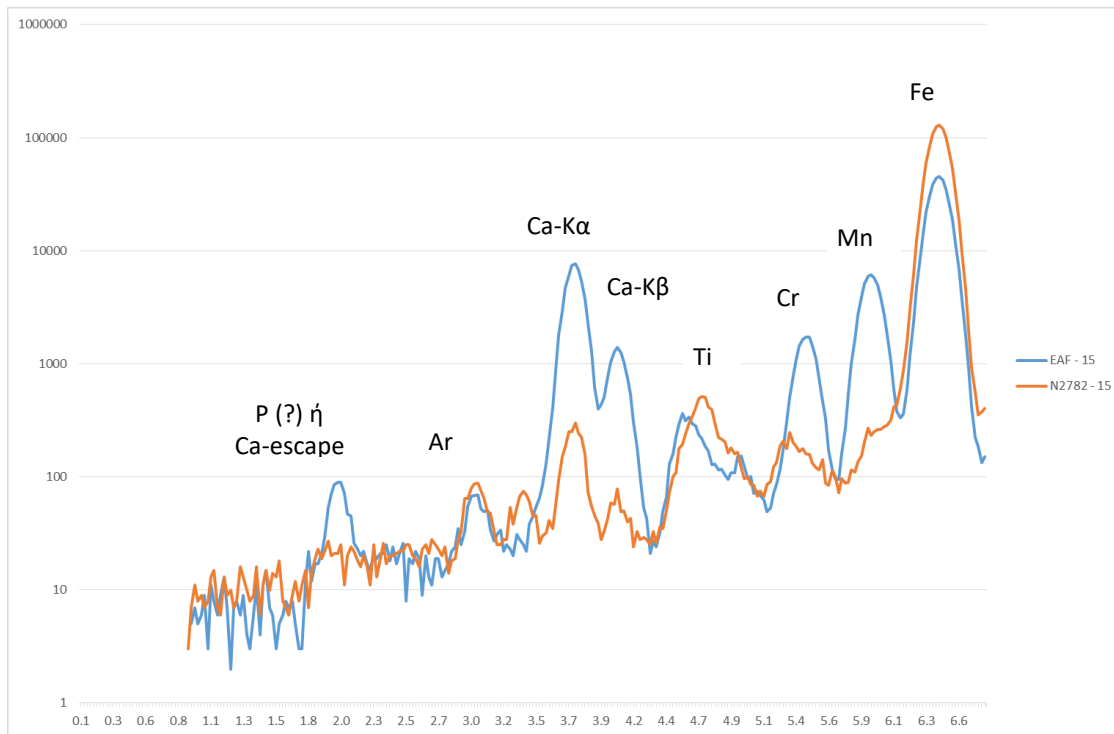
Τα φάσματα που λήφθηκαν καταγράφονται στον πίνακα 5.2. Η κωδικοποίηση της ονομασίας των φασμάτων ακολουθεί την εξής τυποποίηση:

'Sample + τάση + προέλευση', λόγου χάρη για το δείγμα τάσης 15kV που προέρχεται από τον eaf, θα αναγράφεται Sample 15 eaf.

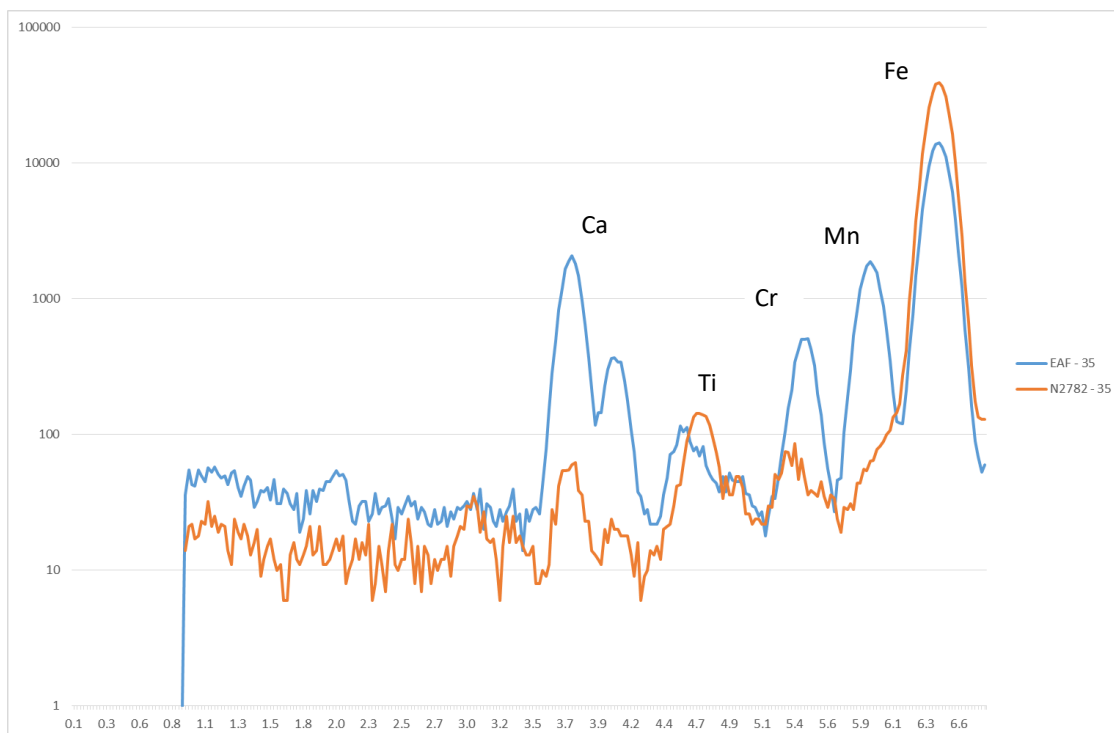
Πίνακας 5.2 : Φάσματα XRF που λήφθηκαν από τις αναλύσεις σκωρίας στο ΕΠΤ-ΕΜΠ

<i>Sample</i>	Τάση	Ρεύμα	Φίλτρο	Προέλευση	Ονομασία
<i>A</i>	15kV	300μΑ	1Al	<i>lf</i>	<i>Sample A 15 lf</i>
<i>A</i>	35kV	280μΑ	4Mo	<i>lf</i>	<i>Sample A 35 lf</i>
<i>B</i>	15kV	300μΑ	1Al	<i>lf</i>	<i>Sample B 15 lf</i>
<i>B</i>	35kV	280μΑ	4Mo	<i>lf</i>	<i>Sample B 35 lf</i>
<i>C</i>	15kV	300μΑ	1Al	<i>eaf</i>	<i>Sample C 15 eaf</i>
<i>C</i>	35kV	280μΑ	4Mo	<i>eaf</i>	<i>Sample C 35 eaf</i>
<i>D</i>	15kV	300μΑ	1Al	<i>eaf</i>	<i>Sample D 15 eaf</i>
<i>D</i>	35kV	280μΑ	4Mo	<i>eaf</i>	<i>Sample D 35 eaf</i>
<i>NIST2782</i>	15kV	300μΑ	1Al	–	NIST2782_15
<i>NIST2782</i>	35kV	280μΑ	4Mo	–	NIST2782_35

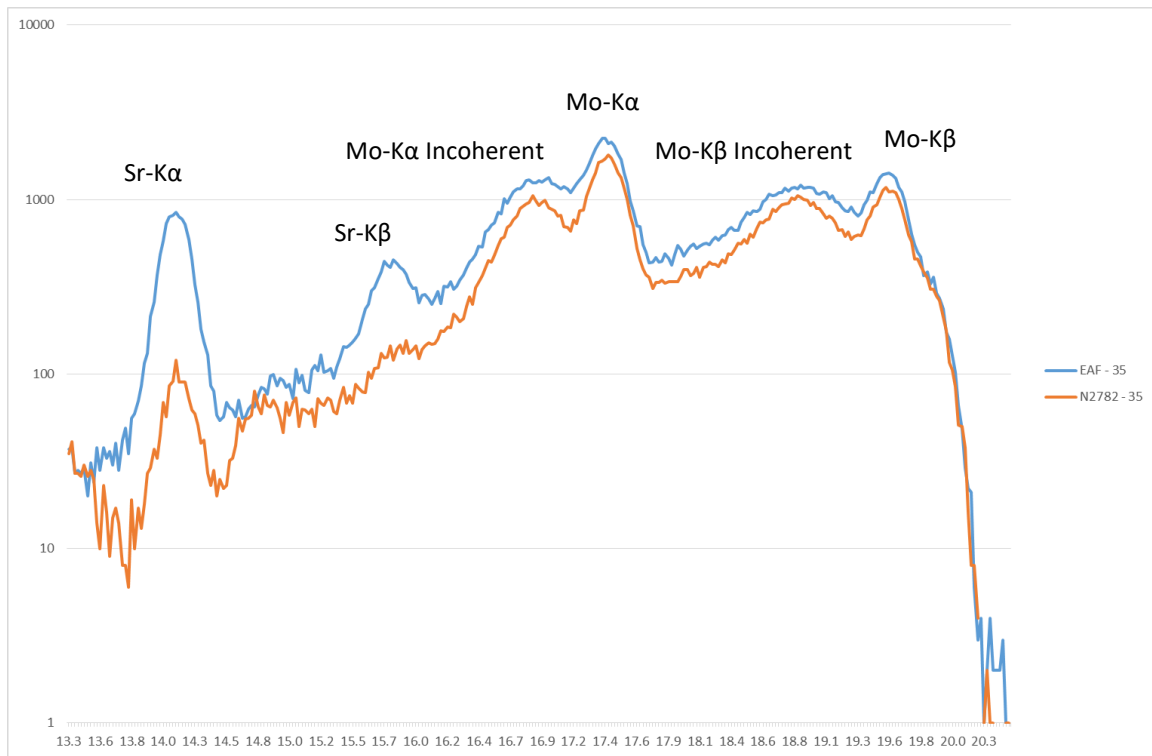
Αρχικά έγινε απλή σύγκριση της απεικόνισης των φασμάτων των δειγμάτων σκωρίας τόσο από το eaf όσο και από το lf με το διαθέσιμο στο ΕΠΤ-ΕΜΠ πιστοποιημένης σύστασης δείγμα βιομηχανικής υλίας NIST2782 για να εξεταστεί κατά πόσο μπορεί να χρησιμοποιηθεί ως βοηθητικό γνωστό δείγμα στη διαδικασία της ποσοτικής ανάλυσης που θα ακολουθήσει. Στα Σχήματα 5.5-5.10 παρουσιάζονται οι συγκρίσεις των φασμάτων ανά σενάριο και ανά περιοχή (ROI).



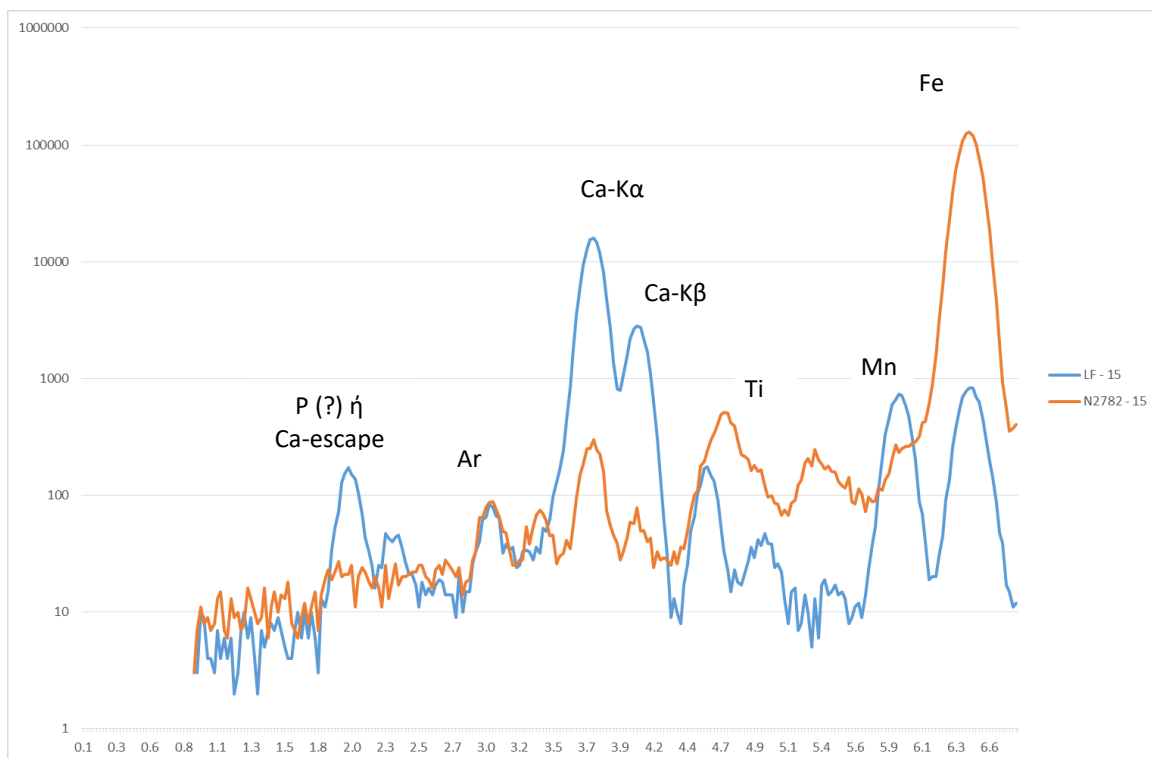
Σχήμα 5.5: Σύγκριση δείγματος εαφ και NIST2782 για τάση 15 kV.



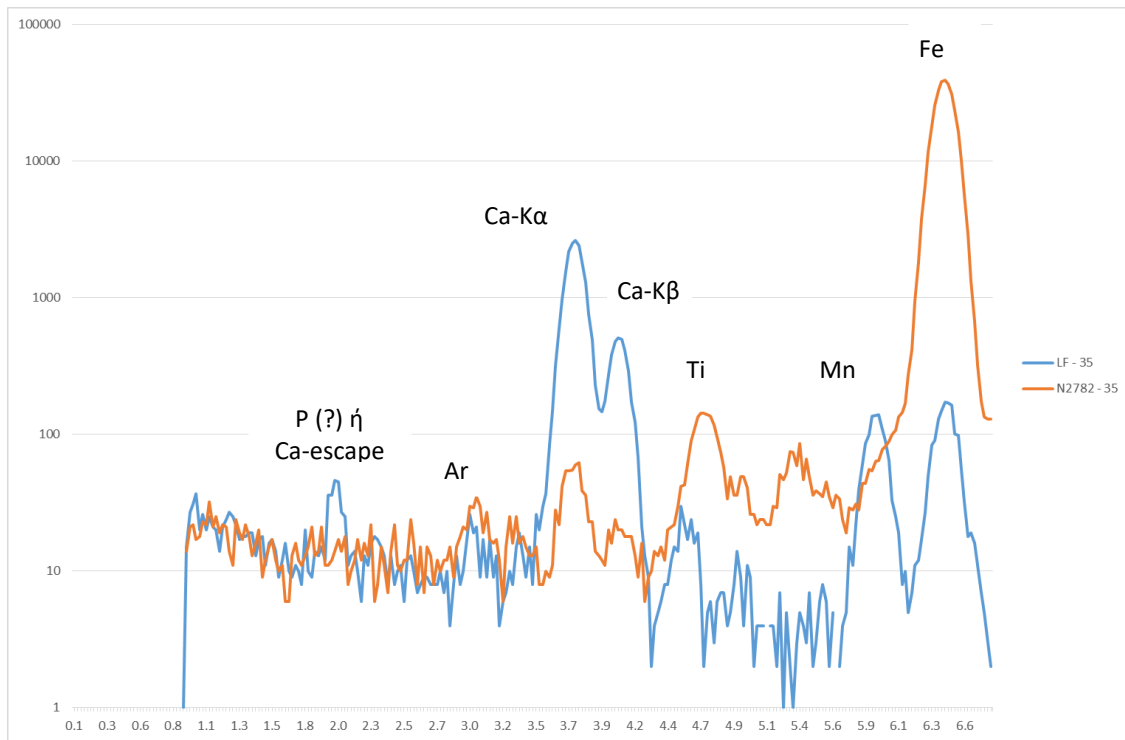
Σχήμα 5.6: Σύγκριση δείγματος εαφ και NIST2782 για τάση 35 kV (1^η περιοχή).



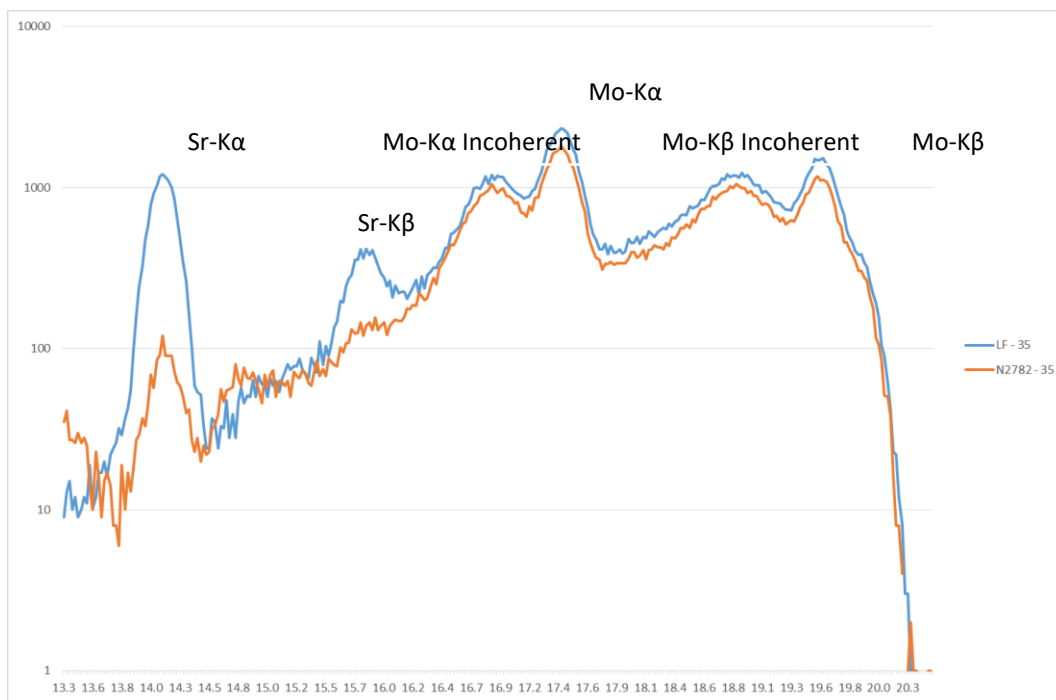
Σχήμα 5.7: Σύγκριση δείγματος *efaf* και NIST2782 για τάση 35kV (2^η περιοχή).



Σχήμα 5.8: Σύγκριση δείγματος *lf* και NIST2782 για τάση 15 kV.



Σχήμα 5.9: Σύγκριση δείγματος lf και NIST2782 για τάση 35 kV (1^η περιοχή).

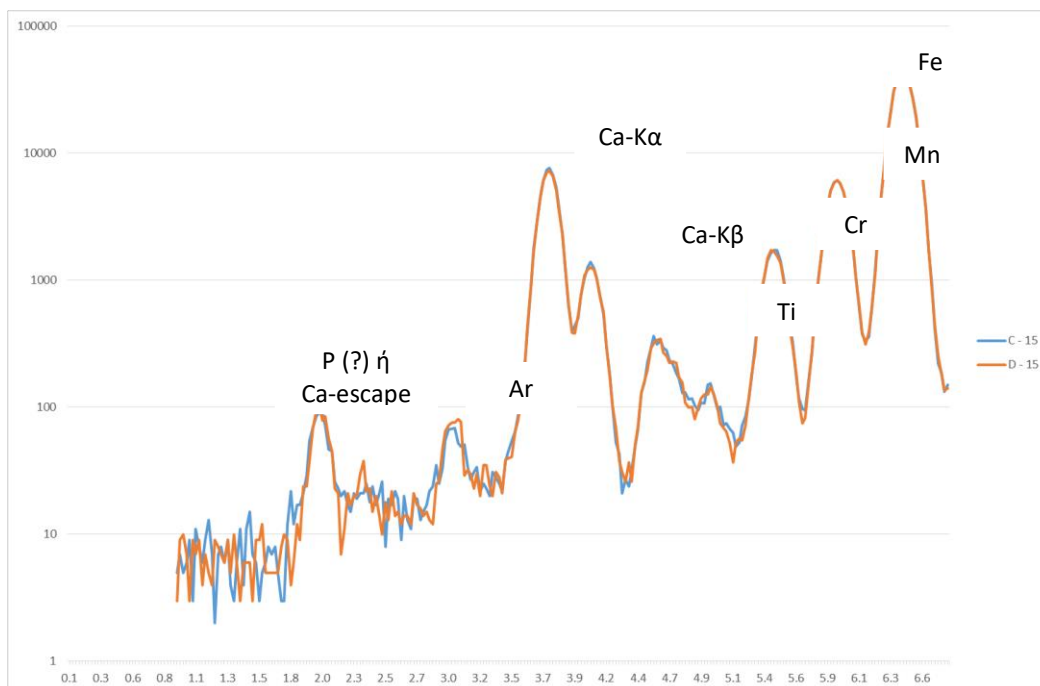


Σχήμα 5.10: Σύγκριση δείγματος lf και NIST2782 για τάση 35 kV (2^η περιοχή).

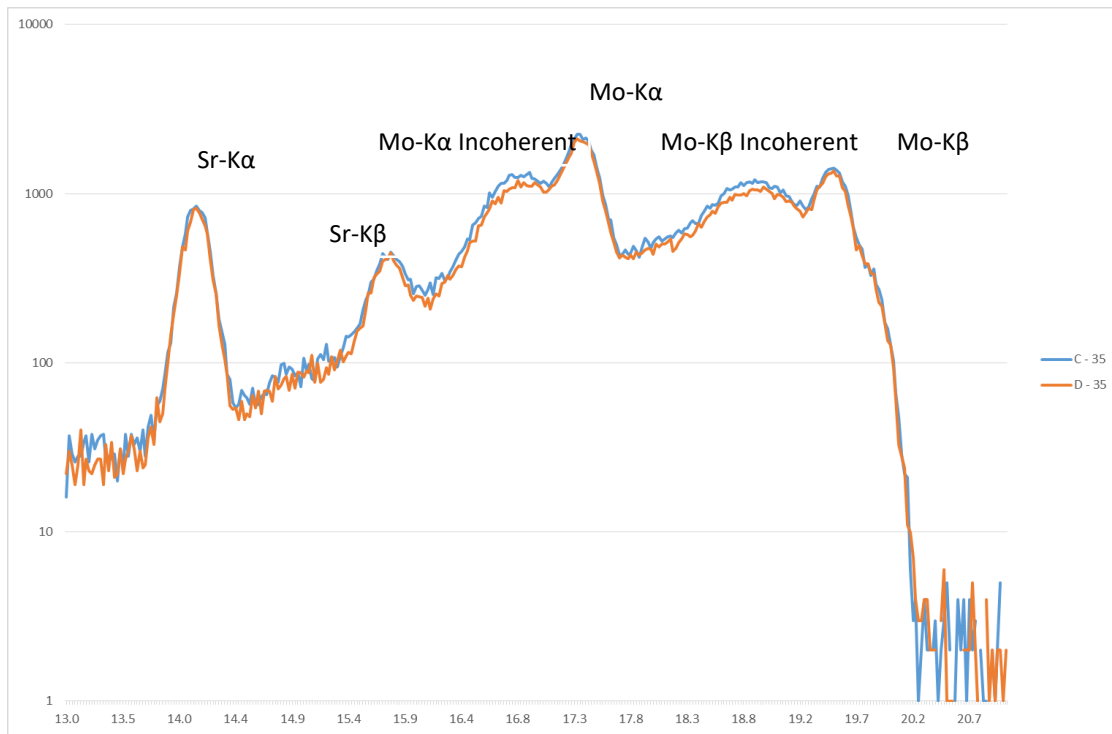
Με βάση τη συγκριτική απεικόνιση των Σχημάτων 5.5-5.10 φαίνεται ότι τα φάσματα των άγνωστων δειγμάτων σκωρίας -τόσο από το eaf όσο και από το If- ναι μεν περιέχουν περίπου τα ίδια στοιχεία με το NIST 2782, αλλά οι συγκεντρώσεις τους φαίνεται να διαφέρουν αρκετά από τις αντίστοιχες στο NIST2782. Σημειώνεται ότι οι κορυφές του Ca είναι ιδιαίτερα αυξημένες με αποτέλεσμα να υπάρχει προβληματισμός κατά πόσο οι κορυφές του εμφανίζονται στην περιοχή ενεργειών γύρω από 2KeV μπορούν να αποδοθούν στην ύπαρξη P (Κα: 2.015keV) και S (Κα: 2.308 keV), που μπορεί να υπάρχουν στη σκωρία σύμφωνα με τη βιβλιογραφία ή δημιουργούνται από τις αιχμές διαφυγής (escape peaks) που προέρχονται από τις χαρακτηριστικές των κορυφών του Ca.

Για να εξεταστεί η ομοιογένεια των αρχικών υλικών σκωρίας και η επαναληψιμότητα των φασμάτων ακτινοβολήσης για ίδιες συνθήκες, έγινε σύγκριση των φασμάτων των δύο δειγμάτων σκωρίας από το eaf μεταξύ τους και αντίστοιχα των φασμάτων των δύο δειγμάτων σκωρίας από το If μεταξύ τους.

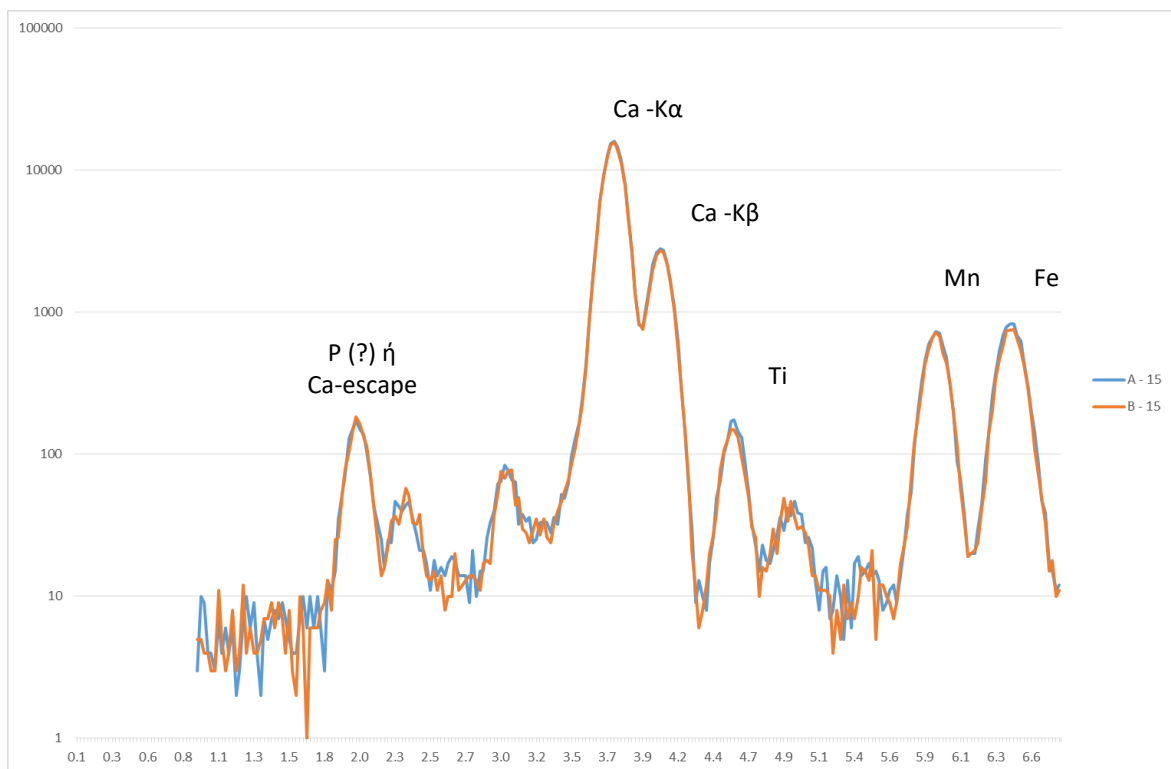
Όπως φαίνεται στα Σχήματα 5.11-5.14 που ακολουθούν τα φάσματα των δειγμάτων σκωρίας από το eaf δεν παρουσιάζουν διαφοροποίηση μεταξύ τους. Το ίδιο φαίνεται να ισχύει και για τα φάσματα σκωρίας από το If, δηλαδή δεν διαφέρουν μεταξύ τους.



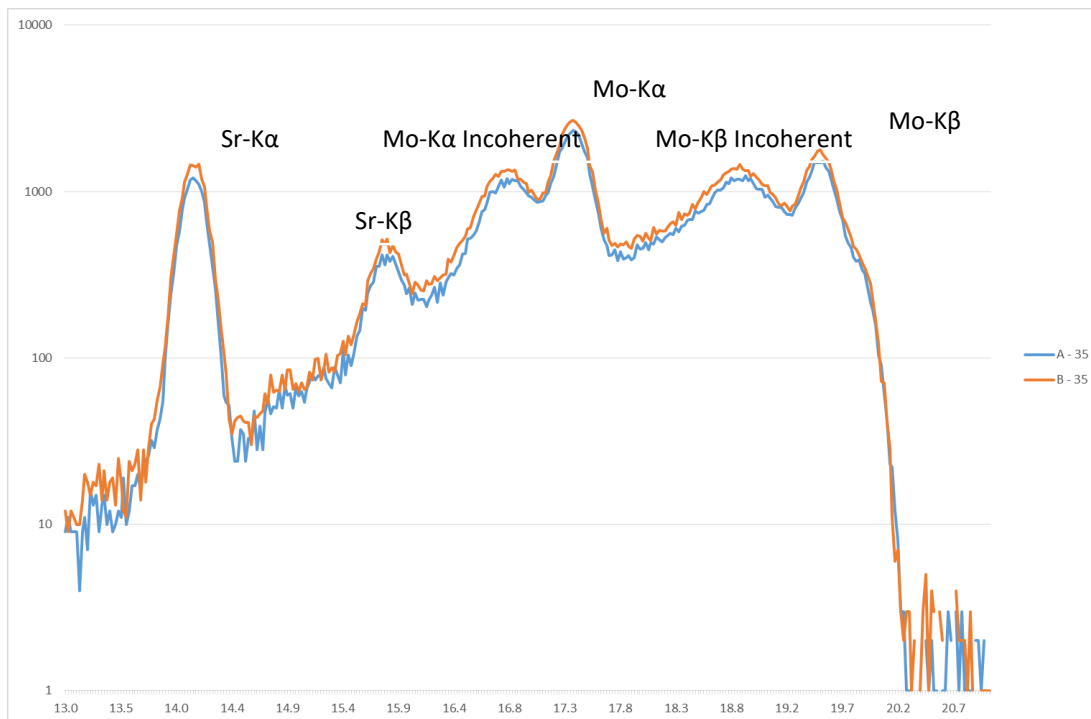
Σχήμα 5.11: Σύγκριση των δύο δειγμάτων C και D σκωρίας του eaf για τάση 15kV



Σχήμα 5.12: Σύγκριση των δύο δειγμάτων C και D του eaf για τάση 35kV (2^η περιοχή).

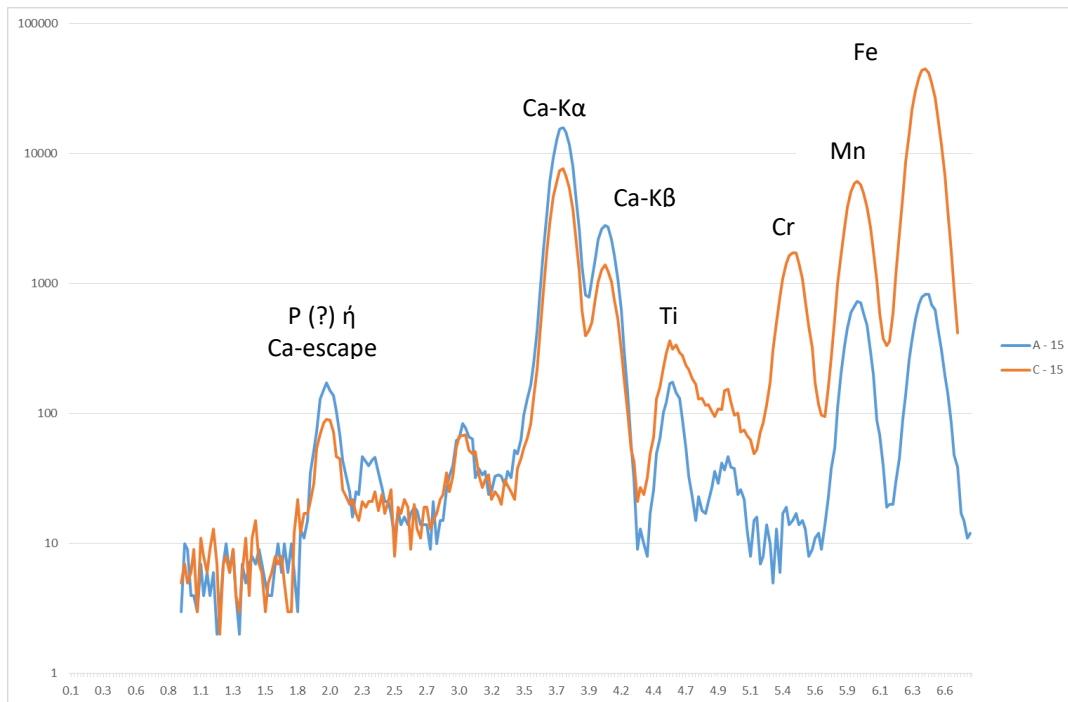


Σχήμα 5.13: Σύγκριση των δύο δειγμάτων A και B του If για τάση 15kV .

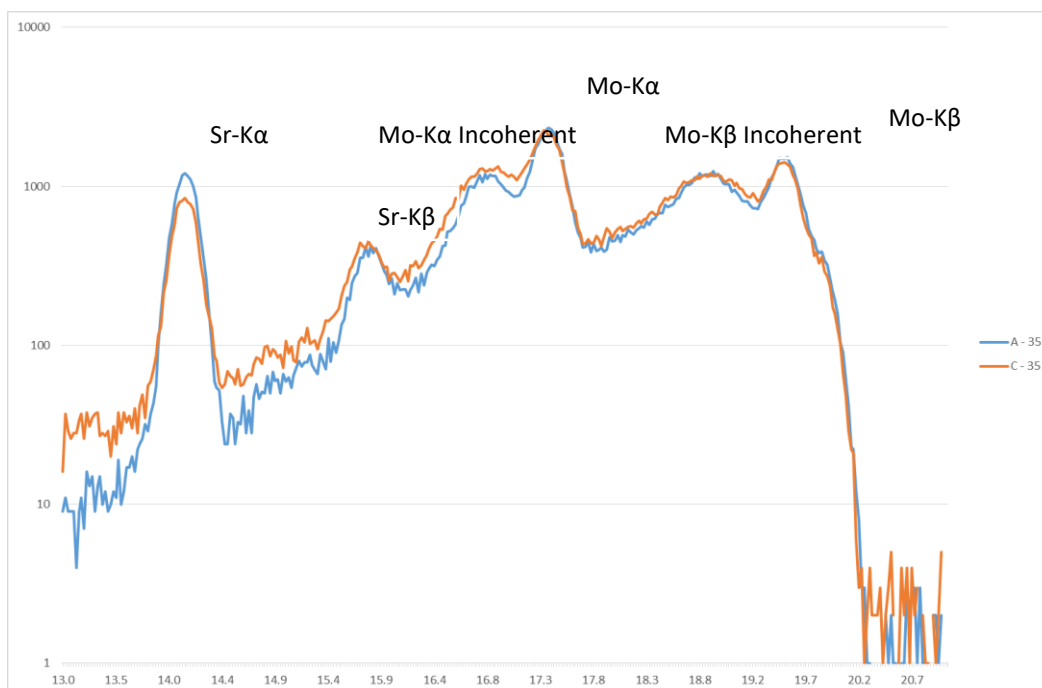


Σχήμα 5.14: Σύγκριση των δύο δειγμάτων A και B του If για τάση 35kV (2^η περιοχή).

Τέλος, στα σχήματα 5.15 - 5.16 παρουσιάζονται από τις συγκρίσεις των φασμάτων ανάλογα με την προέλευση της σκωρίας, δηλαδή σύγκριση των φασμάτων σκωρίας από το eaf με αυτά από το If για τα δύο σενάρια ακτινοβολήσης στα 15KV και στα 35KV.



Σχήμα 5.15: Σύγκριση φάσματος σκωρίας από το If (A) και από το eaf (C) για 15KV.



Σχήμα 5.16: Σύγκριση φάσματος σκωρίας από το If (A) και από το eaf (C) για 35KV.

Από τις συγκρίσεις των φασμάτων από το eaf και από το If των σχημάτων 5.15 και 5.16 φαίνεται ότι η σκωρία του eaf (C) περιέχει μεγαλύτερη ποσότητα Ti, Cr, Mn και Fe από τη σκωρία του If (A). Αντίθετα, η σκωρία του If (A) περιέχει περισσότερο Ca από τη σκωρία του eaf (C). Τόσο στα δείγματα από το eaf (C) όσο και από το If (A) ανιχνεύεται Sr, που αναμένεται να υπάρχει ως πρόσμιξη στο scarp που φτάνει στα χαλυβουργεία.

Οι συστάσεις και των δύο συνάδουν με τις αναμενόμενες σύμφωνα με όσα έχουν αναφερθεί στο κεφάλαιο 3, όσον αφορά στις συγκεντρώσεις αυτές θα εκτιμηθούν παρακάτω με τη διαδικασία της ποσοτικής ανάλυσης.

5.3.1. Προσαρμογή των φασμάτων XRF των δειγμάτων σκωρίας

Για την ποσοτική ανάλυση των φασμάτων που συλλέχθηκαν από τα πειράματα ακτινοβολήσης σύμφωνα τα δύο προαναφερθέντα παραμετρικά σενάρια των δειγμάτων σκωρίας πρέπει να προηγηθεί η προσαρμογή (fitting) των φασμάτων με το λογισμικό bAxil. Στη διαδικασία προσαρμογής, σύμφωνα και με προηγούμενες εργασίες του ΤΠΤ [17] σημαντικό ρόλο παίζει η περιοχή ενδιαφέροντος (Region of Interest - ROI) που επιλέγεται κάθε φορά από τον χρήστη, δηλαδή ο ορισμός του εύρους των καναλιών στο οποίο γίνεται η προσαρμογή του φάσματος κάθε φορά. Η επιλογή της μπορεί να επηρεάσει σημαντικά τα αποτελέσματα της ποιοτικής ανάλυσης, ενώ δεν υπάρχουν απολύτως συγκεκριμένοι κανόνες. Πιο πολύ βασίζεται σε δοκιμές, επαναλήψεις ώστε να επιτευχθεί κατά το δυνατόν προσαρμογή που να ακολουθεί το υπόστρωμα και τις φωτοκορυφές του σφάλματος χωρίς να μένουν κενά ή να τις υπερβαίνει.

Κατά τις αναλύσεις των δειγμάτων σκωρίας, στην παρούσα ΜΕ, διαπιστώθηκε ότι παρατηρείται καλύτερη προσαρμογή του φάσματος από το λογισμικό όταν χρησιμοποιούνται περιοχές ενδιαφέροντος μικρού εύρους, δύο έως τεσσάρων στοιχείων κάθε φορά. Επιπλέον, παρατηρήθηκε ότι είναι προτιμότερο οι περιοχές ενδιαφέροντος να ορίζονται σε περιοχές του φάσματος όπου το υπόστρωμα έχει παρόμοια μορφή για όλες τις φωτοκορυφές που εμπεριέχει. Αυτό συμβαίνει, διότι το μαθηματικό μοντέλο το οποίο επιλέγεται προσαρμόζεται καλύτερα και αποτελεσματικότερα.

Η διαδικασία της καταχώρησης των συνθηκών και των παραμέτρων του πειράματος στο λογισμικό b-Axil αναλύθηκε σε προηγούμενες ΜΕ [17] και συνοπτικά παρουσιάστηκε στο Κεφάλαιο 4. Με την εισαγωγή όλων των δεδομένων που περιγράφηκαν εκεί, δημιουργήθηκαν δύο μοντέλα (templates), ένα για κάθε σενάριο για κάθε ένα από τα δείγματα σκωρίας. Η προσαρμογή ήταν πολύ καλή, παρά τις επαναλήψεις που χρειάστηκε από την πλευρά του χρήστη ώστε να εντοπίσει το ποιες περιοχές και ποια στοιχεία αντίστοιχα προσαρμόζονται καλύτερα μεταξύ τους.

Η αξιολόγηση γίνεται αρχικά οπτικά, παρατηρώντας τη μορφή του υποστρώματος που προκύπτει από την προσαρμογή και εκτιμώντας αν ανταποκρίνεται στη μορφή που αναμένεται. Εάν παρατηρηθεί κάποια ανωμαλία στη μορφή του υποστρώματος τότε γίνονται

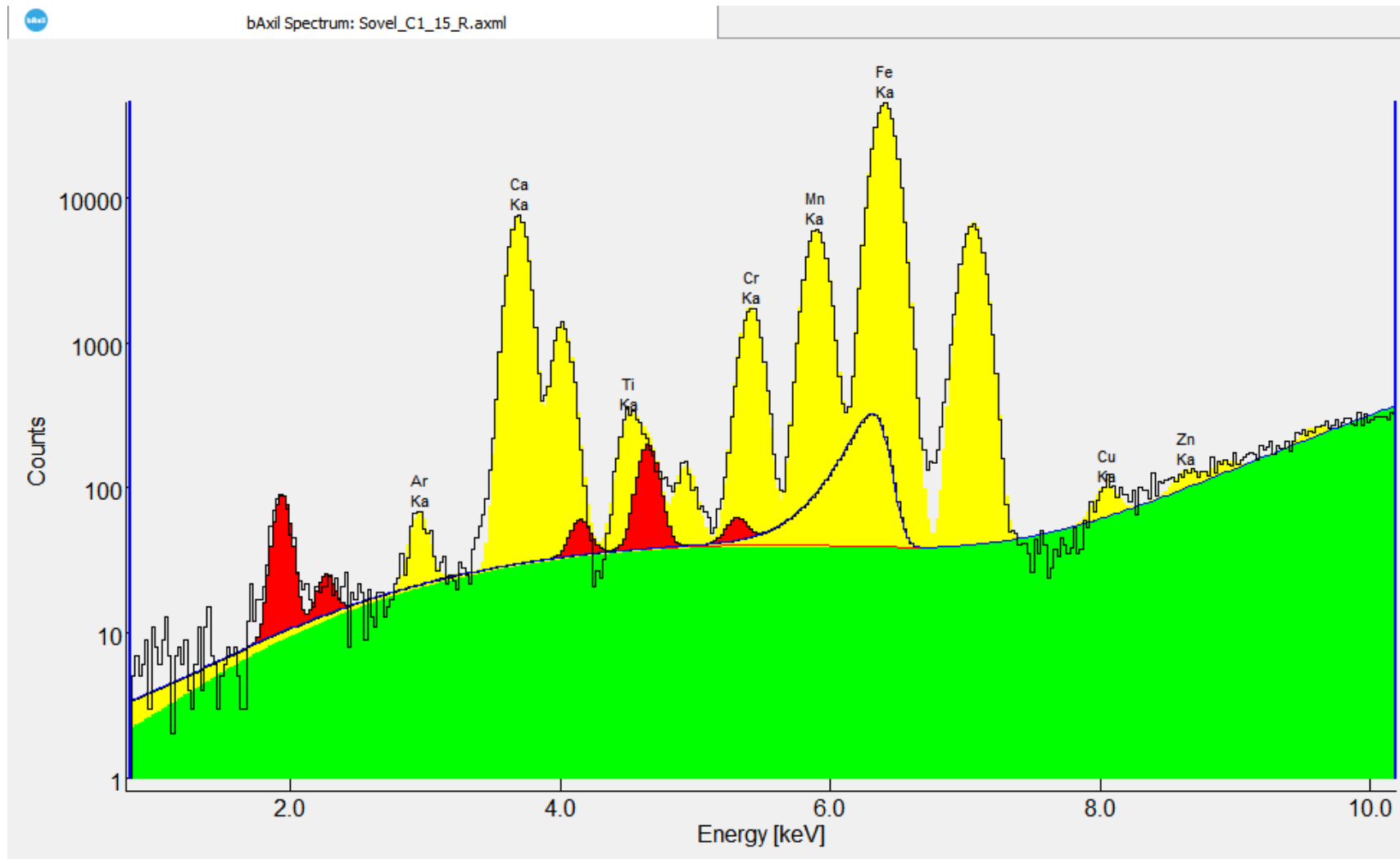
αλλαγές με σκοπό τη βελτίωση της προσαρμογής. Η αριθμητική δεύτερη παράμετρος που χρησιμοποιείται ως κριτήριο για την αξιολόγηση της προσαρμογής, είναι η τιμή του συντελεστή χ^2 , η οποία υπολογίζεται για κάθε φωτοκορυφή της περιοχής ενδιαφέροντος, και φαίνεται στην αναφορά που δίνεται μετά από την κάθε προσαρμογή φάσματος στο bAXIL. Ο συντελεστής αυτός περιγράφει το πόσο εύστοχα προσαρμόζεται το μαθηματικό μοντέλο, σύμφωνα με τις παραμέτρους που δόθηκαν από τη χρήση, στα πειραματικά δεδομένα, δηλαδή στο φάσμα που μελετάται. Όσο μικρότερη τιμή έχει ο συντελεστής, τόσο καλύτερη η προσαρμογή.

Γενικά, θεωρήθηκαν αποδεκτοί οι συντελεστές (άρα και οι προσαρμογές) με τιμή μικρότερη από 2.0. Μια σημαντική παρατήρηση που προέκυψε είναι ότι κατά την προσαρμογή του φάσματος στο bAXIL υπάρχουν συστηματικά καλύτερα αποτελέσματα εάν στο παράθυρο του περιοδικού πίνακα δηλωθούν ξεχωριστά οι φωτοκορυφές K_α και K_β , αντί μαζί ως φωτοκορυφή K .

Οι περιοχές ενδιαφέροντος (ROI) και η προσαρμογή (fitting) που επιλέχθηκαν τόσο για τα φάσματα των δειγμάτων σκωρίας από το eaf (C & D) όσο και για τα φάσματα των δειγμάτων σκωρίας από το If για τα δύο σενάρια ακτινοβολίας A (τάση=15KV) και B (τάση=35KV) αντίστοιχα, παρουσιάζονται στο Παράρτημα Β. Με την ολοκλήρωση της διαδικασίας προσαρμογής (fitting) υπάρχει πλέον εικόνα όσον αφορά την ποιοτική ανάλυση των δειγμάτων σκωρίας από το eaf και από το If και επιβεβαιώνονται γενικά τα ευρήματα της προηγούμενης παραγράφου.

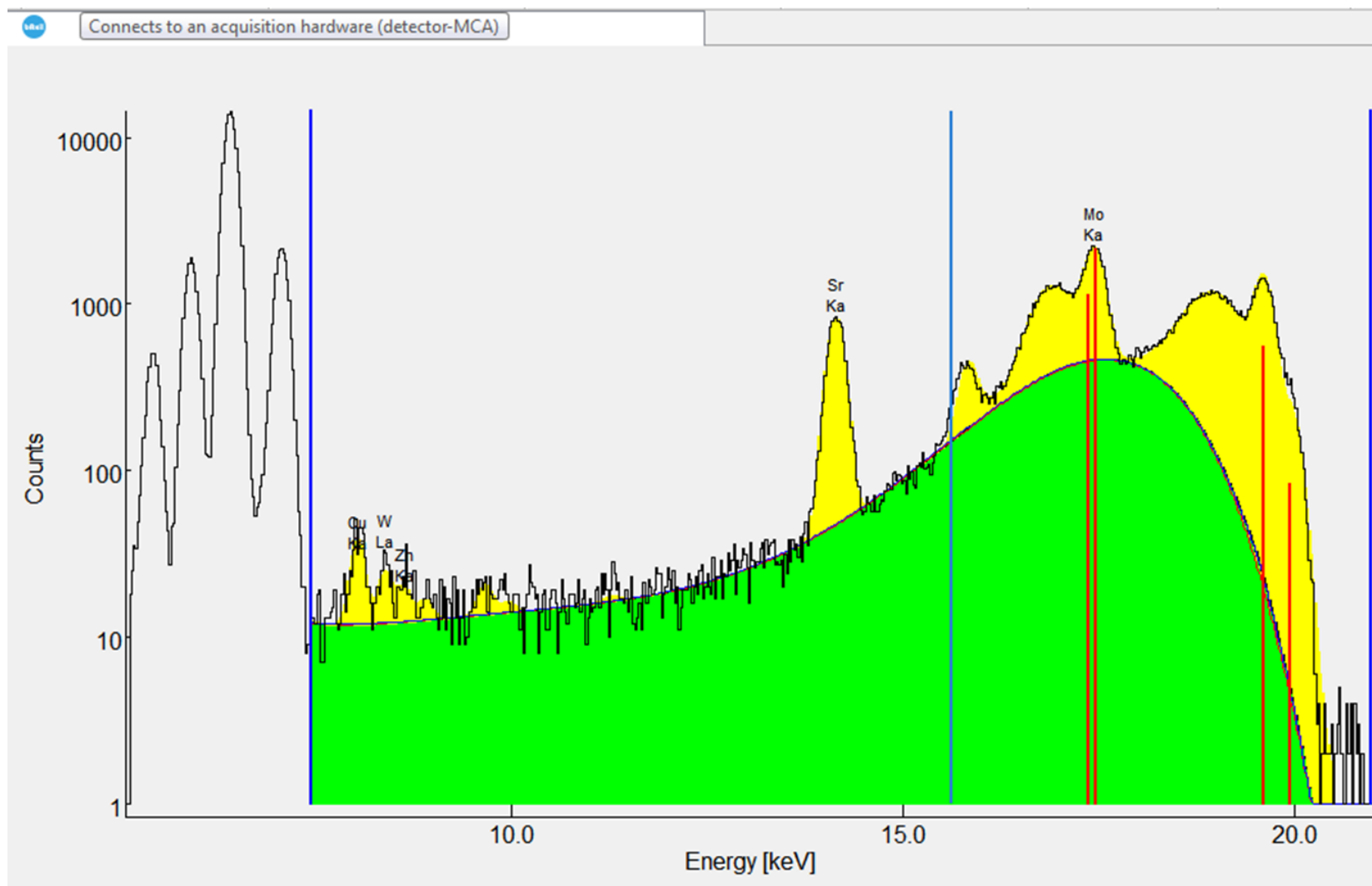
Όσον αφορά στον προβληματισμό αν η φωτοκορυφή στα 2keV οφείλεται στην ύπαρξη P και η φωτοκορυφή στα 2.3KeV στην ύπαρξη S ή και οι δύο οφείλονται στις αιχμές διαφυγής που δημιουργούνται από τις χαρακτηριστικές του Ca που παρουσιάζει υψηλές φωτοκορυφές στο σενάριο των 15KV, η προσαρμογή των φασμάτων που προέκυψαν από το σενάριο των 15KV, με το λογισμικό b-AXIL, αποδίδει και τις δύο (2KeV, 2.3KeV) στις αιχμές διαφυγής του Ca. Στο σχήμα 5.17 παρουσιάζεται ενδεικτικά η προσαρμογή του φάσματος από το δείγμα σκωρίας C του eaf, όπου με κόκκινο χρώμα φαίνονται οι escape peaks στις ενέργειες 2-2.3KeV που προέρχονται από το Ca και στην περιοχή 4-5.5KeV, πάλι με κόκκινο χρώμα φαίνονται τμήματα φωτοκορυφών που αποδίδονται στις escape peaks του Fe. Εκτός από τις escape peaks για την περίπτωση της Fe- K_α , λήφθηκε υπόψη και το φαινόμενο left tail που φαίνεται χαρακτηριστικά στο κάτω μέρος της κορυφής, δηλ. οι υψηλές κορυφές στα αριστερά τους δημιουργούν ένα είδος 'επιπλέον υποστρώματος' πάνω στο οποίο επικάθονται οι φωτοκορυφές χαμηλότερης ενέργειας. Ανάλογη ήταν η εικόνα και στα υπόλοιπα φάσματα είτε του eaf είτε του If για το σενάριο των 15KV.

Στο σχήμα 5.18, Στο σχήμα 5.17 παρουσιάζεται ενδεικτικά η προσαρμογή του φάσματος από το δείγμα σκωρίας C του eaf, για το σενάριο των 35KV. Σε αυτό το φάσμα παρατηρούνται οι φωτοκορυφές που αντιστοιχούν στις χαρακτηριστικές (ελαστικές-coherent) του Mo (Mo- K_α : 17.4KeV, M- K_β : 19.8KeV) και στις μη ελαστικές (incoherent) των χαρακτηριστικών κορυφές του Mo που σχηματίζονται πίσω από αυτές.



Σχήμα 5.17: Προσαρμογή με το λογισμικό b-AXIL του φάσματος σκωρίας από το eaf (C) για το σενάριο 15KV.

(κόκκινο : escape peaks, πράσινο : background, κίτρινο : επιφάνεια των φωτοκορυφών όπου ενδιάμεσα φαίνεται η left tail του Fe)



Σχήμα 5.18: Προσαρμογή με το λογισμικό b-AXIL του φάσματος σκωρίας από το eaf (C) για το σενάριο 35KV (2^η περιοχή).

(πράσινο : background, κίτρινο : επιφάνεια των φωτοκορυφών)

5.4 Ποσοτική ανάλυση σκωρίας από το eaf και το If

5.4.1 Πρότυπα ποσοτικής βαθμονόμησης για ανάλυση με XRF στο ΕΠΤ-ΕΜΠ

Για την ποσοτική ανάλυση χρησιμοποιήθηκε το λογισμικό bAXIL Fundamental Parameters και συγκεκριμένα η τεχνική προσδιορισμού με χρήση προτύπων (bAxil FP with standards). Αυτό σημαίνει ότι πρέπει να έχει προηγηθεί ακτιβνοβόληση 'πρότυπων' δειγμάτων παρασκευασμένων από πιστοποιημένα υλικά και προσαρμογή των φασμάτων που συλλέχθηκαν κατά την ακτιβνοβόληση τους, η οποία θα συσχετιστεί με τη σύστασή τους ώστε να προκύψουν οι συντελεστές βαθμονόμησης της διάταξης XRF του ΕΠΤ-ΕΜΠ, όπως περιγράφηκε στο Κεφάλαιο 4.

Στην παρούσα ΜΕ χρησιμοποιήθηκαν τα πρότυπα δείγματα που διέθετε το ΕΠΤ-ΕΜΠ, τα οποία είχαν κατασκευαστεί για χρήση σε προηγούμενες ΜΕ. Η σύσταση των πρότυπων αυτών δειγμάτων καταγράφεται στον Πίνακα 5.3.

Πίνακας 5.3 Σύσταση των πρότυπων δειγμάτων

Δείγμα	Στερεά Ουσία	Μάζα στερεάς Ουσίας (g)	Μάζα συνδεδετικού υλικού (g)	Συνολική μάζα δείγματος (g)
TIO	Οξείδιο Τιτανίου TiO_2	9.7038	2.9168	12.6206
FEO	Οξείδιο Σιδήρου Fe_2O_3	9.6308	2.8998	12.5306
SRO	Ανθρακινό Στρόντιο $SrCO_3$	9.8898	2.9698	12.8596
CAO	Ανθρακικό Ασβέστιο $CaCO_3$	8.0158	2.3212	10.3370
ZNO	Οξείδιο Ψευδαργύρου ZnO	9.7410	2.9317	12.6727

Μετά ακτιβνοβόληση και την ποιοτική ανάλυση/επεξεργασία (ενεργειακή βαθμονόμηση, εισαγωγή template, ταυτοποίηση φωτοκορυφών, καθορισμός ROI, προσαρμογή) των φασμάτων των προτύπων δειγμάτων, εισάγονται τα αναλυμένα φάσματα υπό μορφή αρχείου achm1 στο λογισμικό . Αφού εισαχθεί το πρότυπο δείγμα, το επόμενο βήμα είναι η εισαγωγή της συγκέντρωσης των στοιχείων που το αποτελούν. Για πρότυπο δείγμα κατασκευασμένο με πρέσα, όπως αυτά που χρησιμοποιήθηκαν στην παρούσα εργασία, οι υπολογισμοί των συγκεντρώσεων βασίζονται στα δεδομένα του Πίνακα 3 και στη σύσταση των πρότυπων υλικών από τα οποία παρασκευάστηκαν τα πρότυπα δείγματα.

Επισημαίνεται ότι για την εκτίμηση της μάζας ορισμένων συστατικών όπως C, H και O, πρέπει να ληφθεί υπόψη και η σύσταση του συνδετικού υλικού (κυτταρίνη: $C_6H_{10}O_5$) οπότε χρησιμοποιήθηκαν οι παρακάτω σχέσεις [17]:

$$m_{C,binder} = \frac{6 \cdot AB_C}{6 \cdot AB_C + 10 \cdot AB_H + 5 \cdot AB_O} \cdot m_{binder} \quad (5.1)$$

$$m_{H,binder} = \frac{6 \cdot AB_H}{6 \cdot AB_C + 10 \cdot AB_H + 5 \cdot AB_O} \cdot m_{binder} \quad (5.2)$$

$$m_{O,binder} = \frac{6 \cdot AB_H}{6 \cdot AB_C + 10 \cdot AB_H + 5 \cdot AB_O} \cdot m_{binder} \quad (5.3)$$

όπου m_{binder} η μάζα του συνδετικού υλικού του Πίνακα 5.3.

Στη συνέχεια προστίθεται σε αυτά η μάζα των αντίστοιχων στοιχείων της στερεάς ουσίας, δηλαδή:

$$m_{O,sample} = m_{O,binder} + m_{O,substance} \quad (5.4)$$

$$m_{C,sample} = m_{C,binder} + m_{C,substance} \quad (5.5)$$

όπου $m_{C,substance}$ η μάζα της στερεάς ουσίας του παραπάνω Πίνακα 5.3.

Αφού υπολογιστούν όλες οι μάζες των χημικών στοιχείων του μίγματος, μπορούν να υπολογιστούν πλέον οι συγκεντρώσεις τους μέσω του λόγου της μάζας του κάθε στοιχείου προς της συνολική μάζα του δείγματος. Ο γενικός κανόνας υπολογισμού της ποσοστιαίας συγκέντρωσης ενός στοιχείου στο συνολικό δείγμα είναι:

$$C_x = \frac{m_{x,sample}}{m_{sample}} \quad (5.6)$$

όπου: x το εκάστοτε στοιχείο του δείγματος,

$m_{x,sample}$ η συνολική μάζα του στοιχείου αυτού στο πρότυπο δείγμα και

m_{sample} η συνολική μάζα του πρότυπου δείγματος.

Αφού υπολογίστηκαν οι συγκεντρώσεις όλων των στοιχείων του δείγματος, οι τιμές που προέκυψαν (βλ. Πίνακα 5.4), εισήχθησαν στο λογισμικό bAXIL FP, στο πεδίο της ποσοτικής βαθμονόμησης και αποτέλεσαν τα δεδομένα για την ποσοτική ανάλυση των άγνωστης σύστασης δειγμάτων σκωρίας.

Πίνακας 5.4 Συγκεντρώσεις των πρότυπων δειγμάτων που εισήχθησαν στο bAxil FP

Στερεά ουσία	Στερεάς ουσίας	C _{συνδ.}	C _{C,δείγμα}	C _{H,δείγμα}	C _{O,δείγμα}	C _{X,δείγμα}	X
CaCO ₃	77.54%	22.46%	19.29%	1.40%	48.27%	31.05%	Ca
Fe ₂ O ₃	76.86%	23.14%	10.29%	1.44%	34.52%	53.76%	Fe
TiO ₂	76.89%	23.11%	10.27%	1.44%	42.21%	46.08%	Ti
ZnO	76.87%	23.13%	10.28%	1.44%	26.53%	61.75%	Zn
SrCO ₃	76.91%	23.09%	16.52%	1.44%	36.40%	45.65%	Sr
CuO	76.95%	23.05%	10.24%	1.43%	26.85%	61.48%	Cu
MnO ₂	84.04%	15.96%	7.10%	0.99%	37.52%	47.79%	Mn
K ₂ SO ₄	77.31%	22.69%	10.08%	1.41%	39.59%	34.69%	K
						14.22%	S

Με την εισαγωγή των φασμάτων και των συγκεντρώσεων των πρότυπων δειγμάτων, το λογισμικό bAXIL FP υπολογίζει για το κάθε template τους συντελεστές ποσοτικής βαθμονόμησης για τα στοιχεία των προτύπων.

5.4.2 Ποσοτική ανάλυση των δειγμάτων σκωρίας από το eaf και από το If με b-AXIL FP

Για να αναλυθεί το φάσμα του άγνωστης σύστασης δείγματος, 'φορτώνεται' αφού έχει γίνει fitting στο λογισμικό bAXIL FP, όπου πρώτα έχουν 'φορτωθεί' τα fittings των φασμάτων των προτύπων που θα χρησιμοποιηθούν μαζί με τη σύστασή τους όπως αναφέρθηκε στην προηγούμενη παράγραφο. Σημειώνεται ότι για να εισαχθεί το φάσμα του αγνώστου δείγματος πρέπει το template του να είναι ίδιο με του πρότυπου δείγματος. Δηλαδή όλα τα φάσματα να έχουν ληφθεί με τις ίδιες συνθήκες ακτινοβολήσης και με την ίδια διάταξη (γεωμετρία, φίλτρα, όργανα).

Εισάγοντας τα άγνωστης σύστασης φάσματα το b-AXIL FP θα υπολογίσει τις συγκεντρώσεις των στοιχείων με την τεχνική Fundamental Parameters using Standards. Ο χρήστης μπορεί να δηλώσει ότι γνωρίζει για τη σύσταση του άγνωστου δείγματος και να επιλέξει αν ο υπολογισμός θα γίνει με κανονικοποίηση στο 100%. Καθώς πρόκειται για άγνωστα δείγματα, γίνεται η παραδοχή λόγω του συνδετικού υλικού και των Οξειδίων, ότι τα δείγματα περιέχουν κατ' ελάχιστο C:2%, H:2%, O:40%. Επίσης δεν επιλέγεται η κανονικοποίηση στο 100% αφού θα υπάρχουν και στοιχεία που δεν μπορούν να ανιχνευτούν με τη μηχανή ακτίνων-Χ που διαθέτει το ΕΠΤ-ΕΜΠ. Υπάρχει επίσης η δυνατότητα το λογισμικό να λάβει υπόψη του και το δευτερογενή φθορισμό, περίπτωση που την επιλέγεται.

Με αυτά τα δεδομένα το πρόγραμμα υπολογίζει τις συγκεντρώσεις στο ακτινοβολημένο δείγμα που φαίνονται στον Πίνακα 5.5 σε μορφή report (Προσοχή: Δεν είναι η τελική συγκέντρωση στην αρχική σκωρία) :

Πίνακας 5.5 Reports του b-AXIL FP για τα δείγματα σκωρίας eaf και lf τα Reports του λογισμικού (Προσοχή: Δεν είναι η τελική συγκέντρωση στην αρχική σκωρία).

Στοιχείο	Συγκέντρωση στα δείγματα σκωρίας eaf (%)		Συγκέντρωση στα δείγματα σκωρίας lf (%)	
	Sovel_C1	Sovel_D1	Sovel_A1	Sovel_B1
Ca	6.33	6.04	15.3	15
Ti	0.107	0.1	0.105	0.0921
Cr	0.238	0.229	0.0013	0.0011
Mn	0.602	0.584	0.113	0.106
Fe	3.43	3.33	0.0858	0.0779
Cu	0.0019	0.0018	0.0013	0.00061
Zn	0.001	0.0008	0.0006	0.00045
Sr	0.00305	0.00283	0.00442	0.00546

Παρατηρείται ότι τα αποτελέσματα είναι της ίδιας τάξης μεγέθους για κάθε είδος σκωρίας από το eaf ή από το lf.

Επισημαίνεται ότι για τον υπολογισμό των τελικών συγκεντρώσεων $C_{x,final}$ πρέπει να γίνει αναγωγή της ποσοστιαίας αναλογίας του στοιχείου με βάση αυτή του συνολικού δείγματος, σύμφωνα με τη σχέση :

$$C_{x,final} = \frac{m_{substance}}{m_{sample}} \cdot C_{x,FP} \quad (5.7)$$

όπου: $m_{substance}$: η μάζα της καθαρής ουσίας του δείγματος,

m_{sample} : η συνολική μάζα του δείγματος και

$C_{x,FP}$: η ποσοστιαία εμφάνιση του στοιχείου έπειτα από την ανάλυση με το bAXIL FP.

5.4.2.1 Εκτίμηση αβεβαιότητας αποτελεσμάτων για τα δείγματα σκωρίας eaf και lf

Κατά την παρασκευή και ανάλυση των δειγμάτων θαλασσιών ιζημάτων εισάγονται οι ακόλουθες πηγές αβεβαιότητας που πρέπει να ληφθούν υπόψη στην εκτίμηση της συνολικής αβεβαιότητας των αποτελεσμάτων της ανάλυσης :

1. Αβεβαιότητα επιφάνειας φωτοκορυφής όπως υπολογίζεται κατά την προσαρμογή (fitting) που ακολουθήθηκε.
2. Αβεβαιότητα λόγω ζύγισης. Ο ηλεκτρονικός ζυγός που χρησιμοποιήθηκε έχει απόλυτη αβεβαιότητα για κάθε ζύγιση ίση με 0.0001 g. Η αβεβαιότητα λόγω ζύγισης αποτελεί πολύ μικρή συνιστώσα της συνολικής αβεβαιότητας και θεωρήθηκε αμελητέα και δεν λαμβάνεται υπόψη.

3. Αβεβαιότητα λόγω καθαρότητας των συστατικών των δειγμάτων. Τα πρότυπα υλικά που χρησιμοποιήθηκαν για την παρασκευή των standards οξειδίων και αλάτων, ήταν καθαρότητας πολύ κοντά στο 100%, οπότε και αυτή η αβεβαιότητα θεωρήθηκε αμελητέα και δεν λαμβάνεται υπόψη.
4. Σημειώνεται ότι δεν λήφθηκε υπόψη παράγοντας αβεβαιότητα επαναληψιμότητας γιατί δεν υπήρχε χρόνος για επιπλέον πειράματα με τα δείγματα σε 4 διαφορετικές γωνιακές θέσεις. Επιπλέον, από τη σύγκριση της απεικόνισης των φασμάτων των δειγμάτων από την ίδια σκωρία που παρουσιάστηκε στα Σχήματα 5.11-5.14 φαίνεται να ταυτίζονται.

Οπότε η μόνη αβεβαιότητα που λήφθηκε υπόψη είναι η αβεβαιότητα στην εκτίμηση της επιφάνεια φωτοκορυφής στην οποία βασίστηκε ο υπολογισμός της συγκέντρωσης κάθε στοιχείου. Η προσαρμογή του b-AXIL συνοδεύει την επιφάνεια κάθε φωτοκορυφής με αβεβαιότητα σε επίπεδο εμπιστοσύνης 68%, δηλαδή 1s.

Εφαρμόζοντας τη σχέση 5.7 για τα δείγματα C και D του eaf και λαμβάνοντας υπόψη την αβεβαιότητα στην εκτίμηση της επιφάνειας των φωτοκορυφών κατά το fitting όπως καταγράφεται στα reports του b-AXIL, προκύπτουν οι συγκεντρώσεις της αρχικής σκωρίας από το eaf που παρουσιάζονται στον Πίνακα 5.6:

Πίνακας 5.6 Συγκεντρώσεις στοιχείων στα δείγματα σκωρίας από το eaf

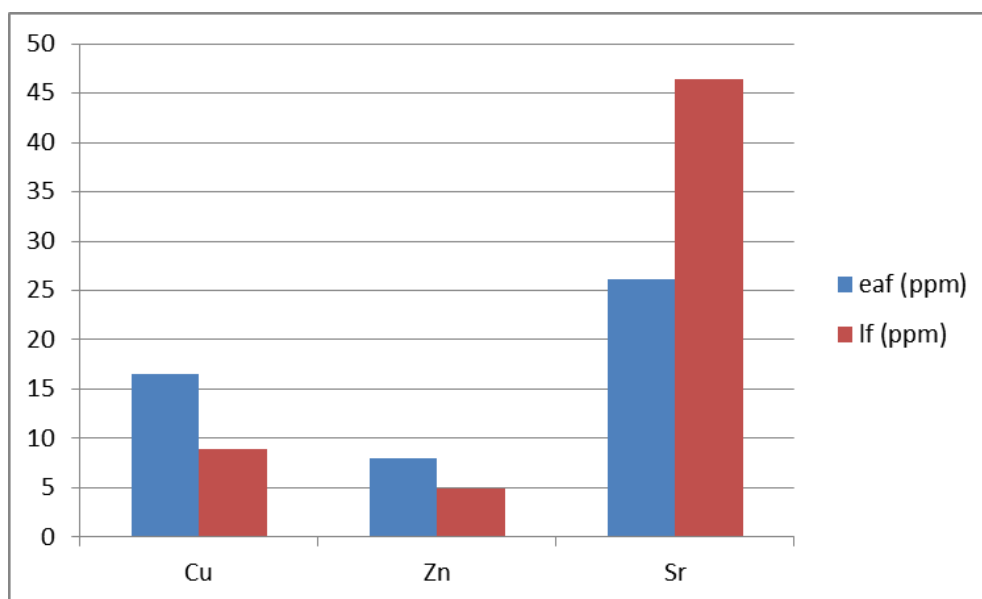
Στοιχείο	Συγκέντρωση στο δείγμα σκωρίας C του eaf		Συγκέντρωση στο δείγμα σκωρίας D του eaf	
Ca (%)	5.67	± 0.02	5.34	± 0.02
Ti (ppm)	960	± 30	880	± 30
Cr (ppm)	2130	± 20	2030	± 20
Mn (ppm)	5380	± 50	5170	± 50
Fe (%)	3.067	± 0.009	2.946	± 0.008
Cu (ppm)	17	± 2	16	± 2
Zn (ppm)	9	± 1	7	± 1
Sr (ppm)	27.3	± 0.3	25.0	± 0.3

Εφαρμόζοντας τη σχέση 5.7 για τα δείγματα A και B του If, οι συγκεντρώσεις της αρχικής σκωρίας από το eaf καταγράφονται στον Πίνακα 5.7:

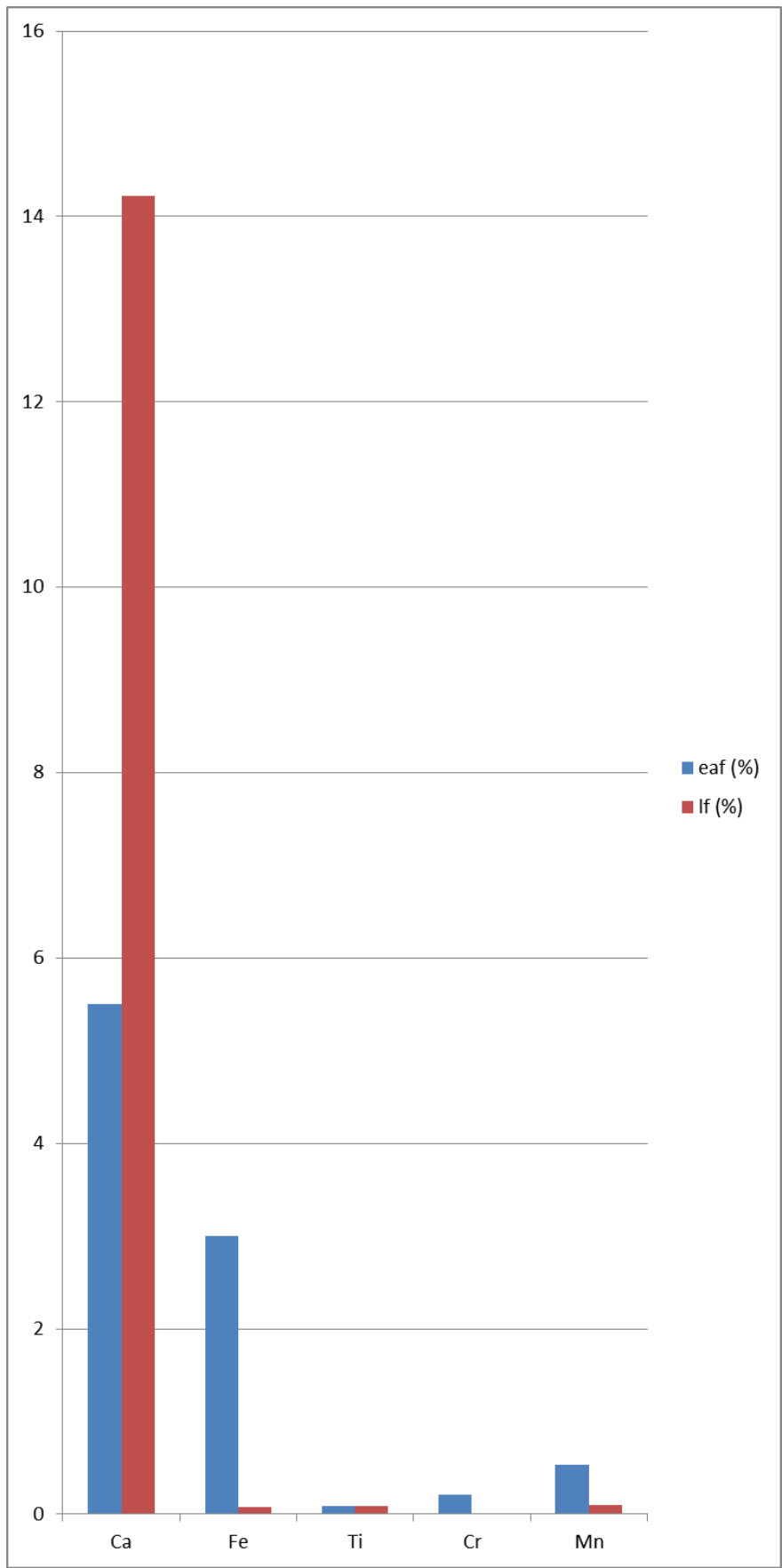
Πίνακας 5.7 Συγκεντρώσεις στοιχείων στα δείγματα σκωρίας από το If

Στοιχείο	Συγκέντρωση στα δείγματα σκωρίας Α του If			Συγκέντρωση στα δείγματα σκωρίας Β του If		
Ca (%)	14.33	±	0.06	14.11	±	0.04
Ti (ppm)	980	±	30	870	±	30
Cr (ppm)	12	±	4	10	±	4
Mn (ppm)	1060	±	30	1000	±	30
Fe (ppm)	800	±	20	700	±	20
Cu (ppm)	12	±	2	6	±	2
Zn (ppm)	6	±	2	4	±	1
Sr (ppm)	41.4	±	0.4	51.4	±	0.4

Στα Σχήματα 5.19-5.20 παρουσιάζονται συγκριτικά ιστογράμματα των συγκεντρώσεων (Μ.Τ.) των στοιχείων που ανιχνεύθηκαν ανάλογα με την προέλευση της σκωρίας από το eaf ή το If (χρησιμοποιήθηκαν δύο διαγράμματα γιατί υπάρχει μεγάλη διαφοροποίηση στην τάξη μεγέθους των συγκεντρώσεων μεταξύ των στοιχείων) :



Σχήμα 5.19: Ιστόγραμμα για τα ιχνοστοιχεία (ppm) της σκωρίας από το eaf και το If



Σχήμα 5.20: Ιστόγραμμα των στοιχείων (%) της σκωρίας από το eaf και το lf

5.4.3 Συμπεράσματα από την ανάλυση με XRF των δειγμάτων σκωρίας

Τα συμπεράσματα από την ανάλυση των δειγμάτων σκωρίας είναι αρκετά ενδιαφέροντα για τις διεργασίες στο eaf και στο lf:

Η ακτινοβολήση με τα δύο σενάρια 15kV και 35kV και η ανάλυση των φασμάτων οδήγησε στην ανίχνευση αρκετών από τα στοιχεία που παρουσιάζουν ενδιαφέρον για την εξέλιξη των διεργασιών στο eaf και στο lf όπως : *Ca, Ti, Mn, Fe*.

Σε σύγκριση των δειγμάτων σκωρίας με το πιστοποιημένης σύστασης δείγμα βιομηχανικής ιλύος NIST 2782 παρατηρούνται οι εξής διαφορές:

- τα δείγματα σκωρίας παρουσιάζουν μεγαλύτερη συγκέντρωση σε *Ca*.
- το *Ti* στα δείγματα σκωρίας βρίσκεται αρκετά κοντά σε αυτό του *NIST*
- τα δείγματα σκωρίας παρουσιάζουν υψηλότερες συγκεντρώσεις σε *Mn* σε σχέση με το *NIST*
- τα δείγματα σκωρίας παρουσιάζουν υψηλότερη ή χαμηλότερη συγκέντρωση σε *Fe* σε σχέση με το *NIST* ανάλογα αν προέρχονται από το eaf ή το lf.
- τα δείγματα σκωρίας παρουσιάζουν υψηλότερη συγκέντρωση σε *Sr* σχέση με το *NIST*.

Το *Sr* είναι λογικό να υπερτερεί στα δείγματα σκωρίας που προέρχονται από πλοία, μιας και πρόκειται για συστατικό που χρησιμοποιούταν παλαιότερα, σε διάφορες τεχνολογικές εφαρμογές που πλέον έχουν εκλείψει. Οι εφαρμογές αυτές είναι αρκετά πιθανό να απαντώνται σε πλοία τα οποία ανακυκλώνονται ως *scrap*.

Συνεπώς, η σκωρία χαλυβουργείου διαφέρει από το δείγμα βιομηχανικής ιλύος NIST 2782.

Η σύγκριση της σύστασης των δειγμάτων σκωρίας ανάλογα με την προέλευσή τους από το eaf ή από το lf, όπως φαίνεται στους πίνακες 5.5-5.6 και στα ιστογράμματα 5.19 και 5.20, δείχνει μεταβολές στις συγκεντρώσεις αρκετών στοιχείων από το eaf στο lf, κυρίως σε *Ca* αλλά και σε *Mn* και *Fe* που συμβαδίζουν με τις διαδικασίες σε eaf και lf:

- Η σκωρία από το lf παρουσιάζει σχεδόν τριπλάσια συγκέντρωση σε *Ca* σε σχέση με τη σκωρία από το eaf.
- Αντίθετα όσον αφορά στο *Fe*, η συγκέντρωσή του στη σκωρία από το eaf είναι σχεδόν σαράντα φορές υψηλότερη από τη συγκέντρωση *Fe* στη σκωρία από το lf.

Οι συγκεντρώσεις των *Cu* και *Zn* που υπολογίζονται και για τα δύο είδη σκωρίας και του *Cr* για την σκωρία από το lf, είναι πολύ χαμηλές σε σχέση με την αβεβαιότητά τους που υπενθυμίζεται είναι υπολογισμένη σε 1s, οπότε δεν θεωρείται ότι είναι αξιόπιστες εκτιμήσεις.

Σύμφωνα με τις διαδικασίες σε eaf και lf η σκωρία περιέχει *P, S, Mg* όμως τα στοιχεία αυτά δεν μπορούν να διαπεράσουν το παράθυρο *Be* (25μm) του ανιχνευτή *SiLi* του ΕΠΤ-ΕΜΠ. Αν κατά την προσαρμογή των φασμάτων δεν λαμβανόταν υπόψη οι *escape peaks* του *Ca*, αυτές θα αποδίδονταν λανθασμένα σε *P*, και *S*, για τα οποία θα υπολογίζονταν λανθασμένες συγκεντρώσεις. Η σκωρία μπορεί επίσης να περιέχει και *Μολυβδαίνιο (Mo)*, επειδή όμως η μηχανή ακτίνων-Χ του ΕΠΤ-ΕΜΠ έχει στόχο *Mo*, δεν είναι δυνατό να προσδιοριστεί αν περιέχεται στα δείγματά που αναλύονται *Mo*.

Κεφάλαιο 6^ο: Συμπεράσματα από την ανάλυση XRF δειγμάτων σκωρίας από το eaf και το lf χαλυβουργείου

6.1 Σύνοψη και συμπεράσματα

Αντικείμενο της παρούσας ΜΕ είναι η ποιοτική και ποσοτική μελέτη με την τεχνική του φθορισμού ακτίνων-Χ δειγμάτων (XRF) σκωρίας που παράγονται σε ένα χαλυβουργείο κατά τη διαδικασία παραγωγής μετάλλου από διάλυση πλοίων. Συγκεκριμένα η παρούσα ΜΕ επικεντρώθηκε στην ανάλυση δειγμάτων σκωρίας, που προέρχονται από την ηλεκτρική κάμινο (eaf – electric arc furnace) και το θερμαινόμενο κάδο (lf – ladle furnace) μιας βιομηχανίας ανακύκλωσης (χαλυβουργείο) scrap πλοίων.

Τα δείγματα αυτά παρασκευάστηκαν σε pellets και η ακτινοβολήσή τους με δέσμη ακτίνων-Χ, έγινε στη διάταξη XRF του ΕΠΤ-ΕΜΠ που παρουσιάστηκε στο Κεφάλαιο 4 σύμφωνα με τα σενάρια ακτινοβολήσης που παρουσιάστηκαν στο Κεφάλαιο 5. Τα φάσματα που προέκυψαν έγιναν αντικείμενο επεξεργασίας με το λογισμικό bAXIL που χρησιμοποιείται στο ΕΠΤ-ΕΜΠ για την ποιοτική ανάλυση και με τη χρήση πρότυπων δειγμάτων για την ποσοτική ανάλυση φασμάτων XRF.

Η σύγκριση της σύστασης κατά την ποιοτική ανάλυση ανάλογα με την προέλευση της σκωρίας (από την ηλεκτρική κάμινο eaf – electric arc furnace) ή το θερμαινόμενο κάδο -lf – ladle furnace) οδήγησε στα παρακάτω συμπεράσματα που συμβαδίζουν με τις διαδικασίες που λαμβάνουν χώρα στις δύο αυτές θέσεις/διεργασίες:

- Η σκωρία από το lf παρουσιάζει σχεδόν τριπλάσια συγκέντρωση σε Ca σε σχέση με τη σκωρία από το eaf.
- Αντίθετα όσον αφορά στο Fe, η συγκέντρωσή του στη σκωρία από το eaf είναι σχεδόν σαράντα φορές υψηλότερη από τη συγκέντρωση Fe στη σκωρία από το lf.

Η ποσοτική ανάλυση των δειγμάτων αυτών με χρήση των προτύπων δειγμάτων που έχουν παρασκευασθεί στο ΕΠΤ-ΕΜΠ και με το λογισμικό b-AXIL και συγκεκριμένα με την τεχνική Fundamental Parameters with standards οδήγησε στον προσδιορισμό των συγκεντρώσεων των στοιχείων που ανιχνεύθηκαν στα δείγματα σκωρίας ανάλογα με το στάδιο κατά το οποίο έγινε τη δειγματοληψία, δηλαδή στο eaf ή στο lf, όπως φαίνεται συγκεντρωτικά στον πίνακα 5.8 που φαίνονται οι Μ.Τ. των στοιχείων που προσδιορίστηκαν με ικανοποιητική ακρίβεια:

Πίνακας 5.8 Συγκεντρώσεις (Μ.Τ.) στοιχείων στα δείγματα σκωρίας από το If

Στοιχείο	Συγκέντρωση (Μ.Τ.) στο δείγμα σκωρίας του eaf	Συγκέντρωση (Μ.Τ.) στο δείγμα σκωρίας If
Ca (%)	5.51 ± 0.02	14.22 ± 0.02
Ti (ppm)	920 ± 30	925 ± 30
Cr (ppm)	2080 ± 20	11 ± 20
Mn (ppm)	5275 ± 50	1030 ± 50
Fe (ppm)	30065 ± 90	750 ± 20
Sr (ppm)	26.15 ± 0.3	46.4 ± 0.3

Προφανώς τα δείγματα που αναλύθηκαν είναι πολύ λίγα οπότε η εργασία αυτή μπορεί να εμπλουτιστεί με επιπλέον αναλύσεις δειγμάτων σκωρίας. Επίσης θα ήταν βοηθητικό, να αναζητηθούν επιπλέον στοιχεία για τη σύσταση της σκωρίας πχ. συγκέντρωση σε P, S, Mg από αναλύσεις με άλλες μεθόδους ή σε άλλη διάταξη XRF, ώστε να συμπληρωθούν στα δεδομένα που θα χρησιμοποιήσει το λογισμικό b-AXIL για την ποσοτική ανάλυση.

ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

1. Mikelis, N.: *Ship recycling markets and the impact of the hong king convention*. unpublished, International Conference on Ship Recycling, 2013.
2. Occupational Safety and Health Administration: *Shipbreaking Fact Sheet*, 2001.
3. Κωνσταντόπουλος, Δ.: Βιομηχανία Ανακύκλωσης Πλοίων: Διερεύνηση των Παραγόντων που Καθορίζουν την Τιμή Διάλυσης των Πλοίων. Διπλωματική εργασία, ΠΑΠΕΙ, Αθήνα, 2016.
4. Τσαλίκη, Α.: Πράσινες Ναυτιλιακές Πρακτικές: Έννοιες, Αντίληψη και Προεκτάσεις. Διπλωματική εργασία, ΠΑΠΕΙ, Αθήνα, 2016.
5. Sinha, S.: *Ship scrapping and the environment*. Maritime Pollution MGMT, 25(4):399, 1998.
6. Buxton, I. L.: *The market for ship demolition*. Maritime Policy and Management, 18(2):105–112, 1981.
7. Mikelis, N.: *A statistical overview of ship recycling*. WMU Journal of Maritime Affairs, 7(1):227–239, 2007.
8. Μπινιώρη, Δ. Π.: Διάλυση Πλοίων: Δείκτες Απόδοσης για τα Διαλυτήρια Πλοίων. Διδακτορική διατριβή, Πανεπιστήμιο Αιγαίου, Χίος, 2015.
9. Γκιζιάκης Κ., Παπαδόπουλος Ι. Α., Πλωμαρίτου Η. Ε.: Ναυλώσεις. Εκδόσεις Σταμούλη, Αθήνα, 2010.
10. Stopford, M.: *Maritime Economics, 3rd Edition*. Routledge, London, 2009.
11. Burns, A. F. and Wesley, C. M.: *Measuring Business Cycles*. National Bureau of Economic Research, New York, 1946.
12. Peters, E. E.: *Fractal Market Analysis: Applying Chaos Theory to Investment and Economics*. Wiley Finance Edition, 1994.
13. Παπαδημητρίου, Γ.Δ.: Φυσική Μεταλλουργία Σιδήρου και Χάλυβα. Διδακτορική διατριβή, Ε.Μ.Π., Αθήνα, 2000.
14. Συγκούνα, Π. Νέου: Πυρομεταλλουργικές και Υδρομεταλλουργικές Διεργασίες. Διδακτορική διατριβή, Ε.Μ.Π., Αθήνα.
15. Βαζαρλής, Η.: Μαθήματα Μεταλλουργίας Σιδήρου. Διδακτορική διατριβή, Ε.Μ.Π., Αθήνα, 1991.
16. Παναγιωτόπουλος, Α. Π.: Σύγκριση Μεθόδων Παρασκευής Περιβαλλοντικών Δειγμάτων για Ανάλυση με Φθορισμό Ακτίνων-Χ. Διπλωματική εργασία, Ε.Μ.Π., Αθήνα, 2017.

17. Καζάνη, Β. Δ.: Μετρήσεις Συγκέντρωσης Βαρέων Μετάλλων σε Δείγματα Θαλασσίων Ιζημάτων με Φθορισμό Ακτίνων-Χ. Μεταπτυχιακή εργασία, Ε.Μ.Π., Αθήνα, 2019.
18. Ρούνη Π.: Ανίχνευση ιχνοστοιχείων σε δείγματα περιβαλλοντικής σημασίας με χρήση μεθόδων πυρηνικής τεχνολογίας. Διδακτορική εργασία, Ε.Μ.Π., Αθήνα, 2008.
19. Βαλμαντώνης Ν.: Αναβάθμιση των τεχνικών ανάλυσης με νετρονική ενεργοποίηση (NAA) και φθορισμό ακτίνων -Χ (XRF) που χρησιμοποιούνται στο ΕΠΤ-ΕΜΠ για την ανίχνευση ιχνοστοιχείων σε περιβαλλοντικά δείγματα. Διπλωματική εργασία, Ε.Μ.Π., Αθήνα, 2019.

ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ Α

Πιστοποιητικό υλικού αναφοράς NIST 2782 – Industrial Sludge



National Institute of Standards & Technology

Certificate of Analysis

Standard Reference Material® 2782

Industrial Sludge

This Standard Reference Material (SRM) is intended primarily for use in the evaluation of methods used for the analysis of sludges and other materials of a similar matrix. A unit of SRM 2782 consists of 70 g of dried, pulverized, and radiation sterilized industrial sludge.

Certified Concentration Values: The certified values, expressed as mass fractions on a dry basis, for ten elements are provided in Table 1. A NIST certified value is a value for which NIST has the highest confidence in its accuracy in that all known or suspected sources of bias have been investigated or accounted for by NIST [1]. The certified values in this SRM are based on either a single NIST primary method or on concordant results from NIST and two or more collaborating laboratories.

Reference Concentration Values: Reference values, expressed as mass fractions on a dry basis, for 16 additional elements are provided in Table 2. Reference values are noncertified values that are the best estimate of the true value; however, the values do not meet NIST criteria for certification and are provided with associated uncertainties that may reflect only measurement precision and may not include all sources of uncertainty [1]. The reference values in this SRM are based on a combination of results from collaborating laboratories.

Information Concentration Values: Information values are listed in Table 3. These values may be of interest to the SRM user and represent results from one or more collaborating laboratories. Insufficient information is available to adequately assess the uncertainty associated with these values [1].

Analytical methods used for the characterization of this SRM are given in Table 4. All values are reported as mass fractions [2], on a dry mass basis and are based on measurements using a sample mass of at least 100 mg.

Leachable Mass Fractions: Reference values for 14 acid-leachable mass fractions using U.S. Environmental Protection Agency (EPA) 3050, 3051, and New Jersey Department of the Environment (NJDEP) 100 methods are contained in Appendix A. These values are the means of all results supplied by cooperating EPA and NJDEP laboratories for the different leach and measurement methods used.

Expiration of Certification: The certification of SRM 2782 is valid, within the measurement uncertainty specified, until 1 October 2015, provided the SRM is handled and stored in accordance with instructions given in this certificate (See "Instructions for Use"). The certification is nullified if the SRM is damaged, contaminated or otherwise modified.

Maintenance of SRM Certification: NIST will monitor this SRM over the period of its certification. If substantive technical changes occur that affect the certification before the expiration of this certificate, NIST will notify the purchaser. Registration (see attached sheet) will facilitate notification.

Statistical consultation was provided by L.M. Gill of the NIST Statistical Engineering Division.

The overall direction and coordination of the analyses were under the chairmanship of J.D. Fassett and G.C. Turk of the NIST Analytical Chemistry Division.

Support aspects involved in the issuance of this SRM were coordinated through the NIST Measurement Services Division.

Stephen A. Wise, Chief
Analytical Chemistry Division

Robert L. Watters, Jr., Chief
Measurement Services Division

Gaithersburg, MD 20899
Certificate Issue Date: 09 September 2011
Certificate Revision History on Page 5

SRM 2782

Page 1 of 6

Source and Preparation of Material: The base material for SRM 2782 was obtained as effluence from an industrial site in northern New Jersey involved in pharmaceutical research and was collected before treatment with the assistance of the New Jersey Department of Environmental Protection. The base material was freeze dried at a commercial facility under contract to NIST, and transferred to the U.S. Geological Survey (USGS) in Denver, CO. At USGS the material was ball milled to pass a 75 μm (200 mesh) sieve and then blended into a single lot using a 0.2832 m^3 (10 ft^3) blender. The blended material was radiation sterilized and then bottled at USGS.

Analysis: The homogeneity was assessed at USGS on replicate samples of bulk material for over 40 elements using x-ray fluorescence (XRF) and/or inductively coupled plasma atomic emission spectrometry (ICP-AES). Homogeneity was further assessed during certification analysis with sample sizes of 100 mg or greater. No sample-to-sample variations in excess of those expected from the analytical measurements were detected.

Instructions for Use: A minimum sample mass of 100 mg (dry mass - see "Instructions for Drying") should be used and sample preparation procedures should be designed to effect complete dissolution for analytical determinations to be related to the certified values provided.

Instructions for Drying: When nonvolatile elements are to be determined, samples should be vacuum dried at room temperature for 24 h or oven dried for 2 h at 110 $^{\circ}\text{C}$. Volatile elements (e.g., arsenic, mercury, and selenium) should be determined on samples as received; separate samples should be dried according to these instructions to obtain a correction factor for moisture. Moisture corrections are then made to measurement values before comparing them to the certified values. [Note: The mass loss on drying at the time of certification was found to be in the range of 2.1 % to 3.2 % when using the recommended drying procedures.]

Certified Values and Uncertainties: The certified values for Cd, Cu, Pb, Mo and Ni are based on a primary NIST method. The certified values for the remaining elements are the results from two or more independent analytical methods as described by Schiller and Eberhardt [3].

The uncertainty in the values certified by a NIST primary method is expressed as an expanded uncertainty, U , and is calculated according to the method described in the ISO Guide [4]. The expanded uncertainty is calculated as $U = k u_c$, where u_c is intended to represent, at the level of one standard deviation, the combined effect of uncertainty components associated with the measurement uncertainty and basis weight uncertainty. The coverage factor, k , is determined from the Student t -distribution corresponding to the appropriate associated degrees of freedom and 95 % confidence for each method.

The uncertainty in the values certified from combined independent method data is calculated as, $U = k u_c + B$. The quantity, u_c , is the combined standard uncertainty calculated according to ISO Guide [4], which accounts for the combined effect of the within variance for all participating laboratories at one standard deviation. The bias adjustment, B , is for the difference between methods, which is the maximum difference between the certified value and the method means [3].

Table 1. Certified Concentrations for Selected Inorganic Constituents (Dry-Mass Basis)

Element	Mass Fraction (mg/kg)
Arsenic	166 \pm 20
Cadmium	4.17 \pm 0.09
Chromium	109 \pm 6.0
Copper	2594 \pm 52
Lead	574 \pm 11
Mercury	1.10 \pm 0.19
Molybdenum	10.07 \pm 0.20
Nickel	154.1 \pm 3.1
Selenium	0.44 \pm 0.11
Zinc	1254 \pm 196

Reference Values and Uncertainties: The reference values are the means of the results from two or more independent analytical methods. The uncertainty in the reference values is expressed as an expanded uncertainty, U , and is calculated according to the method described in the ISO *Guide to the Expression of Uncertainty in Measurement* [4]. The expanded uncertainty is calculated as $U = ku_c$, where u_c is intended to represent, at the level of one standard deviation, the combined effect of between-laboratory and within-laboratory components of uncertainty. The coverage factor, k , is determined from the Student t -distribution corresponding the appropriate associated degrees of freedom and 95 % confidence for each element. As the accuracy of the measurements could not be assessed from the data, the uncertainty associated with a reference value may fail to include all sources of uncertainties and may represent only a measure of the precision of the measurement methods.

Table 2. Reference Concentrations for Selected Inorganic Constituents (Dry-Mass Basis)

Element	Mass Fraction (mg/kg)	Element	Mass Fraction (%)
Barium	254 ± 24	Aluminum	1.37 ± 0.09
Cerium	1240 ± 110	Calcium	0.67 ± 0.06
Cobalt	66.3 ± 4.8	Iron	26.9 ± 0.7
Gallium	35 ± 10	Magnesium	0.26 ± 0.02
Indium	238 ± 70	Phosphorus	0.50 ± 0.06
Lanthanum	58.1 ± 2.4	Potassium	0.32 ± 0.01
Silver	30.6 ± 4.7	Sodium	1.30 ± 0.05
Titanium	880 ± 90		
Vanadium	80 ± 10		

Information Values: Additional data from collaborating laboratories are provided as information to the SRM user. These values represent results from one laboratory, two or more laboratories that used non-independent methods, or from two or more laboratories using different methods with significant differences in their results [1].

Table 3. Information Concentrations for Selected Inorganic Constituents (Dry-Mass Basis)

Element	Mass Fraction (mg/kg)	Element	Mass Fraction (%)
Antimony	2.0	Carbon	2.1
Europium	0.34	Silicon	20.3
Gold	2.2	Sulfur	0.2
Hafnium	0.77		
Lithium	5.0		
Manganese	300		
Rubidium	23		
Samarium	1.3		
Scandium	3.4		
Tantalum	0.73		
Terbium	0.48		
Thorium	2.4		
Uranium	8.3		
Ytterbium	0.74		
Yttrium	10		

Table 4. Methods Used for the Analysis of SRM 2782^(a)

Aluminum	ICP-AES, INAA, XRF	Mercury	CV-AAS, INAA
Antimony	INAA	Molybdenum	ICP-AES, ID-ICPMS , INAA, TXRF
Arsenic	HG-AAS , ICP-AES, INAA, TXRF	Nickel	ICP-AES, ID-ICPMS , INAA, TXRF
Barium	ICP-AES, INAA, TXRF	Phosphorus	ICP-AES, XRF
Cadmium	ID-ICPMS , INAA, TXRF	Potassium	ICP-AES, INAA, TXRF, XRF
Calcium	ICP-AES, TXRF, XRF	Rubidium	INAA, TXRF
Carbon	RF-CIR	Samarium	INAA
Cerium	ICP-AES, INAA, TXRF	Scandium	ICP-AES, INAA
Chromium	FAAS , ICP-AES, INAA, TXRF	Selenium	HG-AAS , INAA
Cobalt	ICP-AES, INAA	Silicon	XRF
Copper	ICP-AES, ID-ICPMS , INAA, TXRF	Silver	ICP-AES, INAA, TXRF
Europium	INAA	Sodium	ICP-AES, NAA, XRF
Gallium	ICP-AES, INAA	Sulfur	TXRF, RF-SIR
Gold	AAS, INAA	Tantalum	INAA
Hafnium	INAA	Terbium	INAA
Indium	INAA, TXRF	Thorium	INAA
Iron	ICP-AES, INAA, TXRF, XRF	Titanium	ICP-AES, XRF
Lanthanum	ICP-AES, INAA	Uranium	INAA
Lead	ICP-AES, ID-ICPMS , TXRF	Vanadium	ICP-AES, INAA
Lithium	ICP-AES	Yttrium	ICP-AES, TXRF
Magnesium	ICP-AES, XRF	Ytterbium	INAA
Manganese	ICP-AES, INAA, TXRF, XRF	Zinc	ICP-AES, ID-ICPMS , INAA, TXRF

^(a) Methods used for establishment of certified values are shown in bold-face type; methods used for reference and information values or to corroborate certified values are not in bold.

Methods

AAS	Atomic absorption spectrometry
FAAS	Flame atomic absorption spectrometry
RF-CIR	Resistance furnace with carbon infrared detector
RF-SIR	Resistance furnace with sulfur infrared detector
CV-AAS	Cold vapor atomic absorption spectrometry
HG-AAS	Hydride generation atomic absorption spectrometry
ICP-AES	Inductively coupled plasma atomic emission spectrometry
ID-ICPMS	Isotope dilution inductively coupled plasma mass spectrometry
INAA	Instrumental neutron activation analysis
TXRF	Total reflectance x-ray fluorescence
XRF	Wavelength dispersive x-ray fluorescence

NIST Analysts

E.S. Beary
M.S. Epstein
R. Saraswati

Cooperating Analysts and Laboratories:

S. Landsberger and D. Wu; University of Illinois, Nuclear Engineering Department, Champaign, IL.
S.A. Wilson, D. Siems, and P. Briggs; USGS, Lakewood, CO.
A. Prange, U. Reus, and R. Neidergesäs; GKSS Research Center, Institute of Physical and Chemical Analytics, Geesthacht, Germany.

REFERENCES

- [1] May, W.; Parris, R.; Beck II, C.; Fassett, J.; Greenberg, R.; Guenther, F.; Kramer, G.; Wise, S.; Gills, T.; Colbert, J.; Gettings, R.; MacDonald, B.; Definition of Terms and Modes Used at NIST for Value-Assignment of Reference Materials for Chemical Measurements; NIST Special Publication 260-136 (2000); available at <http://www.nist.gov/srm/publications.cfm> (accessed Sep 2011).
- [2] Thompson, A.; Taylor, B.N.; *Guide for the Use of the International System of Units (SI)*; NIST Special Publication 811; U.S. Government Printing Office: Washington, DC (2008); available at: <http://www.nist.gov/pml/pubs/> (accessed Sep 2011).
- [3] Schiller, S.B. and Eberhardt, K.R., *Combining Data from Independent Analysis Methods*; Spectrochim. Acta, Vol 46B, pp. 1607–1613 (1991).
- [4] JCGM 100:2008; *Evaluation of Measurement Data - Guide to the Expression of Uncertainty in Measurement (ISO GUM 1995 with Minor Corrections)*; Joint Committee for Guides in Metrology (2008); available at http://www.bipm.org/utls/common/documents/jcgm/JCGM_100_2008_E.pdf (accessed Sep 2011); see also Taylor, B.N.; Kuyatt, C.E.; *Guidelines for Evaluating and Expressing the Uncertainty of NIST Measurement Results*; NIST Technical Note 1297; U.S. Government Printing Office: Washington, DC (1994); available at <http://physics.nist.gov/Pubs/> (accessed Sep 2011).
- [5] Federal Register SW-846 (1995); available at <http://www.epa.gov/osw/hazard/testmethods/sw846/frn.htm> (accessed Sep 2011).
- [6] New Jersey Administrative Code, 1994. N.J.A.C. 7:14-4.
- [7] Kane, J.S.; *Leach Data vs Total: Which is Relevant for SRMs*, Fresenius' J. Anal. Chem. Vol. 352: pp 209-213, (1995).

Certificate Revision History: 09 September 2011 (Editorial changes); 10 December 1998 (Original certificate date).

Users of this SRM should ensure that the Certificate of Analysis in their possession is current. This can be accomplished by contacting the SRM Program: Telephone (301) 975-2200, Fax (301) 926-4751, e-mail srminfo@nist.gov, or via the Internet at <http://www.nist.gov/srm>.

APPENDIX A

Leachable Mass Fractions Using U.S. EPA and NJDEP Methods

The U.S. EPA in its monitoring programs, has established a number of leach methods such as Methods [5] for the determination of acid labile or extractable mass fractions of elements. The New Jersey Department of the Environment (NJDEP) has developed its own leach method for state use [6]. The NJDEP and the U.S. EPA prepared samples of SRM 2782 using the NJDEP 100 method and EPA Methods 3050 and 3051 and analyzed the resulting leachates by FAAS, flame emission spectrometry (FES), and ICP-AES. Based upon these results, method dependent reference values have been developed for EPA 3050, 3051, and NJDEP 100 methods.

SRM 2782 has been certified for total mass fractions of constituent elements and thereby requires complete sample decomposition. However, for a number of environmental monitoring purposes, acid extractable mass fractions of elements are often used rather than total mass fractions. Acid extractable methods do not necessarily result in total decomposition of the sludge. It should be noted that results obtained using acid leach conditions are often depicted in reports as "total" results or total recoverable results. However, reported acid labile or extractable mass fractions of elements are generally lower than total mass fractions (see Table A1, Percentage Leach Recovery). Results are often presented as measured mass fractions in the leachate in comparison to the total or certified mass fractions. The recovery of an element as a percent of total is a function of several factors such as the mode of occurrence in the sample, leach medium, leach time, temperature conditions, and pH of the sample-leach medium mixture [7].

Reference Values and Uncertainties: Reference values have been established for the acid-leachable mass fractions of fourteen elements in SRM 2782. These values are the means of all results from the different leach and measurement methods used. Please note that because EPA method 3051 did not provide useable results for silver, its results were excluded. In addition, variation in arsenic, cadmium, and vanadium data prevented their use as reference values. The reference values given in Table 1 are not NIST certified but are provided as a reference for U.S. EPA 3050, 3051, and NJDEP 100 methods. The reference values along with their uncertainties are based on 95 % confidence intervals of the means of results. The uncertainties include within-laboratory and between-laboratory differences, which were significant for some elements.

Table A1. Mass Fractions Reference Concentrations Leach Values for SRM 2782

Element	Leachable Mass fraction (mg/kg)		Leach Recovery ^(a) (%)
Aluminum ^(b,c)	1553	± 82	11
Barium ^(b,c)	152	± 11	60
Calcium ^(c,d)	4740	± 220	71
Chromium ^(b,c)	66.1	± 9.3	61
Cobalt ^(b,c)	54.5	± 4.6	82
Copper ^(b,c)	2435	± 47	94
Iron ^(b,c)	254 000	± 16 000	94
Lead ^(b,c,e)	554	± 36	97
Magnesium ^(b,c)	484	± 28	19
Manganese ^(b,c)	258	± 15	86
Nickel ^(b,c)	95.9	± 4.7	62
Potassium ^(b,c)	87	± 33	3
Sodium ^(b,c)	2620	± 330	20
Zinc ^(b,c)	1167	± 57	93

^(a) Percentage is calculated as leach value divided by certified (or non certified) value then multiplying it by one hundred.

^(b) FAAS.

^(c) ICP-AES.

^(d) FES.

^(e) Graphite furnace atomic absorption spectrometry (GFAAS).

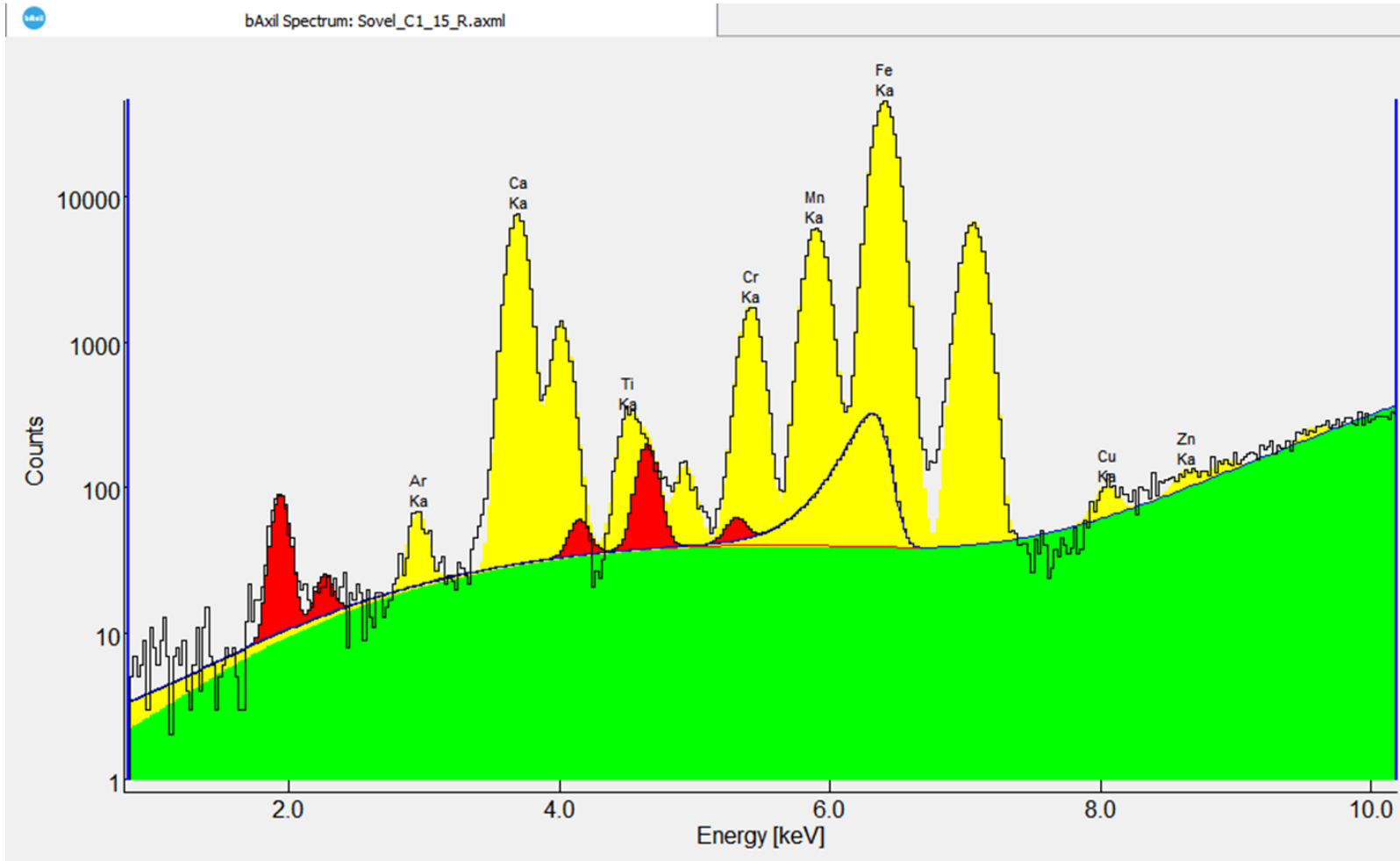
Cooperating Analysts and Laboratories:

S.J. Nagourney, N. Tumillo; New Jersey Department of Environmental Protection, Trenton, NJ.
J. Birri, K. Peist; U.S. Environmental Protection Agency, Edison, NJ.

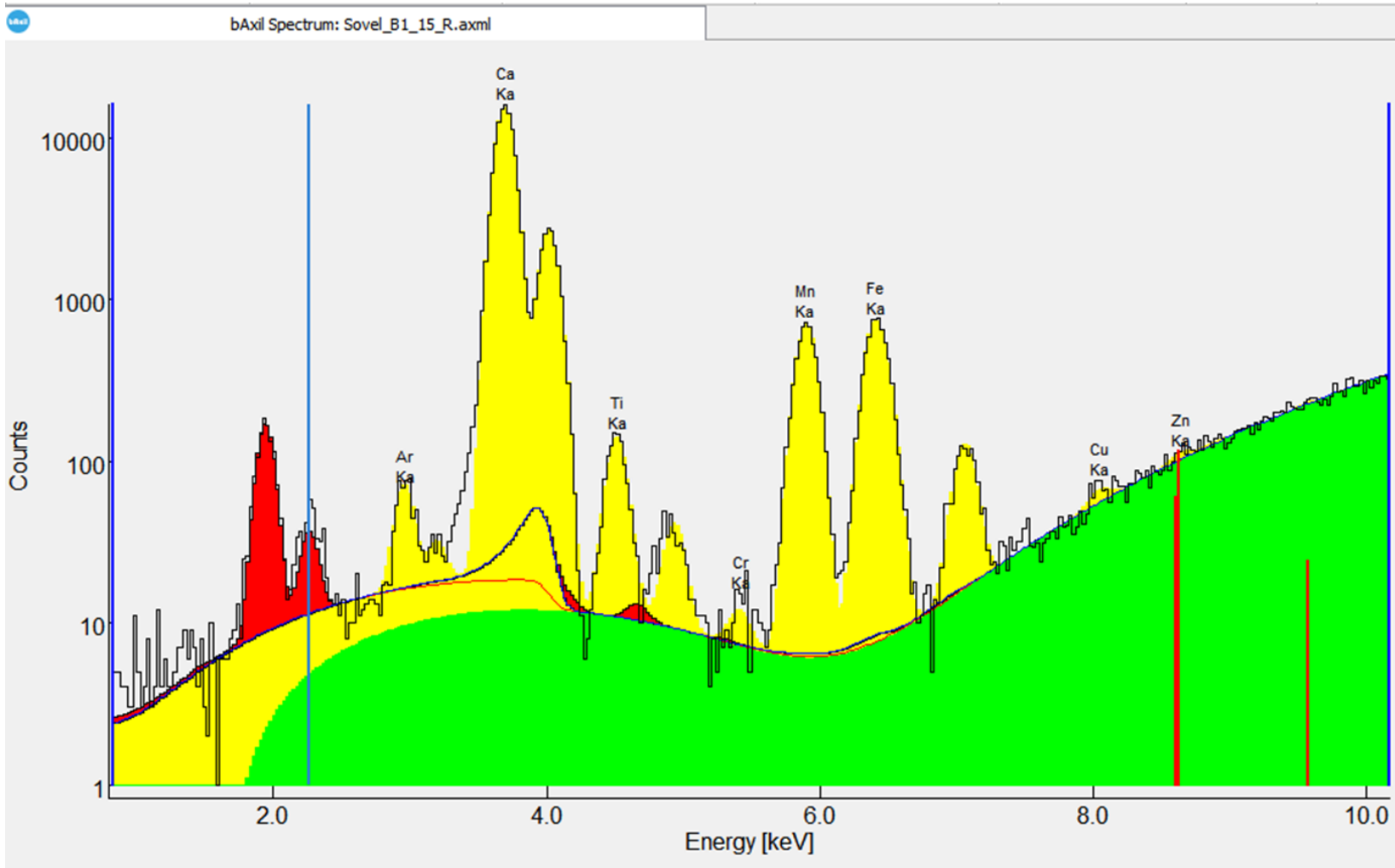
ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ Β

Region of Interest & Fitting των φασμάτων ΧRF δειγμάτων σκωρίας από το eaf και από το lf

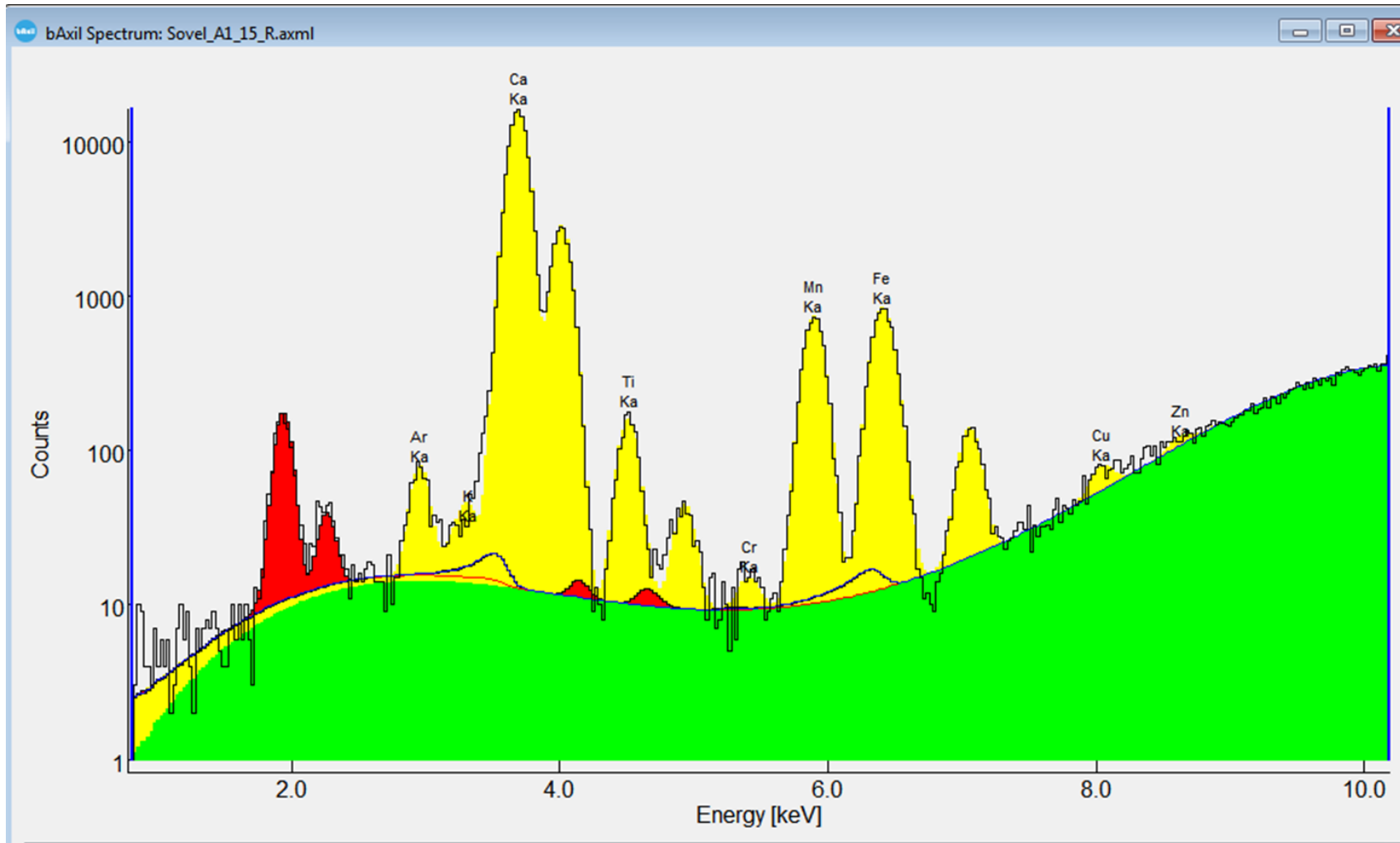
Σχήμα Π.Β1: Fitting του φάσματος Solvel C1_15 του δείγματος σκωρίας C από eaf, για τάση 15kV.



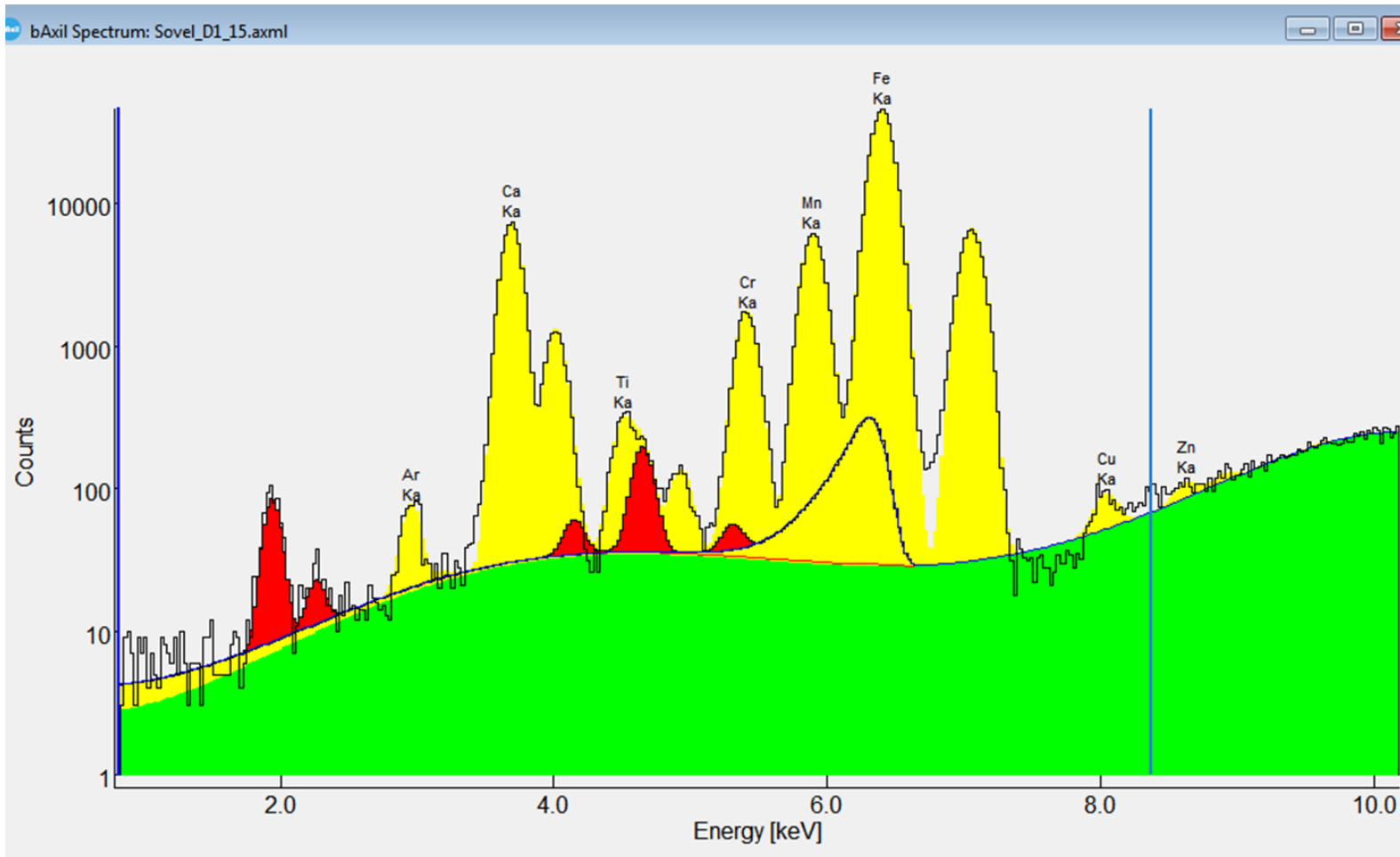
Σχήμα Π-Β.2: Fitting του φάσματος Solvel B1_15 του δείγματος σκωρίας Β από If, για τάση 15kV.



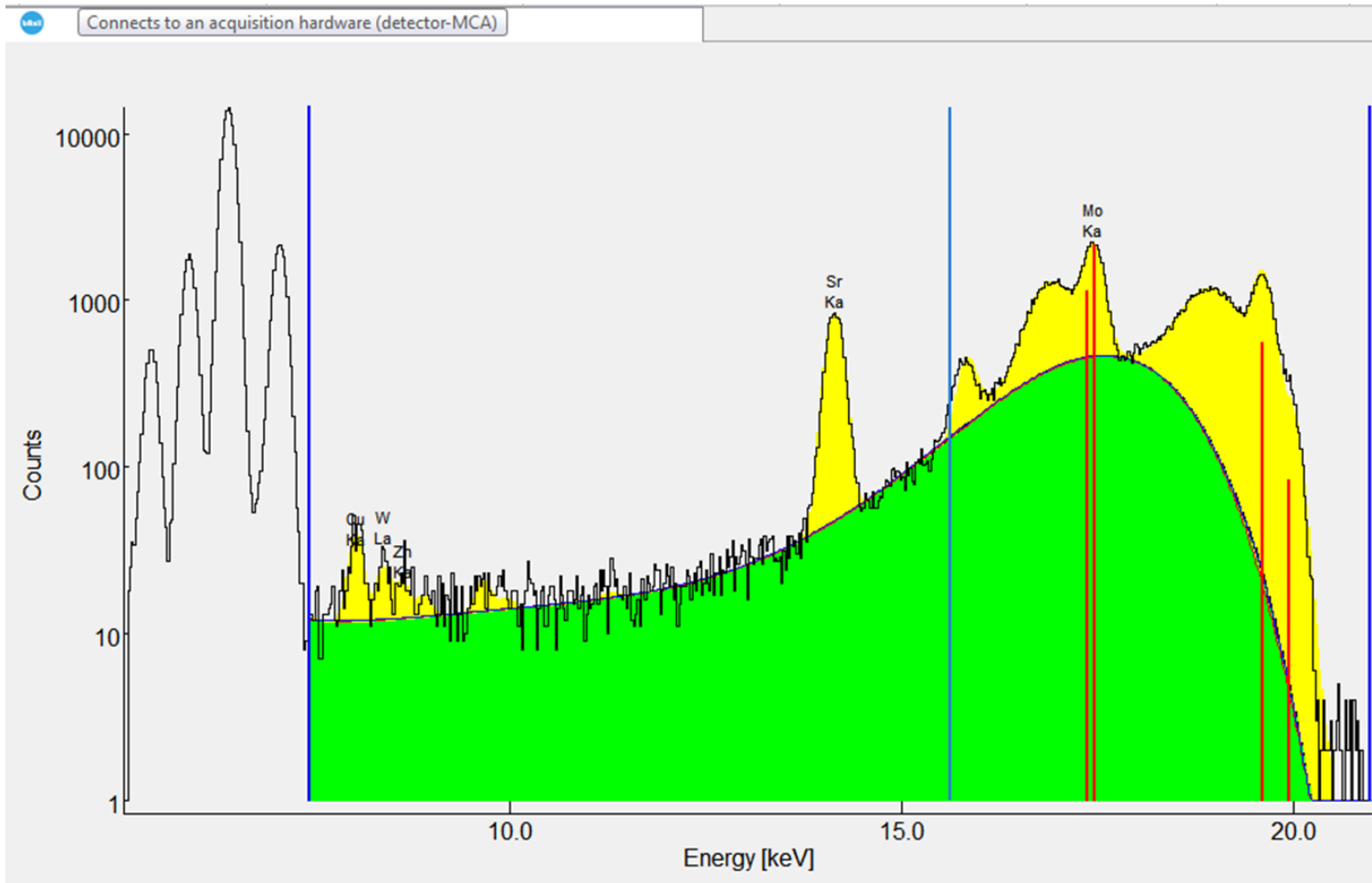
Σχήμα Π-Β.3: Fitting του φάσματος Solvel A1_15 του δείγματος σκωρίας Α από If, για τάση 15kV.



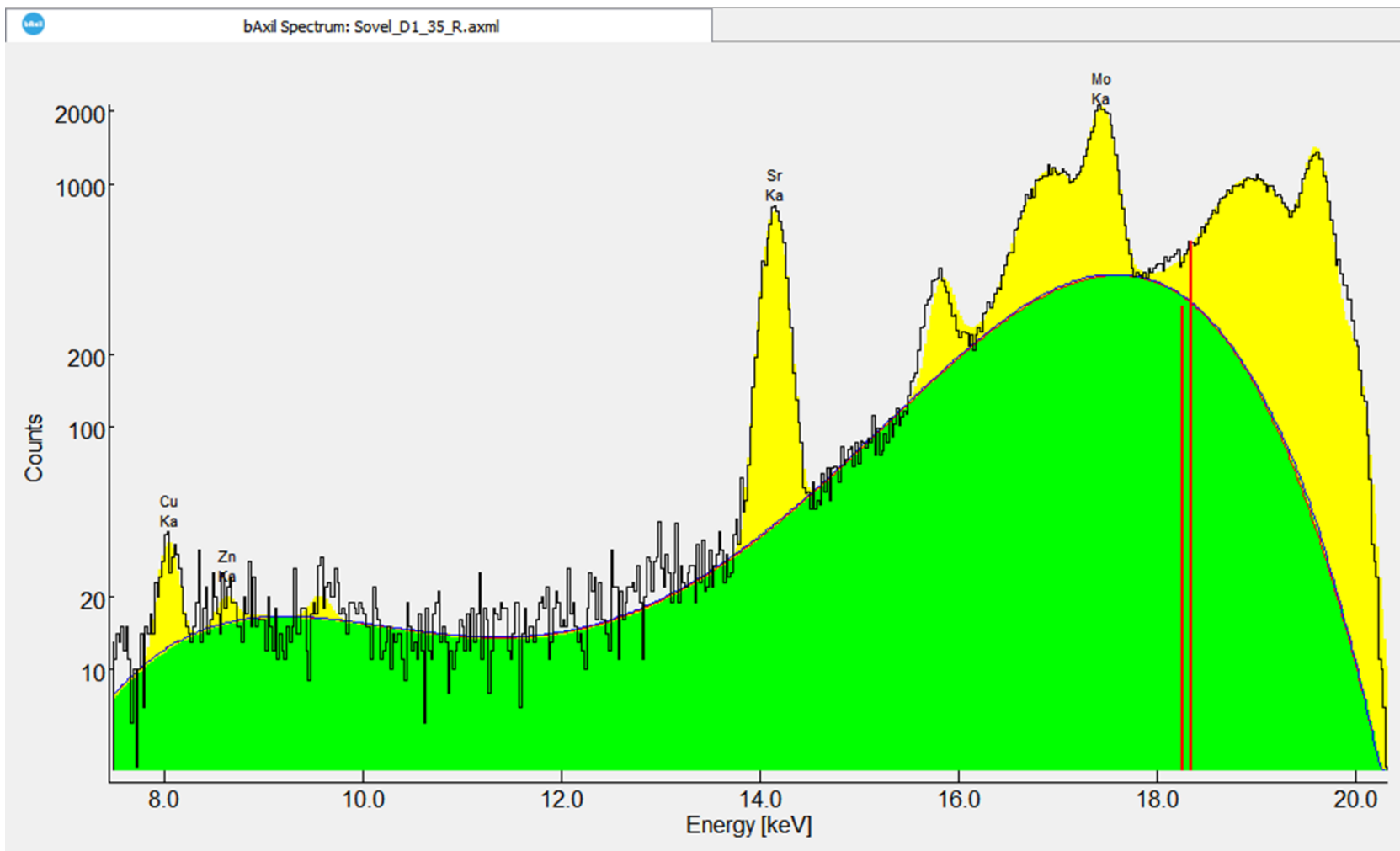
Σχήμα Π-Β.4: Fitting του φάσματος Solvel D1_15 του δείγματος σκωρίας C από eaf, για τάση 15V.



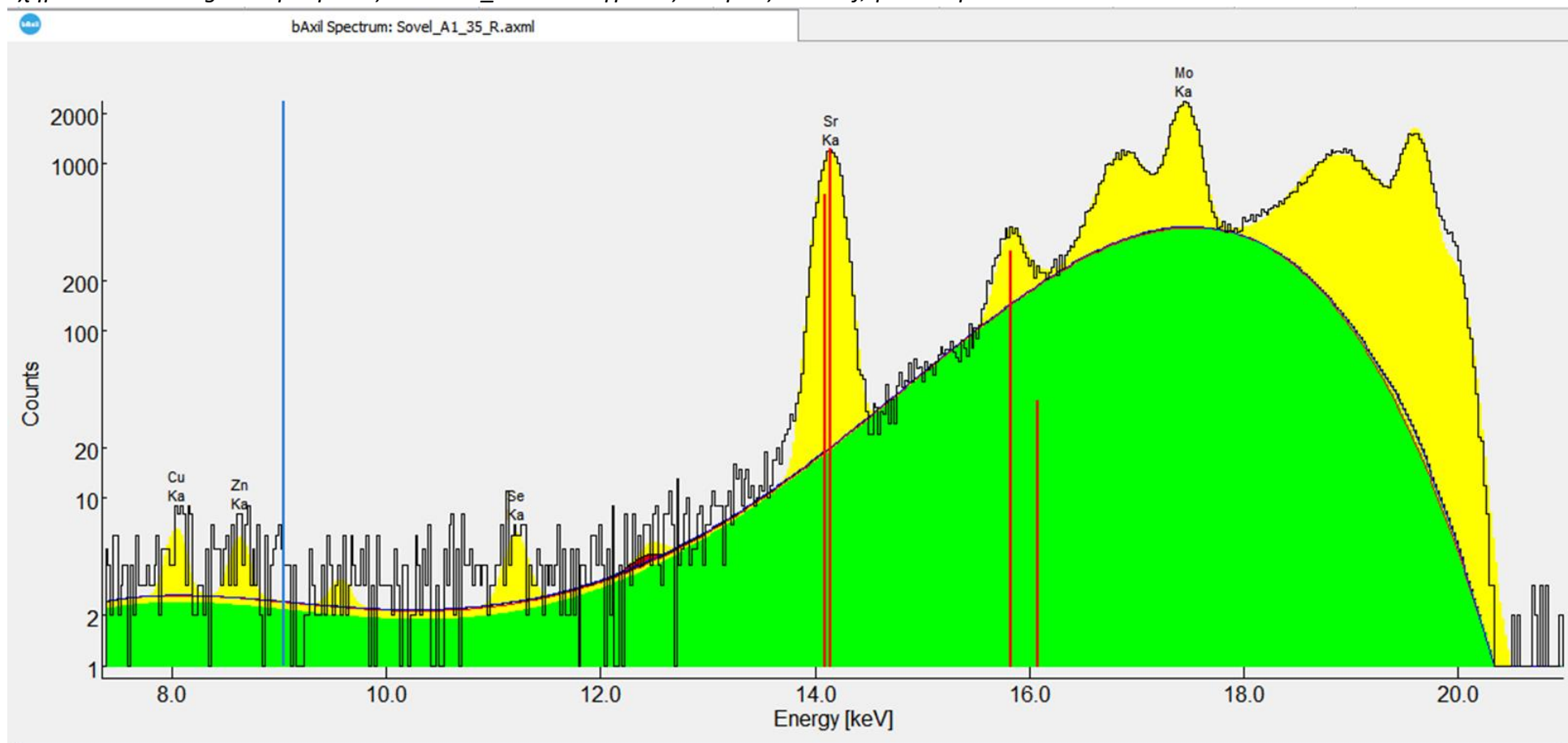
Σχήμα Π-Β.5: Fitting του φάσματος Solvel C1_35 του δείγματος σκωρίας C από eaf, για τάση 35kV.



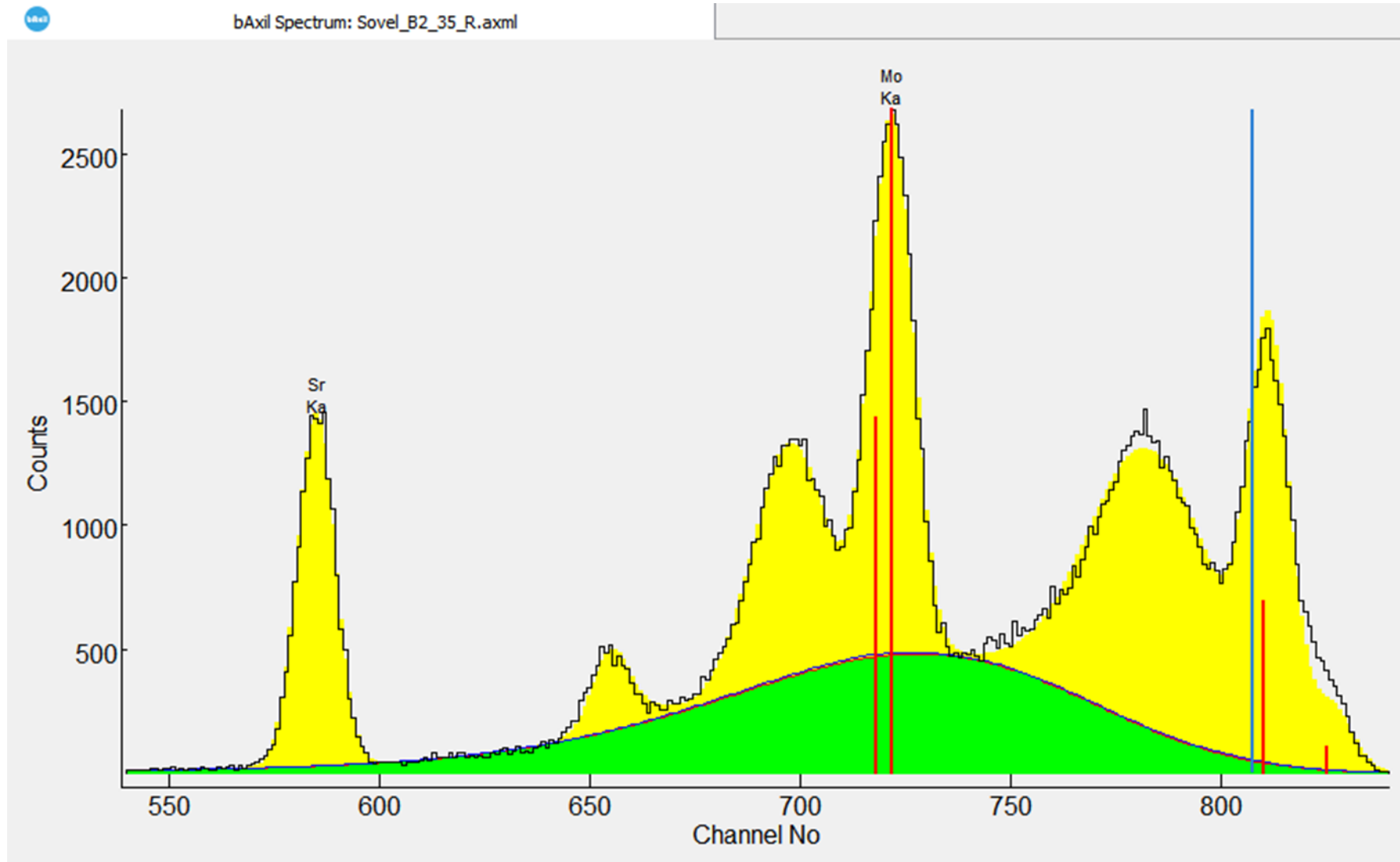
Σχήμα Π-Β.6: του φάσματος Solvel D1_35 του δείγματος σκωρίας D από εαφ, για τάση 35kV .



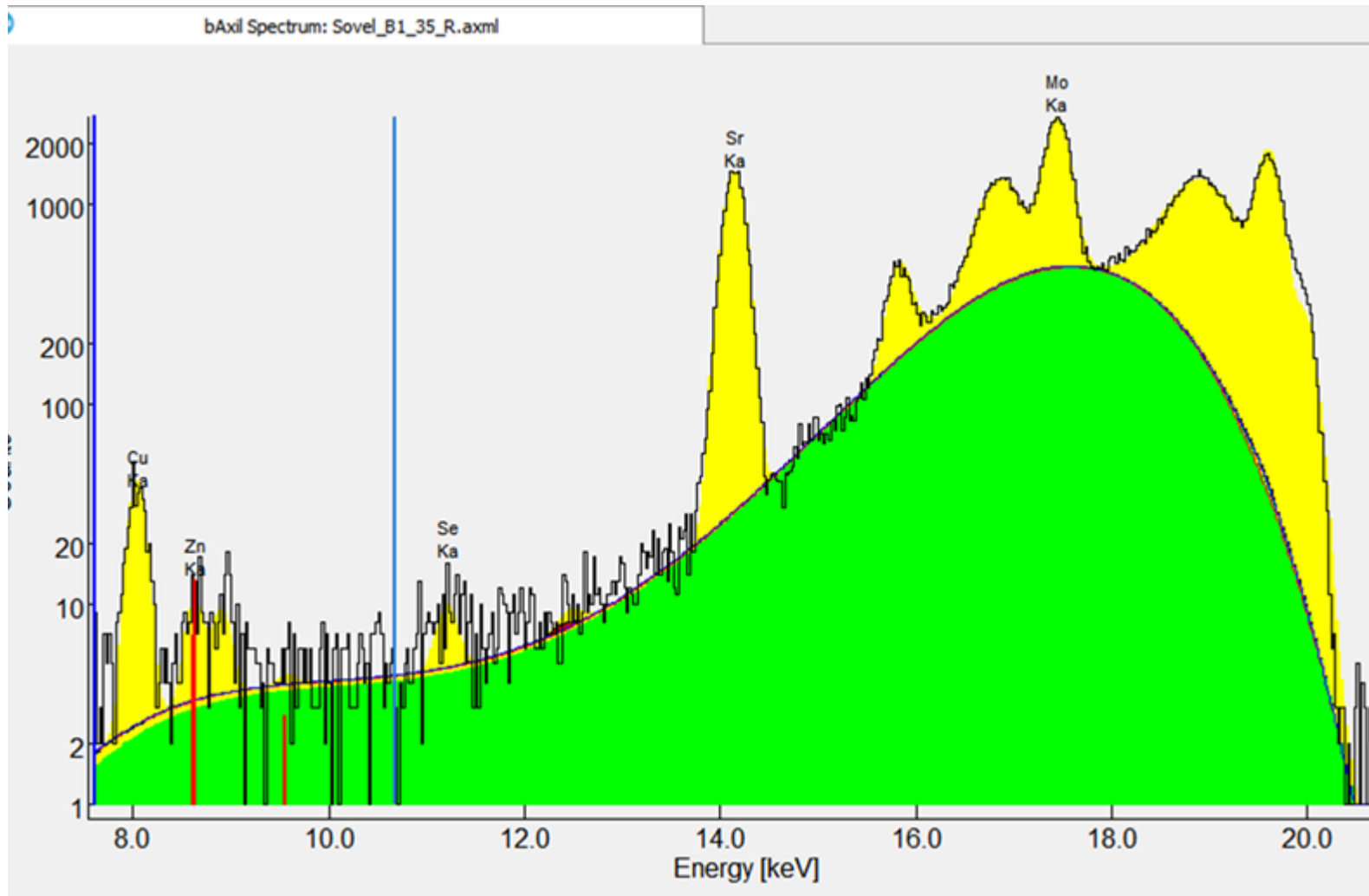
Σχήμα Π-Β.7: Fitting του φάσματος Solvel A1_35 του δείγματος σκωρίας Α από If, για τάση 35kV



Σχήμα Π-Β.8: Fitting του φάσματος Solvel B2_35 του δείγματος σκωρίας Β από If, για τάση 35kV (1^η περιοχή)



Σχήμα Π-Β.9: Fitting του φάσματος Solvel B1_15 του δείγματος σκωρίας Β από If, για τάση 35kV (2^η περιοχή)



ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ Γ

Reports ποσοτικής ανάλυσης του b-AXIL FP (για τις αντίστοιχες προσαρμογές φασμάτων του Παραρτήματος Β)

Ποσοτική ανάλυση φάσματος Solvel A1 15 του δείγματος σκωρίας από το If για σενάριο 15KV

Unknown sample

File: Sovel_A1_15_R.xml

Method: standard FP

Conc. normalized to 100 %: NO , Secondary fluorescence enabled: YES

Analytical lines:

Line	E keV	Area
Ar-Ka	2.957	418 ± 26
Ar-Kb	3.190	51 ± 19
K -Ka	3.313	177 ± 22
K -Kb	3.590	3029 ± 269
Ca-Ka	3.690	107124 ± 419
Ca-Kb	4.013	19821 ± 144
Ti-Ka	4.509	1057 ± 36
Ti-Kb	4.932	258 ± 20
Cr-Ka	5.412	41 ± 13
Cr-Kb	5.947	112 ± 155
Mn-Ka	5.895	5384 ± 170
Mn-Kb	6.490	1078 ± 120
Fe-Ka	6.399	5809 ± 136
Fe-Kb	7.058	942 ± 36
Cu-Ka	8.041	207 ± 32
Cu-Kb	8.905	28 ± 49
Zn-Ka	8.631	148 ± 42
Zn-Kb	9.572	-14 ± 68

Line	Intensity	b1	b0	Abs	Sec.FI
K -Ka	5.90E-01 ± 2.32E-01	3.64E-04		0.425	0.284
Ca-Ka	3.57E+02 ± 2.29E+00	3.56E-04		0.336	0.005
Ti-Ka	3.52E+00 ± 1.20E-01	3.19E-04		0.626	0.003
Cr-Ka	1.37E-01 ± 5.02E-02 *	3.11E-04		0.404	0.002
Mn-Ka	1.79E+01 ± 5.67E-01	2.98E-04		0.333	0.000
Fe-Ka	1.94E+01 ± 4.53E-01	2.67E-04		0.260	0.000
Cu-Ka	6.90E-01 ± 1.22E-01	2.60E-04		0.158	0.000
Zn-Ka	4.93E-01 ± 1.40E-01 *	3.11E-04		0.132	0.000

Known Composition

C 2 %
H 2 %
O 40 %

Calculated composition

K 0.0528 %
Ca 15.3 %
Ti 0.105 %
Cr 0.00131 %
Mn 0.113 %
Fe 0.0858 %
Cu 0.00128 %
Zn 0.000608 %

Ποσοτική ανάλυση φάσματος Solvel B1 15 του δείγματος σκωρίας από το If για σενάριο 15KV

Unknown sample

File: Solvel_B1_15_R.axml

Method: standard FP

Conc. normalized to 100 %: NO , Secondary fluorescence enabled: YES

Analytical lines:

Line	E keV	Area
Ar-Ka	2.957	369 ± 25
Ca-Ka	3.690	106838 ± 327
Ti-Ka	4.509	941 ± 34
Cr-Ka	5.412	35 ± 13
Mn-Ka	5.895	5135 ± 171
Fe-Ka	6.399	5381 ± 131
Cu-Ka	8.041	101 ± 30
Zn-Ka	8.631	112 ± 39

Line	Intensity	b1	b0	Abs	Sec.FI
Ca-Ka	3.56E+02 ± 1.93E+00	3.56E-04		0.330	0.005
Ti-Ka	3.14E+00 ± 1.13E-01	3.19E-04		0.615	0.003
Cr-Ka	1.17E-01 ± 5.38E-02 *	3.11E-04		0.397	0.002
Mn-Ka	1.71E+01 ± 5.70E-01	2.98E-04		0.326	0.000
Fe-Ka	1.79E+01 ± 4.37E-01	2.67E-04		0.255	0.000
Cu-Ka	3.37E-01 ± 1.20E-01	2.60E-04		0.155	0.000
Zn-Ka	3.73E-01 ± 1.30E-01 *	3.11E-04		0.129	0.000

Known Composition

C 2 %

H 2 %

O 40 %

Calculated composition

Ca 15 %

Ti 0.0921 %

Cr 0.00109 %

Mn 0.106 %

Fe 0.0779 %

Cu 0.000613 %

Zn 0.000451 %

Ποσοτική ανάλυση φάσματος Solvel C1_15 του δείγματος σκωρίας από το lf για σενάριο 15KV

Unknown sample

File: Solvel_C1_15_R.xml

Method: standard FP

Conc. normalized to 100 %: NO , Secondary fluorescence enabled: YES

Analytical lines:

Line	E keV	Area
Ar-Ka	2.957	305 ± 25
Ca-Ka	3.690	52121 ± 230
Ti-Ka	4.509	1942 ± 56
Cr-Ka	5.412	12968 ± 120
Mn-Ka	5.895	43809 ± 412
Fe-Ka	6.399	343325 ± 961
Cu-Ka	8.041	341 ± 37
Zn-Ka	8.631	297 ± 44

Line	Intensity	b1	b0	Abs	Sec.FI
Ca-Ka	1.74E+02 ± 8.81E-01	3.56E-04		0.323	0.135
Ti-Ka	6.47E+00 ± 2.47E-01	3.19E-04		0.389	0.124
Cr-Ka	4.32E+01 ± 5.44E-01 *	3.11E-04		0.259	0.113
Mn-Ka	1.46E+02 ± 1.37E+00	2.98E-04		0.217	0.000
Fe-Ka	1.14E+03 ± 7.40E+00	2.67E-04		0.176	0.000
Cu-Ka	1.14E+00 ± 1.60E-01	2.60E-04		0.143	0.000
Zn-Ka	9.90E-01 ± 1.47E-01 *	3.11E-04		0.119	0.000

Known Composition

C 2 %
H 2 %
O 40 %

Calculated composition

Ca 6.33 %
Ti 0.107 %
Cr 0.238 %
Mn 0.602 %
Fe 3.43 %
Cu 0.00191 %
Zn 0.00111 %

Ποσοτική ανάλυση φάσματος Solvel D1_15 του δείγματος σκωρίας από το If για σενάριο 15KV

Unknown sample

File: Sovel_D1_15_R.axml

Method: standard FP

Conc. normalized to 100 %: NO , Secondary fluorescence enabled: YES

Analytical lines:

Line	E keV	Area
Ar-Ka	2.957	384 ± 26
Ca-Ka	3.690	50582 ± 227
Ti-Ka	4.509	1877 ± 56
Cr-Ka	5.412	12883 ± 119
Mn-Ka	5.895	43870 ± 412
Fe-Ka	6.399	344681 ± 944
Cu-Ka	8.041	341 ± 35
Zn-Ka	8.631	215 ± 40

Line	Intensity	b1	b0	Abs	Sec.FI
Ca-Ka	1.69E+02 ± 8.36E-01	3.56E-04		0.317	0.135
Ti-Ka	6.26E+00 ± 2.59E-01	3.19E-04		0.377	0.125
Cr-Ka	4.29E+01 ± 4.52E-01 *	3.11E-04		0.251	0.113
Mn-Ka	1.46E+02 ± 1.37E+00	2.98E-04		0.210	0.000
Fe-Ka	1.15E+03 ± 7.97E+00	2.67E-04		0.170	0.000
Cu-Ka	1.14E+00 ± 1.31E-01	2.60E-04		0.138	0.000
Zn-Ka	7.17E-01 ± 1.33E-01 *	3.11E-04		0.116	0.000

Known Composition

C 2 %
H 2 %
O 40 %

Calculated composition

Ca 6.04 %
Ti 0.1 %
Cr 0.229 %
Mn 0.584 %
Fe 3.33 %
Cu 0.00185 %
Zn 0.000776 %

Ποσοτική ανάλυση φάσματος Solvel B2 35 του δείγματος σκωρίας από το lf για σενάριο 35KV

Unknown sample

File: Sovel_B2_35_R.xml

Method: standard FP

Conc. normalized to 100 %: NO , Secondary fluorescence enabled: YES

Analytical lines:

Line	E keV	Area
Sr-	15.864	4081 ± 101
Sr-Ka	14.142	15872 ± 130
Mo- -Inc	18.454	42318 ± 677
Mo-Ka-Inc	16.491	20472 ± 301

Line	Intensity	b1	b0	Abs	Sec.FI
Sr-Ka	5.67E+01 ± 6.28E-01 *		1.67E-04		0.010 0.000

Known Composition

C 2 %

H 2 %

O 40 %

Calculated composition

Sr 0.00545 %

Ποσοτική ανάλυση φάσματος Solvel B1_35 του δείγματος σκωρίας από το If για σενάριο 35KV (1^η περιοχή)

Unknown sample

File: Solvel_B1_35_R.xml

Method: standard FP

Conc. normalized to 100 %: NO , Secondary fluorescence enabled: YES

Analytical lines:

Line	E keV	Area
Cu-Ka	8.041	341 ± 21
Cu-Kb	8.905	53 ± 11
Zn-Ka	8.631	65 ± 12
Zn-Kb	9.572	4 ± 8
Se-	12.504	14 ± 12
Se-Ka	11.208	52 ± 11
Sr-	15.864	4122 ± 102
Sr-Ka	14.142	15871 ± 130
Mo- -lnc	18.454	42441 ± 714
Mo-Ka-lnc	16.491	20556 ± 308

Line	Intensity	b1	b0	Abs	Sec.FI
Cu-Ka	1.22E+00 ± 7.50E-02		1.84E-04		0.040 0.003
Zn-Ka	2.32E-01 ± 4.29E-02		1.59E-04		0.031 0.003
Se-Ka	1.86E-01 ± 3.93E-02 *		1.67E-04		0.017 0.003
Sr-Ka	5.67E+01 ± 6.37E-01 *		1.67E-04		0.010 0.000

Known Composition

C 2 %

H 2 %

O 40 %

Calculated composition

Cu 0.00097 %

Zn 0.000145 %

Se 3.82E-05 %

Sr 0.00546 %

Ποσοτική ανάλυση φάσματος Solvel A1 35 του δείγματος σκωρίας από το If για σενάριο 35KV

Unknown sample

File: Solvel_A1_35_R.xml

Method: standard FP

Conc. normalized to 100 %: NO , Secondary fluorescence enabled: YES

Analytical lines:

Line	E keV	Area
Cu-Ka	8.041	34 ± 9
Cu-Kb	8.905	0 ± 6
Zn-Ka	8.631	29 ± 8
Se-	12.504	9 ± 9
Se-Ka	11.208	37 ± 9
Sr-	15.864	3317 ± 94
Sr-Ka	14.142	12886 ± 117
Mo- -Inc	18.454	40226 ± 801
Mo-Ka-Inc	16.491	17618 ± 306

Line	Intensity	b1	b0	Abs	Sec.FI
Cu-Ka	1.21E-01 ± 3.21E-02		1.84E-04		0.040 0.002
Zn-Ka	1.04E-01 ± 2.86E-02		1.59E-04		0.031 0.002
Se-Ka	1.32E-01 ± 3.21E-02 *		1.67E-04		0.017 0.003
Sr-Ka	4.60E+01 ± 4.18E-01 *		1.67E-04		0.010 0.000

Known Composition

C 2 %
H 2 %
O 40 %

Calculated composition

Cu 9.67E-05 %
Zn 6.46E-05 %
Se 2.72E-05 %
Sr 0.00442 %

Ποσοτική ανάλυση φάσματος Solvel D1 35 του δείγματος σκωρίας από eaf για σενάριο 35KV

Unknown sample

File: Solvel_D1_35_R.xml

Method: standard FP

Conc. normalized to 100 %: NO , Secondary fluorescence enabled: YES

Analytical lines:

Line	E keV	Area
Cu-Ka	8.041	194 ± 21
Zn-Ka	8.631	42 ± 17
Sr-Ka	14.142	8244 ± 97
Mo-	19.654	14931 ± 267
Mo-Ka-Inc	16.491	21653 ± 383

Line	Intensity	b1	b0	Abs	Sec.FI
Cu-Ka	6.93E-01 ± 7.50E-02	1.84E-04		0.040	0.001
Zn-Ka	1.50E-01 ± 6.07E-02	1.59E-04		0.031	0.001
Sr-Ka	2.94E+01 ± 5.53E-01 *	1.67E-04		0.010	0.000

Known Composition

C 2 %
H 2 %
O 40 %

Calculated composition

Cu 0.000552 %
Zn 9.36E-05 %
Sr 0.00283 %

Ποσοτική ανάλυση φάσματος Solvel C1_35 του δείγματος σκωρίας από eaf για σενάριο 35KV

Unknown sample

File: Sovel_C1_35_R.xml

Method: standard FP

Conc. normalized to 100 %: NO , Secondary fluorescence enabled: YES

Analytical lines:

Line	E keV	Area
Cu-Ka	8.041	246 ± 22
Zn-Ka	8.631	73 ± 17
Sr-Ka	14.142	8872 ± 101
Mo- -Inc	18.454	42919 ± 619
Mo-Ka-Inc	16.491	25273 ± 397
W -La	8.391	117 ± 19

Line	Intensity	b1	b0	Abs	Sec.FI
Cu-Ka	8.79E-01 ± 9.33E-02	1.84E-04		0.040	0.002
Zn-Ka	2.61E-01 ± 6.71E-02	1.59E-04		0.031	0.002
Sr-Ka	3.17E+01 ± 4.48E-01 *	1.67E-04		0.010	0.000
W -La	4.18E-01 ± 6.79E-02 *	1.67E-04		0.015	0.000

Known Composition

C 2 %
H 2 %
O 40 %

Calculated composition

Cu 0.0007 %
Zn 0.000163 %
Sr 0.00305 %
W 0.000527 %