



ΕΛΛΗΝΙΚΗ ΔΗΜΟΚΡΑΤΙΑ
ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΟ ΙΩΑΝΝΙΝΩΝ
ΠΟΛΥΤΕΧΝΙΚΗ ΣΧΟΛΗ
ΤΜΗΜΑ ΜΗΧΑΝΙΚΩΝ ΕΠΙΣΤΗΜΗΣ ΥΛΙΚΩΝ

ΠΑΡΑΣΚΕΥΗ ΑΡΓΙΛΟΠΥΡΙΤΙΚΩΝ ΚΑΙ ΜΑΓΝΗΣΙΑΚΩΝ ΠΥΡΙΜΑΧΩΝ ΥΛΙΚΩΝ
(ΜΑΖΩΝ ΚΑΙ ΤΟΥΒΛΩΝ) ΜΕ ΝΑΝΟΠΡΟΣΘΕΤΑ ΚΑΙ ΜΕΛΕΤΗ ΙΔΙΟΤΗΤΩΝ

ΣΕΒΑΣΤΕΙΑ-ΜΑΡΙΑ ΓΚΙΟΥΖΕΛ

ΔΙΔΑΚΤΟΡΙΚΗ ΔΙΑΤΡΙΒΗ

ΙΩΑΝΝΙΝΑ 2026



ΕΛΛΗΝΙΚΗ ΔΗΜΟΚΡΑΤΙΑ
ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΟ ΙΩΑΝΝΙΝΩΝ
ΠΟΛΥΤΕΧΝΙΚΗ ΣΧΟΛΗ
ΤΜΗΜΑ ΜΗΧΑΝΙΚΩΝ ΕΠΙΣΤΗΜΗΣ ΥΛΙΚΩΝ

ΠΑΡΑΣΚΕΥΗ ΑΡΓΙΛΟΠΥΡΙΤΙΚΩΝ ΚΑΙ ΜΑΓΝΗΣΙΑΚΩΝ ΠΥΡΙΜΑΧΩΝ ΥΛΙΚΩΝ
(ΜΑΖΩΝ ΚΑΙ ΤΟΥΒΛΩΝ) ΜΕ ΝΑΝΟΠΡΟΣΘΕΤΑ ΚΑΙ ΜΕΛΕΤΗ ΙΔΙΟΤΗΤΩΝ

ΣΕΒΑΣΤΕΙΑ-ΜΑΡΙΑ ΓΚΙΟΥΖΕΛ

ΔΙΔΑΚΤΟΡΙΚΗ ΔΙΑΤΡΙΒΗ

ΙΩΑΝΝΙΝΑ 2026

«Η έγκριση της διδακτορικής διατριβής από το Τμήμα Μηχανικών Επιστήμης Υλικών της Πολυτεχνικής Σχολής του Πανεπιστημίου Ιωαννίνων δεν υποδηλώνει αποδοχή των γνώμων του συγγραφέα Ν. 5343/32, άρθρο 202, παράγραφος 2».

Ημερομηνία αίτησης της κ. Σεβαστείας- Μαρίας Γκιουζέλ: 04/06/2019

Ημερομηνία ορισμού Τριμελούς Συμβουλευτικής Επιτροπής: 05/06/2019

Μέλη Τριμελούς Συμβουλευτικής Επιτροπής:

Επιβλέπων: Μιχαήλ Καρακασίδης, Καθηγητής του Τμήματος Μηχανικών Επιστήμης Υλικών της Πολυτεχνικής Σχολής του Πανεπιστημίου Ιωαννίνων

Μέλη:

Συμεών Αγαθόπουλος, Καθηγητής του Τμήματος Μηχανικών Επιστήμης Υλικών της Πολυτεχνικής Σχολής του Πανεπιστημίου Ιωαννίνων.

Αθηνά Τσατσέκου, Καθηγήτρια της Σχολής Μηχανικών Μεταλλείων Μεταλλειολόγων του Ε.Μ.Π.

Ημερομηνία ορισμού θέματος: 05/06/2019

Τίτλος: Παρασκευή Αργιλοπυρριτικών και Μαγνησιακών Πυρίμαχων Υλικών (μαζών και τούβλων) με Νανοπρόσθετα και Μελέτη Ιδιοτήτων

Ημερομηνία Ανασυγκρότησης Τριμελούς Συμβουλευτικής Επιτροπής : 10/12/2025

Μέλη Τριμελούς Συμβουλευτικής Επιτροπής:

Επιβλέπων: Μιχαήλ Καρακασίδης, Καθηγητής του Τμήματος Μηχανικών Επιστήμης Υλικών της Πολυτεχνικής Σχολής του Πανεπιστημίου Ιωαννίνων.

Μέλη:

Συμεών Αγαθόπουλος, Καθηγητής του Τμήματος Μηχανικών Επιστήμης Υλικών της Πολυτεχνικής Σχολής του Πανεπιστημίου Ιωαννίνων.

Χρήστος Τράπαλης, Διευθυντής Έρευνας του Ινστιτούτου Νανοεπιστήμης και Νανοτεχνολογίας (INN) του ΕΚΕΦΕ, «Δημόκριτος».

ΔΙΟΡΙΣΜΟΣ ΕΠΤΑΜΕΛΟΥΣ ΕΞΕΤΑΣΤΙΚΗΣ ΕΠΙΤΡΟΠΗΣ : 28/01/2026

- | | |
|--------------------------|---|
| 1. Μιχαήλ Καρακασίδης | Καθηγητής του Τμήματος Μηχανικών Επιστήμης Υλικών της Πολυτεχνικής Σχολής του Πανεπιστημίου Ιωαννίνων |
| 2. Συμεών Αγαθόπουλος | Καθηγητής του Τμήματος Μηχανικών Επιστήμης Υλικών της Πολυτεχνικής Σχολής του Πανεπιστημίου Ιωαννίνων |
| 3. Χρήστος Τράπαλης | Διευθυντής Έρευνας του Ινστιτούτου Νανοεπιστήμης και Νανοτεχνολογίας (INN) του ΕΚΕΦΕ, «Δημόκριτος» |
| 4. Αλκιβιάδης Παϊπέτης | Καθηγητής του Τμήματος Μηχανικών Επιστήμης Υλικών της Πολυτεχνικής Σχολής του Πανεπιστημίου Ιωαννίνων |
| 5. Κωνσταντίνος Σαλμάς | Αναπληρωτής Καθηγητής του Τμήματος Μηχανικών Επιστήμης Υλικών της Πολυτεχνικής Σχολής του Πανεπιστημίου Ιωαννίνων |
| 6. Δημήτριος Παπαγιάννης | Αναπληρωτής Καθηγητής του Τμήματος Μηχανικών Επιστήμης Υλικών της Πολυτεχνικής Σχολής του Πανεπιστημίου Ιωαννίνων |
| 7. Αθανάσιος Μπουρλίνος | Καθηγητής του Τμήματος Φυσικής της Σ.Θ.Ε. του Πανεπιστημίου Ιωαννίνων |

Έγκριση Διδακτορικής Διατριβής με βαθμό «ΑΡΙΣΤΑ» στις 18/03/2026.

Ο Πρόεδρος του Τμήματος

Συμεών Αγαθόπουλος
Καθηγητής

Η Γραμματέας του Τμήματος

Μαρία Κόντου



Πρόλογος

Η παρούσα διδακτορική διατριβή στοχεύει στην ανάπτυξη σε εργαστηριακή και βιομηχανική κλίμακα καινοτόμων αργιλοπυριτικών και μαγνησιακών πυρίμαχων υλικών, υπό μορφή τούβλων και χυτών μαζών με βελτιωμένες ιδιότητες με χρήση της νανοτεχνολογίας και στην αξιολόγηση τους. Πιο συγκεκριμένα, η ανάπτυξη των νέων υλικών περιλαμβάνει την προσθήκη στις παραδοσιακές βιομηχανικές πρώτες ύλες, νανοσωματιδίων όπως αλουμίνα, τιτανία, καρβίδιο του πυριτίου και θειικό βάριο με σκοπό τη βελτίωση της συμπεριφοράς τους. Όλα τα νανοϋλικά που χρησιμοποιήθηκαν ως πρώτες ύλες και πρόσθετα παρασκευάστηκαν εργαστηριακά και με στόχο η παραγωγή τους να μπορεί να καλύψει τις βιομηχανικές ανάγκες. Ενίοτε κατά τη διαδικασία σύνθεσης (στην περίπτωση της πυριτίας) έγινε επαναχρησιμοποίηση μέρους των πρώτων υλών για την προστασία του περιβάλλοντος καθώς και τη μείωση του κόστους σύνθεσης. Επίσης, για τη μείωση του κόστους, η τιτανία και το καρβίδιο του πυριτίου έγιναν με χρήση μικροκυμάτων ώστε να αποφευχθούν τα πολύωρα πειράματα σύνθεσης σε υψηλές θερμοκρασίες. Η ενίσχυση των ιδιοτήτων των πυριμάχων που αναπτύχθηκαν επιτεύχθηκε μέσω της διασποράς νανοσωματιδίων, σε μορφή αιωρήματος ή σκόνης, στις κεραμικές μήτρες. Στα πυρίμαχα στα οποία εστίασε η έρευνα περιλαμβάνονται: α) αργιλοπυριτικά πυρίμαχα τούβλα και μάζες, β) αργιλοπυριτικά πυρίμαχα τούβλα και μάζες με προσθήκη καρβιδίου του πυριτίου (SiC) γ) πυρίμαχα μαγνησίας-άνθρακα (MgO-C).

Στόχος είναι τα νέα πυρίμαχα να διαθέτουν μικρό πορώδες, χαμηλή διαπερατότητα σε αέρια και υγρά διαβρωτικά μέσα, υψηλές μηχανικές αντοχές, μεγάλη αντίσταση σε μηχανική εκτριβή, την απαιτούμενη πυριμαχικότητα και γρήγορη προθέρμανση. Το εν λόγω θέμα εντάσσεται στο πεδίο της Επιστήμης και Τεχνολογίας των Υλικών και πιο συγκεκριμένα σε αυτό των κεραμικών-πυρίμαχων υλικών καθώς και στο πεδίο της νανοτεχνολογίας. Η σημαντικότητα του έγκειται στο γεγονός πως οι σύγχρονες συνθήκες λειτουργίας των βιομηχανικών κλιβάνων (υψηλές θερμοκρασίες λειτουργίας, χρήση εναλλακτικών καυσίμων και αυξημένες διαβρωτικές καταπονήσεις) οδήγησαν στην ανάγκη για ανάπτυξη ανθεκτικών πυριμάχων υλικών με μεγαλύτερης διάρκειας ζωής. Η αξιοποίηση της νανοτεχνολογίας δίνει αυτή τη δυνατότητα μέσω της πυκνότερης κεραμικής δομής, της δημιουργία *in situ* ενισχυτικών φάσεων και τη μείωση του απαιτούμενου ενεργειακού κόστους, καθιστώντας το αντικείμενο της διατριβής επιστημονικά επίκαιρο και βιομηχανικά κρίσιμο.

Προσωπικά, από τα χρόνια των προπτυχιακών μου σπουδών στο Τμήμα Φυσικής διαπίστωσα ότι θα ήθελα να ασχοληθώ με το πεδίο των υλικών και δη υλικών βιομηχανικού ενδιαφέροντος. Η πρώτη μου επαφή με τα κεραμικά υλικά έγινε κατά τις μεταπτυχιακές μου σπουδές με την ενασχόληση μου με βοριοφωσφορικές υάλους αλλά μέσω της διδακτορικής μου διατριβής νιώθω ότι κατάφερα να συνδυάσω παραδοσιακά κεραμικά υλικά όπως τα πυρίμαχα με μια σύγχρονη και αναπτυσσόμενη επιστήμη, αυτή της νανοτεχνολογίας. Σημαντικό επίσης ήταν πως συνεργάστηκα με μια σημαντική Ελληνική βιομηχανία, ηγέτιδα στον τομέα των πυρίμαχων υλικών, την Πυρίμαχα Μαθιός Α.Ε. μέσω του προγράμματος NanoReframat.

Η παρούσα διδακτορική διατριβή πραγματοποιήθηκε στο εργαστήριο Κεραμικών και Σύνθετων Υλικών του τμήματος Μηχανικών Επιστήμης Υλικών του Πανεπιστημίου Ιωαννίνων. Για να φτάσω στο τέλος αυτής της διαδρομής υπήρξαν πολλοί άνθρωποι που με υποστήριξαν ο καθένας με τον τρόπο του και θα ήθελα να τους ευχαριστήσω.

Αρχικά, θα ήθελα να πω ένα θερμό ευχαριστώ και να εκφράσω την απεριόριστη ευγνωμοσύνη μου στον επιβλέποντα καθηγητή μου κ. Μιχαήλ Καρακασιδής ο οποίος ήταν πάντα εκεί για μένα, να με συμβουλεύει, να με υποστηρίζει, να κατευθύνει τα άγχη μου και να απαντά στα τεράστια mail μου.

Ακόμη θα ήθελα να ευχαριστήσω τα άλλα δύο μέλη της Τριμελούς συμβουλευτικής Επιτροπής. Ευχαριστώ τον καθηγητή κ. Συμεών Αγαθόπουλο για τη συνεχή υποστήριξη, τις γνώσεις και τις συμβουλές που μου προσέφερε, καθώς και τον Διευθυντή Ερευνών του ΕΚΕΦΕ «Δημόκριτος», Δρ. Χρήστο Τράπαλη, για την αποδοχή της αναπλήρωσης της αείμνηστης καθηγήτριας Αθηνάς Τσετσέκου, καθώς και για την πολύτιμη συμβολή και βοήθειά του στην ολοκλήρωση του επιστημονικού μέρους της παρούσας διατριβής. Ιδιαίτερη μνεία και βαθιά ευγνωμοσύνη οφείλονται στην αείμνηστη καθηγήτρια Αθηνά Τσετσέκου, πρώην μέλος της τριμελούς συμβουλευτικής επιτροπής, για τη συνεχή υποστήριξη και καθοδήγησή της. Οι γνώσεις, το ήθος και το έργο της υπήρξαν σταθερό σημείο αναφοράς για την ολοκλήρωση της παρούσας διατριβής.

Επίσης, θα ήθελα να ευχαριστήσω θερμά τα Μέλη που συμπληρώνουν την Εξεταστική Επιτροπή. Ένα μεγάλο ευχαριστώ οφείλω στον καθηγητή κ. Αλκιβιάδη Παϊπέτη για τη συμβολή του στην παρούσα διδακτορική διατριβή καθώς και τη βοήθεια του με τις μετρήσεις του μικροτομογράφου. Επιπλέον, ευχαριστώ θερμά τον αναπληρωτή καθηγητή κ. Κωνσταντίνο Σαλιά για τη βοήθεια του στην εξέλιξη της διατριβής. Παράλληλα, θα ήθελα να ευχαριστήσω τον αναπληρωτή καθηγητή κ. Δημήτριο Παπαγιάννη για το αμέριστο ενδιαφέρον του και τις πολύτιμες γνώσεις που μου προσέφερε για την ολοκλήρωση της διατριβής. Τέλος, μεγάλο ευχαριστώ στον καθηγητή κ. Αθανάσιο Μπουρλίνο για τη βοήθεια και τις γνώσεις του που με συνοδεύουν από τα χρόνια στο τμήμα φυσικής μέχρι και σήμερα στην ολοκλήρωση της διδακτορικής μου διατριβής.

Ένα τεράστιο ευχαριστώ θα ήθελα να πω και στον Δρ. Κωνσταντίνο Βασιλόπουλο, ο οποίος με τη συνεργασία του μου προσέφερε γνώσεις και συμβουλές που μου άλλαξαν τον τρόπο σκέψης και με έκανα πιο πρακτικό άνθρωπο. Μαζί με τον ίδιο ευχαριστώ και την οικογένεια του που με φιλοξένησαν όταν χρειάστηκε και με έκαναν να νιώσω μέλος της. Ένα επίσης μεγάλο ευχαριστώ οφείλω στη Δρα. Μαρία Μπαϊκούση που ήταν πάντα διαθέσιμη να με βοηθήσει και να με συμβουλεύει. Ευχαριστώ πολύ επίσης τις Δρα. Χριστίνα Γιώτη και Δρα. Αναστασία Σπύρου για τη βοήθεια, την υποστήριξη και τη φιλία τους.

Ακόμη, θα ήθελα να ευχαριστήσω την κα. Σουζάνα Παππά, υπεύθυνη για την τεχνική υποστήριξη του Εργαστηρίου Κεραμικών και Σύνθετων Υλικών καθώς και όλους τους συναδέλφους μου στο εργαστήριο για τις όμορφες στιγμές και την ανταλλαγή απόψεων και γνώσεων, Επίκουρο καθηγητή Κωνσταντίνο Σπύρου, Γιώργο Ασημακόπουλο, Άντζελα Καλούδη, Δρα. Βικτώρια Σακαβίτση, Δρ. Θεοδόση Γιούση και Δρα. Γιούλη Ζυγούρη.

Ακόμη, θα ήθελα να ευχαριστήσω την κα. Παπαχριστοδούλου Χριστίνα και τον Αναπληρωτή καθηγητή του τμήματος Επιστήμης και Τεχνολογίας Τροφίμων του Πανεπιστημίου Πατρών κ. Άρη Γιαννακά για τις μετρήσεις περίθλασης ακτίνων Χ, τον Δρ. Ανδρέα Καρύδη-Μεσσήνη για τις μετρήσεις δυναμικής σκέδασης φωτός, τον κ. Άγγελο Ντάφλο για τις μετρήσεις στον μικροτομογράφο και τον Δρ. Δημήτριο Μοσχόβα για τις εικόνες ηλεκτρονικής μικροσκοπίας. Επίσης ευχαριστώ την Δάλλα Παναγιώτα για τις εικόνες στερεοσκοπίου και την Κατερίνα Γκαραβέλα για τη βοήθεια της με το εφεκκύμετρο. Μεγάλο ευχαριστώ επίσης στη Δρα. Ιωάννα Κίτσου και Δρα. Ελένη Ρούση από το τμήμα Μεταλλειολόγων- Μεταλλουργών

Μηχανικών του Εθνικού Μετσόβιου Πολυτεχνείου για τη μελέτη των νανοσωματιδίων με ηλεκτρονική μικροσκοπία διερχόμενης δέσμης και τη βοήθεια τους όποτε τις χρειαστώ.

Ένα μεγάλο ευχαριστώ οφείλω στην καλή μου φίλη Δρα. Μαρία Γαβρούζου που από το πρώτο έτος στο Φυσικό με τιμά με τη φιλία της, με συμβουλεύει, ακούει την ασταμάτητη γκρίνια μου και πιστεύει σε μένα. Μεγάλο ευχαριστώ και στις φίλες μου Χριστίνα Αντιμπεκιάν, Χριστίνα Γαβρούζου, Έφη Δανηλάτου, Φανή Λαδά, Ελένη Μπλιάτκα, Δάφνη Νωίδου, Μαρία Παντελίδου, Κική Παπαδοπούλου, Πηνελόπη Παπαδοπούλου, Φωτεινή Φράγκου.

Το πιο μεγάλο ευχαριστώ όμως το οφείλω στους γονείς μου Γιάννη και Ολυμπία καθώς και στις θείες μου Γεωργία και Δώρα γιατί με διαμόρφωσαν στον άνθρωπο που είμαι σήμερα, με υποστηρίζουν σε κάθε μου βήμα και με αγαπούν ακριβώς όπως είμαι. Τέλος, θα ήθελα να ευχαριστήσω το σύζυγο μου Θάνο που χωρίς αυτόν και την αγάπη του δε θα μπορούσα να έχω φτάσει ως εδώ.

Γκιουζέλ Σεβαστεία- Μαρία
Ιωάννινα 2026

Στην οικογένεια μου μα πιο πολύ (πια) στο γιο μου...

*Μπρος γκρεμός
-Παντού γκρεμός-
και πίσω τα φτερά σου.
-Μ. Κούτρας*

Παρασκευή Αργιλοπυριτικών και Μαγνησιακών Πυρίμαχων Υλικών (μαζών και τούβλων) με
Νανοπρόσθετα και Μελέτη Ιδιοτήτων

Γκιουζέλ Σεβαστεία- Μαρία

Διδακτορική Διατριβή

Τμήμα Μηχανικών Επιστήμης Υλικών, Πανεπιστήμιο Ιωαννίνων

Περίληψη

Αντικείμενο της παρούσας διατριβής είναι η παρασκευή και η μελέτη προηγμένων αργιλοπυριτικών και μαγνησιακών πυριμάχων με προσθήκη νανοπρόσθετων καθώς και η βιομηχανική δοκιμή αλουμινοπυριτικών πυριμάχων σε πραγματικές συνθήκες. Τα υλικά αυτά βρίσκουν εφαρμογή στη βιομηχανία και συγκεκριμένα σε διεργασίες υψηλών θερμοκρασιών και αποτελούν τμήματα ειδικά σχεδιασμένων μονάδων και εξαρτημάτων όπως οι κλίβανοι ηλεκτρικού τόξου, οι πυρίμαχες επενδύσεις μονάδων τήξης αλουμινίου και περιστροφικών και στατικών κλιβάνων έψησης αλουμίνιας. Για πολλά χρόνια η βιομηχανία των πυριμάχων ήταν επιφυλακτική στη δοκιμή νέων πρώτων υλών και προϊόντων και βασίζονταν σε εμπειρικές γνώσεις και όχι στα τότε επιστημονικά δεδομένα. Σήμερα, υπάρχει συνεχής έρευνα με στόχο την ανάπτυξη πυριμάχων υλικών με βελτιωμένες ιδιότητες (φυσικές, μηχανικές, χημικές), αυξημένη επίδοση και αυξημένο χρόνο ζωής. Ένα μεγάλο κεφάλαιο της έρευνας αυτής άνοιξε και ο τομέας της νανοτεχνολογίας, αφού κατέστη γνωστό πως οι νανοσκόνες, λόγω του μικρού τους μεγέθους και της υψηλής ειδικής επιφάνειας τους, μπορούν να προκαλέσουν σημαντικές αλλαγές στα υλικά που προστίθενται ενισχύοντας τη μικροδομή τους και προσδίδοντας τους μοναδικές ιδιότητες.

Στα πλαίσια της διδακτορικής διατριβής έγινε σύνθεση νανοσωματιδίων οξειδίου του αργιλίου (Al_2O_3), οξειδίου του πυριτίου (SiO_2) και θειικού βαρίου (BaSO_4) ακολουθώντας συμβατικές μεθόδους σύνθεσης. Επίσης, έγινε σύνθεση νανοσωματιδίων οξειδίου του τιτανίου (TiO_2) και καρβιδίου του πυριτίου (SiC) με χρήση μικροκυμάτων. Οι συνθέσεις ήταν επιτυχείς, γεγονός που πιστοποιήθηκε μέσω του χαρακτηρισμού των σωματιδίων. Αναπτύχθηκαν σωματίδια μεγέθους της κλίμακας των νανομέτρων, ωστόσο τις περισσότερες φορές το φαινόμενο της συσσωμάτωσης ήταν έντονο, πρόβλημα που υπάρχει συχνά κατά τη σύνθεση νανοσωματιδίων και αντιμετωπίζεται με τη χρήση διασπορέων με παράλληλη διάσπαση των συσσωματωμάτων (συνήθως μέσω υπερήχων) στα κολλοειδή αιωρήματα είτε με χρήση ξηρής ένσφαιρης λειοτρίβησης σε νανοσκόνες.

Επιπλέον, έγινε σύνθεση πυριμάχων μαγνησίας-άνθρακα σε εργαστηριακό επίπεδο και με χρήση βιομηχανικών πρώτων υλών. Πρώτος στόχος της εν λόγω μελέτης ήταν να γίνει κατανοητός ο ρόλος του ποσοστού γραφίτη στις ιδιότητες των πυριμάχων. Παρατηρήθηκε πως τα δοκίμια με 6% γραφίτη (έναντι αυτών με 10%) εμφανίζουν μια μικρή αύξηση στην πυκνότητα κατά 1,5% με αντίστοιχη μείωση του πορώδους κατά 8,2%. Η ελάχιστη βελτίωση αυτή δεν επηρέασε αισθητά την αντοχή των δοκιμίων σε θλίψη, ωστόσο η αντοχή σε κάμψη φάνηκε βελτιωμένη. Δεύτερος στόχος της εν λόγω μελέτης ήταν να διερευνηθεί η επίδραση της

προσθήκης ναοκόνεων στα πυρίμαχα μαγνησίας-άνθρακα. Πιο συγκεκριμένα, έγινε προσθήκη ναοσωματιδίων οξειδίου του αργιλίου και οξειδίου του τιτανίου στις πρώτες ύλες, έπειτα από άλεση τους σε πλανητικό μύλο μαζί με τους γραφίτες για καλύτερη διασπορά στην κεραμική δομή. Η μέγιστη πυκνότητα των δοκιμίων εμφανίζεται στην αναλογία 50% TiO_2 - 50% Al_2O_3 χωρίς ωστόσο να ξεπερνά αυτή των δοκιμίων χωρίς την παρουσία τους σε αντίθεση με τα αποτελέσματα που αναμένονταν. Η μηχανική αντοχή των δοκιμίων βελτιώνεται ξεπερνώντας αυτή των δοκιμίων χωρίς ναοπρόσθετα ειδικά στην περίπτωση αυτών με υψηλά ποσοστά ναοσωματιδίων οξειδίου του αργιλίου. Η μελέτη της αντίστασης στην οξείδωση, έγινε με την παραμονή των δοκιμίων στους 1500°C για 30 λεπτά και τον προσδιορισμό των διαστάσεων της μη οξειδωμένης περιοχής από την κάθετη τομή των δοκιμίων. Παρατηρήθηκε πως η παρουσία του γραφίτη σε υψηλά ποσοστά μειώνει την έκταση της οξείδωσης και αντίστοιχα οδηγεί σε μικρά ποσοστά ρυθμού οξείδωσης. Όσον αφορά την προσθήκη των ναοπρόσθετων, οι αναλογίες 50% TiO_2 - 50% Al_2O_3 και 75% TiO_2 - 25% Al_2O_3 έχουν τα μικρότερα ποσοστά ρυθμού οξείδωσης με τιμές μικρότερες του 60%. Επιπρόσθετα έγινε μελέτη της διάβρωσης με χρήση συνθετικού διαβρωτικού, καθώς και της οξείδωσης, με χρήση της υπολογιστικής τομογραφίας ακτίνων- X.

Ακόμη, παρασκευάστηκαν σε βιομηχανικό επίπεδο και μελετήθηκαν αλουμινοπυριτικά πυρίμαχα με ναοπρόσθετα. Πιο συγκεκριμένα μελετήθηκαν μολιτικές πυρίμαχες μάζες με προσθήκη καρβιδίου του πυριτίου, ανδαλουσιτικά πυρίμαχα τούβλα με προσθήκη ναοσωματιδίων καρβιδίου του πυριτίου και βωξιτικές πυρίμαχες μάζες με προσθήκη ναοσωματιδίων θεικού βαρίου. Σε αυτή την περίπτωση δόθηκε έμφαση στη κατανόηση του μηχανισμού διάβρωσης και κυρίως στις νέες φάσεις που δημιουργούνται κατά τη διάρκεια της αντίδρασης διαφόρων διαβρωτικών με την αλουμινοπυριτική δομή. Κατά τη διάβρωση με ανθρακικό κάλιο των μολιτικών πυρίμαχων μαζών με 30% κ.β. καρβίδιο του πυριτίου παρατηρείται αποφλοίωση του υαλοποιημένου διαβρωτικού, ενώ στο κύριο μέρος του διαβρωτικού έχει δημιουργηθεί μεγάλη ρωγμή. Οι ανδαλουσιτικές συνθέσεις πυρίμαχων τούβλων με προσθήκη 10% καρβιδίου του πυριτίου παρουσιάζουν μεγάλη αντίσταση στη διάβρωση, ωστόσο η αντικατάσταση ποσοστού με ναοσωματίδια δεν επέφερε σημαντικές βελτιώσεις. Αντίστοιχα, η προσθήκη 1% κ.β. ναοσωματιδίων θεικού βαρίου στις βωξιτικές πυρίμαχες μάζες αυξάνει τη θιξοτροπία, προσδίδει μεγάλη πλαστικότητα και δυσκολεύει τη βιομηχανική τους εφαρμογή. Όταν το ποσοστό των ναοσωματιδίων μειωθεί σε 0,5% μπορεί να μελετηθεί για συνθέσεις βιομηχανικής κλίμακας και διαθέτει την απαιτούμενη αντίσταση στη διείδυση ρευστού μετάλλου ή/ και κραμάτων αλουμινίου.

Preparation of Aluminosilicate and Magnesia Refractory Materials (castables and bricks) with Nano-additives and Study of their Properties

Gkiouzel Sevasteia- Maria

PhD Thesis

Department of Materials Science and Engineering, University of Ioannina, 45221, Ioannina, Greece

Abstract

The subject of this PhD thesis is the synthesis and study of advanced aluminosilicate and magnesia-based refractories with the addition of nano-additives, as well as industrial testing of aluminosilicate refractories under real conditions. These materials are used in industries, specifically in high-temperature processes, and are part of specially designed units and parts such as electric arc furnaces, refractory linings of aluminum melting units, and rotary or static alumina calcination kilns. For many years, the industry of refractories was hesitant to test new raw materials and products, relying on empirical knowledge rather than scientific data. Today, there is continuous research aimed at developing refractory materials with improved properties (physical, mechanical, chemical), increased performance, and longer lifetime. A significant chapter of this research opened with the field of nanotechnology, as it became known that nanomaterials, due to their small size and high specific surface area, can cause significant changes in the materials, enhancing their microstructure and imparting unique properties.

In the framework of the PhD thesis, nanoparticles of aluminum oxide (Al_2O_3), silicon oxide (SiO_2), and barium sulfate (BaSO_4) were synthesized using conventional methods. Additionally, titanium oxide (TiO_2) and silicon carbide (SiC) nanoparticles were synthesized using microwave methods. The syntheses were successful, as confirmed by the characterization of the particles. Nanometer-scale particles were developed but the phenomenon of agglomeration was frequently observed, a problem that often exists during the synthesis of nanoparticles and is addressed by using dispersants and simultaneously breaking up the agglomerates (via ultrasonication) in colloidal suspensions or by using dry ball milling to create nanoscale powders.

Furthermore, magnesia-carbon refractories were synthesized at the laboratory using industrial raw materials. The first goal of this study was to understand the role of graphite percentage in the properties of the refractories. It was observed that samples with 6% graphite (compared to those with 10%) showed a slight increase in density by 1,5% with a corresponding decrease in porosity by 8,2%. This minimal improvement did not significantly affect the compressive strength of the samples, although the flexural strength appeared to improve. The second goal of the study was to investigate the effect of nanopowders addition to the magnesia-carbon refractories. Specifically, aluminum oxide and titanium oxide nanoparticles were added to

the raw materials, after milling them in a planetary mill along with the graphite for better dispersion within the ceramic structure. The maximum density of the samples was observed at 50% TiO₂-50% Al₂O₃ ratio, although this did not exceed the density of the samples without nanoparticles, contrary to expectations. Enhanced mechanical strength is observed compared to specimens without nano-additives, particularly for compositions with high alumina nanoparticle loadings. The study of oxidation resistance was done by keeping the samples at 1500°C for 30 minutes and determining from the cross section of the samples the dimensions of the non-oxidized area. It was observed that graphite in high percentages reduce the extent of oxidation and leads to a low oxidation rate. Regarding the addition of nanoparticles, the samples with 50% TiO₂-50% Al₂O₃ and 75% TiO₂-25% Al₂O₃ have the lowest oxidation rates, with values under 60%. In addition, corrosion was studied using a synthetic corrosive medium, as well as oxidation, using X-ray computed tomography.

Moreover, aluminosilicate refractories with nano-additives were synthesized on an industrial scale and studied. Specifically, mullite refractory masses with the addition of silicon carbide, refractory bricks based on andalusite with the addition of silicon carbide nanoparticles and bauxite refractory masses with the addition of barium sulfate nanoparticles were studied. In this case, was emphasized on understanding the corrosion mechanism, particularly the new phases formed during the reaction of various corrosive agents with the aluminosilicate structure. During corrosion with potassium carbonate of mullite refractory masses with 30% wt. silicon carbide is observed the peeling of vitrified corrosive while a large crack has been created in its main part. The andalusite refractory bricks with 10% silicon carbide addition showed significant corrosion resistance, although replacing some of this percentage with nanoparticles did not result in important improvements. Similarly, the addition of 1% of barium sulfate nanoparticles to the bauxite refractory masses increased the thixotropy, provided high plasticity, and complicated their industrial application. When the percentage of nanoparticles was reduced to 0,5%, it could be studied for industrial-scale compositions and exhibited the required resistance to penetration by molten metal and/or aluminum alloys.

Περιεχόμενα

Περίληψη	i
Abstract	iii
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 1: ΠΥΡΙΜΑΧΑ ΥΛΙΚΑ	1
1.1 Ορισμός και βασικές απαιτήσεις	1
1.2 Πρώτες ύλες	1
1.3 Ταξινόμηση	2
1.4 Παραγωγική διαδικασία	4
1.4.1 Πρώτες ύλες	4
1.4.2 Άλεση	4
1.4.3 Ανάμιξη	5
1.4.4 Μορφοποίηση	5
1.4.5 Ξήρανση	8
1.4.6 Έψηση- Πυροσυσσώματωση	9
1.5 Εφαρμογές πυρίμαχων υλικών	12
1.6 Ιδιότητες πυρίμαχων υλικών	14
1.6.1 Φυσικές ιδιότητες	14
1.6.2 Μηχανικές ιδιότητες	16
1.6.3 Χημικές ιδιότητες	18
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 2: ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΚΗ ΑΝΑΣΚΟΠΙΣΗ ΚΑΙ ΣΚΟΠΟΣ ΔΙΑΤΡΙΒΗΣ	27
2.1 Τα πυρίμαχα και οι βασικές τους βιομηχανικές λειτουργίες	27
2.2 Ο ρόλος των πρόσθετων στα πυρίμαχα	28
2.3 Ο ρόλος της νανοτεχνολογίας στα πυρίμαχα	28
2.4 Πυρίμαχα μαγνησίας-άνθρακα (MgO-C refractories)	29
2.4.1 Ο ρόλος του συνδέτη	31
2.4.2 Ο ρόλος του άνθρακα	31
2.4.3 Ο ρόλος των πρόσθετων	32
2.5 Πυρίμαχα αλουμίνας-πυριτίας (Alumina-silica refractories)	34
2.5.1 Ο ρόλος των πρόσθετων	37
2.6 Αλουμινοπυριτικά πυρίμαχα στη βιομηχανία αλουμινίου	38
2.7 Μηχανική καταπόνηση και διάβρωση πυρίμαχων υλικών στη βιομηχανία	40
2.8 Βιομηχανία πυρίμαχων στον κόσμο και στην Ελλάδα	43
2.8.1 Μαθιός Πυρίμαχα στη βιομηχανία χάλυβα	44
2.8.2 Μαθιός Πυρίμαχα στη βιομηχανία αλουμινίου	45
2.8.3 Μαθιός Πυρίμαχα στη βιομηχανία τσιμέντου	46

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 3: ΣΚΟΠΟΣ ΔΙΔΑΚΤΟΡΙΚΗΣ ΔΙΑΤΡΙΒΗΣ	49
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 4: ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ	53
4.1 Εργαστηριακές δοκιμές- Σύνθεση νανοσωματιδίων	53
4.1.1 Σύνθεση νανοσωματιδίων οξειδίου του αργιλίου (Al_2O_3 nanoparticles).....	53
4.1.2 Σύνθεση νανοσωματιδίων οξειδίου του πυριτίου (SiO_2 nanoparticles)	54
4.1.3 Σύνθεση νανοσωματιδίων θεικού βαρίου ($BaSO_4$ nanoparticles).....	56
4.1.4 Σύνθεση νανοσωματιδίων οξειδίου του τιτανίου (TiO_2 nanoparticles)	57
4.2 Εργαστηριακές δοκιμές- Παρασκευή πυριμάχων μαγνησίας-άνθρακα.....	59
4.2.1 Παρασκευή πυριμάχων μαγνησίας-άνθρακα με μείωση ποσοστού άνθρακα	59
4.2.2 Παρασκευή πυριμάχων μαγνησίας-άνθρακα με προσθήκη νανοσωματιδίων οξειδίου του αργιλίου και οξειδίου του τιτανίου	62
4.3 Βιομηχανικές δοκιμές- Παρασκευή αλουμινοπυριτικών πυριμάχων	63
4.3.1 Ανδαλουσιτικά πυρίμαχα τούβλα με προσθήκη νανοσωματιδίων καρβιδίου του πυριτίου.....	63
4.3.2 Βωξιτικές πυρίμαχες μάζες με προσθήκη νανοσωματιδίων θεικού βαρίου και <i>microsilica</i>	64
4.3.3 Πυρίμαχες μάζες μολυβδίνης σύνθεσης με προσθήκη καρβιδίου του πυριτίου	65
4.4 Οργανολογία	66
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 5: ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ- ΧΑΡΑΚΤΗΡΙΣΜΟΣ ΚΑΙ ΙΔΙΟΤΗΤΕΣ ΑΝΑΠΤΥΧΘΕΝΤΩΝ ΝΑΝΟΣΩΜΑΤΙΔΙΩΝ	73
5.1 Εισαγωγή	73
5.2 Χαρακτηρισμός νανοσωματιδίων οξειδίου του αργιλίου (Al_2O_3).....	73
5.2.1 Περίθλαση ακτίνων Χ.....	73
5.2.2 Ηλεκτρονική Μικροσκοπία Διέλευσης (TEM)	74
5.3 Χαρακτηρισμός νανοσωματιδίων οξειδίου του πυριτίου (SiO_2)	75
5.3.1 Φασματοσκοπία απορρόφησης υπερύθρου (FT-IR)	75
5.3.2 Δυναμική σκέδαση φωτός (DLS)	76
5.3.3 Μικροσκοπία ατομικής δύναμης (AFM).....	77
5.3.4 Ηλεκτρονική μικροσκοπία διέλευσης (TEM)	78
5.4 Χαρακτηρισμός νανοσωματιδίων θεικού βαρίου ($BaSO_4$).....	79
5.4.1 Περίθλαση ακτίνων Χ.....	79
5.4.2 Δυναμική σκέδαση φωτός (DLS)	80
5.4.3 Ηλεκτρονική μικροσκοπία διέλευσης (TEM)	81
5.5 Χαρακτηρισμός νανοσωματιδίων οξειδίου του τιτανίου (TiO_2).....	82
5.5.1 Περίθλαση ακτίνων Χ.....	82
5.5.2 Φασματοσκοπία Raman.....	83
5.5.3 Φασματοσκοπία απορρόφησης υπερύθρου (FT-IR)	84
5.5.4 Ηλεκτρονική μικροσκοπία διέλευσης (TEM)	84

5.6 Χαρακτηρισμός νανοσωματιδίων καρβιδίου του πυριτίου (SiC)	86
5.6.1 Περίθλαση ακτίνων Χ.....	86
5.6.2 Φασματοσκοπία Raman.....	86
5.6.3 Φασματοσκοπία απορρόφησης υπερύθρου (FT-IR)	87
5.6.4 Ηλεκτρονική μικροσκοπία διέλευσης (TEM)	88
5.6.5 Ο ρόλος της αναλογίας πυριτίου/άνθρακα και ο μηχανισμός σύνθεσης του καρβιδίου του πυριτίου με χρήση μικροκυμάτων.....	91
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 6: ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ- ΧΑΡΑΚΤΗΡΙΣΜΟΣ ΚΑΙ ΙΔΙΟΤΗΤΕΣ	
ΑΝΑΠΤΥΧΘΕΝΤΩΝ ΕΡΓΑΣΤΗΡΙΑΚΩΝ ΠΥΡΙΜΑΧΩΝ	93
6.1 Εισαγωγή.....	93
6.2 Χαρακτηρισμός πυριμάχων μαγνησίας-άνθρακα με μείωση ποσοστού γραφίτη και με προσθήκη νανοσωματιδίων οξειδίου του αργιλίου και οξειδίου του τιτανίου	93
6.2.1 Φυσικές ιδιότητες- Προσδιορισμός πυκνότητας-πορώδους.....	93
6.2.2 Μηχανικές ιδιότητες- Αντοχή σε θλίψη και κάμψη	97
6.2.3 Χημικές ιδιότητες- Αντίσταση στην οξείδωση και διάβρωση.....	100
6.2.4 Αποτελέσματα υπολογιστής μικροτομογραφίας (μCT).....	107
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 7: ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ- ΧΑΡΑΚΤΗΡΙΣΜΟΣ ΚΑΙ ΙΔΙΟΤΗΤΕΣ	
ΑΝΑΠΤΥΧΘΕΝΤΩΝ ΒΙΟΜΗΧΑΝΙΚΩΝ ΠΥΡΙΜΑΧΩΝ	115
7.1 Εισαγωγή.....	115
7.2 Ανδαλουσιτικά πυρίμαχα τούβλα με προσθήκη νανοσωματιδίων καρβιδίου του πυριτίου	115
7.2.1 Φυσικές και μηχανικές ιδιότητες	115
7.2.2 Χημικές ιδιότητες- Αντίσταση στη διάβρωση.....	116
7.3 Βωξιτικές πυρίμαχες μάζες με προσθήκη νανοσωματιδίων θεικού βαρίου και microsilica	141
7.3.1 Φυσικές και μηχανικές ιδιότητες.....	141
7.3.2 Χημικές ιδιότητες- Αντίσταση στη διάβρωση.....	143
7.4 Πυρίμαχες μάζες μουλκτικής σύνθεσης με προσθήκη καρβιδίου του πυριτίου	147
7.4.1 Φυσικές και μηχανικές ιδιότητες.....	147
7.4.2 Χημικές ιδιότητες- Αντίσταση στη διάβρωση.....	148
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 8: ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ	155
8.1 Παρασκευή Αργιλοπυριτικών και Μαγνησιακών Πυρίμαχων Υλικών (μαζών και τούβλων) με Νανοπρόσθετα και Μελέτη Ιδιοτήτων	155
8.2 Προοπτικές.....	158
ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ Ι: ΤΕΧΝΙΚΕΣ ΧΑΡΑΚΤΗΡΙΣΜΟΥ	159
Περίθλαση Ακτίνων Χ (XRD)	159
Μικροσκοπία Ατομικής Δύναμης (AFM).....	160
Δυναμική Σκέδαση Φωτός (DLS).....	160
Φασματοσκοπία Υπερύθρου (IR)	162

Φασματοσκοπία Raman	163
Ηλεκτρονική Μικροσκοπία Σάρωσης (SEM)	163
Ηλεκτρονική Μικροσκοπία Διέλευσης (TEM)	164
Μετρήσεις Πυκνότητας-Πορώδους.....	165
Μετρήσεις Μηχανικών Ιδιοτήτων.....	167
Αντοχή σε θλίψη.....	167
Αντοχή σε θραύση	168
Υπολογιστική Τομογραφία Ακτίνων Χ (CT)	168
ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ ΙΙ: ΒΙΟΜΗΧΑΝΙΚΗ ΕΦΑΡΜΟΓΗ.....	171
Σχεδιασμός βιομηχανικής εφαρμογής των νέων πυριμάχων	171
ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ ΙΙΙ: ΜΕΛΕΤΗ ΤΗΣ ΜΙΚΡΟΔΟΜΗΣ ΜΑΓΝΗΣΙΑΚΩΝ ΠΥΡΙΜΑΧΩΝ ΜΕ ΝΑΝΟΠΡΟΣΘΕΤΑ ΜΕΤΑ ΤΙΣ ΔΟΚΙΜΕΣ ΟΞΕΙΔΩΣΗΣ	177
Βιβλιογραφία.....	179

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 1: ΠΥΡΙΜΑΧΑ ΥΛΙΚΑ

1.1 Ορισμός και βασικές απαιτήσεις

Ετυμολογικά, η λέξη πυρίμαχος (πυριμάχος στα αρχαία ελληνικά) προέρχεται από το πῦρ και το ρήμα μάχομαι, δηλαδή αυτός που αντέχει σε υψηλή θερμοκρασία. Ως πυρίμαχα υλικά ορίζονται τα μη μεταλλικά υλικά με υψηλό σημείο τήξης, τα οποία εκτίθενται σε μηχανικές καταπονήσεις, θερμικές καταπονήσεις, διάβρωση από στερεά, υγρά και αέρια και μηχανική τριβή σε διάφορες θερμοκρασίες. Είναι κατάλληλα για την κατασκευή ή την επένδυση καμίνων που λειτουργούν σε υψηλές θερμοκρασίες ή ακόμα και για τη μόνωση και προστασία υλικών από υψηλές θερμοκρασίες^{1,2}.

Σύμφωνα με τη θερμοκρασία τήξεως τους μπορούν να διακριθούν θερμοκρασιακά ως εξής:

1. πυρίμαχα που αντέχουν σε θερμοκρασίες έως 1580-1780 °C,
2. πυρίμαχα υψηλής αντοχής έως 1780-2000 °C,
3. υπερ-πυρίμαχα που αντέχουν πάνω από τους 2000 °C³.

Υπάρχει πληθώρα απαιτήσεων τις οποίες τα πυρίμαχα υλικά πρέπει να ικανοποιούν και αφορούν τις ιδιότητες τους. Κάποιες από αυτές είναι:

A. Να διαθέτουν υψηλό σημείο τήξης,

B. Να είναι χημικά αδρανή. Να μην αντιδρούν με τα αντιδρώντα σώματα και τα προϊόντα της χημικής διεργασίας που πραγματοποιείται, ακόμα και σε υψηλές θερμοκρασίες,

Γ. Να μην αποσυντίθενται σε υψηλές θερμοκρασίες,

Δ. Η δομή τους να μη μεταβάλλεται με τη θερμοκρασία, προκαλώντας ρωγμές, σπασίματα και καταστροφή της πυρίμαχης επένδυσης,

E. Να αντέχουν σε συχνές, απότομες και μεγάλου εύρους θερμοκρασιακές μεταβολές,

ΣΤ. Να μη μεταβάλλονται οι μηχανικές τους ιδιότητες σε υψηλές θερμοκρασίες,

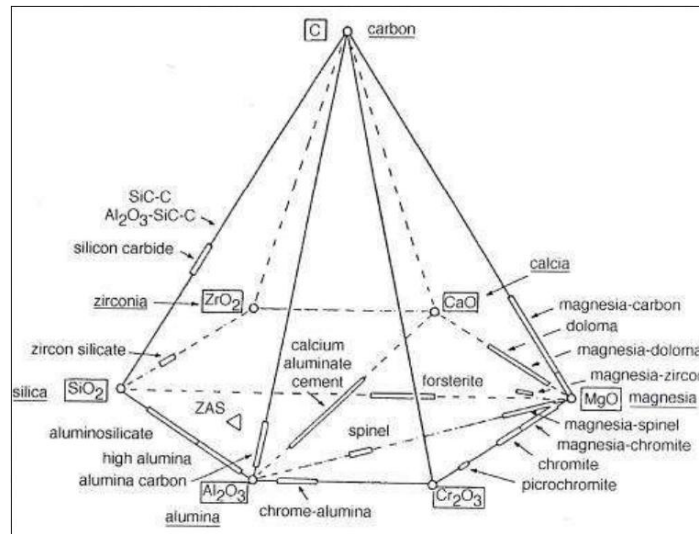
Z. Να είναι διαπεράστα από στερεά, υγρά και αέρια⁴.

Μια σημαντική ιδιότητα των πυρίμαχων είναι και η πυριμαχικότητα (refractoriness) που εκφράζει την ικανότητα του πυρίμαχου υλικού να διατηρεί τη χημική του σύσταση καθώς και το σχήμα του υπό θερμοκρασιακή φόρτιση. Γενικά, τα υλικά όταν εκτίθενται σε υψηλές θερμοκρασίες, μαλακώνουν και παραμορφώνονται. Ένα πυρίμαχο υλικό πρέπει να αντιστέκεται σε μία τέτοια τάση, ωστόσο δεν υπάρχει μια απλή ένωση που να ικανοποιεί όλες τις παραπάνω προϋποθέσεις με αποτέλεσμα τα πυρίμαχα υλικά συνήθως να παρασκευάζονται από μείγμα ενώσεων-οξειδίων^{4,5}.

1.2 Πρώτες ύλες

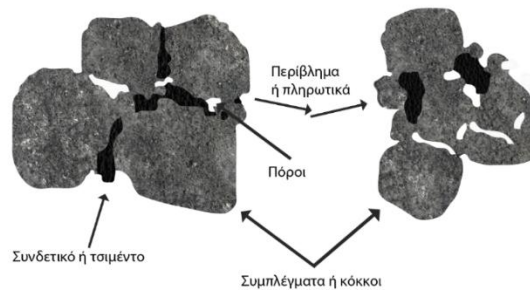
Η παραγωγή των πυρίμαχων υλικών ξεκινά από τις πρώτες ύλες, με κάθε είδος τούβλου (brick) να έχει και διαφορετικές. Οι πρώτες ύλες των πυρίμαχων υλικών μπορούν να είναι υλικά όπως αυτά λαμβάνονται από τη φύση, υλικά που έχουν υποστεί μερική τροποποίηση ή ακόμη και υλικά που παράγονται μέσω χημικών και θερμικών διεργασιών. Ενώσεις του πυριτίου, αλουμινίου, μαγνησίου, ασβεστίου, χρωμίου και ζirkονίου είναι πυρίμαχες και βρίσκονται σε αφθονία ως φυσικά ορυκτά στον φλοιό της Γης. Πυρίμαχα υλικά τα οποία σχηματίζονται από τα παραπάνω στοιχεία είναι τα αλουμίνας-πυριτίου, μαγνησίας, δολομίτη ($MgCO_3 \cdot CaCO_3$), χρωμίτη

$[(Mg, Fe)O(Al, Cr)_2O_3]$ και ζirkονίας και έχουν τη μορφή αργίλου, άμμου, μεταλλευμάτων και πετρωμάτων. Στην Εικόνα 1.1 παρουσιάζεται η πυραμίδα με τα βασικά οξειδία και τα πυρίμαχα υλικά που προκύπτουν από αυτά^{5,6}.



Εικόνα 1.1: Πυραμίδα βασικών οξειδίων με τη θέση των πυρίμαχων υλικών (σύμφωνα με τον H. Barthel)⁶.

Σημαντικός παράγοντας στη σύνθεση των πυρίμαχων υλικών είναι και η κοκκομετρική τους δομή. Τα βασικά δομικά στοιχεία ενός πυρίμαχου υλικού είναι: 1. κόκκοι ή συμπλέγματα (grains or aggregates), 2. περιβληματικά ή πληρωτικά (matrix or fillers), 3. συνδέτης (binder) και 4. πόροι (pores). Οι κόκκοι/συμπλέγματα αποτελούν περίπου το 70% κατά βάρος του πυρίμαχου προϊόντος και έχουν μέγεθος κόκκων μεγαλύτερο από 200μm. Τα περιβλήματα/πληρωτικά έχουν μέγεθος μικρότερο από 150μm και χρησιμοποιούνται για να συμπληρώσουν τον κενό χώρο μεταξύ των μεγαλύτερων κόκκων. Ο συνδέτης έχει ως ρόλο τη συγκόλληση των κόκκων και των πληρωτικών προσδίδοντας αντοχή στο πυρίμαχο. Τέλος οι πόροι είναι οι παραμένοντες κενοί χώροι μέσα στο πυρίμαχο³.



Εικόνα 1.2: Αναπαράσταση των δομικών στοιχείων των πυρίμαχων υλικών³.

1.3 Ταξινόμηση

Τα πυρίμαχα λόγω της μεγάλης ποικιλίας και διαθεσιμότητας τους μπορούν να ταξινομηθούν με πολλούς τρόπους ανάλογα με το κριτήριο που λαμβάνουμε υπόψη μας.

Παρακάτω, περιγράφονται οι κύριες μέθοδοι ταξινόμησης τους παρέχοντας έτσι μια γρήγορη παρουσίαση των πυρίμαχων υλικών.

- Ταξινόμηση με βάση την ορυκτολογική τους φύση και τη χημική τους συμπεριφορά.

Με αυτή τη μέθοδο τα πυρίμαχα χωρίζονται σε τρεις κύριες κατηγορίες:

Όξινα πυρίμαχα, όπου περιλαμβάνονται:

-Τα πυριτικά (93-97% SiO_2 , 0.5-3% Al_2O_3).

-Η σειρά των αργιλοπυριτικών η οποία με τη σειρά της περιλαμβάνει:

- τα κορουνδιακά (90-100% Al_2O_3 , 0-10% SiO_2),
- τα βωξιτικά (75-90% Al_2O_3 , 3-20% SiO_2),
- τα μουλιτικά (65-75% Al_2O_3 , 20-30% SiO_2),
- τα συλλιμανιτικά (45-65% Al_2O_3 , 30-50% SiO_2) και
- τα πυρίμαχης αργίλου (25-45% Al_2O_3 , 40-60% SiO_2).

Βασικά πυρίμαχα, όπου περιλαμβάνονται:

- τα μαγνησιακά (85-96% MgO),
- τα μαγνησιοχρωμικά (50-85% MgO , 10-20% Cr_2O_3),
- τα χρωμομαγνησιακά (35-50% MgO , 22-30% Cr_2O_3) και
- τα δολομιτικά (32-40% MgO , 40-55% CaO).

Ουδέτερα πυρίμαχα, όπου περιλαμβάνονται:

- τα φορστεριτικά (55-58% MgO , 33% SiO_2) και
- τα χρωμικά (40-45% Cr_2O_3 , 10-20% MgO , 12-25% Fe_2O_3 , 10-30% Al_2O_3)⁷.

- Ταξινόμηση με βάση το βάρος τους και το πόσο συμπαγή είναι.

Πυκνά πυρίμαχα (με πορώδες μικρότερο από 45%).

Ελαφρά πυρίμαχα (με πορώδες μεγαλύτερο από 45%).

- Ταξινόμηση με βάση τη μορφή τους:

Μορφοποιημένα πυρίμαχα: Εμφανίζονται στην τελική μορφή με την οποία θα χρησιμοποιηθούν, είναι τούβλα ή με ειδικά σχήματα διαφόρων διαστάσεων ή μορφών.

Μη μορφοποιημένα πυρίμαχα: Είναι κατασκευασμένα από χυτά, τσιμέντα, κονιάματα, πάστες, πλαστικά και επιστρώσεις. Απαιτείται κάποιου είδους διαμόρφωση πριν τη χρήση τους.

Ημιάκαμπτα πυρίμαχα: Διαμορφώνονται χωριστά ενώ μπορεί να παραμορφωθούν κατά τη διάρκεια της επεξεργασίας τους. Συνήθως είναι υλικά με βάση της κεραμικές ίνες και έχουν μορφή πλακών ή πάνελ.

- Ταξινόμηση με βάση την τεχνολογία κατασκευής τους.

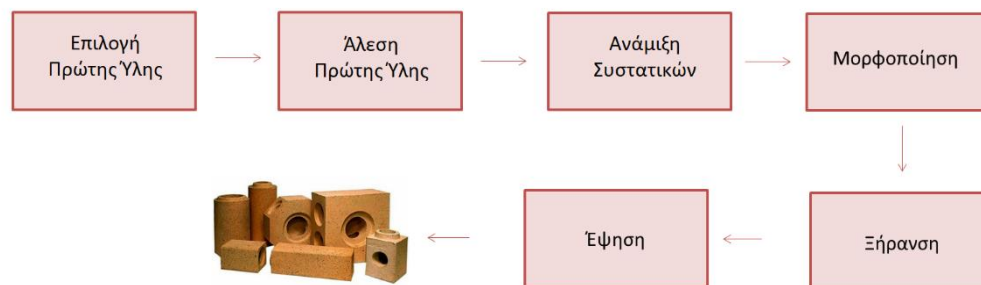
Μπορούμε να διακρίνουμε δύο κύριες μεθόδους παραγωγής:

Η σύντηξη των πρώτων υλών όπου με αυτό τον τρόπο είναι δυνατή η παραγωγή ηλεκτροσυντηγμένων (electrofused) μπλοκ ή ειδικών σχημάτων.

Ο σχηματισμός ενός ενοποιημένου υλικού από κονίες μέσω πυροσυσσωμάτωσης ή χημικής αντίδρασης (με χρήση οργανικού συνδετικού υλικού). Η διαμόρφωση του τελικού προϊόντος μπορεί να είναι αποτέλεσμα πολύ διαφορετικών διεργασιών όπως η ξηρή συμπίεση, η εξώθηση υπό κενό, η χύτευση κ.ά.^{1,8}.

1.4 Παραγωγική διαδικασία

Οι διεργασίες για την προετοιμασία κάθε είδους τούβλου, είναι διαφορετικές, ωστόσο, υπάρχει μια κοινή βάση στην παραγωγή των πυρίμαχων προϊόντων. Η παραδοσιακή διαδικασία παραγωγής πυρίμαχων υλικών διαχωρίζεται σε έξι βασικά στάδια, τα οποία παρουσιάζονται αναφορικά στην Εικόνα 1.3 και θα αναλυθούν παρακάτω διεξοδικά σύμφωνα με τη σειρά με την οποία λαμβάνουν χώρα.



Εικόνα 1.3: Σχεδιαγραμματική απεικόνιση των σταδίων παραγωγής των πυρίμαχων υλικών.

1.4.1 Πρώτες ύλες

Στο πρώτο στάδιο, γίνεται η επιλογή των πρώτων υλών από τις οποίες εξαρτώνται η σύσταση του τελικού πυρίμαχου και οι ιδιότητες του. Γενικά, οι πρώτες ύλες των κεραμικών συναντώνται στη φύση, ωστόσο διαφέρει η κατεργασία την οποία έχουν δεχθεί. Στα πυρίμαχα υλικά οι πρώτες ύλες εξαρτώνται από τη διαθεσιμότητα τους ωστόσο οι βασικές πρώτες ύλες είναι η πυριτία, ο δολομίτης, τα χαμηλής ποιότητας αργιλοπυριτικά, ο πυροφυλλίτης και άλλες ανάλογα με τη χώρα παραγωγής. Επίσης, στις πρώτες ύλες συγκαταλέγονται και ειδικά σχεδιασμένα ως προς τη δομή τους προϊόντα όπως η μαγνησία καθώς και υψηλότερου κόστους και καθαρότητας, όπως, η αλουμίνα, το καρβίδιο του πυριτίου και η ζιρκονία. Στις πρώτες ύλες περιλαμβάνονται ακόμη ο βωξίτης, το σαμότ (chamotte) και ο γραφίτης. Τέλος, ως συνδέτες, χρησιμοποιούνται διάφορα τσιμέντα που έχουν σαν βάση το αργιλικό ασβέστιο ή οργανικές ρητίνες^{5,9}.

1.4.2 Άλεση

Την επιλογή των πρώτων υλών διαδέχεται η προετοιμασία τους με σκοπό την επιτυχή παρασκευή του τελικού πυρίμαχου προϊόντος. Σε αυτό το δεύτερο στάδιο οι πρώτες ύλες λειοτριβούνται και κατηγοριοποιούνται ανά μέγεθος κόκκων. Η ταξινόμηση αυτή έχει ως σκοπό τη μείωση μεγέθους των κόνεων, την αποφυγή μεγάλου μεγέθους σωματιδίων και κυρίως την αύξηση και ενεργοποίηση της ειδικής επιφάνειας τους ώστε να διευκολυνθεί η μορφοποίηση των πυρίμαχων και να μην επηρεαστεί η ποιότητα τους κατά το στάδιο της έψησης⁹. Με τον έλεγχο της αναλογίας των διάφορων κοκκομετριών καθορίζεται και το πορώδες των τελικών προϊόντων. Το πορώδες μειώνεται από την ανάμειξη χονδρόκοκκων και λεπτόκοκκων πρώτων υλών ωστόσο, αν απαιτούνται ομοιόμορφοι πόροι τότε γίνεται χρήση πρώτων υλών με ένα μέγεθος κόκκων. Σε αυτή την περίπτωση το στάδιο της λειοτρίβησης δεν είναι απαραίτητο⁸. Ένα πυρότουβλο περιέχει τουλάχιστον τέσσερις διαφορετικές κοκκομετρίες πρώτης ύλης που είναι το μεγαλύτερο

συστατικό, χονδρόκοκκη, μεσαίου μεγέθους, λεπτόκοκκη και πολύ λεπτόκοκκη³. Για τη δημιουργία ενός πυρίμαχου υλικού μπορεί να γίνει χρήση μέχρι και δέκα διαφορετικών πρώτων υλών προκειμένου αυτό να πληροί τις προδιαγραφές που αναφέρθηκαν παραπάνω.

1.4.3 Ανάμιξη

Κατά το τρίτο στάδιο, αυτό της ανάμιξης, τα κατάλληλα κλάσματα μεγέθους των αλεσμένων πρώτων υλών ζυγίζονται και αναμειγνύονται με χρήση εξειδικευμένων βιομηχανικών αναδευτήρων (mixers). Η ανάμιξη είναι απαραίτητη για την ομοιόμορφη διασπορά όλων των συστατικών που απαιτούνται για την παραγωγή των πυρίμαχων υλικών. Τα συστατικά αυτά πέρα από την πυρίμαχη σκόνη είναι οι ρευστοποιητές (fluxes) οι οποίοι βοηθούν στη μείωση της θερμοκρασίας τήξεως των πυριμάχων, τα συνδετικά υλικά (binder) που συνδέουν τα πυρίμαχα σωματίδια και προσδίδουν αντοχή στο πυροσυσσωματωμένο υλικό και το σαμότ (grog) το οποίο είναι ένα είδος ψημένου πυροχώματος. Μαζί με τα παραπάνω προστίθεται και λίγο νερό (5-20%) ώστε να προσδώσει την επιθυμητή πλαστικότητα που θα βοηθήσει στο επόμενο στάδιο^{3,8}.

1.4.4 Μορφοποίηση

Στο τέταρτο στάδιο, αυτό της μορφοποίησης δίνεται σχήμα στο πυρίμαχο υλικό μετά την ανάμιξη των πρώτων υλών. Το στάδιο αυτό είναι πολύ σημαντικό διότι μετά την έψηση δεν είναι δυνατόν να λάβει χώρα κάποια άλλη διεργασία μορφοποίησης¹⁰. Οι μέθοδοι μορφοποίησης των πυρίμαχων υλικών μπορούν να χωριστούν σε τρεις μεγάλες κατηγορίες:

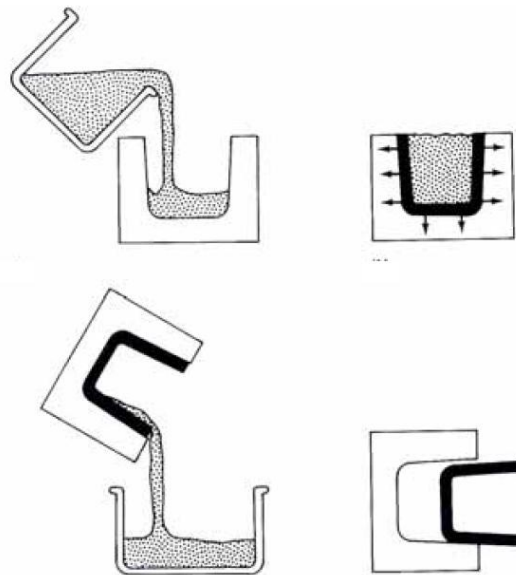
- Ξηρές μέθοδοι: η κυρίαρχη φάση είναι η σκόνη, η οποία θα πρέπει να έχει συγκεκριμένες φυσικοχημικές και μηχανικές ιδιότητες ώστε και το τελικό προϊόν που θα παραχθεί να διαθέτει τις βέλτιστες ιδιότητες. Σε αυτή την κατηγορία περιλαμβάνονται οι μέθοδοι της μονοαξονικής συμπίεσης, της ισοτακτικής συμπίεσης καθώς και της συμπίεσης εν θερμώ (μονοαξονική και ισοτακτική). Η καλή ρεολογία της σκόνης είναι ένας σημαντικός παράγοντας, γι' αυτό και συνήθως πριν την ξηρή συμπίεση πραγματοποιείται ξήρανση διαψεκασμού.
- Υγρές μέθοδοι: η σκόνη είναι διεσπαρμένη σε ένα υγρό, συνήθως νερό, με αποτέλεσμα τη δημιουργία κεραμικού αιωρήματος (πολφού). Σε αυτή την κατηγορία περιλαμβάνονται οι μέθοδοι της υγρής χύτευσης (slip casting) και της χύτευσης σε λεπτά φύλλα (tape casting). Και σε αυτές τις μεθόδους, η σκόνη θα πρέπει να έχει συγκεκριμένες ιδιότητες προκειμένου ο πολφός που θα προκύψει να έχει κατάλληλες ρεολογικές και φυσικοχημικές ιδιότητες.
- Ημι-υγρές/πλαστικές μέθοδοι: η σκόνη έχει δημιουργήσει μία εύπλαστη μάζα ύστερα από χρήση μικρής ποσότητας νερού και προσθετικών (διασπορείς, συνδέτες, λιπαντικά, πλαστικοποιητές). Είναι σημαντικό, η ποσότητα του νερού να είναι τέτοια ώστε να μην προκύψει κεραμικό αιώρημα αλλά μια πλαστική μάζα. Σε αυτή την κατηγορία ανήκουν οι μέθοδοι της εξώθησης (extrusion) και της έγχυσης (injection molding)⁹.

Η επιλογή της ιδανικής μεθόδου μορφοποίησης εξαρτάται από τα γεωμετρικά χαρακτηριστικά, τη ρεολογία της σκόνης, το μέγεθος και την κατανομή των σωματιδίων καθώς και από τη χημεία της επιφάνειας.

1.4.4.1 Μέθοδος υγρής χύτευσης (Slip Casting)

Η μέθοδος slip casting ανήκει στην κατηγορία υγρών μεθόδων μορφοποίησης και βρίσκεται εφαρμογή στην παραγωγή κεραμικών αντικειμένων με πολύπλοκο σχήμα, λεπτά τοιχώματα και μη σταθερή διατομή⁹.

Κατά τη μέθοδο, ο προς χύτευση πολφός των πρώτων υλών τοποθετείται σε πορώδες καλούπι, συνήθως φτιαγμένο από γύψο, του οποίου το εσωτερικό έχει τη μορφή της εξωτερικών επιφάνειας του προς κατασκευή αντικειμένου. Όταν ο πολφός χυτευθεί μέσα στο εντελώς στεγνό γύψινο καλούπι, το υγρό του πολφού θα απορροφηθεί μέσα στους πόρους του καλουπιού λόγω των δυνάμεων στα τριχοειδή αγγεία του πορώδους του γύψινου καλουπιού. Στρώμα κεραμικής ύλης στο επιθυμητό πάχος επικάθεται στα τοιχώματα, με την απομάκρυνση της υγρασίας, ενώ ο παραμένον πολφός απομακρύνεται μετά από ορισμένο χρονικό διάστημα, ανάλογα με τις πρώτες ύλες (Εικόνα 1.4)^{9,10}.



Εικόνα 1.4: Μέθοδος υγρής χύτευσης (slip casting)⁹.

Σημαντικό κατά την υγρή χύτευση είναι να δοθεί προσοχή στα εξής:

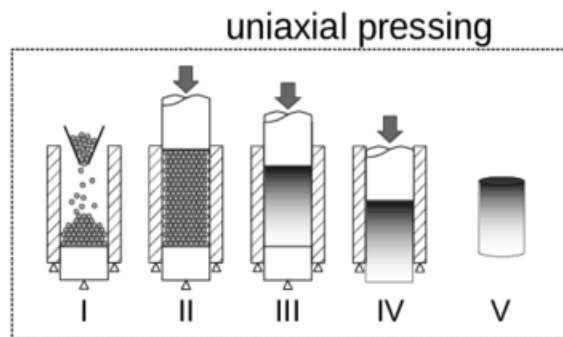
1. Στη φύση του κεραμικού αντικειμένου,
2. Στη δομή του στέρεου στρώματος που σχηματίστηκε και
3. Στην απορροφητική ικανότητα που διαθέτει το προς χρήση καλούπι⁹.

Η μέθοδος έχει το πλεονέκτημα πως μπορεί να χρησιμοποιεί καλούπια μικρού κόστους τα οποία μπορούν να επαναχρησιμοποιηθούν. Ωστόσο, είναι μια σχετικά χρονοβόρα μέθοδος, που οδηγεί σε κεραμικά που απαιτούν μεγάλο χρόνο ξήρανσης, επιδέχονται μεγάλη συρρίκνωση μετά την έψηση τους και εμφανίζουν σχετικά μεγάλο πορώδες⁹.

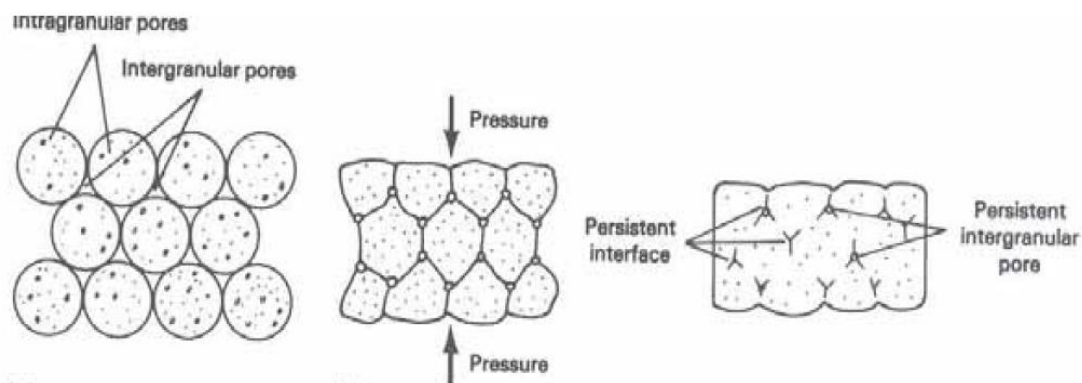
1.4.4.2 Μέθοδος μονοαξονικής συμπίεσης (Uniaxial Pressing)

Η μέθοδος μονοαξονικής συμπίεσης ανήκει στην κατηγορία ξηρών μεθόδων μορφοποίησης και βρίσκεται εφαρμογή στην παραγωγή κεραμικών πλακιδίων, πυρίμαχων, προηγμένων κεραμικών κ.ά.⁹.

Κατά τη μέθοδο, το κεραμικό αντικείμενο παίρνει σχήμα μέσω συμπίεσης των κόκκων μέσα σε ένα καλούπι με την άσκηση πίεσης κατά μία διεύθυνση. Η συμπίεση φέρνει πολύ κοντά τα σωματίδια των κόκκων και διασφαλίζει ότι υπό την απουσία πίεσης το δοκίμιο μπορεί να απομακρυνθεί από το καλούπι και να μεταφερθεί προς πυροσυσσωμάτωση χωρίς να καταρρεύσει¹⁰. Ο ρυθμός παραγωγής εξαρτάται από την πολυπλοκότητα του σχήματος και τη μηχανική συμπίεση που χρησιμοποιείται. Οι πιέσεις που ασκούνται κατά τη μορφοποίηση είναι από 20 έως 300 MPa, ανάλογα με το είδος του αντικειμένου που πρόκειται να παραχθεί. Για αργιούχα υλικά ασκούνται μικρές πιέσεις ενώ για τεχνικά κεραμικά μεγαλύτερες. Ο βαθμός συμπίεσης παίζει σημαντικό ρόλο μιας και επηρεάζει το βαθμό πυροσυσσωμάτωσης καθώς και την τελική πυκνότητα του κεραμικού αντικειμένου. Κατά την εφαρμογή της μεθόδου, οι σκόνες έχουν ένα μικρό ποσοστό υγρασίας (~5%)⁸ και ιδανικά περνούν από μια διαδικασία spray drying για καλύτερη ρεολογική συμπεριφορά ενώ για το σκοπό αυτό χρησιμοποιούνται σε μικρή περιεκτικότητα συνδέτες, λιπαντικά ή και διασπορείς^{9,11}.



Εικόνα 1.5: Μέθοδος μονοαξονικής συμπίεσης (uniaxial pressing)¹².

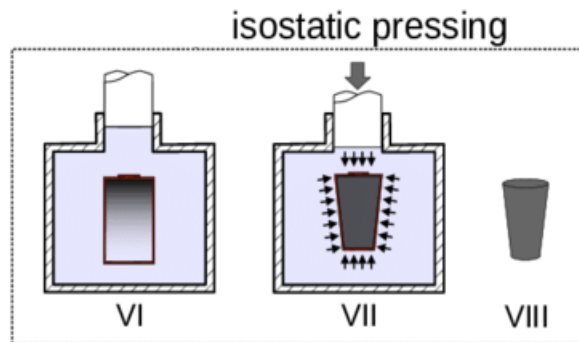


Εικόνα 1.6: Μορφοποίηση κεραμικών κόκκων με τη μέθοδο μονοαξονικής συμπίεσης⁹.

Το βασικό μειονέκτημα της μεθόδου είναι πως η συμπίεση δεν είναι ομοιόμορφη, με αποτέλεσμα το τελικό προϊόν να χαρακτηρίζεται από ανισοτροπία των μηχανικών του ιδιοτήτων. Μερική λύση στο πρόβλημα αυτό δίνεται με ταυτόχρονη συμπίεση και στις δύο κατευθύνσεις του άξονα συμπίεσης ωστόσο δημιουργούνται περιορισμοί που αφορούν το σχήμα και τις μέγιστες διαστάσεις του προϊόντος⁹.

1.4.4.3 Μέθοδος ισοστατικής συμπίεσης (Isostatic Pressing)

Η μέθοδος ισοστατικής συμπίεσης ανήκει στην κατηγορία ξηρών μεθόδων μορφοποίησης. Στη μέθοδο αυτή, η συμπίεση ασκείται ισοστατικά σε όλη τη μάζα των κεραμικών κόνεων ώστε να προκύπτει ένα ισότροπο αντικείμενο ως προς τις μηχανικές του ιδιότητες⁹.



Εικόνα 1.7: Μέθοδος ισοστατικής συμπίεσης (isostatic pressing)¹².

Η μορφοποίηση πραγματοποιείται μέσα σε αυτόκλειστα και η πίεση ασκείται εξωτερικά με χρήση ρευστού. Οι πιέσεις που ασκούνται κυμαίνονται από 20 έως και περίπου 700 MPa, ανάλογα με τις επιθυμητές ιδιότητες και την εφαρμογή του αντικειμένου. Η μέθοδος έχει τα πλεονεκτήματα πως δεν υπάρχει περιορισμός στις διαστάσεις των κεραμικών αντικειμένων, δεν απαιτεί πολύ χρόνο και η συμπίεση γίνεται ομοιόμορφα. Ωστόσο, τα σχήματα είναι συνήθως απλά, η αυτοματοποίηση είναι δύσκολη και η συρρίκνωση κατά τη μορφοποίηση μεγάλη^{9,11}.

Οι μέθοδοι μονοαξονικής και ισοστατικής συμπίεσης μπορούν να πραγματοποιηθούν και εν θερμώ καθώς λαμβάνει χώρα ταυτόχρονα και η πυροσυσσωμάτωση του υλικού. Οι εν θερμώ μέθοδοι χρησιμοποιούνται κυρίως για κεραμικά που πυροσυσσωματώνονται δύσκολα⁹.

1.4.5 Ξήρανση

Μετά τη μορφοποίηση των πυρίμαχων κόνεων το επόμενο βήμα της παραγωγικής διαδικασίας είναι αυτό της ξήρανσης. Το μορφοποιημένο προϊόν, περιέχει ποσοστά υγρασίας, ανάλογα με τη μέθοδο μορφοποίησης που χρησιμοποιήθηκε και όταν εισέλθει στον κλίβανο για να ψηθεί και πυροσυσσωματωθεί θα πρέπει να είναι απολύτως στεγνό¹⁰. Επομένως, η υγρασία είναι απαραίτητο να απομακρυνθεί πριν την έψηση, γεγονός που καθιστά το στάδιο της ξήρανσης ιδιαίτερα κρίσιμο^{8,9}. Είναι σημαντικό η ξήρανση να γίνει αργά και ομοιόμορφα σε όλο το πυρίμαχο προς αποφυγή δημιουργίας εσωτερικών τάσεων που θα οδηγήσουν στη δημιουργία μικρορωγμών οι οποίες θα ενισχυθούν μετά το στάδιο της έψησης. Η ελεγχόμενη ξήρανση πραγματοποιείται είτε με ξήρανση του υλικού σε χαμηλή θερμοκρασία είτε σε περιβάλλον με ελεγχόμενη υγρασία⁹. Σε βιομηχανικό επίπεδο, αυτή πραγματοποιείται είτε σε σφραγισμένους φούρνους συνεχούς λειτουργίας, είτε σε θαλαμωτούς φούρνους ασυνεχούς λειτουργίας. Το στάδιο αυτό διαρκεί περίπου 24 ώρες και η τελική υγρασία στο πυρίμαχο δεν πρέπει να ξεπερνά το 0.1-0.2%⁷. Τέλος, μετά την ξήρανση, αναμένεται μεταβολή των διαστάσεων του πυρίμαχου αντικειμένου λόγω της απομάκρυνσης της υγρασίας^{7,9}.

1.4.6 Έψηση- Πυροσυσσωμάτωση

Η έψηση αποτελεί το τελευταίο στάδιο και την πιο σημαντική διεργασία στην παραγωγή πυρίμαχων και γενικότερα κεραμικών υλικών. Τα μορφοποιημένα πυρίμαχα ψήνονται σε υψηλές θερμοκρασίες ώστε από το αδύναμο μηχανικά υλικό που προέκυψε μετά τη μορφοποίηση να ληφθεί το τελικό ανθεκτικό πυρίμαχο προϊόν που διαθέτει όλες εκείνες τις επιθυμητές ιδιότητες που το καθιστούν κατάλληλο προς χρήση στις αντίστοιχες εφαρμογές. Ωστόσο, κατά το στάδιο αυτό τυχόν μικρορωγμές και ατέλειες στη δομή του υλικού ενισχύονται και γίνονται ορατές^{7,9,11}.

Κατά την έψηση λαμβάνουν χώρα διάφορες φυσικοχημικές διεργασίες όπως θερμικές διασπάσεις και αλλοτροπικοί μετασχηματισμοί μερικών συστατικών. Τα σημαντικότερα όμως φαινόμενα που λαμβάνουν χώρα πάντα κατά την έψηση είναι η ανακρυστάλλωση, η μεγέθυνση κρυσταλλιτών και η πυροσυσσωμάτωση κατά την οποία προκύπτει η δομική διασύνδεση των κόκκων της πυρίμαχης σκόνης με αποτέλεσμα το σώμα να αποκτά μηχανική αντοχή με παράλληλη συρρίκνωση του όγκου λόγω μείωσης των πόρων^{7,9}.

Η θερμοκρασία που απαιτείται κατά την διαδικασία εξαρτάται από το είδος του πυρίμαχου και κυμαίνεται από 1250-1750°C. Λόγω των παραπάνω φαινομένων που συμβαίνουν κατά την έψηση υπάρχουν ωστόσο και κρίσιμες θερμοκρασιακές περιοχές στις οποίες λαμβάνουν χώρα χημικές αντιδράσεις και εξαρτώνται από τη σύνθεση του πυρίμαχου. Πρέπει λοιπόν να λαμβάνονται σοβαρά υπόψη σε συνδυασμό με το χρόνο και το ρυθμό της θέρμανσης για τη βέλτιστη αποτελεσματικότητα της έψησης. Συνολικά, το πρόγραμμα θέρμανσης, παραμονής στη θερμοκρασία έψησης και ψύξης διαρκεί δύο έως τρεις μέρες. Η ψύξη, αποτελεί ένα εξίσου κρίσιμο στάδιο στην παραγωγή των πυρίμαχων διότι αν ο ρυθμός ψύξης είναι γρήγορος, δημιουργούνται θερμικές τάσεις στο εσωτερικό που μπορεί να οδηγήσουν σε ρωγμές^{3,8,9,13}.

Παρακάτω, περιγράφονται εν συντομία τα πιο σημαντικά φαινόμενα που λαμβάνουν χώρα κατά την έψηση.

1.4.6.1 Πρωτογενής ανακρυστάλλωση

Κατά την πρωτογενή ανακρυστάλλωση, σε μια κρυσταλλική μήτρα που έχει υποστεί πλαστική παραμόρφωση γίνεται σχηματισμός πυρήνων που οδηγεί στη δημιουργία μιας νέας γενιάς κρυσταλλιτών χωρίς τάσεις. Η ωθούσα δύναμη είναι μικρή αλλά ικανή να προκαλέσει μετακινήσεις ορίων κρυσταλλιτών και μεταβολές στο μέγεθος τους. Το φαινόμενο αυτό δεν εμφανίζεται συχνά στα πυρίμαχα μιας και σπάνια παραμορφώνονται πλαστικά κατά την κατεργασία τους^{7,9}.

1.4.6.2 Μεγέθυνση κρυσταλλιτών

Κατά τη μεγέθυνση κρυσταλλιτών, το μέσο μέγεθος κρυσταλλιτών μεγεθύνεται συνεχώς κατά τη διάρκεια μιας θερμικής κατεργασίας (έψηση) χωρίς να υπάρχει αλλαγή στην κατανομή τους. Μια λεπτοκρυσταλλική μήτρα θα υποστεί αύξηση μεγέθους κρυσταλλιτών με θέρμανση σε κάποια υψηλή θερμοκρασία χωρίς απαραίτητα να έχει προηγηθεί η πρωτογενής ανακρυστάλλωση. Καθώς το μέσο μέγεθος των κρυσταλλιτών αυξάνει, μερικοί κρυσταλλίτες αναμένεται να μικρύνουν μέχρι να εξαλειφθούν. Κατά την κίνηση των ορίων των κρυσταλλιτών,

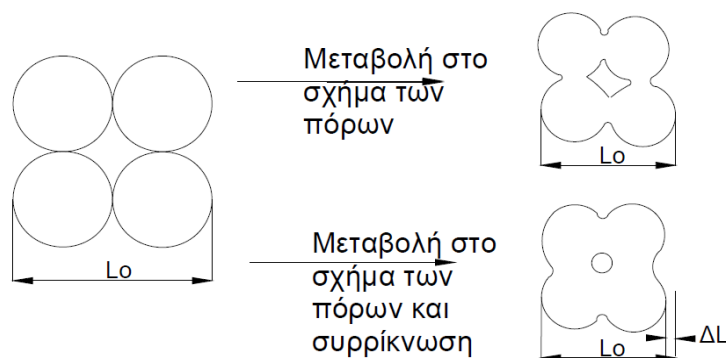
η παρουσία εγκλεισμάτων, δευτέρων φάσεων, διαλυμένων συστατικών και πόρων εμποδίζει την μεγέθυνση τους^{7,9}.

1.4.6.3 Δευτερογενής ανακρυστάλλωση

Κατά τη δευτερογενή ανακρυστάλλωση ένα μικρό κλάσμα κρυσταλλιτών σε μια κρυσταλλική μήτρα, μεγαλώνει υπερβολικά πολύ ‘καταναλώνοντας’ τη μήτρα που έχει ομοιόμορφο μέγεθος κρυσταλλιτών. Η δευτερογενής ανακρυστάλλωση συχνά οφείλεται στην παρεμπόδιση της συνεχούς ανάπτυξης των κρυσταλλιτών λόγω της παρουσίας ακαθαρσιών ή πόρων με αποτέλεσμα να μπορούν να κινηθούν και να συνεχίσουν να μεγαθύνονται μερικοί πολύ μεγάλοι κρύσταλλοι ενώ η κύρια μήτρα του υλικού παραμένει έχοντας ομοιόμορφη κατανομή μεγεθών. Μαζί με τη μεγέθυνση των κρυσταλλιτών που αναφέρθηκε προηγουμένως είναι από τις σημαντικότερες διεργασίες που λαμβάνουν χώρα^{7,9}.

1.4.6.4 Πυροσυσσωμάτωση

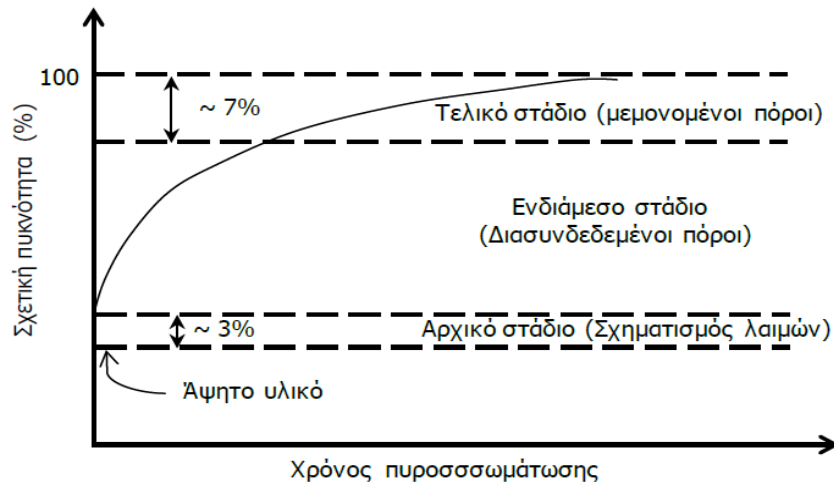
Η πυροσυσσωμάτωση λαμβάνει χώρα σε θερμοκρασίες μικρότερες του σημείου τήξης του κεραμικού, συγκεκριμένα σε θερμοκρασίες περίπου 70-80% του σημείου τήξης του¹⁰. Κατά την πυροσυσσωμάτωση επέρχεται η δομική διασύνδεση των επιμέρους συστατικών του πυρίμαχου, με επιπρόσθετη συρρίκνωση του αντικειμένου και παράλληλη μείωση του μεγέθους των πόρων μεταξύ των σωματιδίων^{4,9}. Οι αλλαγές που παρατηρούνται κατά την πυροσυσσωμάτωση παρουσιάζονται σχηματικά στην Εικόνα 1.8.



Εικόνα 1.8: Αλλαγές που συμβαίνουν κατά την πυροσυσσωμάτωση. Στα αριστερά φαίνονται τα κεραμικά σωματίδια μετά τη συμπίεση ή την ξήρανση. Πάνω δεξιά φαίνεται η δημιουργία λαιμών με μεταβολή του σχήματος των πόρων. Κάτω δεξιά οι πόροι τελικά είναι πολύ μικρότεροι και σχεδόν σφαιρικού σχήματος^{4,9}.

Η πυροσυσσωμάτωση μπορεί να χωριστεί σε τρία στάδια. Στο πρώτο στάδιο, σχηματίζονται ‘γέφυρες’ στα σημεία επαφής των σωματιδίων με τη μορφή ‘λαιμών’ που τα συνδέουν μεταξύ τους. Στη συνέχεια, οι λαιμοί αναπτύσσονται με ταυτόχρονη μείωση της επιφάνειας των σωματιδίων ώσπου τελικά η αρχική δομή αντικαθίσταται από μια πολυκρυσταλλική δομή κόκκων υψηλής πυκνότητας περιλαμβάνοντας ένα δίκτυο πόρων μεταξύ των κόκκων, αυτό είναι το ενδιάμεσο στάδιο. Στο τελικό στάδιο της πυροσυσσωμάτωσης δεν συμβαίνει πλήρη εξάλειψη του πορώδους, ωστόσο οι πόροι παίρνουν σχήμα σφαιροειδές/ σφαιρικό και έχουν μικρή επίδραση

στις μηχανικές ιδιότητες του υλικού^{4,7}. Στην Εικόνα 1.9 φαίνεται η σχηματική παράσταση της καμπύλης μεταβολής πυκνότητας στα τρία στάδια της πυροσυσσωμάτωσης όπως αυτά αναφέρθηκαν παραπάνω.



Εικόνα 1.9: Σχηματική παράσταση της καμπύλης μεταβολής πυκνότητας στα τρία στάδια της πυροσυσσωμάτωσης¹⁴.

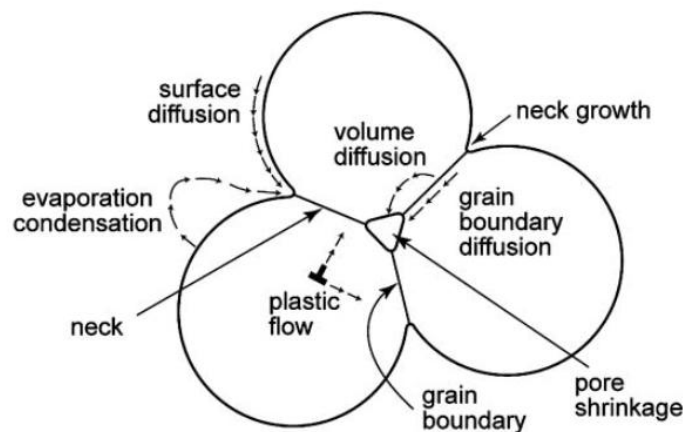
Σε κάθε περίπτωση, οι παράγοντες που επηρεάζουν την πυροσυσσωμάτωση είναι:

- Η θερμοκρασία πυροσυσσωμάτωσης,
- Ο χρόνος παραμονής,
- Ο ρυθμός θέρμανσης και ψύξης,
- Ο τύπος κλιβάνου που χρησιμοποιείται,
- Η αρχική πυκνότητα και η κοκκομετρική κατανομή του αντικειμένου¹¹.

Η πυροσυσσωμάτωση μπορεί να λάβει χώρα ενώ όλα τα συστατικά του συστήματος είναι στη στερεή κατάσταση (solid state sintering) καθώς και ενώ μερικά συστατικά είναι στην υγρή κατάσταση (liquid phase sintering)⁷. Η πυροσυσσωμάτωση στερεής κατάστασης εξαρτάται από τη διάχυση στερεάς κατάστασης και οι ταχύτερες μεταβολές πραγματοποιούνται κατά το αρχικό στάδιο. Οι κυριότεροι δυνατοί μηχανισμοί μεταφοράς μάζας στο στάδιο αυτό αναφέρονται στον Πίνακα 1.1 και εμφανίζονται σχηματικά στην Εικόνα 1.10.

Πίνακας 1.1: Μηχανισμοί μεταφοράς μάζας στο πρώτο στάδιο της πυροσυσσωμάτωσης⁷.

Αριθμός μηχανισμού (Εικόνα 1.9)	Οδός μεταφοράς	Προέλευση υλικού	Τερματικό σημείο υλικού
1	Πλαστική παραμόρφωση	Γραμμικές αταξίες στη μάζα του υλικού	Λαιμός
2	Εξάτμιση-συμπύκνωση	Επιφάνεια	Λαιμός
3	Επιφανειακή διάχυση	Επιφάνεια	Λαιμός
4	Ενδοκρυσταλλική διάχυση	Επιφάνεια	Λαιμός
5	Διάχυση μέσω ορίων κρυσταλλιτών	Όρια κρυσταλλιτών	Λαιμός
6	Ενδοκρυσταλλική διάχυση	Όρια κρυσταλλιτών	Λαιμός
7	Ενδοκρυσταλλική διάχυση	Γραμμικές αταξίες στη μάζα του υλικού	Λαιμός



Εικόνα 1.10: Απεικόνιση τριών σωματιδίων με τους δυνατούς μηχανισμούς μεταφοράς μάζας που οδηγούν σε ανάπτυξη λαιμού και σε ορισμένες περιπτώσεις σε συρρίκνωση πόρων¹⁵.

Οι μηχανισμοί αυτοί λειτουργούν και κατά το δεύτερο στάδιο της πυροσυσσωμάτωσης με μικρότερες ωθούσες δυνάμεις και μεγαλύτερη απόσταση μεταφοράς μάζας. Στο τελευταίο στάδιο δύο είναι οι σημαντικότεροι μηχανισμοί, της διάχυσης ατόμων από τα όρια των κρυσταλλιτών μέσω των ορίων ή ενδοκρυσταλλικά προς τους πόρους^{7,9}.

Η πυροσυσσωμάτωση υγρής κατάστασης είναι πιο συχνή, ειδικά όταν η πυροσυσσωμάτωση στερεής κατάστασης είναι πολύ αργή και εφαρμόζεται κυρίως σε υλικά μιας φάσης ή σε πολυφασικά όπου στη θερμοκρασία έψησης μία ή περισσότερες φάσεις τήκονται με αποτέλεσμα τη διαβροχή και συγκόλληση στο υπόλοιπο στερεό υλικό^{9,14}. Κατά τη διάρκεια της έψησης και με την παρουσία μιας υγρής φάσης, η μηχανική αντοχή του κεραμικού είναι μικρή και υπάρχει ο κίνδυνος της παραμόρφωσης από το ίδιο του το βάρος. Γι' αυτό η ποσότητα και το ιξώδες της υγρής φάσης θα πρέπει να ελέγχονται και η πυροσυσσωμάτωση να γίνεται με μικρό ρυθμό. Πολλές φορές μάλιστα τα υλικά πρέπει να υποστηρίζονται κατάλληλα για να μην παραμορφωθούν^{7,9}.

1.5 Εφαρμογές πυρίμαχων υλικών

Τα πυρίμαχα βρίσκουν εφαρμογή σε περιπτώσεις που απαιτούνται υψηλές θερμοκρασίες. Συνήθως χρησιμοποιούνται σε φούρνους, κλίβανους και υψικάμινους καθώς το εσωτερικό τους είναι υπενδεδυμένο με πυρίμαχα υλικά. Ωστόσο, μπορούν να χρησιμοποιηθούν και σε λέβητες ατμού, αποτεφρωτήρες και φούρνους πυρόλυσης⁸. Παρακάτω θα γίνει αναφορά σε κάποιες εφαρμογές των πυρίμαχων στη διαδικασία παραγωγής μετάλλων όπου είναι και ο τομέας με τη μεγαλύτερη ζήτηση σε πυρίμαχα υλικά ώστε να γίνει κατανοητό πώς ανάλογα με τη διεργασία στην οποία χρησιμοποιούνται καθορίζονται και οι ιδιότητες οι οποίες πρέπει να διαθέτουν³.

Κατά την παραγωγή σιδήρου σε υψικάμινο (blast furnace) στη βιομηχανία σιδήρου και χάλυβα με ολοκληρωμένες μεθόδους, ο σίδηρος σχηματίζεται από την αναγωγή σιδηρούχου ορυκτού από άνθρακα παρουσία ασβεστόλιθου. Ο ασβεστόλιθος βοηθά στο σχηματισμό σκωρίας. Εντός της υψικάμινου, η πυρίμαχη επένδυση στο πάνω μέρος εκτίθεται σε μηχανική τριβή ενώ η περιοχή χαμηλότερα εκτίθεται σε υψηλή θερμοότητα, στην τηγμένη σκωρία και στην επαφή του τηγμένου μετάλλου. Η πόρτα της υψικάμινου ανοίγει περιοδικά καθώς σχηματίζεται ο σίδηρος

προκειμένου να ληφθούν η σκωρία και το μέταλλο, επομένως θα πρέπει να ανοίγει εύκολα για την άντληση τους και στη συνέχεια να κλείνει ερμητικά για να επαναληφθεί η διαδικασία όταν ο σίδηρος είναι έτοιμος να αντληθεί. Κατά την εξαγωγή του σιδήρου και της σκωρίας, ρέουν μέσω αγωγών απορροής στο θάλαμο διαχωρισμού σιδήρου και σκωρίας όπου καταλήγουν σε πυρίμαχους κάδους υποδοχής. Το υλικό λοιπόν των αγωγών απορροής πρέπει να αντέχει το φορτίο και τις εκτινάξεις του σιδήρου και της σκωρίας και να αντιστέκεται ικανοποιητικά στη διεπιφάνεια σιδήρου σκωρίας όπου επηρεάζεται κατά πολύ το πυρίμαχο. Επομένως, οι ιδιότητες που πρέπει να πληρούν τα πυρίμαχα που χρησιμοποιούνται στο θάλαμο διαχωρισμού πρέπει να είναι αυστηρά καθορισμένες³.

Στην παραγωγή σιδήρου με χρήση υψικαμίνων βασικού οξυγόνου (Basic Oxygen Furnace-BOF) ο τηγμένος σίδηρος από την υψικάμινο σε συνδυασμό με κάποια ποσότητα ανακυκλωμένου σιδήρου (scrap) καθαρίζεται από τις ακαθαρσίες, όπως άνθρακα, θείο, μαγγάνιο, φώσφορο κ.ά. με διοχέτευση οξυγόνου στο τήγμα σιδήρου, είτε εκτοξευοντάς το από την κορυφή, είτε εμφυσώντας το από τον πυθμένα με σωλήνες⁸. Κατά τη διαδικασία αυτή, το τηγμένο μέταλλο επιδέχεται βεβιασμένη ανάδευση και έντονη θέρμανση. Επομένως, οι ιδιότητες των πυριμάχων στη διεργασία BOF πρέπει να είναι τέτοιες, ώστε να αντιστέκονται στην τηγμένη βασική σκωρία και στις υψηλές θερμοκρασίες που αναπτύσσονται. Έτσι για αυτή τη διαδικασία προτιμώνται βασικά πυρίμαχα μαγνησίας-άνθρακα, τα οποία διαθέτουν την απαιτούμενη πυριμαχικότητα και αντοχή στη διάβρωση³.

Τα πυρίμαχα που χρησιμοποιούνται στη διαδικασία παραγωγής σιδήρου με τη μέθοδο υψικαμίνων ηλεκτρικού τόξου (EAF, Electric arc furnace) έχουν ελαφρώς διαφορετικές ιδιότητες από εκείνες που χρησιμοποιούνται στις υψικάμινους βασικού οξυγόνου. Στις υψικάμινους ηλεκτρικού τόξου, ο σίδηρος παράγεται έχοντας ως πρώτη ύλη ανακυκλωμένο σίδηρο. Οι ιδιότητες των πυριμάχων σε αυτή την περίπτωση πρέπει να είναι τέτοιες, ώστε να αντέχουν στις μηχανικές προσκρούσεις των κομματιών του ανακυκλωμένου σιδήρου. Επίσης, είναι σημαντική η αντοχή στις έντονες τοπικές υπερθερμάνσεις, γνωστές και ως “θερμά σημεία” (hot spots), που δημιουργούνται από το ηλεκτρικό τόξο. Τέλος τα πυρίμαχα θα πρέπει να διαθέτουν καλή μηχανική αντοχή, υψηλή πυριμαχικότητα, καθώς και αντοχή στην προσβολή από τη βασική σκωρία που δημιουργείται³.

Σε άλλες διαδικασίες στη βιομηχανία παραγωγής πρωτογενών μετάλλων, όπως το αλουμίνιο, οι ιδιότητες που πρέπει να διαθέτουν τα πυρίμαχα είναι εντελώς διαφορετικές από εκείνες παραγωγής χάλυβα. Αν και η θερμοκρασία αναγέννησης του αλουμινίου και της κραματοποίησης του είναι πολύ χαμηλότερη από αυτή του χάλυβα, υπάρχει το πρόβλημα διείδυσης στα πυρίμαχα, το οποίο είναι πολύ σημαντικό. Επομένως, το προς χρήση πυρίμαχο πρέπει να μη διαβρέχεται από το τηγμένο αλουμίνιο. Οι ιδιότητες αδιαβροχοποίησης εισάγονται στα πυρίμαχα με ειδικά πρόσθετα⁸.

Αντίστοιχα, τα πυρίμαχα που χρησιμοποιούνται στην παραγωγή γυαλιού, στις δεξαμενές γυαλιού, βρίσκονται σε συνεχή επαφή με το τηγμένο γυαλί, και αυτό θέτει τελείως διαφορετικές απαιτήσεις για τα πυρίμαχα. Το τηγμένο γυαλί τείνει να εισχωρήσει στους πόρους των πυριμάχων, επομένως βασική απαίτηση είναι η έλλειψη πορώδους. Συνεπώς, χρειάζονται πυρίμαχα σύντηξης για τις περιοχές που έρχονται σε επαφή με το ρευστό γυαλί³.

Με βάση τα παραπάνω γίνεται αντιληπτό ότι οι απαιτήσεις στις ιδιότητες των πυριμάχων διαφέρουν ανάλογα με την εφαρμογή χρήσης τους στις διάφορες διαδικασίες. Συνεπώς, απαιτείται

ειδικός σχεδιασμός των πυρίμαχων ώστε να διαθέτουν ιδιότητες προσαρμοσμένες στα εκάστοτε συστήματα διεργασιών.

1.6 Ιδιότητες πυρίμαχων υλικών

Όπως αναφέρθηκε και παραπάνω τα πυρίμαχα είναι δομικά υλικά που χρησιμοποιούνται για την επένδυση κλιβάνων ή τμημάτων κλιβάνων στην παραγωγή σιδήρου, στη παραγωγή αλουμινίου και όχι μόνο¹⁶. Για την επιλογή του κατάλληλου πυρίμαχου υλικού για μια εφαρμογή σημαντικό ρόλο παίζουν οι ειδικές συνθήκες λειτουργίας του κλιβάνου -η θερμοκρασία, οι κύκλοι λειτουργίας, η αλληλεπίδραση με δραστικά τήγματα ή αέρια, η μηχανική συμπεριφορά του υλικού στον κλίβανο- καθώς και οι ιδιότητες που το χαρακτηρίζουν^{16,17}. Η λάθος επιλογή πυρίμαχων σε κάθε εφαρμογή μπορεί να οδηγήσει σε μείωση της διάρκειας ζωής του κλιβάνου, αύξηση κατανάλωσης πυρίμαχων υλικών, αύξηση του χρόνου επισκευής, υποβάθμιση της ποιότητας παραγωγής και φυσικά αύξηση του κόστους με αρνητική επιρροή στα οικονομικά της βιομηχανίας. Μερικές φορές μάλιστα, η κακής ποιότητας πυρίμαχα πέρα από βλάβες μπορούν να οδηγήσουν και σε ατυχήματα¹⁶. Συνεπώς, είναι σημαντικό τα πυρίμαχα ανάλογα με τις ιδιότητες που διαθέτουν, να χρησιμοποιούνται και στις αντίστοιχες εφαρμογές¹⁷.

Παρακάτω ακολουθεί μια σύντομη περιγραφή των ιδιοτήτων που χαρακτηρίζουν τα πυρίμαχα υλικά και μπορούν να ομαδοποιηθούν στις εξής τρεις ομάδες:

- Φυσικές Ιδιότητες
 - πυκνότητα,
 - πορώδες,
 - συντελεστής απορρόφησης νερού
 - διαπερατότητα.
- Μηχανικές Ιδιότητες
 - Αντοχή σε θλίψη,
 - Αντοχή σε κάμψη,
 - Αντοχή σε εκτριβή,
- Χημικές Ιδιότητες
 - χημική/μηχανική διάβρωση
 - οξειδωση.

1.6.1 Φυσικές ιδιότητες

Οι φυσικές ιδιότητες των πυρίμαχων υλικών που θα περιγραφούν στο κεφάλαιο αυτό είναι η πυκνότητα, το πορώδες, ο συντελεστής απορρόφησης νερού και η διαπερατότητα.

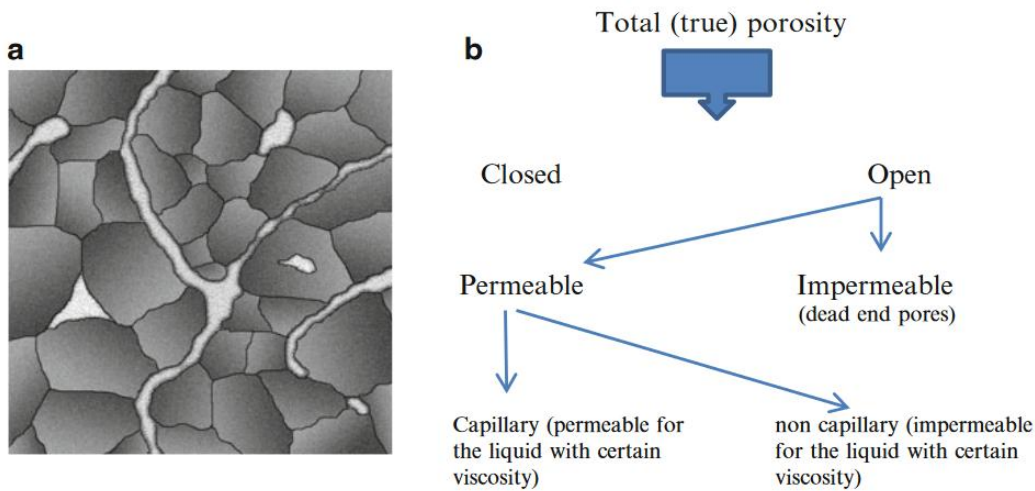
Η πυκνότητα και το πορώδες είναι πολύ σημαντικά χαρακτηριστικά των πυρίμαχων υλικών. Όλα τα πυρίμαχα είναι πορώδη και οι πόροι μπορούν να καταλάβουν από 1-80% του υλικού. Η πλειοψηφία των υπόλοιπων ιδιοτήτων τους όπως η μηχανική και η θερμική τους συμπεριφορά είναι άμεσα συνδεδεμένες με την πυκνότητα και το πορώδες¹⁶.

Γενικά, η πυκνότητα μιας ουσίας ορίζεται ως η μάζα ανά μονάδα όγκου της ουσίας και μετριέται σε g/cm^3 . Στα πυρίμαχα υλικά μπορούμε να προσδιορίσουμε την πραγματική πυκνότητα, καθώς επίσης και τη φαινόμενη (ή ογκική) πυκνότητα ανάλογα με το αν στον όγκο λαμβάνεται υπόψη ο όγκος των πόρων, οι οποίες δίνονται από τις παρακάτω σχέσεις¹⁷:

$$\text{Πραγματική πυκνότητα (True density)} = \frac{\text{Μάζα στερεού}}{\text{Όγκος στερεού}}, \left[\frac{g}{cm^3} \right]$$

$$\begin{aligned} \text{Φαινόμενη πυκνότητα (Apparent – bulk density)} \\ = \frac{\text{Μάζα στερεού}}{\text{Συνολικός όγκος (} V_{\text{στερεού}} + V_{\text{πόρων)}}}, \left[\frac{g}{cm^3} \right] \end{aligned}$$

Στα πυρίμαχα υλικά οι πόροι μπορεί να είναι ανοιχτοί (επικοινωνούν με την ατμόσφαιρα και μεταξύ τους) ή κλειστοί (απομονωμένοι από την ατμόσφαιρα και με τους υπόλοιπους πόρους). Οι περισσότεροι πόροι είναι ανοιχτοί και μπορούν να είναι γεμάτοι με νερό ή κάποιο άλλο υγρό ενώ οι κλειστοί πόροι όχι. Στην Εικόνα 1.11 δείχνονται σχηματικά και διαγραμματικά οι τύποι του πορώδους¹⁶.



Εικόνα 1.11: (a) Σχηματική απεικόνιση (b) διάγραμμα τύπων πορώδους¹⁶.

Υπάρχουν συνολικά τρεις τύποι πορώδους, ανοιχτό (P_o), κλειστό (P_c) και ολικό πορώδες (P_t) όπου συνδέονται με τον τύπο^{16,17}:

$$P_t = P_o + P_c$$

όπου:

$$\text{Ολικό πορώδες (Total porosity)} = \frac{\text{Όγκος του συνόλου των πόρων (} \alpha + \kappa \text{)}}{\text{Συνολικός όγκος}}, [\%]$$

$$\text{Ανοιχτό ή Φαινόμενο πορώδες (Open – Apparent porosity)} = \frac{V_{\text{ανοιχτών πόρων}}}{\text{Συνολικός όγκος}}, [\%]$$

$$\text{Κλειστό πορώδες (Closed porosity)} = \frac{V_{\text{κλειστών πόρων}}}{\text{Συνολικός όγκος}}, [\%]$$

Με τον συντελεστή απορρόφησης νερού προσδιορίζεται το ποσοστό των ανοιχτών πόρων που υπάρχουν σε μια ουσία, και δίνεται από τον τύπο¹⁷:

$$\text{Συντ. Απορρόφησης Νερού (Water Absorption)} = \frac{\text{Μάζα νερού ανοιχτών πόρων}}{\text{Μάζα έπειτα από ξήρανση}}, [\%]$$

Ως διαπερατότητα ορίζεται η ικανότητα των πυρίμαχων υλικών να διαπερνούνται από αέρια και υγρά¹⁶. Οι πόροι των πυρίμαχων υλικών σχετίζονται με την διαπερατότητα τους σε σκωρίες και σε αντιδράσεις με αέρια και επηρεάζουν σημαντικά τη φθορά των πυριμάχων υλικών. Η φύση των πόρων και ειδικά των ανοιχτών πόρων επηρεάζουν άμεσα το βάθος, καθώς και με την ποσότητα τις σκωρίας που θα διαπεράσει το πυρίμαχο υλικό¹⁷.

1.6.2 Μηχανικές ιδιότητες

Οι μηχανικές ιδιότητες αποτελούν σημαντικό κριτήριο που πρέπει να λαμβάνεται υπόψη στην επιλογή των πυρίμαχων υλικών για συγκεκριμένες συνθήκες της εφαρμογής στην οποία πρόκειται να χρησιμοποιηθούν¹⁶. Η μελέτη των μηχανικών ιδιοτήτων γίνεται και σε ψυχρό και σε θερμό περιβάλλον ανάλογα με το που θα βρουν εφαρμογή. Έτσι, οι αντοχές σε θερμοκρασία περιβάλλοντος σχετίζονται με τον χειρισμό και την εγκατάσταση του πυρίμαχου, ενώ οι αντοχές σε υψηλή θερμοκρασία υποδηλώνουν το πως θα συμπεριφερθεί το πυρίμαχο τις (υψηλές) θερμοκρασίες που θα χρησιμοποιηθεί³.

Για την εκτίμηση των μηχανικών ιδιοτήτων των πυρίμαχων υλικών, οι πιο σημαντικές που πρέπει να προσδιοριστούν είναι: η αντοχή σε θλίψη εν ψυχρώ (Cold Crushing Strength) και η αντοχή σε κάμψη (Modulus Of Rupture)¹⁶. Σημαντική εξίσου είναι και η αντοχή σε εκτριβή¹⁷.

- Αντοχή σε θλίψη

Η αντοχή σε θλίψη είναι μία από τις σημαντικότερες ιδιότητες των πυριμάχων υλικών, προσδιορίζεται σε δοκίμια κυβικού ή κυλινδρικού σχήματος¹⁶ και σχετίζεται άμεσα με τον βαθμό πυροσυσσωμάτωσης των πυριμάχων υλικών¹⁷. Με τον προσδιορισμό αυτού του μεγέθους δεν δίνεται καμία ένδειξη για τη συμπεριφορά του υλικού κατά τη χρήση του. Εντός της παρτίδας τούβλων, μπορούν να παρατηρηθούν διακυμάνσεις στην αντοχή σε θλίψη η οποία σχετίζεται με τη θέση ψησίματος τους⁸.

Η αντοχή σε θλίψη εκφράζει το μέγιστο φορτίο ως την αστοχία προς την επιφάνεια διατομής όταν συμπίεζεται σε θερμοκρασία περιβάλλοντος και δίνεται από τον τύπο:

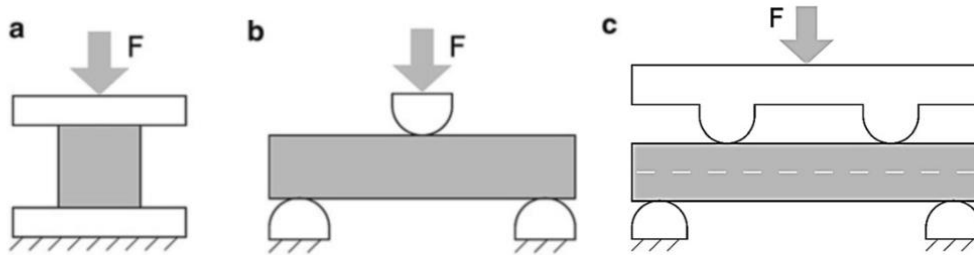
$$\text{Αντοχή σε θλίψη (C. C. S.)} = \frac{\text{Μέγιστη δύναμη}}{\text{Επιφάνεια διατομής}}, [\text{MPa}]$$

με μονάδα μέτρησης να είναι το MPa (1 Pa = N/m²)⁸.

- Αντοχή σε κάμψη

Η αντοχή σε κάμψη είναι μια ιδιότητα που προσδιορίζεται στα πυρίμαχα υλικά το ίδιο συχνά με αυτή τις αντοχής σε θλίψη και προσδιορίζεται σε δοκίμια ορθογώνια και ράβδους¹⁶.

Για τον προσδιορισμό της αντοχής σε κάμψη χρησιμοποιούνται διατάξεις 3 ή 4 σημείων τις φαίνεται στην Εικόνα 1.12(b, c). Γίνεται φανερό από τις διατάξεις αυτές πως η πάνω επιφάνεια του δοκιμίου υφίσταται θλιπτικές δυνάμεις, ενώ η κάτω επιφάνεια του δοκιμίου εφελκυστικές. Επειδή τα πυρίμαχα υλικά έχουν χαμηλότερη αντοχή σε εφελκυσμό από ότι σε θλίψη, η θραύση του δοκιμίου ξεκινάει από την κάτω επιφάνεια και ο μηχανισμός αστοχίας θα είναι εφελκυστικός¹⁷.



Εικόνα 1.12: Τύποι δοκιμών αντοχής: θλίψη, κάμψη τριών σημείων και κάμψη τεσσάρων σημείων¹⁶.

Η αντοχή σε κάμψη τριών σημείων δίνεται από τον τύπο:

$$\sigma_{3p.b.} = \frac{3FL}{2bd^2}, [MPa]$$

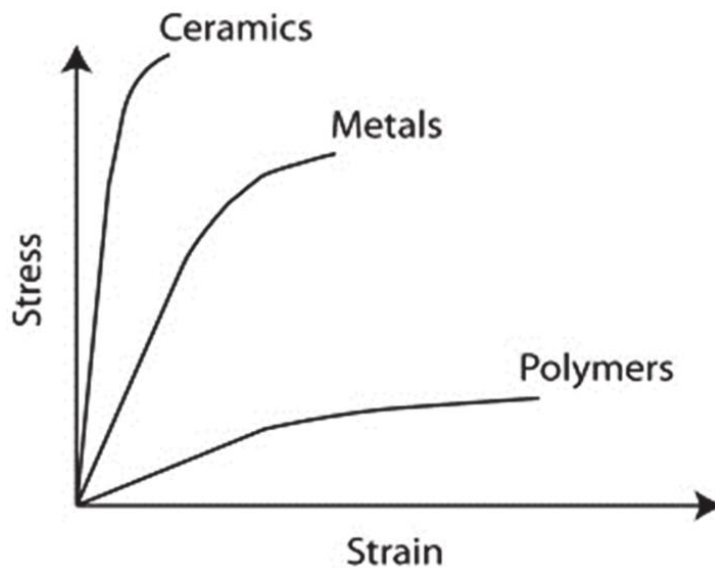
όπου: F: μέγιστη δύναμη κατά τη στιγμή που λαμβάνει χώρα η θραύση του δοκιμίου,
L: απόσταση μεταξύ των σημείων στήριξης,
b πλάτος του δοκιμίου και
d: πάχος του δοκιμίου.

Αντίστοιχα, η αντοχή σε κάμψη τεσσάρων σημείων δίνεται από τον τύπο:

$$\sigma_{4p.b.} = \frac{3F(L-l)}{2bd^2}, [MPa]$$

όπου: L: απόσταση μεταξύ των εξωτερικών σημείων στήριξης (κάτω) και
l: απόσταση μεταξύ των εσωτερικών σημείων φόρτισης (άνω)^{16,17}.

Τα κεραμικά και τα πυρίμαχα υλικά συμπεριφέρονται πολύ διαφορετικά σε σχέση με άλλες κατηγορίες υλικών διότι είναι ψαθυρά και όπως φαίνεται και στην Εικόνα 1.13 στα κεραμικά όταν επέρχεται η θραύση, η παραμόρφωση δεν έχει περάσει στην πλαστική περιοχή¹⁷.



Εικόνα 1.13: Διάγραμμα τάσης-παραμόρφωσης κεραμικών, μετάλλων και πολυμερών¹⁸.

- Αντοχή σε εκτριβή

Με τη δοκιμή αυτή προσδιορίζεται η αντοχή του πυρότουβλου σε εκτριβή και εξαρτάται από την εσωτερική σκληρότητα των κόκκων του υλικού, καθώς και από χαρακτηριστικά της μικροδομής του, όπως το πορώδες, το μέγεθος των κόκκων και τον συνδέτη. Κατά τη διάρκεια της δοκιμής μέτρησης της αντοχής σε εκτριβή, μετριέται η απώλεια όγκου από μία λεία επιφάνεια του προς μελέτη δοκιμίου, η οποία υφίσταται αμμοβολή με κόκκους καρβιδίου του πυριτίου, υπό αυστηρά καθορισμένες συνθήκες^{7,17}.

1.6.3 Χημικές ιδιότητες

- Διάβρωση

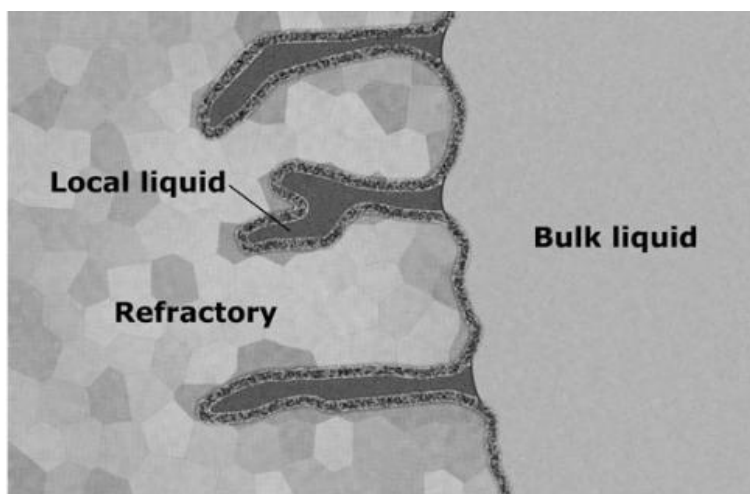
Οι χημικές ιδιότητες των πυρίμαχων υλικών καθορίζονται από τη χημική ανάλυση των κόκκων, από τη φύση της σύνδεσης καθώς και από την ικανότητα τους να αντιστέκονται στην επίδραση διαβρωτικών υγρών όταν βρίσκονται σε υψηλές θερμοκρασίες⁸.

Η αντίσταση στη χημική/μηχανική διάβρωση είναι από τις πιο σημαντικές ιδιότητες των πυρίμαχων υλικών που ουσιαστικά μελετά την αντίδραση τους όταν αυτά έρχονται σε επαφή με τηγμένα μέταλλα ή σκωρίες³.

Για να αποκαλείται ένα κεραμικό, πυρίμαχο θα πρέπει να πληροί ορισμένα κριτήρια σε υψηλές θερμοκρασίες όπως η διατήρηση του σχήματος του, η αντοχή σε θερμικές μεταβολές, η αντοχή σε σκωρίες ή τήγματα για αρκετά μεγάλο χρονικό διάστημα¹⁹. Τα πυρίμαχα είναι γνωστό πως χρησιμοποιούνται σε αυξανόμενες, υψηλές, θερμοκρασίες και διαβρωτικά περιβάλλοντα. Αυτά τα διαβρωτικά περιβάλλοντα συνήθως περιέχουν υγρές φάσεις (τήγματα) που συμμετέχουν σε χημικές αντιδράσεις με το πυρίμαχο σε αυξανόμενες θερμοκρασίες που οδηγούν σε φυσικές αλλαγές (που ενδεχομένως να επιταχύνονται από τη διαδικασία διάβρωσης) καθώς και τη φθορά του¹³.

Η διάβρωση των πυριμάχων αφορά τη φθορά του πυρίμαχου με μείωση του πάχους και της μάζας ως συνέπεια της χημικής επίθεσης από ένα διαβρωτικό ρευστό σε μια διαδικασία κατά την οποία το πυρίμαχο και το διαβρωτικό ρευστό αντιδρούν, πλησιάζοντας τη χημική ισορροπία στη

ζώνη επαφής μεταξύ τους¹³. Η διάβρωση των πυριμάχων σε υψηλές θερμοκρασίες λαμβάνει χώρα από αέρια και υγρά (υγρό αλουμίνιο, υγρό ηλεκτρολύτη). Στην πραγματικότητα αυτές οι δύο διαδικασίες είναι πολύ δύσκολο να χωριστούν και συμβαίνουν ταυτόχρονα. Η διάβρωση περιλαμβάνει τη διαδικασία της χημικής διάβρωσης αλλά είναι ιδιαίτερα σημαντικό να λαμβάνεται υπόψη η διείσδυση του υγρού στους διαπερατούς πόρους, η διάχυση του τήγματος στη δομή του πυρίμαχου υλικού και άλλα. Οι αντιδράσεις αέριων και υγρών με τα πυρίμαχα μπορούν να δημιουργήσουν τάσεις οι οποίες προκαλούν ρωγμές, σπασίματα και αποφλοίωση στο πυρίμαχο ανοίγοντας το δρόμο στη διείσδυση του τήγματος¹⁶. Γίνεται λοιπόν αντιληπτό πως η διάβρωση είναι από τα πιο σημαντικά χαρακτηριστικά των πυριμάχων όταν αυτά κατά τη χρήση τους εκτίθενται σε τηγμένα μέταλλα και σκωρίες. Συνεπώς, κατά το σχεδιασμό τους πρέπει να λαμβάνονται υπόψη οι πραγματικές συνθήκες στις οποίες θα εκτεθεί το πυρίμαχο³.



Εικόνα 1.14: Γενική εικόνα της χημικής διάβρωσης των πυριμάχων από μία υγρή φάση¹⁶.

Τα διαγράμματα ισορροπίας φάσεων μπορούν να χρησιμοποιηθούν για την ανάλυση των φαινομένων διάβρωσης και για την πρόβλεψη στρατηγικών που πρέπει να ακολουθηθούν προκειμένου να ελαχιστοποιηθούν ο ρυθμός διάβρωσης και ο ρυθμός φθοράς του πυρίμαχου^{3,13}. Ωστόσο, υπάρχουν ορισμένες θεμελιώδεις αρχές όσον αφορά τη διάβρωση των πυριμάχων οι οποίες πρέπει να λαμβάνονται υπόψη και περιγράφονται αναλυτικά παρακάτω.

- 1η θεμελιώδης αρχή στη συμβατότητα πυρίμαχου-σκωρίας

Η πρώτη θεμελιώδη αρχή σχετίζεται με το γεγονός πως τα «όξινα» πυρίμαχα τείνουν να αντιστέκονται στις «όξινες» σκωρίες σε σχέση με τις «βασικές», όπως και τα «βασικά» πυρίμαχα με τη σειρά τους, τείνουν να αντιστέκονται καλύτερα στις «βασικές» σκωρίες σε σχέση με τις «όξινες». Ωστόσο η έννοια της οξύτητας και της αλκαλικότητας στη χημεία διαλυμάτων και στη χημεία διεργασιών όπως η διάβρωση διαφέρουν. Στην πρώτη περίπτωση, ένα οξύ έχει περίσσεια ιόντων υδρογόνου (H^+) έναντι ιόντων υδροξυλίου (OH^-) όταν ως ουδέτερο καθορίζεται ένα διάλυμα με pH ίσο με επτά. Αυτό συνεπάγεται πως μια όξινη ουσία σε ένα διάλυμα προσφέρει τα ιόντα υδρογόνου για να το κάνει πιο όξινο ενώ μια βασική ουσία προσφέρει τα ιόντα υδροξυλίου για να κάνει ένα διάλυμα πιο βασικό¹³. Στην περίπτωση διεργασιών υψηλών θερμοκρασιών, όπως η διάβρωση, η οξύτητα και η αλκαλικότητα ενός υλικού καθορίζεται από το λόγο CaO/SiO_2 ³. Έτσι, ένα όξινο υλικό περιέχει περίσσεια σε οξείδιο του πυριτίου αντίθετα με τα βασικά υλικά

που περιέχουν περίσσεια σε οξείδιο του ασβεστίου όταν ως ουδέτερο καθορίζεται ένα υλικό με το λόγο CaO/SiO_2 ίσο με τη μονάδα. Αντίστοιχα, αυτό συνεπάγεται πως ένα όξινο υλικό προσφέρει SiO_2 σε μια αντίδραση διάβρωσης, ενώ ένα βασικό υλικό προσφέρει CaO ή MgO ¹³.

Σε μια προσπάθεια να οριστεί αυστηρά η έννοια της συμβατότητας, οι ορυκτές φάσεις δεν αντιδρούν εάν είναι συμβατές, σε υψηλές θερμοκρασίες. Ουσιαστικά, σε αυτή την περίπτωση συνυπάρχουν σε ισορροπία χωρίς να αντιδρούν για να σχηματίσουν νέες φάσεις. Συνεπώς, ο όρος «πιο συμβατός» σημαίνει «λιγότερο αντιδραστικός»¹³.

- 2η θεμελιώδης αρχή στη σχέση πορώδους και ρυθμού διάβρωσης

Τα περισσότερα πυρίμαχα διαθέτουν κενούς χώρους ή πορώδες. Αυτό το πορώδες μπορεί να είναι ανοιχτοί πόροι στους οποίους μπορεί να διεισδύσει ένα υγρό μέσο και/ή κλειστοί πόροι που δεν μπορεί εύκολα να διεισδύσει σε αυτούς ένα υγρό μέσο. Αν ένα πυρίμαχο είναι συμπαγές, χωρίς πόρους, η διάβρωση είναι περιορισμένη μόνο στην περιοχή που εκτίθεται στο διαβρωτικό¹³.

Ο ρυθμός διάβρωσης αυξάνεται γραμμικά με το ποσοστό πορώδους στο πυρίμαχο. Αυτό επαληθεύεται σε ένα περιορισμένο εύρος πορώδους μεταξύ 12-16% αλλά δεν είναι απόλυτα σωστό σε περιπτώσεις υψηλού πορώδους >20%. Επομένως, η διάβρωση επηρεάζει σε υψηλό βαθμό τα συστατικά χαμηλής πυκνότητας σε σχέση με τα πυκνότερα ή τα συστατικά υψηλής καθαρότητας. Για αυτό το λόγο είναι σημαντικό κατά τον σχηματισμό πυριμάχων η επίτευξη της μέγιστης πυκνότητας και αντίστοιχα ελάχιστου πορώδους¹³.

Σημαντικό ρόλο στη διείσδυση του τήγματος-σκωρίας στο πυρίμαχο παίζει -εκτός από το πορώδες και το μέγεθος των πόρων- η επιφανειακή τάση του τήγματος καθώς και η γωνία διαβροχής. Στη μεταλλουργία σιδήρου η κρίσιμη διάμετρος πόρων του πυριμάχου βρέθηκε να είναι 30 μm για το τήγμα του χυτοσιδήρου ενώ για το χάλυβα η κρίσιμη διάμετρος πόρων είναι 5-10 μm . Στην περίπτωση ωστόσο του αλουμινίου, λόγω του εξαιρετικά χαμηλού ιξώδους του και της χαμηλής γωνίας διαβροχής μπορεί να διαπεράσει ακόμα και πόρους διαμέτρου 1 μm . Αξίζει να σημειωθεί πως λόγω των αλληλεπιδράσεων με το πυρίμαχο, αλλάζει η σύνθεση του τήγματος καθώς και το ιξώδες του το οποίο μπορεί να αυξηθεί. Αυτό μπορεί να οδηγήσει σε αυτο-διακοπή της διείσδυσης του τήγματος στο βάθος του πυριμάχου¹⁶.

- 3η θεμελιώδης αρχή για τις αντιδράσεις και τις διαβαθμίσεις θερμοκρασίας

Βασική ιδέα αυτής της αρχής είναι πως η διαβάθμιση της θερμοκρασίας μπορεί να επηρεάσει την έκταση των φαινομένων διάβρωσης από σκωρίες. Μια απότομη διαβάθμιση της θερμοκρασίας οδηγεί σε πολύ μικρή διείσδυση της σκωρίας, με τις αντιδράσεις διάβρωσης να περιορίζονται στη διεπιφάνεια σκωρίας-πυριμάχου. Τέτοιες περιπτώσεις παρατηρούνται σε πυρίμαχες επενδύσεις λεπτού τοιχώματος που χρησιμοποιούνται στους κοινούς λέβητες που διαθέτουν ψύξη με νερό ή ατμό στο κέλυφος του κλίβανου¹³.

Οι κύριοι μηχανισμοί διάβρωσης είναι οι ακόλουθοι και δεν είναι απαραίτητο να δρουν μεμονωμένα αλλά μπορούν να εμφανίζονται ταυτόχρονα.

- Εμποτισμός πορώδους του πυριμάχου από υγρά οξείδια (σκωρία) και σχηματισμός επιδερμικών φάσεων,
- διάλυση,
- διείσδυση υγρών οξειδίων στη μήτρα του υλικού με αποτέλεσμα την αποσάθρωση της περιοχής και τη μεταφορά αδρανών υλικών (carrying over of aggregates),

- αντιδράσεις μεταξύ στερεών, υγρών και αέριων φάσεων όπως οξείδωση-αναγωγή, οξείδωση και διάσπαση¹.

- Εμποτισμός

Τα πυρίμαχα διαθέτουν ανοιχτό πορώδες το οποίο επιτρέπει τη διείσδυση των σκωριών. Ο εμποτισμός εξαρτάται κυρίως από τη φύση του υλικού, για παράδειγμα, προσβάλλει υλικά που δεν περιέχουν άνθρακα αλλά είναι περιορισμένος ή και ανύπαρκτος σε πυρίμαχα άνθρακα (λόγω την μη διαβροχής του ίδιου του άνθρακα). Η διείσδυση, αυξάνοντας τη διεπιφάνεια πυρίμαχου-σκωρίας, διευκολύνει την εξέλιξη της σύνθεσης της σκωρίας και κατ' επέκταση των παραμέτρων ιξώδους και διαβροχής¹.

- Διάλυση

Το φαινόμενο της διάβρωσης με διάλυση ελέγχεται μέσω της διάχυσης και της διαφοράς μεταξύ του χημικού δυναμικού των οξειδίων του πυρίμαχου και της σκωρίας. Η διάλυση μπορεί να οδηγήσει σε σχηματισμών νέων φάσεων λιγότερο διαλυτών οι οποίες καθιζάνουν στη διεπιφάνεια πυρίμαχου-σκωρίας επιβραδύνοντας οποιαδήποτε επακόλουθη διάλυση¹. Οι παράγοντες που μπορούν να ελεγχθούν και επηρεάζουν τη διάβρωση με διάλυση είναι η αντίσταση της μήτρας του υλικού, η έκταση του δεσμού μεταξύ των κρυστάλλων καθώς και η φύση των κόκκων⁸.

- Διείσδυση υγρών οξειδίων στη μήτρα του υλικού

Αυτός ο μηχανισμός διάβρωσης αφορά κυρίως πυρίμαχα άνθρακα και προκαλείται από τη διείσδυση της σκωρίας στη μήτρα του υλικού. Η αντίσταση σε αυτού του είδους διάβρωση εξαρτάται από τη σύσταση, τη δομή της μήτρας: την αντοχή, το μέγεθος του γραφίτη και τα πρόσθετα¹. Οι παράγοντες που μπορούν να ελεγχθούν και επηρεάζουν τη διάβρωση με διείσδυση από υγρά είναι η ψύξη του υγρού-διεισδυτικού, το πορώδες, το μέγεθος των πόρων και η διαβροχή και μη διαβροχή⁸.

- Αντιδράσεις μεταξύ στερεών, υγρών και αέριων φάσεων

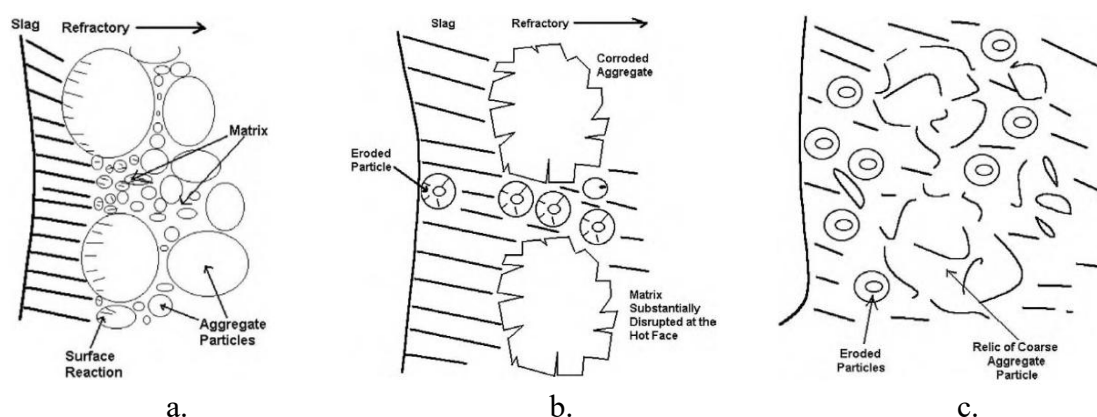
Αυτός ο μηχανισμός διάβρωσης σχετίζεται με ετερογενείς αντιδράσεις που λαμβάνουν χώρα μεταξύ διαφορετικών τύπων φάσεων (στερεό-υγρό-αέριο). Υπάρχει πληθώρα αντιδράσεων που υπάρχει πιθανότητα να συμβούν όπως εξάτμιση, αναγωγή, οξείδωση-αναγωγή, σχηματισμός νέων φάσεων¹.

Η διάβρωση μπορεί να χωριστεί σε τρία στάδια (Εικόνα 1.15). Στο **πρώτο στάδιο**, διάβρωση συμβαίνει κατά κύριο λόγο στην άμεσα θερμή περιοχή (hot face) και υπάρχει μικρή ή καθόλου διείσδυση σκωρίας. Το βάθος της διείσδυσης δεν ξεπερνά τα 100 μm. Αν η θερμοκρασία της θερμής περιοχής είναι σταθερά μικρότερη από τη θερμοκρασία τήξης των παραγώγων της διάβρωσης, η διάβρωση είναι πολύ αργή ή ανύπαρκτη. Αν η θερμοκρασία της θερμής περιοχής είναι μεγαλύτερη από τη θερμοκρασία τήξης των παραγώγων διάβρωση κατά 20 °C ή και παραπάνω, ο ρυθμός διάβρωσης αυξάνεται ταχέως. Το **δεύτερο στάδιο** διαδέχεται το πρώτο μόνο αν η διαβάθμιση της θερμοκρασίας είναι τέτοια που να επιτρέπει τη διείσδυση. Χαρακτηρίζεται από δύο φαινόμενα, την πλήρη διείσδυση της σκωρίας στο πυρίμαχο και την εκτεταμένη διάρρηξη την θερμής περιοχής. Όταν η πυρίμαχη επένδυση φτάνει στο τέλος ζωής της ή στην περίπτωση σχετικά αργού ρυθμού διάβρωσης οπου δεν λαμβάνει χώρα η πύκνωση θραύσης (densification

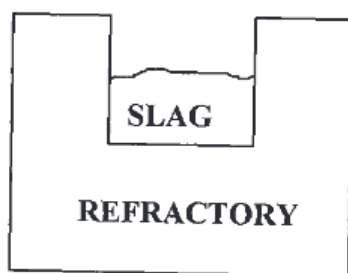
spalling), η θερμή πυρίμαχη περιοχή βρίσκεται στο τελικό/ **τρίτο στάδιο** της διάβρωσης. Η σκωρία φαίνεται να είναι η μόνη φάση που συγκρατεί τα παραμένοντα συσσωματώματα στη θέση τους. Αυτό ενδεχομένως οφείλεται στο υψηλό ιξώδες της σκωρίας στη θερμή περιοχή εξαιτίας της διάλυσης του πυριμάχου στη σκωρία, διατηρώντας ωστόσο κάποια συνοχή στην περιοχή αυτή¹³.

Οι πειραματικές μέθοδοι για τον προσδιορισμό της χημικής διάβρωσης ποικίλουν, ωστόσο, η πιο συνηθισμένη είναι η εξής:

Σε ένα δοκίμιο ανοίγεται μια κοιλότητα κυλινδρικού σχήματος με διάμετρο περίπου 44 mm και ύψος 35 mm η οποία γεμίζεται με 50 g της σκωρίας με την οποία θα έρθει αντιμέτωπο το πυρίμαχο. Το δοκίμιο θερμαίνεται σε συγκεκριμένη θερμοκρασία και παραμένει για συγκεκριμένο χρονικό διάστημα. Μετά την ψύξη το πυρίμαχο κόβεται στη μέση με σκοπό να προσδιοριστεί το βάθος προσβολής και να γίνει ορυκτολογική ανάλυση στη διεπιφάνεια σκωρίας-πυρίμαχου⁷.



Εικόνα 1.15: Τα στάδια της διάβρωσης (a) πρώτο (b) δεύτερο (c) τρίτο στάδιο¹³.

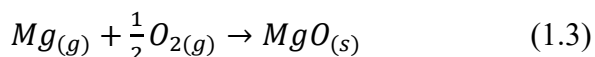
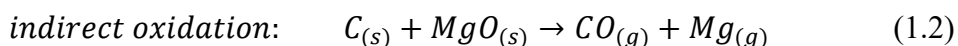
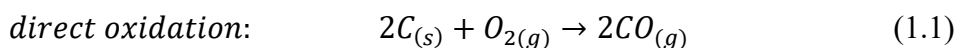


Εικόνα 1.16 : Σχεδιαγραμματική απεικόνιση μεθόδου δοκιμών διάβρωσης²⁰.

- Οξείδωση

Η οξείδωση αφορά τη χημική αντίδραση μεταξύ ενός υλικού και ενός οξειδωτικού παράγοντα κυρίως οξυγόνου που έχει σαν αποτέλεσμα το σχηματισμό οξειδίων. Στη βιομηχανία και ιδιαίτερα σε εφαρμογές υψηλών θερμοκρασιών, η οξείδωση είναι ένας σημαντικός παράγοντας που επηρεάζει την ανθεκτικότητα και το χρόνο ζωής των υλικών. Τα πυρίμαχα υλικά, βρίσκουν εφαρμογή σε τέτοιες διεργασίες και είναι ιδιαίτερα ευαίσθητα στην οξείδωση διότι εκτίθενται σε ατμόσφαιρες που περιέχουν οξυγόνο και σε υψηλές θερμοκρασίες με αποτέλεσμα την σταδιακή υποβάθμιση των ιδιοτήτων τους²¹.

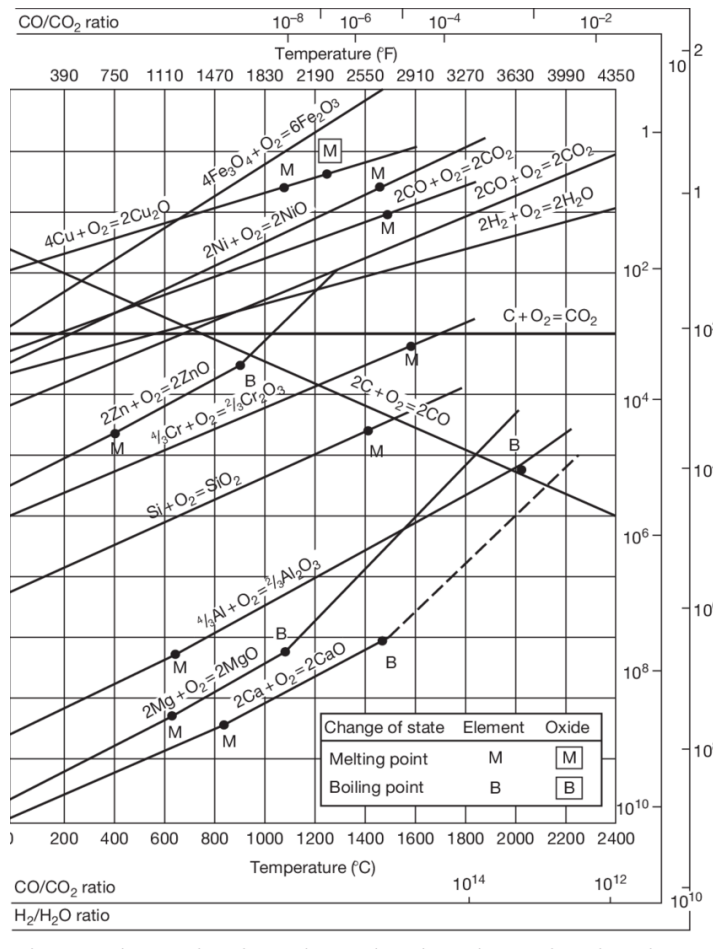
Τα πυρίμαχα οξειδίων που περιέχουν άνθρακα βρίσκουν εφαρμογή στις επενδύσεις κλιβάνων και δοχείων στη βιομηχανία διότι η παρουσία του άνθρακα/γραφίτη καθιστά τα πυρίμαχα αυτά εξαιρετικά αγώγιμα, ανθεκτικά στους θερμικούς αιφνιδιασμούς και διαθέτουν την ικανότητα να μη διαβρέχονται από τετηγμένα μέταλλα στα οποία εκτίθενται²². Ωστόσο, η οξείδωση του άνθρακα είναι από τα βασικά μειονεκτήματα των υλικών αυτών και έχει σαν αποτέλεσμα την αύξηση του πορώδους, τη μείωση της αντοχής και της αντίστασης στη διάβρωση²³. Η οξείδωση του άνθρακα συμβαίνει με δύο τρόπους, την άμεση και την έμμεση οξείδωση. Στην περίπτωση των πυριμάχων μαγνησίας-άνθρακα όπου και μελετώνται στην εν λόγω εργασία, άμεσα ο άνθρακας αντιδρά με το οξυγόνο και παράγεται αέριο μονοξείδιο του άνθρακα (Σχέση 1.1) σε θερμοκρασίες περίπου 1400 °C. Έμμεσα και σε θερμοκρασίες μεγαλύτερες από 1500 °C ο άνθρακας οξειδώνεται μέσω της αντίδρασης με το οξείδιο του μαγνησίου σχηματίζοντας αέριο μαγνήσιο και μονοξείδιο του άνθρακα (Σχέση 1.2). Το παραγόμενο αέριο μαγνήσιο στη συνέχεια οξειδώνεται εκ νέου δημιουργώντας οξείδιο του μαγνησίου το οποίο αποκαλείται δευτερεύουσα φάση οξειδίου ή πυκνό στρώμα²⁴. Αυτό το πυκνό στρώμα ευνοεί την αντίσταση του πυριμάχου σε μεταγενέστερη αντίδραση οξείδωσης²⁵.



Παράγοντες όπως το πορώδες, το μέγεθος των πόρων, η αντιδραστικότητα του γραφίτη, η σύσταση του οξειδωτικού αερίου και τα χαρακτηριστικά ροής επηρεάζουν σημαντικά τον ρυθμό της άμεσης οξείδωσης των πυριμάχων^{22,26}.

Γενικά ο ρυθμός οξείδωσης των πυριμάχων που περιέχουν άνθρακα σχετίζεται με το ρυθμό διάχυσης του οξυγόνου μέσα στο υλικό μέσω των πόρων και των μικρορωγμών στην επιφάνεια τους²⁷. Ο ρυθμός οξείδωσης είναι υψηλός αρχικά και μειώνεται όσο η διαδικασία της οξείδωσης προχωρά. Στα πρώτα στάδια της οξείδωσης ο ρυθμός ελέγχεται από τον ρυθμό της χημικής αντίδρασης που λαμβάνει χώρα στην επιφάνεια του δείγματος. Όσο η διαδικασία προχωρά ένα πορώδες οξειδωμένο στρώμα δημιουργείται σταδιακά κοντά στην επιφάνεια και η διεπιφάνεια της αντίδρασης προχωρά προς το εσωτερικό του υλικού. Σε αυτή την κατάσταση, το οξυγόνο πρέπει να διαχυθεί μέσω αυτού του στρώματος και να φτάσει στη διεπιφάνεια της αντίδρασης με αποτέλεσμα ο ρυθμός οξείδωσης να μειώνεται²³.

Τα διαγράμματα Ellingham (Εικόνα 1.17) απεικονίζουν την τυπική ελεύθερη ενέργεια Gibbs του σχηματισμού οξειδίου σε συνάρτηση με τη θερμοκρασία και χρησιμοποιούνται συχνά για να προβλέψουν την ευαισθησία των υλικών στην οξείδωση σε υψηλές θερμοκρασίες²⁸.



Εικόνα 1.17: Διάγραμμα Ellingham που δείχνει τις τυπικές ενέργειες Gibbs σχηματισμού επιλεγμένων οξειδίων ως συνάρτηση της θερμοκρασίας²⁹.

Η οξείδωση του άνθρακα/ γραφίτη είναι πολύ επιζήμια επειδή αυτές οι απώλειες υλικού οδηγούν σε σχηματισμό πόρων. Η προστασία των υλικών αυτών και κατ' επέκταση η ελαχιστοποίηση του ρυθμού οξείδωσης αποτελεί σημαντικό ζήτημα των βιομηχανιών όπου οι υψηλές θερμοκρασίες και τα διαβρωτικά περιβάλλοντα απειλούν την ακεραιότητα των υλικών. Παρακάτω ακολουθεί η περιγραφή των βασικών μεθόδων που χρησιμοποιούνται με σκοπό την προστασία των πυριμάχων και όχι μόνο υλικών από τη διάβρωση.

1. Μέθοδος προσθήκης αντιοξειδωτικών προσθέτων

Η προσθήκη μικρής ποσότητας αντιοξειδωτικών στις πρώτες ύλες αποτελεί την κύρια μέθοδο προστασίας των πυριμάχων υλικών από την οξείδωση. Τα προστιθέμενα αντιοξειδωτικά σε θερμοκρασίες όπου λαμβάνει χώρα το φαινόμενο της οξείδωσης «έχουν προτεραιότητα» στην οξείδωση από το οξυγόνο εμποδίζοντας έτσι έμμεσα την οξείδωση του άνθρακα. Επίσης, τα πρόσθετα αυτά συμβάλουν στη δημιουργία νέων φάσεων στην κεραμική μήτρα που μπορούν να εμποδίσουν τη διάχυση οξειδωτικών αερίων και να προσδώσουν στο πυρίμαχο υψηλή ανθεκτικότητα²⁷. Μεταξύ πολλών πρόσθετων που διατίθενται, τα μεταλλικά κράματα με βάση το αλουμίνιο, το πυρίτιο, το μαγνήσιο και το ασβέστιο είναι αυτά που χρησιμοποιούνται πιο συχνά, μερικές φορές σε συνδυασμό με διάφορα αμέταλλα όπως το καρβίδιο του πυριτίου και του βορίου^{22,24}. Τα πρόσθετα αυτά χρησιμοποιούνται για την καθυστέρηση οξείδωσης του άνθρακα/

γραφίτη και συχνά δρουν ως αναστολείς των πόρων ενισχύοντας ταυτόχρονα τη μηχανική συμπεριφορά των πυρίμαχων υλικών²⁴.

2. Μέθοδος εμποτισμού

Τα πρόσθετα στη μέθοδο αυτή σχηματίζουν ένα προστατευτικό στρώμα στο εσωτερικό των υλικών αναστέλλοντας τα φαινόμενα οξειδωσης και διάβρωσης. Τα πιο κοινά πρόσθετα για το σκοπό αυτό είναι τα πυριτικά, τα φωσφορικά και βορικά άλατα³⁰. Σε ορισμένη θερμοκρασία τα πρόσθετα αυτά σχηματίζουν ένα στρώμα επικάλυψης του υλικού και των πόρων που δημιουργούνται κατά την οξειδωση, εμποδίζοντας το οξυγόνο ή άλλα οξειδωτικά αέρια από την επιφάνεια. Η μέθοδος του εμποτισμού μπορεί να αυξήσει τη θερμοκρασία οξειδωσης του άνθρακα από τους 400 °C σε 900 °C επιτυγχάνοντας την αντιοξειδωτική δράση. Τέλος, η χρήση βοριδίων μπορεί να μειώσει την απώλεια μάζας κάτω από 10% σε δοκιμές διάβρωσης στους 1000 °C για εκατό ώρες²⁷.

3. Μέθοδος επιφανειακής επίστρωσης

Η μέθοδος επίστρωσης είναι διαφορετική από την προσθήκη αντιοξειδωτικών και της μεθόδου εμποτισμού. Δεν επιδρά στο εσωτερικό των πυριμάχων για να βελτιώσει την αντιοξειδωτική του απόδοση, αλλά δημιουργείται μια επίστρωση του υλικού επικάλυψης στο υπόστρωμα του υλικού, με στόχο την παρεμπόδιση της αντίδρασης μεταξύ εξωτερικών αερίων (οξυγόνου) και άνθρακα. Σε θερμοκρασία άνω των 1000 °C, η επίστρωση ξεκινά να λιώνει σε υγρή φάση, να απλώνεται ομοιόμορφα στην επιφάνεια του υποστρώματος, να απομονώνει τον αέρα και να επιτυγχάνει την αντιοξειδωτική της δράση²⁷.

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 2: ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΚΗ ΑΝΑΣΚΟΠΗΣΗ ΚΑΙ ΣΚΟΠΟΣ ΔΙΑΤΡΙΒΗΣ

2.1 Τα πυρίμαχα και οι βασικές τους βιομηχανικές λειτουργίες

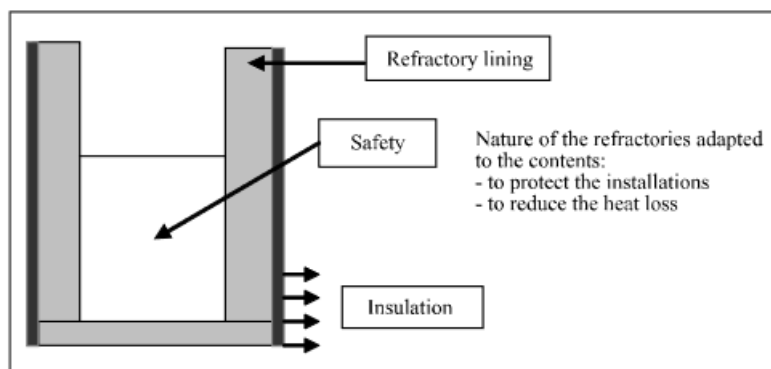
Τα πυρίμαχα ανήκουν στην ευρύτερη κατηγορία των παραδοσιακών κεραμικών υλικών μαζί με τα αγγειοπλαστικά, τις πορσελάνες, τα διακοσμητικά κεραμικά και άλλα και ορίζονται ως μη μεταλλικά υλικά τα οποία διαθέτουν υψηλό σημείο τήξεως και μπορούν να αντιστέκονται σε υψηλές θερμοκρασίες^{3,7}.

Γενικά τα πυρίμαχα χρησιμοποιούνται σε εφαρμογές που απαιτείται εκτεταμένη θέρμανση τους σε θερμοκρασίες άνω των 1000°C⁷. Κύριος καταναλωτής των πυριμάχων είναι ο βιομηχανικός κλάδος, με διεργασίες που απαιτούν διαδικασίες υψηλών θερμοκρασιών, όπως η τσιμεντοβιομηχανία, η χαλυβουργία, η βιομηχανία αλουμινίου, η βιομηχανία παραγωγής υάλου κτλ. Στις εφαρμογές αυτές τα πυρίμαχα χρησιμοποιούνται, κυρίως, για την επένδυση των καμίνων και των δεξαμεμών τήξης^{3,7}.

Τα πυρίμαχα υλικά ωστόσο έχουν σημαντική οικονομική και στρατηγική σημασία και η προσπάθεια για καλύτερες επιδόσεις είναι μια σημαντική πρόκληση για τους κλάδους χρήσης τους¹. Παλαιότερα, όπου η βιομηχανική χρήση των πυριμάχων βασιζόταν σε εμπειρικές γνώσεις και όχι τόσο με βάση τα τότε επιστημονικά δεδομένα οι παραγωγοί καθώς και οι καταναλωτές των υλικών αυτών ήταν ιδιαίτερα αυστηροί στην επιλογή τους και δεν υπήρχε διάθεση για δοκιμή νέων πρώτων υλών και κατ' επέκταση προϊόντων⁷. Σήμερα, γίνεται συνεχής έρευνα με στόχο την ανάπτυξη πυριμάχων με βελτιωμένες ιδιότητες (φυσικές, μηχανικές, χημικές), αυξημένη επίδοση, αυξημένο χρόνο ζωής που έχουν ως επακόλουθο τη μειωμένη συντήρησης των πυριμάχων επενδύσεων και το επιπρόσθετο οικονομικό όφελος των βιομηχανιών. Επιπλέον, τα υλικά αυτά παίζουν σημαντικό ρόλο στη διασφάλιση της αξιοπιστίας των μονάδων κατασκευής και της ασφάλειας του προσωπικού. Η μείωση αστοχιών στις πυρίμαχες επενδύσεις απαιτείται μιας και είναι συχνά αιτία σοβαρών ζητημάτων όπως οι φθορές που οδηγούν στη διακοπή της παραγωγής και ζημιές που είναι συχνά σημαντικές και θέτουν σε κίνδυνο το προσωπικό¹.

Οι βασικές λειτουργίες των πυριμάχων υλικών δίνονται παρακάτω:

- διασφαλίζουν την ασφάλεια του προσωπικού και των εγκαταστάσεων μεταξύ του θερμού υλικού (το επεξεργασμένο προϊόν) και του εξωτερικού κελύφους του εργαλείου επεξεργασίας. Να σημειωθεί ότι το θερμό υλικό μπορεί να βρεθεί σε *υγρή μορφή* όπως στην περίπτωση του χάλυβα, του χυτοσιδήρου και του αλουμινίου, σε *στερεή μορφή* όπως για παράδειγμα φορτία άνθρακα, ορυκτών ή μεταλλικών πλινθωμάτων που τροφοδοτούνται σε φούρνους (φούρνοι οπτάνθρακα, τσιμεντοβιομηχανία, υψικάμινοι, κλίβανοι αναθέρμανσης ή ανόπτησης) καθώς και σε *αέρια κατάσταση* όπως τα καυσαέρια στους προθερμαντήρες αέρα υψικάμινων στη πετροχημική βιομηχανία.
- μειώνουν την απώλεια θερμότητας¹.



Εικόνα 2.1: Ο ρόλος και η λειτουργία των πυρίμαχων προϊόντων¹.

2.2 Ο ρόλος των πρόσθετων στα πυρίμαχα

Σημαντικός παράγοντας στην παραγωγή των πυριμάχων είναι τα πρόσθετα που προστίθενται στο μείγμα των πρώτων υλών με σκοπό να προσδώσουν ή να ενισχύσουν συγκεκριμένα χαρακτηριστικά των τελικών προϊόντων. Για παράδειγμα το καρβίδιο του πυριτίου αυξάνει την αντοχή σε διάβρωση, σε εκτριβή και αύξηση της θερμικής αγωγιμότητας. Ο γραφίτης ενισχύει την αντοχή σε διάβρωση, τη θερμική αγωγιμότητα καθώς και την αντίσταση σε θερμικούς αιφνιδιασμούς. Τέλος, το πυρίτιο αυξάνει την αντίσταση στα θερμικούς αιφνιδιασμούς ενώ σε συνδυασμό με την παρουσία άνθρακα σε υψηλές θερμοκρασίες ενισχύει τη μηχανική αντοχή¹.

2.3 Ο ρόλος της νανοτεχνολογίας στα πυρίμαχα

Η νανοτεχνολογία ορίζεται κυρίως από το μέγεθος και περιλαμβάνει την παραγωγή, τον χαρακτηρισμό, την απεικόνιση και τον χειρισμό δομών που έχουν μέγεθος περίπου 1-100 nm³¹. Σήμερα, η νανοτεχνολογία διαδραματίζει κεντρικό ρόλο σε όλους τους επιστημονικούς κλάδους όπως η φυσική, η χημεία, η βιολογία, η επιστήμη των υλικών, η μηχανική, η ηλεκτρονική και η τεχνολογία υπολογιστών. Η σύνθεση, ο χαρακτηρισμός και η επεξεργασία των νανοδομημένων υλικών είναι πολύ σημαντικοί παράγοντες στον ταχέως αναπτυσσόμενο τομέα της νανοτεχνολογίας³². Η σύνθεση νανοδομημένων οξειδίων μετάλλων μπορεί να γίνει μέσω πολυάριθμων τεχνικών που βασίζονται σε διαλύματα, όπως η καταβύθιση³³, η υδροθερμική μέθοδος, η μέθοδος λύματος-πηκτώματος (sol-gel) και η μέθοδος πυρόλυσης ψεκασμού³². Ωστόσο, η σύνθεση νανοδομημένων με τη βοήθεια μικροκυμάτων είναι μια αναδυόμενη τεχνική. Συγκεκριμένα, έχει αποδειχθεί πως οι τεχνικές που χρησιμοποιούν μικροκύματα είναι πολύ αποτελεσματικές στη σύνθεση νανοϋλικών όπου είναι επιθυμητή η αυθόρμητη προώθηση της πυρηνοποίησης των πρόδρομων ενώσεων. Ανάμεσα στα πολλά πλεονεκτήματα της μεθόδου, η θέρμανση με μικροκύματα έναντι της συμβατικής θέρμανσης για χημική σύνθεση προσφέρει:

1. υψηλούς ρυθμούς θέρμανσης αυξάνοντας έτσι το ρυθμό αντίδρασης,
2. επιλεκτική θέρμανση ενώσεων που διαθέτουν διαφορετικές ιδιότητες απορρόφησης μικροκυμάτων,
3. καλό έλεγχο των παραμέτρων αντίδρασης,
4. συνθέσεις υψηλής απόδοσης³⁴.

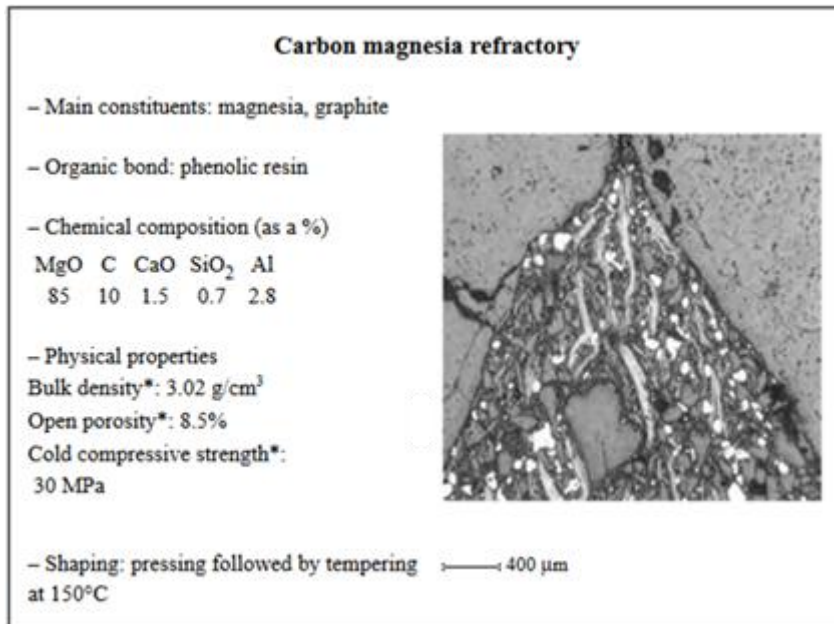
Συνεπώς, οι ναυοσκόνες, λόγω του μικρού τους μεγέθους και της υψηλής αναλογίας επιφάνειας προς όγκο, έχουν δημιουργήσει τεράστιο τεχνολογικό ενδιαφέρον τα τελευταία χρόνια λόγω των ασυνήθιστων ιδιοτήτων τους (μαγνητικών, ηλεκτρικών, οπτικών και μηχανικών) και των σημαντικών αλλαγών που προκαλούν στα υλικά που προστίθενται ενισχύοντας τη μικροδομή και τις ιδιότητες τους^{32,35}. Έτσι, αντίστοιχα σημαντικό ρόλο μπορούν να παίξουν και στις ιδιότητες των πυριμάχων όταν αυτά ενσωματώνονται ως πρόσθετα κατά το στάδιο παραγωγής τους. Πιο συγκεκριμένα, τα ναυοσωματίδια προστίθενται στο μείγμα των πρώτων υλών είτε σε μορφή σκόνης είτε σε κολλοειδή διαλύματα με σκοπό να:

1. γεμίσουν ακόμη και τα μικρότερα κενά κατά τη μορφοποίηση των πρώτων υλών διευκολύνοντας την πυκνοποίηση κατά τα μετέπειτα στάδια της πυροσυσσωμάτωσης^{35,36},
2. χρησιμοποιηθούν ως κολλοειδή συνδετικά υλικά ενισχύοντας την κεραμική δομή, εξαιτίας της μειωμένης επιφανειακής ενέργειας που προκαλεί τη φυσική συσσωμάτωση τους^{31,35},
3. μειώσουν τη θερμοκρασία των αντιδράσεων διάχυσης στερεάς κατάστασης (πυροσυσσωμάτωση, σπινελίωση κτλ.) στις οποίες συμμετέχουν, επιταχύνοντας τις, λόγω της χαμηλής ενέργειας χημικών δεσμών και της υψηλής ατομικής κινητικότητας που επιδεικνύουν³⁵,
4. οδηγήσουν σε επιτόπου ανάπτυξη (in-situ) ενδιαφέρουσων μικροδομών με εξαιρετικές ιδιότητες λόγω της δυνατότητας τους να συντίθενται από τη «βάση προς την κορυφή» (bottom-up approaches)³⁵.

2.4 Πυρίμαχα μαγνησίας-άνθρακα (MgO-C refractories)

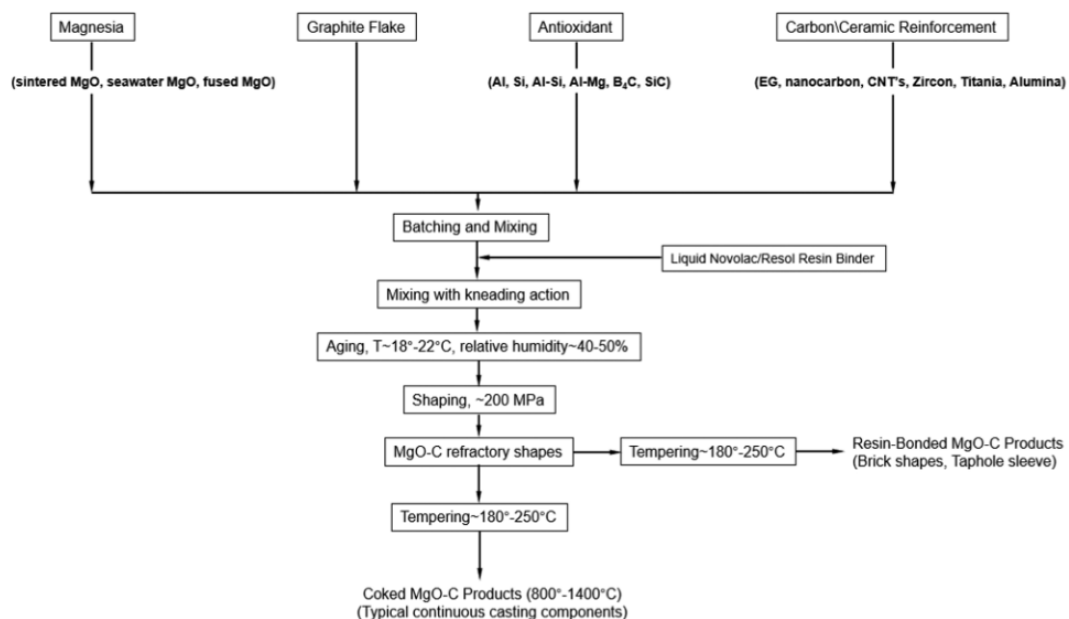
Τα πυρίμαχα μαγνησίας-άνθρακα ανήκουν στην κατηγορία των βασικών πυριμάχων³⁷ και βρίσκουν εφαρμογή σε πολλές εφαρμογές της χαλυβουργίας, όπως τους μεταλλάκτες, τους κλίβανους ηλεκτρικού τόξου και τους κάδους μεταφοράς¹⁷. Οι βασικές τους ιδιότητες είναι η υψηλή πυριμαχικότητα, η υψηλή θερμική αγωγιμότητα, η υψηλή αντοχή σε θερμικούς αιφνιδιασμούς, η υψηλή αντοχή στη διάβρωση και το χαμηλό μέτρο ελαστικότητας με αποτέλεσμα να απορροφούν τάσεις με ελάχιστες παραμορφώσεις^{37,38}.

Η ανάπτυξη και η πρώτη χρήση των πυριμάχων μαγνησίας-άνθρακα ξεκινάει στις αρχές του 1950. Η έλευση των μεταλλακτών (BOF, Basic Oxygen Furnace) στη χαλυβουργία στα τέλη της δεκαετίας του 1950 και αρχές του 1960 συνοδεύτηκε από εξελίξεις στα δολομιτικά, μαγδολομιτικά (magdolomite) και μαγνησιακά πυρίμαχα τούβλα³⁹. Τα υψηλής αντοχής, ψημένα μαγνησιακά τούβλα εισήχθησαν το 1960 ενώ το 1970 οι BOF επενδύονταν με πυρίμαχα μαγνησίας-πίσσας (πισσοδεμένα⁷) και πυρίμαχα μαγνησίας εμποτισμένα με πίσσα (πισσοεμποτισμένα⁷). Ωστόσο, λόγω προβλημάτων κατά τη μεταφορά και την εφαρμογή τους και με τις αλλαγές στη διαδικασία παραγωγής του χάλυβα στα τέλη του 1970 η ανάγκη αναβάθμισης των πυριμάχων ήταν επιτακτική. Αυτό οδήγησε στην ανάπτυξη πυριμάχων μαγνησίας-άνθρακα με αντικατάσταση της πίσσας με ρητίνη μεταξύ 1975 και 1980. Τα πυρίμαχα αυτά χρησιμοποιήθηκαν πρώτα στα θερμά σημεία του ηλεκτρικού τόξου και αργότερα στους BOF. Στη συνέχεια προστέθηκαν αντιοξειδωτικά στα υλικά αυτά για να προστατεύσουν την οξείδωση του άνθρακα. Η αναβάθμιση αυτή οδήγησε στη μείωση της κατανάλωσης πυριμάχων υλικών και σύντομα ενσωματώθηκαν σε όλη τη δεξαμενή. Βέβαια, ο καλύτερος θερμοκρασιακός έλεγχος, η ανάπτυξη και ο έλεγχος της χημείας της σκωρίας και τα βελτιωμένα μείγματα επισκευής των πυριμάχων συνέβαλαν σημαντικά στην αύξηση της διάρκειας ζωής των BOF^{40,41}.



Εικόνα 2.2: Η μικροδομή και τα χαρακτηριστικά των πυριμάχων μαγνησίας-άνθρακα¹.

Η επιλογή των πρώτων υλών μπορεί να παίζει καθοριστικό ρόλο στην μικροδομή των πυριμάχων και τις βελτιώσεις των ιδιοτήτων τους. Οι κύριες πρώτες ύλες και οι ενισχυτικοί παράγοντες που χρησιμοποιούνται για τη σύνθεση πυριμάχων μαγνησίας-άνθρακα είναι: υψηλής ποιότητας μαγνησία, γραφίτης, οργανικός συνδέτης υψηλής περιεκτικότητας άνθρακα (συνήθως ρητίνη), αντιοξειδωτικά (για προστασία οξείδωσης του άνθρακα καθώς και την ενίσχυση της αντοχής σε διάβρωση και άλλων θερμικών ιδιοτήτων) και πρόσθετα ενίσχυσης άνθρακα/κεραμικού. Στην Εικόνα 2.3 φαίνεται το διάγραμμα ροής που δείχνει τη διαδικασία κατασκευής πυριμάχων MgO-C με τελική χρήση τους στην χαλυβουργία^{37,42}.



Εικόνα 2.3: Διάγραμμα ροής σύνθεσης πυριμάχων μαγνησίας-άνθρακα για χρήση τους στη χαλυβουργία⁴².

2.4.1 Ο ρόλος του συνδέτη

Λόγω της υδρόφοβης φύσης του γραφίτη, είναι αδύνατο να χρησιμοποιηθεί νερό κατά την ανάμειξη των πρώτων υλών κατά τη διάρκεια της σύνθεσης των μαγνησιακών πυριμάχων. Επίσης, λόγω της φολιδωτής δομής του είναι δύσκολο να συμπιεστεί και έχει την τάση να διογκώνεται στις αρχικές του διαστάσεις μετά την άσκηση πίεσης^{37,38}. Η χρήση της οργανικής ρητίνης ως συνδέτη είναι απαραίτητη και μεγάλης σημασίας για την ανάπτυξη των ιδιοτήτων των πυριμάχων⁴³. Η φαινολική ρητίνη ήρθε να αντικαταστήσει την πίσσα ως συγκολλητικό υλικό προσφέροντας έτσι καλή διασπορά του γραφίτη, καλή συγκόλληση των πρώτων υλών με αποτέλεσμα την ενίσχυση της πυκνότητας και της αντοχής, καλή συμπίεση κατά την μορφοποίηση και μικρότερη έκλυση τοξικών αερίων κατά τη θερμική επεξεργασία των προϊόντων^{38,44,45}. Υπάρχουν δύο τύποι φαινολικών ρητινών: οι θερμοσκληρυνόμενες (resol) και οι θερμοπλαστικές (novolac) και συνήθως χρησιμοποιείται μείγμα τους για καλύτερα αποτελέσματα. Ο πολυμερισμός της ρητίνης λαμβάνει χώρα περίπου στο 200 °C και οδηγεί σε μια ισοτροπική δομή σύμπλεξης παρέχοντας στο πυρίμαχο αντοχή^{37,38}.

2.4.2 Ο ρόλος του άνθρακα

Ο άνθρακας παίζει καθοριστικό ρόλο στα πυρίμαχα μαγνησίας- άνθρακα λόγω του υδρόφοβου χαρακτήρα του. Ωστόσο, έχει το μειονέκτημα πως οξειδώνεται άμεσα σε υψηλές θερμοκρασίες και οξειδωτικά περιβάλλοντα, συνθήκες που χαρακτηρίζουν τις εφαρμογές των πυριμάχων υλικών. Τα οξειδωμένα πυρίμαχα μαγνησίας-άνθρακα έχουν μια πορώδη δομή που επηρεάζει την αντοχή τους. Επίσης, μεγάλο πρόβλημα είναι η δυνατότητα διείσδυσης διαβρωτικών υγρών με αποτέλεσμα τη δραστική υποβάθμιση τους³⁷. Μεγάλο ερευνητικό ενδιαφέρον λοιπόν αποτέλεσε η εύρεση της βέλτιστης ποσότητας γραφίτη που πρέπει να διαθέτουν τα πυρίμαχα μαγνησίας, καθώς και την αντικατάσταση του από νανοδομές άνθρακα. Έρευνες έδειξαν πως η προσθήκη 5-15% γραφίτη οδηγεί σε πυρίμαχα με σταθερή μικροδομή σε υψηλές θερμοκρασίες. Πιο συγκεκριμένα, για ποσοστά γραφίτη μεγαλύτερα από 5% παρατηρήθηκε μέγιστη αντοχή σε διάβρωση (ελαχιστοποίηση βάρους διείσδυσης της σκωρίας) ενώ για ποσοστά μεγαλύτερα του 15% παρατηρήθηκε χαμηλότερη δυσκαμψία (50MPa) και υψηλή θερμική αγωγιμότητα (11,63 W/m K)⁴⁶. Σε αντίστοιχη μελέτη σχετικά με τα διάφορα ποσοστά γραφίτη 1-18% σε πυρίμαχα μαγνησίας-άνθρακα παρατηρήθηκε πως με την αύξηση του ποσοστού του γραφίτη η πυκνότητα των δοκιμών μειωνόταν. Επιπλέον, η αντοχή σε κάμψη μειώνονταν με την αύξηση του ποσοστού γραφίτη ενώ η θερμική αγωγιμότητα αυξήθηκε βελτιώνοντας την απόδοση των πυριμάχων σε θερμικούς αιφνιδιασμούς⁴⁷.

Οι M. Bag et. al. μελέτησαν την προσθήκη νανοσωματιδίων άνθρακα (nano carbon) παρουσία 3% γραφίτη⁴⁸. Αυτό που παρατήρησαν είναι πως η προσθήκη 0,9% νανο-άνθρακα οδήγησε στα βέλτιστα αποτελέσματα, με μείωση πορώδους, αύξηση της πυκνότητας, ενίσχυση της αντοχής σε διάβρωση κτλ. και ειδικά σε σύγκριση με τα δοκίμια που περιείχαν αποκλειστικά 10% γραφίτη. Σε άλλη τους εργασία, οι παραπάνω, προσπάθησαν να προσδιορίσουν την βέλτιστη ποσότητα γραφίτη στα πυρίμαχα μαγνησίας-άνθρακα με 0,9% νανο-άνθρακα⁴⁹. Τα αποτελέσματα έδειξαν πως 3% γραφίτης είναι αρκετά για να δώσουν τις βέλτιστες ιδιότητες όπως μείωση του πορώδους, αύξηση της πυκνότητας, αντοχή σε θλίψη και κάμψη. Η περαιτέρω αύξηση του ποσοστού γραφίτη οδήγησε σε πυρίμαχα με υποβαθμισμένες ιδιότητες. Ο Y. Matsuo αντίστοιχα

μελέτησε την προσθήκη νανοϊνών άνθρακα (CNFs- carbon nanofibers) και έδειξε πως 0,4% CNFs οδήγησαν σε αύξηση της μηχανικής αντοχής κατά 2,2 φορές σε σύγκριση με τα δοκίμια που δεν περιείχαν CNFs⁵⁰.

Οι T. Zhu et. al. μελέτησαν την προσθήκη διογκωμένου γραφίτη παρουσία 5% γραφίτη σε πυρίμαχα μαγνησίας- άνθρακα⁵¹. Τα αποτελέσματα τους έδειξαν ότι η παρουσία του διογκωμένου γραφίτη επηρέασε σημαντικά την εξέλιξη της μικροδομής των πυριμάχων κατά τη θερμική τους επεξεργασία και οδήγησε σε δοκίμια με υψηλότερη μηχανική αντοχή και υψηλότερη σκληρότητα γεγονός που αποδόθηκε στο σχηματισμό περισσότερων κεραμικών φάσεων στη μήτρα του πυριμάχου. Στο ίδιο πλαίσιο, αντικαταστάθηκε μέρος του γραφίτη (συνολικά 5%) με διογκωμένο γραφίτη και βρέθηκε πως 0,8% είναι αρκετό για την αύξηση της πυκνότητας και μείωση του πορώδους καθώς και την εντυπωσιακή ενίσχυση της μηχανικής συμπεριφοράς των πυριμάχων μαγνησίας-άνθρακα⁵².

Σε άλλη έρευνα, έγινε σύγκριση μαγνησιακών πυριμάχων με 20% γραφίτη και μαγνησιακών πυριμάχων με 3% carbon black μεγέθους 50nm. Τα αποτελέσματα έδειξαν πως τα δοκίμια είχαν παρόμοια αντίσταση σε θερμικούς αιφνιδιασμούς ωστόσο αυτά με το carbon black είχαν μικρότερη θερμική αγωγιμότητα και μικρότερο ρυθμό οξειδωσης κι αυτό γιατί το carbon black αντιδρά άμεσα με τα αντιοξειδωτικά σχηματίζοντας δομές που ενισχύουν τη δομική αντοχή και ακόμα και στην περίπτωση της πλήρους οξειδωσης τους, οι πόροι που παραμένουν είναι τόσο μικροί που κλείνουν κατά την έψηση^{35,53}.

2.4.3 Ο ρόλος των πρόσθετων

Όπως αναφέρθηκε και παραπάνω η χρήση των νανοσωματιδίων αποσκοπεί στην απόκτηση πυριμάχων εξαιρετικών ιδιοτήτων. Οι S. Ghasemi et. al. αντικατέστησαν μέρος της μαγνησίας (μεγέθους της τάξης μικρομέτρων) με νανοσωματίδια οξειδίου του τιτανίου και βρήκαν πως με τη συνεχή αύξηση του ποσοστού των νανοσωματιδίων (0,25-1,5%) τα πυρίμαχα είχαν βελτιωμένες φυσικές, μηχανικές και θερμοχημικές ιδιότητες λόγω του σχηματισμού των TiC, TiN, TiCN φάσεων οι οποίες έχουν υψηλότερη αντοχή στη διάβρωση⁵⁴. Ο R. Kusiorowski⁵⁵ μελέτησε αντίστοιχα την προσθήκη οξειδίου του τιτανίου μεγέθους 0,3 μm σε μαγνησιακά πυρίμαχα. Παρατηρήθηκε πως η προσθήκη μικρού ποσοστού τιτανίας οδηγεί στην αύξηση της γραμμικής συμπύκνωσης και της πυκνότητας καθώς και τη μείωση του πορώδους. Επιπλέον, σημειώθηκε βελτίωση στη θερμομηχανική συμπεριφορά των δοκιμίων. Για μεγαλύτερα ποσοστά τιτανίας (>10%), οι ιδιότητες των πυριμάχων δέχονται σημαντική υποβάθμιση.

Οι S. Ghasemi et. al. διερεύνησαν και την προσθήκη νανο και μικρο- αλουμίνας, με τα σωματίδια σε μέγεθος νανομέτρων να έχουν πιο μεγάλη επίδραση στις ιδιότητες των πυριμάχων λόγω της επίδρασης της επιφάνειας, του μεγέθους και της δραστηριότητας τους⁵⁶. Πιο συγκεκριμένα, η προσθήκη 6% νανοσωματιδίων οδηγεί σε πυρίμαχα με βελτιωμένες φυσικές και μηχανικές ιδιότητες λόγω του σχηματισμού των MgAl₂O₄, AlN και Al₄C₃ φάσεων. Αντίστοιχα, οι K. Su et. al. μελέτησαν την προσθήκη νανοσωματιδίων αλουμίνας σε πυρίμαχα μαγνησίας-άνθρακα που περιέχουν μη πυρωμένα Al-Si (unfired Al-Si incorporates MgO-C slide plate materials)⁵⁷. Διαπιστώθηκε πως η ποσότητα των νανοσωματιδίων στην κεραμική δομή παίζουν πολύ σημαντικό ρόλο λόγω της παραγωγής μη οξειδίων (Al₄C₃, SiC και AlN) και κεραμικών φάσεων (MgAl₂O₄) σε υψηλή θερμοκρασία, με αποτέλεσμα ενίσχυση των ιδιοτήτων των πυριμάχων. Η προσθήκη υψηλού ποσοστού νανοσωματιδίων οδηγεί στη ανομοιόμορφη διασπορά

τους και το σχηματισμό συσσωματωμάτων που οδηγούν στην μεγάλη διαστολή των δοκιμίων σε υψηλές θερμοκρασίες με αρνητικό αντίκτυπο στις ιδιότητες τους. Τέλος, οι C.G. Apeziris et. al. μελέτησαν την προσθήκη οξειδίου του τιτανίου (1 μm) και αλουμινίου (45-75 μm) με πυρίμαχα μαγνησίας-άνθρακα⁵⁸. Διαπίστωσαν, ότι η προσθήκη οξειδίου του τιτανίου οδήγησε στο σχηματισμό των καρδιβίων TiCN και TiC με αποτέλεσμα την ενίσχυση της μηχανικής συμπεριφοράς, της αντίστασης σε οξείδωση και της αντοχής σε εκτριβή των δοκιμίων. Αντίστοιχα, η μελέτη των δοκιμίων που περιείχαν TiO₂ και Al οδήγησε στο σχηματισμό των κρυσταλλικών φάσεων Al₄C₃, Al₂OC και Al₄O₄C όπου με τη σειρά του είχε σημαντική επίδραση στην αντίσταση σε οξείδωση και στην αντοχή σε θερμικούς αιφνιδιασμούς των δοκιμίων.

Οι C. Gómez Rodríguez et. al. μελέτησαν την επίδραση που έχει η προσθήκη νανοσωματιδίων αλουμίνιας και σιδήρου σε κεραμικό μαγνησίας (dense magnesia composite)⁵⁹. Η προσθήκη του νανο-σιδήρου οδηγεί στο σχηματισμό φερρίτη του μαγνησίου (MgFe₂O₄) που επιτρέπει την κατάλληλη μεταφορά μάζας μεταξύ των σωματιδίων MgO. Επίσης, τα νανοσωματίδια του σιδήρου διαθέτουν υψηλή διαλυτότητα στη μαγνησία γεγονός που οδηγεί στον σχηματισμό κατιονικών κενών θέσεων στην τελευταία, με αποτέλεσμα υψηλή ατομική κινητικότητα, καθίζηση του φερρίτη από το περίκλαστο, ενισχύοντας έτσι τον σχηματισμό άμεσου δεσμού άρα και τη μηχανική συμπεριφορά του πυρίμαχου καθώς και την αντίσταση σε διάβρωση. Αντιθέτως, η προσθήκη της νανο-αλουμίνιας οδηγεί στο σχηματισμό του σπινελίου MgAl₂O₄ μαζί με την εμφάνιση μικρορωγμών γύρω του με αποτέλεσμα να μην έχει την ίδια καλή μηχανική συμπεριφορά σε σχέση με τα δοκίμια που περιέχουν νανοσωματίδια σιδήρου. Υπάρχουν ωστόσο αντίστοιχες μελέτες οι οποίες μελετούν την προσθήκη σιδήρου σε πυρίμαχα μαγνησίας-άνθρακα όπου βρέθηκε πως η πυκνότητα και ο βαθμός συγκόλλησης βελτιώθηκαν. Αυτό με τη σειρά του σε συνδυασμό με την αύξηση της αντίστασης διάχυσης αερίων λόγω του σχηματισμού της φάσης Mg(Fe_{1.2}Al_{0.8})O₄, είχε σαν αποτέλεσμα την βελτίωση της συμπεριφοράς του πυριμάχου κατά την οξείδωση του⁶⁰.

Όπως είδαμε και παραπάνω, η παρουσία του σπινελίου MgAl₂O₄ παίζει σημαντικό ρόλο στις ιδιότητες των πυριμάχων (μείωση πορώδους, εξαιρετικές θερμομηχανικές ιδιότητες κτλ.). MgAl₂O₄ μπορεί να παρασκευαστεί μηχανικά από κράμα Al και Mg ή τα άλατα και τα υδροξείδια τους ή από συγκαταβύθιση των διαλυτών αλάτων μαγνησίου και αλουμινίου. Η έψηση στους 900 °C οδηγεί σε νανοσωματίδια μεγέθους 30-50 nm και η προσθήκη 10% αυτών σε πυρίμαχα μαγνησίας ή μουλιτικά πυρίμαχα οδηγεί σε δοκίμια με χαμηλό πορώδες, υψηλή αντοχή σε θερμικούς αιφνιδιασμούς και μεγάλο χρόνο ζωής³⁵. Γενικά, ο σχηματισμός κεραμικών φάσεων in-situ παίζει σημαντικό ρόλο στην βελτίωση των μηχανικών ιδιοτήτων των πυριμάχων που περιέχουν χαμηλά ποσοστά γραφίτη. Οι T. Zhu et. al. μελέτησαν τον in-situ σχηματισμό του σπινελίου με την προσθήκη Al (88 μm) και Si (45 μm) σε πυρίμαχα μαγνησίας άνθρακα⁶¹. Παρατήρησαν πως σημαντικό ρόλο παίζει η θερμοκρασία έψησης. Πιο συγκεκριμένα, στα δοκίμια που περιείχαν Al και Si σχηματίστηκαν Al₄C₃, MgAl₂O₄ μετά από έψηση στους 1000 °C και 1200 °C αντίστοιχα, ενώ βελονοειδές SiC, plate-like AlN σχηματίζονται στους 1400 °C όπως και MgAl₂O₄ και κοίλα, πλούσια σε MgO, βελονοειδή MgAl₂O₄. Όλα τα παραπάνω σωματίδια ενεργούν συνεργατικά προσδίδοντας στα πυρίμαχα βελτιωμένες μηχανικές ιδιότητες και αντοχή σε θερμικούς αιφνιδιασμούς. Επιπλέον, οι M. Bavand-Vandchali et. al. μελέτησαν τον in-situ σχηματισμό του σπινελίου MgAl₂O₄ με την προσθήκη αλουμίνιας (calcined alumina)⁶². Παρατηρήθηκε πως το σπινέλιο εντοπίζεται ως σταθερή φάση σε υψηλές θερμοκρασίες, μεγαλύτερες των 1450 °C και προσδίδει στα πυρίμαχα βελτίωση στην κεραμική συγκόλληση και

αντοχή στη διάβρωση. Τέλος, οι Rashmi R. Das et. al. μελέτησαν την προσθήκη νανοσωματιδίων σπινελίου $MgAl_2O_4$ σε πυρίμαχα μαγνησίας-άνθρακα⁶³. Παρατήρησαν ότι τα δοκίμια με τα νανοσωματίδια είχαν ενισχυμένη αντίσταση σε διάβρωση καθώς και καλύτερη θερμική συμπεριφορά συγκριτικά με τα δοκίμια που δεν περιείχαν $MgAl_2O_4$ και τα δοκίμια που περιείχαν $MgAl_2O_4$ μεγέθους μερικών μm . Το γεγονός αυτό αποδίδεται στην αποτελεσματική προστασία του γραφίτη να μην απανθρακωθεί καθώς τα νανοσωματίδια σπινελίου αλλάζουν την κατανομή μεγέθους των πόρων περιορίζοντας τη ροή οξυγόνου και σκωρίας.

2.5 Πυρίμαχα αλουμίνας-πυριτίας (Alumina-silica refractories)

Τα αλουμινοπυριτικά πυρίμαχα ανήκουν στην κατηγορία των όξινων πυριμάχων και αποτελούν μια μεγάλη ομάδα πυριμάχων που χωρίζονται σε¹:

1. Πυριτικά πυρίμαχα ($SiO_2 > 93\%$)

Τα πυρίμαχα αυτά διαθέτουν εξαιρετική αντίσταση στους θερμικούς αιφνιδιασμούς για θερμοκρασίες μεγαλύτερες των $800\text{ }^\circ C$ και χαμηλό ερπυσμό¹. Χρησιμοποιούνται για επενδύσεις ορόφων και τοιχωμάτων καμίνων, ηλεκτρικών καμίνων τόξου και στις καμίνους υαλοουργίας⁷.

2. Αργιλικά πυρίμαχα ($20\% < Al_2O_3 < 45\%$)

Τα πυρίμαχα αυτά χαρακτηρίζονται από χαμηλή διαστολή και θερμική αγωγιμότητα. Βρίσκουν εφαρμογή κυρίως σε ότι αφορά την κατασκευή κλιβάνων όπως στους φούρνους ανόδου, στους φούρνους οπτάνθρακοποίησης, στη μόνωση υαλοκαμίνων.

3. Πυρίμαχα υψηλής περιεκτικότητας αλουμίνας ($Al_2O_3 > 45\%$)

Τα πυρίμαχα αυτής της κατηγορίας χωρίζονται στις αντίστοιχες υποκατηγορίες:

- τα κορουνδιακά ($90-100\% Al_2O_3$, $0-10\% SiO_2$),

-τα βωξιτικά ($75-90\% Al_2O_3$, $3-20\% SiO_2$),

- τα μουλλιτικά ($65-75\% Al_2O_3$, $20-30\% SiO_2$),

- τα συλλιμανιτικά ($45-65\% Al_2O_3$, $30-50\% SiO_2$)

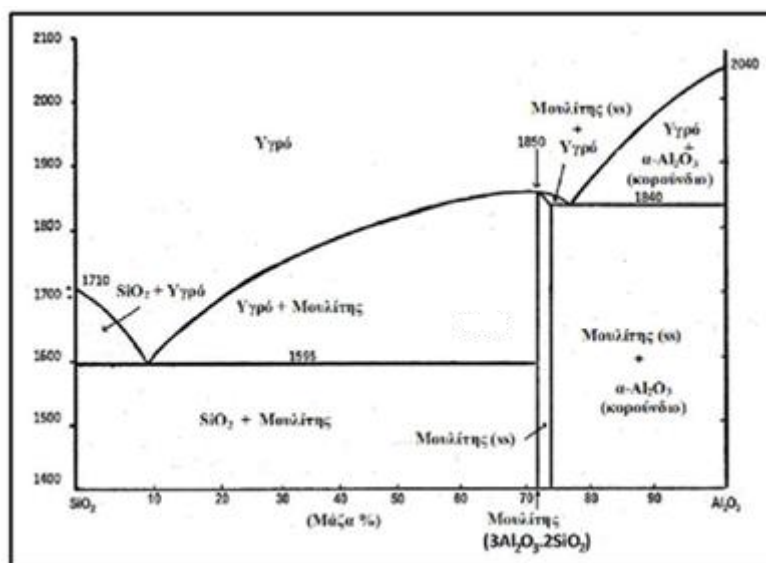
Τα υψηλά ποσοστά σε αλουμίνα οδηγούν στην ενίσχυση της αντοχής σε διάβρωση και της πυριμαχικότητας. Χρησιμοποιούνται στην επίστρωση εργαστηριακών κλιβάνων⁶⁴ στις υψικάμινους (μουλίτης, κορούνδιο), στους προθερμαντήρες αέρα υψικάμινων (Cowper stove) (ανδαλουσίτης), στην τσιμεντοβιομηχανία (βωξίτης), στη χημική βιομηχανία (μουλίτης, κορούνδιο) και στις αποτεφρώσεις (κορούνδιο)¹.

Πίνακας 2.1: Αναλογίες και φάσεις ορισμένων αλουμινοπυριτικών πυριμάχων¹.

	Αναλογία (%)		
SiO₂	42	79,5	85
Al₂O₃	54	14	0,9
Fe₂O₃	1,5	1,6	0,7
TiO₂	1,4	2,9	0,8
Others	1,1	2	12,6
Φάσεις (%)	Μουλλίτης Χριστοβαλίτης Κορούνδιο Υαλώδη φάση	Κορούνδιο Μουλλίτης Υαλώδη φάση	Κορούνδιο

Πίνακας 2.2: Βασικά χαρακτηριστικά ορισμένων αλουμινοπυριτικών πυριμάχων¹.

Ποκνότητα (g/cm ³)	2,25	2,75	3,09
Ανοιχτό πορώδες (%)	16,5	20	10,5
Αντοχή σε θλίψη (MPa)	65	90	59
Θερμική αγωγιμότητα (W/m K)	1,4	2,2	4
Θερμική διαστολή 1000°C (%)	0,65	0,71	0,7



Εικόνα 2.4: Διάγραμμα φάσεων δυαδικού συστήματος $Al_2O_3-SiO_2$ ³.

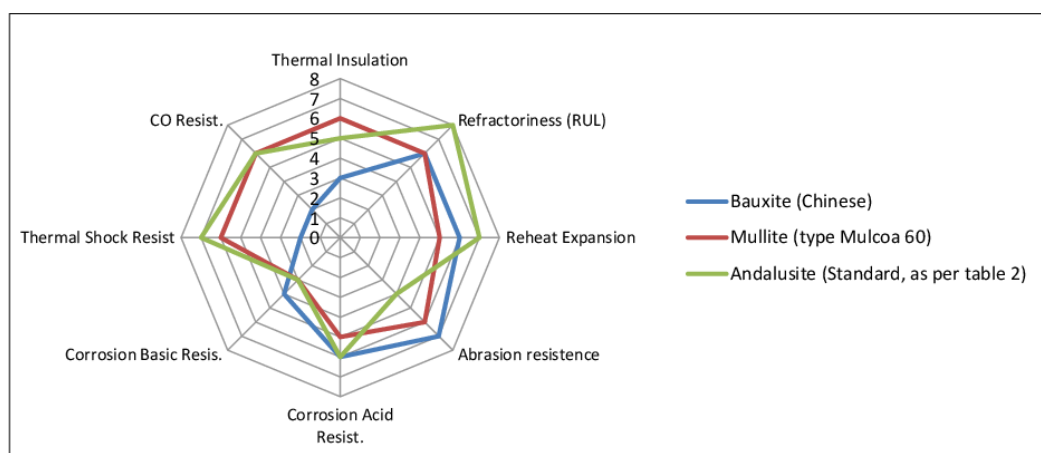
Το διάγραμμα φάσεων (Εικόνα 2.4) μπορεί να χρησιμοποιηθεί για να προσδιοριστούν οι διάφορες κατηγορίες πυροτούβλων αλουμίνας-πυριτίας³. Επιπλέον, από το διάγραμμα φαίνεται πως το σημείο τήξεως του μουλίτη είναι στους 1850 °C ενώ του Al_2O_3 είναι στους 2020 °C και του SiO_2 στους 1723 °C.

Διαφορετικοί τύποι πυριμάχων υλικών μπορούν να προκύψουν ανάλογα με τη φύση των πρώτων υλών και τη διαδικασία που χρησιμοποιήθηκε. Τα πεδία εφαρμογής τους είναι πολλαπλά και εξαρτώνται από τις ιδιότητες του κάθε τύπου^{64,65}. Οι ιδιότητες των αλουμινοπυριτικών πυριμάχων εξαρτώνται από τα ποσοστά αλουμίνας που διαθέτουν⁸ και πιο συγκεκριμένα από τις δύο κύριες κρυσταλλικές φάσεις, τον μουλίτη και το κορούνδιο, και τη σχετική υαλώδη φάση, όπως αποκαλύπτεται από το διάγραμμα φάσεων⁶⁶. Στην Εικόνα 2.5 δείχνεται η ποιοτική περιγραφή της απόδοσης των βωξιτικών, μουλιτικών και ανδαλουσιτικών πυριμάχων.

Η αντοχή σε διάβρωση και η αντοχή σε εκτριβή είναι δύο σημαντικές ιδιότητες των βωξιτικών πυριμάχων που τα κάνουν ιδανικά για τις πυριμάχες επενδύσεις που υπόκεινται σε ισχυρές φυσικές και χημικές καταπονήσεις⁶⁷. Η πυριμαχικότητα τους είναι ικανοποιητική, το ίδιο και η πυριμαχικότητα υπό φορτίο⁷.

Η αντίσταση στους θερμικούς αιφνιδιασμούς και γενικά οι ιδιότητες σχετικά με τη θερμομηχανική σταθερότητα είναι από τις πιο σημαντικές των μολυβικών υλικών και των υλικών που έχουν ως βάση τον μολύβη. Αυτό μπορεί να εξηγηθεί εν μέρει από το χαμηλό συντελεστή θερμικής διαστολής (CTE) που διαθέτουν όλα τα υλικά με βάση τον μολύβη ($\alpha=4,5-6,5 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$)⁶⁷.

Η συμπεριφορά των αλουμινοπυριτικών πυριμάχων σε υψηλές θερμοκρασίες εξαρτάται σημαντικά από την ορυκτολογική τους σύνθεση. Πιο συγκεκριμένα, η ποσότητα και η φύση της άμορφης φάσης επηρεάζει καθοριστικά ιδιότητες όπως η πυριμαχικότητα υπό φορτίο και η αντίσταση στον ερπυσμό. Επίσης, το ιξώδες αυτής της άμορφης φάσης μειώνεται με την ύπαρξη ακαθαρσιών όπως K_2O και Na_2O και οδηγεί σε μείωση της θερμοκρασίας παραμόρφωσης (softening point). Έτσι, λόγω της χαμηλής ποσότητας και υψηλού ιξώδους υγρής φάσης, τα ανδαλουσιτικά πυρίμαχα έχουν υψηλή πυριμαχικότητα υπό φορτίο και υψηλή αντοχή σε ερπυσμό. Οι ιδιότητες αυτές τα κάνουν ιδανικά για εφαρμογές που απαιτούν θερμικούς κύκλους σε υψηλές θερμοκρασίες^{67,68}. Τέλος, έχουν πολύ καλή αντοχή σε θερμικούς αιφνιδιασμούς⁷.



Εικόνα 2.5: Ποιοτική περιγραφή της απόδοσης τριών κατηγοριών πυριμάχων (βαθμολόγηση 9-8: υψηλή απόδοση, 1: χαμηλή απόδοση)⁶⁷.

Τα αργιλοπυριτικά πυρίμαχα είναι από τα παλαιότερα και τα πιο ευρέως διαδεδομένα πυρίμαχα στον κόσμο⁶⁶. Τα πρώτα πυρίμαχα ήταν φυσικοί λίθοι που εξορύσσονταν σε σχήματα βολικά ώστε να χρησιμοποιηθούν ως επενδύσεις κλιβάνων. Παράλληλα οι άνθρωποι παρατήρησαν πως ορισμένοι λίθοι και άργιλοι είχαν καλύτερη θερμική αντίσταση από άλλους. Πιο συγκεκριμένα, είχαν καλύτερη ‘πυριμαχικότητα’ δηλαδή δεν έλιωναν και δεν παραμορφώνονταν κατά την παρατεταμένη λειτουργία του κλιβάνου. Με τον καιρό ωστόσο, τα φυσικά προϊόντα σε προσιτές περιοχές εξαντλήθηκαν. Έτσι, με την έναρξη την βιομηχανικής εποχής, άρχισε η κατασκευή πυριμάχων τούβλων με μηχανικές πρέσες. Στα τέλη του 1800 μπορούσε να επιτευχθεί επαρκής θερμοκρασία τους κλιβάνους καθοδικής ροής για την παραγωγή ποιοτικών πυριμάχων τούβλων, τα οποία δε διαφέρουν σημαντικά από τα σημερινά¹³.

Με την εμφάνιση των διαγραμμάτων φάσεων μετά το 1920, ξεκίνησε η σύγχρονη εποχή των αλουμινοπυριτικών πυριμάχων. Ο Β΄ Παγκόσμιος Πόλεμος επηρέασε σημαντικά την ιστορία τους καθώς σηματοδότησε την ανάπτυξη πυριμάχων υλικών με βάση τον βωξίτη στη Β. Αμερική, ως εναλλακτική λύση σε άλλα πυρίμαχα που ξαφνικά δεν ήταν πια διαθέσιμα στην Ευρώπη. Η εξέλιξη της τεχνολογίας παραγωγής τους (άλωση, ανάμειξη, μορφοποίηση, έψηση) μετά τον Β΄

Π.Π. έδωσε στα «σύγχρονα» εργοστάσια ένα τεχνολογικό πλεονέκτημα έναντι των παλαιότερων εγκαταστάσεων¹³.

Η ανάπτυξη της μεθόδου Bayer στην παραγωγή αλουμινίου οδήγησε και στην παραγωγή αλουμίνας (calcined, tabular) δημιουργώντας μια νέα σειρά πυριμάχων με υψηλή περιεκτικότητα αλουμίνας¹³. Λόγω των απαιτήσεων των βιομηχανιών επεξεργασίας υψηλών θερμοκρασιών η χρήση των αλουμινοπυριτικών πυριμάχων χαμηλής περιεκτικότητας αλουμίνας έπεσε κατακόρυφα με αποτέλεσμα την αύξηση της ζήτησης τους (αλουμινοπυριτικών πυριμάχων υψηλής περιεκτικότητας αλουμίνας)⁶⁶.

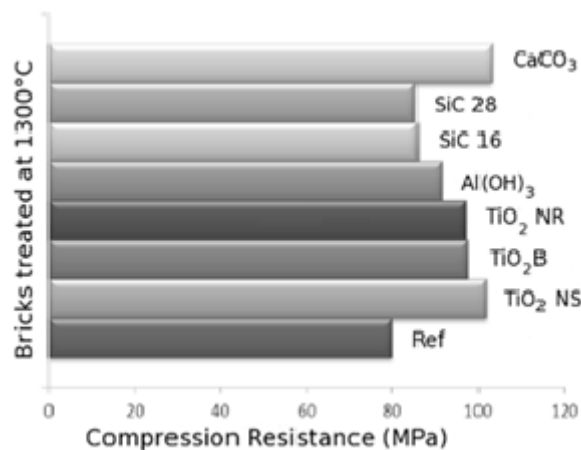
Οι εξελίξεις στα πυρίμαχα (πυρίμαχο σκυρόδεμα, χυτά πυρίμαχα υλικά) οδήγησαν στην κορύφωση της κατανάλωσης των αλουμινοπυριτικών πυριμάχων τούβλων στα τέλη της δεκαετίας του 1970 και την αρχή της πτώσης στις αρχές της δεκαετίας του 1980. Οι τεχνικές βελτιώσεις σε όλους τους τύπους πυριμάχων προϊόντων οδήγησε στη μείωση του ποσοστού κατανάλωσης τους. Παρόλα αυτά, ενώ τα πρότυπα παραγωγής και η κατανάλωση τους έχουν αλλάξει, η ανάγκη για κατανόηση της τεχνολογίας παραμένει¹³.

2.5.1 Ο ρόλος των πρόσθετων

Όπως για τα πυρίμαχα μαγνησίας-άνθρακα, έτσι και για τα αλουμινοπυριτικά πυρίμαχα η προσθήκη διάφορων νανοσωματιδίων οξειδίων έχει μελετηθεί, προσδοκώντας τη βελτίωση των ιδιοτήτων τους. Οι P. R. Rauta et. al. πρόσθεσαν νανοσωματίδια οξειδίου του μαγνησίου σε προκατασκευασμένα πυρίμαχα υψηλής περιεκτικότητας σε αλουμίνα³². Παρατηρήθηκε πως το πορώδες και η πυκνότητα των δοκιμών χωρίς και με τα νανοσωματίδια είναι σχεδόν ίδια. Ωστόσο, η αντοχή σε θλίψη, το μέτρο ελαστικότητας και το μέτρο θραύσης αυξήθηκαν στα δείγματα που ψήθηκαν στους 1500 °C /3 ώρες, λόγω του σχηματισμού του σπινελίου MgAl₂O₄.

Οι S. Dudczig et. al. μελέτησαν την προσθήκη ζirkονίας και τιτανίας σε μέγεθος της τάξης των μικρομέτρων και νανομέτρων σε πυρίμαχα υψηλής περιεκτικότητας αλουμίνας⁶⁹. Στην πρώτη περίπτωση, στα πυρίμαχα που έχουν πυροσυσσωματωθεί στους 1650 °C, δημιουργούνται σύνθετες μικροδομές οι οποίες οδηγούν σε βελτίωση της συμπεριφοράς τους σε θερμικούς αιφνιδιασμούς. Στην περίπτωση της προσθήκης νανοσωματιδίων, παρατηρήθηκε η καλή διασπορά τους σε όλη τη μήτρα αλουμίνας και καλύτερες αντοχές τους έπειτα από πυροσυσσωμάτωση τους στους 1650 °C. Οι N. M. Khalil et. al. μελέτησαν την προσθήκη νανοσωματιδίων οξειδίου του ζirkονίου σε αλουμινοπυριτικά πυρίμαχα και παρατήρησαν πως το βέλτιστο ποσοστό νανοσωματιδίων μέσα στην κεραμική δομή είναι 8% διότι εμφανίζει τις καλύτερες φυσικές ιδιότητες, πιο πυκνή μικροδομή και την καλύτερη θερμομηχανική συμπεριφορά⁷⁰.

Οι F. Conciauro et. al. μελέτησαν την προσθήκη διάφορων τύπων νανοσωματιδίων (τρία είδη νανοτιτανίας, νανοσωματίδια καρβιδίου του πυριτίου, νανοσωματίδια ανθρακικού ασβεστίου) σε αλουμινοπυριτικά πυρίμαχα⁷¹. Παρατηρήθηκε πως οι φυσικές ιδιότητες (πυκνότητα, πορώδες) ελάχιστα επηρεάστηκαν από την προσθήκη νανοσωματιδίων, με τη μεγαλύτερη βελτίωση να εμφανίζεται στα δοκίμια που περιείχαν 0.5% νανοράβδους οξειδίου του τιτανίου (2.82 g/cm³ έναντι 2.70 g/cm³ του δοκιμίου αναφοράς). Αντίστοιχα, όσον αφορά τις μηχανικές ιδιότητες, όλα τα δοκίμια έδειξαν καλύτερη συμπεριφορά. Ωστόσο, η μέγιστη τιμή αντίστασης σε θλιπτικές τάσεις παρατηρήθηκε με προσθήκη 2% νανοσφαιρών οξειδίου του τιτανίου και 2% νανοσωματιδίων ανθρακικού ασβεστίου (Εικόνα 2.6).



Εικόνα 2.6: Σύγκριση αντίστασης σε θλιπτικές τάσεις του δοκιμίου αναφοράς με αυτά που περιείχαν 2% νανοπρόσθετα⁷¹.

Μελέτες για την προσθήκη νανοσωματιδίων οξειδίου του τιτανίου σε πυριτικά πυρίμαχα έδειξαν πως 0,5% nano-TiO₂ αρκούν για μείωση της θερμικής διαστολής, αύξηση της πυκνότητας, μείωση του πορώδους και βελτίωση της μηχανικής συμπεριφοράς των δοκιμίων⁷². Αντίστοιχα, με την προσθήκη νανοσωματιδίων οξειδίου του τιτανίου (0,4%) σε πυρίμαχα υψηλής περιεκτικότητας σε αλουμίνα διαπιστώθηκε η βελτίωση των φυσικών ιδιοτήτων για θερμοκρασία έψησης τους 1550 °C. Η μηχανική συμπεριφορά εν ψυχρώ των πυριμάχων δείχνει συνεχόμενη βελτίωση με την αύξηση θερμοκρασίας έψησης, με τα βέλτιστα αποτελέσματα να προκύπτουν στους 1550°C. Αντίθετα, η μηχανική τους συμπεριφορά εν θερμώ φαίνεται να υποβαθμίζεται λόγω του σχηματισμού CaTiO₃⁷³. Οι C. Carlucci et. al. αντίστοιχα μελέτησαν την προσθήκη τροποποιημένου βορίου με νανοκρυστάλλους τιτανίας στα αλουμινοπυριτικά πυρίμαχα⁷⁴. Η προσθήκη αυτή οδήγησε σε πυρίμαχα με λιγότερες μικρορωγμές, μικρότερο μέγεθος μικροπόρων. Λειτούργησαν ως πληρωτικά (fillers) στη μικροδομή των πυριμάχων προσδίδοντας τους καλύτερη μηχανική συμπεριφορά.

Μελέτες επίσης έγιναν για την αντικατάσταση του CAC (Calcium Aluminate Cement) και της HA (Hydratable Alumina) στα πυρίμαχα με κολλοειδή πυριτία και αλουμίνα ως συνδέτες για την καλύτερη σύνδεση των σωματιδίων και την πιο αποτελεσματική ξήρανση τους. Σε συνδυασμό με την μικρο-πυριτία, παρέχουν εξαιρετική ρευστότητα στα αλουμινοπυριτικά πυρίμαχα. Επίσης, χρησιμοποιείται οξείδιο του μαγνησίου ως πήκτης των κολλοειδών^{35,75}. Οι M. R. Ismael et. al. μελέτησαν πυρίμαχα υψηλής περιεκτικότητας αλουμίνας με τη χρήση κολλοειδούς πυριτίας με μέγεθος σωματιδίων μικρότερο των 100 nm⁷⁶. Τα αποτελέσματα έδειξαν πως τα δοκίμια είχαν καλύτερη μηχανική συμπεριφορά, το πορώδες τους μειώθηκε και δεν παρατηρήθηκε κάποια φθορά κατά το στάδιο της ξήρανσης. Αντίστοιχα οι H. Yaghoubi et. al. συμπέραναν πως 5% κολλοειδούς νανοπυριτίας (μεγέθους σωματιδίων ~16 nm) είναι ιδανική για την καλύτερη ρευστότητα και μετέπειτα μηχανική συμπεριφορά των πυριμάχων⁷⁷.

2.6 Αλουμινοπυριτικά πυρίμαχα στη βιομηχανία αλουμινίου

Τα αλουμινοπυριτικά πυρίμαχα χρησιμοποιούνται ευρέως στη βιομηχανία αλουμινίου και πιο συγκεκριμένα στις επενδύσεις κλιβάνων για τη δέσμευση και την τήξη κραμάτων αλουμινίου.

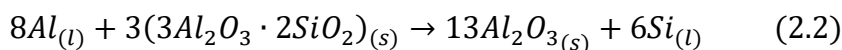
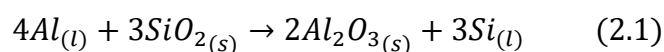
Αυτά τα υλικά έχουν πολύ καλή μηχανική συμπεριφορά σε υψηλές θερμοκρασίες, υψηλή χημική αντοχή και αντίσταση στους θερμικούς αιφνιδιασμούς^{78,79}. Επίσης, είναι φθηνά και ευρέως διαθέσιμα. Ωστόσο, υποβαθμίζονται μέσω της αντίδρασης τους και ερχόμενα σε επαφή με τα τήγματα λόγω της ισχυρής αναγωγικής δράσης του αλουμινίου⁵⁴.

Οι αντιδράσεις στη διεπιφάνεια κεραμικό/τήγμα αλουμινίου εξαρτώνται από:

α) τη διαβρεξιμότητα και τις χημικές αντιδράσεις που λαμβάνουν χώρα μεταξύ των δύο φάσεων, β) τη χημεία και τη μικροδομή (κρυσταλλικότητα, πορώδες) του αρχικού κεραμικού και της ζώνης διάβρωσης που προκύπτει,

(γ) την εξάρτηση των (α) και (β) σε σχέση με τη θερμοκρασία, το χρόνο και την ατμόσφαιρα⁷⁸⁻⁸¹.

Από την κεραμική πλευρά της διεπιφάνειας και καθώς έχει επιτευχθεί καλή διαβροχή, η αναγωγή του κεραμικού (που περιλαμβάνει πυριτία) από το τήγμα περιγράφεται από τις εξισώσεις 2.1 και 2.2:



Οι παραπάνω αντιδράσεις οδηγούν στη διάβρωση του πυρίμαχου και μπορούν να προκαλέσουν αρκετά προβλήματα όπως η απότομη υποβάθμιση των μηχανικών ιδιοτήτων, την επιμόλυνση του λουτρού τήγματος (molten bath) και μεγάλες απώλειες θερμότητας λόγω της ανεπιθύμητα αυξημένης θερμικής αγωγιμότητας του διαβρωμένου υλικού. Στόχος λοιπόν είναι η ενίσχυση της αντίστασης των πυριμάχων από την χημική προσβολή και τη διείσδυση του αλουμινίου⁵⁴.

Τα μικρότερα ποσοστά σε πυριτία και αύξηση του λόγου αλουμίνας/πυριτίας πιστεύεται πως μπορούν να ενισχύσουν την αντίσταση των αλουμινοπυριτικών πυριμάχων στη διάβρωση. Ωστόσο η προσθήκη μικρής ποσότητας οξειδίων όπως Na₂O και K₂O φαίνεται να έχουν θετική επίδραση επειδή μπορούν και σχηματίζουν φάσεις με χαμηλό σημείο τήξης που είναι επιρρεπείς στη διάβρωση. Σημαντική επίσης είναι και η προσθήκη μη διαβρεκτικών παραγόντων (nonwetting agents) οι οποίοι μειώνουν τη διαβρεξιμότητα του κεραμικού από το τήγμα αλουμινίου ενισχύοντας έτσι την αντίσταση σε διάβρωση^{78,82}. Μπορούν να προστεθούν και στο τήγμα με σκοπό να επηρεάσουν την επιφανειακή τάση του κράματος και την ικανότητα διείσδυσης του^{79,83}. Παραδείγματα μη διαβρεκτικών παραγόντων αποτελούν τα AlBO₃, BaSO₄, CaF₂ ή και ο συνδυασμός τους⁵⁴.

Η προσθήκη μη διαβρεκτικών παραγόντων στα αλουμινοπυριτικά πυρίμαχα, έχει απασχολήσει ιδιαίτερα την επιστημονική κοινότητα. Μελέτη σχετικά με τη χρήση SrSO₄ και BaSO₄ (20%) σε μολιτικά κεραμικά έδειξε πως και τα δύο μπορούν να ενισχύσουν την αντίσταση σε διάβρωση, μειώνοντας την διαβρεξιμότητα τους (αύξηση γωνίας επαφής) από τήγμα αλουμινίου. Πιθανή εξήγηση είναι ο σχηματισμός του SrAl₂Si₂O₈ λόγω της χαμηλής θερμικής διαστολής και του υψηλού σημείου τήξης και του BaAl₂Si₂O₈ που οδηγεί στη μείωση της ελεύθερης πυριτίας στην κεραμική μήτρα. Ωστόσο, η προσθήκη BaSO₄ είχε καλύτερα αποτελέσματα στα πειράματα διαβρεξιμότητας και οδηγεί σε πυρίμαχα με ενισχυμένη αντίσταση στη διάβρωση⁸⁴. Σε αντίστοιχη έρευνα, παρατηρήθηκε πως η αύξηση των μη διαβρεκτικών παραγόντων μπορεί να βλάψει το πυρίμαχο. Το BaSO₄ όμως έδειξε την αντίθετη επίδραση και όταν αυξήθηκε σε ποσοστό 7% το διαβρωμένο στρώμα μειώθηκε. Γενικά, το BaSO₄ αποδείχθηκε

πιο αποτελεσματικό στην πρόληψη της διάβρωσης, μειώνοντας την χημική προσβολή από το τήγμα αλουμινίου⁷⁸. Μελέτη σχετικά με τη χρήση του οξειδίου του βαρίου (BaO) ως μη διαβρεκτικό παράγοντα έδειξε πως δομικά το οξείδιο του βαρίου μειώνει το πορώδες των κεραμικών και πιθανώς σχηματίζει κάποια άμορφη υγρή φάση με την πυριτία. Επίσης, η αντίδραση των αλουμινοπυριτικών πυριμάχων που περιέχουν οξείδιο του βαρίου με το κράμα αλουμινίου (356.0 Al-alloy) οδηγούν σε μια ισχυρή διεπιφανειακή χημική σύνδεση, σχηματίζοντας σωματίδια (AlBaSi particles) που μπορούν να προσκολληθούν στη διεπιφάνεια και να λειτουργήσουν ως προστατευτικό στρώμα⁸⁵. Οι M. Oliveira et. al. έδειξαν πως η παρουσία του BaO στα αλουμινοπυριτικά κεραμικά παίζει σημαντικό ρόλο στη σύστασή τους, τη μικροδομή καθώς και τις ιδιότητές τους. Αντιδρώντας με το κράμα αλουμινίου παρατηρήθηκε πως η ζώνη αντίδρασης τους ήταν λεπτότερη σε πάχος σε σχέση με τα δοκίμια που δεν περιείχαν BaO. Το φαινόμενο αυτό εξηγείται από τον σχηματισμό των συσσωματωμάτων AlBaSi τα οποία για θερμοκρασίες μικρότερες των 950 °C και χρόνο παραμονής μικρότερο των τεσσάρων ωρών, προσκολλώνται στη διεπιφάνεια φράσσοντας του πόρους μη επιτρέποντας τη διεύρυνση της ζώνης αντίδρασης⁷⁹.

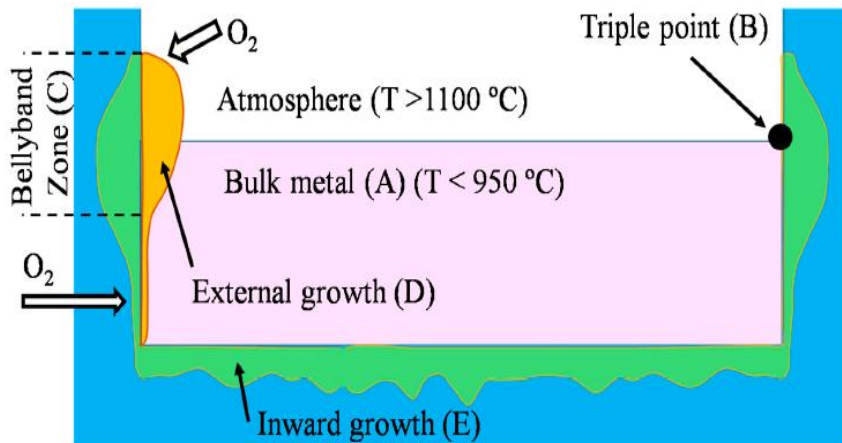
2.7 Μηχανική καταπόνηση και διάβρωση πυριμάχων υλικών στη βιομηχανία

Η ανάπτυξη και εφαρμογή καινοτόμων πυριμάχων υλικών με ιδιότητες που καλύπτουν τις συνδυασμένες θερμομηχανικές και κυρίως χημικές διαβρώσεις, οι οποίες αναπτύσσονται στους κλιβάνους τήξης αλουμινίου της βιομηχανίας αλουμινίου καθώς και στις μονάδες παραγωγής τσιμέντου έχουν ως στόχο τη σημαντική μείωση του απαιτούμενου χρόνου προθέρμανσής τους, με πολύ σημαντικό οικονομικό όφελος κυρίως από τη μείωση της διαφυγής παραγωγής των κλιβάνων / μονάδων, τη μείωση των καυσίμων που απαιτούνται για τη προθέρμανση καθώς και από τη σχετική μείωση των εκπομπών CO₂. Με τη δευτερογενή παραγωγή αλουμινίου από ανακύκλωση ουσιαστικά scrap αλουμινίου και κραμάτων αλουμινίου να αυξάνεται σημαντικά η επιβάρυνση σε μεταλλικά στοιχεία όπως Si, Fe, Mn, Cu, Pd, P, Bi, Sn, Zn, σε αλκαλικές ενώσεις των Mg, Na, Ca, Li, K καθώς επίσης και σε μη μεταλλικές ενώσεις όπως είναι οξείδια, καρβίδια και νιτρίδια ορισμένων μετάλλων είναι μεγάλη όπως και η δυσκολία να απομακρυνθούν κατά τη διεργασία της τήξης και του καθαρισμού, η οποία πραγματοποιείται στους κλιβάνους τήξης.

Για την απομάκρυνση των μη επιθυμητών στοιχείων και εγκλεισμάτων από τα τήγματα αλουμινίου χρησιμοποιούνται ολοένα και περισσότερο ειδικά σιλλιπάσματα, τα οποία κατηγοριοποιούνται ανάλογα με το τρόπο δράσης τους σε σιλλιπάσματα:

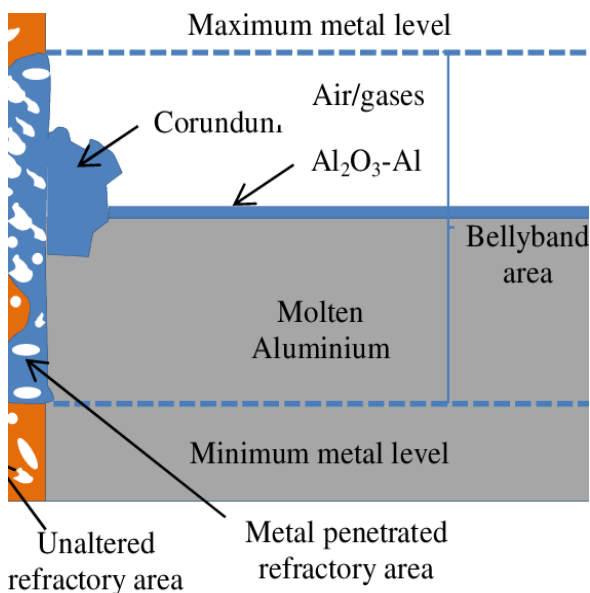
- Επικάλυψης της επιφάνειας του ρευστού αλουμινίου (Cover Fluxes).
- Καθαρισμού του ρευστού αλουμινίου (Melt – Cleaning Fluxes).
- Διάσπασης των σκουριών (Drossing Fluxes).
- Καθαρισμού των διεπιφανειών μετάλλου – πυριμάχης επένδυσης (Wall Cleaning Fluxes).
- Μείωσης της περιεκτικότητας του ρευστού αλουμινίου σε Mn (De-Mnnging).

Η δραστική μείωση των ανεπιθύμητων στοιχείων και εγκλεισμάτων στα τελικά κράματα αλουμινίου είναι ύψιστης σημασίας διότι επηρεάζουν αρνητικά το επίπεδο των μηχανικών ιδιοτήτων καθώς και τη ποιότητα των διαμορφωμένων επιφανειών τους. Στην Εικόνα 2.7 δείχνονται παραστατικά οι διαβρώσεις που δέχεται η πυριμάχη επένδυση στη ζώνη που



Εικόνα 2.7: Διάβρωση πυρίμαχης επένδυσης κλιβάνου τήξης αλουμινίου⁸⁶.

καλύπτεται από το ρευστό μέταλλο, τη διεπιφάνεια και τα πλαϊνά τμήματα, πάνω από τη στάθμη του μετάλλου. Με την ολοένα και μεγαλύτερη χρήση των κραμάτων αλουμινίου, έχουν αυξηθεί και οι απαιτήσεις για ειδικά κράματα με προσθήκη Mn, Mg, Si και άλλων στοιχείων, η επεξεργασία των οποίων πραγματοποιείται στους κλιβάνους τήξης σε υψηλότερες θερμοκρασίες. Σε συνδυασμό μάλιστα και με τις διεργασίες καθαρισμού - απομάκρυνσης των ανεπιθύμητων στοιχείων και των εγκλεισμάτων δημιουργούνται ευνοϊκές συνθήκες για το σχηματισμό δευτερογενούς κορουνδίου, μηχανισμός που οδηγεί σε δομική καταστροφή των πυριμάχων (Εικόνα 2.8).

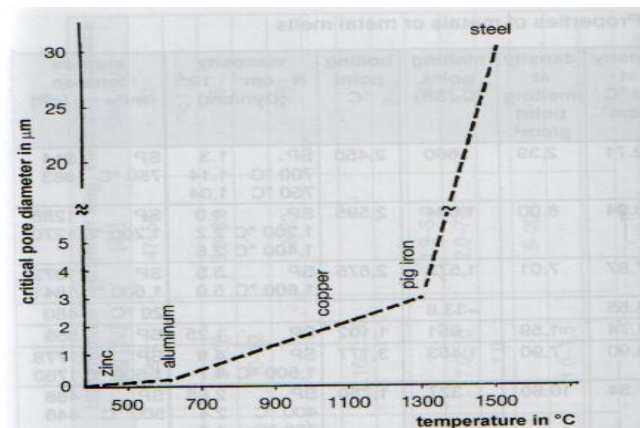


Εικόνα 2.8 (αριστερά): Μηχανισμός δημιουργίας δευτερογενούς κορουνδίου⁸⁷, (δεξιά) Σχηματισμός κορουνδίου σε πυρίμαχη επένδυση βιομηχανικού κλιβάνου τήξης αλουμινίου.

Το ρευστό αλουμίνιο παρουσιάζει πολύ χαμηλό ιξώδες και επιφανειακή τάση και γι' αυτό διεισδύει σε πολύ μικρούς πόρους των πυριμάχων υλικών, με τα οποία επενδύονται οι κλίβανοι τήξης (Πίνακας 2.3 και Εικόνα 2.9).

Πίνακας 2.3: Ιδιότητες ρευστών μετάλλων.

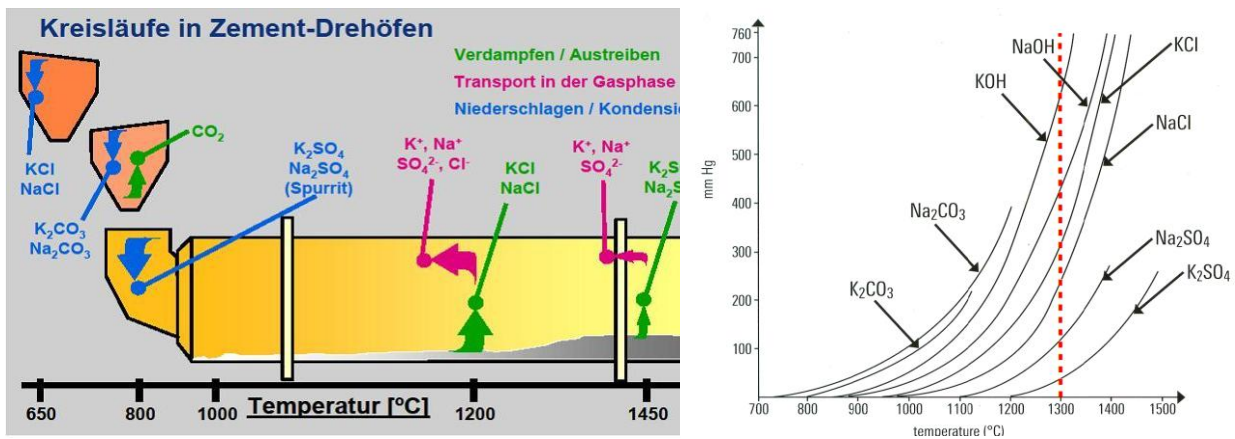
ΜΕΤΑΛΛΑ	ΙΞΩΔΕΣ (Dny/cm)	ΕΠΙΦΑΝΕΙΑΚΗ ΤΑΣΗ (cP)
Al (750 °C)	1,04	883
Cu (1200 °C)	2,20	1270
Fe (1600 °C)	5,00	1841
Zn (700 °C)	1,70	745



Εικόνα 2.9: Κρίσιμο μέγεθος πόρων πυριμάχων για διείσδυση ρευστών μετάλλων σε κλίβανους τήξης⁸⁸.

Για το λόγο αυτό χρησιμοποιείται ως αντιδιαβρεχτικό πρόσθετο το θειικό βάριο, με αποδεκτή αντίσταση σε διείσδυση ρευστού αλουμινίου και κραμάτων. Η αύξηση όμως της θερμοκρασίας επεξεργασίας ειδικών κραμάτων στους κλίβανους τήξης οδηγεί σε διάσπαση του θειικού βαρίου και σε απώλεια της αντιδιαβρεχτικής του ικανότητας.

Στη τσιμεντοβιομηχανία παρατηρείται μια συστηματική αντικατάσταση των ορυκτών καυσίμων με εναλλακτικά καύσιμα και βιομάζα και σύμφωνα με τις εκτιμήσεις η μέση χρήση εναλλακτικών καυσίμων στις ανεπτυγμένες χώρες το 2030 θα είναι της τάξης του 40-60% των συνολικών καυσίμων. Σε εργοστάσια παραγωγής τσιμέντου στη Δυτική Ευρώπη έχει επιτευχθεί χρήση εναλλακτικών καυσίμων σε ποσοστά 80-90% διότι πολλές κατηγορίες εναλλακτικών καυσίμων προσφέρουν σημαντική θερμογόνο δύναμη. Η καύση των εναλλακτικών καυσίμων και της βιομάζας στις μονάδες παραγωγής τσιμέντου γίνεται από τον κεντρικό καυστήρα αλλά και από το σύστημα καύσης στον ασβεστοποιητή. Τα αέρια προϊόντα της καύσης τους αντιδρούν με τη φαρίνα και σχηματίζουν πτητικές ενώσεις κυρίως των αλκαλίων, όπως παραστατικά απεικονίζεται στο Εικόνα 2.10 (αριστερά).



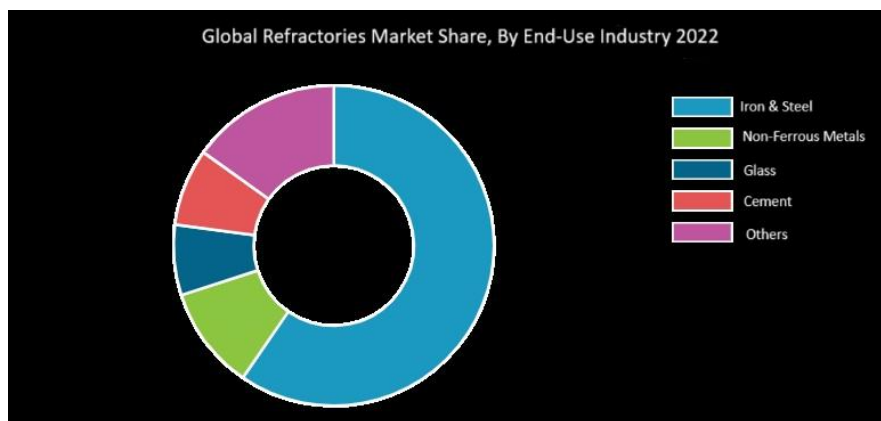
Εικόνα 2.10: (αριστερά) Τα αέρια προϊόντα καύσης που παράγονται ανά θερμοκρασιακή ζώνη σε κλίβανο παραγωγής τσιμέντου⁸⁹, (δεξιά) Πτητικότητα παραγομένων αερίων vs θερμοκρασία⁹⁰.

Από τις θειικές, ανθρακικές και χλωριούχες ενώσεις των αλκαλίων που σχηματίζονται ανάλογα με το είδος και το ποσοστό των εναλλακτικών καυσίμων που χρησιμοποιούνται σε κάθε μονάδα παραγωγής τσιμέντου, οι περισσότερο πτητικές είναι οι ενώσεις των NaCl και KCl (Εικόνα 2.10, δεξιά), οι οποίες συμπαρασύρονται από τα θερμά απαέρια του κλιβάνου διαπερνούν αρκετές φορές τον ασβεστοποιητή και επικάθονται στις πυρίμαχες επενδύσεις των κυκλώνων, εκεί που οι επικρατούσες συνθήκες τις ευνοούν. Εξόχως διαβρωτικές είναι και οι ενώσεις Na₂SO₄ και K₂SO₄ όπως επίσης και οι Na₂CO₃ και K₂CO₃.

Επομένως, με τη καύση εναλλακτικών καυσίμων και βιομάζας στις μονάδες παραγωγής τσιμέντου παρατηρείται σημαντικότερη αύξηση της συγκέντρωσης των διαβρωτικών ενώσεων και με την αύξηση της θερμοκρασίας που δημιουργείται από τη καύση στον ασβεστοποιητή ουσιαστικά επιταχύνονται οι διαβρώσεις και η καταστροφή των πυριμάχων υλικών, μειώνοντας σημαντικά τη διάρκεια ζωής των επενδύσεων και οδηγώντας σε περισσότερα σταματήματα των μονάδων παραγωγής για την επισκευή ή/και αντικατάσταση των πυριμάχων.

2.8 Βιομηχανία πυριμάχων στον κόσμο και στην Ελλάδα

Η παγκόσμια αγορά πυριμάχων υλικών αυξήθηκε από 26,55 δισεκατομμύρια δολάρια το 2022 σε 27,91 δισεκατομμύρια δολάρια το 2023 με σύνθετο ετήσιο ρυθμό ανάπτυξης (CAGR) 5,1%. Αναμένεται να αυξηθεί στα 31,25 δισεκατομμύρια δολάρια το 2027 με CAGR 2,9%. Οι μεγαλύτερες αγορές πυριμάχων αφορούν κυρίως τις βιομηχανίες χάλυβα, τσιμέντου και γυαλιού με την πρώτη να απορροφά περίπου το 73% της παγκόσμιας παραγωγής. Αυτό σχετίζεται με την πληθώρα εφαρμογών τους σε όλους τους κλιβάνους, τους αντιδραστήρες και τα δοχεία που χρησιμοποιούνται κατά την παρασκευή του χάλυβα⁹¹. Στην Εικόνα 2.11 παρουσιάζεται η κατανομή του ποσοστού κατανάλωσης στις διαφορετικές βιομηχανίες στην παγκόσμια αγορά το έτος 2022^{3,92}.



Εικόνα 2.11: Συμμετοχή διαφορετικών βιομηχανιών στην κατανάλωση πυρίμαχων⁹².

Τα μορφοποιημένα πυρίμαχα-τούβλα αποτελούν μεγάλο μερίδιο της αγοράς (~60%) στη βιομηχανία μετάλλων και μη. Μπορούν να βρουν εφαρμογή στους περιστροφικούς κλιβάνους στην τσιμεντοβιομηχανία και γενικά η ζήτηση τους σχετίζεται με τη συχνή αντικατάστασή τους ώστε να πληρούν τις αρχικές απαιτήσεις. Από την άλλη τα άμορφα ή μονολιθικά πυρίμαχα χρησιμοποιούνται σε τμήματα κλιβάνων τσιμέντου, συνήθως στην έξοδο όπου η φθορά είναι μεγαλύτερη. Η αυξημένη τους ζήτηση οφείλεται στην ανάγκη για επενδύσεις των κλιβάνων εκεί που η τοποθέτηση μορφοποιημένων πυρίμαχων δεν είναι δυνατή λόγω περιορισμένου χώρου⁹².

Αν και ο πόλεμος Ρωσίας-Ουκρανίας διέκοψε τις πιθανότητες παγκόσμιας οικονομικής ανάκαμψης από την πανδημία του κορονοϊού, τουλάχιστον βραχυπρόθεσμα, η αύξηση ζήτησης σιδήρου και χάλυβα λόγω της αυξανόμενης κατασκευαστικής δραστηριότητας και της αυξανόμενης ζήτησης στην βιομηχανία αυτοκινήτων και σιδηροδρόμων, οδηγεί στην «εκ νέου» αύξηση ζήτησης πυρίμαχων υλικών^{91,92}.

Η παρούσα διδακτορική διατριβή έγινε σε συνεργασία με την εταιρεία Μαθιός Πυρίμαχα Α.Ε.. Ο όμιλος έχει με αντικείμενο εργασιών την παραγωγή και την κατασκευή πυρίμαχων υλικών, την παραγωγή χειροποίητης διακοσμητικής πέτρας και την εμπορία δομικών υλικών έχει καθιερωθεί στη διεθνή αγορά. Η Μαθιός Πυρίμαχα Α.Ε. ιδρύθηκε το 1890 και έχει εξελιχθεί σε μία από τις μεγαλύτερες παραγωγικές, εμπορικές και κατασκευαστικές μονάδες στο είδος της και η μοναδική στην Ελλάδα. Μέσω του τμήματος Έρευνας και Ανάπτυξης βρίσκεται σε διαρκή αναζήτηση νέων υλικών και καινοτόμων προϊόντων με όραμα την περαιτέρω ανάπτυξη και τον εκσυγχρονισμό της εταιρίας. Τέλος, είναι πιστοποιημένη σύμφωνα με το EN ISO 9001-2015⁹³.

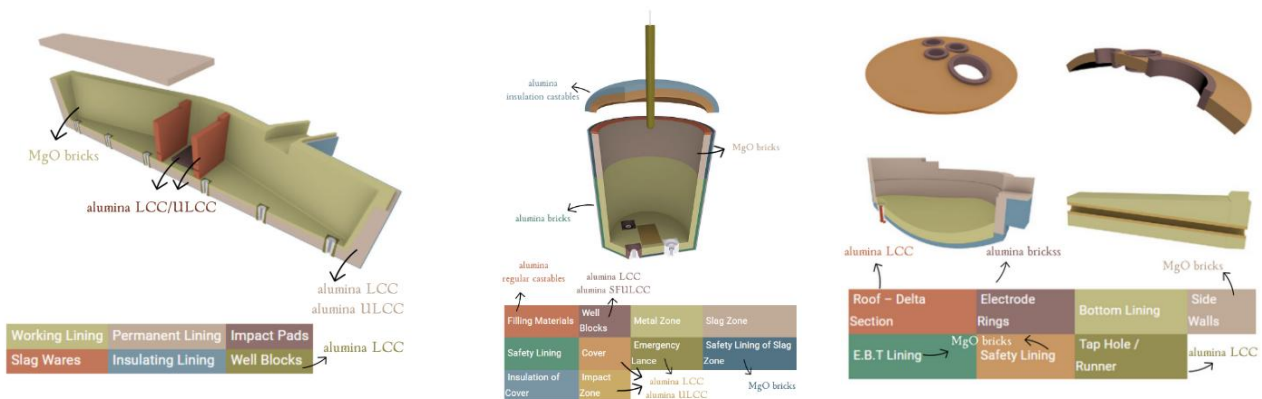
2.8.1 Μαθιός Πυρίμαχα στη βιομηχανία χάλυβα

Στη βιομηχανία χάλυβα η Μαθιός Πυρίμαχα παρέχει πυρίμαχα τούβλα, μονολιθικά, προκατασκευασμένα τμήματα καθώς και εξαρτήματα ειδικά σχεδιασμένα για την πυρίμαχη επένδυση μονάδων όπως των δοχείων τροφοδοσίας τηγμένου μετάλλου σε καλούπια χύτευσης (tundish), δοχείων μεταφοράς και έκχυσης τηγμένων μετάλλων (ladle of secondary metallurgy) και κλιβάνων ηλεκτρικού τόξου (electric arc furnace). Οι προκλήσεις που καλούνται να ανταπεξέλθουν τα πυρίμαχα αυτά είναι οι εξαιρετικά υψηλές θερμοκρασίες, οι θερμικοί αιφνιδιασμοί και η διείσδυση υγρού χάλυβα και σκωρίων. Σε αυτές τις περιπτώσεις και ανάλογα με την περιοχή εφαρμογής τους, χρησιμοποιούνται πυρίμαχα αλουμίνας LCC (low cement castables) με βάση τον μολύβδη, τον ανδαλουσίτη, τον βωξίτη, την πυροσυσσωματωμένη

αλουμίνα και το κορούνδιο, πυρίμαχα τούβλα αλουμίνας με βάση την πυρίμαχη άργιλο, το σαμότ, τον μουλίτη και τον βωξίτη, πυρίμαχα τούβλα αλουμίνας με βάση τον μουλίτη και τον βωξίτη, τούβλα μαγνησίτη με βάση τη μαγνησία και τον άνθρακα (σε ορισμένες περιπτώσεις και το οξείδιο του χρωμίου) κ.ά. Στην Εικόνα 2.12 φαίνονται αναλυτικά οι τύποι πυριμάχων που χρησιμοποιούνται σε κάθε τμήμα των αντίστοιχων μονάδων⁹³.

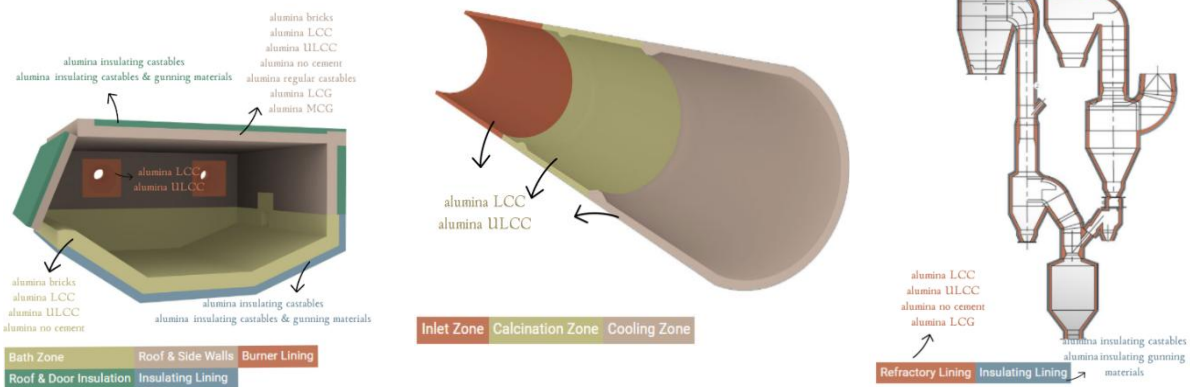
2.8.2 Μαθιός Πυρίμαχα στη βιομηχανία αλουμινίου

Στην πρωτογενή και δευτερογενή βιομηχανία αλουμινίου η παρουσία της Μαθιός Πυρίμαχα είναι σταθερή, προσφέροντας καινοτόμες λύσεις σε πυρίμαχα τούβλα, μονολιθικά, προκατασκευασμένα τμήματα καθώς και εξαρτήματα ειδικά σχεδιασμένα για την πυρίμαχη επένδυση μονάδων όπως τους κλιβάνους τήξης αλουμινίου (Tilting Melting Furnace), τους περιστροφικούς κλιβάνους έψησης αλουμίνας (Rotary Kiln Calcination of Alumina) και τους στατικούς κλιβάνους έψησης αλουμίνας (Static Furnace Calcination of Alumina). Οι προκλήσεις που καλούνται να ανταπεξέλθουν τα πυρίμαχα αυτά είναι οι θερμομηχανικές καταπονήσεις, οι θερμικοί αιφνιδιασμοί, η χημική διάβρωση από το τηγμένο αλουμίνιο, οι υψηλές θερμοκρασίες λειτουργίας των κλιβάνων. Ειδικά στους φούρνους τήξης αλουμινίου, τα πυρίμαχα στη ζώνη ρευστού μετάλλου (bath zone) υπόκεινται σε σημαντική χημική διάβρωση από το τηγμένο αλουμίνιο και τα κραματικά του στοιχεία, κυρίως το μαγνήσιο. Απαιτείται λοιπόν εξαιρετικά μεγάλη αντίσταση στη διείδυση ρευστού αλουμινίου η οποία επιτυγχάνεται με πυρίμαχες συνθέσεις στις οποίες προστίθενται ειδικές χημικές ενώσεις (anti-wetting agents) όπως το οξείδιο του βαρίου (BaO) για τη μείωση της διαβρεξιμότητας των πυριμάχων. Σε αυτές τις περιπτώσεις και ανάλογα με την περιοχή εφαρμογής τους, χρησιμοποιούνται πυρίμαχα αλουμίνας LCC (low cement castables) με βάση τον μουλίτη, τον ανδαλουσίτη και τον βωξίτη, πυρίμαχα αλουμίνας ULCC (ultra-low cement castables) με βάση τον βωξίτη, πυρίμαχα τούβλα αλουμίνας με βάση τον μουλίτη και τον βωξίτη καθώς και πυρίμαχα αλουμίνας LCC με βάση το σαμότ, το μουλίτη, τον ανδαλουσίτη, τον βωξίτη και το καρβίδιο του πυριτίου. Στην Εικόνα 2.13 φαίνονται αναλυτικά οι τύποι πυριμάχων που χρησιμοποιούνται σε κάθε τμήμα των αντίστοιχων μονάδων⁹³.



Εικόνα 2.12: Σχηματική αναπαράσταση διακριτών ζωνών πυριμάχων σε μονάδες στη βιομηχανία χάλυβα⁹³.

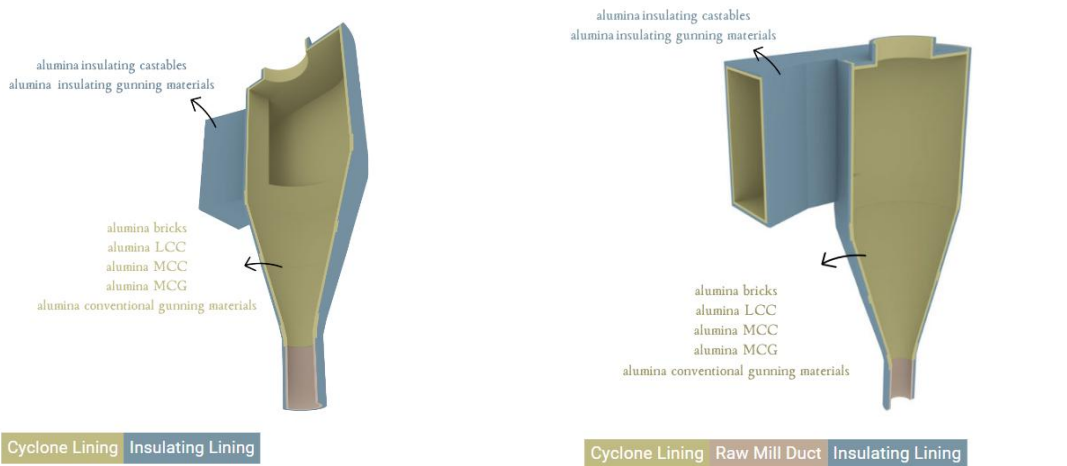
*LCC: Low Cement Castables, ULCC: Ultra Low Cement Castables.



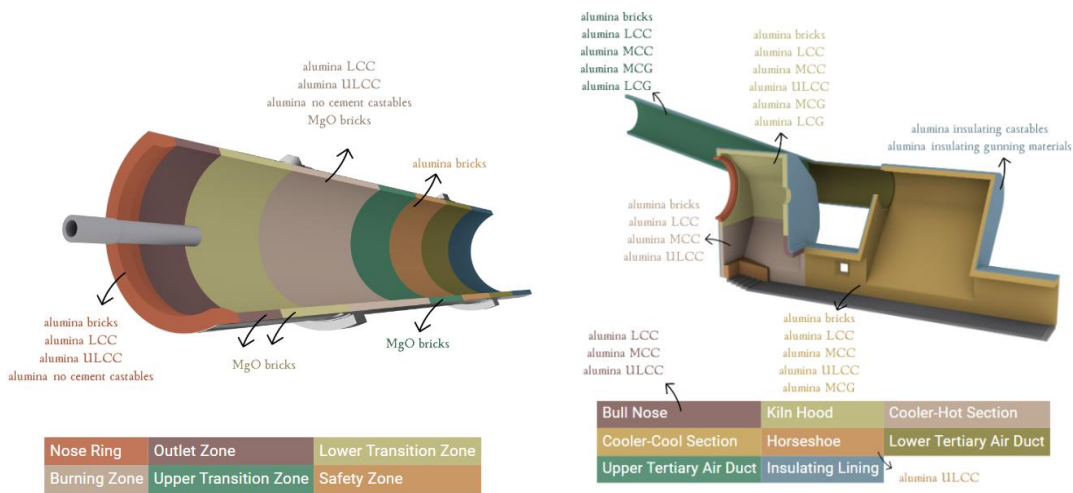
Εικόνα 2.13: Σχηματική αναπαράσταση διακριτών ζωνών πυριμάχων σε μονάδες στη βιομηχανία αλουμινίου⁹³. *LCC: Low Cement Castables, ULCC: Ultra Low Cement Castables, LCG: Low Cement Gunning Materials, MCG: Medium Cement Gunning Materials.

2.8.3 Μαθιός Πυρίμαχα στη βιομηχανία τσιμέντου

Στη βιομηχανία τσιμέντου η Μαθιός Πυρίμαχα παρέχει πυρίμαχα τούβλα, μονολιθικά, προκατασκευασμένα τμήματα καθώς και εξαρτήματα για προϊόντα όπως οι κυκλώνες (upper & lower cyclone), ο πυρωτής (calciner), ο περιστροφικός κλίβανος τσιμέντου (cement rotary kiln), ο ψύκτης και το κάλυμμα κλιβάνου (grate cooler & kiln hood). Οι κυκλώνες αποτελούν σημαντικό κομμάτι της προθέρμανσης στα εργοστάσια τσιμέντου. Τα πυρίμαχα υλικά του άνω κυκλώνα υπόκεινται σε χαμηλά θερμικά φορτία και εκτριβές σε αντίθεση με την περίπτωση των κάτω κυκλώνων. Σε αυτή την περίπτωση προτιμώνται υλικά με ειδικά πρόσθετα όπως ζirkονία (ZrO_2) και καρβίδιο του πυριτίου (SiC). Ο περιστροφικός κλίβανος τσιμέντου αποτελεί την καρδιά του εργοστασίου. Από τη μία πλευρά τροφοδοτείται ακατέργαστη πρώτη ύλη και από την άλλη βγαίνει κλίνκερ (στερεό υλικό που παράγεται κατά την κατασκευή τσιμέντου πορτλαντ) σε υψηλή θερμοκρασία. Αποτελείται από πολλές ζώνες με διαφορετικές απαιτήσεις από την πυρίμαχη επένδυση ωστόσο ως επί τω πλείστων καλούνται να ανταπεξέλθουν σε εξαιρετικά υψηλές θερμοκρασίες, χημική προσβολή και μηχανικές καταπονήσεις. Μετά την έξοδο από τον κλίβανο, το κλίνκερ οδηγείται στον ψύκτη. Σε αυτές τις περιπτώσεις και ανάλογα με την περιοχή εφαρμογής τους, χρησιμοποιούνται διαφορετικοί τύποι πυριμάχων όπως φαίνονται στις Εικόνα 2.14 και Εικόνα 2.15⁹³.



Εικόνα 2.14: Σχηματική αναπαράσταση διακριτών ζωνών πυριμάχων στις μονάδες άνω (αριστερά) κάτω (δεξιά) κυκλώνα στη βιομηχανία τσιμέντου⁹³. *LCC: Low Cement Castables, MCC: Medium Cement Castables, MCG: Medium Cement Gunning Materials.



Εικόνα 2.15: Σχηματική αναπαράσταση διακριτών ζωνών πυριμάχων στις μονάδες περιστροφικού κλιβάνου (αριστερά), ψύκτη και καλύμματος (δεξιά) στη βιομηχανία τσιμέντου⁹³. *LCC: Low Cement Castables, ULCC: Ultra Low Cement Castables, MCC: Medium Cement Castables, LCG: Low Cement Gunning Materials, MCG: Medium Cement Gunning Materials.

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 3: ΣΚΟΠΟΣ ΔΙΔΑΚΤΟΡΙΚΗΣ ΔΙΑΤΡΙΒΗΣ

Γίνεται φανερό πως τα πυρίμαχα υλικά, είναι μια κατηγορία υλικών που χρησιμοποιούνται από τους ανθρώπους εδώ και πάρα πολλά χρόνια. Οι πολλαπλές τους χρήσεις στον βιομηχανικό τομέα οδήγησε στη συνεχή ανάπτυξή τους, ωστόσο μέχρι και σήμερα οι απαιτήσεις παραμένουν αυξημένες όσον αφορά την ποιότητα και την αποδοτικότητα της πυρίμαχης επένδυσης. Για την αντιμετώπιση των αυξημένων απαιτήσεων που τίθενται πλέον, η βιομηχανία των πυριμάχων χρειάζεται την ανάπτυξη νέων, υψηλής τεχνολογίας, προϊόντων και η χρήση της νανοτεχνολογίας ανοίγει νέους ορίζοντες στο κομμάτι των ερευνών προκειμένου να αναπτυχθούν πυρίμαχα με καλύτερες ιδιότητες, αυξημένες αποδόσεις και μεγαλύτερο χρόνο ζωής.

Σκοπός της παρούσας διδακτορικής διατριβής είναι η ανάπτυξη καινοτόμων αλουμινοπυριτικών και μαγνησιακών πυρίμαχων υλικών όπου κοινές κεραμικές πρώτες ύλες εμπορικών συστάσεων συνδυάστηκαν με πρόσθετα ανόργανα νανοσωματίδια οξειδίων (πυριτία, αλουμίνα, τιτανία κτλ.) με στόχο υλικά που παρουσιάζουν βελτιωμένες ιδιότητες όπως: βέλτιστη πορώδη δομή, υψηλή θερμομηχανική συμπεριφορά, αντίσταση σε διάβρωση αλλά και να απαιτούν ελάχιστο χρόνο προθέρμανσης. Η παρασκευή των νανοσωματιδίων έγινε με χρήση σύγχρονων μεθοδολογιών διασφαλίζοντας την υψηλή τους ποιότητα, χαμηλό κόστος και δυνατότητα παραγωγής σε μεγάλες ποσότητες. Τα νανοσωματίδια χρησιμοποιήθηκαν σε μορφή σκόνης αλλά και σε μορφή κολλοειδούς αιωρήματος (νανοσίλικα) ώστε να πληρώσουν κενά κατά το στάδιο της μορφοποίησης, να επιταχύνουν και να μειώσουν τη θερμοκρασία των αντιδράσεων που λαμβάνουν χώρα κατά την έψηση των κεραμικών και να οδηγήσουν σε επί τόπου (in situ) ανάπτυξη νέων ενδιαφέρουσων μικροδομών οι οποίες θα ενισχύσουν τις ιδιότητες των τελικών πυρίμαχων δοκιμίων.

α) Σύνθεση νανοϋλικών με χημικές μεθόδους

Πρώτο στάδιο της διατριβής ήταν η σύνθεση νανοσωματιδίων (SiO_2 , Al_2O_3 , MgO , BaSO_4) με χρήση χημικών μεθόδων και ο χαρακτηρισμός τους όπως παρουσιάζονται στα Κεφάλαια 4 και 5 αντίστοιχα.

Η παρασκευή νανοσωματιδίων οξειδίου του πυριτίου έγινε με τη μέθοδο Stöber, μέσω υδρόλυσης αλκοξειδίων του πυριτίου και επακόλουθη συμπύκνωση του πυριτικού οξέος σε αλκοολικά διαλύματα παρουσία αμμωνίας ως καταλύτη. Ο προσδιορισμός του μεγέθους των νανοσωματιδίων και της διασποράς τους έγινε με χρήση της τεχνικής Δυναμική Σκέδαση Φωτός (DLS). Επίσης, το μέγεθος και η τυχόν ύπαρξη συσσωματωμάτων προσδιορίστηκε μέσω Μικροσκοπίας Ατομικής Δύναμης (AFM) και Ηλεκτρονικής Μικροσκοπίας Διέλευσης (TEM) ενώ τα δομικά τους χαρακτηριστικά μελετήθηκαν μέσω φασματοσκοπίας υπερύθρου-FTIR. Η παρασκευή νανοσωματιδίων οξειδίου του αργιλίου έγινε μέσω της κλασσικής μεθόδου λύματος-πηκτής (sol-gel) και ο χαρακτηρισμός έγινε μέσω Περίθλασης Ακτίνων-X (XRD) καθώς και με χρήση Ηλεκτρονικής Μικροσκοπίας Διέλευσης (TEM). Η σύνθεση νανοσωματιδίων οξειδίου του μαγνησίου και θεικού βαρίου έγινε μέσω της μεθόδου χημικής καταβύθισης. Ο προσδιορισμός του μεγέθους των νανοσωματιδίων και της διασποράς τους έγινε με χρήση της τεχνικής Δυναμική Σκέδαση Φωτός (DLS). Επίσης, το μέγεθος και η τυχόν ύπαρξη συσσωματωμάτων προσδιορίστηκε μέσω Ηλεκτρονικής Μικροσκοπίας Διέλευσης (TEM) ενώ πραγματοποιήθηκε και χαρακτηρισμός τους μέσω Περίθλασης Ακτίνων-X (XRD).

β) Σύνθεση νανοϋλικών με χρήση μικροκυμάτων

Δεύτερο στάδιο της διατριβής αποτέλεσε η σύνθεση νανοσωματιδίων (TiO_2 , SiC) με υποβοήθηση μικροκυμάτων και ο χαρακτηρισμός τους όπως παρουσιάζονται στα Κεφάλαια 4 και 5 αντίστοιχα. Όπως αναφέρθηκε και παραπάνω η χρήση των μικροκυμάτων στις μεθόδους σύνθεσης νανοσωματιδίων είναι μια αναδυόμενη τεχνική με πολλά πλεονεκτήματα σε σύγκριση με τις συμβατικές μεθόδους χημικής σύνθεσης.

Σε όλες τις συνθέσεις νανοσωματιδίων έγινε χρήση του αντιδραστήρα μικροκυμάτων flexiWAVE της εταιρείας Milestone όπου οι πρώτες ύλες τοποθετήθηκαν ισόποσα σε δοχεία υψηλής πίεσης (αυτόκλειστα) με εσωτερική επένδυση τεφλόν (Teflon). Κατά τη διάρκεια των πειραμάτων σύνθεσης υπήρχε πλήρης έλεγχος των συνθηκών πίεσης και θερμοκρασίας μέσα στα αυτόκλειστα. Ο χαρακτηρισμός των νανοσωματιδίων έγινε μέσω Περίθλασης Ακτίνων-X (XRD), φασματοσκοπίας υπερύθρου-FTIR και Ηλεκτρονικής Μικροσκοπίας Διέλευσης (TEM).

Με παρόμοια μέθοδο αλλά με χρήση συμβατικού φούρνου μικροκυμάτων έγινε σύνθεση νανοσωματιδίων καρβιδίου του πυριτίου (SiC). Απαραίτητη κρίθηκε η έκπλυση των νανοσωματιδίων με ισχυρά οξέα καθώς και η τελική τους έψηση σε υψηλή θερμοκρασία για μικρό χρονικό διάστημα. Ο χαρακτηρισμός των νανοσωματιδίων έγινε μέσω Περίθλασης Ακτίνων-X (XRD) και Ηλεκτρονικής Μικροσκοπίας Διέλευσης (TEM) καθώς και μέσω φασματοσκοπίας υπερύθρου-FTIR και Raman.

γ) Ανάπτυξη πυριμάχων μαγνησίας-άνθρακα με μείωση του ποσοστού γραφίτη

Τρίτο στάδιο της διατριβής αποτέλεσε η παρασκευή πυριμάχων μαγνησίας-άνθρακα με μείωση του ποσοστού γραφίτη από 10% σε 6% με επιπρόσθετη χρήση υγρής και στερεής ρητίνης όπως παρουσιάζεται στο Κεφάλαιο 4. Ενώ στο παρελθόν τα υψηλά ποσοστά άνθρακα (γραφίτη) στα μαγνησιακά πυρίμαχα αποτελούσαν δεδομένο η άμεση οξείδωση του σε υψηλές θερμοκρασίες και οξειδωτικά περιβάλλοντα αποτέλεσε μειονέκτημα που απασχόλησε ιδιαίτερα την ερευνητική κοινότητα.

Η μεθοδολογία που ακολουθήθηκε περιλαμβάνει την εργαστηριακή παρασκευή πρότυπων δειγμάτων ακολουθώντας τα κλασσικά στάδια της ανάμειξης πρώτων υλών για δημιουργία ομογενούς μείγματος, μορφοποίηση σε καλούπι με άσκηση μονοαξονικής πίεσης, ανάπτυξη μηχανικών αντοχών με θέρμανση των ωμών πυριμάχων ($200\text{ }^\circ\text{C}/1\text{h}$) και έψηση/ενανθράκωση ($1400\text{ }^\circ\text{C}/3\text{h}$) σε αναγωγική ατμόσφαιρα. Η αξιολόγηση των δοκιμίων έγινε με προσδιορισμό των φυσικών τους χαρακτηριστικών (πυκνότητα, πορώδες, ποσοστό απορρόφησης νερού κ.ά.) με τη μέθοδο του Αρχιμήδη, μελέτη της μηχανικής τους συμπεριφοράς προσδιορίζοντας την αντοχή τους σε θλίψη και κάμψη και μελέτη της οξείδωσης τους (Κεφάλαιο 6).

δ) Ανάπτυξη πυριμάχων μαγνησίας-άνθρακα με προσθήκη νανοσωματιδίων οξειδίου του αργιλίου και τιτανίου

Τέταρτο στάδιο της διατριβής ήταν η προσθήκη νανοσωματιδίων οξειδίου του αργιλίου και τιτανίου στα πυρίμαχα μαγνησίας-άνθρακα όπως παρουσιάζεται στο Κεφάλαιο 4. Αφορμή αποτέλεσε η μελέτη των S. Ghasemi et. al. με τη μεμονωμένη προσθήκη των νανοσωματιδίων στην κεραμική δομή και η ενίσχυση των φυσικών και μηχανικών τους ιδιοτήτων. Ενδιαφέρον λοιπόν αποτέλεσε το αν θα συνεχιστεί αυτή η εξαιρετική δράση των νανοπρόσθετων στην κεραμική δομή με την ταυτόχρονη και αναλογική προσθήκη τους στα πυρίμαχα μαγνησίας-άνθρακα.

Η μεθοδολογία που ακολουθήθηκε περιλαμβάνει την εργαστηριακή παρασκευή πρότυπων δειγμάτων ακολουθώντας τα κλασσικά στάδια της ανάμειξης πρώτων υλών για δημιουργία ομογενούς μείγματος, μορφοποίηση σε καλούπι με άσκηση μονοαξονικής πίεσης, ανάπτυξη μηχανικών αντοχών με θέρμανση των ωμών πυριμάχων (200 °C/1h) και έψηση/ενανθράκωση (1400 °C/3h) σε αναγωγική ατμόσφαιρα. Σημαντικός παράγοντας κατά την σύνθεση των δοκιμίων είναι η καλή διασπορά των νανοσωματιδίων μέσα στο κεραμικό, με αποφυγή εμφάνισης συσσωματωμάτων. Για αυτό το σκοπό το μείγμα νανοσωματιδίων τοποθετήθηκε σε πλανητικό σφαιρόμυλο μαζί με τον γραφίτη. Η αξιολόγηση των δοκιμίων έγινε με προσδιορισμό των φυσικών τους χαρακτηριστικών (πυκνότητα, πορώδες, ποσοστό απορρόφησης νερού κ.ά.) με τη μέθοδο του Αρχιμήδη, μελέτη της μηχανικής τους συμπεριφοράς προσδιορίζοντας την αντοχή τους σε θλίψη και κάμψη και μελέτη της οξειδωσης και της διάβρωσης τους (Κεφάλαιο 6).

ε) Αξιολόγηση βιομηχανικών αλουμινοπυριτικών πυριμάχων με προσθήκη νανοπρόσθετων μετά τη διάβρωση τους με σκωρίες και τήγμα αλουμινίου

Πέμπτο στάδιο της διατριβής είναι η προσθήκη νανοσωματιδίων σε βιομηχανικά αλουμινοπυριτικά πυρίμαχα με στόχο την κατανόηση της επίδρασης τους σε βιομηχανικό επίπεδο και υπό τις πραγματικές συνθήκες λειτουργίας των υλικών αυτών. Σημαντική είναι η μελέτη και η εύρεση των φάσεων που προκύπτουν με την παρουσία των νανοπρόσθετων και πως επηρεάζουν το πυρίμαχο όταν αυτό έρθει σε επαφή με τηγμένο κράμα αλουμινίου ή και διάφορες σκωρίες και ποιες είναι οι αντιδράσεις που λαμβάνουν χώρα στην ζώνη αντίδρασης (Κεφάλαιο 7).

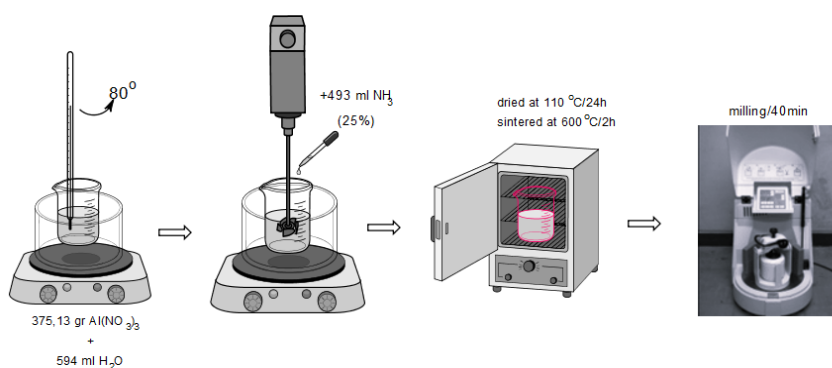
Συνοψίζοντας τα παραπάνω, στην εργασία αυτή παρασκευάστηκαν και χαρακτηρίστηκαν νανοσωματίδια με χρήση χημικών μεθόδων καθώς και με χρήση μικροκυμάτων. Επίσης, έγινε ανάπτυξη και αξιολόγηση σε εργαστηριακό επίπεδο πυριμάχων μαγνησίας-άνθρακα με μείωση ποσοστού γραφίτη στο 6% καθώς και προσθήκη στην κεραμική δομή νανοσωματιδίων οξειδίου του αργιλίου και τιτανίου με στόχο την κατανόηση της επίδρασης τους στις φυσικές και μηχανικές ιδιότητες των πυριμάχων και την επίδραση τους σε δοκιμές οξειδωσης και διάβρωσης. Τέλος, έγινε αξιολόγηση βιομηχανικών αργιλοπυριτικών πυριμάχων μαζών, γρήγορης προθέρμανσης, καθώς και πυριμάχων τούβλων με προσθήκη νανοπρόσθετων, με ιδιότητες που πρέπει να καλύπτουν τις συνδυασμένες θερμομηχανικές και κυρίως χημικές διαβρώσεις, οι οποίες αναπτύσσονται στους κλιβάνους τήξης αλουμινίου της βιομηχανίας αλουμινίου καθώς και στις μονάδες παραγωγής τσιμέντου. Με την ανάπτυξη και εφαρμογή των καινοτόμων αυτών πυριμάχων υλικών θα μειωθεί σημαντικά ο απαιτούμενος χρόνος προθέρμανσής τους, με πολύ σημαντικό οικονομικό όφελος κυρίως από τη μείωση της διαφυγής παραγωγής των κλιβάνων/μονάδων, τη μείωση των καυσίμων που απαιτούνται για τη προθέρμανση καθώς και από τη σχετική μείωση των εκπομπών CO₂.

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 4: ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ

4.1 Εργαστηριακές δοκιμές- Σύνθεση νανοσωματιδίων

4.1.1 Σύνθεση νανοσωματιδίων οξειδίου του αργιλίου (Al_2O_3 nanoparticles)

Για την σύνθεση νανοσωματιδίων οξειδίου του αργιλίου (αλουμίνα) ακολουθήθηκε η κλασική μέθοδος λύματος-πηκτής (sol-gel). Πιο συγκεκριμένα, ως πρόδρομο αντιδραστήριο χρησιμοποιήθηκε το νιτρικό αλουμίνιο $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$, το οποίο διαλύθηκε σε περίσσεια νερού με τη χρήση μηχανικού αναδευτήρα. Στη συνέχεια, διάλυμα αμμωνίας 25% v.v. προστέθηκε στάγδην στο διάλυμα του νιτρικού αλουμινίου και κατ' αυτόν τον τρόπο πραγματοποιήθηκε κατάλυση και σχηματισμός της γέλης (gel). Η αντίδραση πραγματοποιήθηκε σε υδατόλουτρο με σταθερή θερμοκρασία 80°C σε ατμοσφαιρική πίεση όπου η γέλη παρέμεινε για μία ώρα. Στο προκύπτον πήκτωμα ακολούθησε ξήρανση στο πυριαντήριο στους 110°C για περίπου 24 ώρες και στη συνέχεια υπέστη έγνηση στους 600°C για 2 ώρες με ρυθμό ανόδου $2^\circ\text{C}/\text{min}$. Επιπλέον, έχοντας ως στόχο τη μείωση της συσσωμάτωσης της νάνο-σκόνης πραγματοποιήθηκε ένσφαιρη λειοτριβήση σε πλανητικό σφαιρόμυλο άλεσης για 40 min (Εικόνα 4.1).



Εικόνα 4.1: Σχεδιαγραμματική απεικόνιση της διαδικασίας σύνθεσης νανοσωματιδίων οξειδίου του αργιλίου.



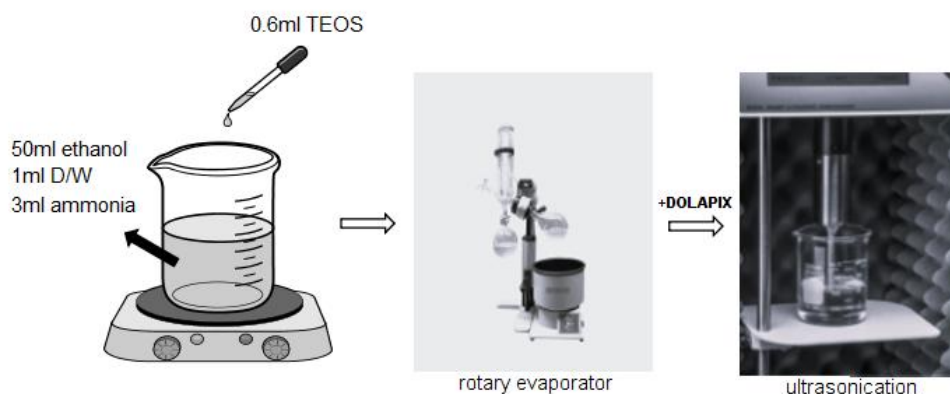
Εικόνα 4.2: (αριστερά) Μηχανική ανάδευση γέλης, (δεξιά) Πύκτωμα που προέκυψε, πριν την ξήρανσή του.



Εικόνα 4.3: Νανοδομημένα οξειδίου του αλουμινίου μετά τους 600 °C και πριν τη λειοτρίβιση.

4.1.2 Σύνθεση νανοδομημένων οξειδίου του πυριτίου (SiO₂ nanoparticles)

Η σύνθεση νανοδομημένων οξειδίου του πυριτίου (πυριτία) έγινε με χρήση της μεθόδου Stöber. Η διαδικασία Stöber χρησιμοποιείται για την παρασκευή νανοδομημένων διοξειδίου του πυριτίου, μέσω υδρόλυσης αλκοξειδίων του πυριτίου και επακόλουθη συμπύκνωση του πυριτικού οξέος σε αλκοολικά διαλύματα που χρησιμοποιούν αμμωνία ως καταλύτη. Σε μια τυπική σύνθεση νανοδομημένων πυριτίας, σε 50 ml μεθανόλης, προστέθηκε 1 ml απεσταγμένο νερό και 3 ml αμμωνίας (25%). Στη συνέχεια, στάγδην και με ρυθμό 1 σταγόνα ανά 3 δευτερόλεπτα, προστίθεται 0,6 ml ορθοπυριτικός τετρααιθυλεστέρας υπό ταχεία ανάδευση σε θερμοκρασία περιβάλλοντος και το μείγμα παρέμεινε υπό χαμηλή ταχύτητα ανάδευσης για 12-16 ώρες (Εικόνα 4.4).



Εικόνα 4.4: Σχεδιαγραμματική απεικόνιση της διαδικασίας σύνθεσης νανοδομημένων οξειδίου του πυριτίου.

Το υλικό που προέκυψε τοποθετήθηκε σε περιστροφικό εξατμιστή (rotary evaporator) προκειμένου να γίνει εξάτμιση του διαλύτη από το προκύπτον αιώρημα και να αυξηθεί η συγκέντρωση των νανοδομημένων οξειδίου του πυριτίου. Στόχος είναι να ληφθεί αιώρημα νανοδομημένων οξειδίου του πυριτίου.

του πυριτίου συγκεκριμένης συγκέντρωσης διότι η πλήρη ξήρανση οδηγεί στο σχηματισμό συσσωματωμάτων. Δύο είδη περιστροφικών εξατμιστών χρησιμοποιήθηκαν όπως φαίνονται στην Εικόνα 4.5. Ο πρώτος είναι ο RE-2010 της Biobase όπου για να επιτευχθεί κενό χρησιμοποιείται ροή νερού (βρύση) και ο δεύτερος ο EV400 της LabTech όπου διαθέτει δική του αντλία κενού (Vacuum Pump VP18 PLUS) και chiller για τη ρύθμιση της θερμοκρασίας του νερού που διέρχεται από τον ψύκτη για καλύτερη υγροποίηση του εξατμισμένου διαλύτη (Chiller SMART).



Εικόνα 4.5: (αριστερά) Ο περιστροφικός εξατμιστής RE-2010 της Biobase, (δεξιά) Ο περιστροφικός εξατμιστής EV400 της LabTech με αντλία κενού (Vacuum Pump VP18 PLUS) και το chiller (Chiller SMART H50-500).

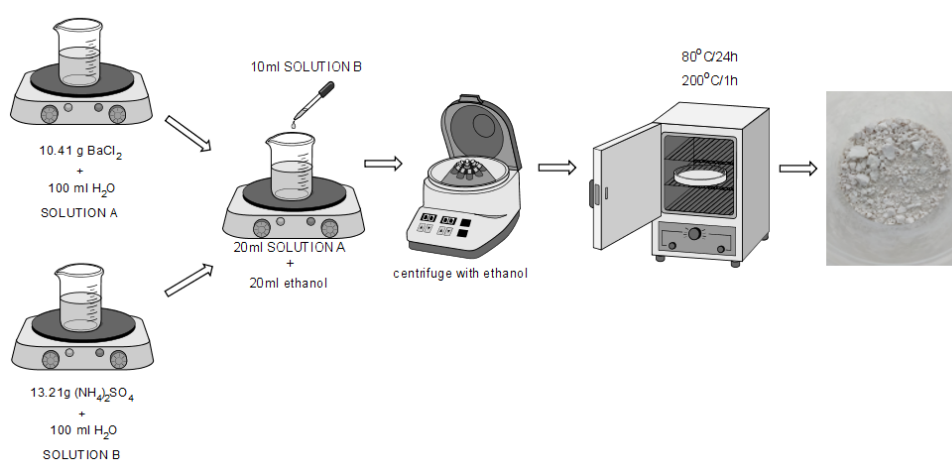


Εικόνα 4.6: (αριστερά) Αρχικό αιώρημα νανοσωματιδίων πυριτίας πριν τη χρήση περιστροφικού εξατμιστή, (δεξιά) Τελικό αιώρημα νανοσωματιδίων πυριτίας με χρήση διασπορέα όπως στάλθηκε στην εταιρεία Μαθιός Πυρίμαχα Α.Ε..

Το pH του αιωρήματος πριν την εξάτμιση του διαλύτη είναι ~10. Το τελικό pH του συμπυκνωμένου αιωρήματος μετρήθηκε ~8. Με τη χρήση του περιστροφικού εξατμιστή, για την συμπύκνωση του διαλύματος, είναι δυνατή η συγκέντρωση και εκ νέου χρησιμοποίηση του διαλύτη για σύνθεση νέων νανοσωματιδίων πυριτίας. Παράλληλα επιτυγχάνεται και η μείωση της βασικότητας της κolloειδούς πυριτίας. Για την καλύτερη διασπορά των νανοσωματιδίων στο αιώρημα έγινε χρήση του διασπορέα “Dolarix” (dispersant) και για την καλύτερη ενσωμάτωση του διασπορέα και τη διάσπαση συσσωματωμάτων έγινε εφαρμογή υπερήχων (ultra-sonication).

4.1.3 Σύνθεση νανοσωματιδίων θειικού βαρίου (BaSO_4 nanoparticles)

Η σύνθεση των νανοσωματιδίων θειικού βαρίου πραγματοποιήθηκε με τη μέθοδο της χημικής καταβύθισης από διάλυμα αιθανόλης-(EtOH) / BaCl_2 σε αναλογία κατά όγκο (v:v) 1 με τη σταδιακή προσθήκη διαλύματος $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ σε θερμοκρασία δωματίου. Πιο συγκεκριμένα, παρασκευάστηκε διάλυμα χλωριούχου βαρίου (BaCl_2) 0,5 M διαλύοντας 10,41 gr BaCl_2 σε 100 ml απεσταγμένο νερό. Επίσης, παρασκευάστηκε διάλυμα θειικού αμμωνίου διαλύοντας 13,21 gr $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ σε 100 ml απεσταγμένο νερό. Στη συνέχεια, σε 20 ml διαλύματος BaCl_2 (0,5 M) προστέθηκαν 20 ml αιθανόλης και έπειτα στάγδην, 20 ml διαλύματος $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ (1 M) με ρυθμό 1 σταγόνα ανά 3 δευτερόλεπτα σε θερμοκρασία περιβάλλοντος (Εικόνα 4.7).



Εικόνα 4.7: Σχεδιαγραμματική απεικόνιση της διαδικασίας σύνθεσης νανοσωματιδίων θειικού βαρίου.

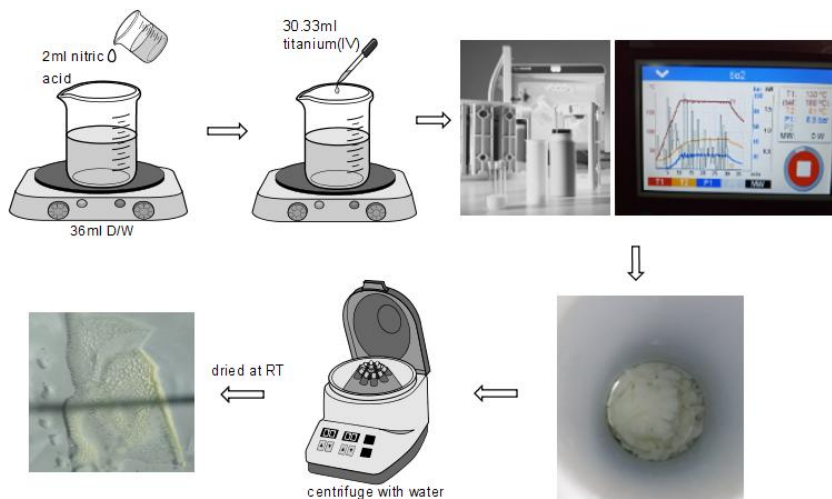
Λευκό ίζημα καταβυθίστηκε το οποίο διαχωρίστηκε με φυγοκέντρηση και εκπλύθηκε με αιθανόλη. Τέλος, ακολούθησε ξήρανση στους 80 °C και έψηση για 1 ώρα στους 200 °C (με ρυθμό 5 °C ανά λεπτό) για να παραχθούν τα τελικά νανοσωματίδια θειικού βαρίου (Εικόνα 4.8).



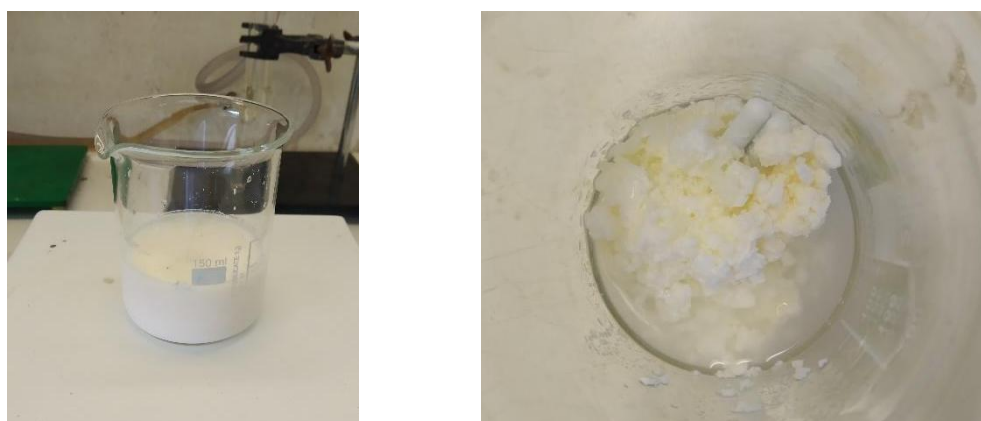
Εικόνα 4.8: (αριστερά) Φυγόκεντρος της εταιρείας Hermle, (δεξιά) Νανοσωματίδια θειικού βαρίου μετά την έψηση στους 200 °C.

4.1.4 Σύνθεση νανοδομημένων οξειδίων του τιτανίου (TiO₂ nanoparticles)

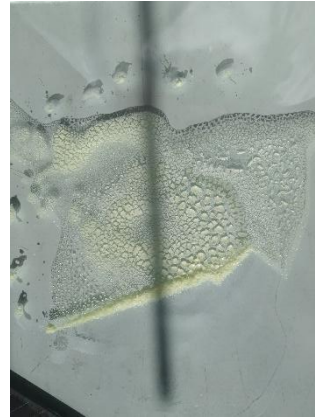
Η σύνθεση νανοδομημένων οξειδίων του τιτανίου (τιτανία) πραγματοποιήθηκε μέσω της μεθόδου λύματος-πηκτής (sol-gel) με υποβοήθηση μικροκυμάτων. Η διαδικασία που ακολουθήθηκε για την τυπική σύνθεση των δειγμάτων όπως φαίνεται στην Εικόνα 4.9 είναι η εξής: σε 36 ml αποσταγμένου νερού διαλύθηκαν 2 ml νιτρικού οξέος υπό ανάδευση. Στη συνέχεια, προστέθηκαν σταγόνη 30,33 ml από αλκοξείδιο του τιτανίου (titanium (IV) isopropoxide (97%)) με ανάδευση 700 rpm για 30 λεπτά. Εν συνεχεία, το sol τοποθετήθηκε ισόποσα στα αυτόκλειστα από Teflon του αντιδραστήρα μικροκυμάτων. Σε 10 λεπτά η θερμοκρασία φτάνει στους 180 °C όπου παρέμεινε για 20 λεπτά με συνεχή έλεγχο θερμοκρασίας και πίεσης (Max ~23 bar). Το τελικό υλικό φυγοκεντρήθηκε και εκπλύθηκε με απεσταγμένο νερό και αφέθηκε προς ξήρανση σε θερμοκρασία δωματίου.



Εικόνα 4.9: Σχεδιαγραμματική απεικόνιση της διαδικασίας σύνθεσης νανοδομημένων οξειδίων του τιτανίου με μικροκύματα.



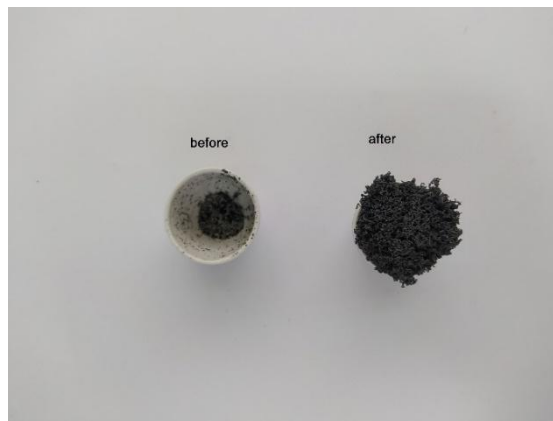
Εικόνα 4.10: (αριστερά) Το πήκτωμα πριν τα μικροκύματα, (δεξιά) Το πήκτωμα μετά τα μικροκύματα.



Εικόνα 4.11: (αριστερά) Νανοσωματίδια πριν την ξήρανση σε θερμοκρασία δωματίου, (δεξιά) Νανοσωματίδια μετά την ξήρανση.

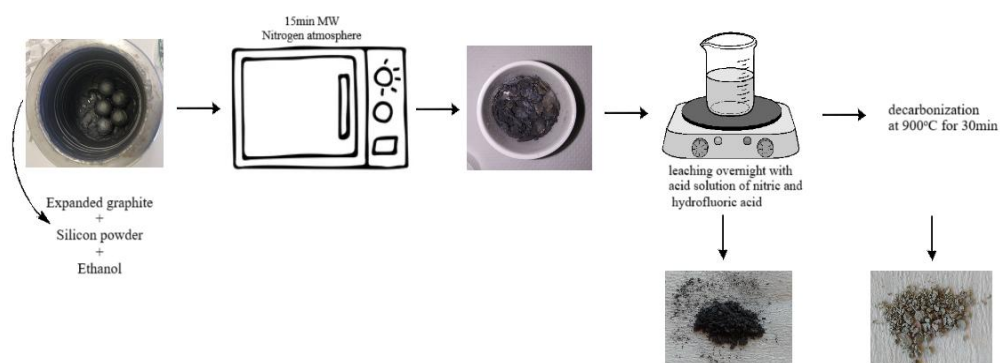
4.1.5 Σύνθεση νανοσωματιδίων καρβιδίου του πυριτίου (SiC nanoparticles)

Για την παρασκευή νανοσωματιδίων καρβιδίου του πυριτίου αρχικά παρασκευάστηκε διογκωμένος γραφίτης (EG) με χρήση διογκώσιμου εμπορικού γραφίτη της Sigma-Aldrich (Εικόνα 4.12) σε φούρνο μικροκυμάτων. Ο διογκώσιμος γραφίτης τοποθετήθηκε σε συμβατικό φούρνο μικροκυμάτων για 90s σε ισχύ 700W για να παραχθεί ο διογκωμένος γραφίτης (EG) (Εικόνα 4.12). Επιτεύχθηκε μεγάλη διόγκωση σε επιθυμητό βαθμό ενώ παράλληλα δεν υπήρξε μεγάλη παραγωγή αερίων οξέων κατά την έκθεση στα μικροκύματα ή ανάφλεξη αερίων εντός του φούρνου.



Εικόνα 4.12: (αριστερά) Διογκώσιμος εμπορικός γραφίτης της εταιρείας: Sigma-Aldrich, (δεξιά) Διογκώσιμος γραφίτης πριν και μετά τη διόγκωση.

Στη συνέχεια, διογκωμένος γραφίτης και πυρίτιο σε αναλογία 3:1 κατά βάρος τοποθετήθηκαν στον πλανητικό μύλο με 15 ml αιθανόλης για 4 ώρες. Ακολούθησε ξήρανση στους 80 °C ενώ τελικά τοποθετήθηκαν σε χωνευτήριο πορσελάνης και έγινε θέρμανση σε φούρνο μικροκυμάτων για 15 λεπτά σε ατμόσφαιρα αζώτου. Προκειμένου να απομακρυνθούν υπολείμματα γραφίτη, πυριτίου και οξειδίων το τελικό προϊόν εκπλύθηκε με χρήση οξέων (5 ml απεσταγμένο νερό με 3 ml νιτρικό οξύ (30%) και 2 ml υδροφθόριο (20%)) και παρέμεινε υπό ανάδευση για 24 ώρες. Έπειτα έγινε διήθηση υπό κενό με κεραμικό φίλτρο, ξηράνθηκε στο πυριαντήριο στους 80 °C και ψήθηκε στους 900 °C με ρυθμό ανόδου 10 °C ανά λεπτό για μισή ώρα (Εικόνα 4.13).



Εικόνα 4.13: Σχεδιαγραμματική απεικόνιση της διαδικασίας σύνθεσης νανοσωματιδίων καρβιδίου του πυριτίου με μικροκύματα.



Εικόνα 4.14: (αριστερά) Εκπλύσεις με νιτρικό και υδροφθορικό οξύ, (κέντρο) Εκπλυμένο καρβίδιο του πυριτίου πριν την έψηση στους 900°C (δεξιά) Καρβίδιο του πυριτίου μετά την έψηση στους 900°C.

4.2 Εργαστηριακές δοκιμές- Παρασκευή πυριμάχων μαγνησίας-άνθρακα

4.2.1 Παρασκευή πυριμάχων μαγνησίας-άνθρακα με μείωση ποσοστού άνθρακα

Στα πυρίμαχα που παρασκευάστηκαν, το ποσοστό του άνθρακα (περιέχεται στις πρώτες ύλες ως γραφίτης ή ρητίνη) μειώθηκε προκειμένου να μελετηθεί η επίδραση αυτής της μείωσης στα μαγνησιακά πυρίμαχα. Παρασκευάστηκαν δείγματα μαγνησίας με αρχικό περιεχόμενο σε άνθρακα 10% κ.β. (δείγματα αναφοράς) και συγκρίθηκαν με τα δείγματα που παρασκευάστηκαν έχοντας περιεχόμενο σε άνθρακα ~6% κ.β.. Στον Πίνακα 4.1 αναγράφονται οι αναλογίες και τα χαρακτηριστικά των πρώτων υλών και των προσθέτων που χρησιμοποιήθηκαν για τη σύνθεση των πυριμάχων δοκιμών μαγνησίας-άνθρακα.

Πίνακας 4.1: Αναλογίες πρώτων υλών για την παρασκευή μαγνησιακών πυριμάχων (Batch composition)

Πρώτες ύλες (μέγεθος κόκκων)	Περιεχόμενο (% κ.β.) πρώτων υλών στα δείγματα	
	S-1	S-2
Magnesia (3-5 mm)	3,5	3,68
Magnesia (1-3 mm)	30	31,58
Magnesia (0.5-1 mm)	14	14,74
Magnesia (0-0.5 mm)	20	21,05
Magnesia (200 mesh)	22,5	23,7
Fine-grained graphite	5	3
Coarse graphite	5	3
Novolac Resin	1,5	1,5
Resol Resin	5	5
Al metal powder	0,5	0,5
Boron carbide powder	0,5	0,5

Η διαδικασία ενσωμάτωσης των πρώτων υλών για την παραγωγή των πυριμάχων δοκιμίων είναι η ακόλουθη:

Πρώτα οι μαγνησίες μεγαλύτερης κοκκομετρίας αναμείχθηκαν, με εργαστηριακό αναμικτήρα, για ένα λεπτό, στη συνέχεια προστέθηκαν τα δύο είδη γραφίτη (λεπτόκοκκος και χονδρόκοκκος), η σκόνη αλουμινίου, το καρβίδιο του βορίου, η ρητίνη novolac καθώς και μέρος της υγρής ρητίνης. Το μείγμα αφέθηκε προς ανάμειξη για πέντε λεπτά και στη συνέχεια προστέθηκε η υπόλοιπη υγρή ρητίνη και οι μαγνησίες μικρότερης κοκκομετρίας. Το τελικό μείγμα, με όλες τις πρώτες ύλες, παρέμεινε προς ανάμειξη για άλλα δέκα λεπτά και στη συνέχεια συμπίεστηκε σε υδραυλική πρέσα (200 MPa) σε δοκίμια τριών ειδών:

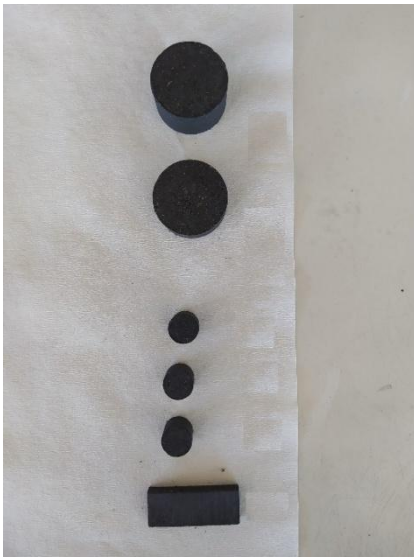
1. Κυλινδρικές πελέτες ακτίνας $R=3$ cm και ύψους $h=2$ cm,
2. Κυλινδρικές πελέτες ακτίνας $R=1,3$ cm και ύψους $h\sim 1,25$ cm, και
3. Ορθογώνιοι ράβδοι διαστάσεων $4\times 0,6\times 0,8$ cm.

Παρασκευάστηκαν συνολικά, 2 κυλινδρικές πελέτες μεγάλης ακτίνας, 5 κυλινδρικές πελέτες μικρής ακτίνας καθώς και 5 ορθογώνιοι ράβδοι.

Πίνακας 4.2: Σειρά ανάμειξης πρώτων υλών και χρονική διάρκεια διαδικασιών

Βήματα	Ακολουθία ανάμειξης	Χρόνος ανάμειξης (min)
1	Μαγνησία 3-5 mm, 1-3 mm, 0,5-1 mm	1
2	Προσθήκη γραφιτών, σκόνης αλουμινίου, καρβιδίου του βορίου, ρητίνη novolac και μέρος υγρής ρητίνης	5
3	Προσθήκη μαγνησίας 0-0,5 mm, 200 mesh και υπόλοιπης ποσότητας υγρής ρητίνης	10

Τα δοκίμια υποβλήθηκαν σε θερμική επεξεργασία στους 200 °C (με ρυθμό 10 °C ανά λεπτό) για 1 ώρα με σκοπό την σκλήρυνσή τους. Η θερμική αυτή επεξεργασία σε χαμηλή θερμοκρασία, επιτρέπει την απομάκρυνση των πτητικών ενώσεων από την ρητίνη και προσδίδει στα δοκίμια αρκετή ισχυροποίηση (*green strength*). Με αυτή τη διαδικασία αναπτύσσονται χημικοί δεσμοί στο πυρίμαχο σώμα. Η φαινολική ρητίνη μετατρέπεται σε εύθραυστη στερεά μάζα που ονομάζεται «resist» κατά τη διάρκεια της διαδικασίας σκλήρυνσης (πάνω από 200 °C) και στη συνέχεια με την αύξηση της θερμοκρασίας μετατρέπεται στην ανθρακούχα φάση (υπολειμματικός άνθρακας) που είναι υπεύθυνη για τη δημιουργία των δεσμών άνθρακα και την τελική ισχυροποίηση των πυριμάχων. Η έψηση έγινε στους 1400 °C (με ρυθμό 5 °C ανά λεπτό) για 3 ώρες σε αναγωγικές συνθήκες καθώς τα δείγματα τοποθετήθηκαν σε χωνευτήρια αλουμίνιας και καλύφθηκαν πλήρως με σκόνη κάρβουνου.



Εικόνα 4.15: (αριστερά) Δοκίμια με 6% γραφίτη μετά την μορφοποίηση, (δεξιά) Δοκίμια με 6% γραφίτη στο φούρνο μέσα σε χωνευτήρια πορσελάνης πριν τους 200 °C.



Εικόνα 4.16: (αριστερά) Πυρίμαχο καλυμμένο με άνθρακα πριν την πυροσυσσωμάτωση στους 1400 °C, (δεξιά) Δοκίμια μαγνησίας-άνθρακα με διαφορετικά ποσοστά γραφίτη.

4.2.2 Παρασκευή πυριμάχων μαγνησίας-άνθρακα με προσθήκη νανοσωματιδίων οξειδίου του αργιλίου και οξειδίου του τιτανίου

Η μεθοδολογία παρασκευής των μαγνησιακών πυριμάχων με προσθήκη νανοπρόσθετων είναι σχεδόν ίδια με αυτή της παραγράφου 4.2.1. Στον Πίνακα 4.3 αναγράφονται οι αναλογίες και τα χαρακτηριστικά των πρώτων υλών και των προσθέτων που χρησιμοποιήθηκαν για τη σύνθεση των πυριμάχων δοκιμίων μαγνησίας-άνθρακα. Πριν την ανάμειξη των πρώτων υλών προηγήθηκε η ανάμειξη των νανοσωματιδίων με τους γραφίτες με χρήση πλανητικού μύλου για 1 ώρα με σκοπό την καλύτερη διασπορά των νανοσωματιδίων στο τελικό μείγμα των πρώτων υλών και τελικά στον όγκο των προς σύνθεση δοκιμίων. Η διαδικασία ανάμειξης και οι χρόνοι ανάμειξης παρέμειναν ίδιες όπως αναφέρθηκαν στην προηγούμενη ενότητα.

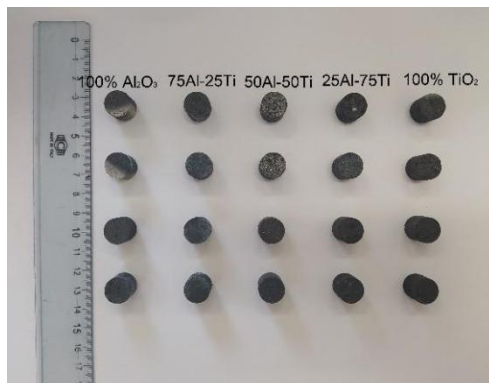
Πίνακας 4.3: Αναλογίες πρώτων υλών για την παρασκευή μαγνησιακών πυριμάχων (Batch composition)

Πρώτες ύλες (μέγεθος κόκκων)	Περιεχόμενο (% κ.β.) πρώτων υλών στα δείγματα				
	B-2	B-3	B-4	B-5	B-6
Magnesia 3-5 mm	3,68	3,68	3,68	3,68	3,68
Magnesia 1-3 mm	31,58	31,58	31,58	31,58	31,58
Magnesia 0.5- 1mm	14,74	14,74	14,74	14,74	14,74
Magnesia 0-0.5 mm	21,05	21,05	21,05	21,05	21,05
Magnesia 200 mesh	23,7	23,7	23,7	23,7	23,7
Fine-grained graphite	3	3	3	3	3
Coarse graphite	3	3	3	3	3
Novolac Resin	1,5	1,5	1,5	1,5	1,5
Resol Resin	5	5	5	5	5
nano-Al ₂ O ₃	7	5,25	3,5	1,75	-
nano-TiO ₂	-	1,75	3,5	5,25	7
Al metal powder	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5
Boron carbide powder	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5

Παρασκευάστηκαν συνολικά, 2 κυλινδρικές πελέτες μεγάλης ακτίνας, 5 κυλινδρικές πελέτες μικρής ακτίνας καθώς και 5 ορθογώνιοι ράβδοι για κάθε σειρά δειγμάτων. Ακολουθήθηκε η ίδια θερμική επεξεργασία των δοκιμίων, θέρμανση στους 200 °C/1 ώρα και έψηση στους 1400 °C/3 ώρες.



Εικόνα 4.17: Πυρίμαχα μαγνησίας άνθρακα (αριστερά 100% nano-TiO₂, δεξιά 75%Al₂O₃-25%TiO₂) πριν τη θερμική επεξεργασία στους 200 °C.



Εικόνα 4.18: Τα δοκίμια μικρής διαμέτρου μετά την πυροσυσσώματωση στους 1400 °C.

4.3 Βιομηχανικές δοκιμές- Παρασκευή αλουμινοπυριτικών πυριμάχων

4.3.1 Ανδαλουσιτικά πυρίμαχα τούβλα με προσθήκη νανοσωματιδίων καρβιδίου του πυριτίου

Οι συνθέσεις των πυριμάχων τούβλων και πιο συγκεκριμένα η ανάμειξη των πρώτων υλών πραγματοποιήθηκε με χρήση εργαστηριακών αναμικτηρίων. Η μορφοποίηση έγινε σε ειδικά καλούπια με πίεση μορφοποίησης αντίστοιχη της βιομηχανικής παραγωγής και η έγνηση κάτω από βιομηχανικές συνθήκες (1100-1500 °C) . Στον Πίνακα 4.4 φαίνονται οι αναλογίες των δοκιμίων με κωδικούς 228/2022 και 12/23. Το δείγμα 228/2022 είναι το δείγμα αναφοράς το οποίο περιέχει 10% κ.β. βιομηχανικό καρβίδιο του πυριτίου (όχι σε μέγεθος της τάξης των νανομέτρων) ενώ στα δείγματα 229/2022 και 12/23 προστέθηκε 1 και 2% κ.β. νανοσωματιδίων καρβιδίου του πυριτίου αντίστοιχα (στο συνολικό 10% κ.β.).

Πίνακας 4.4: Αναλογίες βιομηχανικών δοκιμών ανδαλουσιτικών πυρίμαχων τούβλων, με προσθήκη νανοσωματιδίων καρβιδίου του πυριτίου (SG089).

Κωδικοί Έρευνας	Προσθήκη SiC	Προσθήκη nano-SiC
228/2022	10%	-
229/2022	9%	1% SG089
12/23	8%	2% SG089

Οι προδιαγραφές των πυρίμαχων τούβλων με βάση των ανδαλουσιτίτη τα οποία επενδύονται στους περιστροφικούς κλιβάνους παραγωγής τσιμέντου φαίνονται στον Πίνακα 4.5.

Πίνακας 4.5: Προδιαγραφές ανδαλουσιτικών πυρίμαχων τούβλων

Κύριες Πυρίμαχες Α' Υλες	Ανδαλουσίτης
Τύπος Δεσμού (EN 10081-1)	Κεραμικός
Πυριμαχικότητα υπό Φορτίο (EN 993-8) / T0.5 (°C) / red	min 1450°C
Χημική Ανάλυση	Al ₂ O ₃
(EN ISO 12677)	SiO ₂
Φαινόμενη Πυκνότητα (EN 993-01) (gr/cm ³)	min 2,40
Φαινόμενο Πορώδες (EN 993-01) (%)	max 17
Αντοχή σε Θλίψη εν Ψυχρώ (EN 993-05) (N/mm ²)	min 50
Αντοχή σε Διάβρωση από Αλκάλια στους 1100 & 1300°C (DIN 51069)	Κλάση Α ή Κλάση Β

4.3.2 Βωξιτικές πυρίμαχες μάζες με προσθήκη νανοσωματιδίων θεικού βαρίου και *microsilica*

Στις συνθέσεις βωξιτικών πυρίμαχων μαζών με προσθήκη νανοσωματιδίων θεικού βαρίου και *microsilica* έγινε χρήση κολλοειδούς σίλικας, νανοσωματιδίων θεικού βαρίου καθώς και αλουμίνα (calcined και reactive).

Οι πυρίμαχες μάζες παρασκευάστηκαν με βίαιη ανάμειξη η οποία πραγματοποιήθηκε με χρήση εργαστηριακών αναμικτηρίων. Όταν επιτεύχθηκε η προσδοκώμενη ρεολογία, δοκίμια χυτεύθηκαν σύμφωνα με τα εναρμονισμένα Ευρωπαϊκά Πρότυπα. Ακολούθησε η ξήρανση στους 110 °C για 24 ώρες και η έψηση στους 1000 °C για πέντε ώρες. Στον Πίνακα 4.6 φαίνονται οι αναλογίες και οι παρατηρήσεις κατά τη διάρκεια της παραγωγής των δοκιμών με κωδικούς 185/21 και 191/21. Το δείγμα 185/21 είναι το δείγμα αναφοράς το οποίο περιέχει 7,5% κ.β. βιομηχανικά σωματίδια θεικού βαρίου (όχι σε μέγεθος της τάξης των νανομέτρων) ενώ στο δείγμα 191/21 προστέθηκε 1% κ.β. νανοσωματιδίων θεικού βαρίου (στο συνολικό 7,5% κ.β.).

Πίνακας 4.6: Αναλογίες βιομηχανικών δοκιμών βωξιτικών πυρίμαχων μαζών, με microsilica και προσθήκη νανοσωματιδίων θεικού βαρίου (SG017)

Κωδικοί Έρευνας	Κολλοειδή Σίλικα		Αλουμίνες		Θεικό Βάριο	Παρατηρήσεις
	Ποιότητα	Ποσότητα	Calcined	Reactive		
185/21		7,8			7,5	Καλή ρεολογία
191/21	1530	9,8	10% FG	5% E-1000	6,5%+1% SG017	Πλαστικότητα

Στον Πίνακα 4.7 φαίνονται οι προδιαγραφές των βωξιτικών πυρίμαχων μαζών τα οποία βρίσκουν εφαρμογή στην επένδυση της ζώνης του ρευστού μετάλλου στους κλιβάνους τήξης αλουμινίου.

Πίνακας 4.7: Προδιαγραφές βωξιτικών πυρίμαχων μαζών

Κύριες Πυρίμαχες Α' Υλες	Πυρίμαχος Βωξίτης
Θερμοκρασία Λειτουργίας (EN ISO 1927-1)	min 1100°C
Μέθοδος Εφαρμογής	Χύτευση με δόνηση
	min 70%
Χημική Ανάλυση	max 20%
(EN ISO 12677)	BaSO ₄ NPs
	Al ₂ O ₃
	SiO ₂
	Anti-wetting agents

4.3.3 Πυρίμαχες μάζες μουλιτικής σύνθεσης με προσθήκη καρβιδίου του πυριτίου

Στις συνθέσεις μουλιτικών πυρίμαχων μαζών με προσθήκη καρβιδίου του πυριτίου έγινε χρήση κολλοειδούς σίλικας, καρβιδίου του πυριτίου καθώς και αλουμίνας (calcined και reactive), όλα βιομηχανικής προελεύσεως.

Οι πυρίμαχες μάζες παρασκευάστηκαν όπως αναφέρθηκε στην παραπάνω ενότητα. Στον Πίνακα 4.8 φαίνονται οι αναλογίες και οι παρατηρήσεις κατά τη διάρκεια της παραγωγής του δοκιμίου με κωδικό 956/2019 ενώ στον Πίνακα 4.9 αναφέρονται οι προδιαγραφές των πυρίμαχων μαζών με βάση τον μουλίτη με καρβίδιο του πυριτίου οι οποίες χρησιμοποιούνται στα στατικά μέρη των μονάδων παραγωγής τσιμέντου.

Πίνακας 4.8: Αναλογίες βιομηχανικών δοκιμών μουλιτικών πυρίμαχων μαζών, με 30% κ.β. καρβίδιο του πυριτίου.

Κωδικοί Έρευνας	Κολλοειδής Πυριτία		Αλουμίνες		Νανοσκόνες	Παρατηρήσεις
	Ποιότητα	Ποσότητα	Calcined	Reactive		
956/2019	1540	8,0	7,5% FG	7,5% E-1000	-	-

Πίνακας 4.9: Προδιαγραφές μολιτικών πυρίμαχων μαζών.

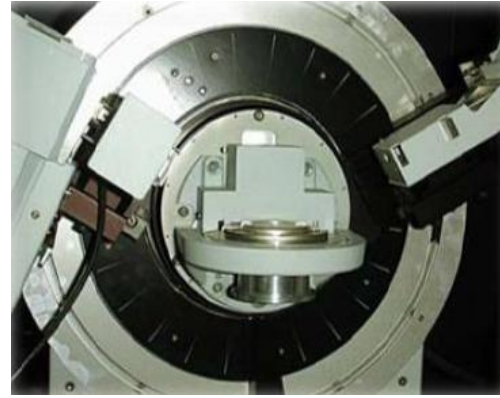
Κύριες Πυρίμαχες Α' Υλες	Μουλίτης - SiC		
Θερμοκρασία Λειτουργίας (EN ISO 1927-1)	min 1400°C		
Μέθοδος Εφαρμογής	Χύτευση με δόνηση		
Χημική Ανάλυση (EN ISO 12677)	Al ₂ O ₃	min 50%	min 30%
	SiO ₂	max 40%	max 30%
	SiC	min 8%	min 28%
Γεωμετρική Πυκνότητα μετά από Ξήρανση 110°C/24 ώρες (EN ISO 1927-6) / (gr/cm ³)		min 2,30	min 2,35
Αντοχή σε Θλίψη εν Ψυχρώ (EN ISO 1927-6) / N/mm ²	Έγψηση 1100°C/5 ώρες		min 65
	Έγψηση 1300°C/5 ώρες		min 70
Αντοχή σε Διάβρωση από Αλκάλια στους 1100 & 1300°C (DIN 51069)	Κλάση A ή Κλάση B		

4.4 Οργανολογία

Για τη σύνθεση των ανωτέρω υλικών, χρησιμοποιήθηκαν οι παρακάτω εργαστηριακές συσκευές: Αναλυτικός ζυγός 0,1 mg Kern-770, Θερμαινόμενοι μαγνητικοί αναδευτήρες, Φυγόκεντρος της εταιρείας Hermle Labortechnik Z206 A, Πυριαντήρια Venticell 55, Φούρνοι της εταιρείας Termolab, Μηχανικός αναδευτήρας Ika Eurostar 20 digital, Συσκευή ball milling από πυροσυσσωματωμένο δοχείο αλούμινας και σφαίρες ζirkονίας σταθεροποιημένες με υτρία, Περιτροφικός εξατμιστής RE-2010 της Biobase, Περιτροφικός εξατμιστής EV400 της LabTech, μεταλλικά καλούπια, υδραυλική πρέσα Specac, χωνευτήρια πλατίνας, χωνευτήρια αλούμινας, γουδί πορσελάνης και αχάτη.

Για τον χαρακτηρισμό των υλικών, χρησιμοποιήθηκαν οι παρακάτω τεχνικές χαρακτηρισμού και για τις οποίες περισσότερες πληροφορίες υπάρχουν στο Παράρτημα I στο τέλος της διδακτορικής διατριβής.

Οι μετρήσεις **περίθλασης ακτίνων X** πραγματοποιήθηκαν με τα περιθλασίμετρα D8 Advance Bruker στο τμήμα Φυσικής του Πανεπιστημίου Ιωαννίνων καθώς επίσης και στο τμήμα Επιστήμης & Τεχνολογίας Τροφίμων (Αγρίνιο), του Πανεπιστημίου Πατρών, χρησιμοποιώντας ακτινοβολία CuK α (40 kV, 40 mA, $\lambda=1,54178 \text{ \AA}$) και δευτερεύουσα μονοχρωματική ακτίνα γραφίτη. Τα διαγράμματα περίθλασης καταγράφηκαν σε εύρος γωνιών (2 θ) από 10° έως 80°, με βήμα 0,02° και σε χρόνο 2 δευτερολέπτων στο κάθε βήμα. Τα δείγματα κονιορτοποιήθηκαν σε γουδί από αχάτη, τοποθετήθηκαν εντός υάλινης κοιλότητας και στη συνέχεια τοποθετήθηκαν σε γυάλινο δειγματοφορέα και πιέστηκαν ώστε η επιφάνεια να είναι επίπεδη.



Εικόνα 4.19: (αριστερά) Το περιθλασιόμετρο ακτίνων-Χ της Bruker, (δεξιά) η γεωμετρία του ανιχνευτή με το δείγμα στο κέντρο και την πηγή των ακτίνων-Χ.

Οι μετρήσεις **μικροσκοπίας ατομικής δύναμης** έγιναν με μικροσκόπιο ατομικής δύναμης Bruker Multimode Nanoscope 3D του εργαστηρίου Κεραμικών και Σύνθετων Υλικών, του τμήματος Μηχανικών Επιστήμης Υλικών, της Πολυτεχνικής Σχολής, του Πανεπιστημίου Ιωαννίνων.



Εικόνα 4.20: Μικροσκόπιο ατομικής δύναμης Bruker Multimode Nanoscope 3D.

Οι μετρήσεις **δυναμικής σκέδασης φωτός** έγιναν με DLS Zetasizer Malvern του εργαστηρίου Επιστήμης και Τεχνολογίας Πολυμερών, του τμήματος Μηχανικών Επιστήμης Υλικών, της Πολυτεχνικής Σχολής, του Πανεπιστημίου Ιωαννίνων.

Τα φάσματα **μέσου υπερύθρου**, καταγράφηκαν στην περιοχή $4000-400\text{ cm}^{-1}$ με Fourier-transform (FT) φασματομέτρο της εταιρείας Jasco του τμήματος Μηχανικών Επιστήμης Υλικών, της Πολυτεχνικής Σχολής, του Πανεπιστημίου Ιωαννίνων. Τα τελικά φάσματα λαμβάνονται από το μέσο όρο 32 φασμάτων, που μετρήθηκαν στην περιοχή $400-4000\text{ cm}^{-1}$ με διακριτική ικανότητα 4 cm^{-1} . Τα δείγματά ήταν σε στερεή μορφή κι έτσι χρησιμοποιήθηκε η τεχνική των συμπιεσμένων διαφανών δισκίων KBr. Κάθε δισκίο παρασκευάστηκε αναμιγνύοντας σκόνη δείγματος (περίπου 5%) και σκόνη KBr (95%) σε γουδί από αχάτη μέχρι να σχηματιστεί ομοιογενές μίγμα λεπτόκκοκης σκόνης. Η άλεση των δύο συστατικών πρέπει γίνει πολύ καλά ώστε τα σωματίδια να αποκτήσουν μέγεθος μικρότερο του μήκους κύματος της προσπίπτουσας ακτινοβολίας από τη πηγή του οργάνου. Με αυτό το τρόπο αποφεύγονται φαινόμενα σκέδασης, τα οποία επιδρούν αρνητικά στην ποιότητα του φάσματος. Στη συνέχεια το μίγμα των κόκκων τοποθετήθηκε σε

καλούπι και συμπίεστηκε μονοαξονικά (10 N) με υδραυλική πρέσα Specac, ώστε να δημιουργηθεί συμπίεσμένο δισκίο διαμέτρου 10mm και ύψους 1-1,5 mm.



Εικόνα 4.21: Φασματόμετρο μέσου υπερόθρου FT-IR της εταιρείας Jasco.

Για τα φάσματα **Raman** των δειγμάτων χρησιμοποιήθηκε το φασματόμετρο micro-Raman (μ-Raman) Renishaw 1000 με δέσμη LASER 532 nm του τμήματος Μηχανικών Επιστήμης Υλικών, της Πολυτεχνικής Σχολής, του Πανεπιστημίου Ιωαννίνων, σε ένταση 60 mW για την ηλεκτρονική διέγερση. Το συγκεκριμένο φασματόμετρο διαθέτει οπτικό μικροσκόπιο με φακούς μεγέθυνσης 50x και 100x για την εστίαση της δέσμης. Χρησιμοποιώντας το φακό 100x η διάμετρος της δέσμης που προσπίπτει στο δείγμα εστιάζεται σε κυκλικό δίσκο διαμέτρου περίπου 1 μm. Το φασματόμετρο βαθμονομήθηκε καταγράφοντας το φάσμα από δείγμα πυριτίου (Si) το οποίο εμφανίζει χαρακτηριστική κορυφή στους 520 cm^{-1} .



Εικόνα 4.22: Φασματόμετρο μ-Raman της εταιρείας Renishaw.

Οι εικόνες **SEM** (Scanning Electron Microscopy) και η χημική ανάλυση έγινε με χρήση του ηλεκτρονικού μικροσκοπίου σάρωσης (scanning electron microscopy – SEM) Jeol Scanning electron Microscope, JSM- 6510 LV και του συστήματος στοιχειακής μικρο-ανάλυσης διαχεόμενης ενέργειας (Energy Dispersive Spectrometry – EDS) της εταιρίας Oxford Instruments του τμήματος Μηχανικών Επιστήμης Υλικών, της Πολυτεχνικής Σχολής, του Πανεπιστημίου Ιωαννίνων. Τα δείγματα επικολλήθηκαν μέσω ειδικής ταινίας άνθρακα πάνω στον δειγματοφορέα

ενώ αναπτύχθηκε μια λεπτή επικάλυψη από χρυσό στην επιφάνεια των δειγμάτων προς αποφυγή φαινομένων φόρτισης στα μη-αγώγιμα κεραμικά.

Οι εικόνες **TEM** (Transmission Electron Microscopy) ελήφθησαν με ηλεκτρονικό μικροσκόπιο διελεύσεως (TEM) Jeol 2100 HR, 200kV της σχολής Μηχανικών Μεταλλείων – Μεταλλουργών του Εθνικού Μετσόβιου Πολυτεχνείου.

Οι μετρήσεις **πυκνότητας-πορώδους** των δειγμάτων πραγματοποιήθηκαν με τη μέθοδο του Αρχιμήδη. Η πειραματική διάταξη περιελάμβανε έναν αναλυτικό ζυγό ακριβείας, ένα ποτήρι ζέσεως 1000ml, ένα λεπτό σύρμα από πλατίνα αμελητέου όγκου, ένα συρμάτινο υποδοχέα αμελητέου όγκου επίσης από πλατίνα, μία βάση στήριξης για το ποτήρι ζέσεως και μια βάση στήριξης για το ζυγό.



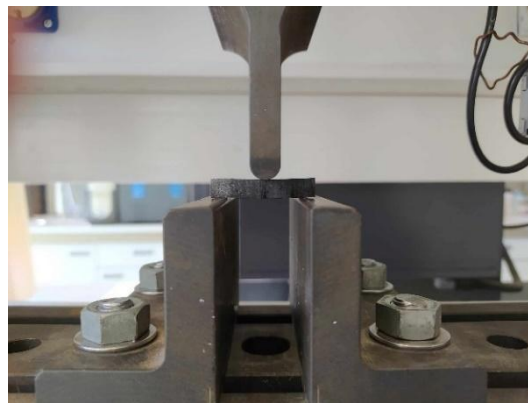
Εικόνα 4.23: Πειραματική διάταξη προσδιορισμού πυκνότητας-πορώδους με τη μέθοδο του Αρχιμήδη.

Για την πραγματοποίηση των πειραμάτων υπολογισμού της **αντοχής σε θλίψη** έγινε χρήση κυλινδρικών δοκιμίων διαμέτρου 13 mm και ύψους περίπου 12 mm. Η διεξαγωγή των πειραμάτων πραγματοποιήθηκαν με χρήση εφελκόμετρου της εταιρείας Shimadzu AGS_H, 1000 N του εργαστηρίου Κεραμικών και Σύνθετων Υλικών του τμήματος Μηχανικών Επιστήμης Υλικών, της Πολυτεχνικής Σχολής, του Πανεπιστημίου Ιωαννίνων. Επίσης, χρησιμοποιήθηκε μηχανή εφελκυσμού της εταιρείας Jinan Testing Equipment ie (tensile, compression and bending, 100 kN/2 kN load cells equipped) του εργαστηρίου Μηχανικής Σύνθετων και Ευφύων Υλικών του τμήματος Μηχανικών Επιστήμης Υλικών, της Πολυτεχνικής Σχολής, του Πανεπιστημίου Ιωαννίνων (Εικόνα 4.24). Πέντε διαφορετικά δοκίμια από κάθε δείγμα υπόκεινται σε δοκιμή θλίψης σε θερμοκρασία περιβάλλοντος. Οι μετρήσεις έγιναν με σταθερός ρυθμός παραμόρφωσης ίσο με 1 mm/min για όλα τα εξεταζόμενα δείγματα. Η δύναμη και η μετατόπιση καταγράφηκαν ηλεκτρονικά ώστε να υπολογιστεί η μέγιστη θλιπτική αντοχή για κάθε δοκίμιο.



Εικόνα 4.24: (αριστερά) Εφελκόμετρο της εταιρείας Shimadzu, (δεξιά) Εφελκόμετρο της εταιρείας Jinan.

Για την πραγματοποίηση των πειραμάτων υπολογισμού της **αντοχής σε κάμψη** έγινε χρήση ορθογώνιων ράβδων διαστάσεων ($b \times w \times t$) $40 \text{ mm} \times 8 \text{ mm} \times 6 \text{ mm}$. Η διεξαγωγή των πειραμάτων πραγματοποιήθηκαν με χρήση εφελκόμετρου της εταιρείας Shimadzu AGS_H, 1000 N του εργαστηρίου Κεραμικών και Σύνθετων Υλικών του τμήματος Μηχανικών Επιστήμης Υλικών, της Πολυτεχνικής Σχολής, του Πανεπιστημίου Ιωαννίνων. Πέντε διαφορετικά δοκίμια από κάθε δείγμα υπόκεινται σε δοκιμή θραύσης σε θερμοκρασία περιβάλλοντος. Οι μετρήσεις έγιναν με σταθερός ρυθμός παραμόρφωσης ίσο με 1 mm/min για όλα τα εξεταζόμενα δείγματα. Η δύναμη και η μετατόπιση καταγράφηκαν ηλεκτρονικά ώστε να υπολογιστεί η μέγιστη αντοχή κάμψης για κάθε δοκίμιο.



Εικόνα 4.25: Πειραματική διάταξη δοκιμής αντοχής σε κάμψη με εφελκόμετρο της εταιρείας Shimadzu.

Οι εικόνες **υπολογιστικής τομογραφίας ακτίνων X** ελήφθησαν με σαρωτή Bruker SkyScan 1275 εξοπλισμένος με ενεργό ανιχνευτή επίπεδης οθόνης 3 MP χωρίς παραμόρφωση, του εργαστηρίου Μηχανικής Σύνθετων και Ευφύων Υλικών του τμήματος Μηχανικών Επιστήμης Υλικών, της Πολυτεχνικής Σχολής, του Πανεπιστημίου Ιωαννίνων.

Η απεικόνιση με υπολογιστική μικροτομογραφία ακτίνων X (μCT) χρησιμοποιήθηκε για τη διερεύνηση της εσωτερικής μικροδομής των δειγμάτων MgO-C μετά από τυπικές διαδικασίες επεξεργασίας διάβρωσης και οξείδωσης. Η ακτινογραφία πραγματοποιήθηκε σε σαρωτή Bruker SkyScan 1275 (ΗΠΑ), εξοπλισμένο με ενεργό ανιχνευτή επίπεδης οθόνης 3 Mp χωρίς παραμόρφωση. Εφαρμόστηκε τάση επιτάχυνσης 90 kV και ρεύμα 110 μA , ενώ χρησιμοποιήθηκε

φίλτρο CU πάχους 1 mm με μέγεθος pixel 20 μm . Πραγματοποιήθηκε σάρωση 360° με βήμα περιστροφής 0,20° που αντιστοιχεί περίπου σε διάρκεια σάρωσης 25 λεπτών. Η ανακατασκευή πραγματοποιήθηκε στο λογισμικό NRecon της Bruker. Ενώ το CTAn και το Data-viewer χρησιμοποιήθηκαν για την ανάλυση εικόνας. Συγκεκριμένα, χρησιμοποιήθηκε η εφαρμογή CTAn για τον υπολογισμό των χαρακτηριστικών πορώδους των δειγμάτων. Οι σαρώσεις των δειγμάτων αποκτήθηκαν και υποβλήθηκαν σε επεξεργασία χρησιμοποιώντας μια προσαρμοσμένη ρουτίνα. Αρχικά, εφαρμόστηκε ένα φίλτρο Gauss ακτίνας 1 για τη μείωση του θορύβου και τη βελτίωση της ποιότητας της εικόνας. Στη συνέχεια, χρησιμοποιήθηκε αυτόματο καθολικό κατώτατο όριο για την τμηματοποίηση των κενών περιοχών ενδιαφέροντος από το υπόλοιπο δείγμα. Μετά την κατάτμηση, πραγματοποιήθηκε τρισδιάστατη ανάλυση για να ποσοτικοποιηθούν οι δομικές ιδιότητες των δειγμάτων.



Εικόνα 4.26: Μικροτομογράφος ακτίνων X της εταιρείας Bruker.

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 5: ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ- ΧΑΡΑΚΤΗΡΙΣΜΟΣ ΚΑΙ ΙΔΙΟΤΗΤΕΣ ΑΝΑΠΤΥΧΘΕΝΤΩΝ ΝΑΝΟΣΩΜΑΤΙΔΙΩΝ

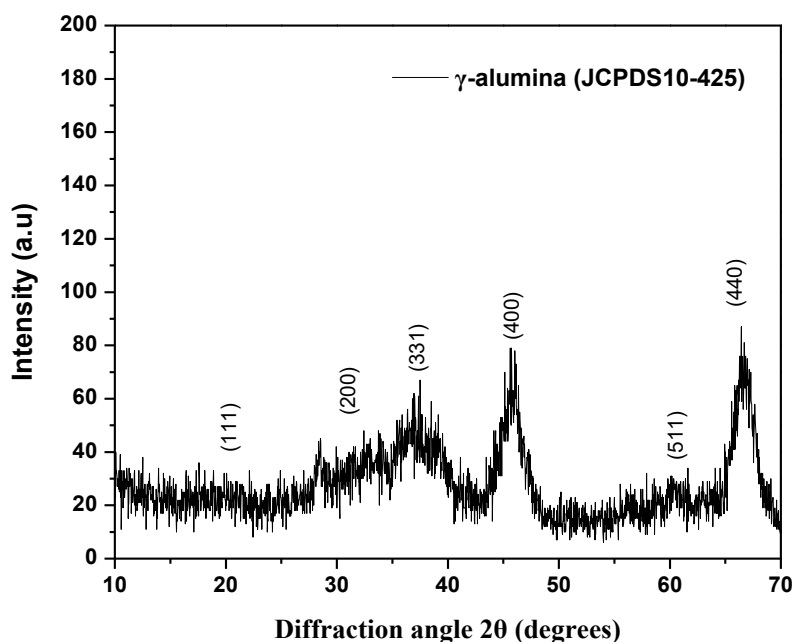
5.1 Εισαγωγή

Στο κεφάλαιο αυτό παρουσιάζονται τα αποτελέσματα από τις διάφορες τεχνικές χαρακτηρισμού που χρησιμοποιήθηκαν για τη μελέτη των αναπτυχθέντων νανοσωματιδίων καθώς και η ανάλυση αυτών με σκοπό τη διερεύνηση των δομικών, μορφολογικών και φυσικοχημικών τους ιδιοτήτων. Πιο συγκεκριμένα η μελέτη της δομής των νανοσωματιδίων πραγματοποιήθηκε με τις φασματοσκοπίες μέσου υπερύθρου (FT-IR) και Raman, με περίθλαση ακτίνων X (XRD) καθώς και με χρήση ηλεκτρονικής μικροσκοπίας διελεύσεως (TEM). Για τον προσδιορισμό της κατανομής μεγέθους των νανοσωματιδίων και μιας ενδεικτικής εικόνας σχετικά με τη σταθερότητα των αιωρημάτων που αυτά σχηματίζουν χρησιμοποιήθηκε η δυναμική σκέδαση φωτός (DLS). Τέλος, στην περίπτωση των νανοσωματιδίων οξειδίου του πυριτίου και λόγω των σαφώς καθορισμένων ιδιοτήτων που απαιτείται να διαθέτουν έγινε χρήση μικροσκοπίας ατομικής δύναμης (AFM) ώστε να αποκτηθούν περισσότερες πληροφορίες για το μέγεθος, το σχήμα και την επιφάνεια των νανοσωματιδίων μέσω της απεικόνισης υψηλής ανάλυσης που προσφέρει η τεχνική.

5.2 Χαρακτηρισμός νανοσωματιδίων οξειδίου του αργιλίου (Al_2O_3)

5.2.1 Περίθλαση ακτίνων X

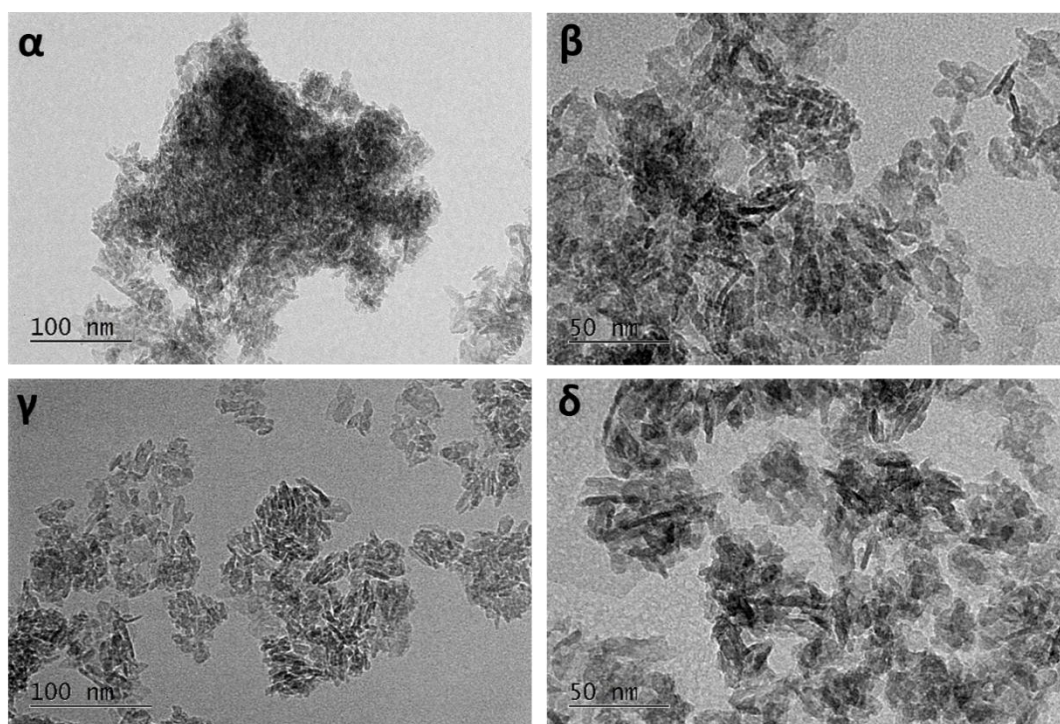
Στην Εικόνα 5.1 φαίνεται το ακτινογράφημα περίθλασης ακτίνων X σε γωνίες 10-70° των νανοσωματιδίων οξειδίου του αργιλίου μετά από έψηση τους στους 600°C. Με μια πρώτη ματιά γίνεται φανερό πως οι κορυφές είναι ευρείες γεγονός που οφείλεται στο μικρό μέγεθος των κρυσταλλιτών⁹⁴ και υποδηλώνει την ασθενή κρυσταλλική φάση του υλικού⁹⁵. Παρατηρείται πως η μόνη φάση που ανιχνεύεται είναι αυτή της γ-αλούμινας (JCPDS No. 10-425), όπου οι χαρακτηριστικές κορυφές στις γωνίες $2\theta=20, 34, 38, 46, 60, 67^\circ$ αντιστοιχούν στις ανακλάσεις: (111), (220), (331), (222), (400), (511) και (440)^{96,97}. Ο υπολογισμός του μεγέθους κρυσταλλιτών έγινε με χρήση της εξίσωσης Scherrer στα επίπεδα (400) και (440) με τη μεγαλύτερη ένταση περίθλασης. Το μέσο μέγεθος των κρυσταλλιτών βρέθηκε πως είναι 5 nm.



Εικόνα 5.1: Διάγραμμα περίθλασης ακτίνων-X, σκόνης των νανοσωματιδίων αλουμίνας μετά την θερμική τους επεξεργασία. Σημειώνονται στο διάγραμμα οι ανακλάσεις της $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$.

5.2.2 Ηλεκτρονική Μικροσκοπία Διέλευσης (TEM)

Στις Εικόνες 5.2α και 5.2β παρατίθενται οι εικόνες ηλεκτρονικής μικροσκοπίας διέλευσης όπου φαίνεται η μικροδομή της γ -αλούμινας πριν την επεξεργασία της με ξηρή ένσφαιρη λειοτρίβιση ενώ στις Εικόνες 5.2γ και 5.2δ φαίνεται η μικροδομή μετά την επεξεργασία. Όπως γίνεται φανερό στην πρώτη περίπτωση το φαινόμενο της συσσωμάτωσης είναι έντονο με τα νανοσωματίδια της αλούμινας να έχουν μέσο μέγεθος 10 nm, ενώ σχηματίζουν συσσωματώματα της τάξης των 300 nm. Ωστόσο, δεν μπορούν να οριστούν σαφώς τα μεμονωμένα όρια των νανοσωματιδίων και κατ' επέκταση το σχήμα τους. Στην περίπτωση όμως που η σκόνη έχει υποστεί ένσφαιρη λειοτρίβιση παρατηρείται ότι το μέγεθος των συσσωματωμάτων έχει μειωθεί αισθητά καθώς το μέσο μέγεθος τους είναι περίπου 150 nm. Το μέσο μέγεθος σωματιδίων φαίνεται να είναι σε συνέπεια με το μέγεθος κρυσταλλιτών που προέκυψε από το XRD μέσω της εξίσωσης Scherrer. Επίσης, συμπεραίνεται πως το στάδιο της ξηρής ένσφαιρης λειοτρίβισης είναι απαραίτητο στάδιο επεξεργασίας της νανοσκόνης προς μείωση των συσσωματωμάτων. Βιβλιογραφικά παρατηρείται πως το πιο κοινό σχήμα των νανοσωματιδίων αλούμινας είναι το σφαιρικό ενώ φαίνεται πως επηρεάζεται από τη συγκέντρωση των αντιδρώντων, το pH και τη θερμοκρασία κατά τη σύνθεση⁹⁸⁻¹⁰¹.

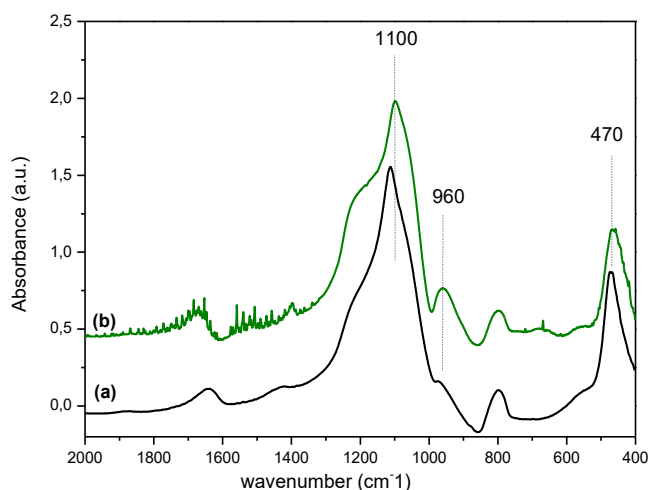


Εικόνα 5.2: Απεικονίσεις TEM γ-αλούμινας πριν (α, β) και μετά (γ, δ) την ξηρή ένσφαιρη λειοτρίβιση.

5.3 Χαρακτηρισμός νανοσωματιδίων οξειδίου του πυριτίου (SiO₂)

5.3.1 Φασματοσκοπία απορρόφησης υπερόθρου (FT-IR)

Στην Εικόνα 5.3 φαίνονται τα φάσματα υπερόθρου των νανοσωματιδίων πυριτίας (b) που παρασκευάστηκαν σε σύγκριση με εμπορικά διαθέσιμα (a) τα οποία έχουν πολύ χαρακτηριστικό φάσμα, ενδεικτικό της δομής τους. Η ταινία στους 460 cm⁻¹ αντιστοιχεί στις δονήσεις κάμψης των δεσμών Si-O¹⁰². Η ταινία στους 800 cm⁻¹ αντιστοιχεί στη συμμετρική δόνηση έκτασης των δεσμών O-Si-O¹⁰³. Η ταινία στους 1110 cm⁻¹ και ο ώμος που παρατηρείται στους ~1200 cm⁻¹ παράγονται από τις ασύμμετρες δονήσεις έκτασης των δεσμών O-Si-O. Η ασύμμετρη αυτή κίνηση στη πραγματικότητα οφείλεται σε δύο τρόπους δονήσεων. Έναν ασύμμετρο (1100 cm⁻¹) όπου τα γειτονικά άτομα οξυγόνου ταλαντώνονται έτσι ώστε να βρίσκονται αντικριστά, και ένα δεύτερο ασύμμετρο τρόπο δόνησης (1200 cm⁻¹) έτσι ώστε τα γειτονικά άτομα οξυγόνου να ταλαντώνονται κατά 180° μεταξύ τους (μη αντικριστά)¹⁰⁴. Η ταινία στους 970 cm⁻¹ οφείλεται στις δονήσεις κάμψης των δεσμών Si-OH¹⁰¹. Στην περιοχή ~1600 cm⁻¹ αντιστοιχούν δονήσεις κάμψης της ομάδας -OH των προσροφημένων μορίων νερού¹⁰⁵. Όπως διαπιστώνεται η μόνη παρατηρούμενη διαφορά αφορά την μειωμένη ένταση της ταινίας στους 960 cm⁻¹ (μειωμένο αριθμός ομάδων Si-OH) για το φάσμα των εμπορικών νανοσωματιδίων της πυριτίας.



Εικόνα 5.3: Φάσματα απορρόφησης μέσω υπερίθρου των νανοσωματιδίων που παρασκευάστηκαν σε σύγκριση με εμπορικά διαθέσιμα (a) : NPs SiO₂ με τη μέθοδο Stöber (b).

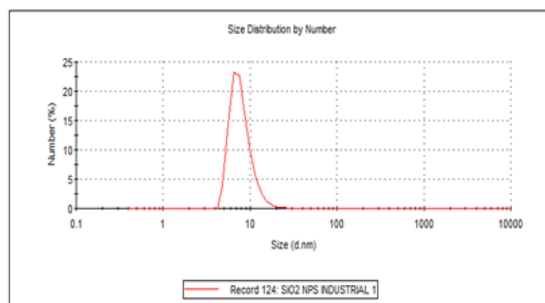
5.3.2 Δυναμική σκέδαση φωτός (DLS)

Σημαντική γνώση για τα νανοσωματίδια που παρασκευάστηκαν αποτελεί το μέγεθός τους, όπως και η δυνατότητα να σχηματίζουν σταθερά κolloειδή αιωρήματα. Προκειμένου, να προσδιοριστεί το μέσο μέγεθος των νανοσωματιδίων πυριτίας που προκύπτουν από τη μέθοδο Stöber πραγματοποιήθηκαν μετρήσεις δυναμικής σκέδαση φωτός στο αιώρημα που παρασκευάστηκε καθώς και σε εμπορικό δείγμα αναφοράς με τα αποτελέσματα να φαίνονται στην Εικόνα 5.4. Προσδιορίστηκαν επίσης, το pH και η % κ.β. συγκέντρωση των κolloειδών διαλυμάτων. Όλα τα αποτελέσματα παρουσιάζονται συγκεντρωτικά στον Πίνακα 5.1.

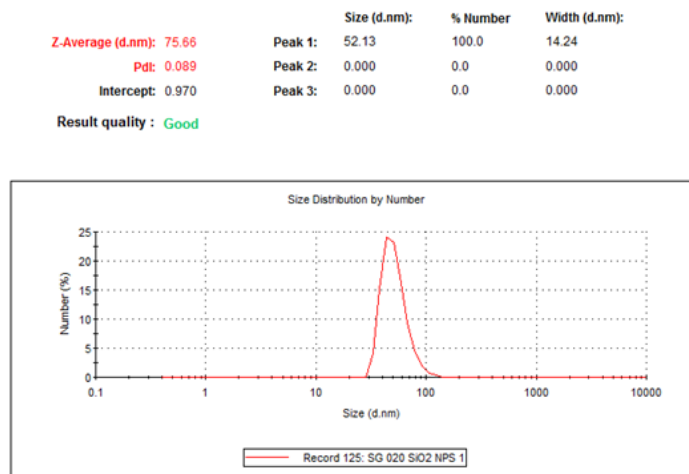
(A)

	Size (d.nm):	% Number	Width (d.nm):
Z-Average (d.nm): 22.69	Peak 1: 7.923	100.0	2.447
PdI: 0.278	Peak 2: 0.000	0.0	0.000
Intercept: 0.977	Peak 3: 0.000	0.0	0.000

Result quality : Good



(B)



Εικόνα 5.4: Αποτελέσματα μετρήσεων DLS για τα SiO₂: (A) αναφοράς (B) Stöber.

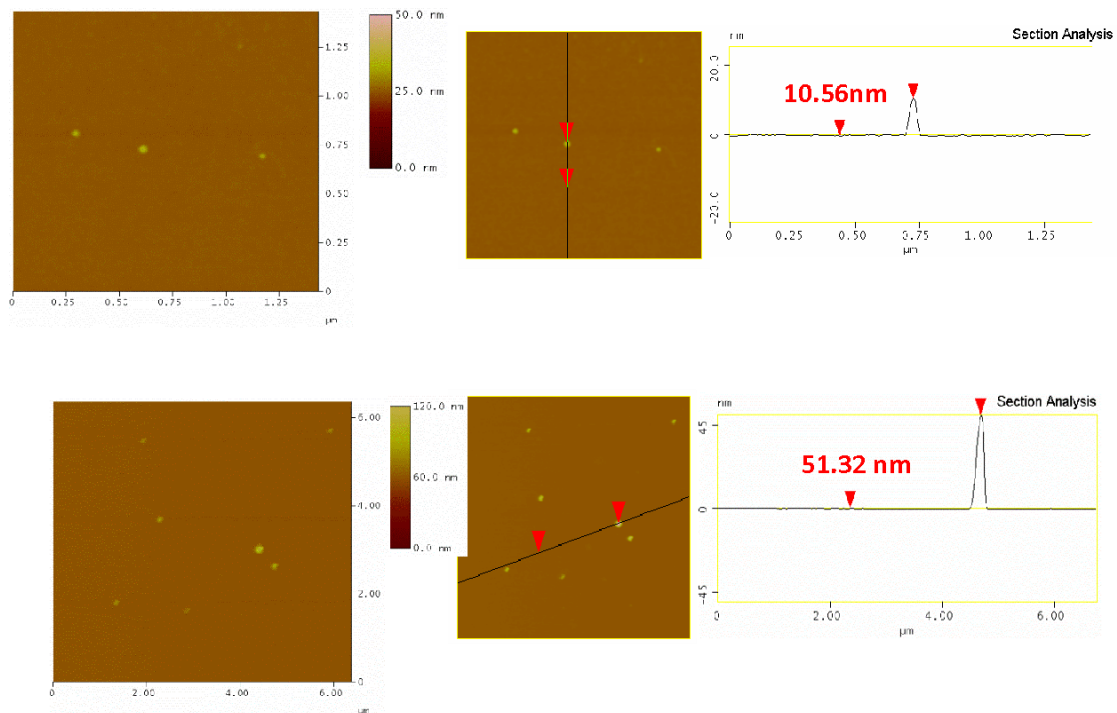
Φαίνεται πως τα νανοσωματίδια που προέκυψαν μέσω της μεθόδου Stöber είναι μεγαλύτερα από τα βιομηχανικά, με μέσο μέγεθος σωματιδίων 52 nm (έναντι των βιομηχανικών με μέσο μέγεθος νανοσωματιδίων ~8 nm). Τέλος, ο δείκτης PDI που εκφράζει την πολυδιασπορά του αιωρήματος είναι πολύ μικρός και στις δύο περιπτώσεις, ωστόσο μικρότερος (<0,1) στα νανοσωματίδια που παράχθηκαν με τη μέθοδο Stöber. Αυτό σημαίνει πως υπάρχει πολύ καλή ομοιογένεια, άρα πολύ καλή κατανομή μεγεθών νανοσωματιδίων στο αιώρημα.

Πίνακας 5.1: Βασικές ιδιότητες νανοσωματιδίων αιωρημάτων νανοσωματιδίων πυριτίας (SiO₂).

Νανοσωματίδια (NPs) SiO ₂	Μέθοδος: Stöber	Μέθοδος: αναφοράς-εμπορικά
Μέγεθος (d. nm)	52	8
pH διαλύματος (25 °C)	8	8,9
Συγκέντρωση % κ.β.	10	30

5.3.3 Μικροσκοπία ατομικής δύναμης (AFM)

Προκειμένου να διερευνηθεί το σχήμα και το πραγματικό μέγεθος των μεμονωμένων νανοσωματιδίων της πυριτίας των σχετικών αιωρημάτων έγιναν μετρήσεις μικροσκοπίας ατομικής δύναμης τα αποτελέσματα των οποίων φαίνονται στην Εικόνα 5.5.



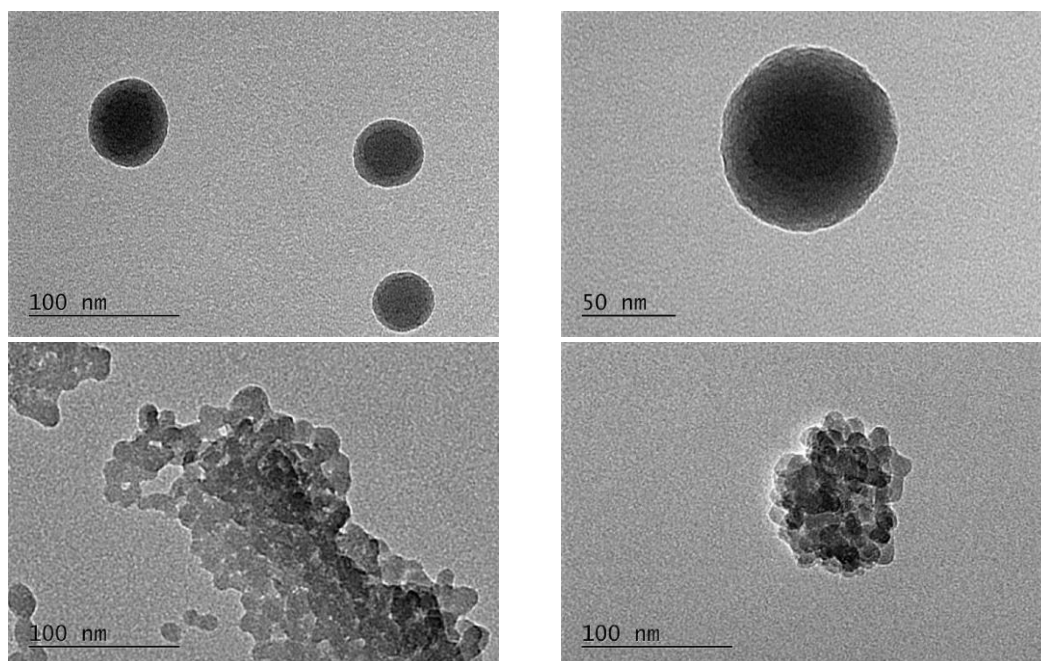
Εικόνα 5.5: Απεικονίσεις μικροσκοπίας ατομικής δύναμης για τα νανοσωματίδια πυριτίας: (πάνω) νανοσωματίδια από το αιώρημα αναφοράς, (κάτω) νανοσωματίδια από το αιώρημα που παρήχθη με τη μέθοδο Stöber.

Τα αποτελέσματα AFM έρχονται να επιβεβαιώσουν αυτά από τις κατανομές της μεθόδου DLS, με τα νανοσωματίδια που παρήχθησαν με τη μέθοδο Stöber να είναι μεγαλύτερα και να έχουν μέγεθος 51,32 nm έναντι των βιομηχανικών νανοσωματιδίων που έχουν μέγεθος 10,56 nm.

5.3.4 Ηλεκτρονική μικροσκοπία διέλευσης (TEM)

Στην Εικόνα 5.6 (πάνω) παρατίθενται οι εικόνες ηλεκτρονικής μικροσκοπίας διέλευσης όπου φαίνεται η μικροδομή της πυριτίας που παρασκευάστηκε με τη μέθοδο Stöber ενώ στην Εικόνα 5.6 (κάτω) φαίνεται η μικροδομή της βιομηχανικής πυριτίας. Όπως γίνεται φανερό στην πρώτη περίπτωση φαίνονται ομοιόμορφα, σφαιρικά νανοσωματίδια, λεία στην επιφάνεια και καλά διεσπαρμένα χωρίς την εμφάνιση συσσωματωμάτων, μέσου μεγέθους 50 nm, επιβεβαιώνοντας τα αποτελέσματα των προηγούμενων μεθόδων. Στην περίπτωση της βιομηχανικής πυριτίας, τα νανοσωματίδια είναι σφαιρικά, εμφανίζουν διακύμανση στο μέγεθος τους με μέση διάμετρο 10 nm, ωστόσο σχηματίζουν συσσωματώματα μεγαλύτερα των 100 nm. Το σχήμα των νανοσωματιδίων είναι σχεδόν πάντα σφαιρικό όταν η σύνθεση γίνεται με τη μέθοδο Stöber. Το σχήμα όπως και το μέγεθος των σωματιδίων εξαρτάται από πολλούς παράγοντες. Η συγκέντρωση της αμμωνίας κατά τη σύνθεση είναι ο πιο σημαντικός μιας και βοηθά στον σχηματισμό ομοιόμορφων¹⁰⁶,σφαιρικών σωματιδίων ενώ σε αυξημένα ποσοστά οδηγεί σε μεγαλύτερα σε μέγεθος σωματίδια¹⁰⁷. Παρόμοιο ρόλο έχει και το νερό αφού τα σωματίδια φαίνεται να γίνονται πιο στρογγυλά με την αύξηση της συγκέντρωσης του¹⁰⁸. Όσον αφορά το ρόλο που παίζει το νερό στο μέγεθος των νανοσωματιδίων, ενώ με χαμηλή συγκέντρωση, το μέγεθος των νανοσωματιδίων αυξάνεται¹⁰⁶ παρατηρείται πως με την αύξηση της συγκέντρωσης νερού το μέγεθος τους συνεχίζει να αυξάνεται εξαιτίας του σχηματισμού μικρότερων υπο-σωματιδίων τα οποία έχουν την τάση να συσσωματώνονται σχηματίζοντας μεγαλύτερα σωματίδια καθώς επίσης αυξάνει και τον

συντελεστή PDI¹⁰⁸. Τέλος, σημαντικό ρόλο παίζει και η επιλογή του διαλύτη μιας και η χρήση μεθανόλης οδηγεί σε μεγαλύτερους ρυθμούς αντίδρασης και συνεπώς σε μικρότερου μεγέθους νανοσωματίδια¹⁰⁹.

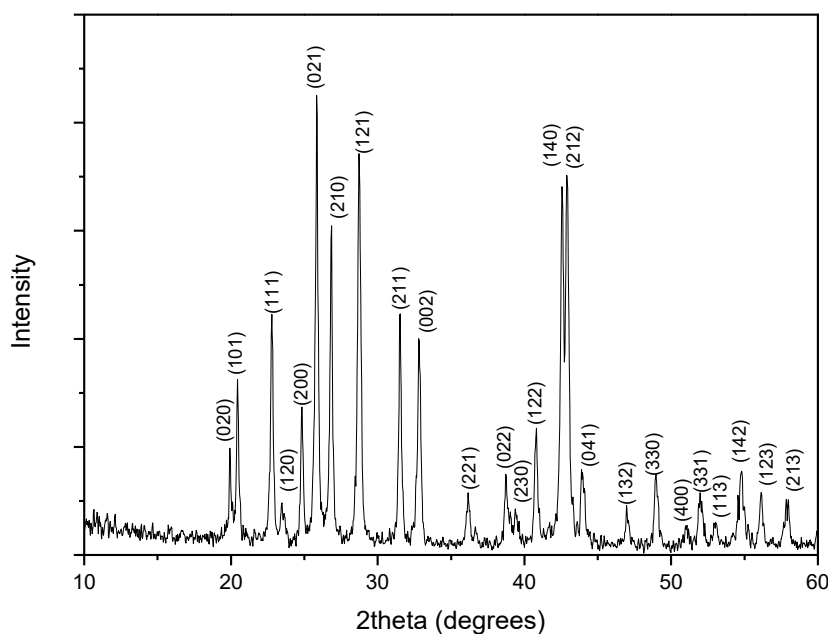


Εικόνα 5.6: Απεικονίσεις ηλεκτρονικής μικροσκοπίας διέλευσης για τα νανοσωματίδια πυριτίας: (πάνω) νανοσωματίδια από το αιώρημα που παρήχθη με τη μέθοδο Stöber, (κάτω) νανοσωματίδια από το αιώρημα αναφοράς.

5.4 Χαρακτηρισμός νανοσωματιδίων θεικού βαρίου (BaSO₄)

5.4.1 Περίθλαση ακτίνων X

Στην Εικόνα 5.7 δείχνεται το ακτινογράφημα περίθλασης ακτίνων X σε γωνίες 10-60° των νανοσωματιδίων θεικού βαρίου. Παρατηρείται ότι οι ισχυρές σε ένταση ανακλάσεις, μπορούν να αποδοθούν στο βαρίτη (barite). Όλες οι κορυφές θα μπορούσαν να αποδοθούν στην τυπική ορθορομβική δομή του θεικού βαρίου με τις κρυσταλλικές σταθερές να είναι $a=8,8840 \text{ \AA}$, $b=4,4580 \text{ \AA}$ και $c=7,1530 \text{ \AA}$ οι οποίες συμφωνούν με τις τιμές της βιβλιογραφίας (JCPDS No. 80-0512)^{110,111}. Ο υπολογισμός του μεγέθους κρυσταλλιτών έγινε με χρήση της εξίσωσης Scherrer και βρέθηκε το μέσο μέγεθος τους πως είναι περίπου 38 nm.



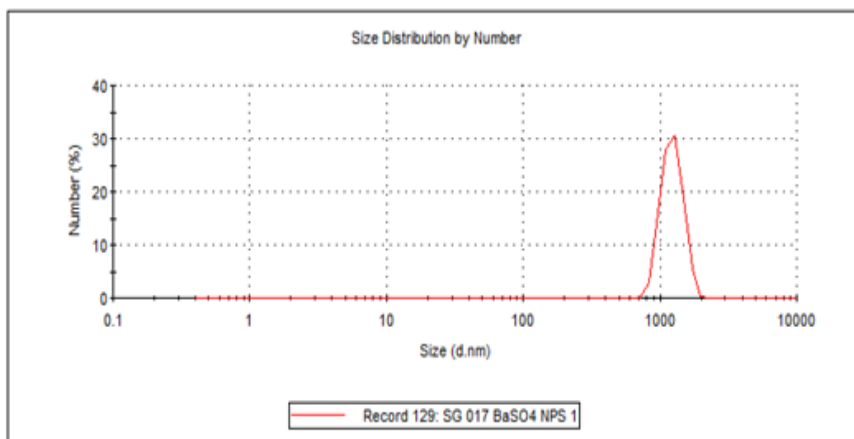
Εικόνα 5.7: Διάγραμμα περίθλασης ακτίνων-Χ, σκόνης των νανοσωματιδίων θειικού βαρίου.

5.4.2 Δυναμική σκέδαση φωτός (DLS)

Από τις μετρήσεις δυναμικής σκέδαση φωτός που πραγματοποιήθηκαν σε αιώρημα που σχηματίστηκε προέκυψαν τα αποτελέσματα όπως φαίνονται στην Εικόνα 5.8. Παρατηρείται πως έχουμε πολύ έντονο το φαινόμενο της συσσωμάτωσης στο αιώρημα, με αποτέλεσμα το μέσο μέγεθος των νανοσωματιδίων να παρουσιάζεται αρκετά μεγάλο, κοντά στα 1237 nm. Ο δείκτης PDI που εκφράζει την πολυδιασπορά του αιωρήματος είναι 0,335. Αυτό σημαίνει πως δεν υπάρχει ικανοποιητική ομοιογένεια στο αιώρημα και τα μεγέθη των σωματιδίων ποικίλουν. Αυτό υποδηλώνει την ύπαρξη του φαινομένου της συσσωμάτωσης και την έλλειψη σταθερότητας του αιωρήματος.

	Size (d.nm):	% Number	Width (d.nm):
Z-Average (d.nm): 1383	Peak 1: 1237	100.0	215.5
Pdl: 0.335	Peak 2: 0.000	0.0	0.000
Intercept: 0.986	Peak 3: 0.000	0.0	0.000

Result quality : Refer to quality report



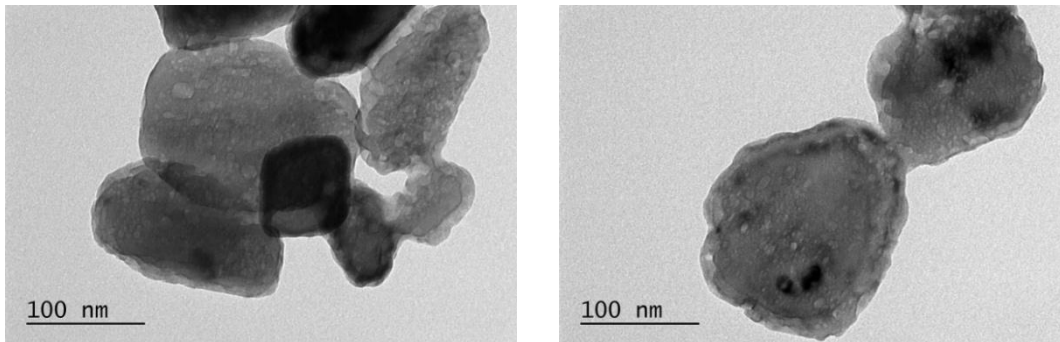
Εικόνα 5.8: Αποτελέσματα μετρήσεων DLS για τα νανοσωματίδια θειικού βαρίου.

5.4.3 Ηλεκτρονική μικροσκοπία διέλευσης (TEM)

Στην Εικόνα 5.9 παρατίθενται οι εικόνες ηλεκτρονικής μικροσκοπίας διέλευσης όπου φαίνεται η μικροδομή των νανοσωματιδίων θειικού βαρίου. Όπως φαίνεται τα σωματίδια δεν έχουν ομοιόμορφο σχήμα, κάποια εμφανίζονται με σχεδόν σφαιρικό σχήμα ενώ άλλα έχουν ακανόνιστο με γωνίες. Επίσης, φαίνεται να έχουν μερικώς σχηματίσει σημεία επαφής και γέφυρες μεταξύ τους δημιουργώντας σχηματισμούς μεγαλύτερου μεγέθους. Το γεγονός αυτό εξηγεί την συμπεριφορά των νανοσωματιδίων στις μετρήσεις δυναμικής σκέδαση φωτός όπου εμφανίζουν πολύ μεγαλύτερο μέγεθος συγκριτικά με τα σωματίδια που εμφανίζονται στις φωτογραφίες όπου το μέγεθος τους κυμαίνεται από 50 nm έως 150 nm.

Τα νανοσωματίδια, σύμφωνα με τη βιβλιογραφία που χρησιμοποιήθηκε για τη σύθεση τους είχαν σχήμα στρογγυλό σχεδόν ελλειψοειδές μεγέθους περίπου 36 nm¹¹². Ένα σημαντικό χαρακτηριστικό τους ήταν πως διέθεταν ομοιόμορφους πόρους διαμέτρου 6-8 nm οι οποίοι αποδίδονται σε έναν συνδυαστικό μηχανισμό μοριακής και αθροιστικής (aggregative) ανάπτυξης. Το μέγεθος των πόρων αυξάνεται με την αύξηση του υπερκορεσμού των αντιδρώντων^{110,113,114}. Ωστόσο, στην περίπτωση που ο υπερκορεσμός και ο ρυθμός πυρήνωσης αυξηθούν κατά πολύ εμφανίζεται το φαινόμενο της συσσωμάτωσης¹¹⁵. Ένα ακόμα σημαντικό χαρακτηριστικό των νανοσωματιδίων ήταν η ιδιότητα της αυτοδιασποράς (self-dispersing properties) την οποία δεν εμφάνιζαν τα νανοσωματίδια που παράχθηκαν σε αυτή τη διδακτορική διατριβή. Οι λόγοι που επηρεάζουν την ιδιότητα αυτή είναι πολλοί όπως η χημεία των επιφανειών των σωματιδίων, το σχήμα και το μέγεθος τους, οι ιδιότητες του μέσου διασποράς κ. ά. Η χρήση ειδικών διασπορέων κατά τη σύθεση και όχι έπειτα αυτής φαίνεται να προσδίδει την απαιτούμενη σταθερότητα και την αποφυγή ανάπτυξης συσσωματωμάτων. Τέλος, ο έλεγχος της κατανομής μεγεθών των

νανοσωματιδίων μπορεί να επιτευχθεί μέσω του ελέγχου του ρυθμού τροφοδότησης των αντιδρώντων, των συγκεντρώσεων αυτών και του υπερκορεσμού¹¹⁶.

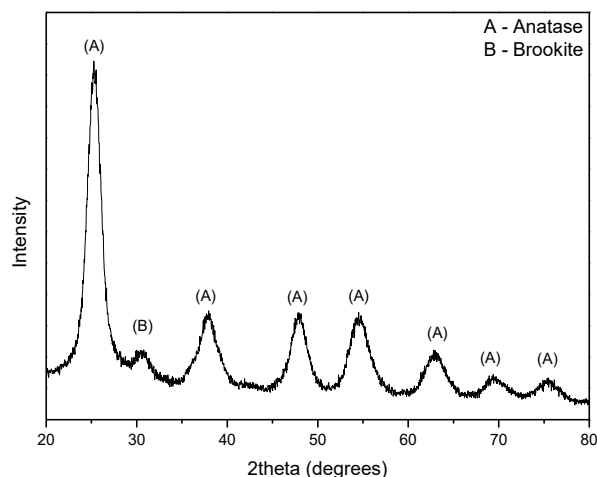


Εικόνα 5.9: Απεικονίσεις ηλεκτρονικής μικροσκοπίας διέλευσης για τα νανοσωματίδια θεικού βαρίου.

5.5 Χαρακτηρισμός νανοσωματιδίων οξειδίου του τιτανίου (TiO₂)

5.5.1 Περίθλαση ακτίνων X

Στην Εικόνα 5.10 δείχνεται το ακτινογράφημα περίθλασης ακτίνων X σε γωνίες 20-80° των νανοσωματιδίων οξειδίου του τιτανίου μετά την έκπλυση και ξήρανση τους σε θερμοκρασία δωματίου. Γίνεται φανερό πως η υδροθερμική μέθοδος χωρίς την περαιτέρω θερμική επεξεργασία του δείγματος οδήγησε στην επιτυχή κρυστάλλωση της τιτανίας με καλά καθορισμένες ανακλάσεις χαρακτηριστικές της ανατάσης- TiO₂ (JCPDS No. 01-071-1166). Ωστόσο για 2θ=30° υπάρχει μια κορυφή χαμηλής έντασης που αποδεικνύει την παρουσία βρουκίτη (JCPDS No. 01-076-1936)¹¹⁷.

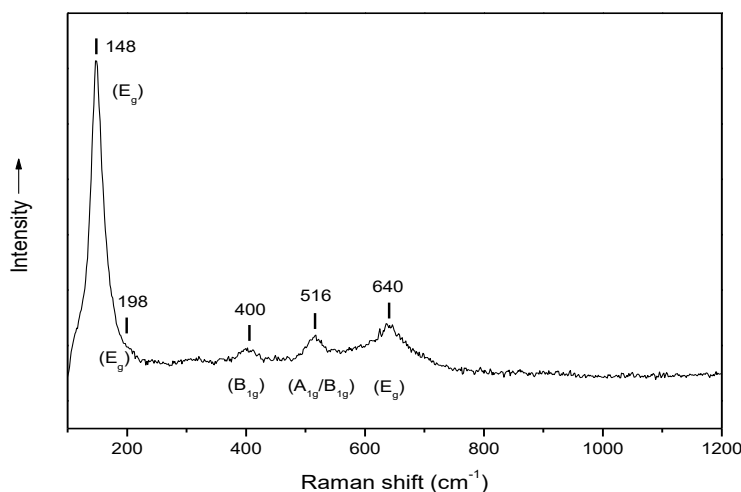


Εικόνα 5.10: Διάγραμμα περίθλασης ακτίνων-X, σκόνης των νανοσωματιδίων οξειδίου του τιτανίου.

Ο υπολογισμός του μεγέθους κρυσταλλιτών έγινε με χρήση της εξίσωσης Scherrer στο επίπεδο (101)¹¹⁸ με τη μεγαλύτερη ένταση περίθλασης και βρέθηκε πως είναι 4,3 nm.

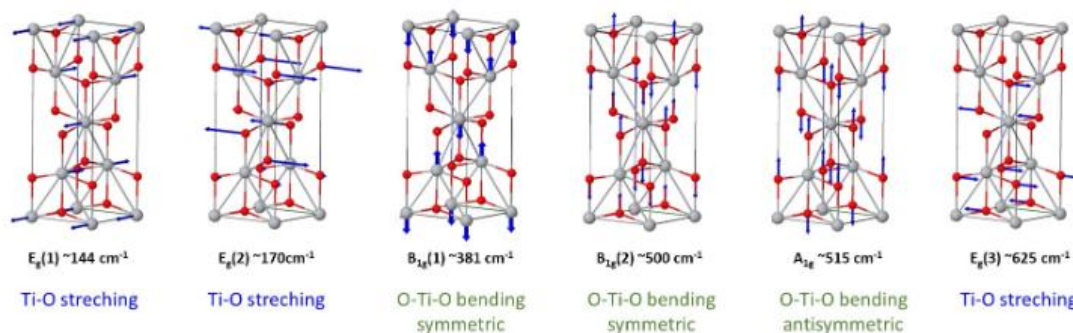
5.5.2 Φασματοσκοπία Raman

Στην Εικόνα 5.11 δείχνεται το φάσμα Raman που καταγράφηκε. Η θεωρία ομάδων προβλέπει έξι χαρακτηριστικές δονήσεις, $3E_g+2B_{1g}+A_{1g}$, να είναι ενεργές στο Raman για την ανατάση¹¹⁹.



Εικόνα 5.11: Φάσμα Raman των ναοσωματιδίων οξειδίου του τιτανίου που παρασκευάστηκαν με τη μέθοδο μικροκυμάτων.

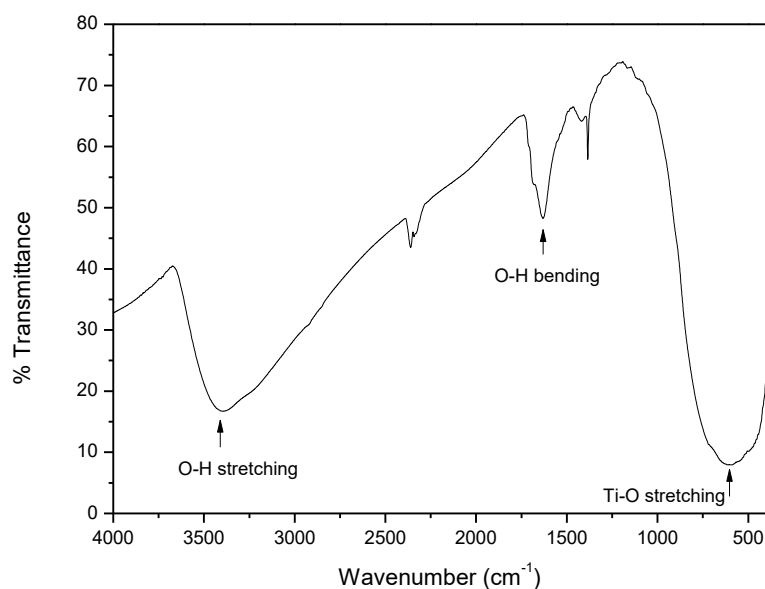
Οι χαρακτηριστικές ταινίες στους 148, 198 και 639 cm^{-1} αντιστοιχούν στις E_g αναπαραστάσεις οι οποίες οφείλονται στις συμμετρικές δονήσεις έκτασης των δεσμών Ti-O^{119,120}. Οι ταινίες στους 400 και 516 cm^{-1} αντιστοιχούν στις B_{1g} και $B_{1g}+A_{1g}$ αναπαραστάσεις αντίστοιχα οι οποίες οφείλονται στις αντισυμμετρικές και συμμετρικές δονήσεις κάμψης των δεσμών O-Ti-O¹¹⁹⁻¹²¹. Ο βρουκίτης υπάρχει σε μικρότερη αναλογία συγκριτικά με την ανατάση. Η πιο έντονη χαρακτηριστική ταινία στο φάσμα Raman για τον βρουκίτη εντοπίζεται στους 153 cm^{-1} ¹¹⁷. Επίσης, στη βιβλιογραφία αναφέρεται πως η ταινία στους 148 cm^{-1} είναι αυτή με τη μεγαλύτερη σημασία διότι για έναν τέλειο κρύσταλλο ανατάσης αυτή θα πρέπει να έχει δεκαπλάσια ένταση από οποιαδήποτε άλλη ταινία^{122,123}. Τέλος, στην Εικόνα 5.12 φαίνεται η σχηματική αναπαράσταση των τρόπων δόνησης της ανατάσης και των ατόμων που εμπλέκονται.



Εικόνα 5.12: Σχηματική αναπαράσταση των τρόπων δόνησης της ανατάσης¹¹⁹.

5.5.3 Φασματοσκοπία απορρόφησης υπερόθρου (FT-IR)

Στην Εικόνα 5.13 φαίνεται το φάσμα υπερόθρου των νανοσωματιδίων οξειδίου του τιτανίου. Η ευρεία ταινία με κέντρο στους 600 cm^{-1} αντιστοιχεί στις δονήσεις έκτασης των δεσμών Ti-O της τιτανίας¹²⁴⁻¹²⁶. Οι ταινίες στους 1635 cm^{-1} και 3400 cm^{-1} αντιστοιχούν στις δονήσεις κάμψης και έκτασης των υδροξυλίων (δεσμών O-H) του προσροφημένου νερού στην επιφάνεια της τιτανίας^{120,125,126}.



Εικόνα 5.13: Φάσμα απορρόφησης μέσω υπερόθρου των νανοσωματιδίων οξειδίου του τιτανίου.

5.5.4 Ηλεκτρονική μικροσκοπία διέλευσης (TEM)

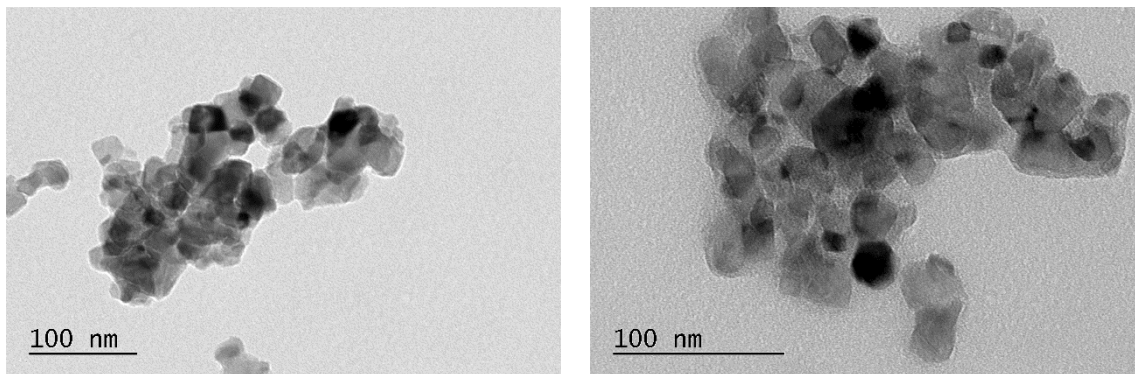
Στην Εικόνα 5.14 παρατίθενται οι εικόνες ηλεκτρονικής μικροσκοπίας διέλευσης όπου φαίνεται η μικροδομή της νανο-τιτανίας. Τα νανοσωματίδια φαίνεται να εμφανίζονται με σχεδόν

σφαιρικό σχήμα και όπως γίνεται φανερό έχουμε έντονο το φαινόμενο της συσσωμάτωσης. Το μέσο μέγεθος των νανοσωματιδίων είναι περίπου 10-30 nm ενώ σχηματίζουν συσσωματώματα μεγαλύτερα των 200 nm. Περιοχές με πιο σκούρο χρώμα είναι περιοχές συσώρευσης των νανοσωματιδίων ενώ αντίστοιχα οι πιο ανοιχτόχρωμες είναι αυτές με λιγότερα νανοσωματίδια.

Βιβλιογραφικά, η μέθοδος που ακολουθήθηκε οδηγεί σε νανοσωματίδια με διαφορετικές μορφολογίες και διαστάσεις μικρότερες των 7 nm. Σημαντικό επίσης είναι πως η εν λόγω διαδικασία οδηγεί στη κρυσταλλική φάση της ανατάσης χωρίς περαιτέρω θερμική επεξεργασία¹¹⁷. Σε άλλη περίπτωση σύνθεσης νανο-τιτανίας με μικροκύματα ανάλογα με τον παράγοντα καθίζησης και υπό διαφορετικές συνθήκες pH προκύπτουν και άλλης μορφολογίας, μεγέθους και διαφορετικής φάσης σωματίδια¹²⁵. Ωστόσο, η χρήση του οξικού οξέος επιτρέπει τον έλεγχο της πυκνωσης και του ολιγομερισμού (oligomerization) και οδηγεί στην κρυστάλλωση του οξειδίου του τιτανίου στη φάση της ανατάσης. Χωρίς τον έλεγχο αυτό προκύπτουν άμορφες μάζες από συσσωματωμένα σωματίδια¹²⁷. Όσον αφορά τη θερμοκρασία, ενώ στους 150 °C παρατηρούνται μικρότερα νανοσωματίδια αποτελούνται από τιτανία άμορφης φάσης, ενώ στους 200 °C εντοπίζεται η φάση της ανατάσης¹²⁸.

Στις συμβατικές μεθόδους σύνθεσης η θερμοκρασία κάτω από την οποία επεξεργάζονται τα σωματίδια παίζει σημαντικό ρόλο στο μέγεθος των σωματιδίων. Πιο συγκεκριμένα με την αύξηση της θερμοκρασίας παρατηρείται αύξηση στο μέγεθος των σωματιδίων. Όταν αυτή ξεπερνάει τους 1000 °C τότε και ο χρόνος παραμονής επηρεάζει το μέγεθος των σωματιδίων. Επίσης, για pH μικρότερο του 7 το μέγεθος των σωματιδίων παραμένει σχεδόν σταθερό ενώ για μεγαλύτερο του 7 και για αλκαλικά δηλαδή περιβάλλοντα ενισχύεται η ανάπτυξη των νανοσωματιδίων. Τέλος, ενώ η συγκέντρωση των αντιδρώντων δεν φαίνεται να επηρεάζει το μέγεθος των νανοσωματιδίων φαίνεται να παίζει σημαντικό ρόλο στην μετάβαση φάσης από ανατάση σε ρουτίλιο¹²⁹.

Όσον αφορά το σχήμα των νανοσωματιδίων αυτό φαίνεται να εξαρτάται από την αναλογία του ισοπροποξειδίου του τιτανίου προς το οξικό οξύ, όπου η παρουσία του δεύτερου οδηγεί σε ηπιότερες συνθήκες και μικρότερους χρόνους αντίδρασης. Έτσι, για αναλογίες 1:1 και 1:2 προκύπτουν σφαιρικά, ελαφρώς επιμήκη σωματίδια ενώ για μεγαλύτερες αναλογίες (1:15, 1:20) αυτά έχουν ραβδόμορφο σχήμα^{130,131}. Αντίστοιχα, αναφέρεται πως σε όξινα διαλύματα τα σωματίδια έχουν σφαιρικό σχήμα και δεν συσσωματώνονται ενώ σε βασικά διαλύματα είναι μη σφαιρικά με έντονο το φαινόμενο της συσσωμάτωσης¹³².

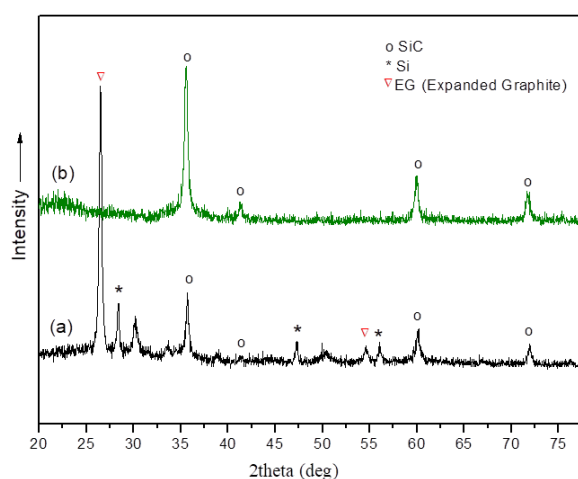


Εικόνα 5.14: Απεικονίσεις ηλεκτρονικής μικροσκοπίας διέλευσης για τα νανοσωματίδια οξειδίου του τιτανίου.

5.6 Χαρακτηρισμός νανωσωματιδίων καρβιδίου του πυριτίου (SiC)

5.6.1 Περίθλαση ακτίνων X

Στην Εικόνα 5.15 φαίνονται τα ακτινογραφήματα περίθλασης ακτίνων X σε γωνίες 20-80° της πρώτη ύλης για σύνθεση νανωσωματιδίων καρβιδίου του πυριτίου μετά από έκθεση πέντε λεπτών στα μικροκύματα (a) και μετά από έκθεση δεκαπέντε λεπτών στα μικροκύματα (b). Είναι φανερό πως τα πέντε λεπτά έκθεσης της πρώτης ύλης στα μικροκύματα δεν είναι αρκετή για τον πλήρη σχηματισμό καρβιδίου του πυριτίου. Αυτό επιβεβαιώνεται με την ύπαρξη των κορυφών του διογκωμένου γραφίτη¹³³ και του πυριτίου¹³⁴ στο ακτινογράφημα (a). Οι κορυφές αυτές μετά από δεκαπέντε λεπτά έκθεσης στα μικροκύματα παύουν να εμφανίζονται και έχουν μεγαλύτερη ένταση οι χαρακτηριστικές κορυφές του β-καρβιδίου του πυριτίου κυβικής δομής στις γωνίες $2\theta = 35,5, 59,9$ και $71,7^\circ$ που αντιστοιχούν στα κρυσταλλικά επίπεδα (111), (220) και (311) αντίστοιχα¹³⁵. Ο υπολογισμός του μεγέθους κρυσταλλιτών έγινε με χρήση της εξίσωσης Scherrer στο επίπεδο (111) με τη μεγαλύτερη ένταση περίθλασης. Το μέσο μέγεθος βρέθηκε πως είναι 18 nm.

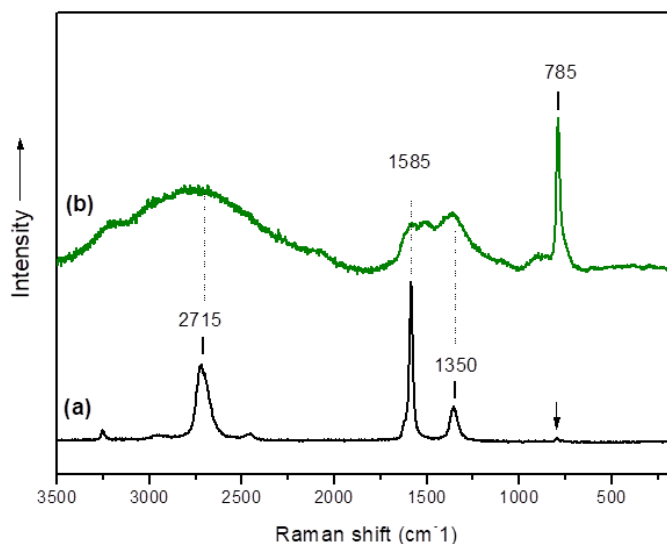


Εικόνα 5.15: Διάγραμμα περίθλασης ακτίνων-X πρώτης ύλης καρβιδίου του πυριτίου (a) μετά από 5 λεπτά έκθεση στα μικροκύματα και (b) μετά από 15 λεπτά έκθεση στα μικροκύματα.

5.6.2 Φασματοσκοπία Raman

Στην Εικόνα 5.16 δείχνονται τα φάσματα Raman που καταγράφηκαν για την πρώτη ύλη για σύνθεση νανωσωματιδίων καρβιδίου του πυριτίου μετά από έκθεση πέντε λεπτών στα μικροκύματα (a) και μετά από έκθεση δεκαπέντε λεπτών στα μικροκύματα (b). Είναι φανερό πως τα πέντε λεπτά έκθεσης της πρώτης ύλης στα μικροκύματα δεν είναι αρκετά για τον πλήρη σχηματισμό καρβιδίου του πυριτίου, σε συμφωνία με τα αποτελέσματα του XRD. Αυτό επιβεβαιώνεται διότι στο φάσμα (a) είναι χαρακτηριστικό του διογκωμένου γραφίτη με τις ταινίες στους $1350, 1585$ και 2715 cm^{-1} να αποδίδονται στις D, G και 2D κορυφές που με τη σειρά τους υποδηλώνουν τις ατέλειες της γραφιτικής δομής, τις δονήσεις των δεσμών άνθρακα και την ποσότητα και ποιότητα των γραφιτικών φύλλων^{136,137}. Στην περίπτωση του φάσματος μετά την

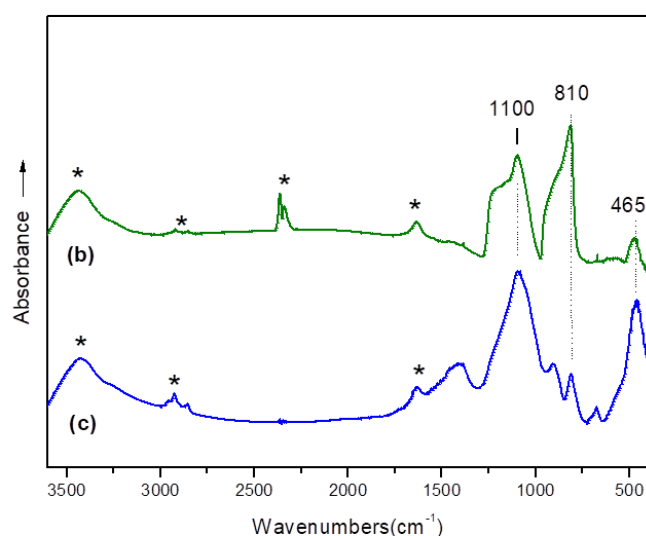
δεκαπεντάλεπτη έκθεση στα μικροκύματα παρατηρείται πως οι κορυφές που αναφέρθηκαν παραπάνω γίνονται πιο ευρείες ενώ εμφανίζεται και μια ταινία στους 785 cm^{-1} που αντιστοιχεί στην TO μπάντα (transverse optical band) της φάσης β-καρβιδίου του πυριτίου, δηλαδή με τον εγκάρσιο τρόπο δόνησης των δεσμών Si-C^{138,139}.



Εικόνα 5.16: Φάσματα Raman πρώτης ύλης καρβιδίου του πυριτίου (a) μετά από 5 λεπτά έκθεση στα μικροκύματα και (b) μετά από 15 λεπτά έκθεση στα μικροκύματα.

5.6.3 Φασματοσκοπία απορρόφησης υπερόθρου (FT-IR)

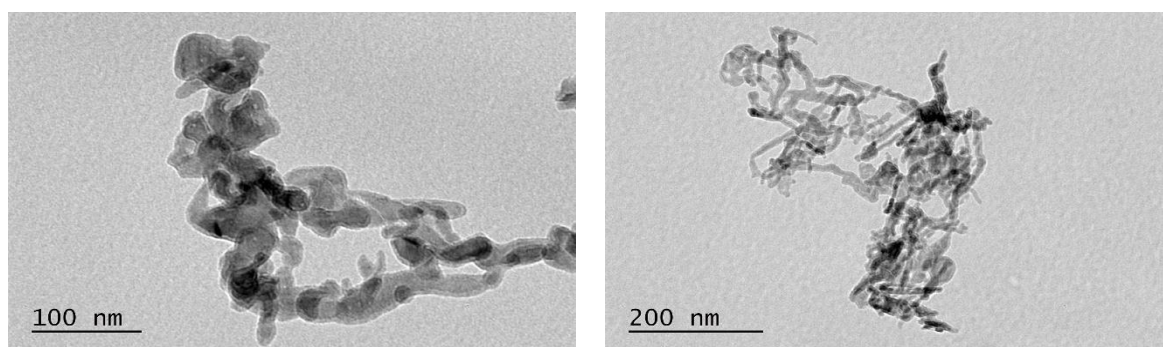
Στην Εικόνα 5.17 φαίνεται το φάσμα υπερόθρου των νανοσωματιδίων καρβιδίου του πυριτίου. Πιο συγκεκριμένα στην Εικόνα 5.17(b) δείχνεται το φάσμα του τελικού προϊόντος της σύνθεσης όπου έχει γίνει πρώτα η έκπλυση με οξέα και στη συνέχεια η θερμική επεξεργασία στους $900\text{ }^\circ\text{C}$ και στην Εικόνα 5.17(c) το φάσμα του τελικού προϊόντος που πρώτα έχει γίνει η θερμική επεξεργασία και στη συνέχεια η έκπλυση με οξέα. Παρατηρείται στους 810 cm^{-1} ταινία η οποία αντιστοιχεί στις δονήσεις έκτασης των δεσμών Si-C των σωματιδίων του β-SiC^{138,140,141}. Με την ταινία αυτή να είναι πιο ισχυρή την περίπτωση που πρώτα συνέβη η έκπλυση με οξέα. Οι ταινίες στους $1632,5\text{ cm}^{-1}$ και $3437,4\text{ cm}^{-1}$ αντιστοιχούν στις δονήσεις κάμψης και έκτασης των υδροξυλίων (δεσμών O-H) του προσροφημένου νερού στην επιφάνεια των νανοσωματιδίων¹³⁸. Οι ταινίες στους 465 και μεταξύ $1000\text{-}1250\text{ cm}^{-1}$ αντιστοιχούν στις δονήσεις των δεσμών Si-O-Si και Si-O αντίστοιχα απόδειξη πως στα δείγματα υπάρχει SiO₂ που δεν έχει αντιδράσει^{140,142}. Τέλος, οι ταινίες χαμηλής ισχύος κοντά στους $2330\text{-}2350\text{ cm}^{-1}$ μπορούν να συσχετιστούν με την έκταση των δεσμών Si-H που συνδέονται με ένα ή δύο άτομα οξυγόνου¹⁴³.



Εικόνα 5.17: Φάσματα απορρόφησης μέσου υπερέυθρου (b) νανοσωματιδίων καρβιδίου του πυριτίου που έγινε έκπλυση με οξέα και στη συνέχεια θερμική επεξεργασία στους 900 °C (c) νανοσωματιδίων καρβιδίου του πυριτίου που έγινε πρώτα η θερμική επεξεργασία και στη συνέχεια η έκπλυση με οξέα.

5.6.4 Ηλεκτρονική μικροσκοπία διέλευσης (TEM)

Στην Εικόνα 5.18 παρατίθενται οι εικόνες ηλεκτρονικής μικροσκοπίας διέλευσης όπου φαίνεται η μικροδομή των νανοσωματιδίων καρβιδίου του πυριτίου. Τα νανοσωματίδια εμφανίζονται σαν επιμήκεις σχηματισμοί έχοντας νηματοειδή μορφή (thread-like) και όπως γίνεται φανερό συνενώνονται μεταξύ τους δίνοντας σύνθετες μορφές μεγέθους μερικών εκατοντάδων νανομέτρων. Το μέσο μέγεθος των μεμονωμένων νανοσωματιδίων είναι περίπου 20 nm. Από τις εικόνες παρατηρείται ότι δεν υπάρχουν υπολείμματα οξειδίου του πυριτίου και διογκωμένου γραφίτη, γεγονός που οδηγεί στο συμπέρασμα πως η έψηση των σωματιδίων στους 900 °C καθώς και ο καθαρισμός τους με οξέα είχαν το επιθυμητό αποτέλεσμα.



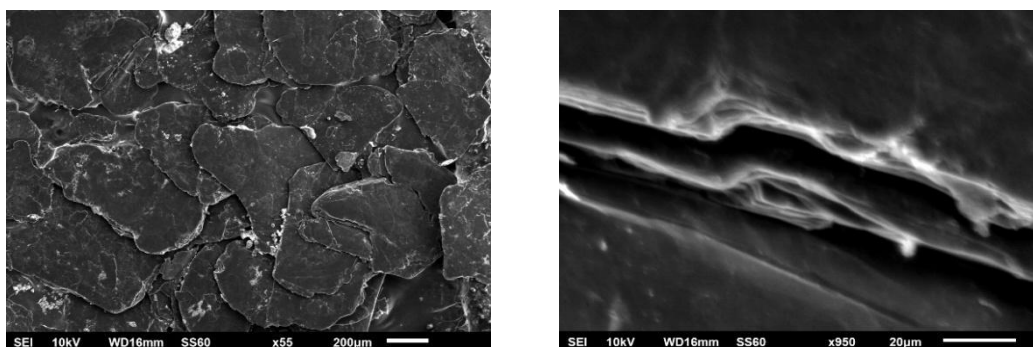
Εικόνα 5.18: Απεικονίσεις ηλεκτρονικής μικροσκοπίας διέλευσης για τα νανοσωματίδια καρβιδίου του πυριτίου.

Βιβλιογραφικά, η μέθοδος που ακολουθήθηκε οδηγεί σε νανοσύρματα διαμέτρου ~200 nm και μήκους μερικών μικρομέτρων. Αναφέρεται πως ο προσανατολισμός ανάπτυξης τους είναι

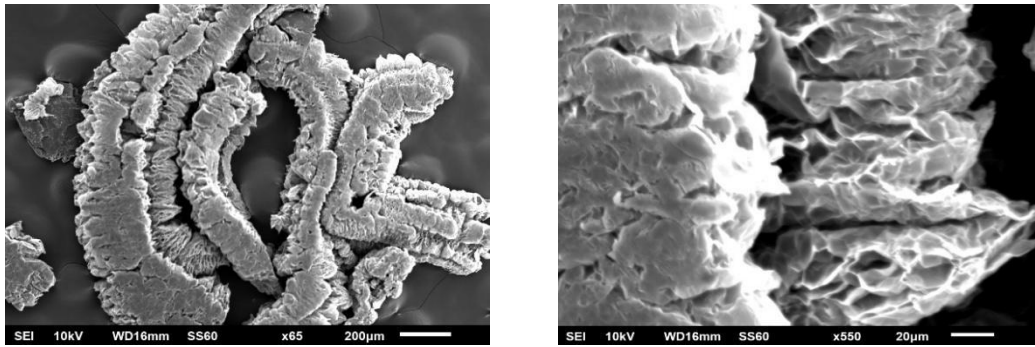
τυχαίος διότι SiO και CO σε αέρια κατάσταση βρίσκονται ενδιάμεσα από τα φύλλα του διογκωμένου γραφίτη αυξάνοντας υπερβολικά την πίεση¹⁴⁴.

Κατά τη σύνθεση νανοσωματιδίων καρβιδίου του πυριτίου με χρήση μικροκυμάτων, η θερμοκρασία φαίνεται να παίζει σημαντικό ρόλο στο μέγεθος των νανοσωματιδίων. Αυξάνοντας τη θερμοκρασία, παρατηρείται αύξηση του ρυθμού ανάπτυξης των σωματιδίων καθώς και του μεγέθους τους ενώ ο παράγοντας αυτός δε φαίνεται να επηρεάζει τη μορφολογία των σωματιδίων^{140,145-147}. Ωστόσο με την αύξηση της θερμοκρασίας υπάρχει και μεγαλύτερη πιθανότητα δημιουργίας συσσωματωμάτων¹⁴⁷.

Ο χρόνος παραμονής κατά τη θερμική επεξεργασία φαίνεται να έχει την ίδια επίδραση με τη θερμοκρασία, αυξάνοντας το μέγεθος των σωματιδίων, συμβάλει όμως με την αύξηση του στην αύξηση της απόδοσης στην παραγωγή των νανοσωματιδίων¹⁴⁸. Επίσης, φαίνεται πως το μέγεθος των κόκκων εξαρτάται από την πηγή άνθρακα που χρησιμοποιείται. Έτσι μεγαλύτερα σωματίδια προκύπτουν με χρήση carbon black και κάρβουνου σε σχέση με ρητίνη φαινόλης-φορμαλδεΐδης¹⁴⁶. Αντίστοιχα, η πηγή του άνθρακα μπορεί να καθορίσει τη μορφολογία των νανοσωματιδίων. Στην περίπτωση που χρησιμοποιήθηκαν νανοσωλήνες άνθρακα πολλαπλών τοιχωμάτων (multi-walled carbon nanotubes-MWCNTs) προέκυψαν νανοσωματίδια καρβιδίου του πυριτίου σε μορφή νανοσωλήνων μέσου μεγέθους 38 nm ενώ όταν χρησιμοποιήθηκαν νανοσωλήνες άνθρακα μονού τοιχώματος (single-walled carbon nanotubes-SWCNTs) τα σωματίδια είχαν μικρότερο μέγεθος (10 nm) και συμπαγή δομή νανοσυρμάτων (nanowires)¹⁴⁰. Σε άλλη περίπτωση, όταν πηγή άνθρακα ήταν νιφάδες γραφίτη προέκυψαν ανομοιομορφα συσσωματωμένα σωματίδια ενώ με χρήση διογκωμένου γραφίτη νανοσύρματα καρβιδίου του πυριτίου¹³⁵. Σύμφωνα με τους Kuang et. al. κατά τη σύνθεση νανοσωματιδίων καρβιδίου του πυριτίου με χρήση μικροκυμάτων η μορφολογία και το μέγεθος των σωματιδίων ελέγχεται από το είδος του άνθρακα που χρησιμοποιείται (diffusion mechanism) διότι ο σχηματισμός του καρβιδίου γίνεται στην επιφάνεια του άνθρακα σε μορφή στρώματος επηρεάζοντας έτσι παράλληλα και την απόδοση της αντίδρασης¹⁴⁹.



Εικόνα 5.19: Απεικονίσεις ηλεκτρονικής μικροσκοπίας σάρωσης (SEM) του διογκώσιμου γραφίτη πριν τη θέρμανση του με μικροκύματα.



Εικόνα 5.20: Απεικονίσεις ηλεκτρονικής μικροσκοπίας σάρωσης (SEM) του διογκωμένου γραφίτη μετά τη θέρμανση του διογκώσιμου με μικροκρύματα.

Στην Εικόνα 5.19 παρατίθενται οι εικόνες ηλεκτρονικής μικροσκοπίας σάρωσης του διογκώσιμου γραφίτη (pre-EG) που χρησιμοποιήθηκε για τη σύνθεση καρβιδίου του πυριτίου. Παρατηρείται πως το υλικό αποτελείται από γραφίτικά πλακίδια ή νιφάδες (flakes) με πολυγωνική μορφολογία, αλλά και στογγυλεμένες περιοχές ενώ κάθε πλακίδιο φαίνεται να αποτελείται από διακριτά στρώματα γραφίτη. Μετά την θέρμανσή στο φούρνο μικροκυμάτων πλακίδια του pre-EG, έχουν με τη βοήθεια της θέρμανσης μετασχηματιστεί σε αφρώδη σωματίδια μορφολογίας σκουλικιών (worm-like). Κάθε τέτοιο σωματίδιο παρουσιάζει σπογγώδη μορφολογία με κυψελοειδείς πόρους διαστάσεων 2-20 μm , όπως φαίνεται στην Εικόνα 5.20. Όλα τα παραπάνω, συνηγορούν στη θεωρία πως η μορφολογία του παραγόμενου καρβιδίου του πυριτίου επηρεάζεται από την πηγή άνθρακα που χρησιμοποιείται κατά τη σύνθεση.

Στις συμβατικές μεθόδους σύνθεσης αντίστοιχα, φαίνεται πως υπάρχουν πολλοί παράγοντες που καθορίζουν το σχήμα, το μέγεθος, την ομοιομορφία και άλλα. Έτσι, στο αρχικό στάδιο της άλεσης των πρώτων υλών, ο χρόνος της άλεσης όσο αυξάνεται προσφέρει στα νανοσωματίδια αυξημένη ομοιομορφία¹⁵⁰. Αυτό συμβαίνει γιατί η αναλογία των πρώτων υλών καθώς και η καλή τους διασπορά επηρεάζει τη χημική αντιδραστικότητα τους¹⁴¹.

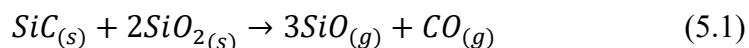
Ο χρόνος παραμονής κατά τη θερμικής επεξεργασία των σωματιδίων οδηγεί και σε διαφορετική μορφολογία. Στην ερευνητική εργασία των Najafi et. al. τα σωματίδια είχαν σφαιρικό σχήμα (30-50 nm) για παραμονή μιας ώρας στους 1500° ενώ με αύξηση του στις δύο ή τρεις ώρες απέκτησαν ινώδη μορφή (50-80 nm)¹⁴².

Όπως και στην περίπτωση σύνθεσης με μικροκρύματα, έτσι και στις συμβατικές μεθόδους η κρυσταλλικότητα και το μέγεθος των κόκκων εξαρτάται από την πηγή άνθρακα που χρησιμοποιείται κατά την σύνθεση. Αυτό έχει σαν αποτέλεσμα να παράγονται μεγαλύτερα σωματίδια με χρήση φαινολικής ρητίνης σε σχέση με όταν χρησιμοποιείται αιθυλοκυτταρίνη (ethylcellulose), πολυακρυλονιτρίλιο (polyacrylonitrile) ή άμυλο¹⁵¹. Ακόμη, σε άλλη ερευνητική εργασία παρατηρήθηκε πως η πηγή άνθρακα επηρεάζει και τη μορφολογία των σωματιδίων. Έτσι, σε πειράματα που έγινε χρήση πετρελαίου προέκυψαν μικρά συμπαγή σωματίδια ενώ με τη χρήση αιθάλης (carbon black) ως πηγή άνθρακα προέκυψαν μακριές, λεπτές δομές ινώδους μορφής^{140,152}. Τέλος, η ατμόσφαιρα στην οποία πραγματοποιείται η αντίδραση έχει κι αυτή επίδραση στη σύνθεση των σωματιδίων. Οι Larпкиattaworm et. al. παρατήρησαν πως στα πειράματα σε ατμόσφαιρα αργού τα σωματίδια είχαν ισοαξονική μορφολογία (equiaxed morphology), ελάχιστα μεγαλύτερη ειδική επιφάνεια και ενδεχομένως μεγάλο υπόλειμμα πυριτίου¹⁵³.

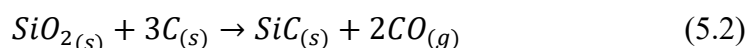
5.6.5 Ο ρόλος της αναλογίας πυριτίου/άνθρακα και ο μηχανισμός σύνθεσης του καρβιδίου του πυριτίου με χρήση μικροκυμάτων

Η αναλογία πυριτίου/ άνθρακα αν και φαίνεται πως δεν επηρεάζει τη μορφολογία των παραγόμενων νανοσωματιδίων¹⁵⁴ φαίνεται να παίζει σημαντικό ρόλο στη σύνθεση των νανοσωματιδίων καρβιδίου του πυριτίου. Αυτό συμβαίνει γιατί αν και το πυρίτιο είναι διαπερατό από τα μικροκύματα και δεν μπορεί να θερμανθεί από την ακτινοβολία των μικροκυμάτων, ο άνθρακας απορροφά την ηλεκτρομαγνητική ακτινοβολία των μικροκυμάτων, αυξάνοντας έτσι την κινητική ενέργεια των μη εντοπισμένων π-ηλεκτρονίων. Η σύγκρουση των ηλεκτρονίων αυτών οδηγεί στη διάχυση θερμότητας και συνεπώς στην ογκομετρική θέρμανση του γραφίτη (διηλεκτρική θέρμανση)¹⁴⁸. Η θερμότητα από τον γραφίτη μεταφέρεται στο πυρίτιο με εξωτερικά μέσα όπως αγωγιμότητα, μεταφορά και ακτινοβολία για να υποβοηθηθεί η θέρμανση του πυριτίου. Για αυτό το λόγω η καλή ανάμειξη των πρώτων υλών παίζει σημαντικό ρόλο στην ομοιόμορφη αύξηση της θερμοκρασίας στα δύο υλικά¹⁵⁵.

Σε ερευνητικές εργασίες έχει γίνει εκτενείς έρευνα σχετικά με τη βέλτιστη αναλογία πυριτίου/ άνθρακα. Στις αντιδράσεις σύνθεσης καρβιδίου του πυριτίου η ανεπαρκής ποσότητα άνθρακα οδηγεί στην αντίδραση του καρβιδίου με το πυρίτιο με σχηματισμό οξειδίου του πυριτίου και μονοξειδίου του άνθρακα (Σχέση 5.1) με αποτέλεσμα την απώλεια του παραγόμενου καρβιδίου^{156,157}. Αντίστοιχα, στις περιπτώσεις που ο άνθρακας είναι σε μεγάλες ποσότητες, στο τέλος της σύνθεσης μέρος του παραμένει στο υλικό χωρίς να έχει αντιδράσει^{139,154}.



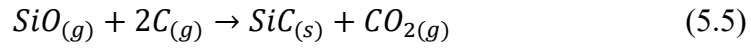
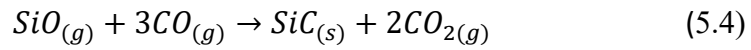
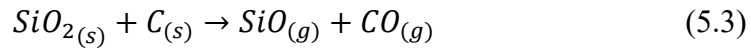
Βρέθηκε πως η ιδανική αναλογία πυριτίου/άνθρακα που οδηγεί σε μεγιστοποίηση της απόδοσης για την παραγωγή καρβιδίου του πυριτίου είναι 1/3 η οποία προκύπτει κι από την αντίδραση στερεού-στερεού (Σχέση 5.2) που ωστόσο φαίνεται να περιλαμβάνει ενδιάμεσες αντιδράσεις, στις οποίες θα γίνει αναφορά παρακάτω¹⁵⁵.



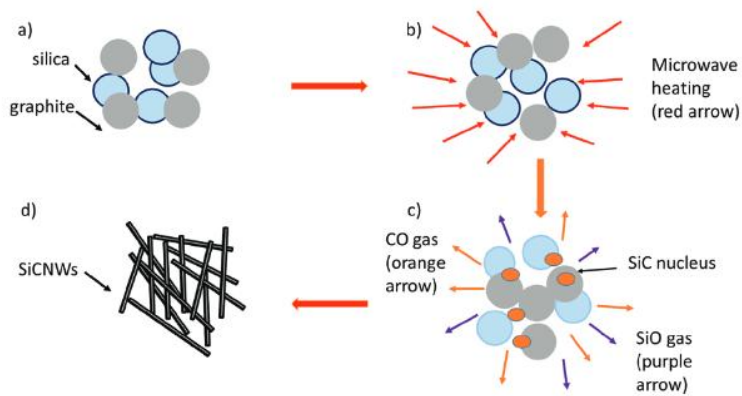
Γενικά, η πιο διαδεδομένη βιομηχανική μέθοδος σύνθεσης καρβιδίου του πυριτίου είναι η μέθοδος Acheson, μια ανθρακοθερμική μέθοδος (carbothermic method) η οποία απαιτεί υψηλές θερμοκρασίες (2200-2400 °C)¹⁴⁷, μεγάλους χρόνους αντίδρασης (30-150 ώρες)¹⁵⁸ και η οποία παράγει μεγάλου μεγέθους σωματίδια της α-φάσης του καρβιδίου¹⁴⁷. Η σύνθεση με χρήση μικροκυμάτων είναι γνωστό πως αποτελεί μια ταχεία και οικονομική μέθοδος. Πιο συγκεκριμένα για την παραγωγή καρβιδίου του πυριτίου, αυτή αποτελείται από τρία στάδια, τα οποία είναι:

- Η θέρμανση μέσω μικροκυμάτων του αρχικού μείγματος SiO₂/C,
- Η εξάτμιση του SiO₂ σε αέριο SiO,
- Η αντίδραση με την πηγή άνθρακα C και μετατροπή σε καρβίδιο του πυριτίου.

Η μέθοδος αυτή αποτελείται από μία αντίδραση στερεού-στερεού (Σχέση 5.3) και μία στερεού-αερίου (Σχέση 5.4 ή/και 5.5), όπου η τελευταία παίζει και τον σημαντικότερο ρόλο για την αποφυγή απωλειών όπως αναφέρθηκε νωρίτερα.



Συνεπώς, η σύνθεση του καρβιδίου του πυριτίου εξαρτάται από το σχηματισμό του αέριου μονοξειδίου του πυριτίου¹⁵⁵. Στην Εικόνα 5.21 φαίνεται σχεδιαγραμματικά η σύνθεση του καρβιδίου με την μέθοδο που περιεγράφηκε παραπάνω.



Εικόνα 5.21: Σχεδιαγραμματική απεικόνιση σύνθεσης καρβιδίου του πυριτίου από γραφίτη και πυριτία με χρήση μικροκυμάτων¹⁵⁵.

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 6: ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ- ΧΑΡΑΚΤΗΡΙΣΜΟΣ ΚΑΙ ΙΔΙΟΤΗΤΕΣ ΑΝΑΠΤΥΧΘΕΝΤΩΝ ΕΡΓΑΣΤΗΡΙΑΚΩΝ ΠΥΡΙΜΑΧΩΝ

6.1 Εισαγωγή

Στο κεφάλαιο αυτό θα γίνει παρουσίαση και ανάλυση των πειραματικών αποτελεσμάτων σχετικά με τις φυσικές, μηχανικές και χημικές ιδιότητες των αναπτυχθέντων πυριμάχων μαγνησίας- άνθρακα. Πιο συγκεκριμένα, μέσω των αποτελεσμάτων πυκνότητας-πορώδους, θα γίνει σύγκριση των δοκιμίων που παρασκευάστηκαν με 6 και 10% κ.β. γραφίτη για τον προσδιορισμό του βέλτιστου περιεχομένου σε γραφίτη, καθώς επίσης θα μελετηθεί η επίδραση νανοπροσθετων όπως Al_2O_3 και TiO_2 στις ιδιότητές τους. Στη συνέχεια, αντίστοιχη σύγκριση θα γίνει με βάση τα αποτελέσματα των μηχανικών δοκιμών των πυριμάχων (μετρήσεις αντοχής σε θλίψη και κάμψη). Τέλος, θα γίνει μελέτη σύγκρισης της οξειδωσης και της διάβρωσης των πυριμάχων με οπτική παρατήρηση (ποιοτική και καταστροφική όταν γίνεται τομή) και με τη χρήση μικρο-υπολογιστικής τομογραφίας (Computed Tomography) ακτίνων X (μCT) που είναι μέθοδος ποσοτική και μη καταστροφική.

6.2 Χαρακτηρισμός πυριμάχων μαγνησίας-άνθρακα με μείωση ποσοστού γραφίτη και με προσθήκη νανοσωματιδίων οξειδίου του αργιλίου και οξειδίου του τιτανίου

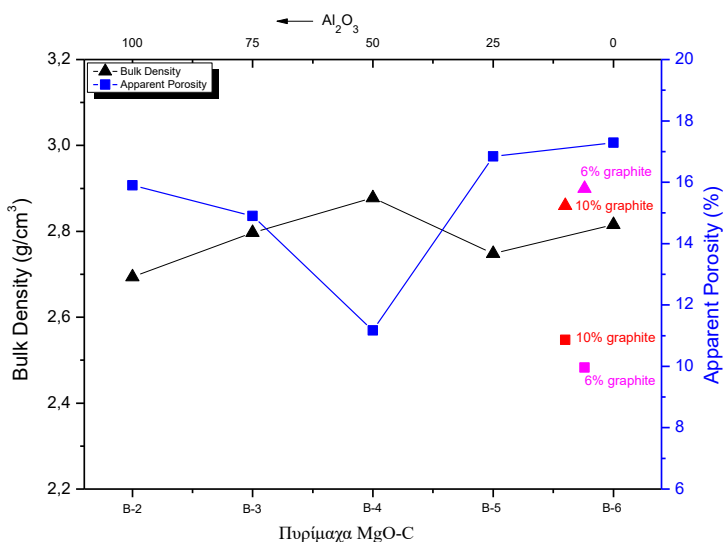
6.2.1 Φυσικές ιδιότητες- Προσδιορισμός πυκνότητας-πορώδους

Για την πληρέστερη σύγκριση των αποτελεσμάτων, τα αποτελέσματα από τις μετρήσεις των φυσικών ιδιοτήτων των μαγνησιακών πυριμάχων με διάφορα περιεχόμενα σε γραφίτη και προσθήκη νανοσωματιδίων παρουσιάζονται μαζί στα ίδια διαγράμματα. Για τη μελέτη των φυσικών ιδιοτήτων των δοκιμίων, υπολογίστηκαν με βάση το διεθνές πρότυπο ASTM C20-00 standard¹⁵⁹, η απορρόφηση σε νερό (Water Absorption), η φαινόμενη πυκνότητα (Bulk Density), ο όγκος των προσβάσιμων πόρων (Volume of open pores), ο όγκος των μη-διαβρέξιμων τμημάτων του δοκιμίου (Volume of impervious portion), το φαινόμενο ειδικό βάρος (Apparent Specific Gravity) και άλλα μεγέθη με τη μέθοδο του Αρχιμήδη όπως αυτή περιγράφεται στο Παράρτημα 1. Για κάθε αναλογία μελετήθηκαν πέντε δείγματα, τα αποτελέσματα παρουσιάζονται στον Πίνακα 6.1 και στην Εικόνα 6.1.

Πίνακας 6.1: Πυκνότητα-πορώδες και σχετικές φυσικές ιδιότητες των πυριμάχων μαγνησίας-άνθρακα (MgO-C).

Κωδ. δείγματος (% nano-Al ₂ O ₃)	Exterior Volume V (cm ³)	Volume of open pores (cm ³)	Volume of impervious portion (cm ³)	Apparent Porosity P (%)	Water Absorption A (%)	Apparent Specific Gravity T	Bulk Density, B (g/cm ³)
S-1	1,71	0,19	1,53	10,86	3,79	3,21	2,86
S-2	1,61	0,16	1,45	9,96	3,44	3,22	2,90
B-2 (100)	1,68	0,27	1,41	15,90	5,90	3,21	2,69
B-3 (75)	1,65	0,24	1,40	14,90	5,33	3,29	2,80
B-4 (50)	1,59	0,18	1,42	11,17	3,88	3,24	2,88
B-5 (25)	1,65	0,28	1,37	16,84	6,13	3,30	2,75
B-6 (0)	1,59	0,27	1,32	17,29	6,15	3,40	2,82

Το δείγμα S-1 περιέχει 10% κ.β. γραφίτη ενώ το δείγμα S-2, 6% κ.β. γραφίτη, όπως και όλα τα δείγματα B-2 έως B-6.



Εικόνα 6.1: Πυκνότητα και Φαινόμενο πορώδες σε συνάρτηση με την περιεκτικότητα σε nano-Al₂O₃ και nano-TiO₂ των πυριμάχων σύνθεσης B2-B6. Στο σχεδιάγραμμα φαίνονται σε ξεχωριστά σημεία τα αποτελέσματα μείωσης του ποσοστού γραφίτη στα εν λόγω μεγέθη.

Στην Εικόνα 6.1 δείχνονται τα δεδομένα των μετρήσεων πυκνότητας και φαινόμενου πορώδους των μαγνησιακών πυριμάχων που παρασκευάστηκαν. Παρατηρείται πως με τη μείωση του γραφίτη από 10% σε 6% , η πυκνότητα αυξάνει ελαφρώς από 2,86 g/cm³ σε 2,9 g/cm³ (+1.5%). Αντίστοιχα με τη μείωση του γραφίτη, παρατηρείται αντίστοιχη μείωση του φαινόμενου πορώδους, της τάξης του 8,2% (για γραφίτη 10%) και τιμή οριακά κάτω του 10% (για 6% γραφίτη). Τα αποτελέσματα αυτά βρίσκονται σε συμφωνία με παλαιότερες ερευνητικές εργασίες όσο αφορά την επίδραση του περιεχόμενου γραφίτη στα πυρίμαχα της μαγνησίας. Συγκεκριμένα Οι Bag et. al. μελέτησαν πυρίμαχα μαγνησίας άνθρακα διαστάσεων 250 mm×110 mm×75 mm (200 MPa) και διαπίστωσαν ότι την μεγαλύτερη πυκνότητα παρουσίασαν τα πυρίμαχα με 3% γραφίτη και 0.9% νανοάνθρακα με αντίστοιχες τιμές πυκνότητας και πορώδους, 3,1g/cm³ και 4,7% αντίστοιχα. Με την αύξηση του ποσοστού γραφίτη παρατήρησαν τη μείωση της πυκνότητας και την αύξηση του πορώδους των πυριμάχων⁴⁹. Οι Chen Yong et. al. μελετώντας πυρίμαχα μαγνησίας άνθρακα διαστάσεων 140 mm×25 mm×25 mm (150 MPa) παρατήρησαν πως με την αύξηση του ποσοστού γραφίτη το πορώδες μειώνονταν, ενδεχομένως λόγω της δυνατότητας ολίσθησης των νιφάδων γραφίτη με αποτέλεσμα την πλήρωση των κενών κατά τη συμπίεση των δοκιμών στη μορφοποίηση. Ωστόσο, η πυκνότητα μειώθηκε με τη περαιτέρω αύξηση του ποσοστού γραφίτη γεγονός που αποδόθηκε στη μικρότερη πυκνότητα του (2,2 g/cm³) σε σχέση με την πυκνότητα της μαγνησίας (3,6 g/cm³)⁴⁷. Ο J. Poigier αναφέρει πως τα πυρίμαχα μαγνησίας άνθρακα με 10% γραφίτη έχουν πυκνότητα 3,02 g/cm³ και πορώδες 8,5%. Γενικά, η περιεκτικότητα του γραφίτη μπορεί να επηρεάσει σημαντικά τις φυσικές ιδιότητες των πυριμάχων της μαγνησίας, διότι όταν βρίσκεται σε μεγάλες αναλογίες η μικρή του πυκνότητα και η τάση του να διαστέλλεται σε υψηλές θερμοκρασίες δημιουργεί κενούς χώρους και οδηγεί σε ανεπιτυχή πυροσυσσωμάτωση των δοκιμών²³. Η μελέτη στην παρούσα διατριβή όσο αφορά την επίδραση του περιεχομένου γραφίτη στα μαγνησιακά πυρίμαχα επιβεβαίωσε τα βιβλιογραφικά αποτελέσματα και οδήγησε στον προσδιορισμό του βέλτιστου περιεχομένου σε γραφίτη (6%), το οποίο και χρησιμοποιήθηκε για τη παρασκευή των πυριμάχων με τα νανοπρόσθετα Al₂O₃ και TiO₂.

Στην Εικόνα 6.1 επίσης δείχνονται τα δεδομένα των μετρήσεων πυκνότητας και φαινόμενου πορώδους των μαγνησιακών πυριμάχων B2 -B6 που παρασκευάστηκαν με περιεχόμενο γραφίτη 6% γραφίτη. Παρατηρείται πως με την αύξηση του ποσοστού της νανο-τιτανίας και την αντίστοιχη μείωση του ποσοστού νανοαλουμίνας η πυκνότητα των δοκιμών αυξάνεται και το πορώδες μειώνεται. Αυτή η συμπεριφορά παρουσιάζεται ως την αναλογία 50% TiO₂- 50% Al₂O₃ ενώ στη συνέχεια η πυκνότητα εμφανίζει πτωτική τάση και το πορώδες των δοκιμών αυξάνεται. Η μέγιστη πυκνότητα των δοκιμών που επιτυγχάνεται με νανοπρόσθετα είναι σχεδόν ίδια με αυτή των δοκιμών χωρίς την παρουσία τους. Το αποτέλεσμα αυτό είναι αντίθετο με τη τάση που μεμονωμένα παρουσιάζουν τα νανοσωματίδια Al₂O₃ και TiO₂ να ενισχύουν τις φυσικές ιδιότητες των πυριμάχων της μαγνησίας. Αναλυτικά, οι Ghasemi et. al., μελετώντας την προσθήκη νανοσωματιδίων οξειδίου του αργιλίου και οξειδίου του τιτανίου ξεχωριστά σε πυρίμαχα μαγνησίας άνθρακα διαστάσεων 50mm διαμέτρου και 50mm ύψους (170 MPa) παρατήρησαν πως με την προσθήκη 2-8% μικρο- και νανοαλουμίνας η τιμή της πυκνότητας κυμαίνεται από 2,98 g/cm³ έως 3,21 g/cm³ και 2,98 g/cm³ έως 3,3 g/cm³ (με μέγιστη τιμή για 8% nano-Al₂O₃) αντίστοιχα. Το πορώδες παίρνει τιμές από 7,3% έως 6% και για τις δύο περιπτώσεις. Στην περίπτωση της προσθήκης νανοσωματιδίων τιτανίας παρατήρησαν πως η τιμή της πυκνότητας

κυμαίνεται από 2,98 g/cm³ έως 3,35 g/cm³ και το πορώδες από 7,7% έως <5% με καλύτερες φυσικές ιδιότητες στην αναλογία 1,5% nano- TiO₂^{54,56}.

Σε αντίστοιχες μελέτες, η προσθήκη 1-5% νανοαλουμίνας σε πυρίμαχα μαγνησίας άνθρακα διαστάσεων 25,4 mm διάμετρο και 25,4 mm ύψος (100 MPa) οδηγεί σε μείωση της πυκνότητας και αύξηση του πορώδους. Αυτή η συμπεριφορά αποδόθηκε στον σχηματισμό σπινελίου MgAl₂O₄ το οποίο σε μη ελεγχόμενο in-situ σχηματισμό οδηγεί στην εμφάνιση ρωγμών. Επίσης, σημαντικό ρόλο φαίνεται να παίζει η διαφορά στο συντελεστή θερμικής διαστολής της μαγνησίας (13,5x10⁻⁶ C⁻¹) σε σχέση με το σπινέλιο (7,6x10⁻⁶ C⁻¹)⁵⁹. Ακόμη, ιδιαίτερα χαμηλή πυκνότητα παρουσίασαν τα δοκίμια που πυροσυσσωματώθηκαν σε θερμοκρασία 1300 °C σε σχέση με αυτά στους 1500 °C και 1600 °C. Στους 1500 °C και με 1% νανοαλουμίνας η μέγιστη τιμή της πυκνότητας ήταν 2,9 g/cm³ και ελάχιστο πορώδες 15%. Αυτή η συμπεριφορά αποδίδεται στον σχηματισμό ρωγμών λόγω του in-situ σχηματισμού του σπινελίου που αναφέρθηκε παραπάνω. Μάλιστα, το φαινόμενο αναφέρεται πως γίνεται εντονότερο στους 1300 °C επειδή δεν έχει επιτευχθεί επαρκής πυροσυσσωμάτωση των δοκιμίων^{56,160,161}.

Οι Su et. al., επίσης ανέφεραν πως η παραγωγή δοκιμίων διαστάσεων 25 mm× 25 mm× 150 mm (150 MPa) με προσθήκη 0.5% και 1% νανοαλουμίνας επέφερε μία αύξηση στην πυκνότητα από 2,72 g/cm³ σε 2,81 g/cm³ και μείωση του πορώδους από 9,27% σε 8,52%⁵⁷. Οι Aneziris et. al. μελέτησαν πυρίμαχα μαγνησίας-άνθρακα με προσθήκη τιτανίας και αλουμινίου σε μέγεθος της τάξης του μικρομέτρου και παρατήρησαν πως το πορώδες των δοκιμίων ήταν 13% όταν αυτά προστέθηκαν ανεξάρτητα στα δοκίμια ενώ μειώθηκε σε 11,3% όταν προστέθηκαν μαζί⁵⁸. Τέλος, οι R. Kusiorowski et. al. παρατήρησαν πως η προσθήκη τιτανίας (0,3 μm) σε μαγνησιακά πυρίμαχα έχει θετική επίδραση στην πυκνότητα και το πορώδες των δοκιμίων σε ποσοστό έως 5% με μέγιστη τιμή ~2,9g/cm³ και ελάχιστη 14,2% αντίστοιχα για 3% τιτανία⁵⁵.

Με βάση τα παραπάνω, συμπεραίνεται ότι υπάρχει ένας αριθμός παραγόντων που επηρεάζει σε μεγάλο βαθμό τις φυσικές ιδιότητες των πυριμάχων εκτός της μεμονωμένης ή ταυτόχρονης προσθήκης των δύο νανοκεραμικών οξειδίων, π.χ. θερμοκρασία πυροσυσσωμάτωσης, μέγεθος νανοσωματιδίων, σχηματισμός άλλων φάσεων, διαστάσεις δοκιμίων. Επιπρόσθετα στην παρούσα μελέτη, χρησιμοποιήθηκαν βιομηχανικές συστάσεις (μαγνησία με μεγάλες κοκκομετρίες) επιλεγμένες για να παράγουν τα βέλτιστα εμπορικά προϊόντα (μέγιστη πυκνότητα, μικρό πορώδες κλπ), ενώ το μέγεθος των δοκιμίων που παρασκευάστηκαν εργαστηριακά ήταν αρκετά μικρότερο και αντίστοιχο των παραπάνω ερευνητικών εργασιών. Το γεγονός αυτό, είχε ως αποτέλεσμα τη πιθανή φτωχή πυροσυσσωμάτωση των πρώτων υλών, κυρίως της μαγνησίας που σε συνδυασμό με τη ενδεχόμενη κακή διασπορά των νανοσωματιδίων, να οδήγησε σε χαμηλές τιμές φυσικών ιδιοτήτων. Σημειώνεται ότι και τα μαγνησιακά πυρίμαχα, που δεν περιείχαν νανοσωματίδια, παρουσίασαν γενικά χαμηλές τιμές.

Ένας πιο σημαντικός παράγοντας που λειτουργήσει αρνητικά φαίνεται ότι ήταν η ίδια η φύση των φάσεων των νανοσωματιδίων, καθώς χρησιμοποιήθηκαν θερμικά ενεργά νανοσωματίδια. Πιο συγκεκριμένα, η γ-αλούμινα (η φάση της νανοαλουμίνας) είναι μια μετασταθής φάση με υψηλή ειδική επιφάνεια και χαμηλή πυκνότητα όγκου, δεν πυροσυσσωματώνεται αποτελεσματικά μέχρι να μετατραπεί σε σταθερή α-φάση, σε υψηλές θερμοκρασίες¹⁶². Ομοίως, η ακατέργαστη τιτανία (φάση της νανο-τιτανίας) ως ανατάσης ή άμορφη παρουσιάζει κακή συμπεριφορά πυροσυσσωμάτωσης και χαμηλότερη πυκνότητα σε σύγκριση με τη φάση του ρουτιλίου^{163,164} (που είναι η κύρια φάση στα θερμικά επεξεργασμένα

νανοσωματίδια). Αυτά τα ακατέργαστα νανοσωματίδια τείνουν να συσσωματώνονται λόγω της επιφανειακής υδροξυλίωσης και της προσρόφησης υγρασίας με αποτέλεσμα στην κεραμική δομή να υπάρχουν κενά και μειωμένη απόδοση στη χωρική διάταξη (packing). Επιπλέον, οι μεταβάσεις φάσεων μπορούν να προκαλέσουν μικρορωγμές και δομικές διαταραχές κατά τη διάρκεια της έψησης.

6.2.2 Μηχανικές ιδιότητες- Αντοχή σε θλίψη και κάμψη

- **Αντοχή σε θλίψη**

Τα αποτελέσματα από τη μελέτη των μηχανικών ιδιοτήτων των πυριμάχων μαγνησίας-άνθρακα, όπως η αντοχή σε θραύση εν ψυχρώ- Cold Crushing Strength (CCS), και η καμπτική αντοχή- Modulus of Rupture (MOR) παρουσιάζονται στον Πίνακα 6.2 και στις Εικόνες 6.2 και 6.3.

Πίνακας 6.2: Μηχανικές ιδιότητες, CCS και MOR, των πυριμάχων μαγνησίας-άνθρακα (MgO-C).

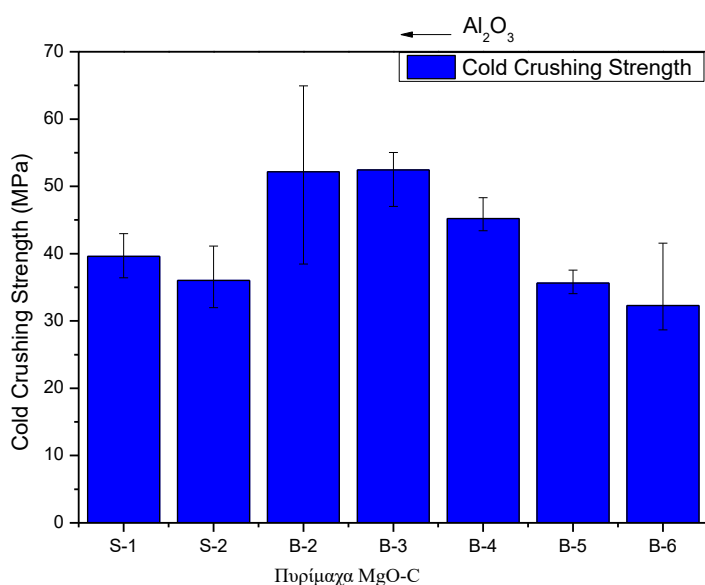
Κωδικός δείγματος (% nano-Al ₂ O ₃)	Cold Crushing Strength (MPa)	Modulus of Rupture (MPa)
S-1	39,6	2,19
S-2	36,03	3,62
B-2 (100)	52,16	4,80
B-3 (75)	52,45	4,65
B-4 (50)	45,23	3,08
B-5 (25)	35,62	3,17
B-6 (0)	32,28	2,46

Το δείγμα S-1 περιέχει 10% κ.β. γραφίτη ενώ το δείγμα S-2, 6% κ.β. γραφίτη, όπως και όλα τα δείγματα B-2 έως B-6.

Σε σχέση με το ποσοστό γραφίτη στα μαγνησιακά πυρίμαχα, παρατηρείται πως με τη μείωση του γραφίτη από 10% σε 6% η αντοχή σε θλίψη (CCS) επιδέχεται μια μείωση της τάξης του 9% (από 39,60 MPa σε 36,03 MPa) ενώ η αντοχή σε κάμψη εμφανίζει μεγάλη αύξηση (65% , από 2,19 MPa σε 3,62 MPa). Από την άλλη μεριά, παρατηρείται ότι η προσθήκη νανοαλουμίνας με μείωση της αναλογίας νανο-τιτανίας, οδηγεί σε βελτίωση της αντοχής σε θλίψη των δειγμάτων, ξεπερνώντας αυτή των δειγμάτων χωρίς νανοπρόσθετα. Αυτή η βελτίωση παρατηρείται επίσης στο δείγμα B-4, πέρα από το οποίο η αντοχή σε θραύση εν ψυχρώ των επόμενων δειγμάτων παρουσιάζει καθοδική τάση με την αύξηση της περιεκτικότητας σε νανο-TiO₂, προσεγγίζοντας αρχικά τις τιμές των δειγμάτων συνθέσεων αναφοράς S1 και S2 (δείγμα B-5) και τελικά παρουσιάζοντας ακόμη χαμηλότερες τιμές αντοχής (δείγμα B-6). Αυτά τα αποτελέσματα υποδεικνύουν ότι η παρουσία αλουμίνας ενισχύει τη μηχανική αντοχή των δειγμάτων. Ανάλογη

συμπεριφορά παρατηρείται και στις μετρήσεις καμπτικής αντοχής (MOR), όπου η αντοχή μειώνεται συστηματικά με την αύξηση της περιεκτικότητας σε νανο-TiO₂.

Σύμφωνα με την βιβλιογραφία αναφέρεται ότι τα πυρίμαχα μαγνησίας άνθρακα με 10% γραφίτη έχουν αντοχή σε κάμψη της τάξεως των 30 MPa²³. Αντίστοιχα, οι Bag et. al. ανέφεραν πως τα πυρίμαχα μαγνησίας-άνθρακα χωρίς νανοπρόσθετα με 3% γραφίτη παρουσιάζουν αντοχή σε θραύση περίπου 30-35 MPa. Επίσης, πυρίμαχα με 0.9% νανοάνθρακα και 5-7% γραφίτη παρουσιάζουν αντοχή σε θραύση περίπου 40-45 MPa. Η συμπεριφορά αυτή μπορεί να αποδοθεί στην καλύτερη πλήρωση πόρων που οδηγεί στην αύξηση της πυκνότητας και την καλύτερη μηχανική συμπεριφορά^{48,49}. Σχετικά με την αντοχή σε κάμψη οι T. B. Zhu et. al. αναφέρουν πως σε πυρίμαχα μαγνησίας άνθρακα χωρίς νανοπρόσθετα και με γραφίτη 10% αυτή είναι 6 MPa ενώ με μείωση του γραφίτη σε 5% αυξάνεται σε 10 MPa¹⁶⁵.



Εικόνα 6.2: Αντοχή σε θλίψη (CCS) πυριμάχων μαγνησίας-άνθρακα συνθέσεων S-1, S-2 και B2-B6 σε συνάρτηση με την περιεκτικότητα σε γραφίτη και νανοσωματίδια.

Η επίδραση της περιεκτικότητας γραφίτη στις μηχανικές ιδιότητες των μαγνησιακών πυριμάχων σχετίζεται με τον διττό ρόλο του στη μικροδομή. Ο γραφίτης αποτελεί ελαστική και λιπαντική φάση, η οποία σε ενδιάμεσες συγκεντρώσεις μπορεί να συμβάλει στην απορρόφηση μηχανικής ενέργειας και στην εκτροπή ή επιβράδυνση της διάδοσης μικρορωγμών, βελτιώνοντας τη συμπεριφορά σε καμπτική φόρτιση. Ωστόσο, σε υψηλά ποσοστά, προκύπτουν περισσότερες μαλακές φάσεις, που περιορίζουν τη μεταφορά των μηχανικών τάσεων και δημιουργούν περισσότερες διεπιφάνειες μεταξύ γραφίτη και μαγνησίας, οι οποίες δρουν ως αδύναμα σημεία σε κάμψη¹⁶⁶. Φαίνεται λοιπόν ότι 6% κ.β. γραφίτη στα πυρίμαχα, είναι αρκετό για απορρόφηση ενέργειας χωρίς να υποβαθμίσει τη δομική ακεραιότητα του υλικού.

Στη διεθνή βιβλιογραφία, υπάρχουν αρκετές μελέτες που αφορούν την επίδραση των νανοσωματιδίων αλουμίνας και τιτανίας στα πυρίμαχα μαγνησίας-άνθρακα. Συγκεκριμένα, οι Ghasemi et. al. μελετώντας την προσθήκη νανοσωματιδίων οξειδίου του αργιλίου και οξειδίου του τιτανίου ξεχωριστά σε πυρίμαχα μαγνησίας άνθρακα (διαστάσεων 70mm×70mm×50mm υπό πίεση 180 MPa) παρατήρησαν πως με την προσθήκη 2-8% μικρο- και νανο- αλουμίνας η τιμή της αντοχής σε θλίψη κυμαίνεται από 35 MPa έως 38 MPa και 35 MPa έως 41 MPa αντίστοιχα. Στην περίπτωση της προσθήκης νανοσωματιδίων τιτανίας παρατήρησαν πως παίρνει τιμές κοντά στα 40 MPa επιδεχόμενη μικρή αύξηση με την αύξηση του ποσοστού νανοτιτανίας^{54,56}.

Οι C. Gómez Rodríguez et. al. αναφέρουν πως στους 1300°C και με την προσθήκη 1-5% νανοσωματιδίων αλουμίνας, η τιμή της αντοχής σε θλίψη εμφανίζει μέγιστη τιμή ~ 25 MPa, τιμή πολύ χαμηλότερη σε σχέση με τη λοιπή βιβλιογραφία. Με την αύξηση της θερμοκρασίας πυροσυσσωμάτωσης στους 1500 °C επιτυγχάνεται μια θεαματική αύξηση της αντοχής σε θλίψη 156 MPa για προσθήκη 5% νανοσωματιδίων που αποδίδεται στο σχηματισμό του σπινελίου MgAl₂O₄¹⁶⁰. Σε αντίστοιχη μελέτη με θερμοκρασία πυροσυσσωμάτωσης στους 1600 °C παρατηρήθηκε μέγιστη θλιπτική αντοχή δοκιμίων 42.7 MPa για 5% νανοσωματιδίων αλουμίνας⁵⁹.

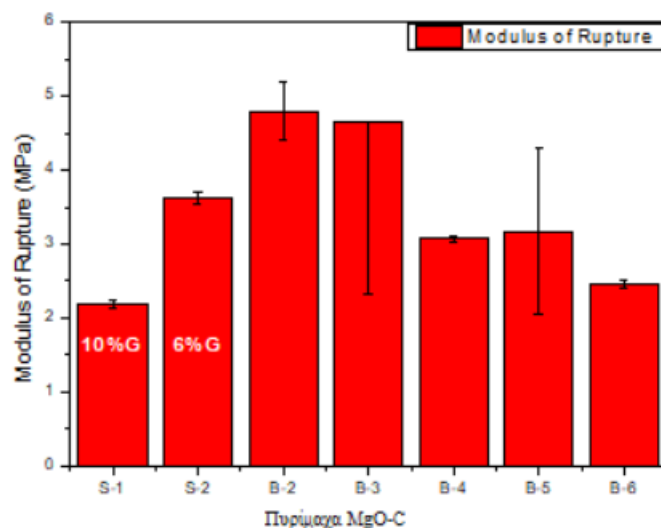
Οι Su et. al. ανέφεραν πως η προσθήκη 0,5% και 1% νανοαλουμίνας οδήγησε σε δοκίμια με αντοχή 100 MPa και 110 MPa αντίστοιχα. Η πυροσυσσωμάτωση των δοκιμίων έγινε στους 1500 °C επιβεβαιώνοντας τις υψηλές τιμές στην εν λόγω θερμοκρασία που αναφέρθηκαν παραπάνω⁵⁷. Οι Aneziris et. al. μελέτησαν πυρίμαχα μαγνησίας-άνθρακα με προσθήκη τιτανίας και αλουμινίου σε μέγεθος της τάξης του μικρομέτρου και παρατήρησαν πως η θλιπτική αντοχή των δοκιμίων ήταν 22-23 MPa όταν αυτά προστέθηκαν χόρια στα δοκίμια ενώ αυξήθηκε σε 32,2 MPa όταν προστέθηκαν μαζί⁵⁸. Τέλος, οι R. Kusiorowski et. al. παρατήρησαν πως η προσθήκη τιτανίας (0,3 μm) σε μαγνησιακά πυρίμαχα πυροσυσσωματωμένα στους 1600 °C έχει θετική επίδραση στην θλιπτική αντοχή τους φτάνοντας τα 66 MPa για 5% τιτανία⁵⁵.

Όπως αναφέρθηκε προηγουμένως, τα αποτελέσματα των μετρήσεων αντοχής σε θλίψη των πυριμάχων μαγνησίας-άνθρακα υποδεικνύουν ότι η παρουσία νανοαλουμίνας ενισχύει τη μηχανική αντοχή των δειγμάτων. Παράλληλα η ξεχωριστή προσθήκη νανοσωματιδίων οξειδίου του αργιλίου και οξειδίου του τιτανίου στα πυρίμαχα μαγνησίας-άνθρακα έχει αναφερθεί ότι οδηγεί σε τιμές αντοχής σε θλίψη που κυμαίνονται από 35 MPa έως 38 MPa για τη μικροαλουμίνα και από 35 MPa έως 41 MPa για τη νανοαλουμίνα, όταν ενσωματώνονται σε επίπεδα 2–8%^{54,56}. Από την άλλη πλευρά, όταν προστέθηκαν μόνο νανοσωματίδια αλουμίνας ή νανοσωματίδια αλουμίνας-τιτανίου, η αντοχή σε θλίψη του υλικού αναφοράς αυξήθηκε από περίπου 35 MPa σε 40 MPa με αύξηση της περιεκτικότητας σε νανο-τιτανία από 0 έως 1,5 wt%⁵⁴. Στην περίπτωση μας, φαίνεται ότι η χρήση νανοσωματιδίων αλουμίνας ή ο συνδυασμός νανοσωματιδίων αλουμίνας και διοξειδίου του τιτανίου (έως 1,5 wt%) οδηγεί σε σημαντική βελτίωση της αντοχής σε θλίψη των πυριμάχων υλικών, υπερβαίνοντας τα 50 MPa. Αυτά τα ευρήματα συμφωνούν με τη υπάρχουσα βιβλιογραφία. Η παρατηρούμενη απόκλιση από τις μετρήσεις των φυσικών ιδιοτήτων μπορεί να αποδοθεί στο γεγονός ότι, όταν διασπείρονται επαρκώς, τα νανοσωματίδια μπορούν να λειτουργήσουν ως αναστολείς ρωγμών και πληρωτικά, γεφυρώνοντας μικρορωγμές και βελτιώνοντας την κατανομή τάσεων υπό φόρτιση.

- **Αντοχή σε κάμψη**

Η αντοχή σε κάμψη Modulus of Rupture (MOR) των πυριμάχων υλικών εξαρτάται έντονα από την θερμοκρασία και συχνά εξετάζεται σε συνθήκες όπου αυτή αυξάνεται, ώστε να

κατανοηθεί η συμπεριφορά του υλικού σε θερμικά φορτία. Στην παρούσα μελέτη, εξετάστηκε υπό κανονικές συνθήκες, συμπληρωματικά με τις μετρήσεις CCS. Στην Εικόνα 6.3, δείχνονται τα αποτελέσματα των μετρήσεων. Παρατηρείται, ότι τα δοκίμια εμφανίζουν σχεδόν την ίδια συμπεριφορά με τις μετρήσεις CCS, δηλαδή μεγαλύτερες τιμές καμπτικής αντοχής για τα δοκίμια που είχαν μεγαλύτερο ποσοστό σε νανοαλουμίνα, που ωστόσο δεν ξεπερνούν την τιμή των δοκιμίων χωρίς νανοπρόσθετα (με ίδιο ποσοστό 6% κ.β. γραφίτη).



Εικόνα 6.3: Αντοχή σε κάμψη πυριμάχων μαγνησίας- άνθρακα, S-1, S-2 και B2-B6 σε συνάρτηση με την περιεκτικότητα σε γραφίτη και νανοσωματίδια

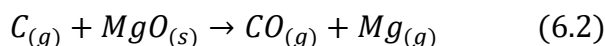
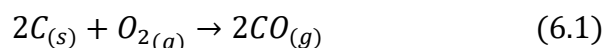
Οι T. B. Zhu et. al. μελέτησαν πυρίμαχα μαγνησίας άνθρακα με προσθήκη αλουμινίου και πυριτίου σε μέγεθος μικρομέτρων. Παρατήρησαν πως τα δοκίμια που πυροσυσσωματώθηκαν στους 1400 °C και χωρίς αλουμίνιο είχαν τιμές αντοχής σε κάμψη 7,3 MPa ενώ με την προσθήκη αλουμινίου αυξήθηκε σε 9,7 MPa. Το γεγονός αυτό αποδίδεται στο σχηματισμό AlN, SiC και σπινελίου $MgAl_2O_4$ ⁶¹.

Είναι γεγονός ότι η προσθήκη 7 wt% νανοσωματιδίων Al_2O_3 και TiO_2 είναι σχετικά υψηλή για πυρίμαχα, όπου οι τυπικές προσθήκες νανοσωματιδίων κυμαίνονται από 0,5-3 wt%. Σε υψηλότερα λοιπόν ποσοστά φορτία (>3 wt%), το MOR μπορεί να μειωθεί λόγω αύξησης του πορώδους που προκαλείται από τις αντιδράσεις σχηματισμού αερίου (π.χ. $TiO_2 + C \rightarrow TiC + 2CO$ παρουσία άνθρακα). Το αέριο CO δημιουργεί πόρους, αποδυναμώνοντας τη μήτρα και μειώνοντας το MOR. Στην περίπτωση των πυριμάχων μας με 7 wt% TiO_2 πιθανότατα ενισχύει αυτό το αποτέλεσμα, μειώνοντας σημαντικά το MOR λόγω υπερβολικού πορώδους στο πυρίμαχο MgO-C με γραφίτη 6 wt%.

6.2.3 Χημικές ιδιότητες- Αντίσταση στην οξείδωση και διάβρωση

Τα δείγματα τοποθετήθηκαν στον φούρνο στους 1500 °C για 30 λεπτά χωρίς τη παροχή κάποιου αερίου (Εικόνα 6.4). Στο κεντρικό τμήμα των δοκιμίων διαμορφώθηκε σπή κυλινδρικής γεωμετρίας, με διάμετρο και βάθος 1 cm, εντός της οποίας τοποθετήθηκε συνθετικό διαβρωτικό μέσο¹⁶⁷ (πειραματική σκωρία) με σκοπό τη μελέτη της συμπεριφοράς των δοκιμίων έναντι διάβρωσης (Πίνακας 6.3). Μετά την ολοκλήρωση των πειραμάτων οξείδωσης και διάβρωσης, τα

δοκίμια τεμαχίστηκαν καθ' ύψος (κατακόρυφα) προκειμένου να εξεταστούν μέσω οπτικής παρατήρησης και να αξιολογηθούν οι μεταβολές στη μικροδομή τους. Σε σχέση με τη συνήθη μεθοδολογία εξέτασης, τα δείγματα εδώ εξετάστηκαν ταυτόχρονα για οξείδωση και διάβρωση. Η οξείδωση και εξαφάνιση του άνθρακα στα πυρίμαχα MgO-C μπορεί να συμβεί μέσω δύο βασικών μηχανισμών: την άμεση και την έμμεση οξείδωση. Στην περίπτωση της άμεσης οξείδωσης, ο άνθρακας αντιδρά απευθείας με αέριο οξυγόνο, μια διαδικασία που είναι γνωστή ως «οξείδωση αέριας φάσης», η οποία περιγράφεται από την Σχέση 6.1. Αντίθετα, η έμμεση οξείδωση αφορά την αντίδραση του άνθρακα με στερεό οξυγόνο, όπως αυτό του MgO, και είναι γνωστή ως «οξείδωση στερεάς φάσης», η οποία αποδίδεται στην Σχέση 6.2.



Η αντίδραση (2) γίνεται σημαντική σε θερμοκρασίες υψηλότερες από 1400 °C και η αντίδραση (1) είναι ο κύριος μηχανισμός οξείδωσης σε θερμοκρασίες χαμηλότερες από 1400 °C.

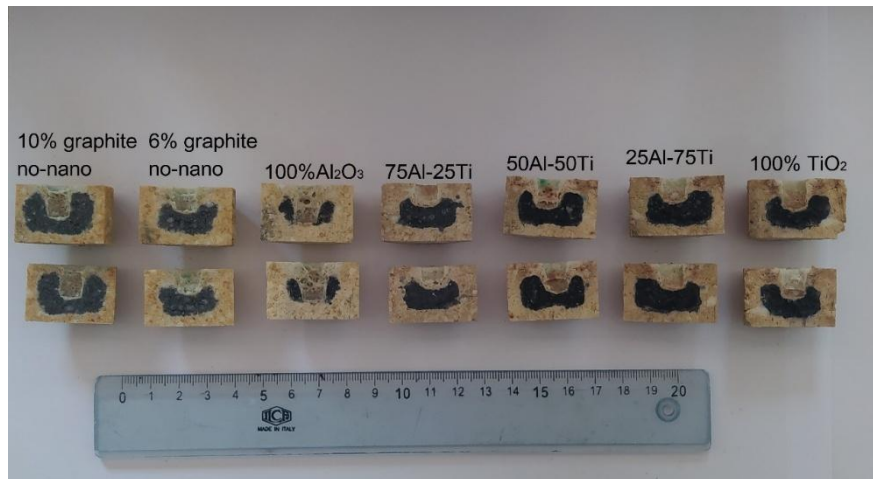


Εικόνα 6.4: Πυρίμαχα μαγνησίας-άνθρακα πριν το τεστ οξείδωσης. Τα δοκίμια πληρώθηκαν με συνθετικό διαβρωτικό μέσο, με σκοπό τη μελέτη της συμπεριφοράς τους έναντι διάβρωσης.

Πίνακας 6.3: Χημική σύνθεση της πειραματικής σκωρίας (% κ.β.).

Ένωση	CaO	SiO ₂	Al ₂ O ₃
Περιεχόμενο	56	11	33

Στην Εικόνα 6.5 δείχνονται οι ορθογώνιες διατομές των δειγμάτων μετά τη δοκιμή οξείδωσης και διάβρωσης. Το δείγμα με 10% γραφίτη παρουσιάζει μεγαλύτερη μη οξειδωμένη περιοχή (μαύρου χρώματος) σε σχέση με αυτή του δείγματος με 6% γραφίτη, στο οποίο η περιοχή αυτή είναι εμφανώς μειωμένη. Φαίνεται λοιπόν ότι όσον αφορά το ποσοστό του γραφίτη η μείωση της περιεκτικότητας του οδηγεί σε πιο ευαίσθητα στη οξείδωση πυρίμαχα.



Εικόνα 6.5: Τομές των πυρίμαχων μαγνησίας-άνθρακα έπειτα από το τεστ οξείδωσης.

Παρατηρείται πως στο δείγμα με 100% nano- Al_2O_3 η μη οξειδωμένη περιοχή είναι ελάχιστη ενώ με αύξηση του ποσοστού nano- TiO_2 βελτιώνεται η αντίσταση σε οξείδωση των πυριμάχων. Τη καλύτερη συμπεριφορά ως προς την οξείδωση παρουσιάζει το δείγμα με ποσοστό 50% nano- TiO_2 και nano- Al_2O_3 , με μετρημένη πυκνότητα $\rho=2,88 \text{ g/cm}^3$, γεγονός που αναμένεται σε πυρίμαχα που έχουν μεγάλες τιμές πυκνότητας. Το γεγονός αυτό εξηγείται καθώς τα πυρίμαχα μαγνησίας-άνθρακα υψηλής πυκνότητας έχουν χαμηλότερο πορώδες, που σημαίνει λιγότερους και μικρότερους πόρους ή ρωγμές στο εσωτερικό του υλικού. Δεδομένου ότι η οξείδωση (καύση άνθρακα) απαιτεί οξυγόνο για διάχυση στο υλικό, μια πυκνή δομή περιορίζει αυτήν την πρόσβαση σε οξυγόνο, επιβραδύνοντας την οξείδωση. Παράλληλα τα υλικά υψηλής πυκνότητας παρουσιάζουν καλύτερη επαφή μεταξύ των κόκκων και πιο συνεκτική μικροδομή, παράγοντες που δυσκολεύουν τις θερμικές ή χημικές καταπονήσεις να ανοίξουν ρωγμές, μειώνοντας περαιτέρω τους ρυθμούς οξείδωσης. Επίσης, αξίζει να σημειωθεί πως στα δείγματα με 50% και 100% nano- Al_2O_3 , η πυρίμαχη δομή αντέδρασε με το διαβρωτικό μέσο έχοντας σαν αποτέλεσμα το σχηματισμό φυσαλίδων ή μεγάλων κενών χώρων.

Υποθέτοντας τη μη ύπαρξη οπής-πειραματικής σκωρίας- και συνεπώς ομοιόμορφης οξείδωσης έγινε προσπάθεια προσδιορισμού της διάστασης της μη οξειδωμένης περιοχής με χρήση του λογισμικού ImageJ. Συγκεκριμένα, εφαρμόστηκε κατάλληλη ρύθμιση φωτεινότητας και αντίθεσης (Adjust), προκειμένου να βελτιστοποιηθεί η οπτική διακριτότητα μεταξύ της οξειδωμένης και της μη οξειδωμένης περιοχής. Στη συνέχεια, με την επιλογή κατάλληλου κατωφλίου τιμών (threshold), καθορίστηκαν οι δύο περιοχές. Με βάση αυτή τη διακριτοποίηση, πραγματοποιήθηκε υπολογισμός των επιφανειών (εμβαδών) τόσο της οξειδωμένης όσο και της μη οξειδωμένης περιοχής, παρέχοντας ποσοτικά δεδομένα για την έκταση της οξείδωσης. Ο δείκτης O.I. εκτιμήθηκε με τη σχέση 6.3, ενώ τα συγκεντρωτικά αποτελέσματα στον Πίνακα 6.4.

$$O.I. (\%) = \left(\frac{\text{Εμβαδόν οξ.περιοχή}}{\text{Συνολικό εμβαδόν}} \right) \times 100 \quad (6.3)$$

Πίνακας 6.4: Προσδιορισμός δείκτη οξείδωσης (O.I.) και σταθεράς οξείδωσης (k) των πυριμάχων δοκιμίων.

Κωδικός Δείγματος (%nano-Al ₂ O ₃)	Γραφίτης (%)	E _{ox. area} (cm ²)	E _{total} (cm ²)	t (min)	O.I. ¹ (%)	O.I. ² (%)	k (10 ⁻³ cm/min)
S-1	10	3,32	6,40	30	51,8	-	-
S-2	6	4,23	6,31	30	67,0	-	-
B-2 (100)	6	6,70	8,47	30	79,1	72,44	6,72
B-3 (75)	6	6,00	8,98	30	66,8	70,19	6,44
B-4 (50)	6	5,25	8,67	30	60,6	53,91	4,34
B-5 (25)	6	5,16	8,41	30	61,3	50,33	3,88
B-6 (0)	6	6,37	9,51	30	67,0	62,85	5,50

Ο δείκτης O.I.¹ υπολογίστηκε μέσω των εμβαδών των επιφανειών από τις κατακόρυφες τομές με τη βοήθεια του *imageJ*. Ο δείκτης O.I.² και η σταθερά οξείδωσης k, υπολογίστηκαν από τα δεδομένα μικροτομογραφίας ακτίνων X, και τις σχέσεις 6.4 και 6.8.

Ο δείκτης οξείδωσης μπορεί να υπολογιστεί με μεγαλύτερη ακρίβεια ως οξειδωμένη περιοχή (A_o), κανονικοποιημένη με το συνολικό εμβαδόν διατομής (A_c) ενός μερικώς οξειδωμένου κυλινδρικού πυρίμαχου δοκιμίου σύμφωνα με τη παρακάτω σχέση:

$$O.I. = \frac{A_o}{A_c} = \frac{D^2 - d^2}{D^2} \quad (6.4)$$

Αυτό που είναι σημαντικό να σημειωθεί είναι ότι ο δείκτης οξείδωσης (O.I.) μπορεί να μην αποτελεί το κατάλληλο ποσοτικό μέτρο για την αξιολόγηση της αντίστασης στην οξείδωση, επειδή οι τιμές του O.I. υπολογίζονται με βάση το εμβαδόν του οξειδωμένου τμήματος ως προς το συνολικό εμβαδόν από μια διατομή του μερικώς οξειδωμένου πυριμάχου. Κατά τα στάδια της οξείδωσης, το εισερχόμενο οξυγόνο που περιέχεται στον αέρα, εισέρχεται από το εξωτερικό τμήμα της πυρίμαχης δομής, οξειδώνει την ενσωματωμένη φάση άνθρακα (ή γραφίτη) οδηγώντας απώλεια μάζας του πυριμάχου, και σχηματίζει ένα λεπτό οξειδωμένο στρώμα χωρίς άνθρακα, το οποίο προοδευτικά αναπτύσσεται από την εξωτερική επιφάνεια στο εσωτερικό τμήμα του πυρίμαχου δοκιμίου. Αυτό δείχνει ότι ένας καλύτερος τρόπος αξιολόγησης της αντίστασης σε οξείδωση θα ήταν η ποσοτικοποίηση της έκτασης της οξείδωσης, υπολογίζοντας την αναλογία του οξειδωμένου όγκου προς τη συνολική ανοιχτή επιφάνεια (μέσω του οποίου εισέρχεται αέρας που περιέχει οξυγόνο) του μερικώς οξειδωμένου πυριμάχου. Ένας τέτοιος υπολογισμός απαιτεί να ευρεθεί μια παράμετρος οξείδωσης η οποία μπορεί να εκφραστεί με βάση την κινητική της παραβολικής οξείδωσης. Για παράδειγμα, όταν ένα πυρίμαχο υλικό οξειδώνεται σε υψηλές θερμοκρασίες, η αύξηση πάχους του οξειδίου που σχηματίζεται, ακολουθεί παραβολική συμπεριφορά:

$$X^2 = k \cdot t \quad (6.5)$$

όπου: X είναι πάχος του οξειδίου, t ο χρόνος και k η παραβολική σταθερά οξείδωσης (rate constant). Το προστατευτικό στρώμα που απαιτείται στα πυρίμαχα ώστε, η συμπεριφορά να γίνει παραβολική, δημιουργείται με τη βοήθεια των αντιοξειδωτικών που περιέχει (π.χ. Al, B₄C).

Η μεταβλητή X στην Σχέση 6.5, είναι γνωστή και ως βάθος διάχυσης οξειδωσης, το οποίο μπορεί να υπολογιστεί με βάση το οξειδωμένο όγκο (V_o) κανονικοποιημένο από τη συνολική ανοιχτή επιφάνεια (A_s) του μερικώς οξειδωμένου κυλινδρικού πυρίμαχου δοκιμίου¹⁶⁸:

$$X = \frac{V_o}{A_s} \quad (6.6)$$

Ισχύει $V_o = \pi D^2/4 - \pi d^2/4$ (διαφορά όγκων συνολικού δοκιμίου και μη οξειδωμένου όγκου), όπου D ≡διάμετρος κυλινδρικού δοκιμίου, d ≡διάμετρος μη οξειδωμένου κυλινδρικού τμήματος) και $A_s = \pi D/2 + \pi D^2/4 + \pi DH$ (τα εμβαδά των 2 κυκλικών βάσεων του κυλινδρικού δοκιμίου και το εμβαδόν της παράπλευρης επιφάνειας).

Με φαινομενολογικές συσχετίσεις έχει δειχθεί ότι οι τιμές μεταξύ της διαμέτρου (d) και ύψους (h) του μη οξειδωμένου εσωτερικού κυλινδρικού πυρήνα, και οι τιμές της διαμέτρου (D) και του ύψους (H) του μερικώς οξειδωμένου κυλινδρικού μπλοκ, μπορεί να προσεγγιστούν ως: $d \approx h$ και $D \approx H$ ¹⁶⁸. Συνεπώς η σχέση $X = V_o/A_s$ μπορεί να γραφεί ως:

$$X = \frac{D^3 - d^3}{6D^2} \quad (6.7)$$

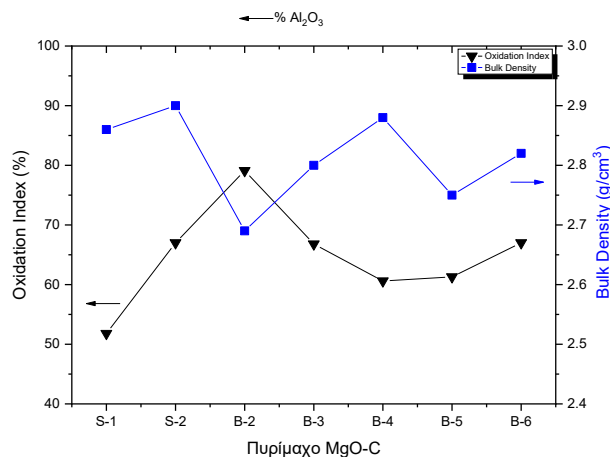
και με βάση την Εξίσωση 5.5, η k παραβολική σταθερά οξειδωσης δίνεται από την σχέση:

$$k = \left[\frac{D^3 - d^3}{6D^2} \right]^2 \cdot \frac{1}{t} \quad (6.8)$$

Οι σχέσεις 6.4 και 6.8 θα χρησιμοποιηθούν για τον υπολογισμό των Ο.Ι. και k , με τη χρήση μικροτομογραφίας ακτίνων X (6.2.4), με βάση την οποία μπορούν να υπολογιστούν με ακρίβεια οι τιμές D και d των κυκλικών τομών.

Από τα αποτελέσματα που δείχνονται στον Πίνακα 6.4, παρατηρείται πως τον μεγαλύτερο δείκτη οξειδωσης (Ο.Ι.) εμφανίζει το δείγμα με 100% nano- Al_2O_3 , και τους μικρότερους ρυθμούς τα δείγματα με 50% και 25% nano- Al_2O_3 , χωρίς ωστόσο να ξεπερνούν τον ρυθμό οξειδωσης των δοκιμίων χωρίς νανοπρόσθετα. Στην Εικόνα 6.6 φαίνονται γραφικά τα αποτελέσματα του ρυθμού οξειδωσης μαζί με αυτά της πυκνότητας.

Ο έλεγχος του μηχανισμού της οξειδωσης του άνθρακα δεν είναι πλήρως κατανοητός, οδηγώντας έτσι πολλούς ερευνητές σε διαφορετικά συμπεράσματα. Επίσης, υπάρχουν πολλοί παράμετροι από τις οποίες εξαρτάται η οξειδωση όπως η θερμοκρασία, η φύση και η ποσότητα του γραφίτη, η παρουσία πρόσθετων κ.ά.



Εικόνα 6.6: Δείκτης οξείδωσης και πυκνότητα των πυριμάχων MgO-C, σε συνάρτηση με την περιεκτικότητα σε nano-Al₂O₃ και nano-TiO₂.

Όσον αφορά τον ρόλο του γραφίτη στην οξείδωση των πυριμάχων, ο Li Xiangmin αναφέρει πως ο O.I. είναι ανάλογος της ποσότητας γραφίτη. Όσο η διαθέσιμη ποσότητα οξυγόνου είναι σταθερή και επαρκής, η αυξημένη ποσότητα γραφίτη οδηγεί και σε μεγαλύτερη απώλεια βάρους. Στους 1400 °C παρατηρήθηκε η μέγιστη απώλεια βάρους ωστόσο φαίνεται πως σε υψηλά ποσοστά γραφίτη ο ρυθμός οξείδωσης να είναι πιο ευαίσθητος σε σχέση με τη θερμοκρασία των δοκιμών. Στην περίπτωση αύξησης της ποσότητας ρητίνης, παρατηρήθηκε υψηλότερη απώλεια βάρους και αύξηση βάθους του οξειδωμένου στρώματος λόγω της αύξησης του πορώδους¹⁶⁹. Οι Liu Zhaoyang et. al. οδηγήθηκαν στα συμπεράσματα πως ο O.I., μειώνεται αυξάνοντας το ποσοστό του γραφίτη στα πυρίμαχα μαγνησίας-άνθρακα και πως για δοκιμές οξείδωσης στους 1400 °C λαμβάνει χώρα η αντίδραση της άμεσης οξείδωσης ενώ στους 1600 °C η αντίδραση της έμμεσης οξείδωσης²⁶. Οι Behera Satyananda et. al. παρατήρησαν πως με την αύξηση του ποσοστού γραφίτη από 1% κ.β. σε 3% κ.β. η αντίσταση των δοκιμών σε διάβρωση βελτιώθηκε. Το αποτέλεσμα αυτό αποδόθηκε στην αύξηση της πυκνότητας των δειγμάτων με αποτέλεσμα το οξυγόνο να μην έχει τη δυνατότητα διείσδυσης στην κεραμική δομή¹⁷⁰. Οι Bag Mousom et.al. στις μελέτες τους σχετικά με τα ποσοστά γραφίτη και νανοάνθρακα διαπίστωσαν πως τα υψηλά ποσοστά γραφίτη οδηγούν σε χαμηλή αντίσταση στην οξείδωση ενώ με την αύξηση του ποσοστού νανο-άνθρακα έως και 0,9% κ.β. η αντίσταση στην οξείδωση βελτιώθηκε και η έκταση της οξειδωμένης περιοχής μειώθηκε αισθητά. Η συμπεριφορά αυτή αποδόθηκε στο γεγονός πως ο νανοάνθρακα είναι περισσότερο δραστικός χημικά, με αποτέλεσμα να παράγονται καρβίδια με την αντίδραση του με τα πρόσθετα μετάλλων. Τα καρβίδια έχουν μεγαλύτερη αντίσταση στην οξείδωση και επικαλύπτουν τα σωματίδια άνθρακα προστατεύοντας τα^{48,49}. Τέλος, οι Subham Mahato et. al. μελέτησαν την αντικατάσταση μέρους γραφίτη με διογκωμένο γραφίτη και παρατήρησαν πως στο μεγαλύτερο ποσοστό του (0,8%) τα δοκίμια εμφανίζουν πολύ καλή αντίσταση στην οξείδωση (μικρή έκταση οξειδωμένης περιοχής). Αυτό αποδόθηκε στον in-situ σχηματισμό φάσεων όπως νιτρίδιο του αλουμινίου (AlN), καρβίδιο του αλουμινίου (Al₄C₃) και σπινέλιο (MgAl₂O₄) τα οποία είναι ομοιόμορφα κατανομημένα στην κεραμική δομή και δεν εμφανίζονται στα δοκίμια χωρίς διογκωμένο γραφίτη¹⁷¹.

Σε ότι έχει να κάνει με την επίδραση της θερμοκρασίας στην οξείδωση οι Sadmezhad et. al. παρατήρησαν πως σε χαμηλές θερμοκρασίες δοκιμών δεν είναι αναγνωρίσιμα τα όρια

οξειδωμένης και μη οξειδωμένης περιοχής ενώ σε υψηλότερες θερμοκρασίες (>800 °C) τα όρια αυτά είναι σαφή και συνεπώς και ο ρυθμός οξείδωσης αυξημένος. Αυτό συμβαίνει διότι το οξυγόνο αντιδρά εύκολα με τα άτομα άνθρακα σε αυτές τις θερμοκρασίες ανεξάρτητα από την προέλευσή τους (ρητίνη ή γραφίτες) με αποτέλεσμα η αντίδραση να προχωρά προς το κέντρο των δοκιμίων κάνοντας τα όρια ευδιάκριτα²⁵. Οι B. Hashemi et. al. μελέτησαν δοκίμια που περιείχαν 10% γραφίτη και διαπίστωσαν πως με την αύξηση της θερμοκρασίας αυξήθηκε ο δείκτης οξείδωσης εξαιτίας της αύξησης του ρυθμού αντίδρασης και του συντελεστή διάχυσης²³. Οι N. Ghosh et. al. μελετώντας την οξείδωση δοκιμίων σε ένα μεγάλο εύρος θερμοκρασιών, διαπίστωσαν πως η αντίδραση της οξείδωσης μπορεί να διαχωριστεί σε δύο ευρεία φάσματα θερμοκρασιών, αυτό από 800-1400 °C όπου ο ρυθμός της οξείδωσης αυξάνεται με τη θερμοκρασία και αυτό σε θερμοκρασίες μεγαλύτερες των 1400 °C όπου ο ρυθμός οξείδωσης είναι σταθερός, οριακά αυξάνεται με την αύξηση της θερμοκρασίας¹⁷². Την σταθεροποίηση του δείκτη οξείδωσης μετά τους 1400 °C παρατήρησαν και οι Sune Jansson et. al μελετώντας εμπορικά πυρίμαχα μαγνησίας-άνθρακα με 5,5% γραφίτη¹⁷³. Τέλος, ο Li Xiangmin παρατήρησε πως στους 1000 °C η οξειδωμένη περιοχή ήταν μεγαλύτερη σε σχέση με τους 1200 °C και στους 1400 °C ακόμα μεγαλύτερη¹⁶⁹.

Όπως έγινε γνωστό και από τη θεωρία, η προσθήκη προσθέτων στα πυρίμαχα είναι μια τακτική που βρίσκει συχνά εφαρμογή με στόχο τη βελτίωση των ιδιοτήτων τους. Όσον αφορά τη χρήση προσθέτων ως αντιοξειδωτικών, το αλουμίνιο χρησιμοποιείται συχνά για αυτή του τη δράση διότι αντιδρώντας με τον άνθρακα, το άζωτο και το πυρίμαχο σχηματίζονται καρβίδιο, νιτρίδιο, οξειδίο και σπινέλιο του αλουμινίου σε θερμοκρασίες 1200 °C και 1500 °C. Αυτό έχει σαν αποτέλεσμα τη βέλτιστη μορφολογική αλλαγή των δοκιμίων λόγω της πλήρωσης των πόρων με τις ενώσεις του αλουμινίου και τη μείωση του ρυθμού διάχυσης του οξυγόνου και διαβρωτικών αερίων που οδηγεί με τη σειρά της στη μείωση οξείδωσης τους¹⁷⁴. Αντίστοιχα, το καρβίδιο του βορίου χρησιμοποιείται ως αντιοξειδωτικό (συχνά σε συνδυασμό με το αλουμίνιο) διότι σε θερμοκρασίες μικρότερες των 1000 °C οξειδώνεται σχηματίζοντας οξειδίο του βορίου το οποίο με τη σειρά του αντιδρά με τη μαγνησία σχηματίζοντας βορίδιο του μαγνησίου το οποίο είναι ιδιαίτερα σταθερό σε υψηλές θερμοκρασίες και δε διασπάται¹⁷⁵. Επίσης, στην υγρή του φάση γεμίζει τους ανοιχτούς πόρους και σχηματίζει ένα στρώμα λεπτής μεμβράνης στην επιφάνεια του πυριμάχου στους 1500 °C, διακόπτοντας τη διάχυση του οξυγόνου και την περαιτέρω οξείδωση¹⁷⁶.

Όσον αφορά την προσθήκη νανοπροσθετων, οι Ghasemi-Kahrizsangi et. al. με προσθήκη νανο-τιτανίας στα πυρίμαχα μαγνησίας άνθρακα παρατήρησαν τη βελτίωση της αντοχής των δοκιμίων στην οξείδωση με αύξηση του ποσοστού των νανοσωματιδίων (1250°C/ 5 ώρες) λόγω του σχηματισμού των φάσεων TiC, TiN, TiCN τα οποία έχουν μεγαλύτερη αντίσταση στην οξείδωση σε σύγκριση με τον άνθρακα και δρουν ως ένα εμπόδιο για το οξυγόνο με αποτέλεσμα αυτό να μη μπορεί να διαχυθεί στην κεραμική δομή⁵⁴. Η ίδια ερευνητική ομάδα, μελετώντας την προσθήκη οξειδίου του αργιλίου σε μέγεθος νανομέτρων και μικρομέτρων διαπίστωσε πως η αντίσταση σε οξείδωση των δοκιμίων βελτιώθηκε με αύξηση του ποσοστού των προστιθέμενων σωματιδίων με τα νανοσωματίδια να εμφανίζουν καλύτερη συμπεριφορά. Αυτό οφείλεται στο γεγονός πως είναι πιο δραστικά σχηματίζοντας καρβίδιο και νιτρίδιο του αργιλίου αντιδρώντας με τον άνθρακα τα οποία έχουν μεγαλύτερη αντίσταση στην οξείδωση σε σύγκριση με τον ίδιο τον άνθρακα⁵⁶. Οι Su Kai et. al. μελετώντας την προσθήκη νανοσωματιδίων οξειδίου του αργιλίου διαπίστωσαν πως η παρουσία των νανοσωματιδίων οδηγεί σε μείωση της έκτασης της οξειδωμένης περιοχής και άρα ενίσχυσης της αντίστασης σε οξείδωση των δοκιμίων. Αυτή η

συμπεριφορά αποδόθηκε στην αύξηση της πυκνότητας και μείωση του πορώδους των δοκιμίων με αποτέλεσμα την παρεμπόδιση της διάχυσης του οξυγόνου στην κεραμική δομή. Ακόμη, μετά την οξειδωση σχηματίζεται σπινέλιο από την αντίδραση των σωματιδίων νανο-αλουμίνας με τη μαγνησία. Οι κόκκοι του σπινελίου που παράγονται είναι πολύ μικρότεροι από αυτούς που σχηματίζονται από την οξειδωση της σκόνης αλουμινίου και συνεπώς είναι ωφέλιμοι για το γέμισμα των πόρων και την πύκνωση της κεραμικής δομής⁵⁷. Οι Aneziris et. al. παρατήρησαν πως η ταυτόχρονη προσθήκη TiO_2 (<1 μm) και Al (45-75 μm) προσέδωσαν στα δοκίμια αξιοσημείωτη αντίσταση στην οξειδωση με το βάθος της οξειδωσης από 9 mm (μόνο αλουμίνιο) και 3 mm (μόνο τιτανία) να έχει μειωθεί σε 2 mm. Η συμπεριφορά αυτή αποδόθηκε στο σχηματισμό TiC , Al_4C_3 , Al_2OC και $\text{Al}_4\text{O}_4\text{C}$ ⁵⁸. Οι Chen Qilong et. al. προσθέτοντας σύνθετο ZrO_2 -20% Al_2O_3 με μέγεθος 200 nm παρατήρησαν πως η αντίσταση στην οξειδωση βελτιώνεται και η έκταση της οξειδωμένης περιοχής μειώνεται σε σύγκριση με το δοκίμιο αναφοράς. Αυτό συμβαίνει λόγω της μείωσης του πορώδους που εμποδίζει τη διάχυση του οξυγόνου καθώς και λόγω του σχηματισμού σπινελίου¹⁷⁷. Τέλος, η προσθήκη νανο- MgAl_2O_4 σπινελίου, οδηγεί επίσης στη βελτίωση της αντίστασης στη διάβρωση, αφήνοντας πάνω από το 80% της κεραμικής δομής μη οξειδωμένη εξαιτίας της υψηλής αντιδραστικότητας του και της μεγάλης ειδικής επιφάνειας του, σχηματίζει μια επίστρωση στην επιφάνεια του γραφίτη προστατεύοντας τον να μην οξειδωθεί⁶³.

Στο Παράρτημα III, θα γίνει προσπάθεια σύνδεσης των αποτελεσμάτων των μηχανικών ιδιοτήτων και αυτών της οξειδωσης μέσω των φάσεων που σχηματίζονται όπως αυτές βρέθηκαν από την περίθλαση ακτίνων-X της οξειδωμένης περιοχής των δειγμάτων που περιέχουν νανοσωματίδια (B-2 με B-6).

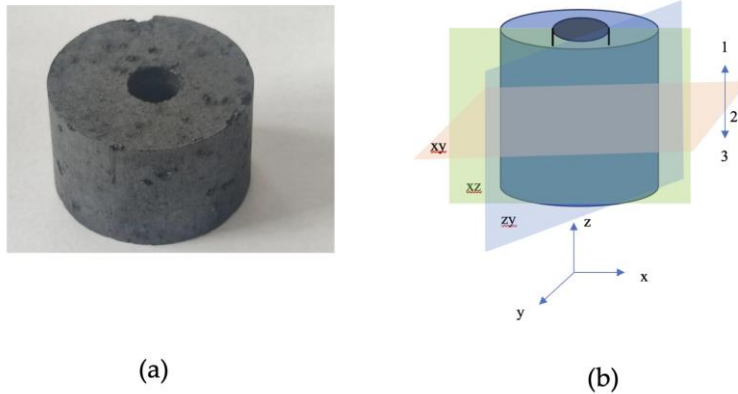
6.2.4 Αποτελέσματα υπολογιστής μικροτομογραφίας (μCT)

• Χρωματική χαρτογράφηση πυκνότητας

Η υπολογιστική μικροτομογραφία ακτίνων X μπορεί να παρέχει τρισδιάστατη απεικόνιση υψηλής ανάλυσης της εσωτερικής δομής των πυριμάχων και επιτρέπει την αξιολόγηση του πορώδους, της κατανομής μεγέθους πόρων και του σχηματισμού ρωγμών τα οποία είναι κρίσιμα για την κατανόηση της απόδοσης και της ανθεκτικότητας των δοκιμίων¹⁷⁸. Επιπλέον, η τεχνική αυτή επιτρέπει την οπτικοποίηση της κατανομής των φάσεων συμπεριλαμβανομένων των κόκκων μαγνησίας, του άνθρακα και των δευτερογενών φάσεων, παρέχοντας παράλληλα πληροφορίες για τους μηχανισμούς αποικοδόμησης όπως η οξειδωση του άνθρακα και η διείδυση σκωρίας.

Στην Εικόνα 6.7a φαίνεται ένα αντιπροσωπευτικό κυλινδρικό δείγμα των πυριμάχων MgO-C , το οποίο δεν έχει υποστεί κάποια επεξεργασία -πέρα από την διάνοιξη κεντρικής οπής που χρειάστηκε για τα πειράματα διάβρωσης- μαζί με μια σχηματική αναπαράσταση των πιθανών διατομών του (Εικόνα 6.7b). Μετά από τα πειράματα οξειδωσης και διάβρωσης τα δείγματα κόπηκαν κάθετα, όπως αναφέρθηκε και στην προηγούμενη ενότητα, κατά μήκος του επιπέδου ZX (Εικόνα 6.7b) παράγοντας ορθογώνιες διατομές για να μελετηθούν τα δείγματα με οπτική παρατήρηση.

Ανάλογες τεχνητές κατακόρυφες τομές δημιουργήθηκαν στα δείγματα μέσω της μικροτομογραφίας ακτίνων X, είτε ορθογώνιες διατομές που ορίζονται από χορδές που τέμνουν τις ημικυκλικές διατομές των κυλινδρικών οπών των δειγμάτων (Εικόνα 6.7b, επίπεδο ZY), είτε οριζόντιες τομές που παράγουν κυκλικές ή ημικυκλικές διατομές σε διάφορα κατακόρυφα ύψη (1, 2 ή 3 επίπεδο, Εικόνα 6.7b).



Εικόνα 6.7: (a) Αντιπροσωπευτικό δείγμα πυρίμαχου MgO-C (σύστασης B-1) πριν τα πειράματα οξειδωσης-διάβρωσης, (b) πιθανές τομές για οπτική παρατήρηση και μετρήσεις τομογραφίας.

Τα πυρίμαχα MgO-C της παρούσας διατριβής (B2-B6) περιέχουν σωματίδια μαγνησίας με διαφορετικά μεγέθη κόκκων, άμορφο άνθρακα που παράγεται από την πυρόλυση ρητίνης, γραφίτη, νανοσωματίδια οξειδίου του αργιλίου και τιτανίου καθώς και μικρές ποσότητες αλουμινίου και καρβιδίου του βορίου. Αυτά τα υλικά έχουν διαφορετικές πυκνότητες οι τιμές των οποίων παρουσιάζονται στον Πίνακα 6.5. Σημειώνεται ότι οι τιμές πυκνότητας των νανοσωματιδίων όταν μετρούνται στη μορφή σκόνης είναι πολύ μικρότερες από αυτές του πίνακα 6.5 και συνήθως της τάξης του 1,2-1,5 g/cm³, καθώς η μετρούμενη πυκνότητα συμπεριλαμβάνει τα κενά μεταξύ των σωματιδίων και τα συσσωματώματα που σχηματίζονται λόγω της νανοκλίμακας. Οι διαφορετικές αυτές πυκνότητες επηρεάζουν σημαντικά την κατανομή των χρωμάτων στις διατομές οι οποίες λαμβάνονται κατά την μικροτομογραφία των δειγμάτων. Το χρώμα κάθε φάσης ή υλικού που περιέχεται στο δοκίμιο εξαρτάται από την πυκνότητα του σύμφωνα με την παλέτα χρωμάτων που χρησιμοποιήθηκαν από τον μικροτόμο. Οι φάσεις με υψηλότερη πυκνότητα συνήθως απεικονίζονται με έντονα χρώματα ενώ εκείνες με χαμηλότερη πυκνότητα εμφανίζονται πιο σκούρες. Για παράδειγμα, οι πόροι και οι ρωγμές (κενά) εμφανίζονται με μαύρο χρώμα. Ωστόσο, πρέπει να σημειωθεί ότι αυτό που αποκαλύπτει μια διατομή δείγματος, εξαρτάται σε μεγάλο βαθμό από την ανάλυση του οργάνου ή το λεγόμενο μέγεθος voxel του τομογράφου, το οποίο αναφέρεται στην τρισδιάστατη ανάλυση pixel του σαρωμένου όγκου. Έτσι, στις ακόλουθες εικόνες, φάσεις μικρότερες από μερικά μικρόμετρα (<2 μm) δεν είναι ορατές και δεν καταγράφονται ως χρωματικές παραλλαγές. Στην κατηγορία αυτή συμπεριλαμβάνονται οι nano-Al₂O₃ και nano-TiO₂.

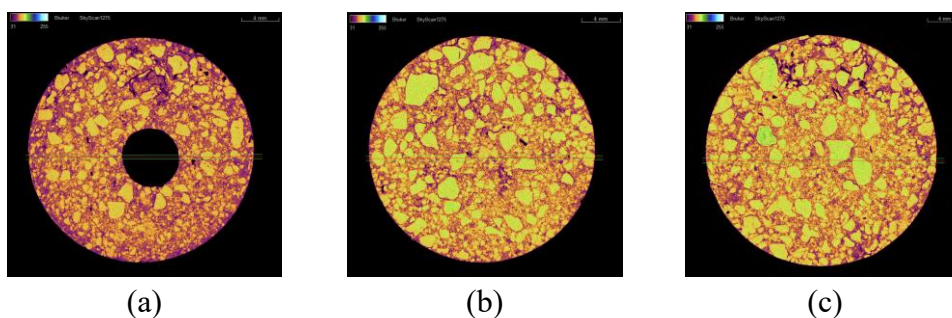
Στην Εικόνα 6.8b δείχνεται η τομογραφική κυκλική διατομή που καταγράφηκε στο σημείο-2 στη μέση κατακόρυφα του δείγματος σύνθεσης B-1. Μπορούμε να παρατηρήσουμε πολλά σωματίδια που απεικονίζονται με κίτρινο χρώμα σε μια ευρεία κατανομή μεγέθους, τα οποία μπορούν να αποδοθούν στους κόκκους της μαγνησίας λόγω της υψηλής της πυκνότητας (d=3,58 g/cm³) και της μεγάλης συνολικά συγκέντρωσης της (>94% κ.β.) στις αρχικές συστάσεις των πυρίμαχων (Πίνακας 4.1 και 4.3).

Πίνακας 6.5: Πυκνότητες συστατικών πυρίμαχων δοκιμίων.

Συστατικό	Πυκνότητα (g/cm ³)
MgO	3,58
Άνθρακας	2,00
Γραφίτης	2,20
Al ₂ O ₃	3,98
TiO ₂	4,50
Αλουμίνιο	2,70

Αυτά τα σωματίδια μαγνησίας φαίνεται να είναι κατανεμημένα μέσα σε μία άλλη συνεχή φάση πορτοκαλί χρώματος η οποία υποδηλώνει περιοχές χαμηλότερης πυκνότητας. Υπάρχουν επίσης περιοχές με μωβ χρώμα που υποδηλώνουν περιοχές ακόμα χαμηλότερης πυκνότητας και μερικές μαύρες κηλίδες που αντιστοιχούν σε κενούς πόρους ή ρωγμές. Από την άλλη, η περιοχή πορτοκαλί χρώματος μπορεί να αποδοθεί στην παρουσία άμορφου ή γραφιτικού άνθρακα (~2,2 g/cm³) ο οποίος μπορεί επίσης να περιέχει μικρά ανόργανα ακατέργαστα σωματίδια, κυρίως μαγνησίας. Περιοχές με μωβ χρώμα μπορούν να αποδοθούν σε πυκνότητες μικρότερες από 2 g/cm³ λόγω κακής σύντηξης των πρώτων υλών ή οξείδωσης του άνθρακα κατά την πυρόλυση της ρητίνης. Η κυκλική διατομή που καταγράφηκε κοντά στο σημείο βάσης-3 (Εικόνα 6.8c) φαίνεται παρόμοια με αυτή του σημείου 2 χωρίς εμφανείς διαφορές, γεγονός που υποδηλώνει την ίδια μικροδομή.

Αντίθετα, η κυκλική διατομή που καταγράφηκε κοντά στην επιφάνεια του δείγματος, στο σημείο-1 (Εικόνα 6.8a), δείχνει μια χρωματική μετατόπιση της συνεχούς φάσης προς το μωβ ενώ οι περιοχές μαύρου χρώματος είναι περισσότερες. Η παρατηρούμενη αυτή διαφορά υποδηλώνει χαμηλότερη πυκνότητα της συνεχούς φάσης η οποία μπορεί να αποδοθεί στην οξείδωση του γραφίτη από την ατμόσφαιρα του κλιβάνου. Σημειώνεται επίσης, πως στο κέντρο της διατομής, ο μαύρος κύκλος που σχηματίζεται αφορά τον κενό κυλινδρικό χώρο που ανοίχθηκε για τις δοκιμές διάβρωσης.

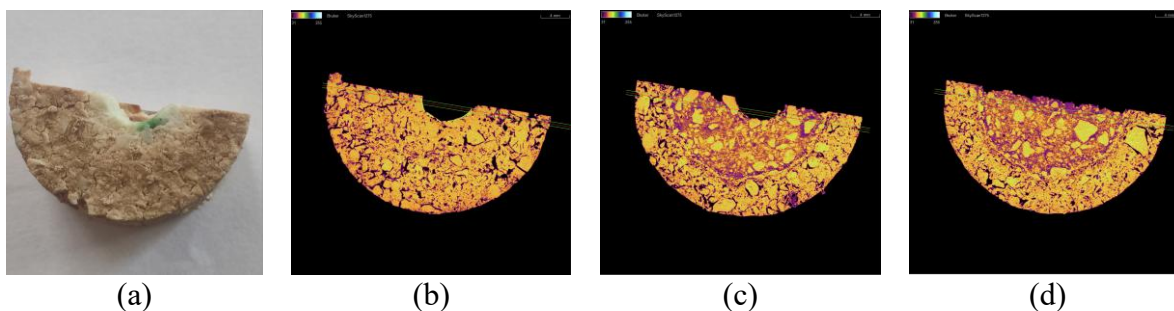


Εικόνα 6.8: Κυκλικές διατομές του δείγματος B-1, που δημιουργήθηκαν μέσω οριζόντιων κοπών σε διάφορα ύψη 1(a), 2(b) και 3(c) χρησιμοποιώντας μικροτομογραφία ακτίνων X. Οι αριθμοί 1, 2 και 3 αντιστοιχούν σε διατομές που λήφθηκαν στα ύψη που φαίνονται στην Εικόνα 6.7b.

- **Αντίσταση στην οξείδωση**

Η Εικόνα 6.9a δείχνει φωτογραφία του δείγματος σύνθεσης B-4 μετά από δοκιμές οξείδωσης και διάβρωσης. Το δείγμα έχει κοπεί στη μέση κατακόρυφα (επίπεδο XZ) και οι φωτογραφίες έχουν ληφθεί προς την κατεύθυνση Z πάνω από την επιφάνεια του δείγματος (επίπεδο XY σύμφωνα με την Εικόνα 6.7b). Παρατηρείται μια τραχιά επιφάνεια με ρωγμές, ενώ στο κέντρο, η διαβρωμένη περιοχή εμφανίζεται με λευκό χρώμα ή/και πρασινωπή απόχρωση έχοντας διεισδύσει σε κυκλικό τόξο προς το εσωτερικό του δείγματος.

Από την άλλη πλευρά, η τομογραφική ημικυκλική διατομή (Σχήμα 6.9b), που καταγράφηκε κοντά στην επιφάνεια του δείγματος στο σημείο-1, δείχνει πως κυριαρχεί η παρουσία μόνο δύο χρωμάτων, του κίτρινου και του μαύρου, γεγονός που υποδηλώνει την πλήρη οξείδωση του άνθρακα και τον σχηματισμό πολυάριθμων κενών που εμφανίζονται ως πόροι και ρωγμές. Μόνο η διαβρωμένη περιοχή φαίνεται να μην έχει σκούρες κηλίδες λόγω της φάσης του διαβρωτικού παράγοντα. Αντίθετα, οι ημικυκλικές διατομές (Εικόνα 6.9c, d) του ίδιου δείγματος, που καταγράφηκαν κοντά στη βάση, στο σημείο-3, και στο μέσο, στο σημείο-2, φαίνεται να έχουν υποστεί την ίδια οξείδωση μόνο μέσα σε έναν ημικυκλικό δακτύλιο που ξεκινά από την περίμετρο του δείγματος και εκτείνεται μέχρι το ένα τρίτο της ακτίνας του δακτυλίου. Σε αυτόν τον ημικυκλικό δακτύλιο ο βαθμός οξείδωσης φαίνεται υψηλός, όπως και από στην τομή τομογραφίας στο σημείο-1. Στην υπόλοιπη περιοχή, και τα δύο δείγματα στις διατομές τους εμφανίζουν μια χαρακτηριστική χρωματισμένη περιοχή με τη μορφή ημικυκλικού εσωτερικού δίσκου, όπου κυριαρχεί μια σχεδόν συνεχής φάση με μωβ απόχρωση. Μέσα σε αυτή τη φάση, παρατηρούνται σωματίδια μαγνησίας σε κίτρινη διασπορά. Ωστόσο, δεν υπάρχουν μαύρες περιοχές που να αντιστοιχούν σε μηδενική πυκνότητα. Αυτή η συμπεριφορά αποδίδεται στη μερική οξείδωση του άνθρακα, η οποία μειώνει την πυκνότητα της συνεχούς φάσης (τυπική πορτοκαλί απόχρωση) αλλά δεν επιτρέπει ακόμη τον σχηματισμό κενού χώρου.



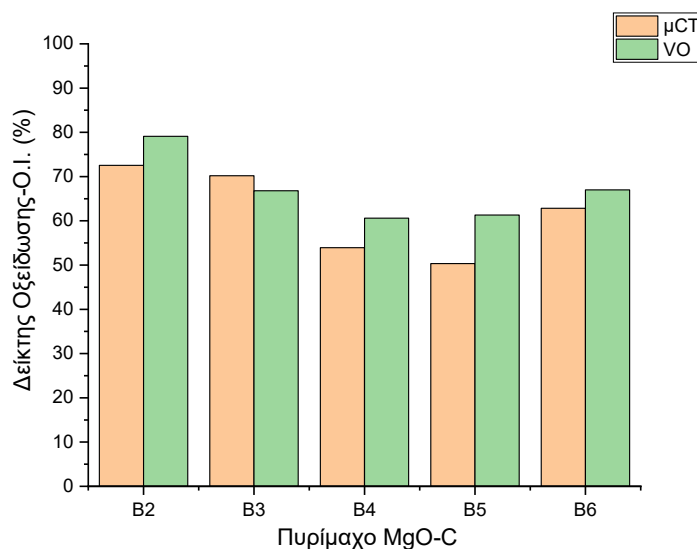
Εικόνα 6.9: (a) Φωτογραφία του δείγματος B-4 κομμένου στη μέση κατά μήκος του κατακόρυφου άξονά του και των ημικυκλικών διατομών του που προκύπτουν μέσω οριζόντιων τομών σε διάφορα ύψη 1 (b), 2(c) και 3(d) χρησιμοποιώντας τομογραφία ακτίνων X. Οι αριθμοί 1, 2 και 3 αντιστοιχούν σε διατομές που λήφθηκαν στα ύψη που φαίνονται στην Εικόνα 6.7b.

Όπως αναφέρθηκε προηγουμένως από τις κάθετες διατομές των δειγμάτων μετά τις δοκιμές οξείδωσης και διάβρωσης (Εικόνα 6.5), προσδιορίστηκαν οι δείκτες οξείδωσης, O.I., με βάση τα εμβαδά των οξειδωμένων και μη οξειδωμένων περιοχών των πυριμάχων (θεωρούμαι τη μέθοδο ως οπτική παρατήρηση, Visual observation-VO) και συγκρίθηκαν με τα αντίστοιχα αποτελέσματα της τομογραφίας μCT. Παράλληλα λοιπόν, μέσω των μετρήσεων τομογραφίας μCT, υπολογίστηκε ο δείκτης οξείδωσης (O.I.) από την Εξίσωση 6.4 με βάση τις τομογραφικές οριζόντιες κυκλικές τομές για το σημείο-3 (Σχήμα 6.7b, επίπεδο XY) και συγκρίθηκε με τις τιμές που ελήφθησαν μέσω VO για κάθε αντίστοιχο δοκίμιο.

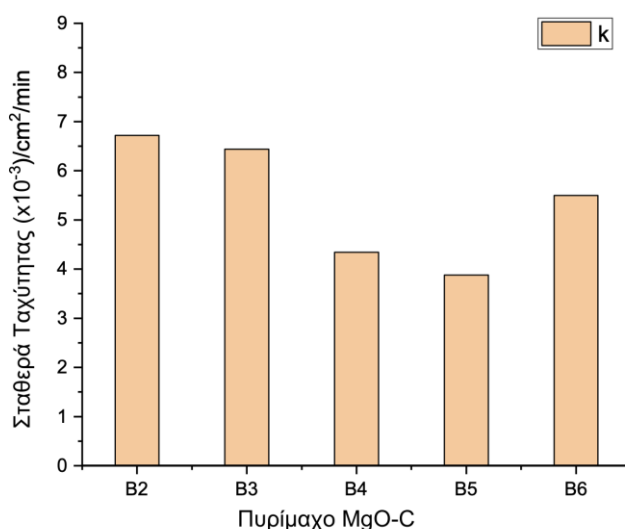
Στην Εικόνα 6.10 συγκρίνεται ο δείκτης οξειδωσης που υπολογίστηκε από την ανάλυση της διατομής χρησιμοποιώντας δεδομένα τομογραφίας μCT και οπτικής παρατήρησης (VO). Ο δείκτης οξειδωσης (O.I.) που υπολογίστηκε και με τις δύο μεθόδους ακολουθεί την ίδια τάση. Οι τιμές του δείκτη οξειδωσης -O.I. που προέκυψαν μέσω της μεθόδου VO εμφανίζονται ελαφρώς διαφοροποιημένες από τις αντίστοιχες της τομογραφίας αν και ακολουθεί παρόμοια τάση σε σχέση με τη σύσταση του πυριμάχου. Το γεγονός αυτό ερμηνεύεται με την επίδραση δύο παραγόντων που είναι : α) η βάση στήριξης του δοκιμίου. Η συγκεκριμένη θέση επηρεάζει το αποτέλεσμα, καθώς η βάση του δοκιμίου, λόγω της άμεσης επαφής της με το δάπεδο του φούρνου, περιορίζει τη ροή του αέρα και, κατ' επέκταση, τη διαδικασία της οξειδωσης. Αντιθέτως, οι τομές που αξιολογήθηκαν κατά την οπτική παρατήρηση ήταν κάθετες, με αποτέλεσμα η επίδραση της διαπερατότητας της βάσης του δοκιμίου στο οξυγόνο να εμφανίζεται και να λαμβάνεται υπόψη β) για τον υπολογισμό του O.I. με οπτική παρατήρηση, η επίδραση της οπής και του διαβρωτικού μέσου στη μικροδομή του πυριμάχου, παρακάμφθηκε θεωρώντας κατοπτρική οξειδωση σε σχέση με το οριζόντιο επίπεδο XY , στο σημείο 2, κάθετο στην τομή, μεθοδολογία που εισάγει ένα σχετικό σφάλμα στους υπολογισμούς.

Υπολογίστηκαν επίσης, τα δεδομένα της σταθεράς ταχύτητας (k) με βάση το βάθος διάχυσης (X) (Εξίσωση 6.8) καθώς οι υπολογισμοί μπορούν δώσουν ένα πιο σχετικό μέτρο της αξιολόγησης όσο αφορά την αντίσταση σε οξειδωση των πυριμάχων σύνθεσης B2-B6. Στην Εικόνα 6.11 δείχνονται οι σταθερές ταχύτητας (k) που υπολογίστηκαν από την ανάλυση των διατομών χρησιμοποιώντας τα ανάλογα δεδομένα της τομογραφίας μCT , που έδωσαν και τους δείκτες οξειδωσης. Σημειώνεται, ότι οι υπολογισμένες τιμές θα εμφανίσουν κυρίως τις τάσεις μεταξύ των πυριμάχων και όχι τις ακριβείς τιμές λόγω της ανισότητας των τιμών μεταξύ των D και H ($D \sim 3\text{cm}$, $H \sim 2\text{cm}$).

Αξιολογώντας τα αποτελέσματα για τον δείκτη οξειδωσης O.I., και την σταθερά ταχύτητας k , είναι φανερό, ότι όταν τα πυρίμαχα συμπεριέχουν $\text{nano-Al}_2\text{O}_3$ και nano-TiO_2 , εμφανίζουν μεγαλύτερη αντοχή στην οξειδωση με βέλτιστα αυτά τα πυρίμαχα που περιέχουν την μεγαλύτερη ποσότητα σε nano-TiO_2 . Αντίθετα τα πυρίμαχα που περιέχουν μεμονωμένα τα νανοσωματίδια δεν εμφανίζουν αξιόλογη συμπεριφορά Η συμπεριφορά αυτή μπορεί να αποδοθεί στο σχηματισμό διαφόρων φάσεων όπως TiC , Al_4C_3 , Al_2OC και $\text{Al}_4\text{O}_4\text{C}$ κλπ. σε συνδυασμό των νανοσωματιδίων με τα αντιοξειδωτικά που είχαν προστεθεί στις πυρίμαχες συστάσεις.



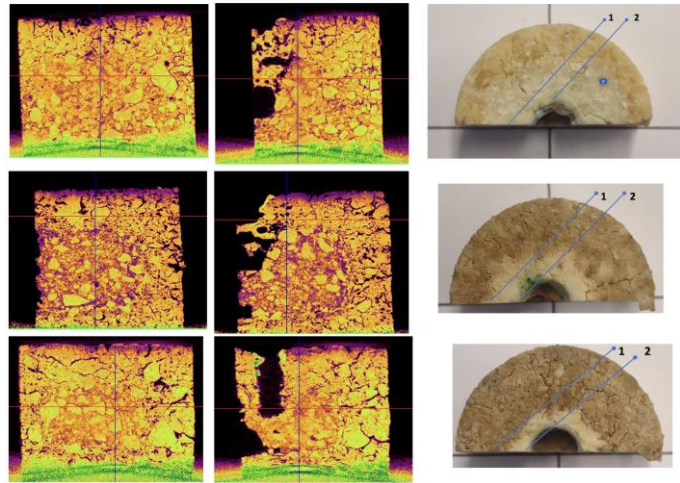
Εικόνα 6.10: Δείκτης οξείδωσης δειγμάτων που ελήφθησαν από ανάλυση διατομής χρησιμοποιώντας δεδομένα τομογραφίας και οπτικής παρατήρησης (VO).



Εικόνα 6.11 Σταθερά ταχύτητα k , των πυριμάχων σύνθεσης B2-B6, υπολογισμένη από τα δεδομένα μCT.

- **Αντίσταση στη διάβρωση**

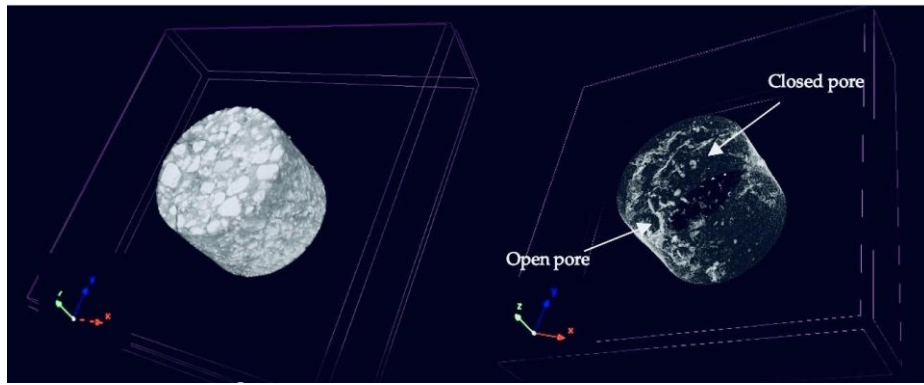
Στην Εικόνα 6.12 (αριστερά, μέση) δείχνεται η εικόνα τομογραφίας από την κατακόρυφη διατομή των δειγμάτων σύνθεσης B-2(XZ), B-4(XZ) και B-6(XZ), που λήφθηκαν στις κατευθύνσεις 1 και 2 (Εικόνα 6.11-δεξιά). Παρατηρούμε ότι οι τομογραφικές εικόνες αποκαλύπτουν την πορώδη δομή των πυριμάχων υλικών μετά την προσβολή από σκωρία (κατεύθυνση 2), ενώ το μήκος και το βάθος της διάβρωσης μπορούν επίσης να προσδιοριστούν με ακρίβεια χωρίς την ανάγκη κοπής των δειγμάτων. Αντίθετα, οι διατομές στην κατεύθυνση 1, δηλαδή στην μη διαβρωμένη τομή, δεν εμφανίζουν σημαντικές πορώδες αλλά εμφανίζουν μόνο ίχνη οξείδωσης που αλλοιώνουν το χρώμα της τομής.



Εικόνα 6.12: Εικόνες τομογραφίας ορθογώνιας διατομής των δοκιμίων B-2, B-4 και B-6, που προέκυψαν μέσω κατακόρυφης τομής στις κατευθύνσεις 1 (αριστερά) και 2 (μέση).

- **Υπολογισμός κλειστού πορώδους**

Όπως αναφέρθηκε ήδη και παραπάνω η μικροτομογραφία ακτίνων X διαθέτει το πλεονέκτημα αναγνώρισης και προσδιορισμού των κλειστών πόρων, ικανότητα που στερούνται οι συμβατικές τεχνικές. Το μέγεθος, η κατανομή και η μορφολογία των κλειστών πόρων-τα οποία έχουν σημαντικό αντίκτυπο στη μηχανική αντοχή, τη θερμομόνωση και τη γενική απόδοση των πυρίμαχων υλικών-μπορούν να διερευνηθούν με απεικόνιση υψηλής ανάλυσης χρησιμοποιώντας την τομογραφία ακτίνων X¹⁷⁹. Έτσι λοιπόν, εξετάστηκε το κλειστό πορώδες των δοκιμίων με συνθέσεις B-2, B-4 και B-6 και υπολογίστηκαν ανοιχτά και κλειστά πορώδη 2,8%, 6,3%, 6,0% και 1,3%, 2,1%, 1,46% αντίστοιχα. Στην Εικόνα 6.13a δείχνεται μια αντιπροσωπευτική τρισδιάστατη εικόνα που λήφθηκε με ανακατασκευή του δείγματος B-4 μέσω μικροτομογραφίας, ενώ η Εικόνα 6.13b παρέχει μια οπτική αναπαράσταση του υπολογισμένου ανοιχτού και κλειστού πορώδους του δείγματος (εμφανίζεται με ανοιχτή σκίαση). Τα βέλη στην Εικόνα 6.13b επισημαίνουν περιοχές με κλειστούς και ανοιχτούς πόρους. Αυτές οι τιμές παρουσιάζουν σημαντική απόκλιση από τις τιμές φαινομενικής πορώδους των ίδιων δειγμάτων όπως υπολογίστηκαν χρησιμοποιώντας από τη μέθοδο του Αρχιμήδη. Είναι σημαντικό να σημειωθεί, ωστόσο, ότι η μέθοδος του Αρχιμήδη παρουσιάζει σημαντικά μεγαλύτερη ευαισθησία και είναι ικανή να ανιχνεύσει πόρους μεγέθους έως και 1-2 μm . Αντίθετα, το σύστημα τομογραφίας που χρησιμοποιήθηκε στην παρούσα μελέτη περιορίζεται στην ανάλυση πόρων περίπου 20 μm και άνω. Παρά τον περιορισμό αυτό, οι μετρήσεις τομογραφίας μπορούν να καταγράψουν τόσο την ανοιχτή όσο και την κλειστή πορώδη επιφάνεια, οδηγώντας στο συμπέρασμα ότι η συνολική πορώδης επιφάνεια των πυρίμαχων υλικών-όπως μετρήθηκε από τη μέθοδο του Αρχιμήδη (δηλαδή, η φαινομενική πορώδης επιφάνεια)-θα πρέπει να θεωρηθεί τουλάχιστον 4-6% υψηλότερη για να ληφθούν υπόψη οι μη ανιχνευμένοι κλειστοί πόροι.



(a)

(b)

Εικόνα 6.13: (a) Τρισδιάστατη εικόνα που ελήφθη με ανακατασκευή του δοκιμίου B-4 μέσω τομογραφίας ακτίνων X, (b) οπτική αναπαράσταση ανοιχτού και κλειστού πορώδους του δείγματος (εμφανίζεται με ανοιχτή σκίαση).

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 7: ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ- ΧΑΡΑΚΤΗΡΙΣΜΟΣ ΚΑΙ ΙΔΙΟΤΗΤΕΣ ΑΝΑΠΤΥΧΘΕΝΤΩΝ ΒΙΟΜΗΧΑΝΙΚΩΝ ΠΥΡΙΜΑΧΩΝ

7.1 Εισαγωγή

Στο κεφάλαιο αυτό θα γίνει παρουσίαση και ανάλυση των αποτελεσμάτων σχετικά με τις φυσικές, μηχανικές και χημικές ιδιότητες των βιομηχανικά αναπτυχθέντων πυριμάχων με προσθήκη νανοσωματιδίων που συντέθηκαν εργαστηριακά. Πιο συγκεκριμένα, μελετήθηκαν ανδαλουσιτικά πυρίμαχα τούβλα με προσθήκη 10% καρβιδίου του πυριτίου και μετέπειτα αντικατάσταση του με 1% και 2% κ.β. νανοσωματίδια καρβιδίου του πυριτίου ως προς την πυκνότητα, το πορώδες, την αντοχή σε θλίψη και απότριψη ώστε να γίνει κατανοητό πως η προσθήκη νανοπρόσθετων επηρέασαν τις ιδιότητες των πυριμάχων. Ιδιαίτερη σημασία δόθηκε στην κατανόηση της διάβρωσης αυτού του είδους πυριμάχων, για αυτό το σκοπό πραγματοποιήθηκαν δοκιμές διάβρωσης με διαφορετικά ήδη διαβρωτικών και ανάλυση της διαβρωμένης περιοχής μέσω περίθλασης ακτίνων X και ηλεκτρονικής μικροσκοπίας σάρωσης (SEM) ώστε να προσδιοριστούν οι νέες κρυσταλλικές φάσεις που προκύπτουν μετά τη διάβρωση και ενδεχομένως ενισχύουν την αντίσταση σε διάβρωση του υλικού. Στη συνέχεια, αντίστοιχη μελέτη θα γίνει σε βωξιτικές πυρίμαχες μάζες με *microsilica* και θειικό βάριο με μετέπειτα αντικατάσταση του τελευταίου με 0,5% και 1% νανοσωματίδια θειικού βαρίου καθώς και πυρίμαχες μάζες μουλιτικής σύνθεσης με προσθήκη 30% καρβιδίου του πυριτίου.

7.2 Ανδαλουσιτικά πυρίμαχα τούβλα με προσθήκη νανοσωματιδίων καρβιδίου του πυριτίου

7.2.1 Φυσικές και μηχανικές ιδιότητες

Στον Πίνακα 7.1 παρουσιάζονται τα αποτελέσματα της μελέτης της επίδρασης της κοκκομετρικής σύνθεσης στις φυσικές και μηχανικές ιδιότητες των συνθέσεων δοκιμών ανδαλουσίτη με προσθήκη 10% καρβίδιο του πυριτίου καθώς και της επίδρασης της αντικατάστασης μέρους αυτού σε ποσοστά 1% και 2% με νανοσωματίδια καρβιδίου του πυριτίου.

Πίνακας 7.1: Αποτελέσματα εργαστηριακών δοκιμών ανδαλουσιτικών πυριμάχων τούβλων, με 10% προσθήκη καρβιδίου του πυριτίου και νανοσωματιδίων καρβιδίου του πυριτίου 1% και 2%.

Κωδικοί Έρευνας	Προσθήκη SiC	Προσθήκη Νάνο Κόνεων	Φαινόμενη Πυκνότητα (g/cm ³)	Φαινόμενο Πορώδες (%)	Αντοχή σε Θλίψη (N/mm ²)
228/2022	10%		2,42	11,8	80,1
			2,43	11,1	77,1
229/2022	9%	1% Νάνο SiC	2,39	11,6	78,6
			2,37	12,1	77,1
12//2023	8%	2% Νάνο SiC	2,42	11,7	75,1

Σύμφωνα με τη βιβλιογραφία τα ανδαλουσιτικά πυρίμαχα χωρίς την προσθήκη ναοσωματιδίων έχουν πυκνότητα 2,5-2,6 g/cm³ και πορώδες 11-14%¹⁸⁰. Παρατηρείται λοιπόν πως δεν προκύπτει κάποια ουσιαστική μεταβολή στις ιδιότητες των συνθέσεων των πυριμάχων τούβλων με την προσθήκη των ναοσωματιδίων ούτε στις φυσικές ούτε στις μηχανικές τους ιδιότητες. Αντίστοιχα αποτελέσματα παρατηρήθηκαν σε ερευνητική εργασία που μελέτησε την προσθήκη τροποποιημένων ναοκρυστάλλων τιτανίας με βόριο σε αλουμινοπυριτικά πυρίμαχα όπου οι φυσικές ιδιότητες των δοκιμών βελτιώθηκαν ελάχιστα⁷⁴. Οι H.Z. Wang et. al. μελέτησαν την προσθήκη ναοσωματιδίων καρβιδίου του πυριτίου σε κεραμικά αλουμίνας και παρατήρησαν πως η προσθήκη των ναοσωματιδίων απαιτεί αύξηση της θερμοκρασίας πυροσυσσωμάτωσης ανάλογα με τα ποσοστά συγκέντρωσης τους διότι το ναοκαρβίδιο του πυριτίου είναι ακίνητο και δεν αντιδρά με την αλουμίνα δυσκολεύοντας τη συμπίκνωση της κεραμικής δομής. Ωστόσο, η μηχανική αντοχή και η ανθεκτικότητα των κεραμικών βελτιώθηκε κατά 40% με την προσθήκη των ναοσωματιδίων¹⁸¹. Στην περίπτωση βωξιτικών μονολιθικών πυριμάχων με in-situ σχηματισμό ναοσωματιδίων καρβιδίου του πυριτίου φαίνεται πως η παρουσία των ναοσωματιδίων βελτιώνει τη μηχανική συμπεριφορά των δοκιμών που επεξεργάστηκαν θερμικά στους 1400 °C¹⁸². Οι F. Conciauro et. al. μελέτησαν την προσθήκη μιας γκάμας ναοσωματιδίων μεταξύ άλλων και καρβιδίου του πυριτίου σε αλουμινοπυριτικά πυρίμαχα (55% alumina 42% silica). Γενικά, η παρουσία των ναοσωματιδίων δε φάνηκε να επηρεάζει τις φυσικές ιδιότητες των δοκιμών παρά ελάχιστα, το ίδιο ισχύει και στην περίπτωση του καρβιδίου του πυριτίου που παρατηρείται μια μικρή αύξηση της πυκνότητας και μείωσης του πορώδους. Όσον αφορά τις μηχανικές τους ιδιότητες το καρβίδιο δε φαίνεται να προκαλεί κάποια μεγάλη βελτίωση την μηχανική αντοχή των πυριμάχων. Τη μεγαλύτερη βελτίωση παρουσιάζουν τα δοκίμια με ναοσωματίδια τιτανίας και ανθρακικού ασβεστίου⁷¹.

7.2.2 Χημικές ιδιότητες- Αντίσταση στη διάβρωση

Πραγματοποιήθηκαν δοκιμές διάβρωσης με αλκαλικές ενώσεις, στις συνθέσεις 228/2022 (σύνθεση αναφοράς, χωρίς προσθήκη ναοσωματιδίων καρβιδίου του πυριτίου) και 12/2023 (2% προσθήκη ναοσωματιδίων καρβιδίου του πυριτίου). Οι εν λόγω ενώσεις καθώς προερχόμενες από τα εναλλακτικά καύσιμα και τη βιομάζα που χρησιμοποιούνται ευρέως τα τελευταία χρόνια στις βιομηχανίες μεταλλουργίας και τσιμέντου, δημιουργούν πτητικές ενώσεις στο χώρο καύσης και εισχωρούν στα πυρίμαχα μέρη των φούρνων μειώνοντας σημαντικά τη διάρκεια ζωής τους. Συγκεκριμένα, μελετήθηκαν οι αντοχές των εν λόγω συνθέσεων σε διάβρωση από ανθρακικό κάλιο (K₂CO₃) στους 1100°C και 1300°C, σύμφωνα με το πρότυπο DIN 51069. Για να σχηματιστεί καλύτερη εικόνα των συνδυαστικών διαβρώσεων, οι οποίες επικρατούν στα στατικά μέρη της γραμμής παραγωγής τσιμέντου (ασβεστοποιητής, κάτω κυκλώνες, είσοδος περιστροφικού κλιβάνου) πραγματοποιήθηκαν διαβρώσεις και με θειικό κάλιο (K₂SO₄), θειικό νάτριο (Na₂SO₄) και χλωριούχο κάλιο (KCl), επίσης στους 1100 °C και 1300 °C.

Στις Εικόνες 7.1 και 7.2 δίδονται σε τομές οι ζώνες διάβρωσης των συνθέσεων 228/2022 και 12/2023, σύμφωνα με το DIN 51069 με ανθρακικό κάλιο (K₂CO₃), στους 1100 °C και 1300 °C. Η αντοχή και των δύο συνθέσεων χαρακτηρίζεται ως κλάση A (1100 °C), διότι δεν δημιουργήθηκαν ρωγμές και η διείσδυση του διαβρωτικού μέσου ήταν πολύ μικρή και κλάση B (1300 °C) καθώς παρατηρείται η ζώνη αντίδρασης γύρω από την οπή, καθαρή κατακόρυφη

διείσδυση αρκετών mm προς τα κάτω και πλάγια γκρι/σκούρα αλλοίωση (χημικά τροποποιημένη ζώνη).



Εικόνα 7.1: Ζώνες διάβρωσης συνθέσεων 228/2022 και 12/23 σύμφωνα με το DIN 51069 με K_2CO_3 στους $1100\text{ }^\circ\text{C}$.



Εικόνα 7.2: Ζώνες διάβρωσης συνθέσεων 228/2022 και 12/23 σύμφωνα με το DIN 51069 με K_2CO_3 στους $1300\text{ }^\circ\text{C}$.

Στις Εικόνες 7.3 και 7.4, δίδονται σε τομές οι ζώνες διάβρωσης των συνθέσεων 228/2022 και 12/2023, με θειικό κάλιο (K_2SO_4) στους $1100\text{ }^\circ\text{C}$ και $1300\text{ }^\circ\text{C}$. Δεν παρατηρήθηκε ουσιαστική διαφορά στις ζώνες διάβρωσης μεταξύ των δύο συνθέσεων και σε συνέχεια της αντικατάστασης μέρους καρβιδίου του πυριτίου με νανοσωματίδια. Στους $1100\text{ }^\circ\text{C}$, η αντοχή μπορεί να προσδιοριστεί ως κλάση B και στους $1300\text{ }^\circ\text{C}$, ως κλάση C, καθώς παρατηρείται έντονη τήξη στο κέντρο, πολλές φυσαλίδες/κυψελώδης δομή (gas formation), σκούρα ζώνη εκτεταμένη γύρω από την οπή και μεγάλο βάθος αλλοίωσης.



Εικόνα 7.3: Ζώνες διάβρωσης συνθέσεων 228/2022 και 12/2023, με θειικό κάλιο (K_2SO_4) στους $1100\text{ }^\circ\text{C}$.



Εικόνα 7.4: Ζώνες διάβρωσης συνθέσεων 228/2022 και 12/2023, με θειικό κάλιο (K_2SO_4) στους 1300 °C.

Στις Εικόνες 7.5 και 7.6 δίδονται σε τομές οι ζώνες διάβρωσης των συνθέσεων 228/2022 και 12/2023, με θειικό νάτριο (Na_2SO_4) στους 1100 °C και 1300 °C. Παρατηρείται σημαντική διείδυση σε αρκετό βάθος του διαβρωτικού (1100 °C) με σαφή και εκτεταμένη σκοτεινή ζώνη (άλω) γύρω από την οπή, η οποία υποδηλώνει βαθιά διείδυση των αλκαλίων αλλά παρόλο που η χημική προσβολή είναι έντονη, το τούβλο διατηρεί τη δομική του ακεραιότητα χωρίς εμφανείς ρωγμές ή διόγκωση (bursting). Κατατάσσεται σε κλάση C. Στους 1300 °C, παρατηρούνται μεγάλες οπές/φουσαλίδες στη ζώνη αντίδρασης, που σημαίνει ότι το υλικό έχει αρχίσει να «βράζει» ή να λιώνει τοπικά (σχηματισμός υαλώδους φάσης), ενώ υπάρχουν και εμφανείς ρωγμές (228/22) στο πάνω δεξιά-αριστερό μέρος που ξεκινούν από τη ζώνη διάβρωσης προς την άκρη του τούβλου. Κατατάσσεται σε κλάση D, καθώς η συγκεκριμένη σύσταση δεν μπορεί πλέον να περιορίσει τη χημική προσβολή και καταρρέει δομικά. Και σε αυτή την περίπτωση πάντως δεν παρατηρείται ουσιαστική διαφορά στις ζώνες διάβρωσης μεταξύ των δύο συνθέσεων, λόγω της παρουσίας των νανοσωματιδίων.



Εικόνα 7.5: Ζώνες διάβρωσης συνθέσεων 228/2022 και 12/2023 με θειικό νάτριο (Na_2SO_4) στους 1100 °C.



Εικόνα 7.6: Ζώνες διάβρωσης συνθέσεων 228/2022 και 12/2023 με θειικό νάτριο (Na_2SO_4) στους 1300 °C.

Στις Εικόνες 7.7 και 7.8 δίδονται σε τομές οι ζώνες διάβρωσης των συνθέσεων 228/2022 και 12/2023, με χλωριούχο κάλιο (KCl) στους 1100 °C και 1300 °C. Το χλωριούχο κάλιο είναι εξόχως διαβρωτικό ακόμη και στη θερμοκρασία των 1100 °C, διαπερνά όλη τη μάζα των δοκιμίων και αφήνει αποτυπώματα διάβρωσης στην εξωτερική πλευρά των δοκιμίων. Στους 1300 °C η διάβρωση των συνθέσεων είναι ακόμη πιο έντονη. Ωστόσο, δεν παρατηρήθηκε κάποια σημαντική διαφορά στις ζώνες διάβρωσης μεταξύ των δύο συνθέσεων. Παρόμοια διάβρωση με τα δοκίμια στην Εικόνα 7.5, 228/22 και 12/2023 με θειικό νάτριο Na_2SO_4 στους 1100 °C (κλάση C).



Εικόνα 7.7: Ζώνες διάβρωσης συνθέσεων 228/2022 και 12/2023 με χλωριούχο κάλιο (KCl) στους 1100 °C.



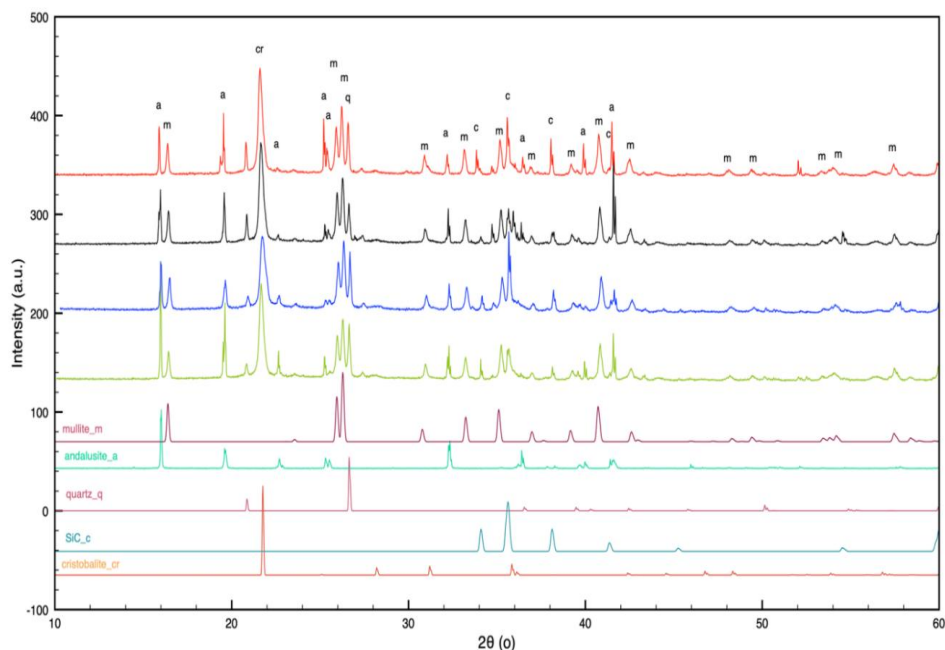
Εικόνα 7.8: Ζώνες διάβρωσης συνθέσεων 228/2022 και 12/2023 με χλωριούχο κάλιο (KCl) στους 1300 °C.

Μελετήθηκε η διάβρωση δοκιμίων από πυρίμαχο τούβλο, ανδαλουσιτικής σύνθεσης με προσθήκη καρβιδίου του πυριτίου (8% κ.β. και 2% κ.β. νανοσωματίδια) της εργαστηριακής δοκιμής 12/2023, με προσθήκη θειικού καλίου (K_2SO_4) (Α), ανθρακικού καλίου (K_2CO_3) (Β), χλωριούχου καλίου (ΚΙ) (Γ) και θειικού νατρίου (Na_2SO_4) (Δ) σε θερμοκρασία 1100 °C. Στην Εικόνα 7.9, δείχνονται συγκεντρωτικά οι φωτογραφίες των δοκιμίων μετά τις διαβρώσεις τους.

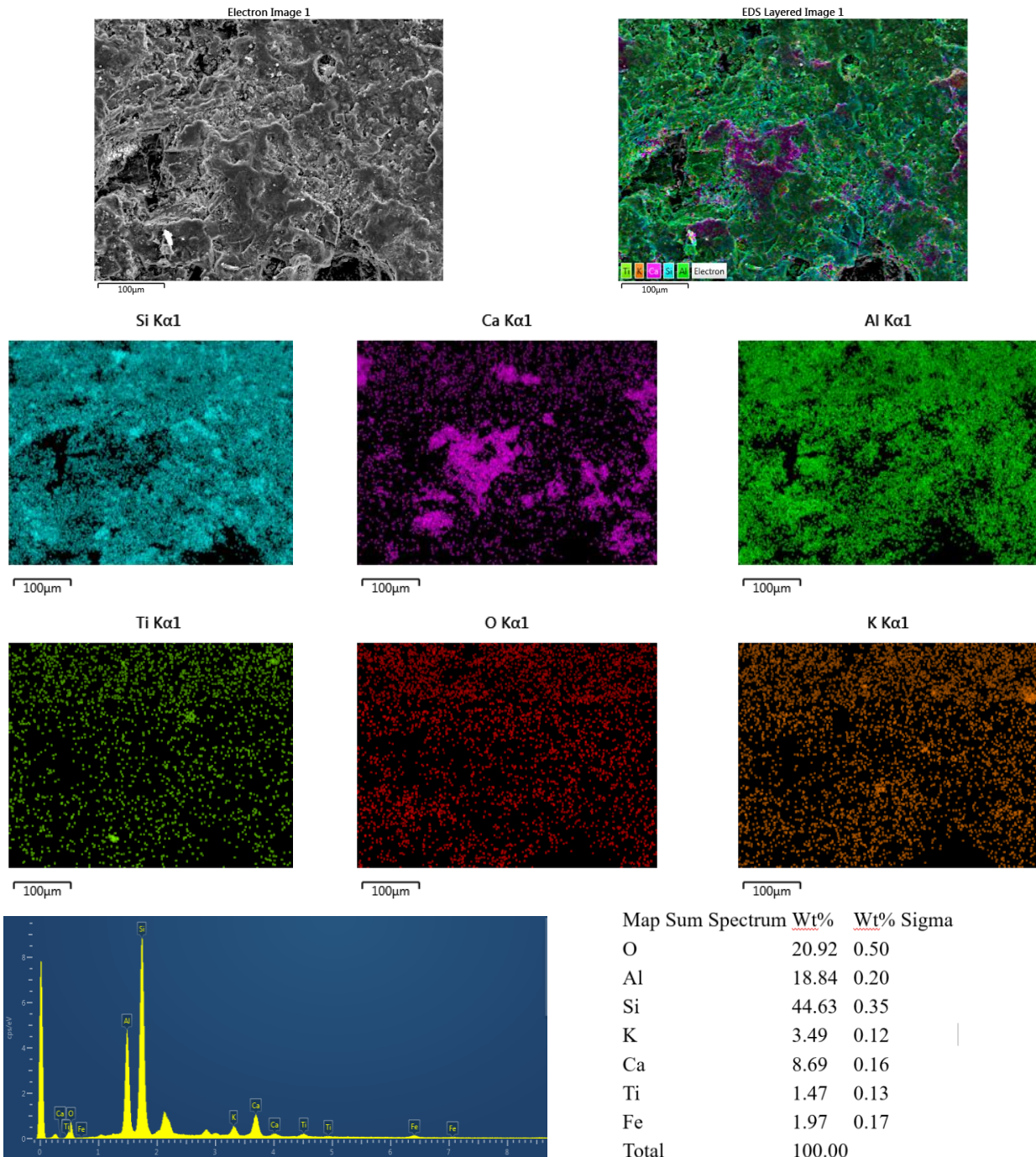


Εικόνα 7.9: Φωτογραφίες δοκιμίων ανδαλουσιτικής σύνθεσης με 8% καρβίδιο του πυριτίου και 2% σε νανοσωματίδια με προσθήκη θειικού καλίου (Α), ανθρακικού καλίου (Β), χλωριούχου καλίου (Γ) και θειικού νατρίου (Δ) σε θερμοκρασία 1100 °C.

Στην Εικόνα 7.10, δείχνονται τα διαγράμματα περίθλασης ακτίνων-X από σκόνη των δοκιμίων που ελήφθη από τις μη διαβρωμένες περιοχές του τούβλου. Όπως φαίνεται από τα διαγράμματα όλα τα δείγματα παρουσιάζουν τις ίδιες ανακλάσεις, στις οποίες κυριαρχούν οι ανακλάσεις των φάσεων ανδαλουσίτη- Al_2SiO_5 (**RRUFF ID:** R050258 Andalusite), μουλίτη- $3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$ (**RRUFF ID:** R141101, Mullite), καρβίδιο του πυριτίου-SiC (**RRUFF ID:** R061083, Moissanite), χριστοβαλίτη-SiO₂ (**RRUFF ID:** R060648, Cristobalite) και σε μικρότερο βαθμό: χαλαζία - SiO₂ (**RRUFF ID:** R040031, Quartz), κορούνδιο -Al₂O₃ (**RRUFF ID:** R040096, Corundum) και σιλιμανίτη - Al_2SiO_5 (**RRUFF ID:** R050601, Sillimanite).



Εικόνα 7.10: Διαγράμματα περίθλασης ακτίνων-X πυριμάχων ανδαλουσιτικών τούβλων με προσθήκη 8% καρβιδίου του πυριτίου και 2% νανοσωματίδια, χωρίς διάβρωση (από δείγματα που εξετάστηκαν για διάβρωση με K_2SO_4 (α), K_2CO_3 (β), KCl (γ) και Na_2SO_4 (δ), σε θερμοκρασία 1100 °C). Δείχνονται στο κάτω μέρος του διαγράμματος, τα πρότυπα διαγράμματα των κεραμικών κρυσταλλικών φάσεων που ανιχνεύτηκαν στο πυρίμαχο (a: andalusite, m: mullite, s: silicon carbide, c: corundum, q: quartz, cr: cristobalite, sl: sillimanite).



Εικόνα 7.11: Απεικονίσεις ηλεκτρονικής μικροσκοπίας σάρωσης (SEM) και στοιχειακή χρωματική χαρτογράφηση (mapping) με φασματοσκοπία ενεργειακής διασποράς ακτίνων-X (EDS), ενδεικτικής του δείγματος από την εργαστηριακή δοκιμή 12/2023 (1100 °C) από μη διαβρωμένη περιοχή (επάνω). Η στοιχειακή ανάλυση με φασματοσκοπία ενεργειακής διασποράς ακτίνων-X (EDS), στην μη διαβρωμένη περιοχή δείχνεται στο κάτω μέρος της εικόνας.

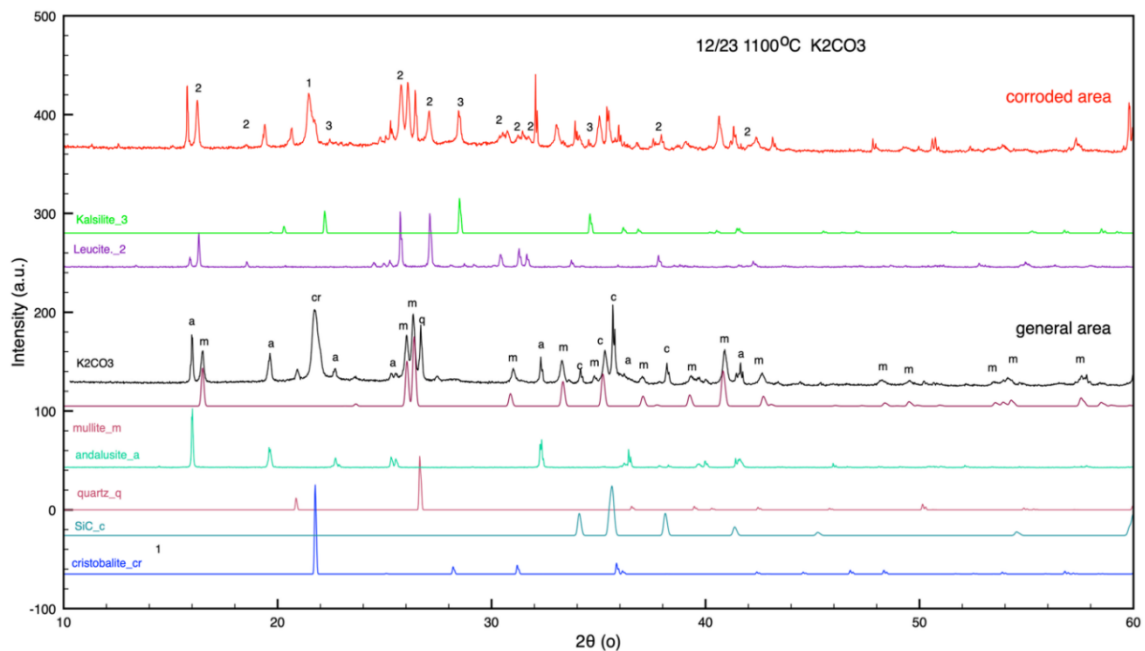
Στην Εικόνα 7.11 δείχνεται πάνω αριστερά ενδεικτική μικροδομή τμήματος της μη διαβρωμένης περιοχής της επιφάνειας των πυρίμαχων ανδαλουσιτικών τούβλων με προσθήκη καρβιδίου του πυριτίου (δείγμα 12/2023) όπως ελήφθη με χρήση Ηλεκτρονικής Μικροσκοπίας Σάρωσης (SEM). Παρατηρείται μια κυματοειδής υφή επιφάνεια, χωρίς μεγάλο πορώδες ενώ με στοιχειακή (Al, Si, O, Ca, K, Ti) χρωματική χαρτογράφηση EDS, σχηματίζεται για την ίδια περιοχή δεξιά η κατανομή των διαφόρων στοιχείων επί αυτής. Παρατηρείται ότι στη κεντρική

περιοχή υπάρχει συσσώρευση ασβεστίου, ενώ τα υπόλοιπα στοιχεία κατανέμονται ομοιόμορφα σε όλη την επιφάνεια. Η στοιχειακή ανάλυση με φασματοσκοπία ενεργειακής διασποράς ακτίνων-X (EDS), αποτυπώνει ισχυρή παρουσία του πυριτίου και μικρή παρουσία του καλίου που μας ενδιαφέρει για τις δοκιμές διάβρωσης.

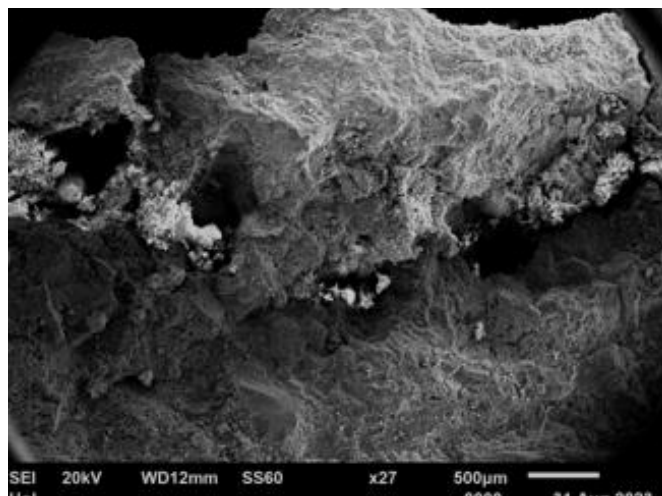
Στην Εικόνα 7.12 παρουσιάζεται το διάγραμμα περίθλασης ακτίνων-X από σκόνη του πυρίμαχου μετά από τη δοκιμή με K_2CO_3 , από τη διαβρωμένη περιοχή (corroded area) σε σύγκριση με το διάγραμμα περίθλασης από τη μη διαβρωμένη περιοχή (general area). Το δείγμα του διαβρωμένου πυρίμαχου ελήφθη από τη ζώνη διάβρωσης με βάση την οπτική εκτίμηση. Όπως φαίνεται από τη σύγκριση των δύο διαγραμμάτων (περιοχή χωρίς διάβρωση- περιοχή διαβρωμένη) παρατηρείται πως αποτέλεσμα της διάβρωσης είναι η ανάπτυξη των φάσεων του λευκίτη- $K(AlSi_2O_6)$ (**RRUFF ID:** R040107, Leucite), (Εικόνα 7.12 θέσεις 3) και του καλσιλίτη- $KAlSiO_4$ (**RRUFF ID:** R060030, Kalsilite), (Εικόνα 7.2, θέσεις 2), από την αντίδραση μεταξύ του ανθρακικού καλίου και των αλουμινοπυριτικών φάσεων.

Σύμφωνα και με τη βιβλιογραφία τα K^+ , Ca^{2+} , Cl^- ιόντα αν υφίστανται, εγκλωβίζονται στο ανδαλουσιτικό πυρίμαχο, και σχηματίζουν νέες φάσεις ως αποτέλεσμα της αντίδρασης του διαβρωτικού μέσου με τις πρωτογενείς φάσεις του πυρίμαχου. Οι κύριες φάσεις που προκύπτουν ως αποτέλεσμα της διάβρωσης των αλουμινοπυριτικών πυρίμαχων με διαβρωτικά που περιέχουν κάλιο είναι ο καλσιλίτης και ο λευκίτης οι οποίες κατανέμονται ομοιόμορφα στην κεραμική δομή. Επίσης, η παρουσία του μουλίτη στη μη διαβρωμένη καθώς και στη διαβρωμένη περιοχή αποδίδεται στο σχηματισμό του από τα συστατικά υψηλής περιεκτικότητας σε αλουμίνα όπως ο ανδαλουσίτης και η πυρίμαχη άργιλος¹⁸³. Ο σχηματισμός του μουλίτη από ανδαλουσίτη (mullitization) γίνεται με αργό και σταθερό ρυθμό σε σχετικά χαμηλές θερμοκρασίες. Λόγω της χαμηλής γραμμικής διαστολής, κατά τον μετασχηματισμό του ανδαλουσίτη σε μουλίτη τα υλικά δεν επιδέχονται επιδείνωση των ιδιοτήτων τους¹⁸⁰. Από τον μετασχηματισμό του ανδαλουσίτη, παράγονται δίκτυα κρυστάλλων μουλίτη γεμάτα με την πυριτική υαλώδη φάση ενισχύοντας τη μηχανική αντοχή και την αντοχή σε θερμικούς αιφνιδιασμούς των πυρίμαχων ανδαλουσίτη¹⁸⁴.

Σύμφωνα με τους Stjernberg Jesper et. al. η διείσδυση του καλίου στην επένδυση οδηγεί στο σχηματισμό νέων φάσεων έπειτα από την αντίδραση με το πυρίμαχο υλικό. Μέσω της διείσδυσης από κενά, ρωγμές και τους αρμούς των τούβλων, και με διάχυση κατά μήκος των ορίων των κόκκων, το κάλιο διεισδύει στην επένδυση σε υψηλές συγκεντρώσεις ενώ σε ορισμένες θέσεις φτάνει σε βάθος αρκετών χιλιοστών. Σε σύγκριση με το νάτριο, το κάλιο διεισδύει βαθύτερα και σε μεγαλύτερες ποσότητες στο υλικό επένδυσης¹⁸⁵.



Εικόνα 7.12: Διαγράμματα περίθλασης ακτίνων-Χ των πυρίμαχων ανδαλουσιτικών τούβλων με προσθήκη καρβιδίου του πυριτίου μετά από διάβρωση με χρήση K_2CO_3 . Δείχνονται στο κάτω μέρος του διαγράμματος, τα πρότυπα διαγράμματα των κεραμικών κρυσταλλικών φάσεων που ανιχνεύτηκαν στα πυρίμαχα (a: andalusite, m: mullite, s: silicon carbide, c: corundum, q: quartz, cr: cristobalite, sl: sillimanite, L: leucite, k: kalsilite).

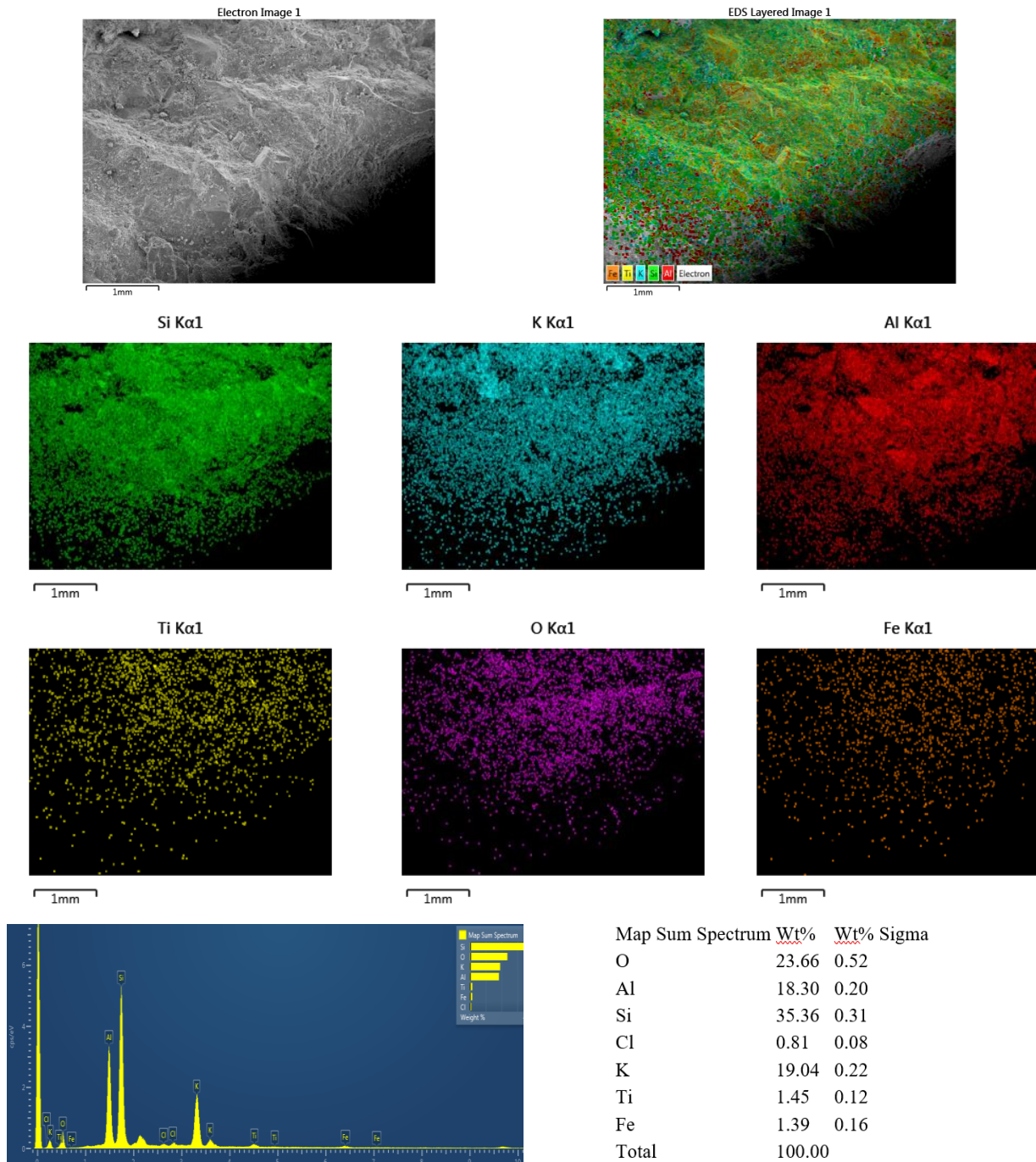


Εικόνα 7.13: Απεικόνιση με ηλεκτρονική μικροσκοπία σάρωσης (SEM) της διαβρωμένης επιφάνειας δείγματος πυρίμαχου ανδαλουσιτικού τούβλου με προσθήκη 8% καρβιδίου του πυριτίου και 2% νανοσωματίδια (διάβρωση με χρήση ανθρακικού καλίου).

Στην Εικόνα 7.13 δείχνεται η μικροδομή τμήματος της διαβρωμένης με ανθρακικό κάλιο περιοχής από την επιφάνεια του πυρίμαχου ανδαλουσιτικού τούβλου με προσθήκη 8% καρβιδίου του πυριτίου και 2% νανοσωματίδια όπως ελήφθη με χρήση Ηλεκτρονικής Μικροσκοπίας Σάρωσης (SEM). Παρατηρείται μεγάλη διάβρωση της επιφάνειας που έχει δημιουργήσει μεγάλες σχισμές στην επιφάνεια και πορώδες.

Στην Εικόνα 7.14, δείχνεται πάνω αριστερά η ενδεικτική μικροδομή τμήματος της διαβρωμένης περιοχής από την επιφάνεια του δείγματος 12/2023 μετά από διάβρωση με ανθρακικό κάλιο στους 1100 °C για 5 ώρες, όπως ελήφθη με χρήση SEM ενώ δίπλα δεξιά και

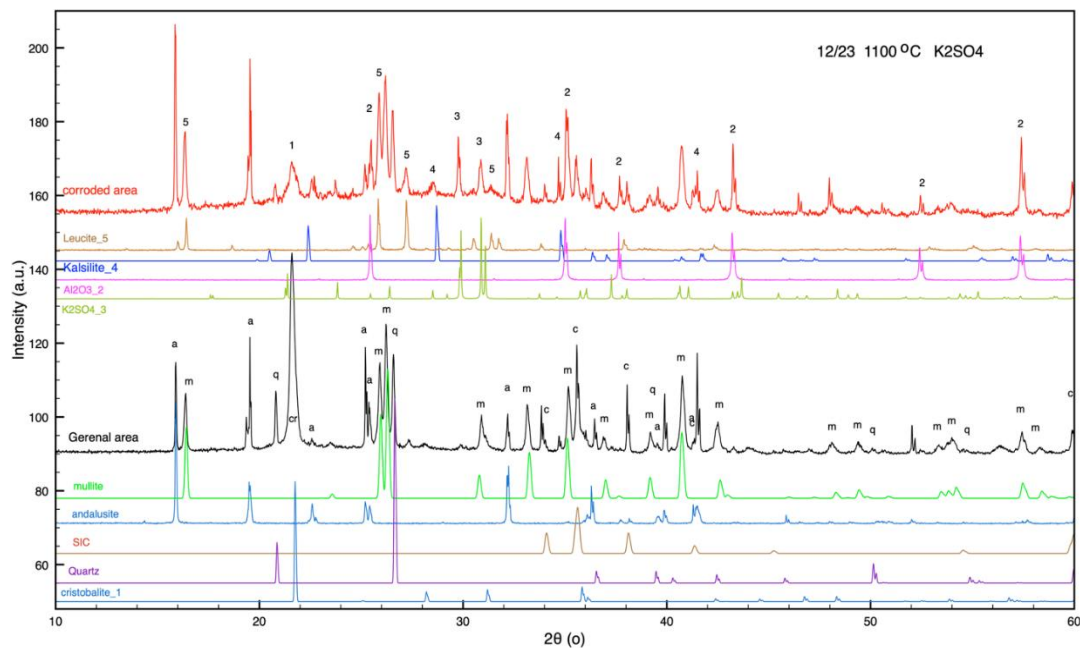
κάτω δείχνονται αντίστοιχες απεικονίσεις που ελήφθησαν με στοιχειακή (Al, Si, O, Fe, K, Ti) χρωματική χαρτογράφηση EDS, για την ίδια περιοχή. Παρατηρείται ότι η παρουσία του καλίου είναι εντονότερη στο άνω τμήμα της φωτογραφίας που αντιστοιχεί σε κοντινότερα σημεία της περιοχής διάβρωσης καθώς επίσης αποτυπώνει ισχυρή παρουσία του καλίου σε σχέση με το δείγμα αναφοράς.



Εικόνα 7.14: Απεικονίσεις ηλεκτρονικής μικροσκοπίας σάρωσης (SEM) και στοιχειακή χρωματική χαρτογράφηση (mapping) με φασματοσκοπία ενεργειακής διασποράς ακτίνων-X (EDS), του δείγματος 12/2023, μετά από διάβρωση με ανθρακικό κάλιο στους 1100 °C για 5 ώρες, από τη διαβρωμένη περιοχή (επάνω). Δείχνεται κάτω η στοιχειακή ανάλυση με φασματοσκοπία ενεργειακής διασποράς ακτίνων-X (EDS), επίσης στη διαβρωμένη περιοχή.

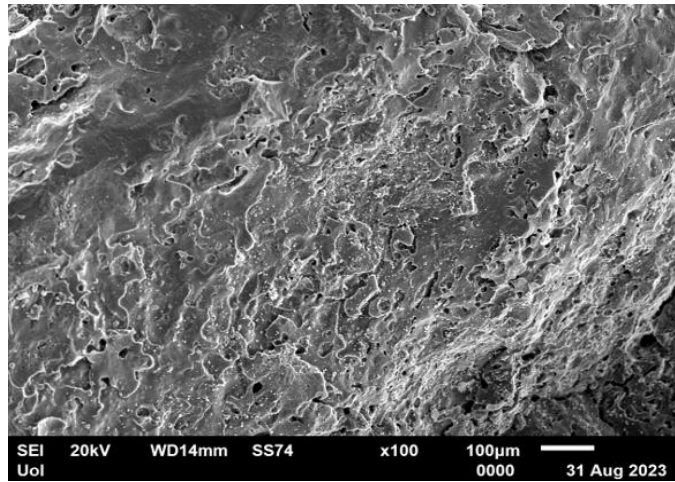
Στην Εικόνα 7.15, παρουσιάζεται το διάγραμμα περίθλασης ακτίνων-Χ από σκόνη του πυρίμαχου μετά τη δοκιμή από την διαβρωμένη περιοχή (corroded area) με θειικό κάλιο (K_2SO_4), σε σύγκριση με το διάγραμμα περίθλασης από την μη διαβρωμένη περιοχή (general area). Το δείγμα του διαβρωμένου πυρίμαχου ελήφθη από την ζώνη διάβρωσης με βάση την οπτική εκτίμηση. Όπως φαίνεται από τη σύγκριση των δύο διαγραμμάτων (περιοχή χωρίς διάβρωση-περιοχή διαβρωμένη) παρατηρείται πως το αποτέλεσμα της διάβρωσης είναι η ανάπτυξη των φάσεων του λευκίτη- $K(AlSi_2O_6)$ (**RRUFF ID:** R040107, Leucite) και του καλσιλίτη- $KAlSiO_4$ (**RRUFF ID:** R060030, Kalsilite), προφανώς από την αντίδραση μεταξύ του θειικού καλίου και των αλουμινοπυριτικών φάσεων όπως επιβεβαιώνεται και από τη βιβλιογραφία¹⁸³.

Οι Scudeller et. al. αναφέρουν πως από την αντίδραση του καλίου με το οξείδιο του πυριτίου σχηματίζεται μια υαλώδης φάση, η οποία δεν ανιχνεύεται στα διαγράμματα περίθλασης ακτίνων-Χ των υπό μελέτη πυρίμαχων έπειτα από αντιδράσεις με οξειδωτικά που περιέχουν κάλιο. Με το χρόνο, σχηματίζεται καλιοφιλίτης (kaliophilite ($K_2O \cdot Al_2O_3 \cdot 2SiO_2$)), η κυβική μορφή του καλσιλίτη ενώ σε μεγαλύτερους χρόνους και ανάλογα με τη διαθεσιμότητα σε οξείδιο του πυριτίου, σχηματίζεται λευκίτης^{185,186}.

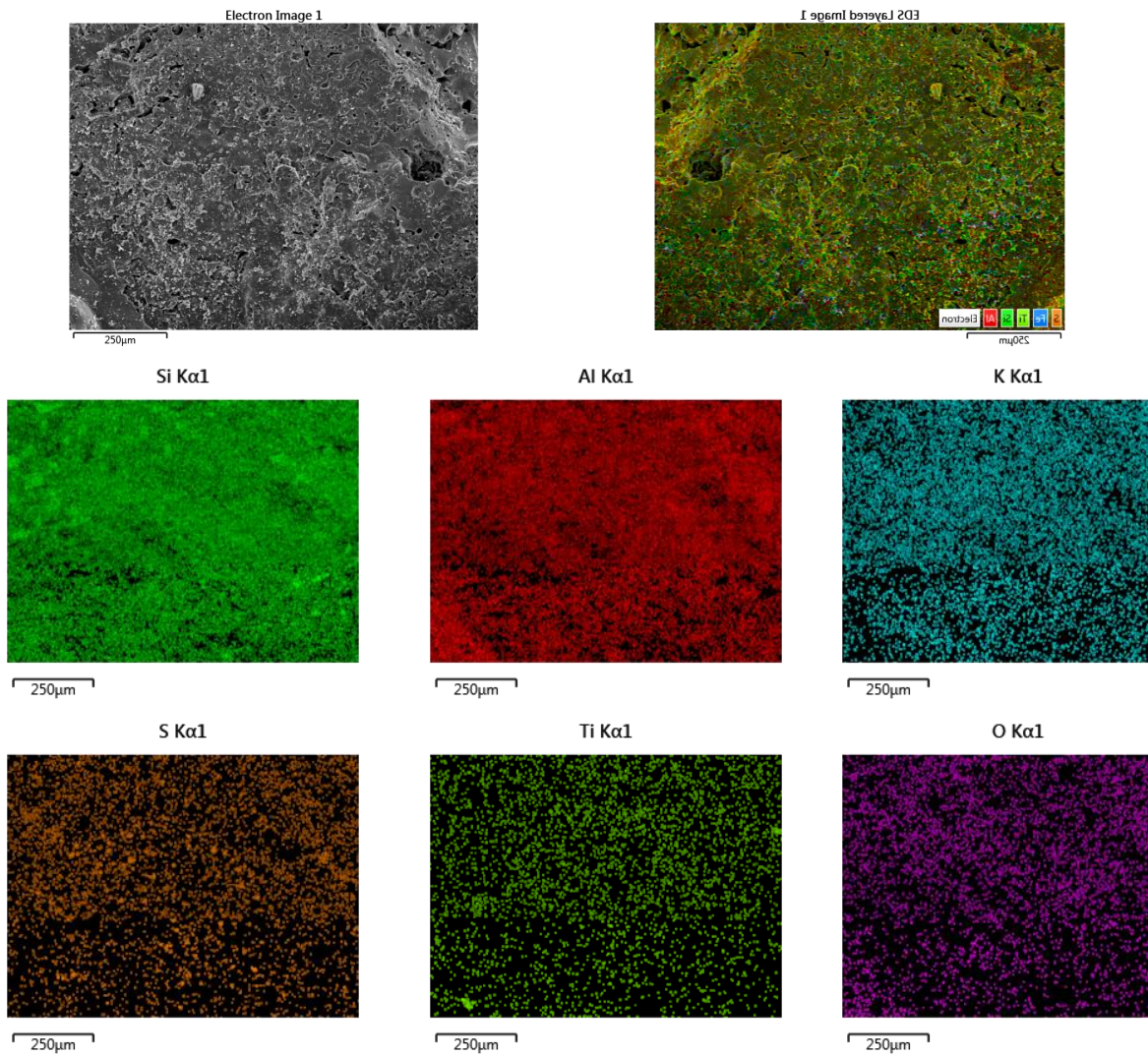


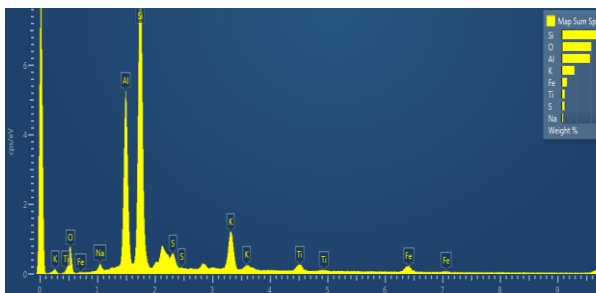
Εικόνα 7.15: Διαγράμματα περίθλασης ακτίνων-Χ των πυρίμαχων ανδαλουσιτικών τούβλων με προσθήκη καρβιδίου του πυριτίου μετά από διάβρωση με χρήση θειικού καλίου, από την διαβρωμένη περιοχή (corroded area) και την μη διαβρωμένη περιοχή (general area). Δείχνονται στο κάτω μέρος του διαγράμματος, τα πρότυπα διαγράμματα των κεραμικών κρυσταλλικών φάσεων που ανιχνεύτηκαν στα πυρίμαχα (*a*: andalusite, *m*: mullite, *s*: silicon carbide, *c*: corundum, *q*: quartz, *cr*: cristobalite, *sl*: sillimanite, *L*: leucite, *k*: kalsilite).

Στην Εικόνα 7.16 δείχνεται η μικροδομή τμήματος της διαβρωμένης με θειικό κάλιο περιοχής από την επιφάνεια των πυρίμαχων ανδαλουσιτικών τούβλων με προσθήκη 8% καρβιδίου του πυριτίου και 2% νανοσωματιδίων, όπως ελήφθη με χρήση SEM. Παρατηρείται φυλλοποίηση της επιφάνειας και ο σχηματισμός μικρών πόρων.



Εικόνα 7.16: Απεικόνιση με ηλεκτρονική μικροσκοπία σάρωσης (SEM) της διαβρωμένης επιφάνειας με θεϊκό κάλιο δείγματος πυρίμαχου ανδαλουσιτικού τούβλου με προσθήκη 8% καρβιδίου του πυριτίου και 2% νανοσωματιδίων.

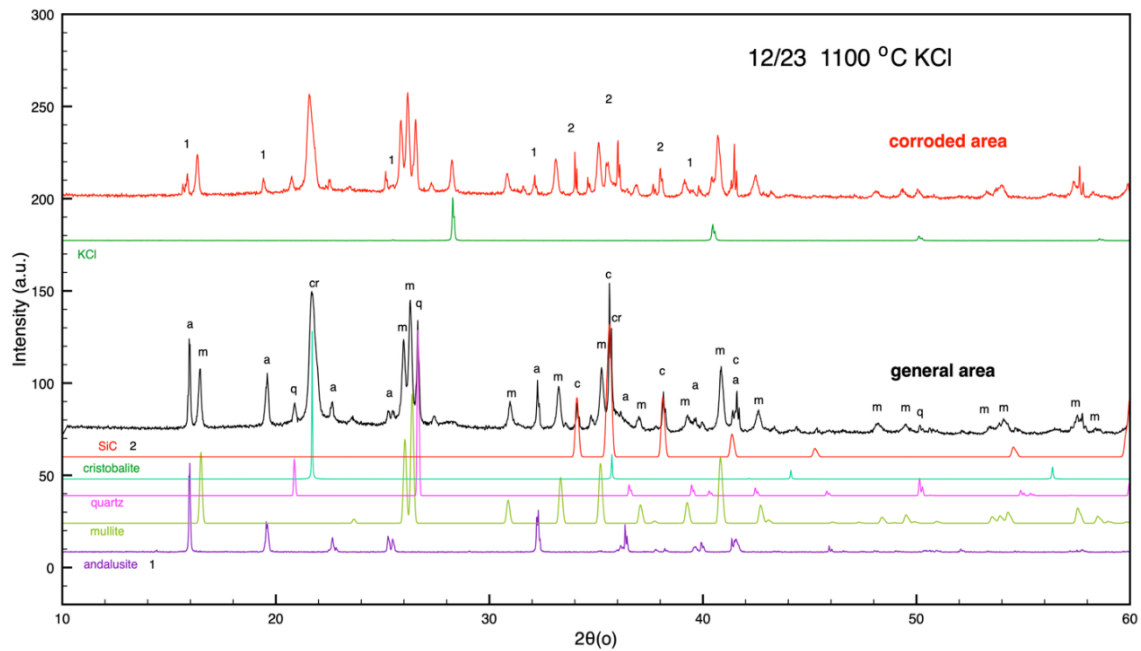




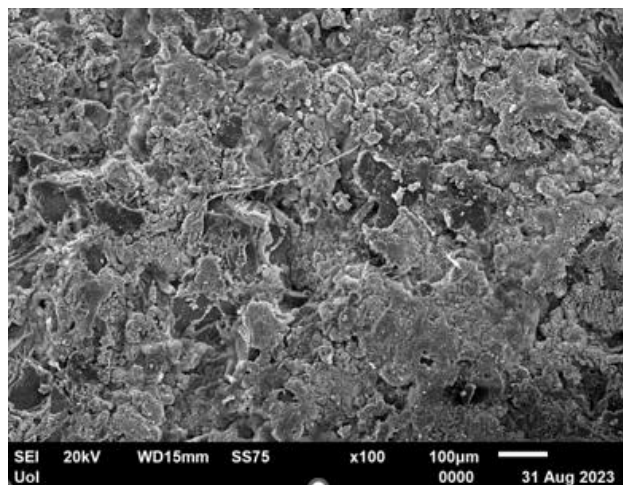
Εικόνα 7.17: Απεικονίσεις ηλεκτρονικής μικροσκοπίας σάρωσης (SEM) και στοιχειακή χρωματική χαρτογράφηση (mapping) με φασματοσκοπία ενεργειακής διασποράς ακτίνων-X (EDS), του δείγματος I2/2023, μετά από διάβρωση με θειικό κάλιο στους 1100 °C για 5 ώρες, από τη διαβρωμένη περιοχή (επάνω). Δείχνεται κάτω η στοιχειακή ανάλυση με φασματοσκοπία ενεργειακής διασποράς ακτίνων-X (EDS), επίσης στη διαβρωμένη περιοχή.

Στην Εικόνα 7.17, δείχνεται πάνω αριστερά ενδεικτική μικροδομή τμήματος της διαβρωμένης περιοχής της επιφάνειας του δείγματος I2/2023 μετά από διάβρωση με θειικό κάλιο (K_2SO_4) στους 1100 °C για 5 ώρες, όπως ελήφθη με χρήση SEM ενώ δίπλα δεξιά και κάτω δείχνονται αντίστοιχες απεικονίσεις που ελήφθησαν με στοιχειακή (Al, Si, O, Fe, K, Ti, S) χρωματική χαρτογράφηση EDS, για την ίδια περιοχή. Παρατηρείται πως η παρουσία του καλίου και του θείου λόγω του διαβρωτικού, εκτείνεται σε όλη την επιφάνεια που μελετήθηκε. Η στοιχειακή ανάλυση με φασματοσκοπία ενεργειακής διασποράς ακτίνων-X (EDS), αποτυπώνει την παρουσία του καλίου και του θείου τα οποία δεν εμφανίζονται στο δείγμα αναφοράς.

Στην Εικόνα 7.18, δείχνεται το διάγραμμα περίθλασης ακτίνων-X από σκόνη του πυρίμαχου μετά τη δοκιμή με χλωριούχο κάλιο (KCl) από τη διαβρωμένη περιοχή (corroded area) σε σύγκριση με το διάγραμμα περίθλασης από τη μη διαβρωμένη περιοχή (general area). Το δείγμα του διαβρωμένου πυρίμαχου ελήφθη από τη ζώνη διάβρωσης με βάση την οπτική εκτίμηση. Όπως φαίνεται από τη σύγκριση των δύο διαγραμμάτων (περιοχή χωρίς διάβρωση-περιοχή μετά τη διάβρωση) παρατηρείται πως τα αποτελέσματα της διάβρωσης είναι κυρίως η μείωση της φάσης του ανδαλουσίτη (1) και του καρβιδίου του πυριτίου (2), χωρίς να ανιχνεύονται νέες κρυσταλλικές φάσεις.

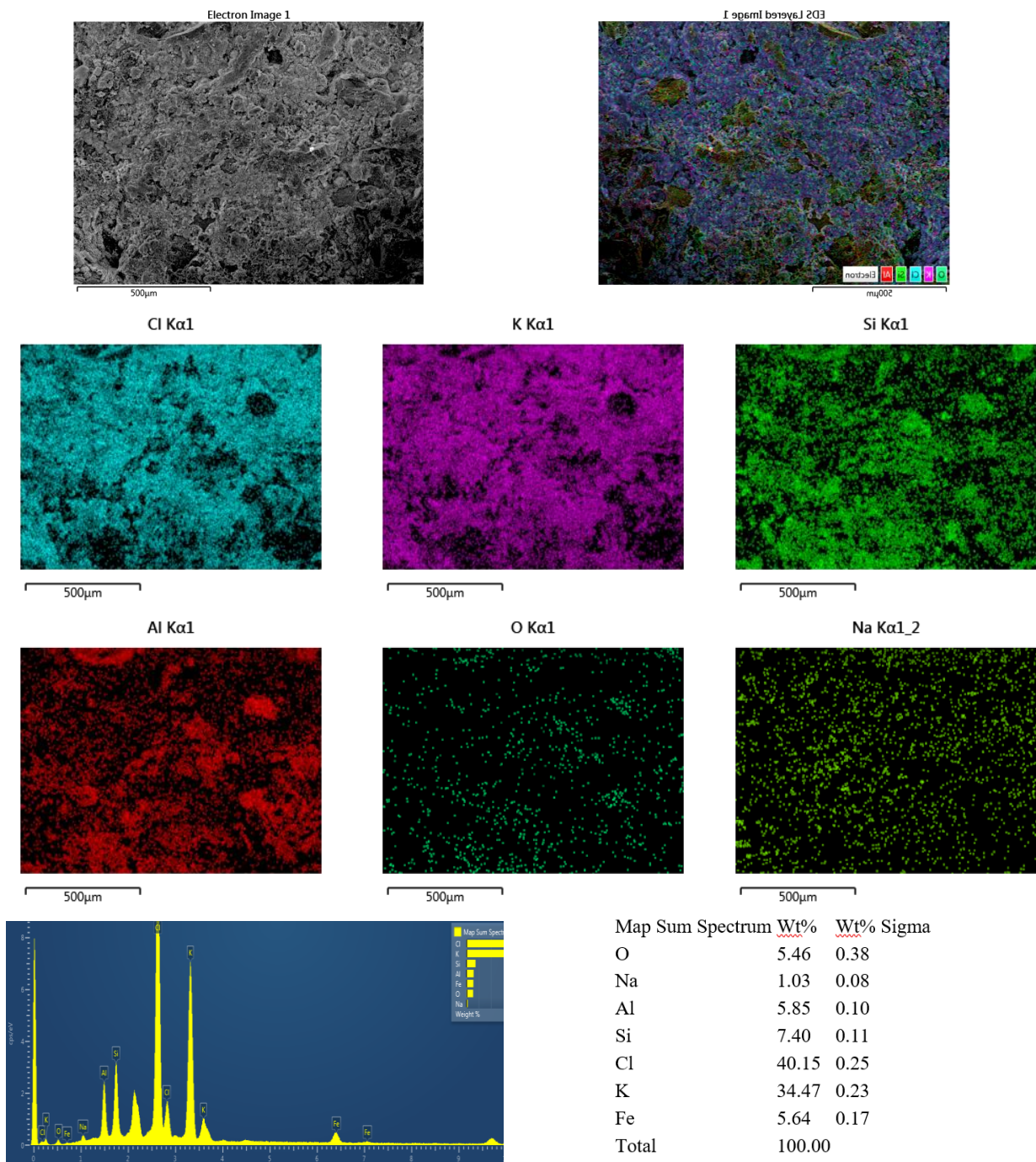


Εικόνα 7.18: Διαγράμματα περίθλασης ακτίνων-Χ των πυρίμαχων ανδαλουσιτικών τούβλων με προσθήκη 8% καρβιδίου του πυριτίου και 2% νανοσωματιδίων, μετά από διάβρωση με χλωριούχο κάλιο, από τη διαβρωμένη περιοχή (corroded area) και τη μη διαβρωμένη περιοχή (general area). Δείχνονται στο κάτω μέρος του διαγράμματος τα πρότυπα διαγράμματα των κεραμικών κρυσταλλικών φάσεων που ανιχνεύτηκαν στα πυρίμαχα (a: andalusite, m: mullite, s: silicon carbide, c: corundum, q: quartz, cr: cristobalite, sl: sillimanite, L: leucite, k: kalsilite).



Εικόνα 7.19: Απεικόνιση με ηλεκτρονική μικροσκοπία σάρωσης (SEM) της διαβρωμένης επιφάνειας δείγματος πυρίμαχων ανδαλουσιτικού τούβλου με προσθήκη 8% καρβιδίου του πυριτίου και 2% νανοσωματίδια έπειτα από διάβρωση με χλωριούχο κάλιο.

Στην Εικόνα 7.19 δείχνεται η μικροδομή τμήματος της διαβρωμένης με χλωριούχο κάλιο περιοχής από την επιφάνεια των πυρίμαχων ανδαλουσιτικών τούβλων με προσθήκη 8% καρβιδίου του πυριτίου και 2% νανοσωματίδια, όπως ελήφθη με χρήση SEM. Παρατηρείται μεγάλη διάβρωση της επιφάνειας με σχηματισμό συσσωματωμάτων του υλικού και πόρων.

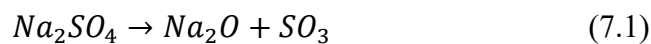


Εικόνα 7.20: Απεικονίσεις ηλεκτρονικής μικροσκοπίας σάρωσης (SEM) και στοιχειακή χρωματική χαρτογράφηση (mapping) με φασματοσκοπία ενεργειακής διασποράς ακτίνων-X (EDS), του δείγματος 12/2023, μετά από διάβρωση με χλωριούχο κάλιο στους 1100°C για 5 ώρες, από τη διαβρωμένη περιοχή (επάνω). Δείχνεται κάτω η στοιχειακή ανάλυση με φασματοσκοπία ενεργειακής διασποράς ακτίνων-X (EDS), επίσης στη διαβρωμένη περιοχή.

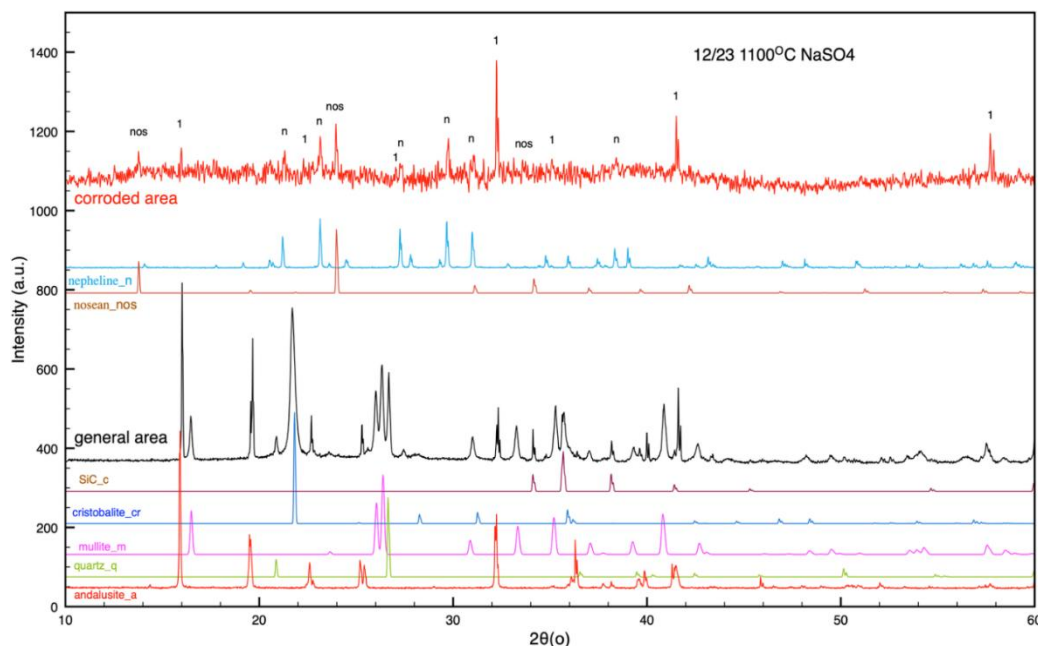
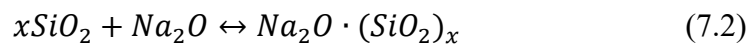
Στην Εικόνα 7.20 δείχνεται πάνω αριστερά ενδεικτική μικροδομή τμήματος της διαβρωμένης περιοχής της επιφάνειας του δείγματος 12/2023, μετά από διάβρωση με χλωριούχο κάλιο στους 1100 °C για 5 ώρες, όπως ελήφθη με χρήση SEM ενώ δίπλα δεξιά και κάτω δείχνονται αντίστοιχες απεικονίσεις που ελήφθησαν με στοιχειακή (Al, Si, O, Fe, K, Cl) χρωματική χαρτογράφηση EDS για την ίδια περιοχή. Παρατηρείται ότι η πολύ ισχυρή παρουσία του καλίου και του χλωρίου λόγω του διαβρωτικού, σε όλη την έκταση της επιφάνειας που μελετήθηκε. Η

στοιχειακή ανάλυση με φασματοσκοπία ενεργειακής διασποράς ακτίνων-X (EDS), αποτυπώνει την υψηλή συγκέντρωση παρουσία του καλίου και του χλωρίου η οποία δεν παρατηρείται στο δείγμα αναφοράς.

Στην Εικόνα 7.21 δείχνονται το διάγραμμα περίθλασης ακτίνων-X από σκόνη του πυρίμαχου μετά τη δοκιμή με θειικό νάτριο (Na_2SO_4) από τη διαβρωμένη περιοχή (corroded area) σε σύγκριση με το διάγραμμα περίθλασης από τη μη διαβρωμένη περιοχή (general area). Το δείγμα του διαβρωμένου πυρίμαχου ελήφθη από τη ζώνη διάβρωσης με βάση την οπτική εκτίμηση. Όπως φαίνεται το διάγραμμα του διαβρωμένου μέρους παρουσιάζει χαρακτηριστικά άμορφης φάσης - υαλοποιημένης με διακριτές κρυσταλλικές κορυφές (διάγραμμα corroded BLC, διορθωμένο από άμορφο background) που μπορούν να αποδοθούν στις κρυσταλλικές φάσεις του νεφελίνης (AlNaSiO_4 -Nepheline) και νοεσίτη ($\text{Na}_8\text{Al}_6\text{Si}_6\text{O}_{24}\text{SO}_4$ -Nosean). Οι φάσεις που εντοπίζονται στη μη διαβρωμένη περιοχή είναι ο ανδαλουσίτης, χαλαζίας, χριστοβαλίτης και μουλίτης με την παρουσία του τελευταίου να αποδίδεται στον μερικό σχηματισμό μουλίτη (mullitization) του ανδαλουσίτη και της πυρίμαχης αργίλου κατά τη θερμική επεξεργασία. Επίσης, ο σχηματισμός υψηλού ιξώδους υαλώδους φάσης πλούσια σε πυριτία έχει παρατηρηθεί και σε άλλες έρευνες που μελετούν αυτού του είδους πυρίμαχα^{183,187}. Τα αποτελέσματα της διάβρωσης δεν σχετίζονται με την αντίδραση της κεραμικής δομής με το θειικό ιόν αλλά στη δραστηριότητα του οξειδίου του νατρίου (Na_2O) από την αποσύνθεση όπως φαίνεται στη Σχέση 7.1¹⁹:



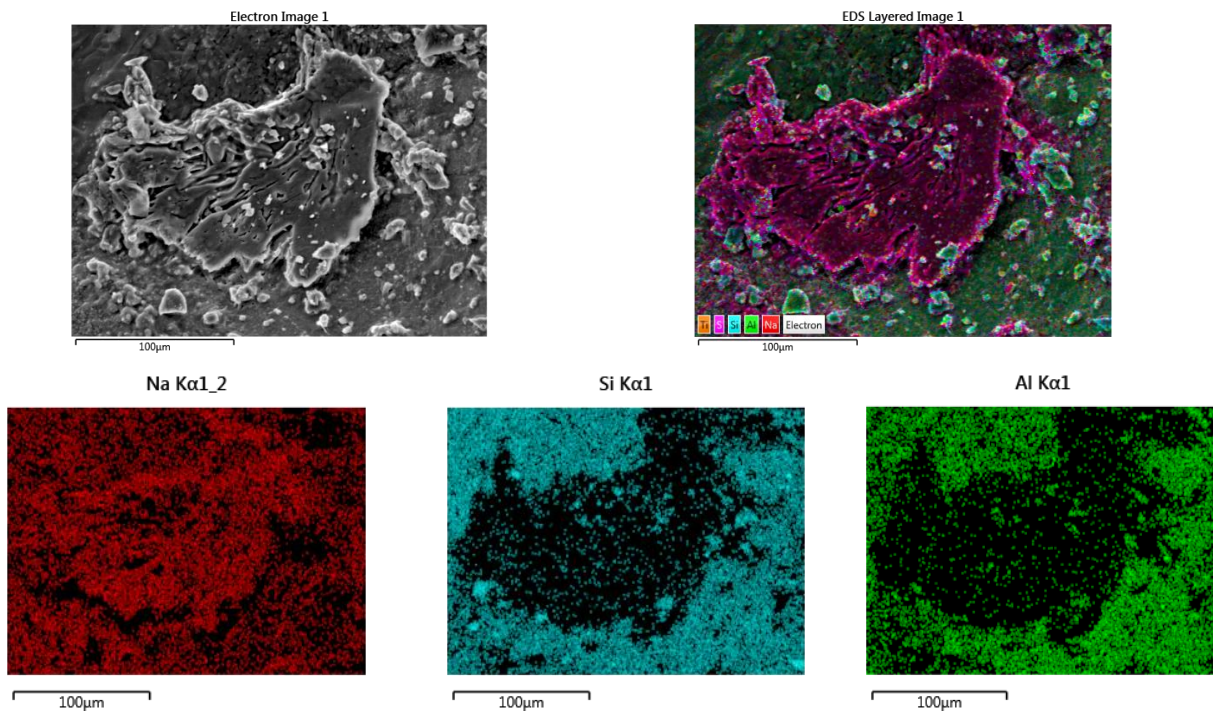
και στη συνέχεια με την αντίδραση με την πυριτία όπως φαίνεται από τη Σχέση 7.2:

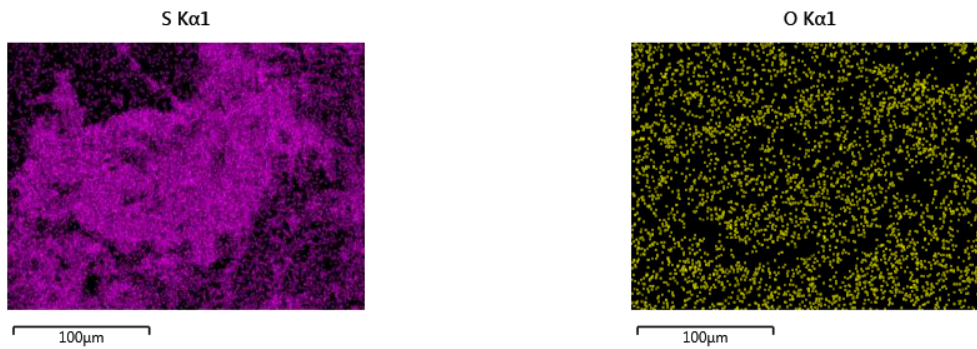


Εικόνα 7.21: Διαγράμματα περίθλασης ακτίνων-X του πυρίμαχου ανδαλουσιτικού τούβλου με προσθήκη 8% καρβίδιο του πυριτίου και 2% νανοσωματιδίων, μετά από διάβρωση με θειικό νάτριο, από τη διαβρωμένη περιοχή (corroded area and corroded BLC, διορθωμένο από άμορφο background) και τη μη διαβρωμένη περιοχή (general area). Δείχνονται στο κάτω

μέρος του διαγράμματος, τα πρότυπα διαγράμματα των κεραμικών κρυσταλλικών φάσεων που ανιχνεύτηκαν στα πυρίμαχα (a: andalusite, m: mullite, s: silicon carbide, c: corundum, q: quartz, cr: cristobalite, sl: sillimanite, ενώ σημειώνονται οι κορυφές που αποδίδονται σε nepheline (n) και nosean (no).

Στην Εικόνα 7.22 δείχνεται πάνω αριστερά η μικροδομή τμήματος της διαβρωμένης με θειικό νάτριο περιοχής της επιφάνειας του ανδαλουσιτικού τούβλου με προσθήκη 8% καρβιδίου του πυριτίου και 2% νανοσωματίδια, όπως ελήφθη με χρήση Ηλεκτρονικής Μικροσκοπίας Σάρωσης (SEM). Παρατηρείται μια υαλώδης περιοχή στο κέντρο της φωτογραφίας, ενώ με στοιχειακή χρωματική χαρτογράφηση EDS (Al, Si, O, Na, S), σχηματίζεται για την ίδια περιοχή δεξιά η κατανομή των διαφόρων στοιχείων επί αυτής. Παρατηρείται ότι στην κεντρική περιοχή κυριαρχεί η παρουσία του θειικού νατρίου καθώς η απουσία του πυριτίου και του αλουμινίου είναι εμφανής, και εντοπίζεται περιμετρικά. Επίσης το θείο (S) φαίνεται να είναι περιορισμένο περιμετρικά άνω αριστερά (κυρίως) και κάτω δεξιά σε αντίθεση με το νάτριο (Na) που ανιχνεύεται σχεδόν παντού. Τα δεδομένα αυτά είναι σε συμφωνία με τα αποτελέσματα της περίθλασης ακτίνων -X, που ανιχνεύουν τις φάσεις νεφελίνη (AlNaSiO_4) και νοεσίτη ($\text{Na}_8\text{Al}_6\text{Si}_6\text{O}_{24}\text{SO}_4$) που μπορεί με βάση την στοιχειακή καταγραφή να έχουν σχηματιστεί στις περιμετρικές περιοχές που είναι πλούσιες σε Al,Na,Si ή Al,Na,Si,S αντίστοιχα.





Εικόνα 7.22: Απεικονίσεις ηλεκτρονικής μικροσκοπίας σάρωσης (SEM) και στοιχειακή χρωματική χαρτογράφηση (mapping) με φασματοσκοπία ενεργειακής διασποράς ακτίνων-Χ (EDS), του δείγματος 12/2023 μετά από διάβρωση με θειικό νάτριο στους 1100 °C για 5 ώρες.

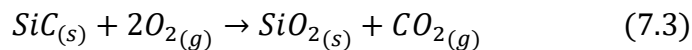
Όπως αναφέρθηκε, η διάβρωση των ανδαλουσιτικών πυριμάχων από αλκαλικά άλατα είναι ένα σημαντικό ζήτημα σε βιομηχανικές εφαρμογές υψηλής θερμοκρασίας, όπως κλιβάνους τσιμέντου, αποτεφρωτήρες απορριμμάτων και κλίβανους γυαλιού. Οι μηχανισμοί διάβρωσης περιλαμβάνουν χημικές αντιδράσεις μεταξύ αλκαλικών αλάτων (π.χ. NaCl, KCl, Na₂SO₄, K₂SO₄) και των πυρίμαχων συστατικών, οδηγώντας σε αποικοδόμηση της πυρίμαχης επένδυσης. Στη συνέχεια επιχειρείται μια αναλυτική περιγραφή των μηχανισμών των μηχανισμών της διάβρωσης στα συγκεκριμένα πυρίμαχα και με βάση τις αλκαλικές ενώσεις που δοκιμάστηκαν. Οι μηχανισμοί διάβρωσης για τα ανδαλουσιτικά πυρίμαχα, γενικά διακρίνονται σε:

- i. διάβρωση αλογονιδίων, όπως NaCl, KCl, τα οποία είναι εξαιρετικά πτητικά και διεισδύουν στους πυρίμαχους πόρους. Αντιδρούν με SiO₂ και Al₂O₃, σχηματίζοντας αέριες φάσεις όπως AlCl₃, SiCl₄ που εξατμίζονται, οδηγώντας σε απώλεια υλικού. Επίσης, τα χλωρίδια ενισχύουν την κινητικότητα των οξειδίων των αλκαλίων, επιταχύνοντας έτσι τη διάβρωση,
- ii. διάβρωση θεικών αλάτων, όπως Na₂SO₄, K₂SO₄, τα οποία μπορούν να αντιδράσουν με οξείδια ασβεστίου ή αλκαλίων για να σχηματίσουν πυριτικά αλκάλια-ασβέστιο-αλουμίνιο. Αυτές οι ενώσεις έχουν χαμηλά σημεία τήξης και συμβάλλουν στο σχηματισμό μιας τετηγμένης φάσης, η οποία οδηγεί σε θρυμματισμό και δομική αστοχία,
- iii. διάβρωση από ανθρακικά άλατα, όπως Na₂CO₃, K₂CO₃, τα οποία αποσυντίθενται σε υψηλές θερμοκρασίες (~850-1000 °C), απελευθερώνοντας οξείδια αλκαλίων (Na₂O, K₂O) και αέριο CO₂. Αυτά τα οξείδια αλκαλίων αντιδρούν με το πυρίτιο (SiO₂) και την αλουμίνα (Al₂O₃) στον ανδαλουσίτη για να σχηματίσουν τα αργιλοπυριτικά αλκάλια χαμηλής τήξης, νεφελίνη, λευκίτη και καλιοφιλίτη. Αυτές οι ενώσεις έχουν σημεία τήξης χαμηλότερα από τον ανδαλουσίτη, οδηγώντας σε μαλάκωμα, μετασχηματισμούς φάσης και δομική εξασθένηση. Αν υπάρχει και ανθρακικό ασβέστιο (CaCO₃), αυτό αποσυντίθεται σε CaO και CO₂ περίπου στους 900 °C, με το CaO να αντιδρά με το SiO₂, σχηματίζοντας υγρή φάση χαμηλού σημείου τήξεως (T_m) (π.χ. βολαστονίτης, wollastonite-CaSiO₃, T_m= 1540 °C) που αυξάνει το πορώδες του πυρίμαχου και μειώνει την αντοχή. Εάν υπάρχουν επίσης αλκάλια (Na₂O/K₂O), μπορούν να σχηματίσουν σύνθετες φάσεις αλκαλίου-ασβεστίου-αργιλοπυριτικού με ακόμη χαμηλότερα σημεία τήξης με οξείδωση του SiC και αλκαλική αντίδραση, καθώς το SiC στα πυρίμαχα υλικά του ανδαλουσίτη οξειδώνεται για να σχηματίσει SiO₂ (πυριτία) σε υψηλές θερμοκρασίες

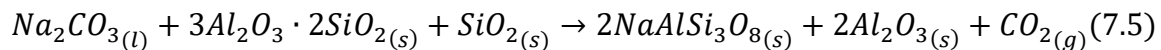
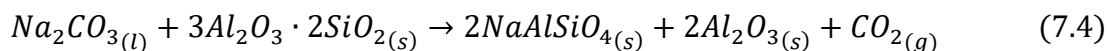
που εν συνεχεία μπορεί να αντιδράσει με αλκαλικές ενώσεις για να σχηματίσει ιξώδεις πυριτικές φάσεις, αυξάνοντας το πορώδες και μειώνοντας τη μηχανική αντοχή.

Οι επιπτώσεις της διάβρωσης είναι το αυξημένο πορώδες και η δημιουργία ρωγμών, η μείωση της μηχανικής αντοχής και αντοχής σε θερμικό σοκ, όπως και ο σχηματισμός φάσεων χαμηλής τήξης που επιταχύνουν τη φθορά, απώλεια υλικού λόγω εξάτμισης των προϊόντων των αντιδράσεων.

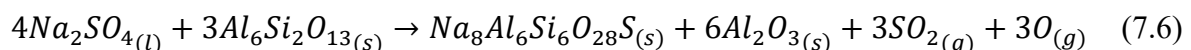
Ως στρατηγική βελτίωσης της αντίστασης σε διάβρωση του πυριμάχου, χρησιμοποιείται συνήθως η προσθήκη SiC το οποίο έχει εξαιρετικά χαμηλή διαβρεξιμότητα με τήγματα αλκαλίων και σκωρίες, γεγονός που καθιστά δύσκολη τη διείδυση των διαβρωτικών ενώσεων. Λόγω της υψηλής γωνία επαφής τα τηγμένα σταγονίδια αλκαλίων τείνουν να σχηματίζουν σφαιρίδια αντί να εξαπλώνονται στην επιφάνεια καθώς όσο μεγαλύτερη είναι η γωνία επαφής, τόσο μικρότερη είναι η αλληλεπίδραση μεταξύ της πυρίμαχης επιφάνειας και της διαβρωτικής σκωρίας. Ο ανδαλουσίτης έχει γωνία επαφής ~20-40°, ενώ το SiC ~90-120° για τετηγμένα άλατα αλκαλίων και σκωρίες. Η παρουσία SiC στο πυρίμαχο μπλοκάρει επίσης τους πόρους και μειώνει το ανοιχτό πορώδες, περιορίζοντας έτσι τη διήθηση αλκαλίων (Na₂O, K₂O), θεικών (Na₂SO₄, K₂SO₄) και ανθρακικών αλάτων (Na₂CO₃, K₂CO₃). Παράλληλα σε οξειδωτικές ατμόσφαιρες, το SiC αντιδρά με το οξυγόνο για να σχηματίσει ένα λεπτό, προστατευτικό στρώμα πυριτίου (SiO₂), το οποίο εμποδίζει την περαιτέρω οξείδωση και αποικοδόμηση, σύμφωνα με την αντίδραση:



Το στρώμα του SiO₂ που σχηματίζεται δρα ως φράγμα διάχυσης, επιβραδύνοντας τις αντιδράσεις μεταξύ αλκαλίων και των βασικών οξειδίων του ανδαλουσίτη (Al₂O₃, SiO₂). Χωρίς αυτή την προστασία, τα οξείδια αλκαλίων (Na₂O, K₂O) προσβάλλουν επιθετικά το SiO₂ του ανδαλουσίτη, σχηματίζοντας φάσεις χαμηλής τήξης όπως η νεφελίνη (T_m ~1090 °C) και ο λευκίτης (T_m ~1150 °C), που εξασθενούν το πυρίμαχο^{183,188}. Οι αντιδράσεις που λαμβάνουν χώρα αν το διαβρωτικό είναι ανθρακικό άλας είναι:



Από την άλλη μεριά τα θειικά άλατα, π.χ Na₂SO₄ (thenardite -θεναρδίτης), μπορούν να αντιδράσουν απευθείας με τον μουλίτη και να παράγουν νοσελίτη (nosean- Na₈Al₆Si₆O₂₄ (SO₄)·H₂O), όπως δείχνεται στην παρακάτω αντίδραση:

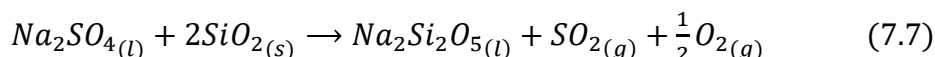


Όπως φαίνεται στην Εικόνα 7.10, τα διαγράμματα περίθλασης ακτίνων-X, από τις μη διαβρωμένες περιοχές των πυρίμαχων δειγμάτων, περιέχουν και μουλίτη και ανδαλουσίτη. Γενικά ο μουλίτης ανθίσταται καλύτερα στα θειικά τήγματα αλκαλίων λόγω της χαμηλότερης περιεκτικότητάς του σε πυρίτιο και της υψηλότερης θερμικής σταθερότητας. Οι σχετικές

αντιδράσεις με τα αλκάλια οδηγούν κυρίως στο σχηματισμό αλκαλικών αργιλικών και όχι πυριτικών, τα οποία έχουν υψηλότερα σημεία τήξης. Η διάβρωση είναι λιγότερο σοβαρή, με αποτέλεσμα καλύτερη δομική ακεραιότητα και χαμηλότερο πορώδες από τον ανδαλουσίτη.

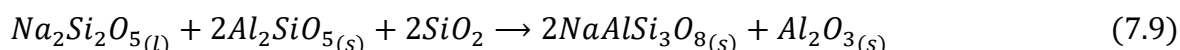
i) Διάβρωση με Na_2SO_4

Εξετάζοντας τα διάφορα στάδια στην περίπτωση διάβρωσης των ανδαλουσιτικών πυριμάχων με χρήση του Na_2SO_4 (περιέχουν SiC και SiC NPs, Εικόνα 7.21) μπορούμε να υποθέσουμε ότι σε 1^ο στάδιο θα λάβει χώρα η αντίδραση για τη διάλυση ελεύθερου πυριτίου:

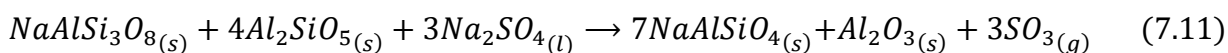
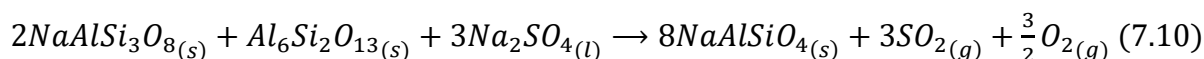


Η αντίδραση 7.7 υποδηλώνει ότι το Na_2SO_4 (ορυκτολογικά θεναρδίτης) δρα ως ευτηκτικός παράγοντας, που διαλύει το SiO_2 εντός του τήγματος. Με βάση όσα αναφέρθηκαν παραπάνω, το SiO_2 , κυρίως ως άμορφο είναι το πρώτο «θύμα» της διάβρωσης, ακολουθούμενο από τις κρυσταλλικές του φάσεις με τη μορφή χριστοβαλίτη, τριδυμίτη ή χαλαζία, που δέχεται επίθεση στη συνέχεια^{189,190}. Ο ζεστός θεναρδίτης πράγματι, σε συνδυασμό με τον χαμηλού σημείου τήξεως νατροσιλίτη ($\text{Na}_2\text{Si}_2\text{O}_5$, $T_m=775$ °C) σχηματίζει άφθονες ποσότητες επιπλέον υγρού. Κατά συνέπεια, το πυρίμαχο μπορεί να παραμορφωθεί και να χάσει μηχανικά αντοχή και αντίσταση σε ερπυσμό. Μόλις καταναλωθεί το ελεύθερο SiO_2 , έρχεται η σειρά του ανδαλουσίτη ή του μουλίτη ($\text{Al}_6\text{Si}_2\text{O}_{13}$) του πυρίμαχου να δεχθούν την επίθεση του διαβρωτικού¹⁸⁹.

Το τήγμα του νατροσιλίτη ακολούθως θα αντιδράσει με τον ανδαλουσίτη (Al_2SiO_5) και τον μουλίτη ($\text{Al}_6\text{Si}_2\text{O}_{13}$) για να σχηματίσει αλβίτη ($\text{NaAlSi}_3\text{O}_8$) και αλουμίνα σύμφωνα με την αντίδραση:



Με πλεόνασμα Na_2SO_4 , ο αλβίτης αντιδρά περαιτέρω για να σχηματίσει νεφελίνη (Εξ. 7.10, 7.11) με αντίστοιχη κατανάλωση ανδαλουσίτη και μουλίτη. Η νεφελίνη δεν αντιδρά περαιτέρω καθώς είναι θερμοδυναμικά σταθερή.



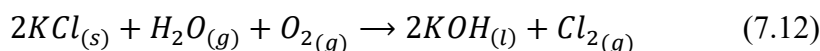
Ο σχηματισμός της νεφελίνης είναι εξαιρετικά επιζήμιος καθώς μειώνει την αντίσταση του πυρίμαχου σε υψηλή θερμοκρασία λόγω του σχετικά χαμηλού σημείου τήξεως της (~1250 °C), που οδηγεί σε μαλάκωμα, διείδυση σκωρίας και πρόωρη αστοχία. Ο μετασχηματισμός φάσης της προκαλεί διαστολή όγκου, δημιουργώντας εσωτερικές τάσεις που έχουν ως αποτέλεσμα ρωγμές, θρυμματισμό και μηχανική υποβάθμιση. Επιπλέον, οι πλούσιες σε νεφελίνη φάσεις αντιδρούν επιθετικά με τηγμένες σκωρίες, αλκάλια (Na_2O , K_2O) και ροές, επιταχύνοντας τη

διάβρωση και τη χημική φθορά, ειδικά σε βιομηχανίες όπως οι κλίβανοι τσιμέντου, οι φούρνοι γυαλιού και η παραγωγή αλουμινίου. Το αυξημένο πορώδες που προκαλείται από το σχηματισμό νεφελίνης εξασθενεί περαιτέρω το πυρίμαχο, επιτρέποντας μεγαλύτερη διείσδυση σκωρίας και διάχυση αερίων, μειώνοντας τελικά τη διάρκεια ζωής του¹⁸⁹.

Ταυτόχρονα, το Na₂SO₄ μπορεί να αντιδράσει άμεσα με τον ανδαλουσίτη και τον μουλίτη με αποτέλεσμα τον σχηματισμό της φάσης του νοσελίτη (nosean ή noselite-Na₈Al₆Si₆O₂₈S) (Εξ. 7.6). Ο νοσελίτης είναι μέλος της ομάδας σοδαλίτη, η οποία περιλαμβάνει τους sodalite, nosean, haüyne και λαζουρίτη¹⁸⁹. Ο νοσελίτης έχει μελετηθεί από γεωλόγους επειδή κρυσταλλώνεται από ηφαιστειακά μάγματα κάτω από θετικές ατμόσφαιρες. Βιβλιογραφικά έχει αναφερθεί ότι σε διεργασίες SO_x, ο νοσελίτης μπορεί να απελευθερώσει SO_x και να μετατραπεί σε νεφελίνη. Αυτό είναι μία εναλλακτική εξήγηση, γιατί η νεφελίνη δεν παρατηρείται σε πυρίμαχα υψηλής περιεκτικότητας σε αλουμίνα, αλλά σε αυτά που περιέχουν πυρίτιο. Σε σχέση με την επίδραση στη δομική ακεραιότητα των πυριμάχων ο νοσελίτης έχει το ίδιο επιζήμιο αποτέλεσμα με τη νεφελίνη. Στην Εικόνα 7.21 και οι δύο αυτές φάσεις ανιχνεύονται ως οι κύριες φάσεις του διαβρωμένου πυρίμαχου. Ανακλάσεις που να οφείλονται σε SiO₂ και Al₆Si₂O₁₃ δεν παρατηρούνται πιθανότατα ως συνέπεια της κατανάλωσης των φάσεων αυτών μέσω των μηχανισμών που αναφέρονται στις εξισώσεις 7.6, 7.7, 7.8 και 7.10. Η χημική σταθερότητα των αρχικών φάσεων είναι γνωστό αυξάνεται με την εξής σειρά: άμορφο πυρίτιο < χριστοβαλίτης < χαλαζίας: (SiO₂) < ανδαλουσίτης (Al₂SiO₅) < μουλίτης (Al₆Si₂O₁₃) < κορούνδιο (Al₂O₃). Το κορούνδιο δεν προσβάλλεται από τα αλκάλια και το θείο σε θερμοκρασίες < 1100 °C¹⁹⁰. Από αυτές τις φάσεις (το κορούνδιο εμφανίζεται με μηδενική παρουσία στο αρχικό πυρίμαχο), μόνο η φάση του ανδαλουσίτη ανιχνεύεται αλλά σαφώς μειωμένη λόγω της συμμετοχής της στις αντιδράσεις 7.9 και 7.11 σε σχέση με την κυρίαρχη παρουσία της στο αρχικό μη διαβρωμένο τμήμα του πυριμάχου. Με βάση τη ανάλυση των υφιστάμενων φάσεων στην διαβρωμένη περιοχή η απουσία μουλίτη μπορεί να αποδοθεί στην απευθείας αντίδραση του θεναρδίτη για τη παραγωγή νοσελίτη (Εξίσωση 7.6) και στην κατά προτεραιότητα αντίδραση 7.10 από την 7.11 (παραγωγή νεφελίνης κυρίως από μουλίτη).

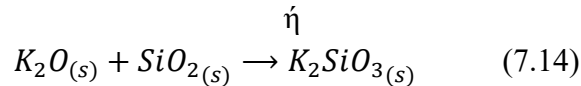
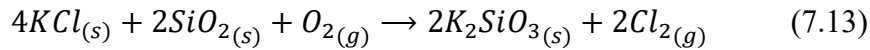
ii) Διάβρωση με KCl

Στην Εικόνα 7.18 όπου δείχνεται το διάγραμμα περίθλασης ακτίνων-X, του διαβρωμένου με KCl πυρίμαχου, αυτό δεν εμφανίζει νέες φάσεις, ενώ παρατηρείται μείωση των ανακλάσεων που οφείλονται στις αρχικές φάσεις του ανδαλουσίτη, και καρβιδίου του πυριτίου (SiC). Ο μηχανισμός διάβρωσης των πυριμάχων είναι γνωστό ότι ξεκινά με την θερμική επεξεργασία καθώς με παρουσία υγρασίας και οξυγόνου το KCl μπορεί να υδρολυθεί.

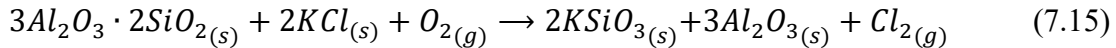


Μπορεί να δημιουργηθεί επίσης (μέσω KCl-SiO₂-O₂/H₂O αντιδράσεων καλιούχο πυριτικό τήγμα το οποίο έχει χαμηλό ιξώδες μπορεί να διαλύσει τα πυριτικά αλλά και δεν κρυσταλλώνει εύκολα σε 1100 °C.

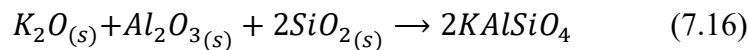
Ένα σενάριο επίσης είναι το ελεύθερο SiO₂ (χαλαζίας ή χριστοβαλίτης) που υπάρχει στον ανδαλουσίτη να αντιδρά με χλωριούχο κάλιο (KCl) ή υδροξείδιο του καλίου (KOH) για να σχηματίσει πυριτικά άλατα καλίου, τα οποία έχουν χαμηλά σημεία τήξης:



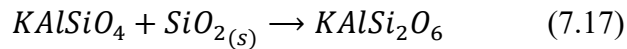
Τα πυριτικά άλατα καλίου (K_2SiO_3 , $K_2Si_2O_5$) έχουν σημεία τήξης πολύ χαμηλά (750–1000 °C), οδηγώντας σε σχηματισμό υγρής φάσης και υποβάθμιση του υλικού. Ο μουλίτης από την άλλη μεριά, είναι πιο ανθεκτικός από το SiO_2 , αλλά μπορεί να αντιδράσει επίσης με το KCl σε υψηλές θερμοκρασίες όπως δείχνεται στην παρακάτω αντίδραση:



Αυτή η αντίδραση εξάγει το πυρίτιο από τον μουλίτη, οδηγώντας σε αποσύνθεση της πυρίμαχης δομής. Μερικά αργιλικά άλατα καλίου (π.χ. $KAlO_2$) μπορεί επίσης να σχηματιστούν, εξασθενώντας περαιτέρω το πυρίμαχο. Στους 1100 °C, το KCl διασπάται και αντιδρά με πυρίμαχα συστατικά (Al_2O_3 και SiO_2), μέσω του παραγόμενου K_2O , σχηματίζοντας καλσιλίτη ($KAlSiO_4$)¹⁹¹:



Στην ίδια θερμοκρασία εάν είναι διαθέσιμο περισσότερο πυρίτιο (SiO_2), ο καλσιλίτης αντιδρά περαιτέρω για να σχηματίσει λευκίτη ($KAlSi_2O_6$) όπως φαίνεται στην εξίσωση:



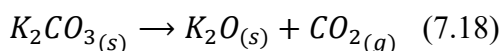
Ο σχηματισμός του λευκίτη ή καλσιλίτη πάντως στην περίπτωση μας δεν επιβεβαιώθηκε.

Γενικά ο ανδαλουσίτης (Al_2SiO_5) στους 1100 °C, είναι οριακά σταθερός και βρίσκεται συχνά σε διαδικασία μετατροπής μουλίτη + SiO_2 (υαλώδη). Με παρουσία KCl , το οποίο δημιουργεί αλκαλικό τήγμα πλούσιο σε K_2O , αυτό επιτίθεται πρώτα στη SiO_2 συνιστώσα του ανδαλουσίτη και διαλύει τη δομή του πριν καν ολοκληρωθεί η μουλιτοποίηση. Ο μηχανισμός διάλυσης του ανδαλουσίτη, εδώ φαίνεται ότι είναι ουσιαστικά μια τύπου αλκαλική διάβρωση μέσω σχηματισμού άμορφου καλιούχου αργιλοπυριτικού τήγματος που το Si φεύγει στο τήγμα ως καλιούχο πυριτικό και το αλουμίνιο διαλύεται και αυτό στο τήγμα. Αυτή η διεργασία έχει αποτέλεσμα να εξαφανίζεται η φάση του ανδαλουσίτη στο περιθλασίγραμμα της διαβρωμένης περιοχής. Παράλληλα η παρουσία του SiC μειώνεται καθώς αυτό οξειδώνεται προς SiO_2 , το οποίο με τη σειρά του διαλύεται στο ίδιο καλιούχο τήγμα, το οποίο αυξάνει σε συγκέντρωση επιταχύνοντας με αυτό το γεγονός τη διάλυση του ανδαλουσίτη (αυτοτροφοδοτούμενη διάβρωση). Ο τελευταίος προτεινόμενος μηχανισμός φαίνεται να υποστηρίζει τα αποτελέσματα των ακτίνων-X, της Εικόνας 7.18.

iii) Διάβρωση με K_2CO_3

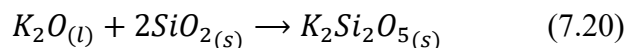
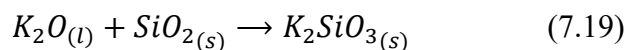
Στην Εικόνα 7.12 το διάγραμμα περιθλασης ακτίνων-X, του διαβρωμένου με K_2CO_3 πυρίμαχου παρατηρείται η εμφάνιση των φάσεων του καλσιλίτη ($KAlSiO_4$) και λευκίτη ($KAlSi_2O_6$) (θέσεις 5 και 4) ενώ παρατηρείται σχετική μείωση των ανακλάσεων που οφείλονται στις αρχικές φάσεις του χριστοβαλίτη (θέσεις 1) και μουλίτη. Σημαντική αύξηση εμφανίζει η φάση

του κορούνδιου (Al_2O_3) (θέσεις 2) στη διαβρωμένη περιοχή. Ο μηχανισμός διάβρωσης των πυριμάχων από το K_2CO_3 ξεκινά με την θερμική αποσύνθεσή του στους $\sim 900-1000\text{ }^\circ C$ ¹⁹² μέσω της αντίδρασης:

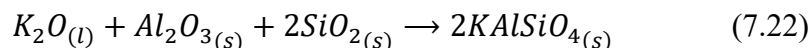


Το οξείδιο του καλίου (K_2O) είναι εξαιρετικά δραστικό ως προς το SiO_2 και Al_2O_3 . Μπορεί να αντιδράσει επίσης με το SiC , σχηματίζοντας πυρίτιο (SiO_2) και μονοξείδιο του άνθρακα (CO). Από την ανάλυση της διαβρωμένης περιοχής του πυριμάχου, δεν διαπιστώθηκε πάντως αξιοσημείωτη αλλαγή στις εντάσεις των κορυφών του καρβιδίου του πυριτίου που να ενισχύει αυτό το σενάριο.

Από την άλλη μεριά το SiO_2 (ελεύθερη φάση ή προερχόμενο από την αποσύνθεση του μουλίτη ή του ανδαλουσίτη) αντιδρά με το K_2O για να σχηματίσει πυριτικά άλατα καλίου χαμηλού σημείου τήξεως:



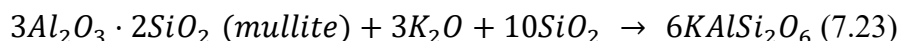
Αυτές οι φάσεις μειώνουν το σημείο τήξης του πυρίμαχου υλικού, αυξάνοντας τη διάβρωση. Ο μουλίτης και ο ανδαλουσίτης αντιδρούν με το K_2O , διασπώνται και σχηματίζουν αργιλοπυριτικά άλατα καλίου¹⁹²:



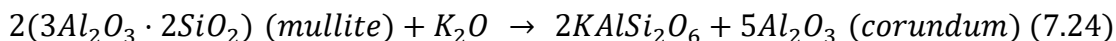
Εάν υπάρχει περίσσεια SiO_2 , μπορεί επίσης να σχηματιστεί ο λευκίτης ($KAlSi_2O_6$) μέσω της αντίδρασης καλσιλίτη και πυριτίας όπως αναφέρθηκε και προηγουμένως (Εξ. 7.17). Ο λευκίτης διαστέλλεται κατά την ψύξη ($\sim 900\text{ }^\circ C$), οδηγώντας σε ρωγμές και πυρίμαχη αστοχία. Και οι δύο αυτές φάσεις εμφανίζονται στο διάγραμμα περίθλασης ακτίνων-X από την διαβρωμένη περιοχή του πυριμάχου (Εικόνα 7.12), ενώ σχετική μείωση υφίστανται οι κορυφές που ταυτοποιούνται με τη φάση του χριστοβαλίτη (θέσεις 1).

iv. Διάβρωση με K_2SO_4

Στην Εικόνα 7.15 όπου δείχνεται το διάγραμμα περίθλασης ακτίνων-X, του διαβρωμένου με K_2SO_4 πυρίμαχου, δεν παρατηρούνται τόσο σημαντικές αλλαγές σε σχέση με αυτές του Na_2SO_4 . Η πιο σημαντική μεταβολή στις αρχικές φάσεις αφορά τη μικρή σχετική μείωση των ανακλάσεων του χριστοβαλίτη, όπως και για τις ανακλάσεις του μουλίτη. Όπως αναφέρθηκε στην περιγραφή της Εικόνας 7.15, εμφανίζονται ως νέες φάσεις αυτή του λευκίτη ($KAlSi_2O_6$) και του καλσιλίτη ($KAlSiO_4$) και γίνεται έντονη η παρουσία του κορούνδιου (Al_2O_3). Ο μηχανισμός διάβρωσης πιθανότατα ξεκινά με τη μερική διάσπαση του K_2SO_4 , η οποία απελευθερώνει ενεργό K_2O , το οποίο αλκαλοποιεί τον ανδαλουσίτη/μουλίτη. Η μουλιτική φάση ($Al_6Si_2O_{13}$) αντιδρά με το K_2O και διαθέσιμο SiO_2 (χριστοβαλίτης ή υαλώδης φάση), σχηματίζοντας έτσι λευκίτη:

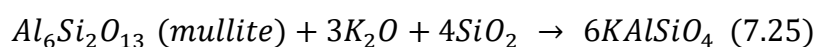


Σε περιοχές όπου η διάλυση SiO₂ είναι μεγαλύτερη, μέρος του μουλίτη χάνει πυρίτιο και σχηματίζεται κορούνδιο:

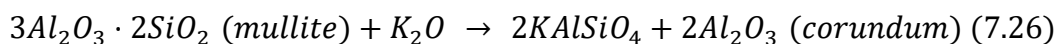


Συνολικά, η διαδικασία περιλαμβάνει διάλυση του μουλίτη στο αλκαλικό τήγμα, μεταφορά καλίου και πυριτίου μέσω του τήγματος και κρυστάλλωση λευκίτη, ενώ οι περιοχές με έλλειψη SiO₂ οδηγούν στην εμφάνιση κορούνδιου. Το υπόλοιπο SiO₂ παρέχει επιπλέον πυρίτιο για την ολοκλήρωση του σχηματισμού λευκίτη, ενώ μέρος του μουλίτη παραμένει αναλλοίωτο λόγω περιορισμένης διάχυσης σε αυτή τη θερμοκρασία.

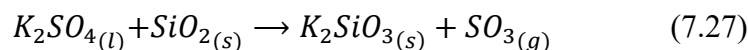
Ομοίως μπορεί να σχηματίζεται καλσιλίτης μέσω της αντίδρασης:



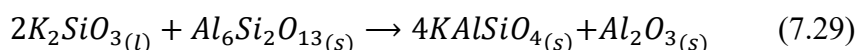
Σε περιοχές όπου η διάλυση SiO₂ είναι μικρότερη, μέρος του μουλίτη χάνει πυρίτιο αλλά παραμένει περισσότερο αλουμίνα, οδηγώντας επίσης στον σχηματισμό κορούνδιου (Al₂O₃):



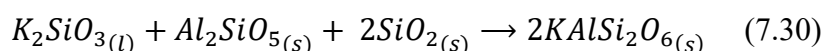
Μια πιθανή άλλη διαδρομή θα μπορούσε ένα είναι μέσω δημιουργίας πυριτικών αλάτων, τα οποία έχουν χαμηλά σημεία τήξης όπως K₂SiO₃, μέσω της αντίδρασης:



Η ύπαρξη της φάσης K₂SiO₃ δεν ταυτοποιείται στο διάγραμμα του διαβρωμένου με K₂SO₄ πυρίμαχου, καθώς θα μπορούσε να αντιδράσει εκ νέου για τον σχηματισμό άλλων φάσεων (π.χ. καλσιλίτη) δημιουργώντας υγρή φάση που βοηθάει στην προσβολή του ανδαλουσίτη και μουλίτη σύμφωνα με τις αντιδράσεις¹⁹¹:



Το πλεονάζον SiO₂ αντιδρά περαιτέρω προς παραγωγή λευκίτη σύμφωνα με την παρακάτω αντίδραση:



Η φάση της Al₂O₃ που παράγεται σύμφωνα με την αντίδραση (7.27) φαίνεται ότι δεν συμμετέχει περαιτέρω σε αντιδράσεις καθώς στο διάγραμμα περίθλασης ακτίνων-X της διαβρωμένης περιοχής εμφανίζει αυξημένη ένταση, αντίθετα με το SiO₂. Στο ίδιο διάγραμμα (Εικόνα 7.15), δεν ανιχνεύονται άλλες φάσεις όπως νοσελίτης ή νεφελίνη. Γενικά η διάβρωση του

πυρίμαχου φαίνεται μικρότερης έντασης από ότι εμφάνισε σε σχέση με τα άλλα διαβρωτικά, όπως π.χ. KCl, Na₂SO₄ ή K₂CO₃.

Όπως διαπιστώνεται, τα τρία από τα τέσσερα διαβρωτικά άλατα που εξετάστηκαν ως προς τη διάβρωση των ανδαλουσιτικών πυριμάχων έδειξαν ότι οδηγούν σε σοβαρή αποικοδόμησή τους μέσω του σχηματισμού αργιλικών αλκαλίων και πυριτικών αλάτων (όπως αυτά παρουσιάζονται στον Πίνακα 7.2) χαμηλής τήξης, τα οποία εξασθενούν την πυρίμαχη δομή μειώνοντας το πορώδες και αυξάνοντας τη μηχανική αντοχή. Τα αλκαλικά άλατα δρουν ως ροές, μειώνοντας το σημείο τήξης και προάγοντας το σχηματισμό υγρής φάσης, ενώ διεισδύουν επίσης στο πυρίμαχο, προκαλώντας εσωτερική ρωγμή και δομική εξασθένηση. Οι αναντιστοιχίες θερμικής διαστολής από τα νέα προϊόντα αντίδρασης προκαλούν ξέφτισμα και η κυκλική κρυστάλλωση των αλκαλικών ενώσεων μέσα στους πόρους οδηγεί σε ογκομετρική διαστολή και περαιτέρω ρωγμές. Αυτά τα αποτελέσματα μειώνουν συλλογικά τη διάρκεια ζωής του πυρίμαχου, αυξάνουν το κόστος συντήρησης και μπορούν να προκαλέσουν δομική αστοχία σε εφαρμογές υψηλής θερμοκρασίας, απαιτώντας στρατηγικές μετριασμού, όπως προστατευτικές επικαλύψεις ή πυρίμαχα αλουμίνας υψηλής καθαρότητας.

Πίνακας 7.2: Ενδιάμεσες και τελικές φάσεις που σχηματίζονται κατά τη διάβρωση με το εκάστοτε διαβρωτικό.

Διαβρωτικό μέσο	Σχηματιζόμενες Ενδιάμεσες Φάσεις	Τελικές Νέες Φάσεις	Φάσεις που καταναλώθηκαν
Na ₂ SO ₄	Na ₂ Si ₂ O ₅ NaAlSi ₃ O ₈ Al ₂ O ₃	NaAlSiO ₄ Na ₈ Al ₆ Si ₆ O ₂₈ S	Al ₆ Si ₂ O ₁₃ Al ₂ SiO ₅ , SiO ₂
KCl	K ₂ SiO ₃ Al ₂ O ₃	KAlSiO ₄ KAlSi ₂ O ₆	Al ₂ O ₃ , SiO ₂ Al ₆ Si ₂ O ₁₃ , Al ₂ SiO ₅
K ₂ CO ₃	K ₂ SiO ₃ KAlSiO ₄	KAlSiO ₄ KAlSi ₂ O ₆	SiO ₂ , Al ₆ Si ₂ O ₁₃ Al ₂ SiO ₅ , Al ₂ O ₃
K ₂ SO ₄	K ₂ SiO ₃ KAlSiO ₄	KAlSiO ₄ KAlSi ₂ O ₆	SiO ₂ Al ₆ Si ₂ O ₁₃ , Al ₂ SiO ₅

7.3 Βωξιτικές πυρίμαχες μάζες με προσθήκη νανοσωματιδίων θεικού βαρίου και microsilica

7.3.1 Φυσικές και μηχανικές ιδιότητες

Πίνακας 7.3: Αποτελέσματα εργαστηριακών δοκιμών βωξιτικών πυρίμαχων μαζών με microsilica και προσθήκη νανοσωματιδίων θεικού βαρίου (SG017).

Κωδικοί Έρευνας	Κολλοειδή Σίλικα		Αλουμίνες (%)		Θεικό Βάριο (%)	Ρεολογία (mm)	Γεωμετρική Πυκνότητα (g/cm ³) 110°C/24h
	Ποιότητα	Ποσότητα	Calcined	Reactive			
185/2021		7,8			7.5	185	2,76
243/2021	1530	8,0	10% FG	5,0% E-1000	7+0,5% SG017	180	2,77
191/2021		9,8			6.5+1% SG017	165	2,66

Στους Πίνακες 7.3 και 7.4 παρουσιάζονται τα αποτελέσματα της μελέτης της επίδρασης της προσθήκη νανοσωματιδίων θεικού βαρίου (SG017) σε αντικατάσταση 0,5 και 1% κ.β. της εμπορικής ποιότητας θεικού βαρίου σε δεδομένη σύνθεση.

Σύμφωνα με τη βιβλιογραφία, τα πυρίμαχα βωξίτη χωρίς την προσθήκη νανοσωματιδίων έχουν πυκνότητα 2,55-2,65 g/cm³ και πορώδες 20-22%¹⁸⁰. Επίσης, στα βωξιτικά πυρίμαχα η αύξηση της φάσης συγκόλλησης (bonding phase) όπως η ρητίνη ή νερό/τσιμέντο, καθώς και του μεγέθους των κόκκων και της πίεσης χύτευσης οδηγούν σε αύξηση της μέγιστης καταπόνησης. Ωστόσο, αύξηση της μέγιστης καταπόνησης παρατηρείται και με αύξηση της θερμοκρασίας έψησης. Επίσης, η αύξηση της πίεσης που ασκείται κατά το καλούπωμα οδηγεί σε μείωση της παραμέτρου ελαστικότητας οδηγώντας στο σχηματισμό ρωγμών¹⁹³. Σύμφωνα με τους Oliveira Marta et. al. η προσθήκη οξειδίου του βαρίου σε αλουμινοπυριτικά πυρίμαχα οδηγεί σε μείωση του ανοιχτού πορώδους της κεραμικής δομής και σχηματισμό μιας υαλώδους φάσης με το οξείδιο του πυριτίου⁸⁵. Ο Joaquin Aguilar-Santillan μελέτησε πυρίμαχα αλουμίνιας με προσθήκη θεικού βαρίου και παρατήρησε πως η αύξηση της ποσότητας θεικού βαρίου οδηγεί σε μείωση της πυκνότητας και αύξηση του πορώδους της κεραμικής δομής. Η προσθήκη του θεικού βαρίου αυτή καθ' αυτή μπορεί να μη βελτιώνει την αντίσταση του πυριμάχου στη διάβρωση ωστόσο οδηγεί στο σχηματισμό φάσεων όπως BaO•6Al₂O₃ ή BaO•Al₂O₃ τα οποία γεμίζουν τους πόρους και τις ρωγμές με αποτέλεσμα την επιβράδυνση της διεύθυνσης του τήγματος¹⁹⁴. Οι Ghasemi-Kahrizsangi et. al. μελέτησαν πυρίμαχα βωξίτη με χαμηλή περιεκτικότητα σε τσιμέντο και προσθήκη νανοσωματιδίων οξειδίου του αργιλίου παρατήρησαν πως τα νανοσωματίδια ενισχύουν τις φυσικές και μηχανικές ιδιότητες των πυριμάχων λόγω του σχηματισμού φάσεων όπως CaO•6Al₂O₃, CaO•2Al₂O₃ και μουλίτη¹⁹⁵.

Πίνακας 7.4: Αποτελέσματα εργαστηριακών δοκιμών βωξιτικών πυρίμαχων μαζών με microsilica και προσθήκη νανοσωματιδίων θεικού βαρίου (SG017).

Κωδικός Έρευνας	Αντοχή σε θλίψη (N/mm ²) μετά από ξήρανση και εψήσεις				Παρατηρήσεις
	110°C	800°C	1000°C	1100°C	
185/2021	44,7	68,9		97,8	Καλή ρεολογία
243/2021	36,1	55,8	106,3	103,7	Αρκετή πλαστικότητα
191/2021	22,4	17,8		58,5	Πλαστικότητα*

*Για τον κωδικό 191/2021 έγιναν δοκιμές χωρίς ή με περιορισμένη ρεολογία και γρήγορη πήξη.

Η προσθήκη νανοσωματιδίων θεικού βαρίου με αντικατάσταση της εμπορικής ποιότητας στις πυρίμαχες συνθέσεις, με microsilica, ακόμη και σε μικρά ποσοστά, της τάξης του 1%, επιφέρουν πολύ μεγάλη αύξηση της θιξοτροπίας, προσδίδουν μεγάλη πλαστικότητα στις μάζες και ουσιαστικά δυσκολεύουν την εφαρμογή τους σε βιομηχανική κλίμακα. Η προσθήκη νανοσωματιδίων θεικού βαρίου σε ποσοστό 0,5% μπορεί να μελετηθεί για συνθέσεις σε βιομηχανική κλίμακα. Τα αποτελέσματα της εργαστηριακής δοκιμής 243/2022 είναι αποδεκτά και οι αναπτυσσόμενες μηχανικές ιδιότητες των δοκιμών μετά από έψηση στους 1000 °C είναι σε πολύ καλό επίπεδο. Μετρήθηκε επίσης η αντοχή των δοκιμών σε απότριψη, από την εργαστηριακή δοκιμή 243/2022, μετά από έψηση στους 800 και 1000 °C για 5 ώρες. Τα αποτελέσματα δίδονται στον Πίνακα 7.5 και στην Εικόνα 7.23 δίδεται η μακροσκοπική εικόνα των δοκιμών μετά από απότριψη.

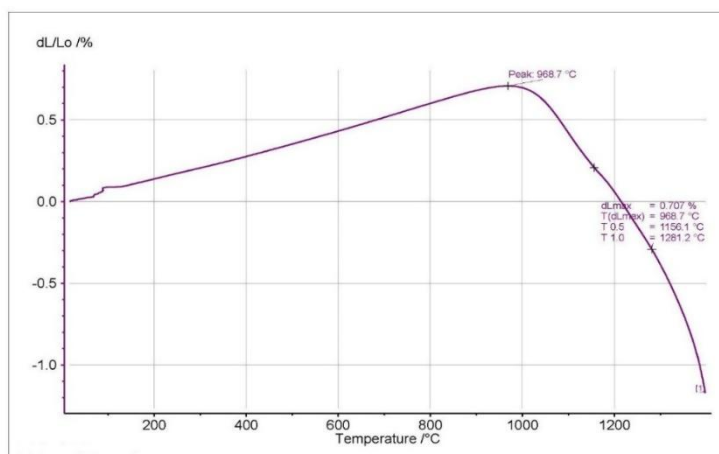
Πίνακας 6.5: Αποτελέσματα εργαστηριακής δοκιμής πυριμάχων με προσθήκη θεικού βαρίου

Κωδικός Έρευνας	Νανοσωματίδια (%)	Απότριψη (cm ³)/ Εψήσεις 800°C και 1000 °C/5h	
		800°C	1000°C
243/2022	0,5	7,46	5,78



Εικόνα 7.23: Φωτογραφίες από απότριψη δοκιμών εργαστηριακής δοκιμής 243/2022, μετά από προέψηση 800 και 1000 °C για 5 ώρες.

Η πυριμαχικότητα υπό φορτίο (RUL – Refractoriness Under Load) εξαρτάται σε μεγάλο βαθμό από τις μικροδομικές παραμέτρους όπως το μέγεθος και το σχήμα των κόκκων, το πορώδες, το σχετικό όγκο στερεάς και υαλώδους φάσης κ.ά. Η πυριμαχικότητα μπορεί να αξιολογηθεί μελετώντας την εξέλιξη της μορφολογίας των δοκιμίων με αύξηση της θερμοκρασίας υπό το βάρος τους (χωρίς άλλο φορτίο)¹⁹⁶. Η πυριμαχικότητα υπό φορτίο δοκιμίου της εργαστηριακής δοκιμής 243/2022 (Εικόνα 7.24) είναι της τάξης των 1150 °C και καλύπτει ουσιαστικά τις εφαρμογές σε κλιβάνους τήξης αλουμινίου. Προκύπτει από το γράφημα όπου $T_{0.5}$ (0,5% παραμόρφωση) = 1156 °C, καθώς η μέγιστη διαστολή στους 968.7 °C, $dL_{max} = +0,707\%$ και για 0,5% καθίζηση δίνει τιμή διαφοράς 0,207%¹⁹⁷. Η οριζόντια τομή από το 0,207 του άξονα y με την καμπύλη στους δίδει για την πυριμαχικότητα τιμή ίση με 1156 °C.



Εικόνα 7.24: Αποτελέσματα πυριμαχικότητας υπό φορτίο βωξιτικής πυρίμαχης μάζας, με προσθήκη θεικού βαρίου και *microsilica*, μετά από έψηση στους 1000 °C για 5 ώρες (Εργαστηριακή δοκιμή 243/2022).

7.3.2 Χημικές ιδιότητες- Αντίσταση στη διάβρωση

Πραγματοποιήθηκαν επίσης συγκριτικές δοκιμές διάβρωσης ρευστού αλουμινίου, σε δοκίμια των εργαστηριακών δοκιμών 185/2021 (σύνθεση αναφοράς), 243/2022 (με προσθήκη 0,5% νανοσωματιδίων θεικού βαρίου) και 191/2021 (με προσθήκη 1% νανοσωματιδίων θεικού βαρίου). Τα δοκίμια είχαν προεξηθεί στους 1000 °C για 5 ώρες ώστε να αποκτήσουν τη βέλτιστη δομή και ιδιότητες. Η δοκιμή ρευστού αλουμινίου έγινε σε ειδικό κλίβανο σε θερμοκρασία 950 °C για 144 ώρες.

Στις Εικόνες 7.25 και 7.26 δείχνεται η ζώνη διάβρωσης των δοκιμίων, η περιοχή που έχει επηρεαστεί από το τήγμα αλουμινίου είναι συνήθως ορατή από το μαύρο της χρώμα. Μερικές φορές, η διάβρωση περιορίζεται στην εμφάνιση αυτής της αποχρωματισμένης (σκουρής) ζώνης χωρίς σημαντικές αλλαγές στη μικροδομή του πυριμάχου¹⁹⁸. Αυτός ο αποχρωματισμός οφείλεται στην αναγωγή ορισμένων οξειδίων από το υγρό αλουμίνιο⁷⁸. Από τις εικόνες προκύπτει ότι η αντίσταση των συνθέσεων σε διάβρωση και διείδυση ρευστού αλουμινίου, υπό αυτές τις πειραματικές συνθήκες, είναι σε αποδεκτά επίπεδα ενώ στο δείγμα 191/2021 είναι ορατή αυτή η σκουρόχρωμη ζώνη, αποτέλεσμα της διάβρωσης του πυριμάχου από το τήγμα αλουμινίου.

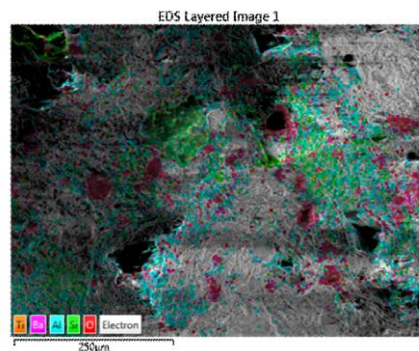
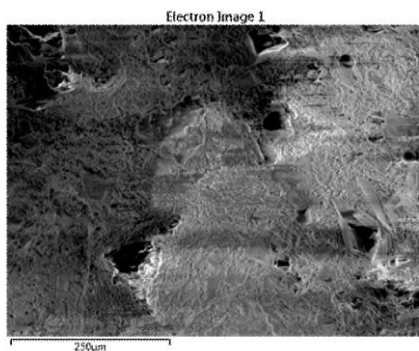


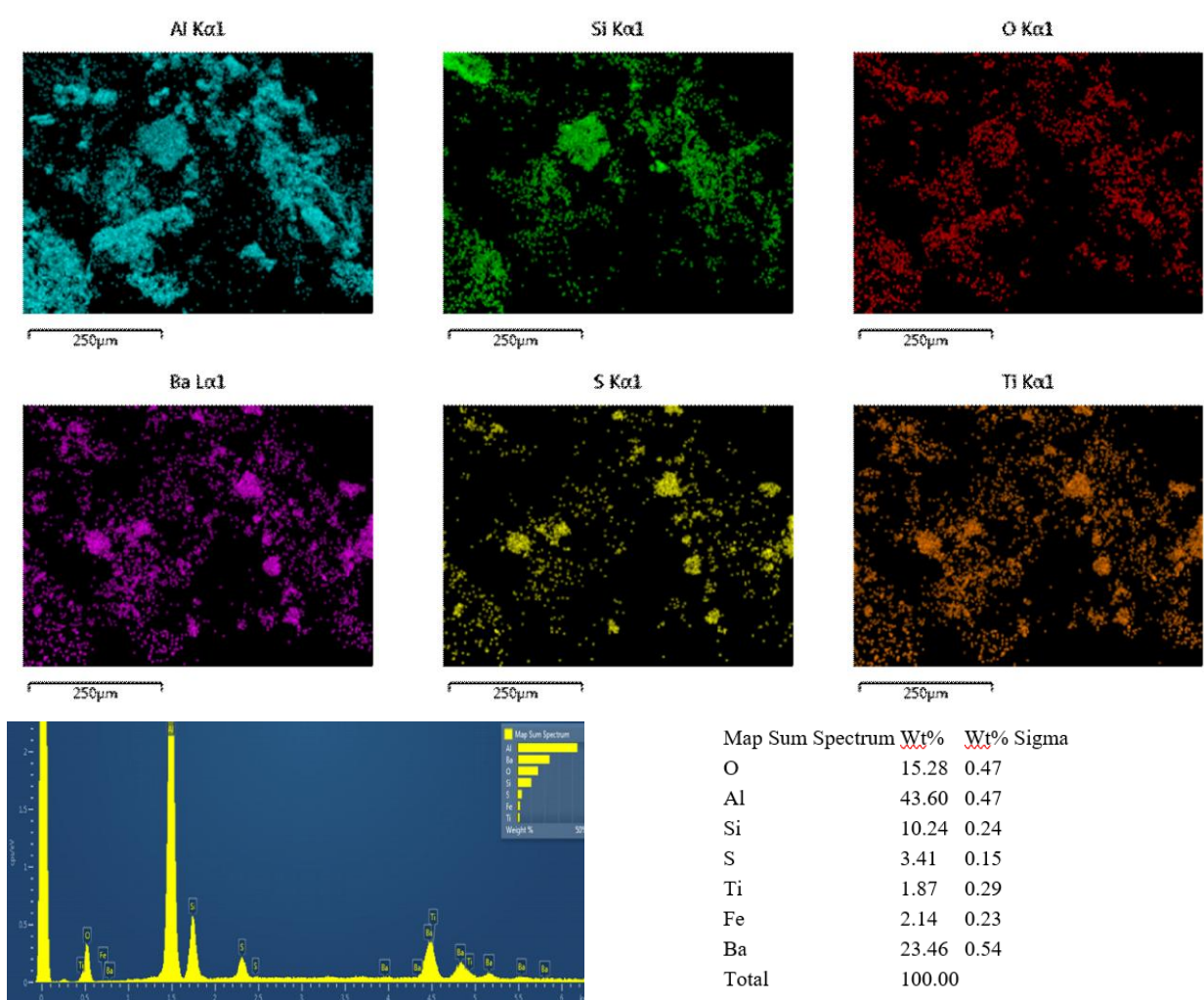
Εικόνα 7.25: Αποτελέσματα δοκιμής διάβρωσης δοκιμίου 185/2021 (προέψηση στους 1000 °C για 5 ώρες).



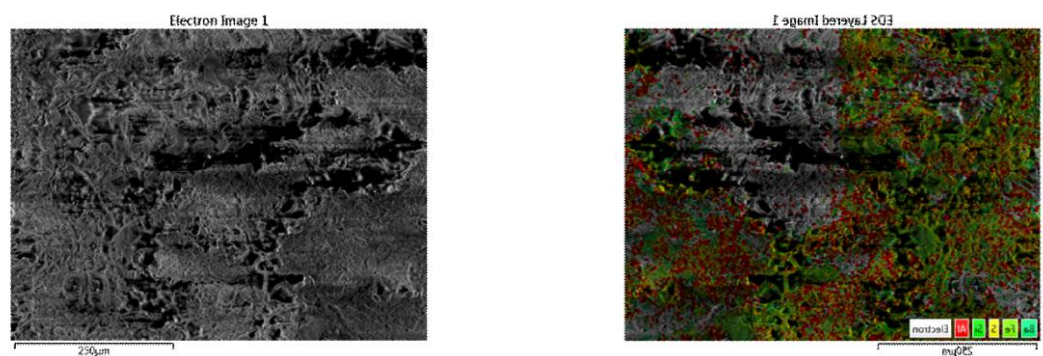
Εικόνα 7.26: (αριστερά) Αποτελέσματα δοκιμής διάβρωσης δοκιμίου 191/2021 και δοκιμίου 243/2022 (δεξιά) (προέψηση 1000 °C για 5 ώρες).

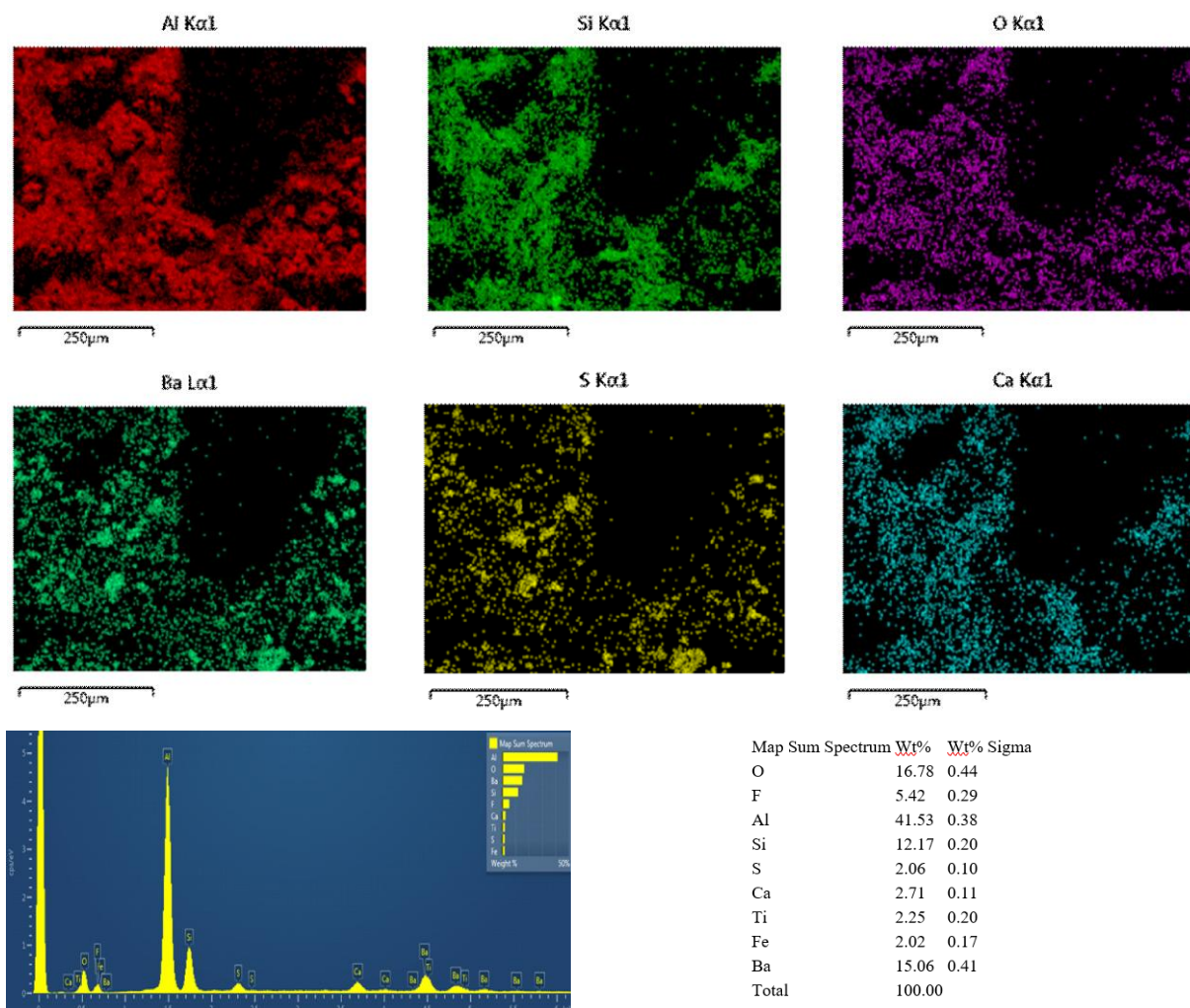
Στις Εικόνες 7.27 και 7.28 δίδονται οι απεικονίσεις ηλεκτρονικής μικροσκοπίας σάρωσης (SEM) και οι στοιχειακές χρωματικές χαρτογραφήσεις (mapping) με φασματοσκοπία ενεργειακής διασποράς ακτίνων-X (EDS), των δειγμάτων της εργαστηριακής δοκιμής 243/2022, μετά από εψήσεις στους 800 °C και 1000 °C, αντίστοιχα.





Εικόνα 7.27: Απεικονίσεις ηλεκτρονικής μικροσκοπίας σάρωσης (SEM) και στοιχειακή χρωματική χαρτογράφηση (mapping) με φασματοσκοπία ενεργειακής διασποράς ακτίνων-X (EDS), ενδεικτικής του δείγματος 243/2022, μετά από έψηση στους 800 °C. Δείχνεται κάτω η στοιχειακή ανάλυση με φασματοσκοπία ενεργειακής διασποράς ακτίνων-X (EDS).



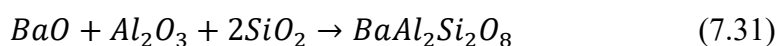


Εικόνα 7.28: Απεικονίσεις ηλεκτρονικής μικροσκοπίας σάρωσης (SEM) και στοιχειακή χρωματική χαρτογράφηση (mapping) με φασματοσκοπία ενεργειακής διασποράς ακτίνων-X (EDS), ενδεικτικής του δείγματος 243/2022, μετά από έψηση στους 1000 °C. Δείχνεται κάτω η στοιχειακή ανάλυση με φασματοσκοπία ενεργειακής διασποράς ακτίνων-X (EDS).

Επιβεβαιώνεται ότι το θεικό βάριο στις πυρίμαχες βωξιτικές μάζες παραμένει σαν σταθερή φάση μέχρι και τη θερμοκρασία των 1000 °C, εξασφαλίζοντας την απαιτούμενη αντίσταση στις διεισδύσεις ρευστού αλουμινίου ή/και κραμάτων αλουμινίου.

Σύμφωνα με τη βιβλιογραφία, η βελτίωση της αντίστασης στη διάβρωση από τήγματα αλουμινίου με προσθήκη θεικού βαρίου στα αλουμινοπυριτικά πυρίμαχα αποδίδεται στο σχηματισμό $BaAl_2Si_2O_8$ (celsian) μιας μονοκλινούς κρυσταλλικής δομής που προκύπτει από την αντίδραση του θεικού βαρίου με τα οξείδια του αλουμινίου και του πυριτίου κατά την έψηση στους 1000 °C (Εξ. 7.27). Αυτό συμβαίνει διότι η φάση αυτή που σχηματίζεται είναι λιγότερο αναγώγιμη από το αλουμίνιο παίζοντας το ρόλο του φράγματος για τη μη περαιτέρω διείσδυση του τήγματος^{86,199,200}. Θα μπορούσε να θεωρηθεί πως η αύξηση του $BaAl_2Si_2O_8$ με την προσθήκη microsilica θα οδηγήσει στην περαιτέρω προστασία του πυριμάχου, ωστόσο οδηγεί στην αύξηση της υαλώδους φάσης πυριτικού βαρίου καθώς και πυριτίας που έχει σαν αποτέλεσμα τη μείωση της αντοχής στη διάβρωση. Επίσης, η προσθήκη οξειδίου του βαρίου σε αλουμινοπυριτικά πυρίμαχα προστατεύει την κεραμική δομή από την αλληλεπίδραση της με τήγμα κράματος αλουμινίου λόγω της μείωσης του πορώδους καθώς επίσης και λόγω του σχηματισμού ενός

προστατευτικού στρώματος από Al-Ba-Si σωματίδια στην επιφάνεια του κεραμικού⁸⁵. Σύμφωνα με τους Koshy Pramod et. al. η προσθήκη θεικού βαρίου οδηγεί στο σχηματισμό πόρων 50-200 μm λόγω της διάσπασης του θεικού βαρίου σε BaO και SO₂ ενώ η βέλτιστη συγκέντρωση θεικού βαρίου είναι 10% διότι οδηγεί στο σχηματισμό του BaAl₂Si₂O₈ σε σχέση με πυριτικό βάριο με αποτέλεσμα την επιβράδυνση της διείσδυσης του αλουμινίου στο πυρίμαχο και την καλύτερη συμπεριφορά του πυριμάχου στη διάβρωση. Ωστόσο, δοκίμια με μεγαλύτερη συγκέντρωση θεικού βαρίου (20%) παρουσιάζουν μεγαλύτερη διείσδυση αλουμινίου λόγω του σχηματισμού πόρων από την αντίδραση του περίσσιου θεικού βαρίου με το κράμα αλουμινίου και την απώλεια SO₂ κατά την αντίδραση²⁰¹. Φαίνεται επίσης πως στα δείγματα που περιέχουν θεικό βάριο, εντοπίζεται μια υαλώδη φάση όπου σε συνδυασμό με το πρόσθετο και πιο συγκεκριμένα με το οξείδιο του βαρίου βελτιώνουν την αντίσταση στη διάβρωση λόγω της μείωσης της διαβρεξιμότητας της υαλώδους φάσης από το αλουμίνιο και τη μείωση της ρευστότητας της με αποτέλεσμα τη μείωση του ρυθμού διάβρωσης⁷⁸.



Τα δύο ανεπιθύμητα παράγωγα που προκύπτουν από την αντίδραση της σίλικας με το τήγμα αλουμινίου είναι το κορούνδιο και το σπινέλιο τα οποία προκαλούν θρυμματισμό και μείωση του πάχους του πυριμάχου ενώ παράλληλα έχει παρατηρηθεί και σχηματισμός ρωγμών. Στην έρευνα των Barandehfard Faranak et. al. φαίνεται πως η ταυτόχρονη προσθήκη θεικού βαρίου και φθορίτη (CaF₂) επιδίδουν τα βέλτιστα αποτελέσματα και αυτό γιατί παρατηρείται ο σχηματισμός της μικρότερης ποσότητας των παραπάνω παραγώγων⁸⁶.

7.4 Πυρίμαχες μάζες μουλιτικής σύνθεσης με προσθήκη καρβιδίου του πυριτίου

7.4.1 Φυσικές και μηχανικές ιδιότητες

Στον Πίνακα 7.6 παρουσιάζονται τα αποτελέσματα της μελέτης πυρίμαχων μαζών μουλιτικής σύνθεσης με 30% κ.β. καρβίδιο του πυριτίου.

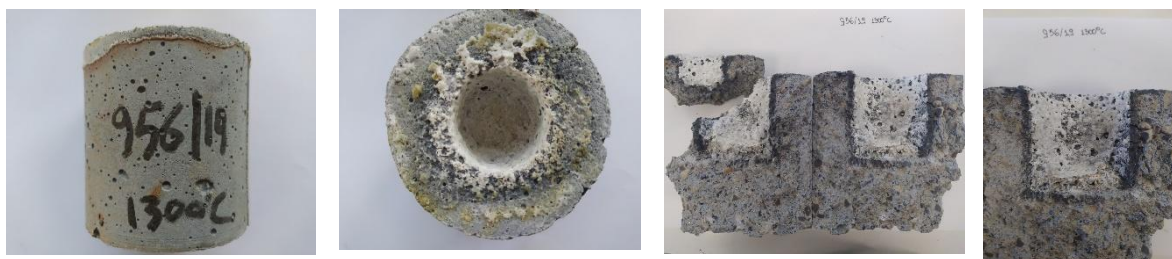
Σύμφωνα με τη βιβλιογραφία ο συνδυασμός CAC (Calcium Aluminate Cement) και αλουμίνας (hydratable alumina) οδηγεί στην ανάπτυξη πυρίμαχων υλικών με βάση τον μουλίτη υψηλής απόδοσης, που διαθέτουν αξιοσημείωτη μηχανική αντοχή εν θερμώ, αντίσταση σε θερμικό σοκ, αντοχή στη διάβρωση και υψηλή πυριμαχικότητα²⁰². Σε άλλη έρευνα παρατηρήθηκε πως η συνεχή αύξηση της συγκέντρωσης καρβιδίου του πυριτίου σε αλουμινοπυριτικά πυρίμαχα δεν οδηγεί σε κάποια ιδιαίτερη βελτίωση των φυσικών ιδιοτήτων των δοκιμίων ωστόσο παρουσιάζουν βελτιωμένες μηχανικές αντοχές²⁰³. Επίσης, οι Mahdi Ghassemi Kakroudi et. al. αναφέρουν πως η προσθήκη 5% καρβιδίου του πυριτίου σε πυρίμαχα κορδιερίτη-μουλίτη είναι η βέλτιστη, με τα πυρίμαχα να έχουν την καλύτερη απόδοση. Αυτό συμβαίνει διότι, η προσθήκη του καρβιδίου αυξάνει τη θερμική αγωγιμότητα των δοκιμίων και μειώνει τη θερμική καταπόνηση κατά τον θερμικό αιφνιδιασμό καθώς επίσης ενισχύει την κεραμική δομή και αναστέλλει τη δημιουργία μικρορωγμών λόγω της διαφοράς συντελεστή θερμικής διαστολής μεταξύ κεραμικού και καρβιδίου οδηγώντας σε διαχωρισμό φάσεων²⁰⁴.

Πίνακας 7.6: Αποτελέσματα εργαστηριακών δοκιμών μολιτικών πυρίμαχων μαζών.

Κωδικός Έρευνας	Αντοχή σε θλίψη (N/mm ²) μετά από ξήρανση και εψήσεις				Γεωμετρική Πυκνότητα (g/cm ³) 110°C/24h
	110°C	800°C	1000°C	1100°C	
956/2019	48,1	57,3	101,7	118,6	2,49

7.4.2 Χημικές ιδιότητες- Αντίσταση στη διάβρωση

Μελετήθηκε η διάβρωση μολιτικής πυρίμαχης σύνθεσης με προσθήκη 30% SiC, μετά από δοκιμή διάβρωσης με K₂CO₃ στους 1300 °C. Στην Εικόνα 7.29 δείχνονται φωτογραφίες του δοκιμίου μετά τις διαβρώσεις.



Εικόνα 7.29: Φωτογραφίες διαβρωμένου δοκιμίου, μολιτικής σύνθεσης με 30% SiC, μετά από διάβρωση με K₂CO₃ στους 1300 °C

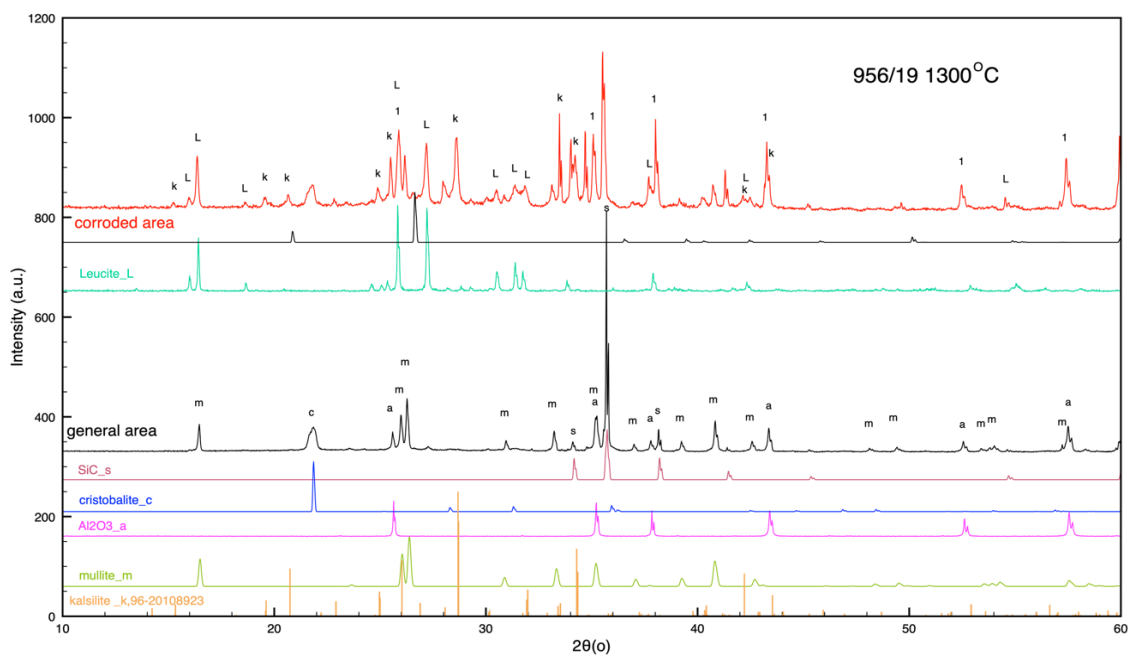
Όπως αναφέρθηκε και προηγουμένως η παρουσία του SiC στο πυρίμαχο μπλοκάρει επίσης τους πόρους και μειώνει το ανοιχτό πορώδες, περιορίζοντας έτσι τη διήθηση αλκαλίων και ανθρακικών αλάτων όπως το K₂CO₃, ενώ σε οξειδωτικές ατμόσφαιρες, το SiC αντιδρά με το οξυγόνο για να σχηματίσει ένα λεπτό, προστατευτικό στρώμα πυριτίου (SiO₂), το οποίο εμποδίζει την περαιτέρω οξείδωση και αποικοδόμηση (Εξ. 7.3) καθώς αυτό δρα ως φράγμα διάχυσης, επιβραδύνοντας τις αντιδράσεις μεταξύ αλκαλίων και των βασικών οξειδίων του μολίτη Al₂O₃, SiO₂). Οι φάσεις γενικά που αναμένονται αν προχωρήσει η διάβρωση είναι αυτές του καλσιλίτη (KAlSiO₄) και λευκίτη (KAlSi₂O₈) ενώ παράλληλα θα μειωθούν οι αρχικές φάσεις του χριστοβαλίτη (αν υφίσταται), και μολίτη. Η φάση του κορούνδιου είναι ανθεκτικότερη στη διάβρωση και δεν μειώνεται.

Όπως αναφέρθηκε και στην ενότητα για τη διάβρωση των ανδαλουσιτικών τούβλων από K₂CO₃, ο μηχανισμός διάβρωσης των πυριμάχων από το K₂CO₃ ξεκινά με την θερμική αποσύνθεσή του (Εξ. 7.18) περίπου στους 900–1000 °C με δημιουργία K₂O το οποίο είναι εξαιρετικά δραστικό ως προς το SiO₂ και Al₂O₃. Μπορεί να αντιδράσει επίσης με το SiC, σχηματίζοντας πυρίτιο (SiO₂) και μονοξείδιο του άνθρακα (CO). Παράλληλα το SiO₂ (ελεύθερη φάση ή προερχόμενο από την αποσύνθεση του μολίτη) μπορεί να αντιδράσει με το K₂O για να σχηματίσει πυριτικά άλατα καλίου χαμηλού σημείου τήξεως όπως το K₂SiO₃ και K₂Si₂O₅ (Εξ. 7.19 και 7.20) τα οποία μειώνουν το σημείο τήξης του πυρίμαχου υλικού, αυξάνοντας τη διάβρωση. Ο μολίτης αντιδρά επίσης με το K₂O, διασπάται και σχηματίζει καλσιλίτη- KAlSiO₄ (Εξ. 7.20), ενώ εάν υπάρχει περίσσεια SiO₂, μπορεί επίσης να σχηματιστεί ο λευκίτης (KAlSi₂O₆) μέσω της αντίδρασης καλσιλίτη και πυριτίας (Εξ.7.17).

Στην Εικόνα 7.30 δείχνονται τα διαγράμματα περίθλασης ακτίνων-X του δοκιμίου μουλιτικής πυρίμαχης σύνθεσης με 30% SiC (Εργαστηριακή δοκιμή 956/19) πριν και μετά από δοκιμή διάβρωσης με K_2CO_3 στους 1300 °C. Το δείγμα του διαβρωμένου πυριμάχου ελήφθη από τη ζώνη διάβρωσης με βάση την οπτική εκτίμηση. Όπως φαίνεται από τη σύγκριση των δύο διαγραμμάτων (περιοχή χωρίς διάβρωση- περιοχή διαβρωμένη) παρατηρείται ότι το τμήμα του πυριμάχου που δεν έχει υποστεί διάβρωση (general area) παρουσιάζει στο διάγραμμα περίθλασης ακτίνων-X, κυρίως τη μουλιτική φάση (m) και τη φάση του καρβιδίου του πυριτίου(s). Επίσης παρατηρούνται οι κορυφές του κορουνδίου (c), χαλαζία (q) και χριστοβαλίτη (cr). Αποτέλεσμα της διάβρωσης είναι κυρίως η ανάπτυξη της φάσεως του καλσιλίτη- $KAlSiO_4$ (**RRUFF ID:** R060030, Kalsilite) και του λευκίτη- $K(AlSi_2O_6)$ (**RRUFF ID:** R040107, Leucite) επιβεβαιώνοντας πως πράγματι ο μηχανισμός διάβρωσης οδηγεί στο σχηματισμό των εν λόγω φάσεων.

Σε μια προσπάθεια να μελετηθεί η ακρίβεια των αναφερόμενων μηχανισμών διάβρωσης, καθώς ενδιάμεσες φάσεις πυριτικών αλάτων του καλίου δεν παρατηρήθηκαν, πιθανότητα εμφανίστηκαν σε χαμηλότερες θερμοκρασίες και καταναλώθηκαν μέσω της προσβολής του μουλίτη παράγοντας καλσιλίτη και λευκίτη μέσω των μηχανισμών που είχαν αναφερθεί στη διάβρωση των ανδαλουσιτικών. Συγκεκριμένα:

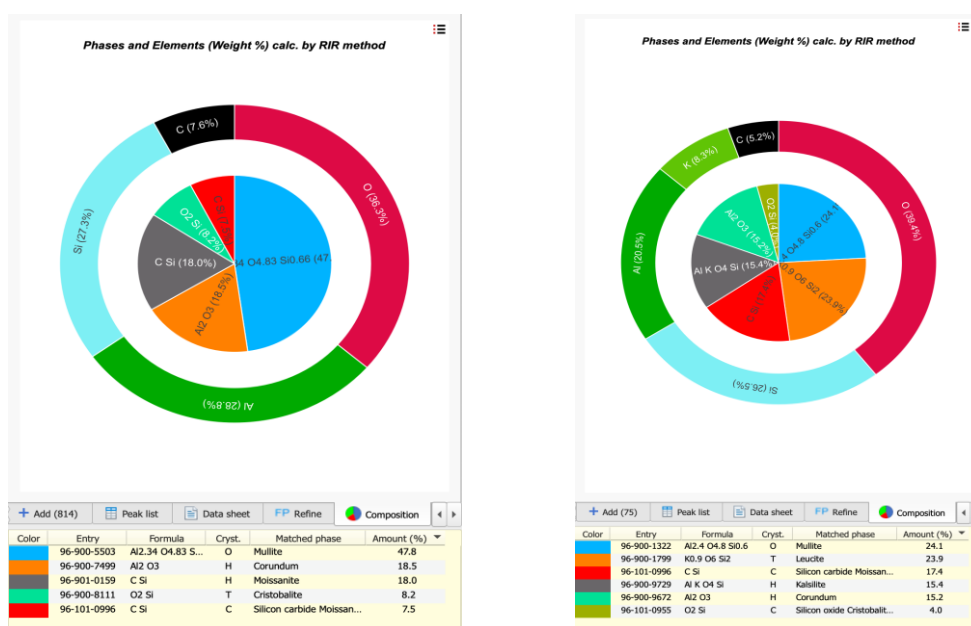
α) αντίδραση του K_2SiO_3 με μουλίτη (Εξ. 7.29) και β) το $K_2Si_2O_5$ που περιέχει περισσότερη πυριτία μπορεί να καταναλωθεί για την παραγωγή λευκίτη (Εξ. 7.30), ενώ και στις δύο περιπτώσεις παράγεται Al_2O_3 .



Εικόνα 7.30: Διαγράμματα περίθλασης ακτίνων-X των μουλιτικής πυρίμαχης σύνθεσης με 30% SiC (Εργαστηριακή δοκιμή 956/19) μετά από δοκιμή διάβρωσης με K_2CO_3 στους 1300 °C. Δείχνονται στο κάτω μέρος του διαγράμματος, τα πρότυπα διαγράμματα των κεραμικών κρυσταλλικών φάσεων που ανιχνεύτηκαν στο πυρίμαχο (m: mullite, c: corundum, q: quartz, cr: cristobalite, L: leucite, s: SiC, k: kalsilite).

Για να ελεγχθούν οι προτεινόμενοι μηχανισμοί εξετάστηκαν στα διαγράμματα περίθλασης ακτίνων-Χ, οι ποσοτικές μεταβολές των υφιστάμενων φάσεων, πριν και μετά από δοκιμή διάβρωσης με K_2CO_3 του δοκιμίου της μουλιτικής πυρίμαχης σύνθεσης με 30% SiC. Η μέθοδος που χρησιμοποιήθηκε είναι αυτή της «Αναλογίας Έντασης Αναφοράς» (RIR-Reference Intensity Ratio) που παρουσιάστηκε πρώτα από τους de Wolff και Visser²⁰⁵. Γενικά χρησιμοποιείται αυτόματα για (ημι-) ποσοτική ανάλυση εάν έχουν επιλεγεί τουλάχιστον δύο καταχωρήσεις φάσεων ως υφιστάμενες. Η ποσότητα (βάρος %) κάθε επιλεγμένης φάσης/καταχώρησης εμφανίζεται στη στήλη "Quant. (%)" της λίστας αντιστοίχισης και φυσικά και στην αναφορά. Η ανάλυση RIR βασίζεται σε συντελεστές κλίμακας έντασης που υπολογίζονται αυτόματα για όλες τις εγγραφές/φάσεις στη λίστα αντιστοίχισης. Για αυτό, οι διαφορές έντασης μεταξύ των κορυφών εισόδου αναφοράς καθώς και των συσχετισμένων πειραματικών αντίστοιχων αυτών ελαχιστοποιούνται χρησιμοποιώντας τη μέθοδο των ελαχίστων τετραγώνων. Επιπλέον, η διαφορά μεταξύ του προφίλ που υπολογίζεται από τις κορυφές καταχώρισης στη λίστα αντιστοίχισης και του πειραματικού προφίλ ελαχιστοποιείται επίσης με τη μέθοδο των ελαχίστων τετραγώνων. Το δεύτερο συστατικό της μεθόδου RIR (επιπλέον των παραγόντων κλίμακας έντασης που μόλις αναφέρθηκαν) είναι οι λεγόμενες «τιμές I/Ic».

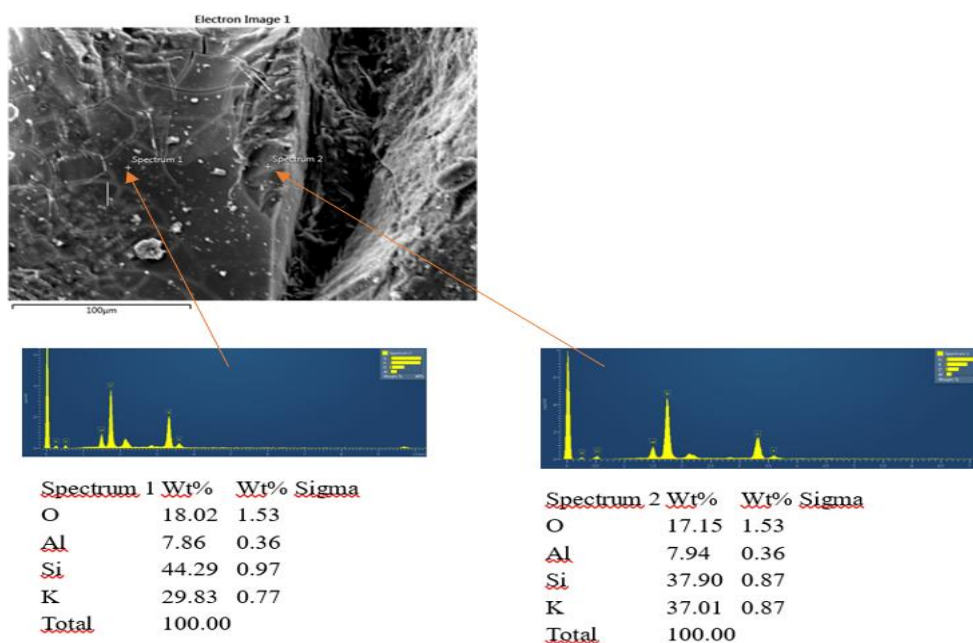
Στην Εικόνα 7.31 δείχνονται τα αποτελέσματα της ποσοτικής ανάλυσης των διαγραμμάτων περίθλασης ακτίνων -X με τη μέθοδο RIR του δοκιμίου μουλιτικής πυρίμαχης σύνθεσης με 30% SiC πριν και μετά τη δοκιμή διάβρωσης με K_2CO_3 . Όπως μπορεί να παρατηρηθεί, μετά τη διάβρωση, υπάρχει σημαντική μείωση της φάσης του μουλίτη (από 47,8% σε 24,1% κ.β.), του SiC (από 25,5% σε 17,4%κ.β.) και της πυριτίας (από 8,2% σε 4%κ.β) και μικρή μείωση του κορούνδιου (Al_2O_3 από 18,5% σε 15,2% κ.β). Παράγονται οι φάσεις του λευκίτη (23,9% κ.β.) και καλσιλίτη (15,4% κ.β.). Οι υπολογισμένες μεταβολές της % κ.β. συγκέντρωσης των αρχικών φάσεων, είναι σε συμφωνία με τους προτεινόμενους μηχανισμούς διάβρωσης και υποστηρίζουν την ανάλυση που πραγματοποιήθηκε με βάση τα αποτελέσματα των μετρήσεων XRD.



Εικόνα 7.31: Κεραμικές φάσεις και στοιχεία %κ.β. που προέκυψαν από ποσοτική ανάλυση των διαγραμμάτων περίθλασης ακτίνων -X με τη μέθοδο RIR, του δοκιμίου μουλιτικής πυρίμαχης σύνθεσης με 30% SiC (εργαστηριακή δοκιμή 956/19) πριν (αριστερά) και μετά (δεξιά) τη δοκιμή διάβρωσης με K_2CO_3 .

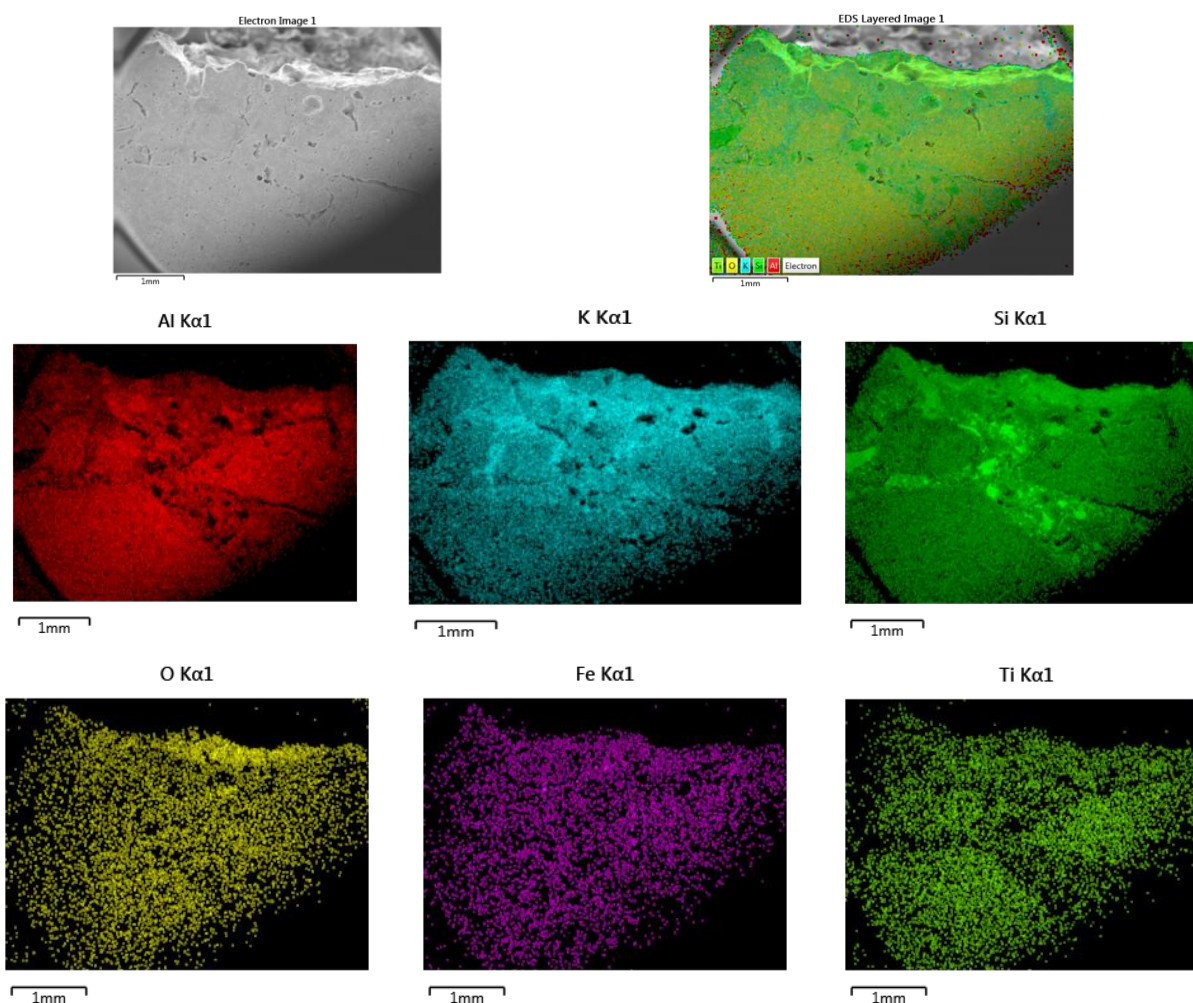
Η διεπιφάνεια διαβρωτικού-διαβρωμένου πυριμάχου δείχνεται στην Εικόνα 7.32 (άνω) όπως καταγράφηκε με ηλεκτρονική μικροσκοπία σάρωσης SEM. Παρατηρείται αποφλοίωση του υαλοποιημένου διαβρωτικού (αριστερά), ενώ εκεί που είναι το κύριο μέρος του διαβρωτικού έχει δημιουργηθεί μεγάλη ρωγμή (δεξιά). Από τη στοιχειακή ανάλυση EDS, διαπιστώνεται μεγαλύτερη συγκέντρωση καλίου δεξιά, όπως αναμένεται, αλλά και σημαντικά αυξημένη συγκέντρωση πυριτίου σε σχέση με το αργίλιο, (μόλις ~8% κ.β.) γεγονός που υποδηλώνει σε συμφωνία με τα αποτελέσματα XRD το σχηματισμό των φάσεων του καλσιλίτη- KAlSiO_4 και του λευκίτη- $\text{K}(\text{AlSi}_2\text{O}_6)$.

Σύμφωνα και με τη βιβλιογραφία τα αλκαλικά μεταλλικά ιόντα έχουν την ικανότητα να διαχέονται στη μικροδομή των δοκιμίων προκαλώντας τη δομική αποσάθρωση (spalling) τους όταν τα οξειδία του κεραμικού αντιδρούν με αλκάλια και σχηματίζουν φάσεις μικρότερης πυκνότητας έχοντας σαν αποτέλεσμα την διόγκωση και το σχηματισμό ρωγμών. Αυτό συμβαίνει και στα μολιτικά πυρίμαχα που αντιδρούν με αλκαλικά μέταλλα σχηματίζοντας K- και Na-αλουμινοπυριτικά συστατικά¹⁸³. Επίσης, σύμφωνα με τους M. A. Sherstobitov et. al. οι οποίοι μελέτησαν αλουμινοπυριτικά πυρίμαχα με προσθήκη καρβιδίου του πυριτίου έδειξαν ότι η μεγαλύτερη συγκέντρωση του καρβιδίου οδηγεί σε μείωση της φθοράς από τη σκωρία που χρησιμοποιήθηκε στα πειράματα διάβρωσης. Αυτό αποδίδεται στην αναγωγή του οξειδίου του σιδήρου (που περιέχεται στη σκωρία) από το καρβίδιο και την παραγωγή μονοξειδίου του άνθρακα. Έτσι, λόγω του αφρίσματος της σκωρίας μειώνεται παράλληλα η επαφή της με το πυρίμαχο το οποίο εμφανίζει βελτίωση της αντοχής στη διάβρωση. Ωστόσο, περισσότερο καρβίδιο οδηγεί και σε μεγαλύτερο ρυθμό διάλυσης (solution rate) του πυριμάχου στη σκωρία, αποτέλεσμα αντιφατικό, το οποίο αποδόθηκε στις διαφορετικές μεθόδους προσδιορισμού των εκάστοτε μεγεθών²⁰³.



Εικόνα 7.32: Απεικόνιση ηλεκτρονικής μικροσκοπίας σάρωσης (SEM) δοκιμίου μολιτικής πυρίμαχης σύνθεσης με 30% SiC (Εργαστηριακή δοκιμή 956/19) μετά από δοκιμή διάβρωσης με K_2CO_3 στους $1300\text{ }^\circ\text{C}$, και στοιχειακή ανάλυση με φασματοσκοπία ενεργειακής διασποράς ακτίνων-X (EDS), σε δύο σημεία στη διαβρωμένη περιοχή (σημειώνονται με βέλη).

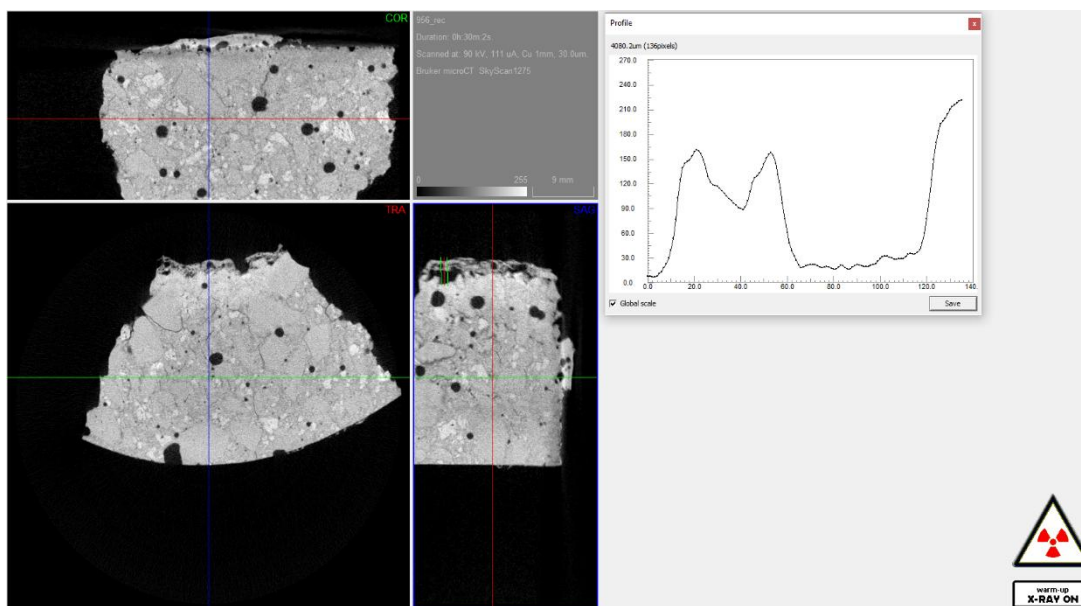
Από μεγαλύτερο τμήμα του διαβρωμένου δοκιμίου (956/2019), ελήφθησαν απεικονίσεις ηλεκτρονικής μικροσκοπίας σάρωσης (SEM) και πραγματοποιήθηκε στοιχειακή χρωματική χαρτογράφηση (mapping) της επιφάνειας του δείγματος με φασματοσκοπία ενεργειακής διασποράς ακτίνων-X (EDS) (Εικόνα 7.33). Όπως διαπιστώνεται, η παρουσία του αλουμινίου είναι φτωχότερη όσο ο βαθμός διάβρωσης είναι μεγαλύτερος στη διαβρωμένη περιοχή (Εικόνα 7.33-κόκκινο χρώμα), όπου είναι αντίθετα εντονότερη η παρουσία του καλίου. Το πυρίτιο, εμφανίζει μια αντίθετα μεγαλύτερη φωτεινότητα (άρα και συγκέντρωση) του αλουμινίου, σε περιοχές μεγάλης διάβρωσης, όπως και νησίδες πολύ μεγάλης συγκέντρωσης κεντρικά στο δείγμα. Τέλος, ανιχνεύονται οξυγόνο, σίδηρος και τιτάνιο και παρουσιάζουν μια ομοιογενή κατανομή. Τα αποτελέσματα αυτά συμφωνούν με τα αποτελέσματα του XRD και του EDS.



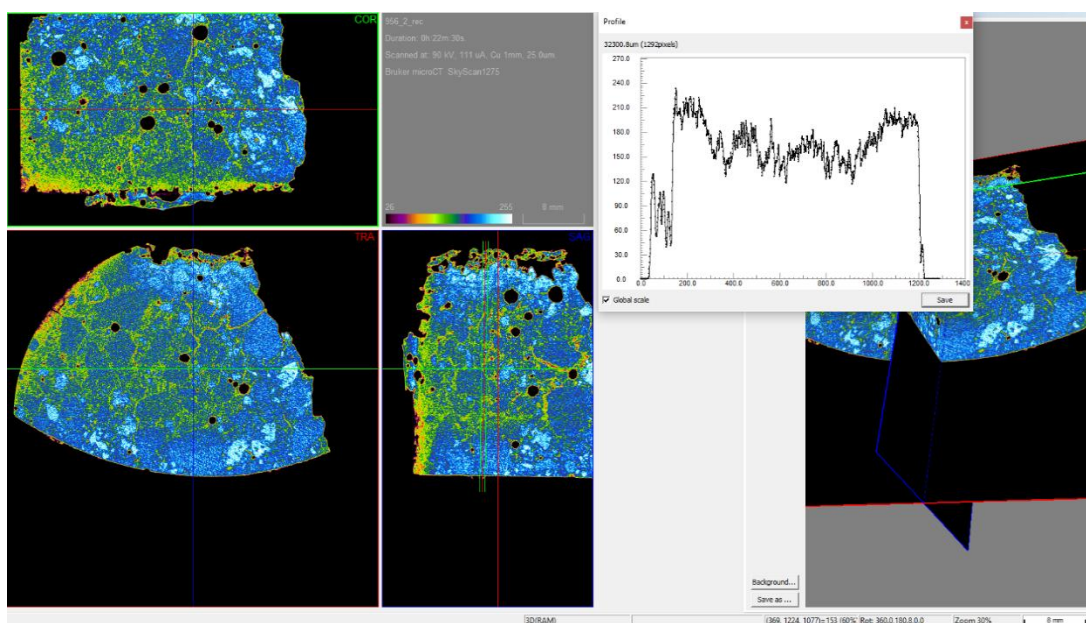
Εικόνα 7.33: Απεικονίσεις ηλεκτρονικής μικροσκοπίας σάρωσης (SEM) και στοιχειακή χρωματική χαρτογράφηση (mapping) με φασματοσκοπία ενεργειακής διασποράς ακτίνων-X (EDS), δοκιμίου μουλιτικής πυρίμαχης σύνθεσης με 30% SiC (Εργαστηριακή δοκιμή 956/19) μετά από δοκιμή διάβρωσης με K_2CO_3 στους 1300 °C.

Στις Εικόνες 7.34 και 7.35 φαίνονται τα αποτελέσματα της τομογραφίας του δοκιμίου 956/19 μετά τη δοκιμή διάβρωσης με ανθρακικό κάλιο ασπρόμαυρα και έγχρωμα αντίστοιχα. Στην πρώτη περίπτωση οι λευκές και ανοιχτές γκρι περιοχές είναι αυτές με τη μεγαλύτερη πυκνότητα ενώ οι σκούρες (μαύρες) περιοχές αντιστοιχούν σε πόρους. Αντίστοιχα, στην έγχρωμη απεικόνιση οι λευκές, ανοιχτές και σκούρες περιοχές είναι αυτές με τη μεγαλύτερη πυκνότητα

ενώ περιοχές με κίτρινο, πορτοκαλί χρώμα αφορούν περιοχές με μικρότερη πυκνότητα. Τέλος, οι σκούρες (μαύρες) περιοχές αντιστοιχούν σε πόρους της κεραμικής δομής.



Εικόνα 7.34: Ασπρόμαυρη απεικόνιση CT- tomography δοκιμίου μολιτικής πυρίμαχης σύνθεσης με 30% SiC (Εργαστηριακή δοκιμή 956/19) μετά από δοκιμή διάβρωσης με K_2CO_3 στους 1300 °C.



Εικόνα 7.35: Έγχρωμη απεικόνιση CT- tomography δοκιμίου μολιτικής πυρίμαχης σύνθεσης Με 30% SiC (Εργαστηριακή δοκιμή 956/19) μετά από δοκιμή διάβρωσης με K_2CO_3 στους 1300 °C.

Και στις δύο εικόνες αυτό που παρατηρείται είναι πως ενώ η κεραμική δομή είναι υψηλής πυκνότητας, υπάρχουν σε αυτή πόροι (η μέθοδος εντοπίζει πόρους > 20 μm) και ρωγμές. Ειδικά στην άνω περιοχή όπου ήταν και αυτή που ήρθε σε επαφή με το διαβρωτικό παρατηρείται έντονη αποσάθρωση του υλικού. Επίσης, η αλλαγή που φαίνεται στην ένταση αντιστοιχεί στην περιοχή του δείγματος που έχει υποστεί διάβρωση. Μετρώντας το πάχος αυτής της αλλαγής η διαβρωμένη

επιφάνεια υπολογίζεται περίπου 2-3 mm. Η μελέτη της διάβρωσης με τη μέθοδο της CT-τομογραφίας δεν έγινε στα υπόλοιπα δοκίμια λόγω των διαστάσεων και του βάρους των δοκιμίων.

Τέλος, στο Παράρτημα 2 γίνεται παρουσίαση των πρώτων αποτελεσμάτων βιομηχανικής εφαρμογής των πυρίμαχων μαζών με εμπορικές ονομασίες MAT NANO 80AL/S και MAT NANO 75-AL που αναφέρονται σε πυρίμαχη μάζα βωξιτικής σύνθεσης, με προσθήκη θεικού βαρίου, χωρίς microsilica και σε πυρίμαχη μάζα βωξιτικής σύνθεσης, με προσθήκη θεικού βαρίου και microsilica αντίστοιχα. Η παρακολούθηση των πυρίμαχων επενδύσεων και η εξέλιξη της διάβρωσης/θερμομηχανικής καταπόνησης τους εξακολουθεί να γίνεται σε συνεργασία με τους εξειδικευμένους μηχανικούς των φορέων διότι η αξιολόγηση των πυριμάχων απαιτεί την λειτουργία του κλιβάνου για μεγάλο χρονικό διάστημα.

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 8: ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ

8.1 Παρασκευή Αργιλοπυριτικών και Μαγνησιακών Πυρίμαχων Υλικών (μαζών και τούβλων) με Νανοπρόσθετα και Μελέτη Ιδιοτήτων

Στόχος της παρούσας διδακτορικής διατριβής ήταν η ανάπτυξη καινοτόμων αλουμινοπυριτικών και μαγνησιακών πυρίμαχων υλικών με χρήση κοινών κεραμικών πρώτων υλών εμπορικών συστάσεων και προσθήκη ανόργανων νανοσωματιδίων οξειδίων (πυριτία, αλουμίνα, τιτανία κτλ.) ώστε τα υλικά αυτά να παρουσιάσουν βελτιωμένες ιδιότητες όπως: βέλτιστη πορώδη δομή, υψηλή θερμομηχανική συμπεριφορά, αντίσταση σε διάβρωση αλλά και να απαιτούν ελάχιστο χρόνο προθέρμανσης. Η παρασκευή των νανοσωματιδίων έγινε με χρήση σύγχρονων μεθοδολογιών διασφαλίζοντας την υψηλή τους ποιότητα, χαμηλό κόστος και δυνατότητα παραγωγής σε μεγάλες ποσότητες. Τα νανοσωματίδια χρησιμοποιήθηκαν σε μορφή σκόνης αλλά και σε μορφή κolloειδούς αιωρήματος (νανοσίλικα) ώστε να πληρώσουν κενά κατά το στάδιο της μορφοποίησης, να επιταχύνουν και να μειώσουν τη θερμοκρασία των αντιδράσεων που λαμβάνουν χώρα κατά την έψηση των κεραμικών και να οδηγήσουν σε επί τόπου (in situ) ανάπτυξη νέων ενδιαφέρουσων μικροδομών οι οποίες θα ενισχύσουν τις ιδιότητες των τελικών πυρίμαχων δοκιμίων. Τα αποτελέσματα που προέκυψαν, παρουσιάζονται παρακάτω.

Σχετικά με την παρασκευή νανοπρόσθετων, έγινε σύνθεση μέσω χημικών μεθόδων νανοσωματιδίων οξειδίου του αργιλίου, οξειδίου του πυριτίου και θεικού βαρίου όπου χαρακτηρίστηκαν με στόχο τον προσδιορισμό του μεγέθους, της μορφολογίας τους και της ύπαρξης τυχόν συσσωματώσεων. Στην περίπτωση της νανοαλουμίνας (φάση γ-αλουμίνας) τα σωματίδια που προέκυψαν είχαν μέσο μέγεθος 10 nm χωρίς σαφώς καθορισμένο σχήμα. Ωστόσο, σχημάτισαν συσσωματώματα μεγέθους 300 nm και το φαινόμενο αντιμετωπίστηκε μερικώς με τη χρήση ένσφαιρης λειοτρίβησης. Τα σωματίδια νανο-πυριτίας που παρασκευάστηκαν είχαν μέσο μέγεθος 52 nm, σχήμα σφαιρικό και πολύ καλή διασπορά στο αιώρημα. Σε αντίθεση, τα βιομηχανικά διαθέσιμα αν και μικρότερα σε μέγεθος και ίδιου σφαιρικού σχήματος, σχημάτισαν συσσωματώματα μεγέθους της τάξης των 100 nm. Τέλος, τα σωματίδια θεικού βαρίου που προέκυψαν είχαν σφαιρικό ή με γωνίες ακανόνιστο σχήμα και εμφάνισαν έντονα το φαινόμενο της συσσωμάτωσης, με σχηματισμούς αρκετών εκατοντάδων νανομέτρων.

Για τη σύνθεση νανοσωματιδίων οξειδίου του τιτανίου και καρβιδίου του πυριτίου έγινε χρήση αντιδραστήρα μικροκυμάτων. Στην περίπτωση της νανο-τιτανίας (φάση ανατάσης) προέκυψαν σωματίδια μεγέθους 10-30 nm ακανόνιστου σχήματος, τα οποία σχημάτισαν συστάδες μεγέθους 200 nm. Τα νανοσωματίδια του καρβιδίου εμφανίζονται με μέγεθος περίπου 20 nm και συγκροτούν δίκτυα ή συσσωματώματα νηματοειδούς ή ακανόνιστης μορφής με μήκος που φτάνει μερικές εκατοντάδες nm. Διαπιστώθηκε ότι η βέλτιστη αναλογία άνθρακα/πυριτίου για τη σύνθεση είναι 3:1 και απαιτείται καλή ανάμειξη τους ώστε να επιτευχθεί ομοιόμορφη θέρμανση μέσω μικροκυμάτων. Επίσης, βρέθηκε πως 15 λεπτά θέρμανσης είναι αρκετά για το σχηματισμό των νανοσωματιδίων και η μετέπειτα επεξεργασία που πρέπει να ακολουθηθεί είναι η έκπλυση τους με ισχυρά οξέα και η θερμική τους επεξεργασία με αυτή τη βέλτιστη σειρά.

Η σύνθεση πυρίμαχων μαγνησίας-άνθρακα έγινε σε εργαστηριακές συνθήκες με χρήση βιομηχανικών πρώτων υλών. Τα δοκίμια θερμάνθηκαν στους 200 °C και στη συνέχεια πυροσυσσωματώθηκαν στους 1400 °C. Κατά τη μελέτη της βέλτιστης ποσότητας γραφίτη στα δοκίμια, παρατηρήθηκε πως η μείωση του ποσοστού γραφίτη οδήγησε σε αύξηση της πυκνότητας

και ταυτόχρονη μείωση του πορώδους ενδεχομένως λόγω της χαμηλής πυκνότητας του ίδιου του γραφίτη. Επίσης, σε υψηλές θερμοκρασίες ο ίδιος έχει την τάση να διαστέλλεται οδηγώντας σε ανεπιτυχή πυροσυσσώματωση των δοκιμίων. Όσον αφορά την προσθήκη ναοπρόσθετων, διαπιστώθηκε μια αύξηση της πυκνότητας με την αύξηση του ποσοστού της ναο-τιτανίας μέχρι και την αναλογία 50% Al_2O_3 -50% TiO_2 χωρίς ωστόσο οι τιμές αυτές να ξεπερνούν τις τιμές της πυκνότητας χωρίς τα ναοπρόσθετα. Γενικά, οι παράγοντες που επηρεάζουν τις φυσικές ιδιότητες των πυριμάχων εκτός της μεμονωμένης ή ταυτόχρονης προσθήκης των δύο ναοκεραμικών οξειδίων ποικίλουν. Μερικοί από αυτούς είναι η θερμοκρασία πυροσυσσώματωσης, το μέγεθος των ναοσωματιδίων, ο σχηματισμός άλλων φάσεων και οι διαστάσεις των αναπτυχθέντων δοκιμίων. Καθοριστικό παράγοντα επίσης στην παρούσα μελέτη έπαιξε πως ενώ χρησιμοποιήθηκαν βιομηχανικές συστάσεις (μαγνησία με μεγάλες κοκκομετρίες) επιλεγμένες για να παράγουν τα βέλτιστα εμπορικά προϊόντα (μέγιστη πυκνότητα, μικρό πορώδες κλπ), το μέγεθος των δοκιμίων που ήταν δυνατό να παρασκευαστούν εργαστηριακά ήταν αρκετά μικρότερο και αντίστοιχο των παραπάνω ερευνητικών εργασιών. Το γεγονός αυτό, είχε ως αποτέλεσμα τη πιθανή φτωχή πυροσυσσώματωση των πρώτων υλών, κυρίως της μαγνησίας που σε συνδυασμό με τη ενδεχόμενη κακή διασπορά των ναοσωματιδίων, να οδήγησε σε χαμηλές τιμές φυσικών ιδιοτήτων. Σημειώνεται ότι και τα μαγνησιακά πυρίμαχα, που δεν περιέχουν ναοσωματίδια, παρουσίασαν γενικά χαμηλές τιμές. Άλλος ένας σημαντικός παράγοντας που λειτούργησε αρνητικά φαίνεται ότι ήταν η ίδια η φύση των φάσεων των ναοσωματιδίων, καθώς χρησιμοποιήθηκαν θερμικά ενεργά ναοσωματίδια. Πιο συγκεκριμένα, και η γ -αλουμίνα (η φάση της ναοαλουμίνας) και η ακατέργαστη τιτανία (φάση της ναο-τιτανίας) ως ανατάσης παρουσιάζουν κακή συμπεριφορά πυροσυσσώματωσης και χαμηλότερη πυκνότητα σε σύγκριση με τις φάσεις της α -αλουμίνας και του ρουτιλίου αντίστοιχα. Αυτό έχει σαν αποτέλεσμα τα ακατέργαστα ναοσωματίδια να τείνουν να συσσωματώνονται και στην κεραμική δομή να υπάρχουν κενά και μειωμένη απόδοση στη χωρική διάταξη (packing). Επιπλέον, οι μεταβάσεις φάσεων που μπορούν να πραγματοποιηθούν κατά την έψηση, μπορούν να προκαλέσουν μικρορωγμές και δομικές διαταραχές.

Οι μηχανικές ιδιότητες των πυριμάχων με τη μείωση του ποσοστού γραφίτη παρουσιάζουν μία μείωση του CCS και αύξηση του MOR ενώ στη περίπτωση της προσθήκης των ναοσωματιδίων φαίνεται πως τα αυξημένα ποσοστά ναοαλουμίνας ενισχύουν μηχανικά τα πυρίμαχα. Δεν παρατηρήθηκε συστηματική εξάρτηση των φυσικών ιδιοτήτων από το είδος και το περιεχόμενο των ναοσωματιδίων. Το γεγονός αποδίδεται στην εξάρτηση των ιδιοτήτων αυτών από την συνύπαρξη πολλών παραγόντων που τις επηρεάζουν όπως ποσοστό και βαθμός διασποράς των ναοσωματιδίων, φύση νέων κρυσταλλικών φάσεων, επαναληψιμότητα παρασκευής των δοκιμίων κ.α.

Από την οπτική παρατήρηση των πυριμάχων μετά τις δοκιμές οξειδωσης και διάβρωσης παρατηρήθηκε πως η μείωση του γραφίτη αυξάνει την ευαισθησία στην οξειδωση. Σε ποσοστά 50 και 100% Al_2O_3 φαίνεται πως το πυρίμαχο αντέδρασε με το διαβρωτικό σχηματίζοντας φυσαλίδες και κενούς χώρους. Παρατηρήθηκε επίσης, πως τα υψηλά ποσοστά ναοαλουμίνας οδήγησαν σε μεγαλύτερη οξειδωση ενώ για υψηλά ποσοστά ναο-τιτανίας παρατηρείται καλύτερη αντίσταση. Γενικά, η μελέτη της οξειδωσης αποτελεί μια σύνθετη διαδικασία γιατί εξαρτάται από πολλούς παράγοντες όπως η θερμοκρασία που λαμβάνουν χώρα οι δοκιμές, η φύση καθώς και η ποσότητα του γραφίτη αλλά και η παρουσία πρόσθετων.

Σημαντική συνεισφορά στη μελέτη αυτή αποτέλεσαν οι μετρήσεις μικροτομογραφίας. Όσον αφορά την χρωματική χαρτογράφηση της πυκνότητας και με δεδομένο πως το όργανο δεν αναγνωρίζει φάσεις <2 μm ως χρωματικές παραλλαγές, οι περιοχές κίτρινου χρώματος (υψηλής πυκνότητας) αποδόθηκαν στους κόκκους της μαγνησίας, οι πορτοκαλί (μέσης πυκνότητας) στον άνθρακα καθώς και σε μικρά ακατέργαστα σωματίδια μαγνησίας, οι μωβ περιοχές σε πυκνότητες < 2 g/cm³ λόγω κακής σύντηξης των πρώτων υλών ή οξειδωσης του άνθρακα ενώ οι μαύρες σε κενούς χώρους-πόρους. Όσον αφορά την οξείδωση, από τις τομές κοντά στην επιφάνεια των πυριμάχων παρατηρείται αύξηση των πόρων λόγω πλήρους οξείδωσης του άνθρακα ενώ σε τομές στη μέση και βάση του πυριμάχου δεν παρουσιάζονται περιοχές μηδενικής πυκνότητας λόγω της μερικής οξείδωσης του άνθρακα χωρίς το σχηματισμό κενών χώρων. Επίσης, υπολογίστηκε ο δείκτης οξείδωσης μέσω οπτικής παρατήρησης και μικροτομογραφίας και παρατηρήθηκε πως και στις δύο περιπτώσεις ακολουθεί την ίδια τάση ωστόσο τα αποτελέσματα της οπτικής παρατήρησης είναι αυξημένα λόγω της παρουσίας των οπών καθώς και του διαβρωτικού μέσου που χρησιμοποιήθηκε για τις δοκιμές διάβρωσης. Επίσης, υπολογίστηκε η σταθερά ταχύτητας k και έγινε σύγκριση με τον δείκτη οξείδωσης με σκοπό μια πιο ολοκληρωμένη μελέτη της οξείδωσης. Παρατηρήθηκε πως όταν τα πυρίμαχα συμπεριέχουν ναοαλουμίνα και ναο-τιτανία, εμφανίζουν μεγαλύτερη αντοχή στην οξείδωση με βέλτιστα αυτά που περιέχουν την μεγαλύτερη ποσότητα σε ναο-τιτανία. Η συμπεριφορά αυτή μπορεί να αποδοθεί στην μεγάλη πυκνότητα που παρουσίασαν τα συγκεκριμένα δοκίμια. Αντίθετα, τα πυρίμαχα που περιέχουν μεμονωμένα τα ναοσωματίδια δεν εμφανίζουν αξιόλογη αντίσταση στην οξείδωση. Σχετικά με τη διάβρωση, παρατηρήθηκε πως κοντά στην περιοχή της διάβρωσης η κεραμική δομή γίνεται πορώδης έπειτα από την προσβολή της σκωρίας σε αντίθεση με τη μη διαβρωμένη περιοχή που δεν εμφανίζει σημαντικό πορώδες. Με τη χρήση της μεθόδου, τέλος, λαμβάνονται πληροφορίες σχετικά με το κλειστό πορώδες της κεραμικής δομής. Πιο συγκεκριμένα, τα αποτελέσματα σχετικά με το πορώδες που λαμβάνονται από τη μέθοδο του Αρχιμήδη είναι κατά 4-6% μειωμένα λόγω των μη ανιχνεύσιμων κλειστών πόρων. Ωστόσο, αυτή η απόκλιση μπορεί να είναι και μεγαλύτερη διότι το όργανο που χρησιμοποιήθηκε έχει τη δυνατότητα ανάλυσης πόρων 20 μm και άνω.

Ακόμα, μελετήθηκαν οι φυσικές και μηχανικές ιδιότητες (από τη βιομηχανία) καθώς και η αντίσταση σε διάβρωση, αλουμινοπυριτικών πυριμάχων τα οποία παρασκευάστηκαν σε βιομηχανικό περιβάλλον με χρήση βιομηχανικών πρώτων υλών αντίστοιχα. Χρησιμοποιήθηκαν συνολικά ή επιλεκτικά σε συνδυασμό μετρήσεις φυσικών-χημικών ιδιοτήτων, ηλεκτρονική μικροσκοπία SEM, στοιχειακές αναλύσεις EDS, περίθλαση ακτίνων-X, μικροτομογραφία μ-CT. Παρατηρήθηκε πως και στην περίπτωση ανδαλουσιτικών πυριμάχων τούβλων με προσθήκη ναοσωματιδίων καρβιδίου του πυριτίου και στην περίπτωση βωξιτικών πυριμάχων μαζών με προσθήκη ναοσωματιδίων πυριτίας και θεικού βαρίου δεν υπήρξε ουσιαστική βελτίωση στις φυσικές και μηχανικές ιδιότητες σε συμφωνία με την αντίστοιχη βιβλιογραφία.

Στην περίπτωση των ανδαλουσιτικών πυριμάχων τούβλων μελετήθηκε η διάβρωση τους με χρήση διαφόρων αλκαλίων (ενώσεις NaSO₄, K₂SO₄, KCl, K₂CO₃) στα περισσότερα χωρίς να παρατηρείται δημιουργία ρωγμών, με τη διείσδυση του διαβρωτικού να ποικίλει ανάλογα με το είδος του διαβρωτικού και τη θερμοκρασία δοκιμής. Η οπτική παρατήρηση, τα κατατάσσει από πλευράς αντοχής από κλάση A έως και κλάση D. Με βάση την ανάλυση φάσεων με περίθλαση ακτίνων-X στη μη διαβρωμένη περιοχή των πυριμάχων τούβλων κυριαρχούν οι φάσεις του μουλίτη, του ανδαλουσίτη, του καρβιδίου του πυριτίου και του χριστοβαλίτη ενώ στη διαβρωμένη περιοχή εμφανίζονται οι φάσεις του λευκίτη και του καλσιλίτη (ενώσεις καλίου), νεοσίτη και

νεφελίνη (ενώσεις νατρίου) με ταυτόχρονη μείωση της παρουσίας των βασικών κεραμικών φάσεων λόγω της διάβρωσης της κεραμικής δομής. Η μελέτη της διάβρωσης από τήγμα αλουμινίου βωξιτικών πυρίμαχων μαζών ενισχυμένων με νανοσωματίδια πυριτίας και θειικού βαρίου έδειξε πως το πυρίμαχο είχε ικανοποιητική συμπεριφορά (μηχανικές ιδιότητες, πυριμαχικότητα), με καλή αντίσταση στη διείδυση του αλουμινίου.

Τέλος, μελετήθηκε η διάβρωση μουλιτικής πυρίμαχης σύνθεσης με προσθήκη 30% καρβιδίου του πυριτίου με ανθρακικό κάλιο. Με βάση την ανάλυση φάσεων του πυρίμαχου με XRD, στη μη διαβρωμένη περιοχή κυριαρχούν οι φάσεις του μουλίτη, του κορουνδίου, του χαλαζία, του καρβιδίου του πυριτίου και του χριστοβαλίτη ενώ στη διαβρωμένη περιοχή εμφανίζονται οι φάσεις του λευκίτη και του καλσιλίτη έπειτα από την αντίδραση της κεραμικής δομής με τα διαβρωτικά. Η συμπεριφορά αυτή επιβεβαιώνεται μέσω της ημι-ποσοτικής μεθόδου RIR που χρησιμοποιήθηκε για την ανάλυση των περιθλασιογραμμάτων ακτίνων-X όπου υπολογίστηκε το ποσοστό μείωσης των φάσεων του μουλίτη, του SiC και της πυριτίας όπως και της παραγωγής των φάσεων λευκίτη και καλσιλίτη. Απεικονίσεις SEM και χρωματική χαρτογράφηση της επιφάνειας των δειγμάτων έδειξαν συμφωνία με τις μετρήσεις XRD, ενώ και απεικονίσεις της διαβρωμένης και μη-περιοχής με μικροτομογραφία ακτίνων-X (μCT) έδειξαν αναλυτικά το βάθος διάβρωσης και την παρουσία πόρων >2μm.

8.2 Προοπτικές

Η περαιτέρω εξέλιξη των πυρίμαχων υλικών ενισχυμένων με νανοδομημένες φάσεις προϋποθέτει τη συστηματική διερεύνηση συνθέσεων που μπορούν να μεταβούν από την εργαστηριακή ανάπτυξη στη βιομηχανική εφαρμογή. Στο πλαίσιο αυτό, ενδιαφέρον αποτελεί η σύνθεση σύνθετων νανοσωματιδίων με δυνατότητα κλιμάκωσης, όπως $MgAl_2O_4$ και μουλίτη, καθώς και η επιτόπου (in-situ) δημιουργία κεραμικών φάσεων όπως SiC και TiC, με στόχο την ενσωμάτωσή τους σε βιομηχανικά πυρίμαχα και τη βελτίωση της συνολικής τους απόδοσης. Παράλληλα, κρίσιμο ζήτημα αποτελεί η εύρεση αποδοτικότερων μεθόδων διασποράς των νανοσωματιδίων εντός της πυρίμαχης μήτρας, ώστε να επιτυγχάνεται αποτελεσματικότερη πλήρωση των μικροδομικών κενών και, κατ' επέκταση, περαιτέρω βελτίωση των ιδιοτήτων των δοκιμίων.

Επιπλέον, ιδιαίτερο ενδιαφέρον παρουσιάζει η συνέχιση της έρευνας στα μαγνησιακά πυρίμαχα μέσω της σταδιακής αντικατάστασης του γραφίτη από νανοϋλικά άνθρακα καθώς και η επέκταση της μελέτης σε δοκίμια μεγαλύτερων διαστάσεων, όσο το δυνατόν πιο κοντά σε αυτές των βιομηχανικών δοκιμίων, με σκοπό τη ρεαλιστικότερη αξιολόγηση της συμπεριφοράς των αναπτυσσόμενων συνθέσεων. Αυτή η προσέγγιση αποτελεί θεμέλιο για τη γεφύρωση της εργαστηριακής έρευνας με τη βιομηχανική πρακτική και την ενδεχόμενη ευρύτερη αξιοποίηση των εξεταζόμενων πυρίμαχων συστημάτων.

ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ Ι: ΤΕΧΝΙΚΕΣ ΧΑΡΑΚΤΗΡΙΣΜΟΥ

Περίθλαση Ακτίνων Χ (XRD)

Οι ακτίνες Χ είναι ένα είδος ηλεκτρομαγνητικής ακτινοβολίας το οποίο διαθέτει υψηλές ενέργειες και μικρά μήκη κύματος (περίπου 0.1-1000 Å) αντίστοιχο των αποστάσεων μεταξύ των ατόμων στα στερεά¹⁶⁶. Έτσι, οι ακτίνες Χ μπορούν να αλληλεπιδρούν με τα άτομα της δομής ενός στερεού και να προσφέρουν σημαντικές πληροφορίες για τον τρόπο διάταξης τους στο χώρο (κρυσταλλογραφικό σύστημα), τις ενδοατομικές τους αποστάσεις και τη χημική σύσταση της στερεής φάσης. Επίσης, μέσω της περίθλασης ακτίνων Χ γίνεται παρακολούθηση της κινητικής των κρυσταλλικών μετατροπών και υπολογισμός του μεγέθους στερεών κρυστάλλων²⁰⁶.

Ως περίθλαση ακτίνων Χ ορίζεται η ανελαστική σκέδαση φωτονίων (ακτίνες Χ) από τα άτομα ενός κρυσταλλικού πλέγματος. Οι σκεδαζόμενες μονοχρωματικές ακτίνες Χ αλληλεπιδρούν προσθετικά όταν τα σκεδαζόμενα κύματα συμβάλλουν ενισχυτικά. Σε αυτή την περίπτωση η περιθλώμενη ακτίνα θεωρείται ότι αποτελείται από πολλά περιθλώμενα κύματα που το ένα ενισχύει το άλλο ανταποδοτικά. Στην Εικόνα Π.1 φαίνεται ο τρόπος με τον οποίο μπορεί να υπολογιστεί η απόσταση μεταξύ δύο κρυσταλλικών επιπέδων από ένα κρυσταλλικό πλέγμα μέσω της περίθλασης ακτίνων Χ. Ο υπολογισμός αυτός στηρίζεται στο νόμο του Bragg που συνδέει το μήκος κύματος λ και τη γωνία πρόσπτωσης της δέσμης ακτίνων Χ με τις αποστάσεις των επιπέδων του κρυστάλλου d_{hkl} σύμφωνα με την σχέση:

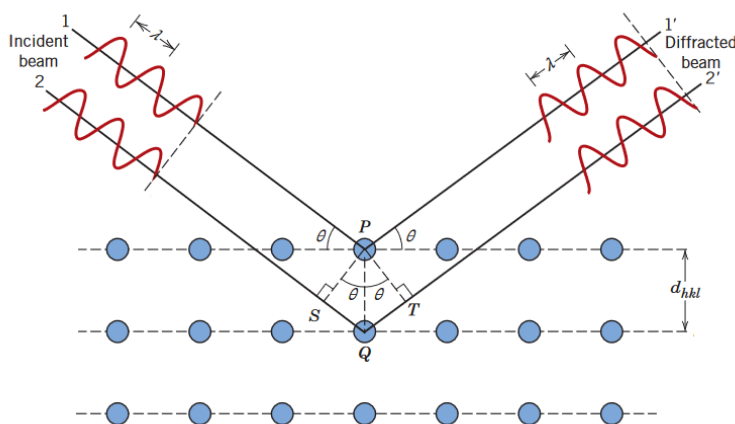
$$n \cdot \lambda = 2 \cdot d_{hkl} \cdot \sin \theta, \text{ για } n = 1, 2, \dots$$

όπου: λ : το μήκος κύματος των ακτίνων-Χ σε nm,

d_{hkl} : η απόσταση μεταξύ δύο ατομικών επιπέδων στο στερεό σε nm,

θ : η γωνία μεταξύ της εισερχόμενης δέσμης των ακτίνων-Χ και του ατομικού επιπέδου που προκαλεί την ανάκλαση ($^\circ$),

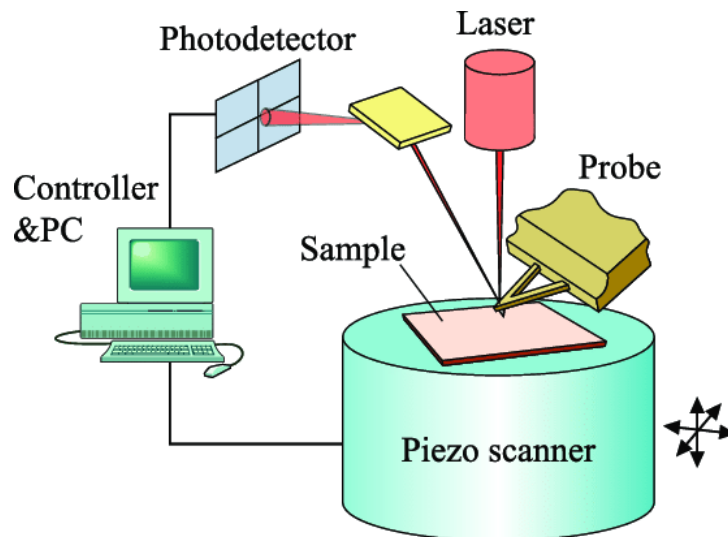
n : η τάξη ανάκλασης (ακέραιος αριθμός)^{166,206,207}.



Εικόνα Π.1: Περίθλαση ακτίνων-Χ από δύο διαδοχικά επίπεδα¹⁶⁶.

Μικροσκοπία Ατομικής Δύναμης (AFM)

Η μικροσκοπία ατομικής δύναμης είναι μια τεχνική μελέτης επιφανειών σε ατομική κλίμακα. Το AFM βασίζεται σε μια τεχνική σάρωσης για να παράγει εικόνες επιφανειών τριών διαστάσεων με πολύ υψηλή ανάλυση. Μετρά μικρές δυνάμεις (μικρότερες των 1nN) μεταξύ της επιφάνειας της ακίδας του AFM και της υπό μελέτη επιφάνειας του δείγματος (Εικόνα Π.2).



Εικόνα Π.2: Σχηματική απεικόνιση λειτουργίας μικροσκοπίας ατομικών δυνάμεων²⁰⁸.

Η μέτρηση αυτών των μικρών δυνάμεων καθίσταται δυνατή από τη μέτρηση της κίνησης ενός πολύ εύκαμπτου βραχίονα, εξαιρετικά μικρής μάζας, με διάφορες τεχνικές μέτρησης όπως το φαινόμενο σήραγγας και η οπτική εκτροπή. Η εκτροπή μπορεί να μετρηθεί για 0.02 nN, επομένως, για έναν βραχίονα με σταθερά ελατηρίου 10Nm^{-1} , μπορεί να ανιχνευθεί δύναμη 0.2nN.

Με τη μέθοδο αυτή μπορούν να μετρηθούν δείγματα μεγάλων διαστάσεων, με την ακίδα να ανιχνεύει το δείγμα καθώς αυτό παραμένει ακίνητο. Το ατομικό μικροσκόπιο μπορεί να χρησιμοποιηθεί, επίσης, για μετρήσεις τριβής (Lateral Force Microscopy-LFM) καταγράφοντας τη ροπή στρέψης του βραχίονα καθώς το δείγμα σαρώνεται κάθετα στο μεγάλο άξονα του (βραχίονα). Για να επιτευχθεί ατομική ανάλυση με το AFM, το σταθερό ελατήριο του βραχίονα απαιτείται να έχει σταθερά $\leq 1\text{Nm}^{-1}$ δηλαδή να είναι πιο μαλακό από το 'ισοδύναμο ελατήριο' μεταξύ των ατόμων (δεσμοί ατόμων)²⁰⁹.

Δυναμική Σκέδαση Φωτός (DLS)

Η δυναμική σκέδαση φωτός (DLS) βασίζεται στην κίνηση Brown των διασκορπισμένων σωματιδίων σε ένα υγρό κινούμενων τυχαία προς όλες τις κατευθύνσεις λόγω της θερμικής ενέργειας που μεταβιβάζεται σε αυτά μέσω των συγκρούσεων με τα μόρια του διαλύτη. Η μεταφορά ενέργειας επηρεάζει περισσότερο τα μικρότερα σωματίδια, τα οποία κινούνται με υψηλότερες ταχύτητες. Η σχέση που συνδέει την ταχύτητα και το μέγεθος των σωματιδίων καλείται εξίσωση Stokes-Einstein:

$$D = \frac{k_B T}{6\pi\eta R_H}$$

όπου D: ο συντελεστής διάχυσης

k_B : η σταθερά Boltzmann,

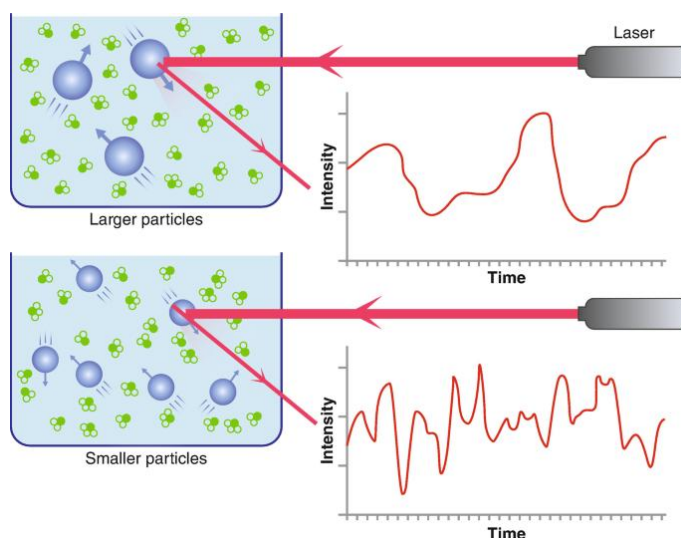
T: η θερμοκρασία

η : το ιξώδες και

R_H : η υδροδυναμική ακτίνα.

Από την εξίσωση Stokes-Einstein φαίνεται ότι η κίνηση των σωματιδίων εξαρτάται από το ιξώδες του μέσου διασποράς και τη θερμοκρασία ενώ η ίδια έχει ισχύ αυστηρά μόνο όταν δεν υπάρχει καθίζηση.

Κατά τη μέτρηση, γίνεται χρήση μονοχρωματικής ακτινοβολίας σε αραιά διαλύματα και μετράται η χρονική διακύμανση της έντασης της σκεδαζόμενης ακτινοβολίας υπό συγκεκριμένη γωνία θ , η οποία οφείλεται στο ότι η ένταση του σκεδαζόμενου φωτός στον ανιχνευτή είναι αποτέλεσμα της συμβολής της ακτινοβολίας που προέρχεται από τα ατάκτως κινούμενα σωματίδια, λόγω της θερμικής κίνησης.



Εικόνα Π.3: Υποθετικά αποτελέσματα μετρήσεων δυναμικής σκέδασης φωτός δείγματος με μεγάλα και μικρότερα σωματίδια²¹⁰.

- Μέγεθος

Με τη μέθοδο δυναμικής σκέδαση φωτός (DLS) μετράται το υδροδυναμικό μέγεθος όπου ορίζεται ως το μέγεθος ενός συμπαγούς σφαιρικού σωματιδίου που διαχέεται με τον ίδιο τρόπο όπως το σωματίδιο που μετράται. Στην πραγματικότητα, τα προς μέτρηση σωματίδια ή τα μακρομόρια είναι μη σφαιρικά, δυναμικά και διαλυτοποιημένα με αποτέλεσμα ο υπολογισμός της διαμέτρου από τις ιδιότητες διάχυσης του σωματιδίου να είναι ενδεικτικός. Συνεπώς χρησιμοποιείται ο όρος «υδροδυναμική διάμετρος» ή «διάμετρος Stokes», για τη διάμετρος της σφαίρας που έχει τον ίδιο συντελεστή διάχυσης με το προς μέτρηση σωματίδιο, υποθέτοντας ότι ένα στρώμα ενυδάτωσης περιβάλλει το σωματίδιο ή μόριο.

- Πολυδιασπορά (Polydispersity Index, PDI)

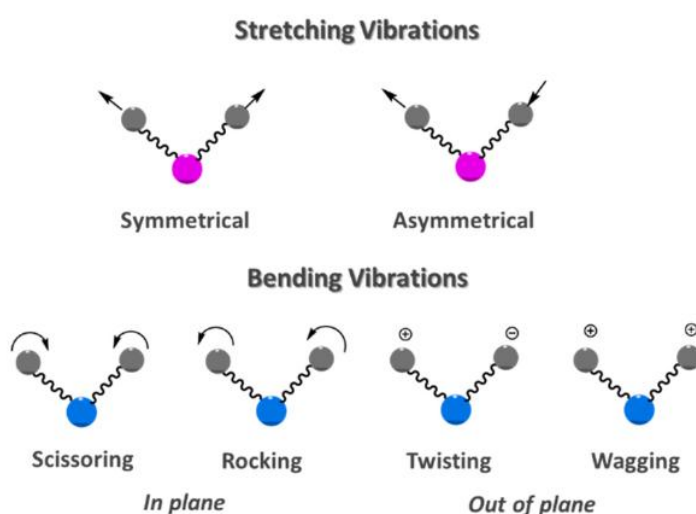
Ο δείκτης PDI εκφράζει το μέτρο της ομοιογένειας ή ετερογένειας των σωματιδίων και μπορεί να πάρει τιμές από 0 (πλήρης ομοιογένεια) έως 1 (πλήρης ανομοιογένεια, πολυδιάσπαρτα σωματίδια)^{211,212}.

Φασματοσκοπία Υπερύθρου (IR)

Η φασματοσκοπία υπερύθρου (IR) είναι μια από τις καλύτερες τεχνικές για τον ποιοτικό και ποσοτικό προσδιορισμό χημικών ουσιών με πολλές εφαρμογές στη Χημεία και στην Επιστήμη Υλικών. Η περιοχή της υπερύθρου ακτινοβολίας, εκτείνεται από το ορατό μέχρι τα μικροκύματα (0.78-100 μm) και υποδιαιρείται στην εγγύς υπερύθρη (0.78-2.5 μm), μέση υπερύθρη (2.5-50 μm) και άπω υπερύθρη (50-1000 μm). Η περισσότερο χρησιμοποιούμενη περιοχή είναι η μέση υπερύθρη (mid-IR).

Όταν υπερύθρη ακτινοβολία προσπίπτει σε ένα υλικό, τότε υπάρχουν τρεις περιπτώσεις: μπορεί να το διαπεράσει, να σκεδαστεί ή να απορροφηθεί από αυτό. Η υπερύθρη ακτινοβολία που απορροφάται συνήθως διεγείρει μόρια σε υψηλότερες δονητικές καταστάσεις και για αυτό το λόγο καλείται δονητική φασματοσκοπία. Αυτό συμβαίνει όταν η ενέργεια δονητικών σταθμών της ακτινοβολίας ισούται με την ενεργειακή διαφορά δύο δονητικών σταθμών. Συνεπώς, η φασματοσκοπία υπερύθρου είναι χρήσιμη για τον προσδιορισμό των διάφορων χαρακτηριστικών ομάδων που αποτελούν μέρος των διαφόρων μορίων. Πολλές από αυτές τις χαρακτηριστικές ομάδες δονούνται σε συχνότητες σχεδόν ίδιες, ανεξάρτητα από το υπόλοιπο μοριακό περιβάλλον καθιστώντας τη μέθοδο αυτή ιδιαίτερα αποτελεσματική στον χαρακτηρισμό των υλικών. Επίσης, με τη μέθοδο αυτή είναι δυνατόν να εντοπισθούν μικρές δομικές διαφορές από μόριο σε μόριο και να κατανοηθούν με βάση τις διαφορές συχνοτήτων ή των σχετικών εντάσεων των απορροφήσεων στο φάσμα υπερύθρου^{213,214}.

Ο αριθμός των βασικών δονήσεων ενός πολυατομικού μορίου με N άτομα δίνεται από τον γενικό τύπο $3N-6$, ο οποίος γίνεται $3N-5$ για γραμμικά μόρια. Έτσι για παράδειγμα, σε ένα διατομικό μόριο έχουμε μία δόνηση έκτασης, όπως προκύπτει από τον τελευταίο τύπο, ενώ για ένα μη γραμμικό τριατομικό μόριο αναμένονται τρεις βασικές δονήσεις²¹⁵. Συνήθως συναντώνται δύο τύποι δονήσεων: τάσης (stretching) και κάμψης (bending). Οι δονήσεις κάμψης χαρακτηρίζονται από αλλαγή της γωνίας μεταξύ δύο δεσμών. Οι δονήσεις αυτές διακρίνονται σε τέσσερις τύπους: ψαλιδίου ή παραμόρφωσης (scissoring or deformation), αιώρησης (rocking), σείσης (wagging) και συστροφής (twisting) (Εικόνα Π.4).

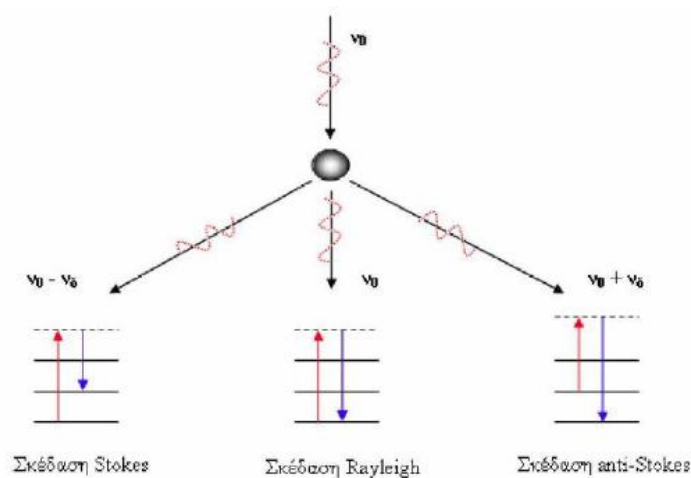


Εικόνα Π.4: Είδη δονήσεων τάσης και κάμψης για ομάδα τριών ατόμων που σχηματίζουν γωνία. Τα (+) και (-) συμβολίζουν δονήσεις κάθετες στο επίπεδο του μορίου²¹⁶.

Φασματοσκοπία Raman

Η Φασματοσκοπία Raman είναι μία φασματοσκοπική τεχνική που προσφέρει πληροφορίες για τη δομή των χημικών μορίων. Βασίζεται στη μελέτη της αλληλεπίδρασης της ηλεκτρομαγνητικής ακτινοβολίας με την ύλη και πιο συγκεκριμένα στο φαινόμενο σκέδασης της ακτινοβολίας από την ύλη. Πήρε το όνομα της από τον Ινδό φυσικό Sir Chandrasekhara Venkata Raman ο οποίος το 1928 ανακάλυψε πως το φως μεταβάλλει τη συχνότητα του όταν σκεδάζεται από μόρια.

Κατά το φαινόμενο Raman, όταν κάποιο δείγμα ακτινοβολείται με μονοχρωματική ακτινοβολία, στην περιοχή του ορατού, τότε η διάχυτη ακτινοβολία, που σκεδάζεται, περιέχει νέες φασματικές περιοχές (σε συχνότητες δηλαδή διαφορετικές από εκείνη της προσπίπτουσας-διεγείρουσας ακτινοβολίας). Πιο συγκεκριμένα, διερευνώνται οι μεταβολές της κατάστασης του μορίου μέσω της μελέτης των συχνοτήτων που είναι παρούσες στην ακτινοβολία που σκεδάζεται από τα μόρια. Στη φασματοσκοπία Raman περίπου 1 στα 10^7 από τα προσπίπτοντα φωτόνια συγκρούεται με τα μόρια, προσφέρει μέρος της ενέργειας του και διαφεύγει με χαμηλότερη ενέργεια. Τα σκεδαζόμενα φωτόνια αποτελούν της χαμηλότερης συχνότητας ακτινοβολία Stokes που εκπέμπεται από το δείγμα. Άλλα προσπίπτοντα φωτόνια είναι δυνατόν να προσλάβουν ενέργεια από τα μόρια και να διαφεύγουν ως υψηλότερης συχνότητα ακτινοβολία anti-Stokes. Η συνιστώσα της ακτινοβολίας που σκεδάζεται χωρίς μεταβολή της συχνότητας της ονομάζεται ακτινοβολία Rayleigh (Εικόνα Π.5)²¹⁷.



Εικόνα Π.5: Σχηματικό διάγραμμα ενεργειακών σταθμών για φαινόμενα σκέδασης²¹⁷.

Ηλεκτρονική Μικροσκοπία Σάρωσης (SEM)

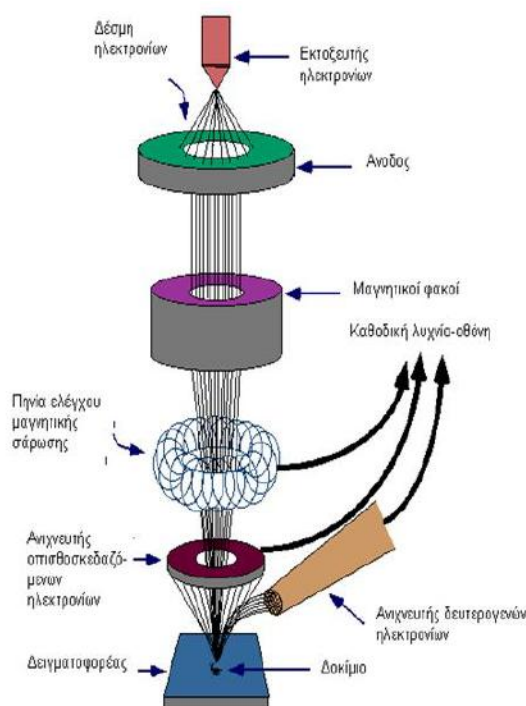
Η ηλεκτρονική μικροσκοπία σάρωσης (Scanning Electron Microscopy, SEM) είναι μία μέθοδος που χρησιμοποιείται για την ανάλυση της μικροδομής των υλικών δίνοντας κατεξοχήν πληροφορίες για τη μορφολογία και τη χημεία των υπό μελέτη δειγμάτων. Το ηλεκτρονικό μικροσκόπιο σάρωσης λειτουργεί παρόμοια με ένα οπτικό μικροσκόπιο μόνο που χρησιμοποιεί καλά εστιασμένη δέσμη ηλεκτρονίων, υψηλής ενέργειας που προσπίπτει και σαρώνει την επιφάνεια του δείγματος²¹⁸. Επίσης, η διακριτική ικανότητα της μεθόδου είναι της τάξης των 10 nm, πολύ μεγαλύτερη από εκείνη των πιο προηγμένων οπτικών μικροσκοπίων.

Το είδος της εκπεμπόμενης από την επιφάνεια του δοκιμίου ακτινοβολίας, εξαρτάται από την αλληλεπίδραση των πρωτογενών ηλεκτρονίων και των ατόμων του υλικού, και μπορεί να είναι: (α) ηλεκτρόνια Auger, (β) δευτερογενή ηλεκτρόνια, (γ) οπισθοσκεδαζόμενα ηλεκτρόνια και (δ) ακτίνες-X. Η κλασική εικόνα που λαμβάνεται με το ηλεκτρονικό μικροσκόπιο σάρωσης και βάσει της οποίας γίνεται η μελέτη των δειγμάτων προκύπτει από τα δευτερογενή ηλεκτρόνια. Τα οπισθοσκεδαζόμενα ηλεκτρόνια και οι ακτίνες X δίνουν πληροφορίες για τη χημική σύσταση του δείγματος.

Τα κύρια μέρη του ηλεκτρονικού μικροσκοπίου σάρωσης είναι:

- Η στήλη του μικροσκοπίου
- Ο θάλαμος εισόδου του δοκιμίου
- Το σύστημα δημιουργίας κενού
- Το ηλεκτρονικό σύστημα ελέγχου και
- Το σύστημα εικόνας

και η βασική αρχή λειτουργίας τους παρουσιάζεται σχεδιαγραμματικά στην Εικόνα Π.6²¹⁹.



Εικόνα Π.6: Αρχή λειτουργίας ηλεκτρονικού μικροσκοπίου σάρωσης²¹⁹.

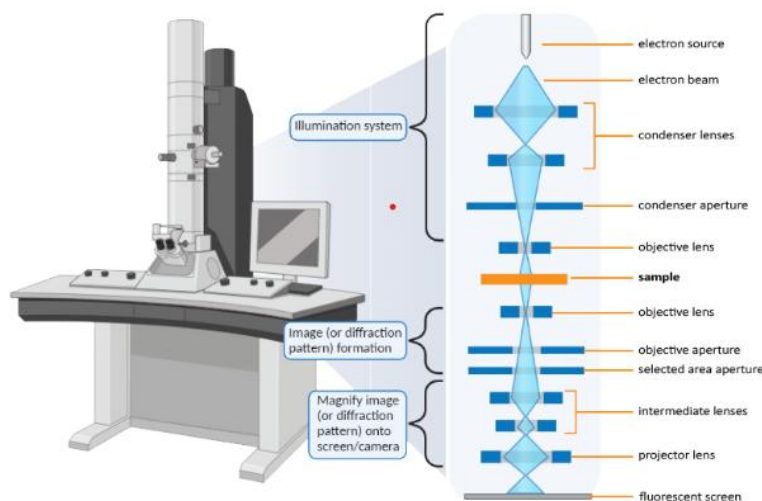
Ηλεκτρονική Μικροσκοπία Διέλευσης (TEM)

Η Ηλεκτρονική Μικροσκοπία Διέλευσης χρησιμοποιείται για χαρακτηρισμό δειγμάτων τα οποία είναι αρκετά λεπτά (<100nm) έτσι ώστε η ακόμα πιο ισχυρή ενεργειακά και καλά εστιασμένη δέσμη ηλεκτρονίων (σε σχέση με την τεχνική SEM) να τα διαπερνά. Το ηλεκτρονικό μικροσκόπιο είναι παρόμοιο με το κλασικό οπτικό μικροσκόπιο με τη διαφορά ότι το φως αντικαθίσταται από ηλεκτρόνια και οι οπτικοί φακοί από ηλεκτρομαγνητικούς φακούς ώστε να κατευθύνουν τη δέσμη μέσω της δύναμης Lorentz. Γενικά το μικροσκόπιο έχει δυο τρόπους λειτουργίας – δημιουργία εικόνας ηλεκτρονίων (image mode) και δημιουργία εικόνας περίθλασης του δείγματος (diffraction pattern mode)²²⁰.

Τα βασικά μέρη ενός Ηλεκτρονικού Μικροσκοπίου Διέλευσης (Εικόνα Π.7) είναι:

- Πηγή υψηλής τάσης
- Σύστημα κενού
- Στήλη μικροσκοπίου
- Ανιχνευτές (κάμερες απεικόνισης, φασματόμετρα)
- Υπολογιστές ελέγχου-Λογισμικό

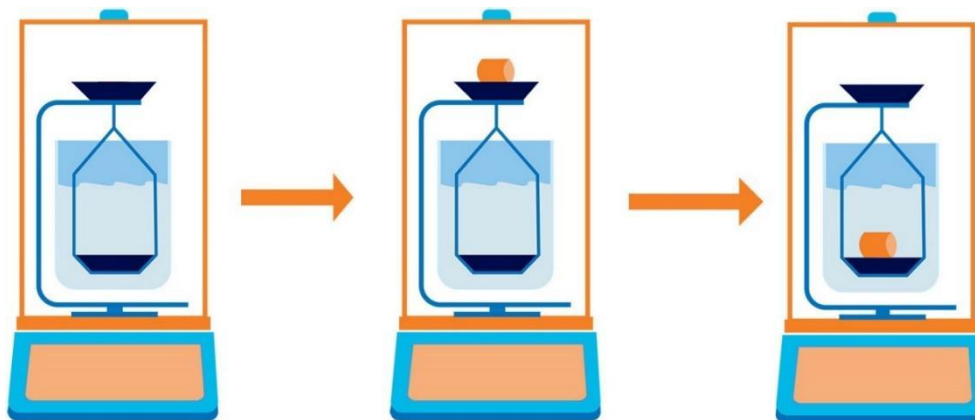
Στο πάνω μέρος της στήλης βρίσκεται η πηγή ηλεκτρονίων (ηλεκτρονικό πυροβόλο-electron gun) συνδεδεμένο με μια πηγή υψηλής τάσης για τον καθορισμό της κινητικής ενέργειας της δέσμης ηλεκτρονίων. Η τάση επιτάχυνσης ουσιαστικά είναι το δυναμικό του ηλεκτρικού πεδίου στην πηγή ηλεκτρονίων για την επιτάχυνση της δέσμης μέσω της στήλης μικροσκοπίου και τελικά του δείγματος. Οι τυπικές τάσεις επιτάχυνσης κυμαίνονται από 80 έως 300kV. Σε υψηλές τάσεις αντιστοιχούν μικρά μήκη κύματος προσδίδοντας καλύτερη ανάλυση. Η στήλη του μικροσκοπίου περιλαμβάνει μια σειρά ηλεκτρομαγνητικών και αντικειμενικών φακών για την εστίαση της δέσμης ηλεκτρονίων στο δείγμα και τη μεγέθυνση της εικόνας TEM στην οθόνη προβολής ή τους ανιχνευτές. Ένα σύστημα κενού χρησιμοποιείται για τη διατήρηση των απαιτούμενων επιπέδων κενού σε όλη τη στήλη (για την αποφυγή ασταθειών στην εκπομπή ηλεκτρονίων και την ελαχιστοποίηση των συγκρούσεων των ηλεκτρονίων με τα μόρια του αέρα). Τέλος, τα περισσότερα μέρη ελέγχονται αυτόματα μέσω ηλεκτρονικού υπολογιστή με λίγες βασικές παραμέτρους όπως τη θέση του δείγματος και τη μεγέθυνση να ελέγχονται από τον χειριστή²²¹.



Εικόνα Π.7: Απλοποιημένο σχεδιάγραμμα TEM με τα κύρια στοιχεία σε όλη τη στήλη²²¹.

Μετρήσεις Πυκνότητας-Πορώδους

Για τον υπολογισμό της πυκνότητας των δοκιμίων μετά την πυροσυσσώματωση, χρησιμοποιήθηκε η μέθοδος του Αρχιμήδη όπου ο προσδιορισμός του όγκου μετατρέπεται σε προσδιορισμό του βάρους, το οποίο μπορεί με μεγάλη ακρίβεια να προσδιορισθεί με τη χρήση ζυγού ακριβείας. Η τεχνική αυτή βασίζεται στην Αρχή του Αρχιμήδη, η οποία αναφέρει ότι: «Κάθε σώμα που βυθίζεται σε ένα υγρό, όπως π.χ. το νερό, χάνει τόσο βάρος όσο είναι το βάρος του υγρού που εκτοπίζει». Στην Εικόνα Π.8 παρουσιάζεται σχεδιαγραμματικά πως εφαρμόζεται η μέθοδος.



Εικόνα Π.8: Σχεδιαγραμματική αναπαράσταση της μεθόδου προσδιορισμού της πυκνότητας στερεών δοκιμίων με βάση την Αρχή του Αρχιμήδη²²².

Αρχικά, τα κεραμικά δοκίμια ξηραίνονται σε πυριαντήριο στους 80 °C για 24 h ώστε να μην υπάρχει υγρασία στους πόρους τους. Στο σημείο αυτό πραγματοποιείται η πρώτη ζύγιση των δοκιμίων με τη χρήση ζυγού ακριβείας (ξηρό βάρος-D). Στη συνέχεια, τα δοκίμια τοποθετούνται σε απιονισμένο νερό στους 90 °C για δύο ώρες και στη συνέχεια παραμένουν στο νερό για τουλάχιστον δώδεκα ώρες χωρίς θέρμανση. Μετά το πέρας των 12 ωρών τα δοκίμια ζυγίζονται με τη χρήση ειδικής κατασκευής και έτσι υπολογίζεται τόσο το υδατοκορεσμένο βάρος (W) όσο και το βάρος τους υπό άνωση (S)²²³.

Αναλυτικότερα, όπως φαίνεται και στην Εικόνα Π.8, το σύστημα του δειγματοφορέα και του υγρού που χρησιμοποιείται ως μέσο καταβύθισης τοποθετούνται επάνω στο ζυγό και κατόπιν ο ζυγός μηδενίζεται. Στη συνέχεια, πάνω στο δειγματοφορέα προσαρμόζεται το δείγμα - δοκίμιο- και μετράται το βάρος του, δηλαδή μετράται το βάρος του στερεού δείγματος με ζύγιση στον αέρα (W). Έπειτα, το σύστημα δειγματοφορέα – δείγματος βυθίζεται στο υγρό και έτσι μετράται το βάρος του δείγματος με ζύγιση εντός του υγρού (S). Σύμφωνα με την Αρχή του Αρχιμήδη, η διαφορά των δύο αυτών ζυγίσεων δίνει το βάρος του υγρού που εκτοπίζεται και με δεδομένη την πυκνότητα του υγρού, μπορεί να υπολογιστεί ο όγκος του υγρού που εκτοπίζεται, ο οποίος θα ισούται με τον όγκο του στερεού δείγματος που βυθίστηκε στο υγρό. Έχοντας χρησιμοποιήσει ως μέσο καταβύθισης απιονισμένο νερό και έχοντας προσδιορίσει τις μάζες D, W, S σε γραμμάρια μπορούμε να υπολογίσουμε τα παρακάτω μεγέθη²²³:

Εξωτερικός όγκος (Exterior Volume, cm³)

$$V = W - S$$

Πυκνότητα (Bulk density, g/cm³)

$$B. D. = \frac{D}{V}$$

Όγκος ανοιχτών πόρων (Volume of open pores, cm³)

$$V_{open} = W - D$$

Όγκος κλειστών πόρων (Volume of impervious pores, cm³)

$$V_{\text{impervious}} = D - S$$

Ποσοστό ανοιχτού πορώδους (Apparent Porosity, %)

$$A.P. = \frac{W - D}{V} \times 100$$

Ποσοστό απορρόφησης νερού (Water absorption, %)

$$A_w = \frac{W - D}{D} \times 100$$

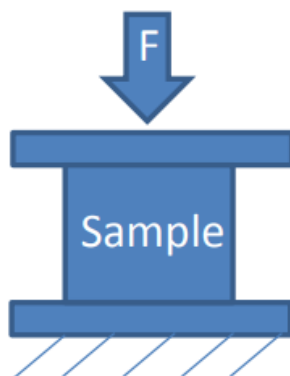
Φαινόμενο ειδικό βάρος (Apparent Specific Gravity)

$$T = \frac{D}{D - S}$$

Μετρήσεις Μηχανικών Ιδιοτήτων

Αντοχή σε θλίψη

Η δοκιμή μέγιστης θλιπτικής αντοχής (Cold Crushing Strength-C.C.S.) είναι μία δοκιμή αντοχής σε μονοαξονική συμπίεση που πραγματοποιείται σε θερμοκρασία δωματίου και χρησιμοποιείται συχνά για τον χαρακτηρισμό της αντοχής των πυρίμαχων υλικών (Εικόνα Π.9). Η δοκιμή ολοκληρώνεται με την κατάρρευση του δείγματος ή τη μείωση του ύψους του δείγματος στο 90% της αρχικής του τιμής. Η ιδέα της δοκιμής σε ψυχρή σύνθλιψη ενδεχομένως προήλθε από τις μηχανικές δοκιμές σε μεταλλικά δοκίμια στη μεταλλουργία. Παρά το γεγονός, ότι η αντοχή σε θλίψη σε θερμοκρασία δωματίου δε φαίνεται να είναι σημαντικό μέγεθος, μας προϊδεάζει εμμέσως για διάφορες συμπεριφορές του υλικού. Πιο συγκεκριμένα, η γνώση της μέγιστης θλιπτικής αντοχής φαίνεται να σχετίζεται άμεσα με καλή αντοχή των πυριμάχων στην εκτριβή και ικανοποιητική αντίσταση στη διείδυση σκωρίων^{224,225}.



Εικόνα Π.9: (αριστερά) Απεικόνιση δομικής σε μονοαξονική συμπίεση, (δεξιά) Πειραματική διάταξη δοκιμής αντοχής σε θλίψη με εφελκνόμετρο της εταιρείας Shimadzu.

Αντοχή σε θραύση

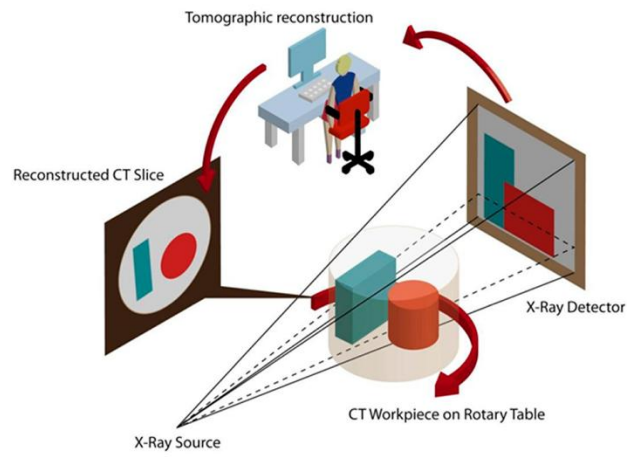
Η δοκιμή μέγιστης αντοχής σε θραύση (Modulus of Rupture- M.O.R.) είναι μία δοκιμή αντοχής σε κάμψη τριών σημείων που πραγματοποιείται σε θερμοκρασία δωματίου και χρησιμοποιείται συχνά για τον χαρακτηρισμό της αντοχής των πυρίμαχων υλικών μιας και κατά τη χρήση τους επιδέχονται καμπτικές ροπές. Κατά τη δοκιμή σε κάμψη υπάρχουν περιοχές του δοκιμίου που δεν δέχονται κάποια καταπόνηση (ουδέτερη επιφάνεια) και υπάρχουν και περιοχές με μέγιστη καταπόνηση σε θλίψη (πάνω επιφάνεια) και εφελκυσμό (κάτω επιφάνεια)²²⁶. Ο βασικός παράγοντας που επηρεάζει την αντοχή σε κάμψη των πυρίμαχων υλικών είναι η δομή τους²²⁷.

Αν και η δοκιμή σε κάμψη σε υψηλές θερμοκρασίες παρουσιάζει ιδιαίτερο ενδιαφέρον μιας και μας πληροφορεί για την αντοχή των πυριμάχων σε καμπτικές ροπές σε υψηλές θερμοκρασίες η οποία εξαρτάται από την ορυκτολογική σύνθεση, τη δομή και τη διαδικασία παραγωγής τους (π.χ. θερμοκρασία έψησης), στην παρούσα διδακτορική διατριβή η μελέτη της αντοχής σε κάμψη έγινε εν ψυχρώ λόγω της απλούστερης διάταξης της δοκιμής²²⁷.

Υπολογιστική Τομογραφία Ακτίνων Χ (CT)

Η υπολογιστική τομογραφία ακτίνων Χ είναι μια μη καταστρεπτική τεχνική για την οπτική αναπαράσταση των χαρακτηριστικών στο εσωτερικό μη-διάφανων στερεών αντικειμένων. Ενώ αρχικά έβρισκε εφαρμογή στην ιατρική για την απεικόνιση ιστών και οστών, πλέον μπορεί να χρησιμοποιηθεί ευρέως σε ποικιλία βιομηχανικών εφαρμογών. Με τη χρήση της τεχνικής αυτής είναι δυνατή η απόκτηση ψηφιακών πληροφοριών για τη γεωμετρία και την τοπολογία των υλικών στις 3 διαστάσεις. Σε μια απλοποιημένη προσέγγιση, η εικόνα που λαμβάνεται μέσω της υπολογιστικής τομογραφίας προκύπτει από τον προσδιορισμό των επιπέδων των ακτίνων Χ που περνούν μέσα από το υλικό σε διαφορετικές συχνότητες και διευθύνσεις. Η πυκνότητα των ακτίνων Χ προσδιορίζεται πριν και μετά τη διέλευση τους από το υλικό. Μια εικόνα υπολογιστικής τομογραφίας αναφέρεται ως «φέτα». Η σάρωση μιας «φέτας» ολοκληρώνεται με τη συλλογή των μετρήσεων πυκνότητας σε μια πλήρη περιστροφή. Το υλικό στη συνέχεια, τοποθετείται κάθετα και η διαδικασία επαναλαμβάνεται για να γίνει η σάρωση επιπέδων «φετών».

Η μέθοδος λειτουργεί ως εξής: από μια πηγή ηλεκτρονίων (ανοιχτός ή κλειστός σωλήνας εκπομπής ηλεκτρονίων) παράγεται κωνική δέσμη ηλεκτρονίων η οποία διεισδύει στο υπό μελέτη αντικείμενο. Στη συνέχεια, το ψηφιακό σήμα που προκύπτει μετατρέπεται σε μια ψηφιακή εικόνα ακτινογραφίας μέσω ενός δισδιάστατου ανιχνευτή. Το δείγμα είναι τοποθετημένο σε μία περιστρεφόμενη έδρα η οποία περιστρέφεται με μικρό και σταθερό βήμα (0.25° - 1°). Κατά τη διάρκεια της περιστροφής, γίνεται λήψη εικόνων. Μετά τη συλλογή ορισμένων δισδιάστατων ακτινογραφιών και τη βαθμονόμηση τους, το λογισμικό ανακατασκευής υπολογιστικής τομογραφίας μέσω αλγορίθμου παρέχει τα τρισδιάστατα αποτελέσματα. Με τη χρήση της υπολογιστικής τομογραφίας μπορεί να γίνει ανάλυση πυκνότητας του προς μελέτη αντικειμένου^{228,229}.



Εικόνα Π.10: Σχεδιάγραμμα λειτουργίας της υπολογιστικής τομογραφίας με χρήση κωνικής δέσμης^{229,230}.

ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ ΙΙ: ΒΙΟΜΗΧΑΝΙΚΗ ΕΦΑΡΜΟΓΗ

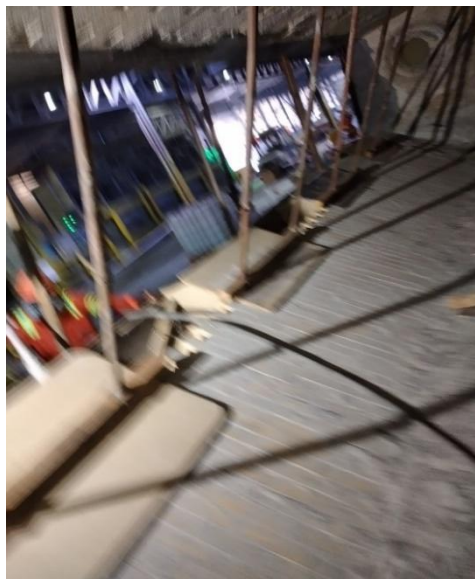
Σχεδιασμός βιομηχανικής εφαρμογής των νέων πυριμάχων

Οι βιομηχανικές δοκιμές που προτάθηκαν και τελικά εφαρμόστηκαν είναι αυτές των MAT NANO 80AL/S και MAT NANO 75-AL στη ράμπα κλιβάνου τήξης αλουμινίου Νο1, στο εργοστάσιο παραγωγής αλουμινίου της εταιρείας Μυτιληναίος Α.Ε.

Πιο συγκεκριμένα, η πυρίμαχη μάζα εμπορικής ονομασίας MAT NANO 80AL/S αναφέρεται σε πυρίμαχη μάζα βωξιτικής σύνθεσης, με προσθήκη θεικού βαρίου, χωρίς *microsilica* και προτείνεται για την επένδυση της περιοχής Belly Band των κλιβάνων τήξης αλουμινίου, όταν οι συνθήκες λειτουργίας του κλιβάνου και οι διεργασίες που λαμβάνουν χώρα ευνοούν τον σχηματισμό δευτερογενούς κορουνδίου. Επίσης, η πυρίμαχη μάζα εμπορικής ονομασίας MAT NANO 75-AL αναφέρεται σε πυρίμαχη μάζα βωξιτικής σύνθεσης, με προσθήκη θεικού βαρίου και *microsilica*, και προτείνεται για την επένδυση της περιοχής που είναι σε επαφή με το ρευστό μέταλλο στους κλιβάνους τήξης.

Η βιομηχανική εφαρμογή πραγματοποιήθηκε στη ράμπα του κλιβάνου τήξης αλουμινίου Νο1, στο εργοστάσιο παραγωγής αλουμινίου της Εταιρείας Μυτιληναίος Α.Ε. όπου σε συνεργασία με τον υπεύθυνο μηχανικό της εταιρείας Μυτιληναίος Α.Ε. καθορίστηκαν τα δύο τμήματα εφαρμογής των δοκιμαστικών πυριμάχων μαζών MAT NANO 80AL/S και MAT NANO 75-AL στη ράμπα του κλιβάνου τήξης Νο1. Στα υπόλοιπα τμήματα της ράμπας χυτεύθηκαν ανταγωνιστικά πυρίμαχα υλικά, τα οποία ήδη χρησιμοποιούνται στους κλιβάνους τήξης με καλά αποτελέσματα όσον αφορά την απόδοσή τους.

Στα δύο τμήματα, στα οποία χυτεύθηκαν οι πυρίμαχες μάζες MAT NANO 80AL/S και MAT NANO 75-AL είχαν ήδη καλουπωθεί, προετοιμαστεί και κολληθεί τα μεταλλικά αγκύρια (Εικόνα Π.11). Σε κάθε τμήμα χυτεύθηκε περίπου ποσότητα 450-480 κιλών από τις δύο ποιότητες πυριμάχων μαζών.



Εικόνα Π.11: Προετοιμασία τμημάτων της ράμπας του κλιβάνου τήξης Νο1 για τη χύτευση των δοκιμαστικών πυριμάχων μαζών MAT NANO 80AL/S και MAT NANO 75-AL.

Η πυρίμαχη μάζα MAT NANO 80AL/S προετοιμάστηκε με περίπου 7.6% κ.β. εμπορική νάνο σίλικα 1530. Με τη δοκιμή Ball in Hand η μάζα ήταν στο όριο της χύτευσης και είχε θιξοτροπία (πλαστικότητα). Εφαρμόστηκε με δονητή χειρός και απαιτήθηκε περισσότερη δόνηση για να επιτευχθεί ομοιόμορφη χύτευση (Εικόνες Π.12 και Π.13). Με δόνηση η μάζα απέκτησε πολύ καλύτερη ρεολογία σε σχέση με την εικόνα που σχηματίστηκε με τη δοκιμή Ball in Hand. Από τις φωτογραφίες και την ενημέρωση που πραγματοποιήθηκε από τους υπευθύνους μηχανικούς της μονάδας, το τμήμα της ράμπας στο οποίο χυτεύθηκε MAT NANO 80AL/S δεν παρουσίασε κανένα επιφανειακό σφάλμα.



Εικόνα Π.12: Εφαρμογή πυρίμαχης μάζας MAT NANO 80AL/S.



Εικόνα Π.13: Εφαρμογή πυρίμαχης μάζας MAT NANO 80AL/S / Εμφανής θιξοπυρροπία.

Το MAT NANO 75-AL προετοιμάστηκε με 7,4-7,2% κ.β. εμπορική νάνο σίλικα 1530. Ξεκίνησε η πρώτη ανάμιξη με 7,4% 1530 και μειώθηκε λίγο στα επόμενα χαρμάνια, περίπου στο 7,2%. Με τη δοκιμή Ball in Hand η ρεολογία ήταν αποδεκτή. Δεν παρατηρήθηκε θιξοτροπία (πλαστικότητα) στη μάζα και με κανονική δόνηση εξασφαλίστηκαν πολύ καλές συνθήκες χύτευσης (Εικόνες Π.14 και Π.15). Από την ενημέρωση που πραγματοποιήθηκε από τους

υπευθύνους μηχανικούς, το τμήμα της ράμπας στο οποίο χυτεύθηκε MAT NANO 75-AL επίσης δεν παρουσίασε κανένα επιφανειακό σφάλμα.



Εικόνα Π.14: Εφαρμογή πυρίμαχης μάζας MAT NANO 75-AL.



Εικόνα Π.15: Εφαρμογή πυρίμαχης μάζας MAT NANO 75-AL.

Μετά την ολοκλήρωση των επισκευών στις πυρίμαχες επενδύσεις ακολουθήθηκε διάγραμμα προθέρμανσης 4 ημερών όπως αυτό παρουσιάζεται στην Εικόνα Π.16.



Εικόνα Π.16: Αναλυτική καμπύλη προθέρμανσης πυριμάχων μαζών, στην επισκευή του κλιβάνου τήξης Νο1.

Τα υλικά που χρησιμοποιήθηκαν ήταν όλα χωρίς νερό και η προτεινόμενη ξήρανσή τους, ήταν για 96 ώρες. Υπήρξαν όμως περιορισμοί σχετικά με την διάθεση του ρευστού που οδήγησαν στην επέκταση της προθέρμανσης.

Η προθέρμανση του κλιβάνου παρατάθηκε για μια ακόμη ημέρα από τους 600 μέχρι και τους 750°C για λόγους που δεν σχετίζονταν με τα πυρίμαχα υλικά. Πριν τροφοδοτηθεί ο κλίβανος με ρευστό αλουμίνιο από το τμήμα ηλεκτρόλυσης επιθεωρήθηκαν τα δύο τμήματα της ράμπας, στα οποία είχαν χυτευθεί MAT NANO 80AL/S και MAT NANO 75-AL (Εικόνα Π.17).

Η περιγραφή και οι παρατηρήσεις σχετικά με τις εφαρμογές αυτές ήταν ότι και τα δύο τμήματα των πυριμάχων μαζών MAT NANO 80AL/S και MAT NANO 75-AL δεν παρουσίασαν καμία αποφλοίωση και καμία ρωγμή. Παρουσίασαν πολύ καλή εξωτερική επιφάνεια.

Μετά από ένα μήνα κανονικής λειτουργίας του κλιβάνου ο υπεύθυνος φορέας της δοκιμής, βεβαίωσε ότι:

α) Μετά από ένα μήνα λειτουργίας, η εικόνα στα σημεία της δοκιμής φαίνεται καλή.

β) Το διάστημα είναι σαφώς πολύ μικρό, ωστόσο δεν υπάρχουν ενδείξεις για οποιαδήποτε αστοχία.

γ) Ανάλογα με το πρόγραμμα παραγωγής, θα πραγματοποιηθεί επισκευή των πυριμάχων του φούρνου αερίου.

δ) Θα επιδιωχθεί να επεκταθεί το πεδίο των δοκιμών σε μεγαλύτερη κλίμακα, καθώς ο φούρνος Νο1 δίνει αυτό το περιθώριο και επίσης είναι εύκολα μετρήσιμη η απόδοση.



Εικόνα Π.17: Τμήματα πυριμάχων μαζών MAT NANO 80AL/S και MAT NANO 75-AL μετά τη προθέρμανση του κλιβάνου τήξης Νο1.

Στην Εικόνα Π.18 δείχνεται η δομή των πυριμάχων τεμαχίων MAT NANO 80AL/S και MAT NANO 75-AL.

Από την επικοινωνία μεταξύ των μηχανικών της εταιρείας «Αλουμίνιον της Ελλάδος» (πλέον μέρος της [Metlen Energy & Metals](#)), και «Μαθιός Πυρίμαχα Α.Ε.» η ενημέρωση σχετικά

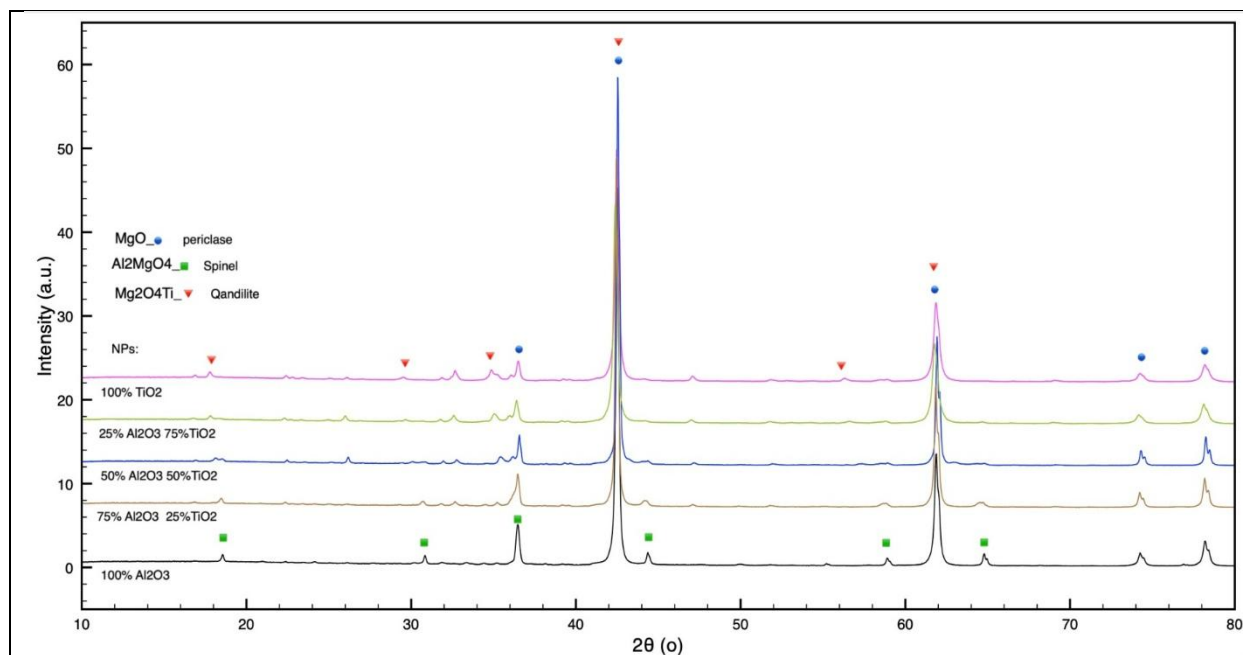
με τα τεμάχια των MAT NANO 80AL/S και MAT NANO 75-AL στη ράμπα του κλιβάνου τήξης ήταν πως παρουσιάζουν πολύ καλή συμπεριφορά. Στόχος είναι να πραγματοποιηθούν εκ νέου επισκέψεις, όταν σταματήσει τη λειτουργία του ο κλίβανος τήξης, ώστε να υπάρχει μια πιο πλήρη εικόνα της συμπεριφοράς των πυριμάχων μαζών, οι οποίες αναπτύχθηκαν. Ωστόσο, πλήρη ανάλυση των πυριμάχων μαζών θα υπάρξει μόνο όταν αποξηλωθούν τα τμήματα της ράμπας και συλλεχθούν δείγματα για περαιτέρω αναλύσεις.



***Εικόνα Π.18:** Δομή των πυριμάχων τεμαχίων MAT NANO 80AL/S και MAT NANO 75-AL.*

ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ ΙΙΙ: ΜΕΛΕΤΗ ΤΗΣ ΜΙΚΡΟΔΟΜΗΣ ΜΑΓΝΗΣΙΑΚΩΝ ΠΥΡΙΜΑΧΩΝ ΜΕ ΝΑΝΟΠΡΟΣΘΕΤΑ ΜΕΤΑ ΤΙΣ ΔΟΚΙΜΕΣ ΟΞΕΙΔΩΣΗΣ

Συγκρίνοντας τη μηχανική συμπεριφορά των δοκιμίων καθώς και την ανθεκτικότητα τους σε οξείδωση, παρατηρήθηκε πως τα δοκίμια με υψηλό ποσοστό νανοσωματιδίων αλουμίνας (νανο- Al_2O_3) έχουν πολύ καλή μηχανική αντοχή ενώ δεν έχουν τις βέλτιστες τιμές πυκνότητας-πορώδους και εμφανίζουν μικρή αντοχή στην οξείδωση. Αντίθετα, με την αύξηση του περιεχομένου του δοκιμίου σε νανοσωματίδια τιτανίας (νανο- TiO_2) και μείωση αυτώ της αλουμίνας, παρατηρείται βελτίωση της συμπεριφοράς τους κατά τα πειράματα οξείδωσης ενώ οι μηχανικές τους ιδιότητες υποβαθμίζονται. Με βάση τις παρατηρήσεις κατά τη διάρκεια της ανάγνωσης της διατριβής από τα μέλη της επιτροπής προτάθηκε να γίνει προσδιορισμός των φάσεων που υπάρχουν στην κεραμική δομή των πυριμάχων ώστε να εξηγηθεί σε βάθος η αναφερόμενη συμπεριφορά. Τα ακτινογραφήματα περίθλασης ακτίνων X των μαγνησιακών πυριμάχων με προσθήκη νανοσωματιδίων οξειδίου του αργιλίου και οξειδίου του τιτανίου, μετρήθηκαν και τα αποτελέσματα δείχνονται στην Εικόνα Π.19.



Εικόνα Π.19: Διαγράμματα περίθλασης ακτίνων-X μαγνησιακών πυριμάχων με προσθήκη νανοσωματιδίων οξειδίου του αργιλίου και οξειδίου του τιτανίου.

Στα δοκίμια με αυξημένο ποσοστό νανο- Al_2O_3 παρατηρείται σχηματισμός των φάσεων περικόλαστου (MgO) και σπινελίου (MgAl_2O_4), αποτέλεσμα της αντίδρασης μεταξύ MgO και Al_2O_3 κατά τη θερμική κατεργασία. Αντίθετα, στα δοκίμια με αυξημένα ποσοστά νανο- TiO_2 φαίνεται να εμφανίζεται η φάση Mg_2TiO_4 (τιτανικό μαγνήσιο).

Τα σπινέλια χωρίζονται σε δύο κατηγορίες τα κανονικά και τα αντίστροφα (inverse spinels). Στα κανονικά σπινέλια τα δισθενή κατιόντα καταλαμβάνουν τις τετραεδρικές θέσεις, ενώ τα τρισθενή τις οκταεδρικές. Στην περίπτωση των αντίστροφων σπινελίων τα κατιόντα ανταλλάσσουν θέσεις και μέρος των τρισθενών κατιόντων καταλαμβάνουν τετραεδρικές θέσεις^{231,232}. Είναι γνωστό πως το σπινέλιο MgAl_2O_4 έχει υψηλό σημείο τήξης και προσδίδει καλή μηχανική αντοχή στην κεραμική δομή^{61,232}. Στην περίπτωση ωστόσο του Mg_2TiO_4 έχουμε να κάνουμε με ένα αντίστροφο σπινέλιο που δεν προσδίδει την ίδια μηχανική σταθερότητα ωστόσο σχηματίζει

επιφανειακά μια πυκνή κεραμική φάση η οποία μειώνει τη διάχυση του οξυγόνου, επομένως τα δοκίμια έχουν καλύτερη αντοχή στην οξείδωση υπό την παρουσία του²³³. Ακόμη, το καρβίδιο του τιτανίου ενισχύει την αντοχή στην οξείδωση, το οποίο δεν ανιχνεύεται στην περίπτωση μας μέσω της περίθλασης ακτίνων Χ ωστόσο οι κύριες κορυφές του επικαλύπτονται από αυτές της μαγνησίας και του Mg_2TiO_4 ²³⁴.

Σε κάθε περίπτωση, η συμβολή κάθε φάσης στη συνολική συμπεριφορά του υλικού καθορίζεται όχι μόνο από τη φύση της, αλλά και από τη συγκέντρωση και την ομοιόμορφη κατανομή της εντός της κεραμικής μήτρας^{55,235}.

Βιβλιογραφία

1. Philippe Boch, Jean-Claude Niepce. *Ceramic Materials Processes, Properties and Applications*. Hermes Science Publications; 2001.
2. Dr. Cicek. Introduction to refractory materials. Power Point presented at.
3. Δρ. Χρήστος Π. Φτίκος. *Παραδοσιακά Κεραμικά*. Κάλλιπος, Ανοικτές Ακαδημαϊκές Εκδόσεις; 2015.
4. Βατάλης Α. *Επιστήμη Και Τεχνολογία Των Υλικών*. 2η. Ζήτη; 2009.
5. Μπάγγος Κ. *ΑΝΑΠΤΥΞΗ ΠΥΡΙΜΑΧΩΝ ΥΛΙΚΩΝ ΧΡΩΜΙΤΗ-ΣΠΙΝΕΛΙΟΥ ΜΕ ΤΗ ΜΕΘΟΔΟ ΤΗΣ ΣΤΕΡΕΑΣ ΚΑΥΣΗΣ (SHS)*. Διπλωματική Εργασία. ΑΡΙΣΤΟΤΕΛΕΙΟ ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΟ ΘΕΣΣΑΛΟΝΙΚΗΣ; 2015.
6. VULKAN-VERLAG ESSEN. *Refractory Engineering Materials-Design-Construction 2nd Revised and Updated Edition*.
7. Κοντόπουλος Α. *Εισαγωγή Στα Πυρίμαχα Υλικά*. Επιστημονικές Εκδόσεις Ε.Μ. Πολυτεχνείου; 1983.
8. Surendranathan AO. *An Introduction to Ceramics and Refractories*. 1st Edition. CRC Press; 2014.
9. Τσετσέκου Α. Κεραμικά, Σημειώσεις Μαθήματος 8ου εξαμήνου, Σχολή Μηχανικών Μεταλλείων- Μεταλλουργών. Published online 2006.
10. Καρακασίδης Μ, Γουρνής Δ, Μπέλτσιος Κ, Αγαθόπουλος Σ. ΕΡΓΑΣΤΗΡΙΟ ΥΛΙΚΩΝ ΙΙ: ΚΕΡΑΜΙΚΑ ΚΑΙ ΣΥΝΘΕΤΑ ΥΛΙΚΑ. Published online 2014.
11. ΚΑΡΑΓΙΑΝΝΗΣ Λ. ΠΤΥΧΙΑΚΗ ΕΡΓΑΣΙΑ: ΑΝΑΠΤΥΞΗ ΜΑΓΝΗΣΙΑΚΩΝ ΠΥΡΙΜΑΧΩΝ ΜΕ ΕΙΣΑΓΩΓΗ ΝΑΝΟ-ΟΞΕΙΔΙΩΝ. Published online 2022.
12. Melo C, Moraes A, Oliveira Rocco F, Montilha FS, Canto R. A validation procedure for numerical models of ceramic powder pressing. *J Eur Ceram Soc*. Published online January 8, 2018. doi:10.1016/j.jeurceramsoc.2018.01.009
13. Krietz L. Refractory Castables. In: Schacht C, ed. *Refractories Handbook*. CRC Press; 2004:259-285. doi:10.1201/9780203026328.ch10
14. Κατσαβού Ι. *Επίδραση Των Συνθηκών Παραγωγής Στις Τελικές Ιδιότητες Πυρίμαχων Υλικών*. Εθνικό Μετσόβιο Πολυτεχνείο; 2012.
15. German RM. Coarsening in Sintering: Grain Shape Distribution, Grain Size Distribution, and Grain Growth Kinetics in Solid-Pore Systems. *Crit Rev Solid State Mater Sci*. 2010;35(4):263-305. doi:10.1080/10408436.2010.525197
16. Yurkov A. The Properties of Refractory and Heat Insulation Materials. In: Yurkov A, ed. *Refractories for Aluminium: Electrolysis and the Cast House*. Springer International Publishing; 2015:1-63. doi:10.1007/978-3-319-11442-2_1
17. Τσετσέκου Α. Πυρίμαχα, Σημειώσεις Μαθήματος 9ου εξαμήνου, Σχολή Μηχανικών Μεταλλείων- Μεταλλουργών. Published online 2007.
18. Moslemi Petrudi A, Vahedi K, Rahmani M, Petrudi M. Numerical and Analytical Simulation of Ballistic Projectile Penetration due to High Velocity Impact on Ceramic Target. *Frat Ed Integrità Strutt*. 2020;14:239-261. doi:10.3221/IGF-ESIS.54.17
19. Nickel KG, Quirnbach P, Pötschke J. High Temperature Corrosion of Ceramics and Refractory Materials. In: *Shreir's Corrosion*. 2010:668-690. doi:10.1016/B978-044452787-5.00079-2
20. Lee WE, Zhang S. Melt corrosion of oxide and oxide-carbon refractories. *Int Mater Rev*. 1999;44(3):77-104. doi:10.1179/095066099101528234
21. Charles A. Schacht. *Refractories Handbook*. Marcel Dekker Inc.; 2004.
22. Singh KK. OXIDATION PHENOMENA IN CARBON CONTAINING REFRACTORIES AND THEIR PROTECTION.

23. Hashemi B, Nemati ZA, Faghihi-Sani MA. Effects of resin and graphite content on density and oxidation behavior of MgO-C refractory bricks. *Ceram Int.* 2006;32(3):313-319. doi:10.1016/j.ceramint.2005.03.008
24. Bounziová J, Nagyová I, Zajac V, Hrabčáková L, Vadász P, Kamenský R. Testing magnesia-carbon bricks for oxidation resistance. *Acta Metall Slovaca.* 2016;22:164-170. doi:10.12776/ams.v22i3.677
25. Sadrnezhad SK, Mahshid S, Hashemi B, Nemati ZA. Oxidation Mechanism of C in MgO-C Refractory Bricks. *J Am Ceram Soc.* 2006;89(4):1308.
26. Liu Z, Yu J, Yang X, Jin E, Yuan L. Oxidation Resistance and Wetting Behavior of MgO-C Refractories: Effect of Carbon Content. *Materials.* 2018;11:883. doi:10.3390/ma11060883
27. Carbon containing refractory materials are prone to oxidation? Try these three antioxidant methods | LinkedIn. Accessed October 9, 2024. <https://www.linkedin.com/pulse/carbon-containing-refractory-materials-prone-try-refractory-bricks-owdic/>
28. Ellingham Diagrams (all content). Accessed October 9, 2024. https://www.doitpoms.ac.uk/tlplib/ellingham_diagrams/printall.php
29. Gleeson B. Thermodynamics and Theory of External and Internal Oxidation of Alloys. *Shreirs Corros.* Published online December 31, 2010:180-194. doi:10.1016/B978-044452787-5.00012-3
30. Oxidation protection in refractories. Accessed October 4, 2024. <https://www.budenheim.com/ceramics/knowledge-base/oxi-protection>
31. Antonovič V, Pundiene I, Stonys R, Česniene J, Keriene J. A review of the possible applications of nanotechnology in refractory concrete. *J Civ Eng Manag - J CIV ENG MANAG.* 2010;16:595-602. doi:10.3846/jcem.2010.66
32. Rauta PR, Sahoo N. Properties enhancement of refractory bricks by incorporation of nano materials. In: *2015 International Conference on Nascent Technologies in the Engineering Field (ICNTE).* 2015:1-6. doi:10.1109/ICNTE.2015.7029908
33. Deraz NM. The comparative jurisprudence of catalysts preparation methods: I. Precipitation and impregnation methods. *J Ind Environ Chem.* 2017;1(2). Accessed November 13, 2023. <https://www.alliedacademies.org/abstract/the-comparative-jurisprudence-of-catalysts-preparation-methods-i-precipitation-and-impregnation-methods-10005.html>
34. Bilecka I, Niederberger M. Microwave chemistry for inorganic nanomaterials synthesis. *Nanoscale.* 2010;2(8):1358-1374. doi:10.1039/B9NR00377K
35. Salomão R, Souza A, Fernandes L, Arruda C. Advances in nanotechnology for refractories: When very small meets hot, heavy, and large. *Am Ceram Soc Bull.* 2013;92:22-27b.
36. Sobolev K. How Nanotechnology Can Change the Concrete World Part Two of a Two-Part Series. *Am Ceram Soc Bull.* 2005;84(11):5.
37. Kundu R, Sarkar R. MgO-C Refractories: A Detailed Review of These Irreplaceable Refractories in Steelmaking. *Interceram - Int Ceram Rev.* 2021;70(3):46-55. doi:10.1007/s42411-021-0457-9
38. Sarkar R. *Refractory Technology: Fundamentals and Applications.* 2016. doi:10.1201/9781315368054
39. Garbers-Craig A. Presidential Address: How cool are refractory materials? *J South Afr Inst Min Metall.* 2008;108:491-506.
40. Engel R. Magnesia-Carbon Brick: a Retrospective.
41. Junger HJ, Jandl C, Cappel J. Relationships between basic oxygen furnace maintenance strategies and steelmaking productivity. 2008;5:29-35.
42. Nanda S, Choudhury A, Chandra KS, Sarkar D. Raw materials, microstructure, and properties of MgO-C refractories: Directions for refractory recipe development. *J Eur Ceram Soc.* 2023;43(1):14-36. doi:10.1016/j.jeurceramsoc.2022.09.032

43. Tuba Bahtli, Derya Yesim Hopa, Veysel Murat Bostanci, Serife YalcinYasti. Thermal Conductivity of MgO-C Refractory Ceramics: Effects of Pyrolytic Liquid and Pyrolytic Carbon Black Obtained FROM Waste Tire | Request PDF. Accessed November 16, 2023. https://www.researchgate.net/publication/324814263_Thermal_Conductivity_of_MgO-C_Refractory_Ceramics_Effects_of_Pyrolytic_Liquid_and_Pyrolytic_Carbon_Black_Obtained_FROM_Waste_Tire
44. Zoglmeyr G. Technical and environment aspects of the use of phenolic resins in modern-day refractories. *Interceram*. 1993;42(3):145-149.
45. Irie S, Rappolt J. Phenolic Resin for Refractories. In: 2010:503-515. doi:10.1007/978-3-642-04714-5_19
46. Hayashi T. Recent Trends in Japanese Refractories Technology. *Trans Iron Steel Inst Jpn*. 1981;21(9):607-617. doi:10.2355/isijinternational1966.21.607
47. Cheng Y, Zhu T, Li Y, Sang S. Microstructure and properties of MgO–C refractory with different carbon contents. *Ceram Int*. 2021;47(2):2538-2546. doi:10.1016/j.ceramint.2020.09.099
48. Bag M, Adak S, Sarkar R. Study on low carbon containing MgO-C refractory: Use of nano carbon. *Ceram Int*. 2012;38(3):2339-2346. doi:10.1016/j.ceramint.2011.10.086
49. Bag M, Adak S, Sarkar R. Nano carbon containing MgO-C refractory: Effect of graphite content. *Ceram Int*. 2012;38(6):4909-4914. doi:10.1016/j.ceramint.2012.02.082
50. Matsuo Y, Tanaka M, Yoshitomi J, Yoon SH, Miyawaki J. Effect of the carbon nanofiber addition on the mechanical properties of Mgo-C brick: 12th Biennial Worldwide Conference on Refractories, UNITECR 2011. In: 2011:959-962. Accessed November 16, 2023. <http://www.scopus.com/inward/record.url?scp=84890933008&partnerID=8YFLogxK>
51. Zhu T, Li Y, Luo M, et al. Microstructure and mechanical properties of MgO□C refractories containing graphite oxide nanosheets (GONs). *Ceram Int*. 2013;39(3):3017-3025. doi:10.1016/j.ceramint.2012.09.080
52. Mahato S, Pratihari SK, Behera SK. Fabrication and properties of MgO–C refractories improved with expanded graphite. *Ceram Int*. 2014;40(10, Part B):16535-16542. doi:10.1016/j.ceramint.2014.08.007
53. Tamura S, Ochiai T, Matsui T, Goto K. Technological Philosophy and Perspective of Nanotech Refractories. In: 2009. Accessed November 19, 2023. <https://www.semanticscholar.org/paper/Technological-Philosophy-and-Perspective-of-Tamura-Ochiai/559d6e806626b61977525ca95c594bea666bd6c7>
54. Ghasemi-Kahrizsangi S, Dehsheikh HG, Karamian E. Impact of Titania nanoparticles addition on the microstructure and properties of MgO-C refractories. *Ceram Int*. 2017;43(17):15472-15477. doi:10.1016/j.ceramint.2017.08.094
55. Kusiorowski R. Effect of titanium oxide addition on magnesia refractories. *J Aust Ceram Soc*. 2020;56(4):1583-1593. doi:10.1007/s41779-020-00502-z
56. Ghasemi-Kahrizsangi S, Gheisari Dehsheikh H, Boroujerdnia M. Effect of micro and nano-Al₂O₃ addition on the microstructure and properties of MgO-C refractory ceramic composite. *Mater Chem Phys*. 2017;189:230-236. doi:10.1016/j.matchemphys.2016.12.068
57. Su K, Zhang Q, Tian X, Ouyang D, Liu X, Cui J. Role of nano-Al₂O₃ particles in improving the properties of MgO–C slide plate materials. *Ceram Int*. Published online April 25, 2023. doi:10.1016/j.ceramint.2023.04.204
58. Aneziris CG, Hubáľková J, Barabás R. Microstructure evaluation of MgO–C refractories with TiO₂- and Al-additions. *J Eur Ceram Soc*. 2007;27(1):73-78. doi:10.1016/j.jeurceramsoc.2006.03.001
59. Gómez Rodríguez C, Das Roy TK, Shaji S, et al. Effect of addition of Al₂O₃ and Fe₂O₃ nanoparticles on the microstructural and physico-chemical evolution of dense magnesia composite. *Ceram Int*. 2015;41(6):7751-7758. doi:10.1016/j.ceramint.2015.02.107

60. Liang W, Deng S, Zhou Z, Li X, Xu L. Improvement in microstructure and properties of MgO-C refractory by addition of Fe. *IOP Conf Ser Mater Sci Eng.* 2020;758:012028. doi:10.1088/1757-899X/758/1/012028
61. Zhu T, Li Y, Sang S, Jin S. The influence of Al and Si additives on the microstructure and mechanical properties of low-carbon MgO-C refractories. 2016;7:127-134. doi:10.4416/JCST2015-00055
62. Bavand-Vandchali M, Golestani-Fard F, Sarpoolaky H, Rezaie HR, Aneziris CG. The influence of in situ spinel formation on microstructure and phase evolution of MgO–C refractories. *J Eur Ceram Soc.* 2008;28(3):563-569. doi:10.1016/j.jeurceramsoc.2007.07.009
63. Das RR, Nayak BB, Adak S, Chattopadhyay AK. Influence of Nanocrystalline MgAl₂O₄ Spinel Addition on the Properties of MgO-C Refractories. *Mater Manuf Process.* 2012;27(3):242-246. doi:10.1080/10426914.2010.544958
64. Sadik C, El Amrani IE, Albizane A. Recent advances in silica-alumina refractory: A review. *J Asian Ceram Soc.* 2014;2(2):83-96. doi:10.1016/j.jascer.2014.03.001
65. Othman AGM, Khalil NM. Sintering of magnesia refractories through the formation of periclase–forsterite–spinel phases. *Ceram Int.* 2005;31(8):1117-1121. doi:10.1016/j.ceramint.2004.11.011
66. Dana K, Sinhamahapatra S, Tripathi HS, Ghosh A. Refractories of Alumina-Silica System. *Trans Indian Ceram Soc.* 2014;73(1):1-13. doi:10.1080/0371750X.2014.905265
67. Frulli D. Production and Properties of Refractory Raw Materials Based on Andalusite and Mullite – Influence of Impurities in the Refractory Behavior. In: 2016. Accessed November 27, 2023. <https://www.semanticscholar.org/paper/Production-and-Properties-of-Refractory-Raw-Based-%E2%80%93Frulli/e89b2e672a51bbf84bf289593500c430d7dbda79>
68. Bhattacharyya A, Singh RK, Pradhan N, et al. Study of the Influence of Andalusite on Properties of 60 % Al₂O₃-Based Bricks for Steel Plants. *Interceram - Int Ceram Rev.* 2020;69:30-35. doi:10.1007/s42411-019-0062-3
69. Dudczig S, Veres D, Aneziris CG, Skiera E, Steinbrech RW. Nano- and micrometre additions of SiO₂, ZrO₂ and TiO₂ in fine grained alumina refractory ceramics for improved thermal shock performance. *Ceram Int.* 2012;3(38):2011-2019. doi:10.1016/j.ceramint.2011.10.036
70. Khalil NM, Algalal Y, Saleem QMA, Aly KA, Wahsh MMS. Improved refractory aluminosilicate bricks through nano zirconia additions. *Int J Thin Film Sci Technol.* 2019;8(3):139-145. doi:10.18576/ijtfst/080306
71. Conciauro F, Filippo E, Carlucci C, et al. Properties of Nanocrystals-Formulated Aluminosilicate Bricks. *Nanomater Nanotechnol.* 2015;5:28. doi:10.5772/61068
72. Manivasakan P, Rajendran V, Rauta PR, et al. Effect of TiO₂ Nanoparticles on Properties of Silica Refractory. *J Am Ceram Soc.* 2010;93(8):2236-2243. doi:10.1111/j.1551-2916.2010.03727.x
73. Abbasian AR, Omidvar-Askary N. Microstructural and mechanical investigation of high alumina refractory castables containing nano-titania. *Ceram Int.* 2019;45(1):287-298. doi:10.1016/j.ceramint.2018.09.165
74. Carlucci C, Conciauro F, Scremin BF, et al. Properties of Aluminosilicate Refractories with Synthesized Boron-Modified TiO₂ Nanocrystals. *Nanomater Nanotechnol.* 2015;5:8. doi:10.5772/60204
75. dos Anjos RD, Ismael MR, de Oliveira IR, Pandolfelli VC. Workability and setting parameters evaluation of colloidal silica bonded refractory suspensions. *Ceram Int.* 2008;34(1):165-171. doi:10.1016/j.ceramint.2006.09.004
76. Ismael MR, Salomão R, Pandolfelli V. Colloidal silica bonded refractory castables: Optimization of the particle size distribution. *Refract Appl News.* 2008;13:10-15.

95. Siahpoosh SM, Salahi E, Hessari FA, Mobasherpour I. Synthesis of γ -Alumina Nanoparticles with High-Surface-Area via Sol-Gel Method and their Performance for the Removal of Nickel from Aqueous Solution. *Bull Société R Sci Liège*. Published online 2016:812-934. doi:10.25518/0037-9565.5748
96. Wang Z, Wu W, Bian X, Wu Y. Synthesis and characterization of amorphous Al₂O₃ and γ -Al₂O₃ by spray pyrolysis. *Green Process Synth*. 2016;5(3):305-310. doi:10.1515/gps-2015-0128
97. Singh IB, Gupta A, Dubey S, Shafeeq M, Banerjee P, Sinha ASK. Sol-gel synthesis of nanoparticles of gamma alumina and their application in defluoridation of water. *J Sol-Gel Sci Technol*. 2016;77(2):416-422. doi:10.1007/s10971-015-3869-z
98. Milani SS, Kakroudi MG, Vafa NP, Mokhayer MM, Gharamaleki SH. Properties of alumina sol prepared via inorganic route. *Ceram Int*. 2020;46(7):9492-9497. doi:10.1016/j.ceramint.2019.12.210
99. Ziva AZ, Suryana YK, Kurniadianti YS, Nandiyanto ABD, Kurniawan T. Recent Progress on the Production of Aluminum Oxide (Al₂O₃) Nanoparticles: A Review. *Mech Eng Soc Ind*. 2021;1(2):2. doi:10.31603/mesi.5493
100. Potdar HS, Jun KW, Bae JW, Kim SM, Lee YJ. Synthesis of nano-sized porous γ -alumina powder via a precipitation/digestion route. *Appl Catal Gen*. 2007;2(321):109-116. doi:10.1016/j.apcata.2007.01.055
101. Wang J, Zhao D, Zhou G, Zhang C, Zhang P, Xiaoyi H. Synthesis of nano-sized γ -Al₂O₃ with controllable size by simple homogeneous precipitation method. *Mater Lett*. 2020;279:128476. doi:10.1016/j.matlet.2020.128476
102. Guo Q, Yang G, Huang D, Cao W, Ge L, Li L. Synthesis and characterization of spherical silica nanoparticles by modified Stöber process assisted by slow-hydrolysis catalyst. *Colloid Polym Sci*. 2018;296(2):379-384. doi:10.1007/s00396-017-4260-0
103. Gholami T, Salavati-Niasari M, Bazarganipour M, Noori E. Synthesis and characterization of spherical silica nanoparticles by modified Stöber process assisted by organic ligand. *Superlattices Microstruct*. 2013;61:33-41. doi:10.1016/j.spmi.2013.06.004
104. Kirk CT. Quantitative analysis of the effect of disorder-induced mode coupling on infrared absorption in silica. *Phys Rev B*. 1988;38(2):1255-1273. doi:10.1103/PhysRevB.38.1255
105. Yan F, Jiang J, Chen X, Tian S, Li K. Synthesis and Characterization of Silica Nanoparticles Preparing by Low-Temperature Vapor-Phase Hydrolysis of SiCl₄. *Ind Eng Chem Res*. 2014;53(30):11884-11890. doi:10.1021/ie501759w
106. Kim TG, An GS, Han JS, Hur JU, Park BG, Choi SC. Synthesis of Size Controlled Spherical Silica Nanoparticles via Sol-Gel Process within Hydrophilic Solvent. *J Korean Ceram Soc*. 2017;54(1):49-54. doi:10.4191/kcers.2017.54.1.10
107. Stöber W, Fink A, Bohn E. Controlled growth of monodisperse silica spheres in the micron size range. *J Colloid Interface Sci*. 1968;26(1):62-69. doi:10.1016/0021-9797(68)90272-5
108. Qi D, Lin C, Zhao H, Liu H, Lü T. Size regulation and prediction of the SiO₂ nanoparticles prepared via Stöber process. *J Dispers Sci Technol*. 2017;38(1):70-74. doi:10.1080/01932691.2016.1143373
109. Lim J, Ha SW, Lee JK. Precise Size-control of Silica Nanoparticles via Alkoxy Exchange Equilibrium of Tetraethyl Orthosilicate (TEOS) in the Mixed Alcohol Solution. *Bull Korean Chem Soc*. 2012;33:1067.
110. Azadeh. Synthesis of BaSO₄ Nanoparticles by Precipitation Method Using Polycarboxylate as a Modifier. *Am J Nanotechnol*. 2011;2(1):106-111. doi:10.3844/ajnsnp.2011.106.111
111. Gupta A, Singh P, Shivakumara C. Synthesis of BaSO₄ nanoparticles by precipitation method using sodium hexa metaphosphate as a stabilizer. *Solid State Commun*. 2010;150(9):386-388. doi:10.1016/j.ssc.2009.11.039

112. Bala H, Fu W, Zhao J, et al. Preparation of BaSO₄ nanoparticles with self-dispersing properties. *Colloids Surf Physicochem Eng Asp.* 2005;252:129-134.
113. Nagaraja BM, Abimanyu H, Jung KD, Yoo KS. Preparation of mesostructured barium sulfate with high surface area by dispersion method and its characterization. *J Colloid Interface Sci.* 2007;316(2):645-651. doi:10.1016/j.jcis.2007.09.004
114. Judat B, Kind M. Morphology and internal structure of barium sulfate—derivation of a new growth mechanism. *J Colloid Interface Sci.* 2004;269(2):341-353. doi:10.1016/j.jcis.2003.07.047
115. Zhiqian J, Zhongzhou L. Synthesis of nanosized BaSO₄ particles with a membrane reactor: effects of operating parameters on particles. *J Membr Sci.* 2002;209(1):153-161. doi:10.1016/S0376-7388(02)00326-5
116. Aneta Petrova, Werner Hintz, Jürgen Tomas. Investigation of the Precipitation of Barium Sulfate Nanoparticles - Petrova - 2008 - Chemical Engineering & Technology - Wiley Online Library. *Chem Eng Technol.* Published online 2008:604-608.
117. Falk GS, Borlaf M, López-Muñoz MJ, Fariñas JC, Rodrigues Neto JB, Moreno R. Microwave-assisted synthesis of TiO₂ nanoparticles: photocatalytic activity of powders and thin films. *J Nanoparticle Res.* 2018;20(2):23. doi:10.1007/s11051-018-4140-7
118. Ghadiry M, Gholami M, Lai C, Ahmad H, Chong W. Ultra-Sensitive Humidity Sensor Based on Optical Properties of Graphene Oxide and Nano-Anatase TiO₂. *PloS One.* 2016;11:e0153949. doi:10.1371/journal.pone.0153949
119. Taudul B, Tielens F, Calatayud M. On the Origin of Raman Activity in Anatase TiO₂ (Nano)Materials: An Ab Initio Investigation of Surface and Size Effects. *Nanomater Basel Switz.* 2023;13(12):1856. doi:10.3390/nano13121856
120. Al-Taweel S, Saud H. New route for synthesis of pure anatase TiO₂ nanoparticles via ultrasound-assisted sol-gel method. 2016;8:620-626.
121. Vasquez G, Peche A, Maestre D, et al. Influence of Fe and Al doping in the stabilization of the anatase phase in TiO₂ nanoparticles. *J Mater Chem C.* 2014;2:10377. doi:10.1039/C4TC02099E
122. Melendres CA, Narayanasamy A, Maroni VA, Siegel RW. Raman spectroscopy of nanophase TiO₂. *J Mater Res.* 1989;4(5):1246-1250. doi:10.1557/JMR.1989.1246
123. Mukherjee S, Mergel D. Thickness dependence of the growth of magnetron-sputtered TiO₂ films studied by Raman and optical transmittance spectroscopy. *J Appl Phys.* 2013;114. doi:10.1063/1.4811682
124. Chougala L, Yatnatti M, Lingnagoudar R, Kamble R, Kadadevarmath J. A Simple Approach on Synthesis of TiO₂ Nanoparticles and its Application in dye Sensitized Solar Cells. *J Nano-Electron Phys.* 2017;9:04005-1. doi:10.21272/jnep.9(4).04005
125. Suprabha T, Roy HG, Thomas J, Praveen Kumar K, Mathew S. Microwave-Assisted Synthesis of Titania Nanocubes, Nanospheres and Nanorods for Photocatalytic Dye Degradation. *Nanoscale Res Lett.* 2008;4(2):144-152. doi:10.1007/s11671-008-9214-5
126. Al-Amin M, Dey S, Rashid T, Ashaduzzaman M, Shamsuddin S. Solar Assisted Photocatalytic Degradation of Reactive Azo Dyes in Presence of Anatase Titanium Dioxide. 2016;2:14-21.
127. Parra R, Góes MS, Castro MS, Longo E, Bueno PR, Varela JA. Reaction Pathway to the Synthesis of Anatase via the Chemical Modification of Titanium Isopropoxide with Acetic Acid. *Chem Mater.* 2008;20(1):143-150. doi:10.1021/cm702286e
128. Briševac D, Gabelica I, Ljubas D, Bafti A, Matijašić G, Ćurković L. Effects of TiO₂ Nanoparticles Synthesized via Microwave Assistance on Adsorption and Photocatalytic Degradation of Ciprofloxacin. *Molecules.* 2024;29(12):12. doi:10.3390/molecules29122935

129. Li B rang, Wang X, Yan M, Li L. Preparation and Characterization of Nano-TiO₂ Powder. *Key Eng Mater - KEY ENG MAT.* 2002;224-226:577-580. doi:10.4028/www.scientific.net/KEM.224-226.577
130. Carlucci C, Xu H, Scremin BF, et al. (PDF) Selective synthesis of TiO₂ nanocrystals with morphology control with the microwave-solvothermal method. 2013. Accessed July 24, 2019. https://www.researchgate.net/publication/261401089_Selective_synthesis_of_TiO2_nanocrystals_with_morphology_control_with_the_microwave-solvothermal_method
131. Melcarne G, Marco LD, Carlino E, et al. Surfactant-free synthesis of pure anatase TiO₂ nanorods suitable for dye-sensitized solar cells. *J Mater Chem.* 2010;20(34):7248-7254. doi:10.1039/C0JM01167C
132. Mahshid S, Askari M, Ghamsari MS. Synthesis of TiO₂ nanoparticles by hydrolysis and peptization of titanium isopropoxide solution. *J Mater Process Technol.* 2007;189(1):296-300. doi:10.1016/j.jmatprotec.2007.01.040
133. Liu LL, An MZ, Xing SC, Shen XJ, Yang C, Xu XL. Preparation of Graphene Oxide Based on Expanded Graphite. *Adv Mater Res.* 2014;881-883:1083-1088. doi:10.4028/www.scientific.net/AMR.881-883.1083
134. Patra S, Mitra P, Pradhan S. Preparation of Nanodimensional CdS by Chemical Dipping Technique and their Characterization. *Mater Res.* 2011;14:17-20. doi:10.1590/S1516-14392011005000015
135. Mat Kahar S, Voon CH, Lim BY, et al. The effect of graphite type on the synthesis of SiC nanomaterials by microwave-assisted synthesis. *Appl Phys A.* 2020;126(9):739. doi:10.1007/s00339-020-03916-5
136. Liu Z, Li G, Cui T, Borodin A, Kuhl C, Endres F. A battery-supercapacitor hybrid device composed of metallic zinc, a biodegradable ionic liquid electrolyte and graphite. *J Solid State Electrochem.* 2018;22:1-11. doi:10.1007/s10008-017-3725-x
137. Sufi S, Chaudhary K, Haider Z, Mat Zin A, Ali J. Effect of magnetic field on carbon nanotubes and graphene structure synthesized at low pressure via arc discharge process. In: 2017.
138. An Z, Xue J, Cao H, Zhu C, Wang H. A facile synthesis of silicon carbide nanoparticles with high specific surface area by using corn cob. *Adv Powder Technol.* 2019;30(1):164-169. doi:10.1016/j.appt.2018.10.019
139. Tony VCS, Voon CH, Lee CC, et al. Effective Synthesis of Silicon Carbide Nanotubes by Microwave Heating of Blended Silicon Dioxide and Multi-Walled Carbon Nanotube. *Mater Res.* 2017;20(6):1658-1668. doi:10.1590/1980-5373-mr-2017-0277
140. Tony VCS, Voon CH, Lim BY, et al. Synthesis of silicon carbide nanomaterials by microwave heating: Effect of types of carbon nanotubes. *Solid State Sci.* 2019;98:106023. doi:10.1016/j.solidstatesciences.2019.106023
141. Simonenko E, Simonenko N, Derbenev A, et al. Synthesis of nanocrystalline silicon carbide using the sol-gel technique. *Russ J Inorg Chem.* 2013;58:1143-1151. doi:10.1134/S0036023613100215
142. Najafi A, Golestani-fard F, Rezaie HR, Ehsani N. SYNTHESIS AND CHARACTERIZATION OF SILICON CARBIDE NANO POWDER BY SOLGEL PROCESSING. In: 2011.
143. Huisken F, Kohn B, Alexandrescu R, et al. Silicon carbide nanoparticles produced by CO(2) laser pyrolysis of SiH(4)/C(2)H(2) gas mixtures in a flow reactor. *J Nanoparticle Res.* 1999;1:293-303.
144. Kuang J, Xiao T, Hou X, et al. Microwave synthesis of worm-like SiC nanowires for thin electromagnetic wave absorbing materials. *Ceram Int.* 2019;45(9):11660-11667. doi:10.1016/j.ceramint.2019.03.040

145. Satapathy LN, Ramesh PD, Agrawal D, Roy R. Microwave synthesis of phase-pure, fine silicon carbide powder. *Mater Res Bull.* 2005;40(10):1871-1882. doi:10.1016/j.materresbull.2005.04.034
146. Changhong D, Xianpeng Z, Jinsong Z, Yongjin Y, Lihua C, Fei X. The synthesis of ultrafine SiC powder by the microwave heating technique. *J Mater Sci.* 1997;32(9):2469-2472. doi:10.1023/A:1018573611420
147. Moshtaghioun BM, Poyato R, Cumbreira FL, et al. Rapid carbothermic synthesis of silicon carbide nano powders by using microwave heating. *J Eur Ceram Soc.* 2012;32(8):1787-1794. doi:10.1016/j.jeurceramsoc.2011.12.021
148. Kahar SM, Voon CH, Lee CC, et al. Synthesis of silicon carbide nanowhiskers by microwave heating: effect of heating duration. *Mater Res Express.* 2017;4(1):015005. doi:10.1088/2053-1591/aa5248
149. Kuang J, Wang F, Wang Q, Khan M, Cao W. Synthesis of SiC powders and Whiskers by Microwave Heating. In: 2011. doi:10.5772/22603
150. Mukasyan AS, Lin YC, Rogachev AS, Moskovskikh DO. Direct Combustion Synthesis of Silicon Carbide Nanopowder from the Elements. *J Am Ceram Soc.* 2013;96(1):111-117. doi:10.1111/jace.12107
151. Raman V, Bahl OP, Dhawan U. Synthesis of silicon carbide through the sol-gel process from different precursors. *J Mater Sci.* 1995;30(10):2686-2693. doi:10.1007/BF00362153
152. Ghasemi E. Synthesis of SiC nanofibers via carbothermal method using different carbon sources. *J Ceram Process Res.* 2014;15:242.
153. Larpkittaworn S, Ngerchuklin P, Khongwong W, Pankurdee N, Wada S. The influence of reaction parameters on the free Si and C contents in the synthesis of nano-sized SiC. *Ceram Int.* 2006;32(8):899-904. doi:10.1016/j.ceramint.2005.06.011
154. Lee CC, Kahar SM, Voon CH. Microwave synthesis of silicon carbide nanowhiskers: Effect of molar ratio. *Mater Today Proc.* Published online December 15, 2020. doi:10.1016/j.matpr.2020.04.571
155. Voon CH. Synthesis of Silicon Carbide Nanowhiskers by Microwave Heating: Effect of Heating Temperature. *Inf MIDE M.* 2017;47(2):2.
156. Ebadzadeh T, Marzban-Rad E. Microwave hybrid synthesis of silicon carbide nanopowders. *Mater Charact.* 2009;60(1):69-72. doi:10.1016/j.matchar.2008.06.001
157. Biernacki JJ, Wozak GP. Stoichiometry of the C + SiO₂ Reaction. *J Am Ceram Soc.* 1989;72(1):122-129. doi:10.1111/j.1151-2916.1989.tb05964.x
158. Moskovskikh DO, Mukasyan AS, Rogachev AS. Self-propagating high-temperature synthesis of silicon carbide nanopowders. *Dokl Phys Chem.* 2013;449(1):41-43. doi:10.1134/S0012501613030032
159. C08 Committee. Test Methods for Apparent Porosity, Water Absorption, Apparent Specific Gravity, and Bulk Density of Burned Refractory Brick and Shapes by Boiling Water. doi:10.1520/C0020-00R22
160. Gómez-Rodríguez C, Castillo-Rodríguez GA, Rodríguez-Castellanos EA, et al. Development of an Ultra-Low Carbon MgO Refractory Doped with α -Al₂O₃ Nanoparticles for the Steelmaking Industry: A Microstructural and Thermo-Mechanical Study. *Mater Basel Switz.* 2020;13(3). doi:10.3390/ma13030715
161. Mukherjee B, Bhattacharyya A. Effect of spinel content on the properties of magnesia–spinel composite refractory. *J Eur Ceram Soc.* Published online January 1, 2004. Accessed June 5, 2024. https://www.academia.edu/27709929/Effect_of_spinel_content_on_the_properties_of_magnesia_spinel_composite_refractory
162. Lee WE, Rainforth WM. *Ceramic Microstructures: Property Control by Processing.* Chapman and Hall; 1994.

163. Anand Kumar Tripathi, Manish Kumar Singh, Mohan Chandra Mathpal, Sheo Kumar Mishra, Arvind Agarwal. Study of structural transformation in TiO₂ nanoparticles and its optical properties | Request PDF. *ResearchGate*. doi:10.1016/j.jallcom.2012.09.012
164. Koparde VN, Cummings PT. Phase transformations during sintering of titania nanoparticles. *ACS Nano*. 2008;2(8):1620-1624. doi:10.1021/nn800092m
165. Zhu T, Li Y, Sang S, Xie Z. Mechanical behavior and thermal shock resistance of MgO-C refractories: Influence of graphite content. *Ceram Int*. 2017;43(9):7177-7183. doi:10.1016/j.ceramint.2017.03.004
166. Callister WD, Rethwisch DG. Materials Science and Engineering.
167. Jansson S, Brabie V, Jönsson P. Corrosion mechanism and kinetic behaviour of MgO-C refractory material in contact with CaO-Al₂O₃-SiO₂-MgO slag. *Scand J Metall*. 2005;34(5):283-292. doi:10.1111/j.1600-0692.2005.00748.x
168. (PDF) Oxidation resistance, residual strength, and microstructural evolution in Al₂O₃-MgO-C refractory composites with YAG nanopowder. *ResearchGate*. doi:10.1016/j.jeurceramsoc.2021.01.021
169. Li X. Decarbonization of resin-bonded magnesia-graphite composite refractories.
170. Behera S, Sarkar R. Study on variation of graphite content in N220 nanocarbon containing low carbon MgO-C refractory. *Ironmak Steelmak*. 2015;43:1743281215Y.000. doi:10.1179/1743281215Y.0000000057
171. Mahato S, Behera SK. Oxidation resistance and microstructural evolution in MgO-C refractories with expanded graphite. *Ceram Int*. 2016;42(6):7611-7619. doi:10.1016/j.ceramint.2016.01.169
172. Ghosh N, Ghosh D, Jagannathan K. Oxidation Mechanism of MgO-C in Air at Various Temperature. *Br Ceram Trans - BRIT CERAM T*. 2000;99:124-128. doi:10.1179/096797800680839
173. Jansson S, Brabie V, Jönsson P. Corrosion Mechanism of Commercial MgO-C Refractories in Contact with Different Gas Atmospheres. *ISIJ Int*. 2008;48(6):760-767. doi:10.2355/isijinternational.48.760
174. Sadrnezhad SK, Nemati ZA, Mahshid S, Hosseini S, Hashemi B. Effect of Al Antioxidant on the Rate of Oxidation of Carbon in MgO-C Refractory. *J Am Ceram Soc*. 2007;90(2):509-515. doi:https://doi.org/10.1111/j.1551-2916.2006.01391.x
175. Rymon-Lipinski T, Fichtner R, Benecke T. Study of the oxidation protection of MgO-C refractories by means of boron carbide. *Steel Res*. 1992;63(11):493-495. doi:10.1002/srin.199201747
176. Mukherjee S, Pramanik S. A Comprehensive Review of Recent Advances in Magnesia Carbon Refractories. *Interceram - Int Ceram Rev*. 2014;63:90-98. doi:10.1007/BF03401039
177. Chen Q, Zhu T, Li Y, et al. Enhanced performance of low-carbon MgO-C refractories with nano-sized ZrO₂-Al₂O₃ composite powder. *Ceram Int*. 2021;47. doi:10.1016/j.ceramint.2021.04.024
178. Vászrhelyi L, Kónya Z, Kukovecz Á, Vajtai R. Microcomputed tomography-based characterization of advanced materials: a review. *Mater Today Adv*. 2020;8:100084. doi:10.1016/j.mtadv.2020.100084
179. Fan J, Li Y, Gao Y, Zhang X, Jiang P. Evaluation of the morphology and pore characteristics of silica refractory using X-ray computed tomography. *Ceram Int*. 2021;47(13):18084-18093. doi:10.1016/j.ceramint.2021.03.124
180. Dubreuil P, Filari É, Sobolev VM. Use of andalusite refractories in ferrous metallurgy. *Refract Ind Ceram*. 1999;40(5-6):252-259. doi:10.1007/BF02762295
181. Wang HZ, Gao L. Effect of nanoscale SiC particles on the microstructure of Al₂O₃ ceramics. *Ceram Int*. 2000;26:391-396. doi:10.1016/S0272-8842(99)00069-3

182. Karamian E, Monshi A. Influence of additives on nano-SiC whisker formation in alumina silicate–SiC–C monolithic refractories. *Ceram Int.* 2010;36(2):811-816. doi:10.1016/j.ceramint.2009.09.042
183. Madej D, Szczerba J. Detailed studies on microstructural evolution during the high temperature corrosion of SiC-containing andalusite refractories in the cement kiln preheater. *Ceram Int.* 2017;43(2):1988-1996. doi:10.1016/j.ceramint.2016.10.166
184. Ding D, Ye G, Li N, Liao G, Tian X, Chen L. Andalusite transformation and properties of andalusite-bearing refractories fired in different atmospheres. *Ceram Int.* 2019;45(3):3186-3191. doi:10.1016/j.ceramint.2018.10.220
185. Stjernberg J, Ion JC, Antti ML, Nordin LO, Lindblom B, Odén M. Extended studies of degradation mechanisms in the refractory lining of a rotary kiln for iron ore pellet production. *J Eur Ceram Soc.* 2012;32(8):1519-1528. doi:10.1016/j.jeurceramsoc.2012.01.012
186. Scudeller LAM, Longo E, Varela JA. Potassium Vapor Attack in Refractories of the Alumina–Silica System. *J Am Ceram Soc.* 1990;73(5):1413-1416. doi:10.1111/j.1151-2916.1990.tb05214.x
187. Rebouillat L, Rigaud M. Andalusite-Based High-Alumina Castables. *J Am Ceram Soc.* 2002;85(2):373-378. doi:10.1111/j.1151-2916.2002.tb00099.x
188. Kumarasamy K, Sudandara Doss MV, Vivek Anand A. Evaluation of thermo mechanical and corrosion properties of uniaxially pressed refractory blocks used in the transition zone of cement rotary kilns. *Mater Today Proc.* 2022;64:455-458. doi:10.1016/j.matpr.2022.04.895
189. Villalba Weinberg A, Varona C, Chaucherie X, Goeuriot D, Poirier J. Corrosion of Al₂O₃-SiO₂ refractories by sodium and sulfur vapors: A case study on hazardous waste incinerators. *Ceram Int.* 2017;43(7):5743-5750. doi:10.1016/j.ceramint.2017.01.116
190. Adrian Villalba Weinberg. *Understanding the Failure and Development of Innovative Refractory Materials for Hazardous Waste Incineration.* Université de Lyon; 2017.
191. Li N, Vainio E, Hupa L, Hupa M, Coda Zabetta E. High-Temperature Corrosion of Refractory Materials in Biomass and Waste Combustion: Method Development and Tests with Alumina Refractory Exposed to a K₂CO₃–KCl Mixture. *Energy Fuels.* 2017;31(9):10046-10054. doi:10.1021/acs.energyfuels.7b01123
192. Mercedes Andrea Olivas Ogaz. *Reactions between Mullite Based Refractories and Slag at Elevated Temperatures.* Luleå University of Technology; 2011.
193. Katsavou ID, Krokida MK, Ziomas IC. Determination of mechanical properties and thermal treatment behavior of alumina-based refractories. *Ceram Int.* 2012;38(7):5747-5756. doi:10.1016/j.ceramint.2012.04.021
194. Aguilar-Santillan J. Wetting of Al₂O₃ by Molten Aluminum: The Influence of BaSO₄ Additions. *J Nanomater.* 2008;2008. doi:10.1155/2008/629185
195. Ghasemi-Kahrizsangi S, Gheisari Dehsheikh H, Karamian E, Ghasemi-Kahrizsangi A, Vahid Hosseini S. The influence of Al₂O₃ nanoparticles addition on the microstructure and properties of bauxite self-flowing low-cement castables. *Ceram Int.* 2017;43(12):8813-8818. doi:10.1016/j.ceramint.2017.04.013
196. Sadik C, El Amrani IE, Albizane A. Effect of andalusite rich schist grain size and the addition of metallic aluminum powder on the properties of silica–alumina refractory. *J Asian Ceram Soc.* 2013;1(4):351-355. doi:10.1016/j.jascer.2013.10.002
197. ISO-1893-2007.
198. Afshar S, Allaire C. The corrosion of refractory aggregates by molten aluminum. *JOM.* 2000;52(5):43-46. doi:10.1007/s11837-000-0034-z
199. Adabifiroozjaei E, Koshy P, Sorrell C. Assessment of Non-Wetting Materials for Use in Refractories for Aluminium Melting Furnaces. *J Aust Ceram Soc.* 2015;51:139-145.

200. Firoozjaei EA, Saidi A, Monshi A, Koshy P. The effect of microsilica and refractory cement content on the properties of andalusite based Low Cement Castables used in aluminum casthouse. *Cerâmica*. 2010;56(340):411-421. doi:10.1590/S0366-69132010000400016
201. Koshy P, Gupta S, Edwards P, Sahajwalla V. Effect of BaSO₄ on the interfacial phenomena of high-alumina refractories with Al-alloy. *J Mater Sci*. 2011;46(2):468-478. doi:10.1007/s10853-010-4931-4
202. Luz AP, Silva Neto AB, Santos T, Medeiros J, Pandolfelli VC. Mullite-based refractory castable engineering for the petrochemical industry. *Ceram Int*. 2013;39(8):9063-9070. doi:10.1016/j.ceramint.2013.05.001
203. Sherstobitov MA, Korotkova VI, Ocheretnyuk FF, Mironova LV. Slag resistance of aluminosilicate compositions with additions of silicon carbide. *Refractories*. 1988;29(9):548-552. doi:10.1007/BF01287785
204. Ghassemi Kakroudi M, Pourmohammadie Vafa N, Shahedi Asl M, Shokouhimehr M. Effects of SiC content on thermal shock behavior and elastic modulus of cordierite–mullite composites. *Ceram Int*. 2020;46(15):23780-23784. doi:10.1016/j.ceramint.2020.06.153
205. Wolff PM, Visser JW. Absolute intensities, Rep. 641.109. *Tech Phys Dienst Delft*. Published online 1964.
206. Kittel C. *Introduction to Solid State Physics*. 8th ed. Wiley; 2005.
207. B.D. Cullity. *Elements of X-Ray Diffraction*. Addison-Wiley Editions; 1978.
208. Ishida N, Craig V. Direct Measurement of Interaction Forces between Surfaces in Liquids Using Atomic Force Microscopy. *KONA Powder Part J*. 2019;36. doi:10.14356/kona.2019013
209. Κ. Χαριτίδης. Σημειώσεις μαθήματος ειδίκευσης-επιλογής «Ανάπτυξη και χαρακτηρισμός νανοδομών». Published online 2007.
210. Weiss JN. Dynamic Light Scattering (DLS) Spectroscopy. In: Weiss JN, ed. *Dynamic Light Scattering Spectroscopy of the Human Eye*. Springer International Publishing; 2022:13-17. doi:10.1007/978-3-031-06624-5_3
211. Κ. Παναγιώτου. *Επιστημη Και Τεχνολογία Πολυμερών*. 2η Έκδοση. Εκδόσεις Πήγασος; 2006.
212. Stetefeld J, McKenna SA, Patel TR. Dynamic light scattering: a practical guide and applications in biomedical sciences. *Biophys Rev*. 2016;8(4):409-427. doi:10.1007/s12551-016-0218-6
213. Χατζηγιάννου ΘΠ. *Εργαστηριακές Ασκήσεις Ποσοτικής Αναλυτικής Χημείας*. Ιδιωτική Έκδοση; 1980.
214. Pecsok, Shields, Cairns, McWilliam. *Σύγχρονες Μέθοδοι Στη Χημική Ανάλυση*. Γ.Α. Πνευματικός; 2000.
215. Παπαγιάννης Δ. Σημειώσεις για το μάθημα Τεχνικές Χαρακτηρισμού Υλικών-Εκπροσωπήσεις ομάδων σημείου, Δ.Π.Μ.Σ., Πανεπιστήμιο Ιωαννίνων, 2018.
216. Mendes E, Duarte N. Mid-Infrared Spectroscopy as a Valuable Tool to Tackle Food Analysis: A Literature Review on Coffee, Dairies, Honey, Olive Oil and Wine. *Foods*. 2021;10:477. doi:10.3390/foods10020477
217. Καρακασίδης Μ. Σημειώσεις για το μάθημα Τεχνικές Χαρακτηρισμού Υλικών-Φασματοσκοπία Raman, Δ.Π.Μ.Σ, Πανεπιστήμιο Ιωαννίνων, 2018.
218. Μ.Κουή, Θ.Λυμπεροπούλου. Ηλεκτρονικό Μικροσκόπιο Σάρωσης με φασματόμετρο ενεργειακής διασποράς κτίνων Χ, Εθνικό Μετσόβιο Πολυτεχνείο, Εργαστηριακή άσκηση Σχολής Χημικών Μηχανικών.
219. Δρ. Ευθυμιάδου Ε. Τεχνικές Ανάλυσης.
220. Δεληγιαννάκης Ι. Σημειώσεις για το μάθημα Δομικός και Χημικός Χαρακτηρισμός των Υλικών, Τμήμα Φυσικής, Πανεπιστήμιο Ιωαννίνων, 2016.

221. Transmission Electron Microscopy | Nanoscience Instruments. Accessed February 6, 2024. <https://www.nanoscience.com/techniques/transmission-electron-microscopy/>
222. Density Determination of Solids and Liquids. EAG Laboratories. Accessed February 6, 2024. <https://www.eag.com/techniques/density-determination-of-solids-and-liquids/>
223. ASTM C830-2000(2011)_5000, Standard Test Methods for Apparent Porosity, Liquid Absorption, Apparent Specific Gravity, and Bulk Density of Refractory Shapes by Vacuum Pressure. Accessed May 7, 2023. [https://www.antpedia.com/standard/pdf/Q45/1612/ASTM%20C830-2000\(2011\)_5000.pdf](https://www.antpedia.com/standard/pdf/Q45/1612/ASTM%20C830-2000(2011)_5000.pdf)
224. Cold Crushing Strength (CCS) of Refractory Bricks and Castables. Industry.Guru. Accessed February 7, 2024. <https://www.industry.guru/2009/11/cold-crushing-strength-ccs-of.html>
225. Ramanenka D. High-temperature Compression Strength of High-alumina Refractory Bricks Used in Rotary Kilns of LKAB.
226. Άλκης Παϊπέτης. Μηχανικές ιδιότητες συνθέτων υλικών: κάμψη.
227. Mechanical properties of Refractory Materials - Yumin Refractory. Accessed February 7, 2024. <https://yuminrefractory.com/mechanical-properties-of-refractory-materials/>
228. Παπιας Π. Πτυχιακή εργασία “Υπολογιστική τομογραφία ακτίνων Χ πάνω σε υλικά”, Αριστοτέλειο Πανεπιστήμιο Θεσσαλονίκης, Τμήμα Φυσικής, 2011-2012.
229. Hashem N, Pryor M, Haas D, Hunter J. Design of a Computed Tomography Automation Architecture. *Appl Sci.* 2021;11(6):6. doi:10.3390/app11062858
230. Sun W., Brown S. B., Leach R. K. An overview of industrial X-ray computed tomography.
231. KE Sickafus. Structure of Spinel. *J Am Ceram Soc.* 2004;82(12):3279-3292. doi:10.1111/J.1151-2916.1999.TB02241.X
232. Das RR. *Effect of Micron and Nano MgAL2O4 Spinel Addition on the Properties of Magnesia-Carbon Refractories.* MTech Research. 2010. Accessed November 19, 2023. <http://ethesis.nitrkl.ac.in/2880/>
233. Jastrzębska I, Przysaś J, Pająk O, Błachuta T, Drożdż P, Mandal S. Corrosion and wettability of magnesium orthotitanate (Mg₂TiO₄) refractory aggregate by copper slags with varying iron/silica ratios. *J Eur Ceram Soc.* 2026;46(1):117728. doi:10.1016/j.jeurceramsoc.2025.117728
234. Park S, Y.J.Kang, Kwon H, Kang S. Synthesis of (Ti,M1,M2)(CN)-Ni Nanocrystalline Powders. In: 2006.
235. Rodríguez E, Moreno FH, Aguilar-Martínez JA, et al. Effect of nano-titania (η-TiO₂) content on the mechano-physical properties of a magnesia refractory composite. *Ceram Int.* 2016;42(7):8445-8452. doi:10.1016/j.ceramint.2016.02.064